



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

---

**CUMBRE DEL CLIMA. TIEMPO DE ACTUAR**

**10 de Diciembre de 2019**

Organiza: Universidad de Oviedo

**Fundamental Studies of Mineral Carbonation with  
Application to CO<sub>2</sub> Sequestration  
- FUNMIN -**

**Pedro Álvarez Lloret**

**Departamento de Geología**



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

**CUMBRE DEL CLIMA. TIEMPO DE ACTUAR**  
**10 de Diciembre de 2019**

# Fundamental Studies of Mineral Carbonation with Application to CO<sub>2</sub> Sequestration

*Estudios Fundamentales de Carbonatación Mineral con Aplicación en el Secuestro de CO<sub>2</sub>*



European  
Commission

Horizon 2020  
European Union funding  
for Research & Innovation



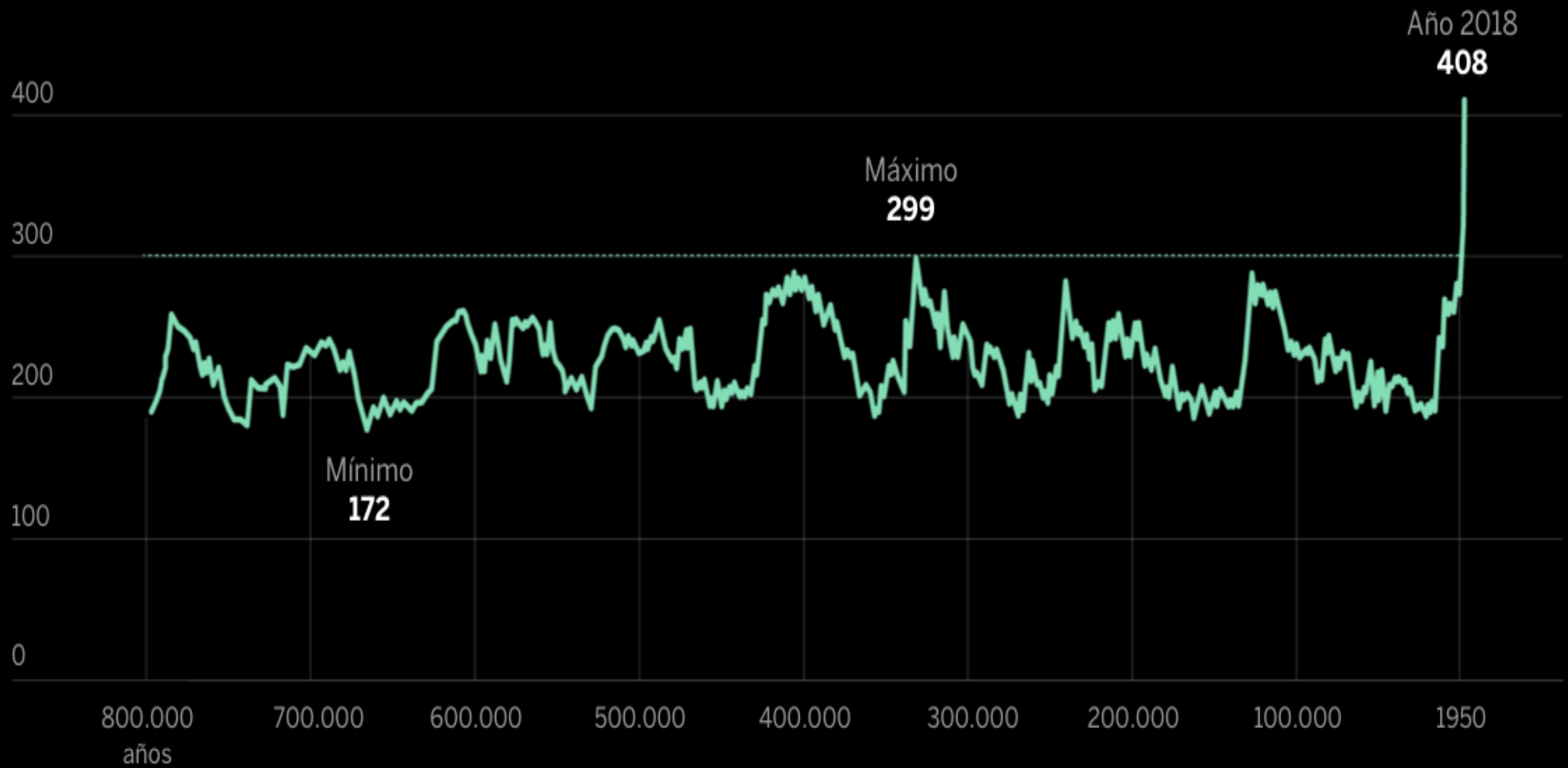
GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES

**ACT EU Project no.691712 - Fecha inicio: 01 / Noviembre / 2019**

**CO<sub>2</sub>**

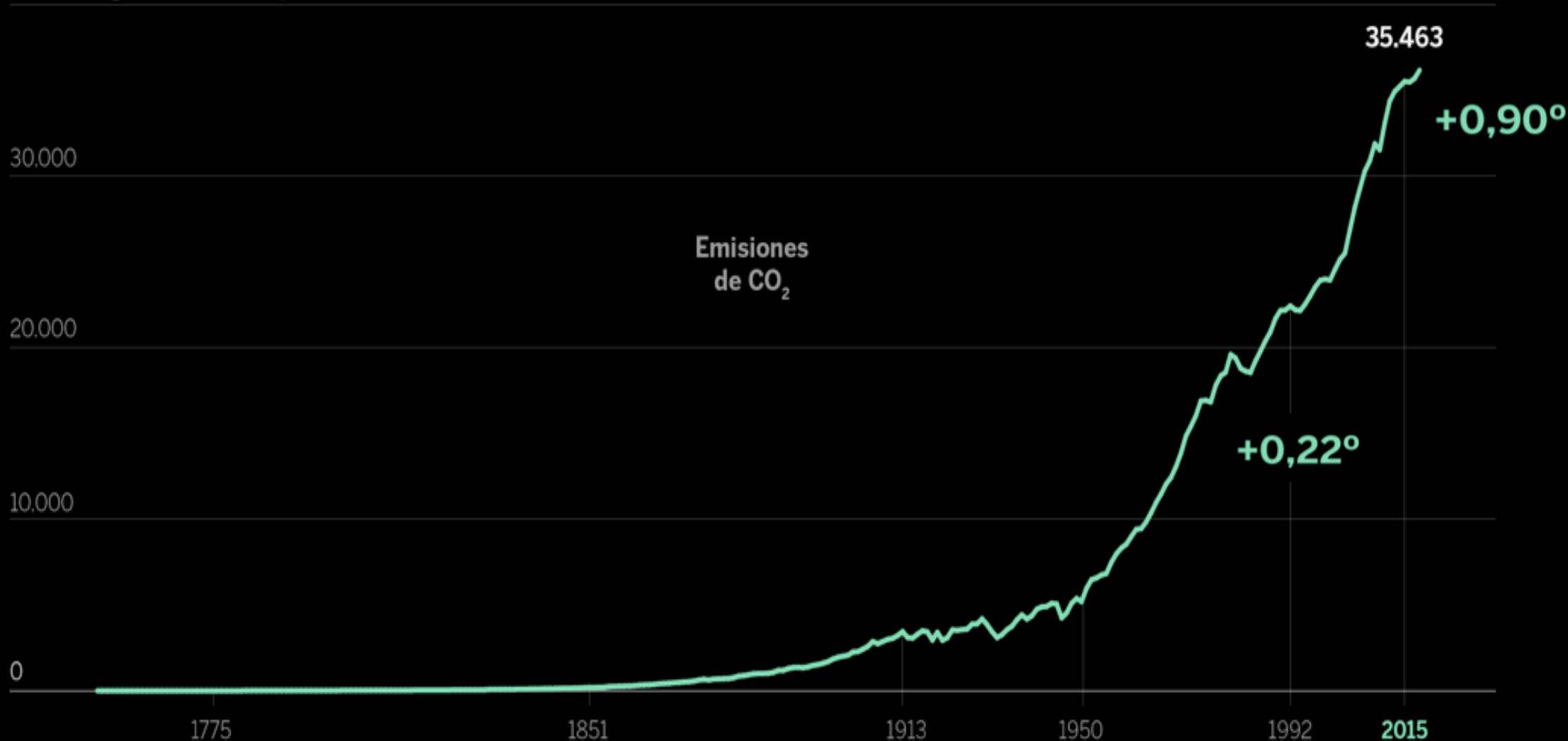
500 partes por millón



Fuente



40.000 megatoneladas de CO<sub>2</sub>

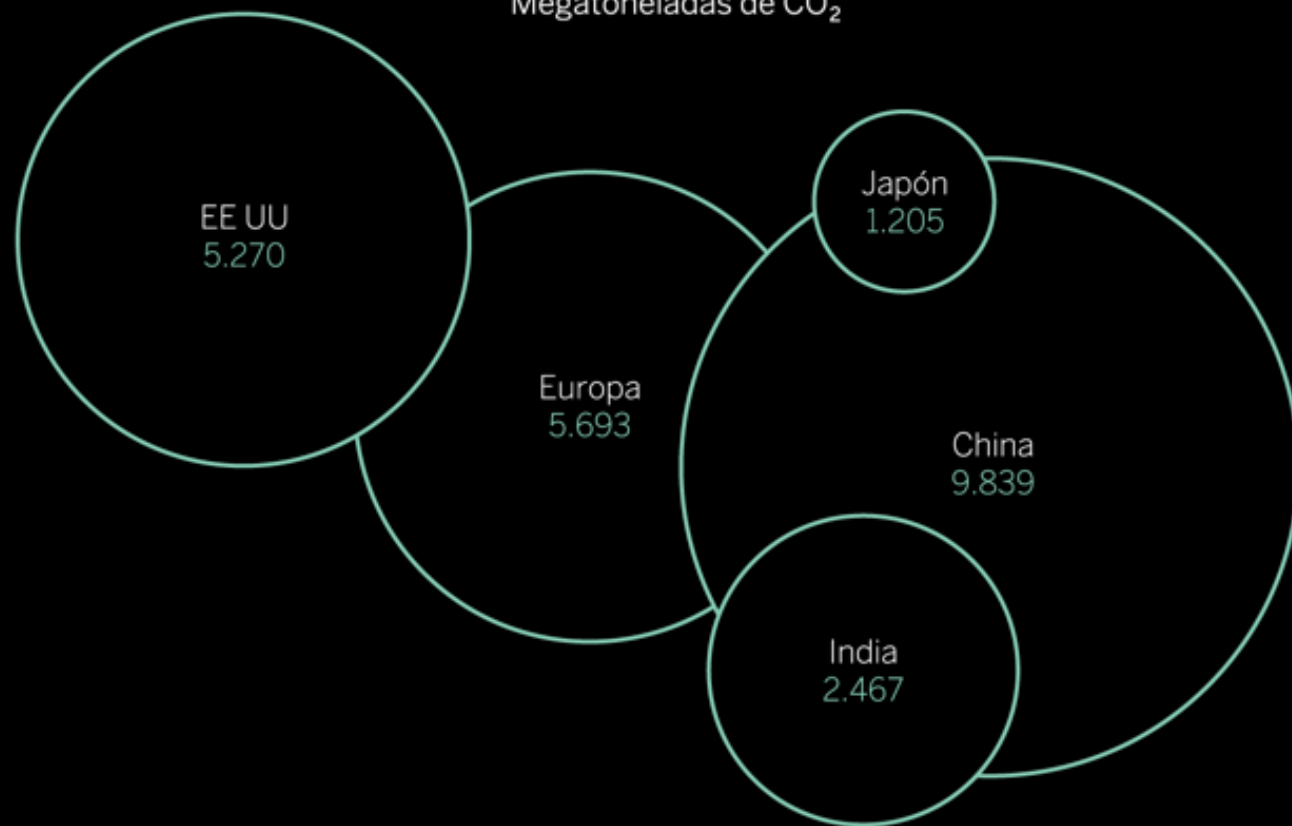


Fuente



# 2017

Megatoneladas de CO<sub>2</sub>



Atmósfera

**50%**

Bosques

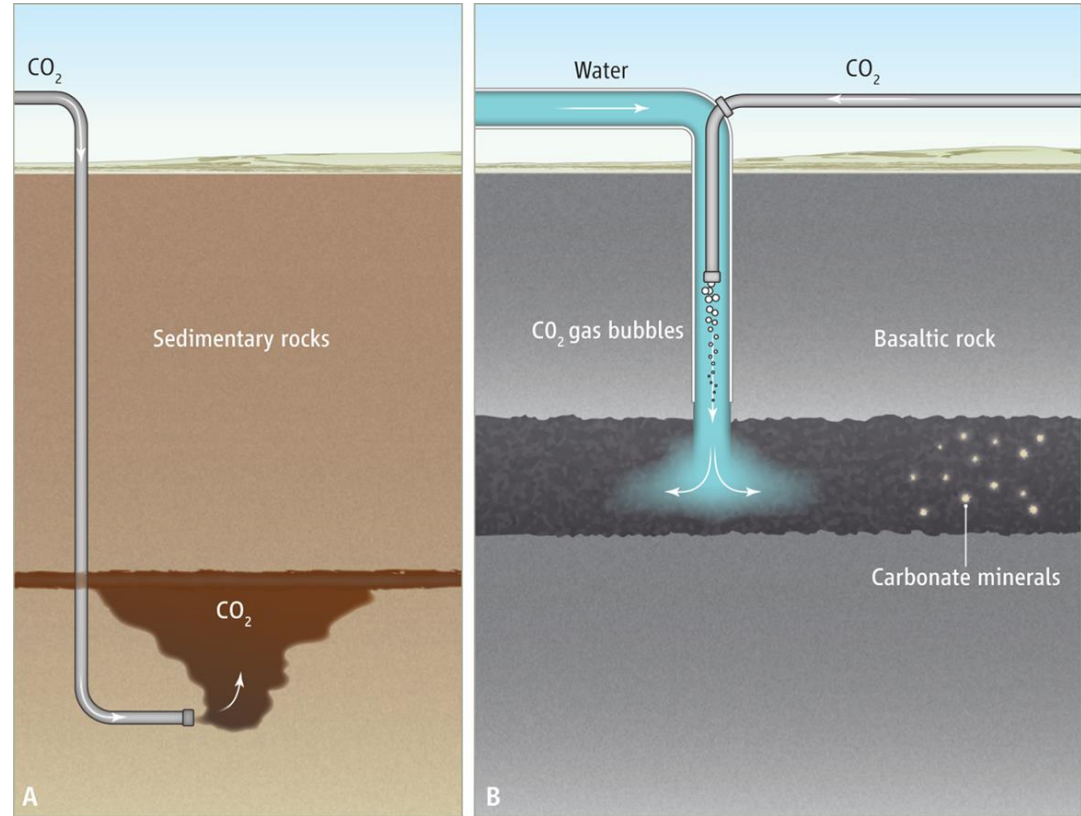
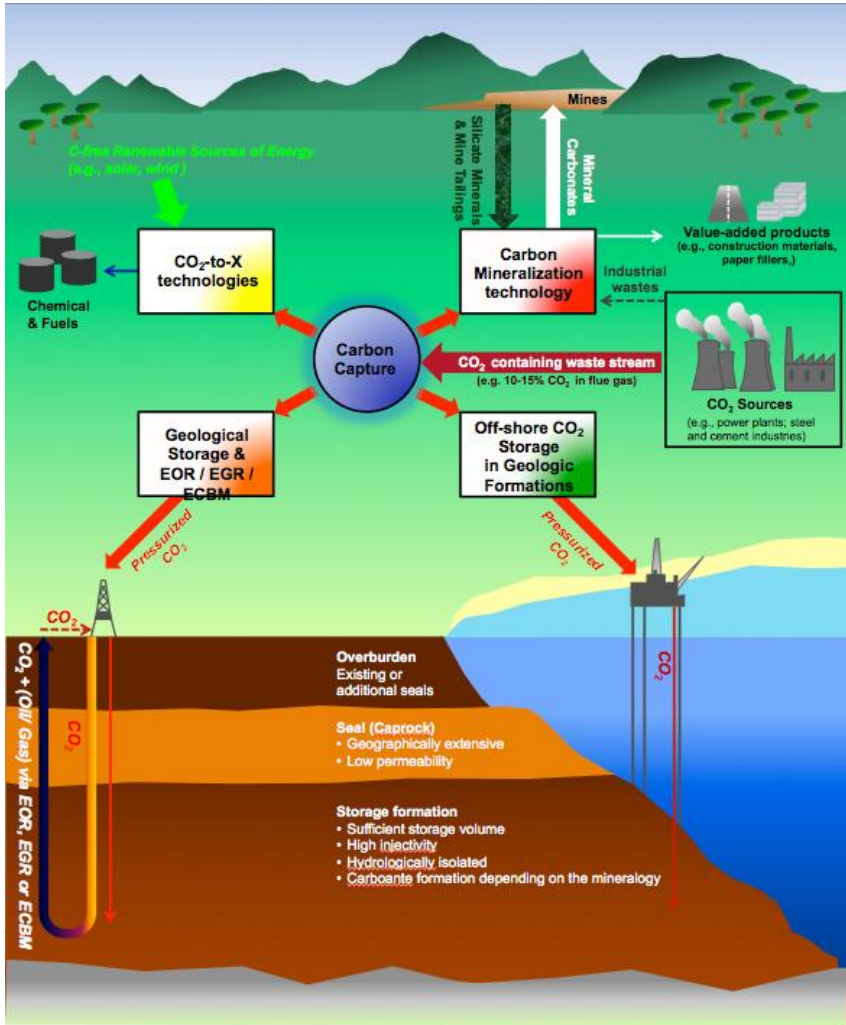
**25%**

Océanos

**25%**



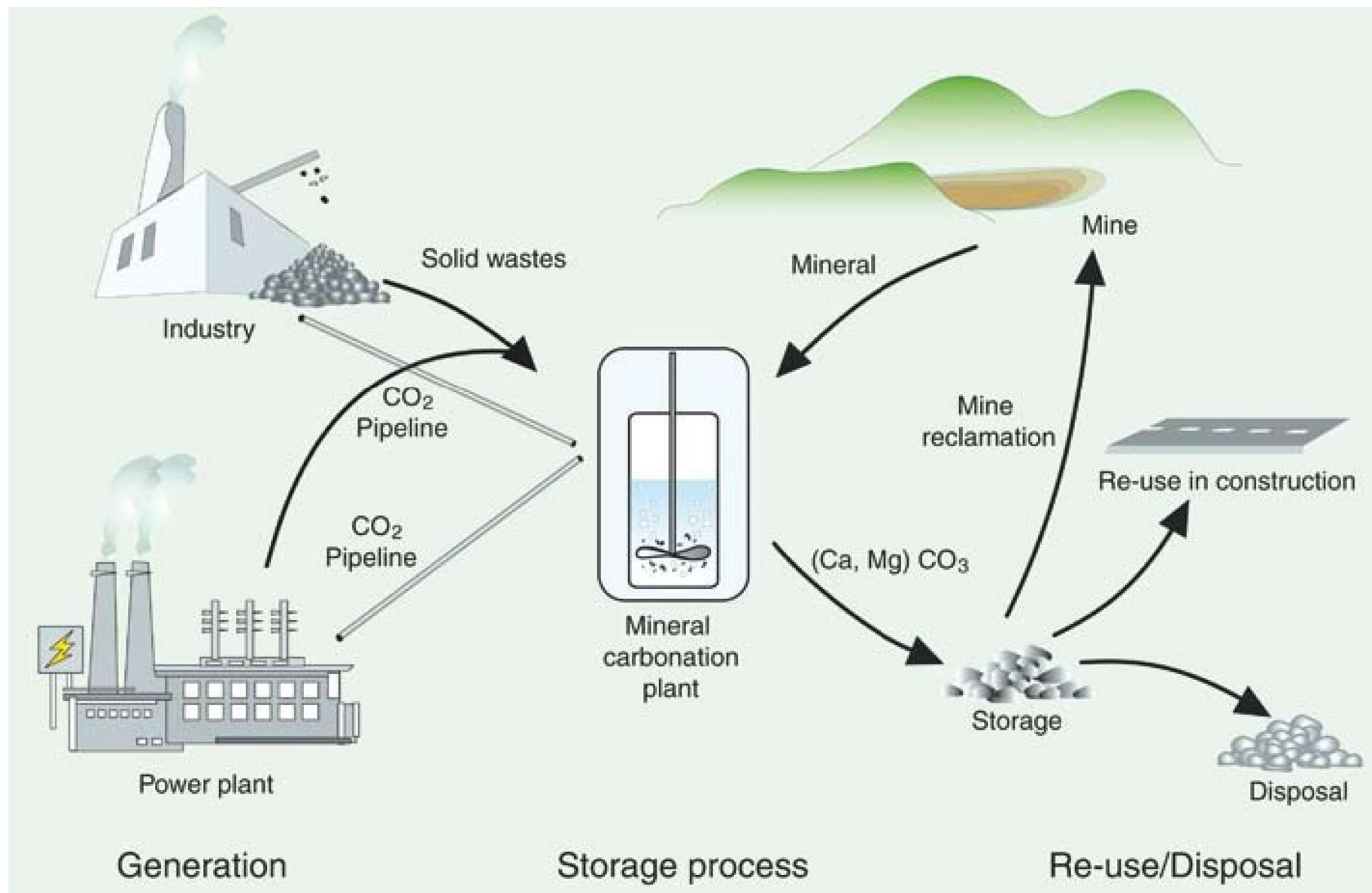
# Tecnología de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>



Gislason and Oelkers, *Science* 2014, 344, 373–374

Benson and Cole, *Elements* 2008, 35, 325–331

# Carbonatación mineral





# Carbonatación mineral



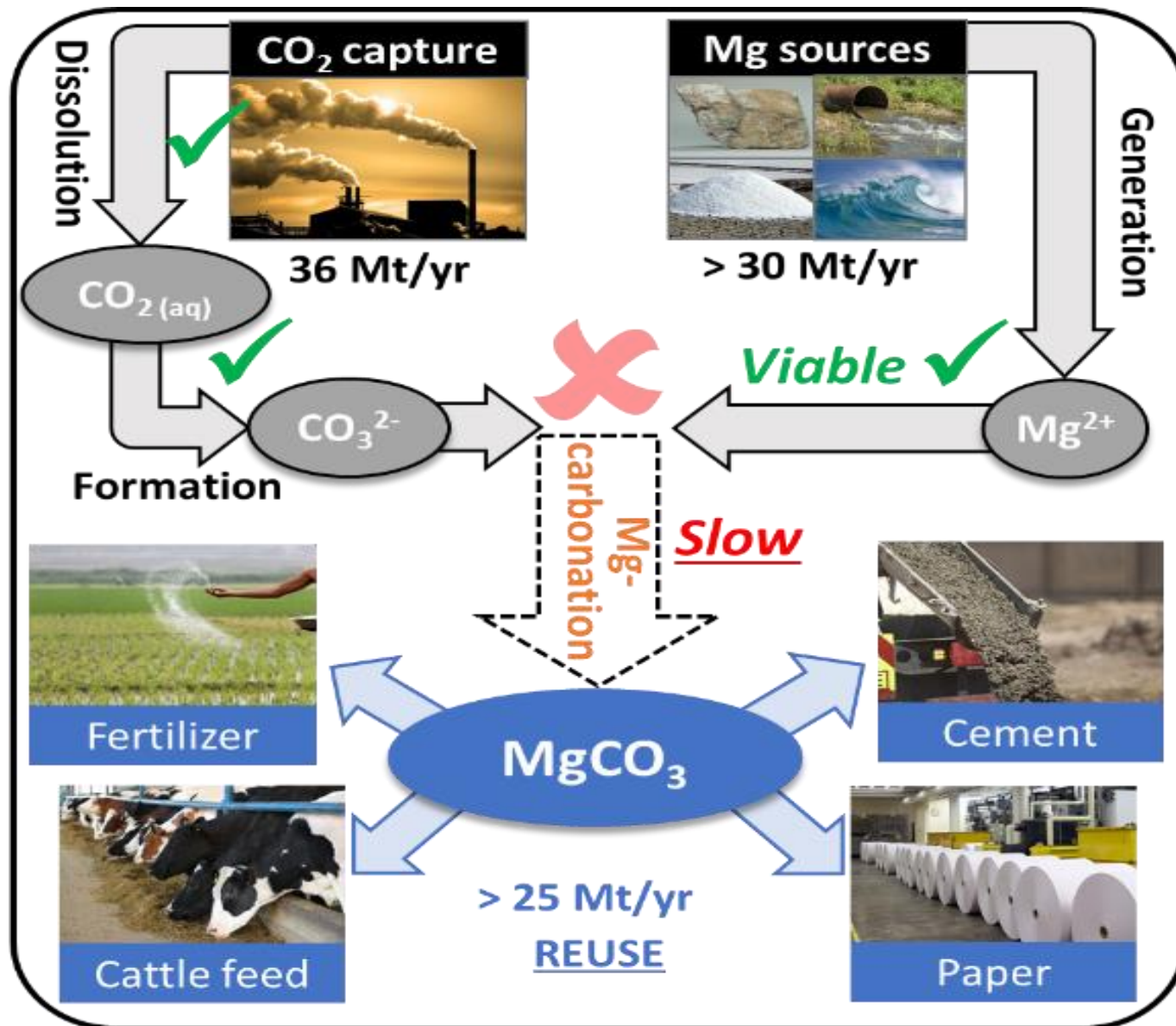
*Mina de Eugi (Navarra)*



*Mina de Puebla de Lillo (León)*

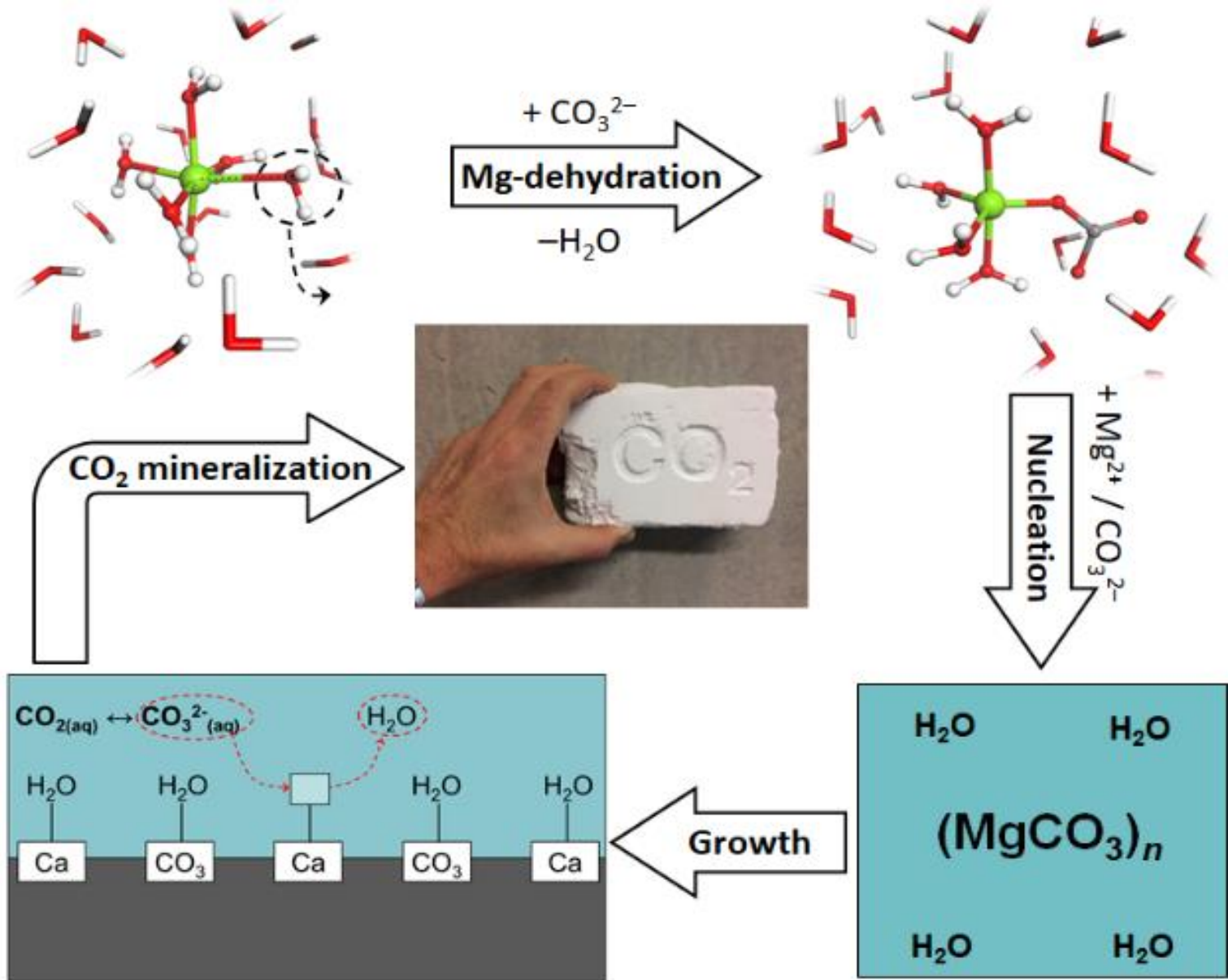


# Fundamental Studies of Mineral Carbonation with Application to CO<sub>2</sub> Sequestration



Simulaciones y determinaciones empíricas de eventos moleculares en la formación de  $MgCO_3$  a partir de una solución inerte.

# Fundamental Studies of Mineral Carbonation with Application to CO2 Sequestration



# Fundamental Studies of Mineral Carbonation with Application to CO<sub>2</sub> Sequestration

## OBJETIVOS

1. Caracterización del mecanismo de reacción y determinación de la cinética del proceso **Mg-dehidratación**
2. Determinación **mecanismos nucleación** y papel **composición de la solución** en la formación y estabilidad de agregados **MgCO<sub>3</sub> anhidros e hidratados**
3. Identificación procesos moleculares en interfaces sólido-líquido y la **nanomorfología de superficie en la promoción del crecimiento del MgCO<sub>3</sub> anhidro**
4. Promover la "**escala**" **conocimientos** a nivel molecular y determinar las condiciones del proceso que facilitan la nucleación directa de la magnesita a partir de **entornos de soluciones ambientales**

# Fundamental Studies of Mineral Carbonation with Application to CO2 Sequestration



European Commission

Horizon 2020  
European Union funding  
for Research & Innovation



MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES



# Formación de la magnesita

Minerales  $MgCO_3$  hidratados metaestables

{ ligandos orgánicos e iones  
interfaces de agua - sólido }



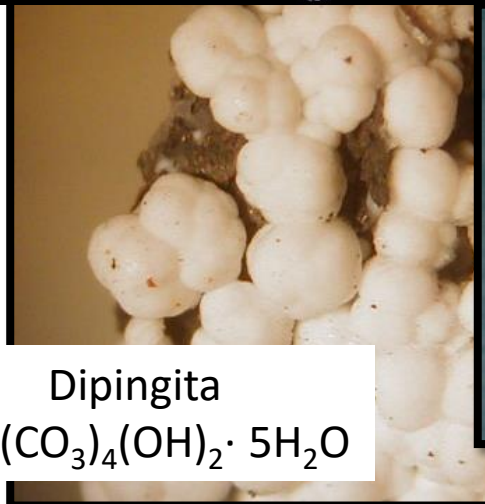
Magnesita  
 $MgCO_3$



Artinita  
 $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$



Lansfordita  
 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$



Dipingita  
 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$



Hidromagnesita  
 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$



Nesquehonita  
 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$

# SIMULACIÓN MEDIANTE MODELOS COMPUTACIONALES

Explorar y caracterizar los procesos a nivel molecular involucrados la nucleación y crecimiento de minerales

Enhanced Sampling (ES)

Density Functional Theory (DFT)

Classical MD (CMD)

Structure Searching (SS)

Geochemical Modelling (GM)

*Ab initio* MD (AIMD)

Modelos geoquímicos macroscópicos reactividad superficial y tasas crecimiento magnesita

# EXPERIMENTACIÓN – TÉCNICAS ANALÍTICAS

Experimentos en titración

Experimentos en reactores (T<sup>a</sup> y P)

Dispersión elástica e inelástica neutrones

Espectroscopia THz

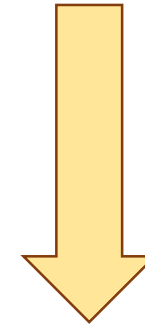
Espectroscopia micro-Raman

Difracción de Rayos X

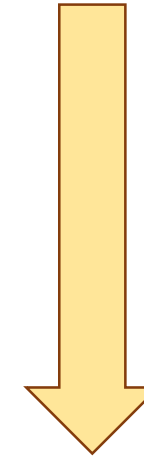
Tomografía sonda atómica

Microscopia Electrónica Transmisión

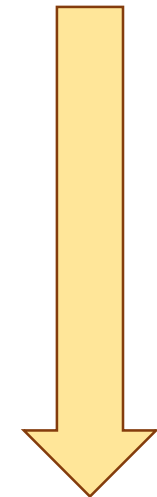
Microscopia Fuerza Atómica



Mg-deshid.



Nucleación Mag.

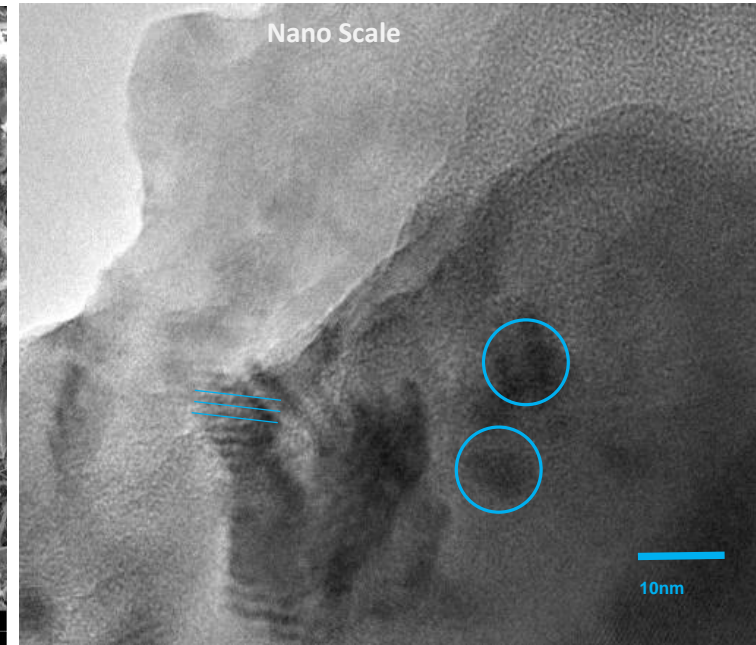
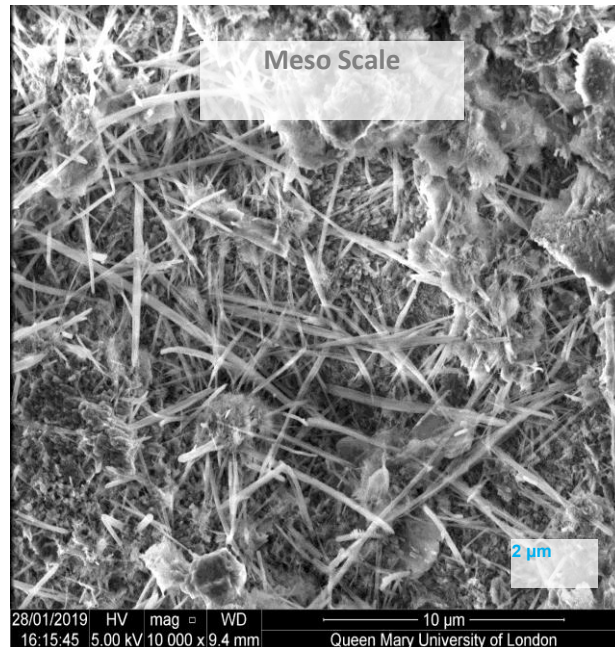
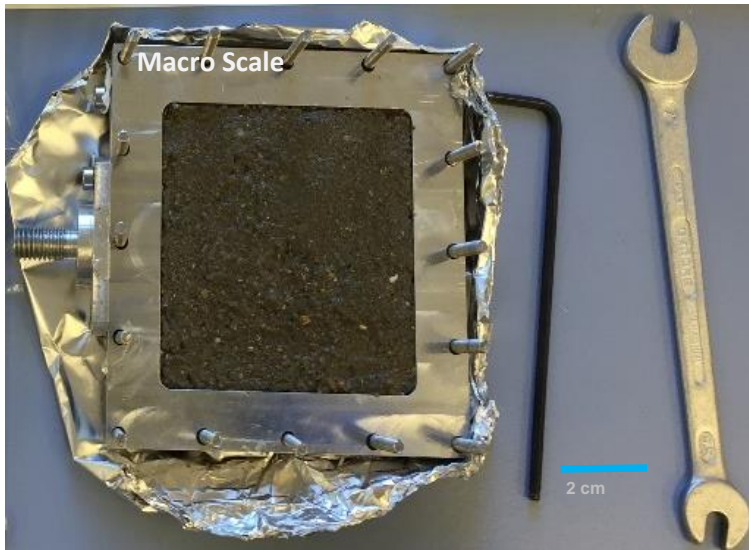


Crecimiento Mag.



# ESCALADO INDUSTRIAL

¿Podemos desarrollar procesos rentables para la conversión selectiva de CO<sub>2</sub> en magnesita en condiciones ambientales, sin peligrosidad ni toxicidad?



**Costo / Rentabilidad / Viabilidad industrial**



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
University of Oviedo

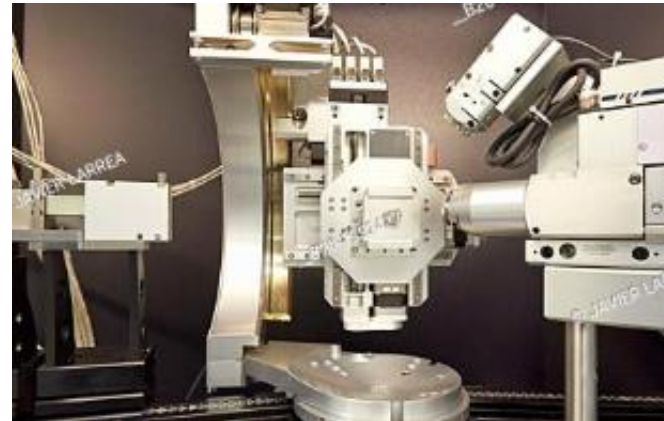
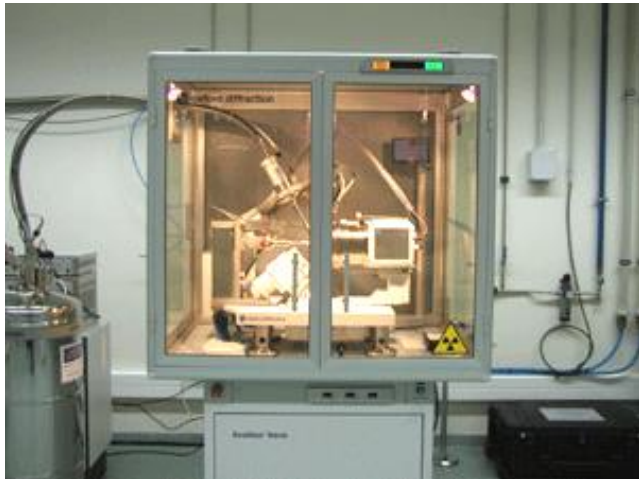


*Departamento de Geología*  
*Facultad de Geología*



***Unidad de Análisis Estructural***  
***Servicios Científico Técnico***

*Bruker D8 Advance*  
*Oxford Diffraction Xcalibur Nova*  
*Seifert XDR 3000 T/T*  
*PANalytical X'Pert Pro*



***Laboratorio de cristalización y***  
***geoquímica a baja temperatura***

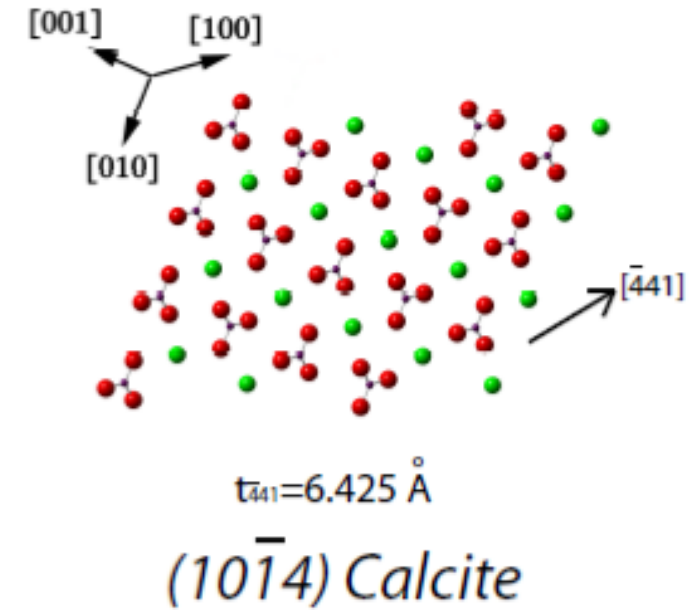
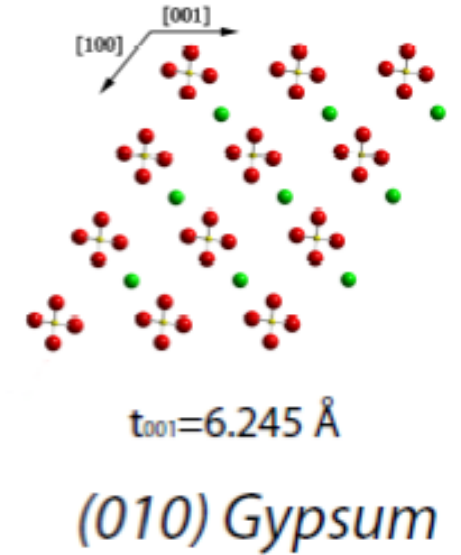
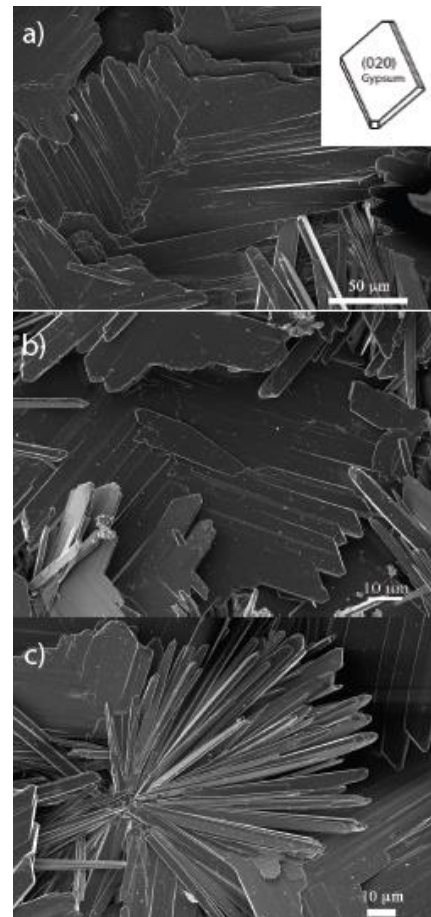
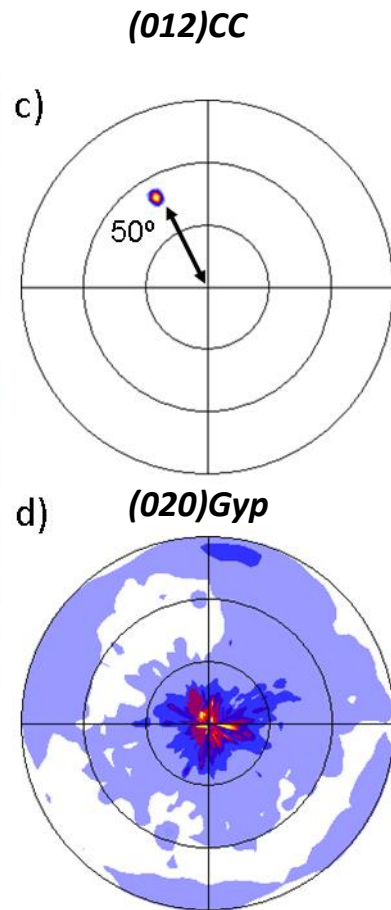
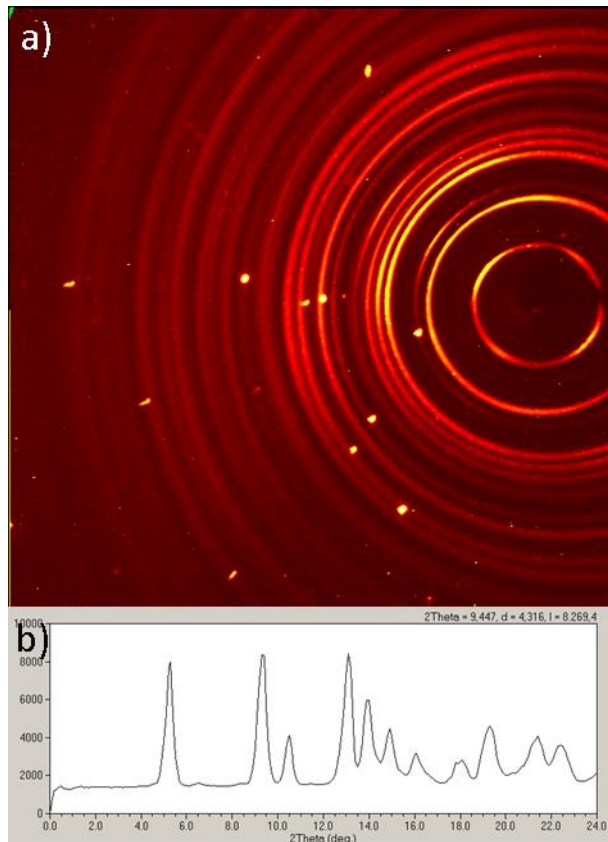


# Crystallographic Control in the Replacement of Calcite by Calcium Sulphates

Crystal, Growth & Design 16 (9), 4950-4959 (2018)

Gypsum crystals formed on Calcite surface sulfate bearing solutions (0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 °C).

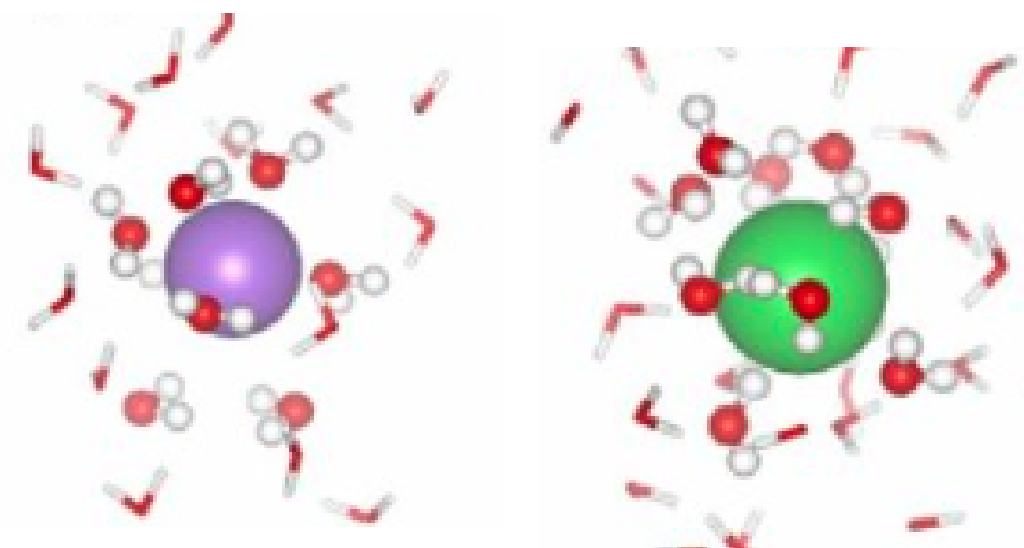
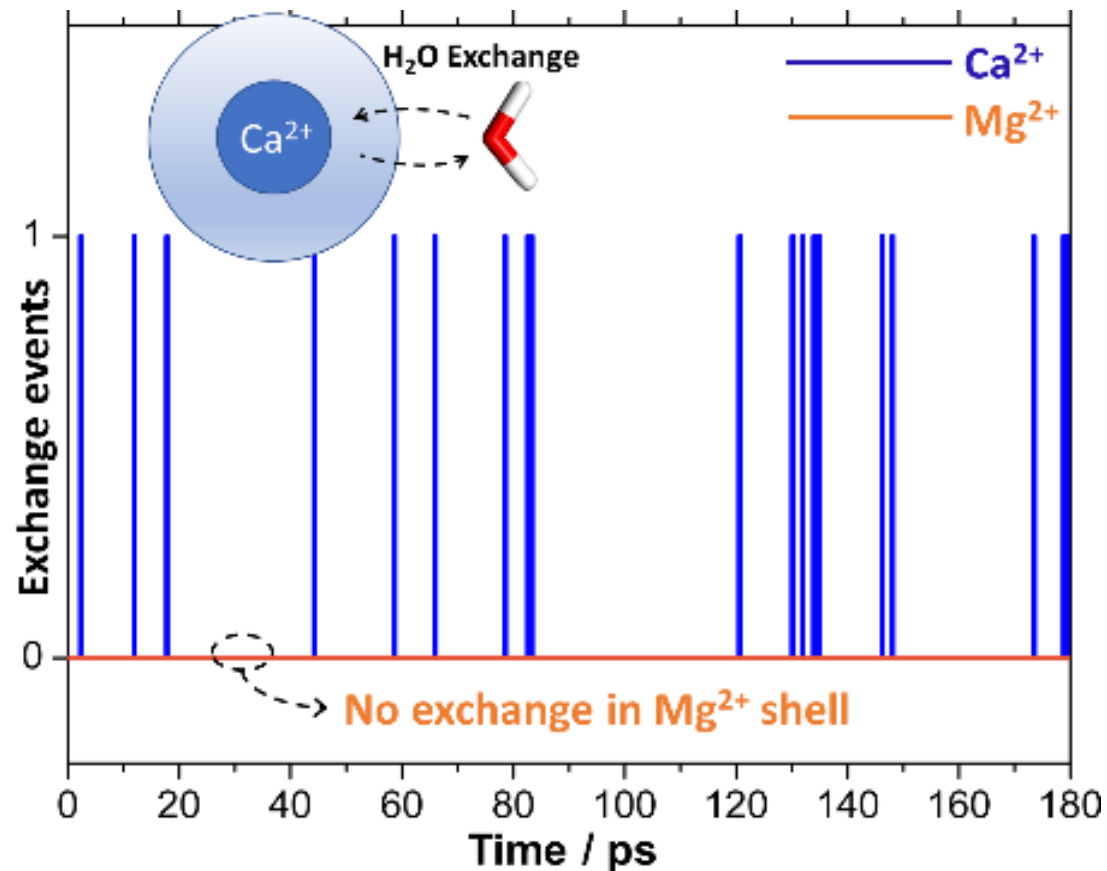
**(010)Gyp// $(10\bar{4})$ Cal**



# Interatomic Potentials of Mg Ions in Aqueous Solutions: Structure and Dehydration Kinetics

European Journal of Mineralogy, 2019

Estructura, transición energética, dinámica y cinética del proceso (des)hidratación Mg<sup>2+</sup>



Intercambio de agua (moléculas H<sub>2</sub>O) en la primera capa de hidratación de Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> durante simulaciones MD de Mg<sup>2+</sup> (100 ns) y Ca<sup>2+</sup> (180 ps) deshidratados.



## ***CO<sub>2</sub> mineral trapping by carbonation of Fly Ash from coal combustion power plant***

*Environmental, Science & Technology, 2019*



### **Productos de combustión de carbón**

Escoria de caldera

Cenizas de fondo

Partículas de lecho fluido

***Cenizas volantes del carbón***

***SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O***

**34 mTn CFA en 2016 (USA)**

### **CARBONATACIÓN DIRECTA**

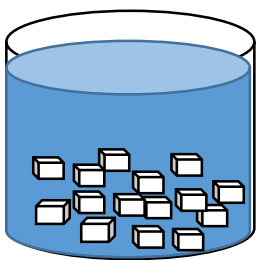
- Fuente de carbonato (CO<sub>2</sub> gaseoso o solución portadora de iones carbonato)
- Papel del catión de fondo (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>),
- Efecto del paso de activación (NaOH, 0.1M, 0.5M, 1M)
- Efecto de la temperatura (25, 50, 80, 150°C)
- Efecto del pH (4-14).



# CO<sub>2</sub> mineral trapping by carbonation of Fly Ash from coal combustion power plant

*Environmental, Science & Technology, 2019*

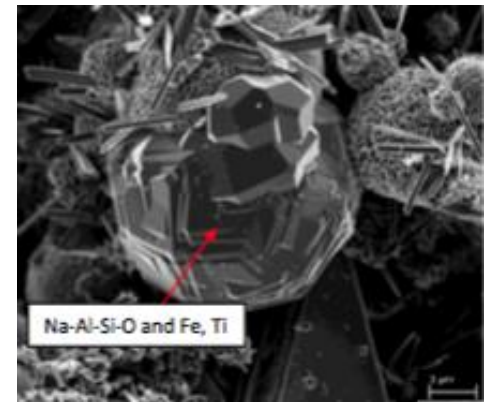
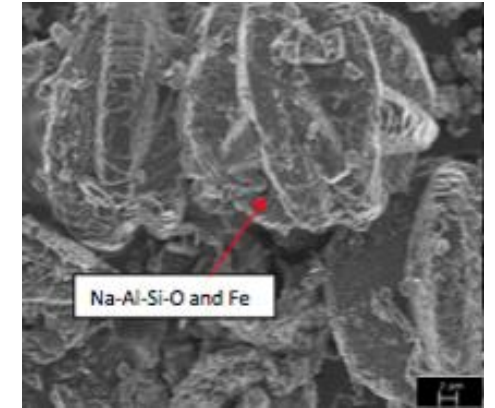
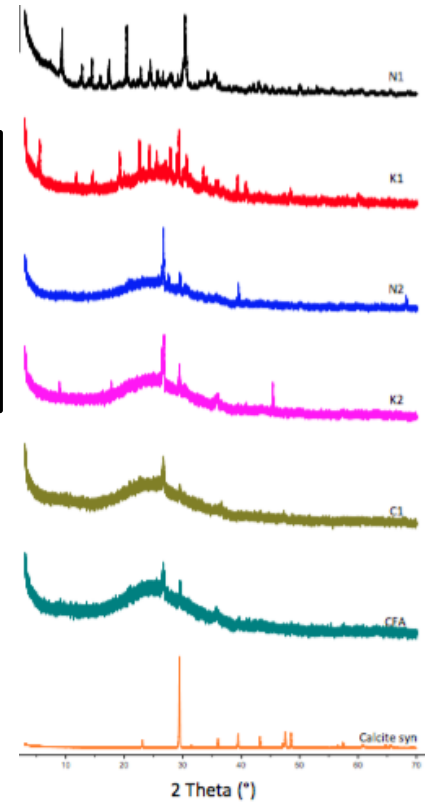
- Parámetros experimentales:
- Tª calentamiento: 25, 50, 80 and 150 °C
  - Tª tiempo: 1h – 7 días
  - pCO<sub>2</sub>: 10 bar



DRX  
solids →



ICP-MS  
liquid →



**Productos de reacción (carbonatos y zeolitas)**  
Chabasita, sodalita, analcima, termonatrita, ...

**1 Tn CFA**



**45 Kg CO<sub>2</sub>**



**COP25**  
**C H I L E**  
**MADRID 2019**

- **Descarbonizar la economía:** economía baja en carbono y energías renovables
- Transición energética e industrial
- Promover e incentivar alternativas tecnologías y planes de mitigación y adaptación al cambio climático
- **Regular el mercado global del carbono**  
(desarrollo reglas del **Art 6** del Acuerdo de París)
- Establecer **verdaderos retos** para **COP - Glasgow 2020** y actualizar los objetivos de emisión del **Protocolo de Kioto (2021)**



A CUALQUIER  
COSA... ¿JIU, JIU...  
LLAMAN "CUMBRE"

Sí

Cumbre  
del Clima  
París 2015



J.M. García  
2015





Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

---

## **CUMBRE DEL CLIMA. TIEMPO DE ACTUAR**

**10 de Diciembre de 2019**

Organiza: Vicerrectorado de Investigación  
Universidad de Oviedo

# Fundamental Studies of Mineral Carbonation with Application to CO<sub>2</sub> Sequestration FUNMIN

**Pedro Álvarez Lloret**

**Departamento de Geología**