






## Open Archive Toulouse Archive Ouverte

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/20786>

### To cite this version:

Bailly, France and Touzé, Solène and Bourgeois, Florent  and Julcour-Lebigue, Carine  and Cassayre, Laurent  and Cyr, Martin and Leclaire, Julien *Valorisation du CO2 par carbonatation minérale avec le procédé d'attrition lixivante*. (2018) In: Journée ACV pour la valorisation du CO2 - ADEME / ClubCO2, 30 March 2018 (Paris, France). (Unpublished)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

# Journée ACV pour la valorisation du CO<sub>2</sub> 30 mars 2018, EMP, Paris

## Valorisation du CO<sub>2</sub> par carbonatation minérale avec le procédé d'attrition lixiviante



**France Bailly**  
Directrice



**Dr. Solène Touzé**



**Pr. Florent Bourgeois**



**Dr. Carine Julcour**



**Dr. Laurent Cassayre**



**Pr. Martin Cyr**



**Pr. Julien Leclaire**



**Université  
de Toulouse**



**CO<sub>2</sub> CARMEX**  
 French National Research Agency  
 ANR (ANR CO<sub>2</sub> 2009-2012)

*Worldwide potential of MC (GIS)  
 Examination of MC mechanisms  
 Proof of concept of selected MC route  
 Environmental assessment (LCA)*



**New-Caledonia is a prime candidate for MC deployment**



**CARBOSCORIES I**  
 National Centre for Technology Research  
 CNRT "Nickel and its environment"  
 (2015-2016)

*Potential of Ni slags for MC hybrid process  
 Balance analysis for two metallurgy plants*



**CO<sub>2</sub>EMR**  
 Collaborative work  
*Enhanced Metal Recovery*

**CARBOSCORIES II**  
 Caledonian Energy Agency  
 (2018-2021)



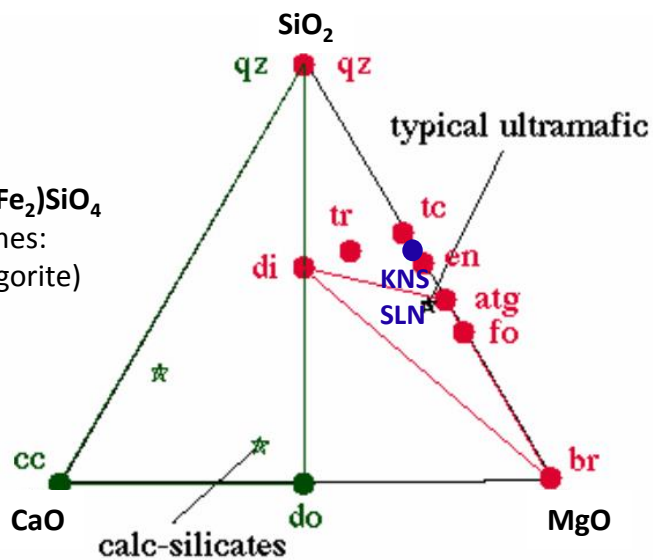
*Continuous pilot  
 Valorisation route for MC products*





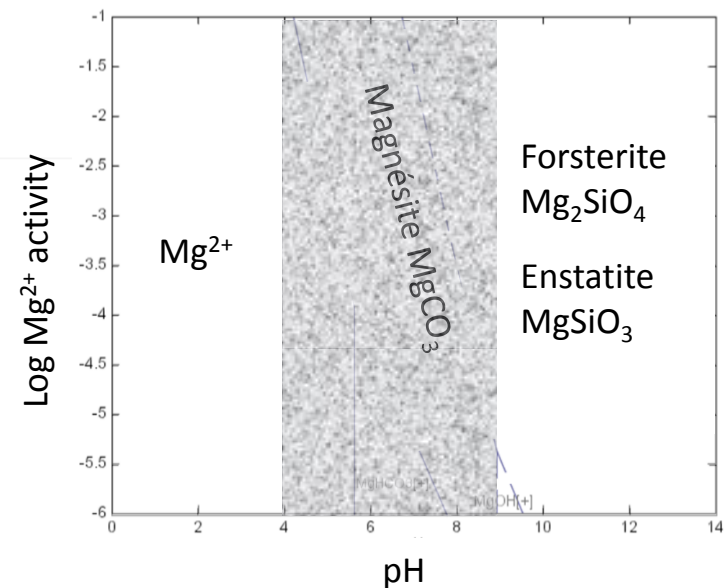
## Classification des roches ultramafiques dans le système CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

- Forsterite  $Mg_2SiO_4$
- Enstatite  $MgSiO_3$
- Forsterite Olivine ( $Mg_2, Fe_2$ )SiO<sub>4</sub>
- Serpentine (3 polymorphes: chrysotile, lizardite, antigorite)  $(Mg, Fe)SiO(OH)$
- Talc  $Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$



qz: quartz  
tc: talc  
tr: tremolite  
en: enstatite  
di: diopside  
atg: antigorite  
fo: forsterite  
cc: calcite  
do: dolomite  
br: brucite

## Une fenêtre de tir pour la minéralisation aqueuse en 1 étape



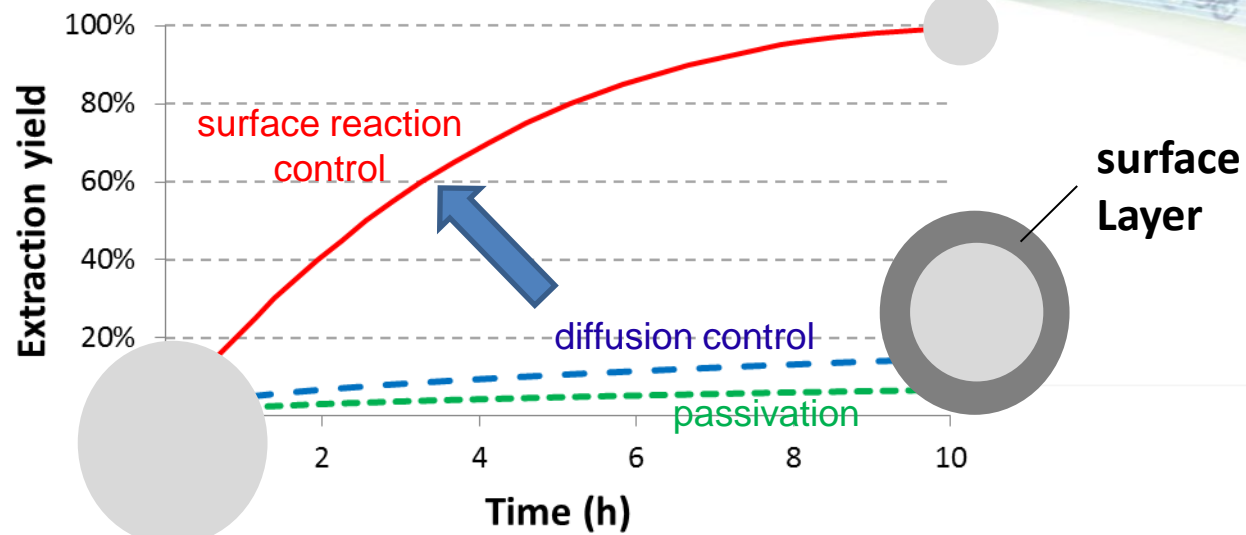
## Ni slags

- KNS slowly cooled under ambient conditions
- SLN quenched by seawater

Ni pyrometallurgy plant (Koniambo)

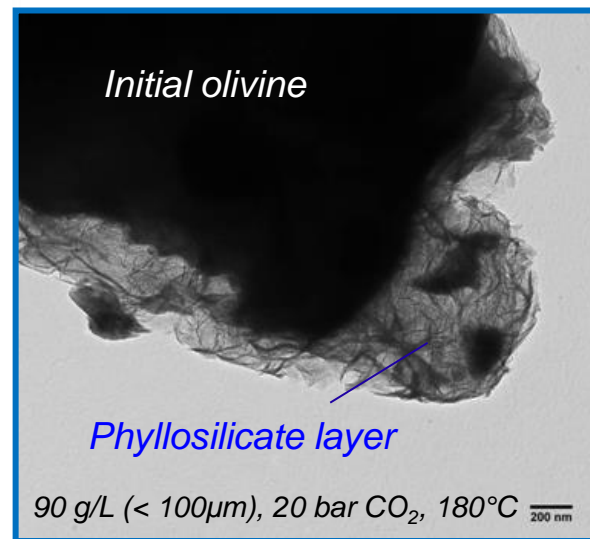
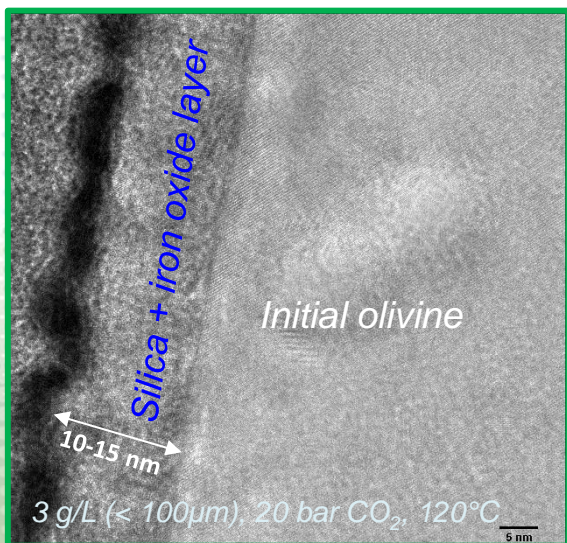


# Surface leach layer & mechanisms



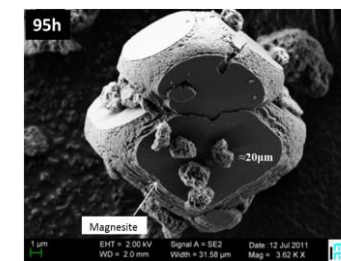
## Passivation

→ No carbonate



## Diffusion control

Carbonation yield < 10% (90 g/L, 95 h)



FIB cross-sections of olivine particle after leaching (TEM) (Bodenan et al., 2014)

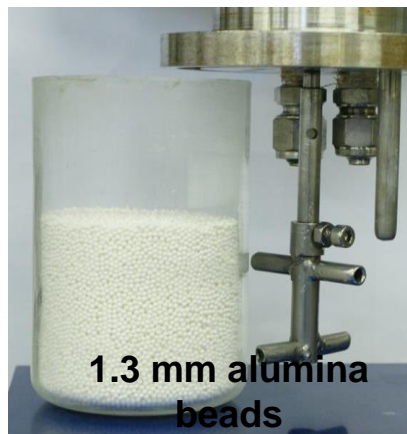


# Proof of concept

**Grinding media:** 90 mL of 1-2 mm beads  
+ 80 mL of slurry (90-250 g/L) –  $\omega = 800$  rpm



**Reactor:** 300 mL  
120-180°C, 20bar CO<sub>2</sub>

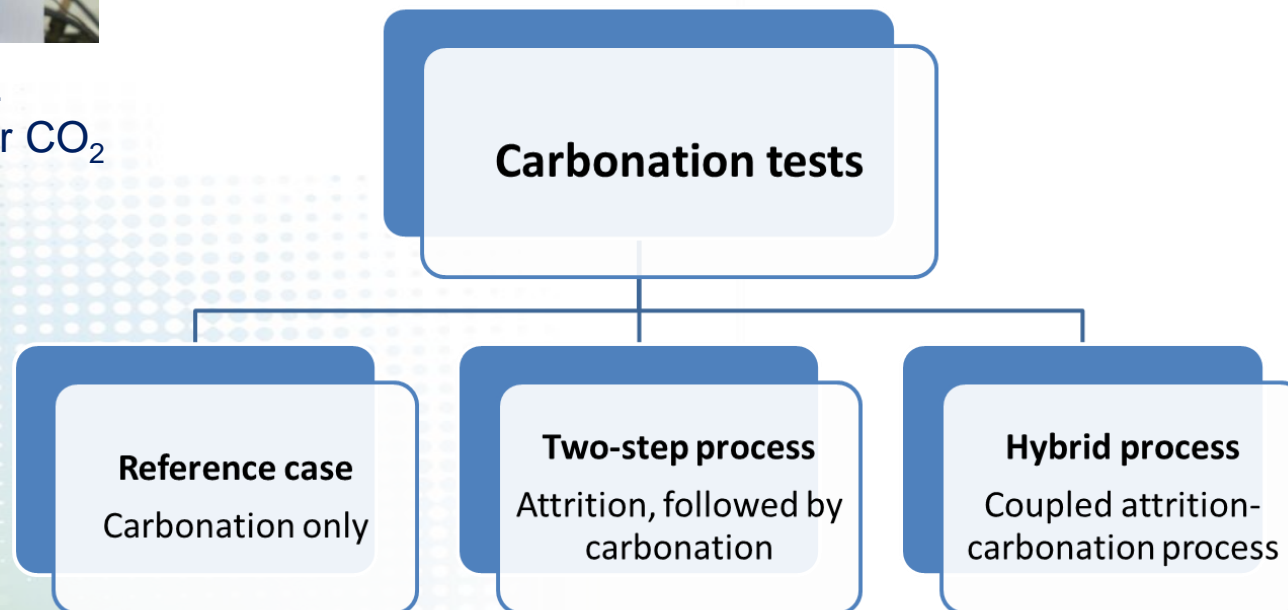


1.3 mm alumina beads



1.6 mm stainless steel (SS) beads

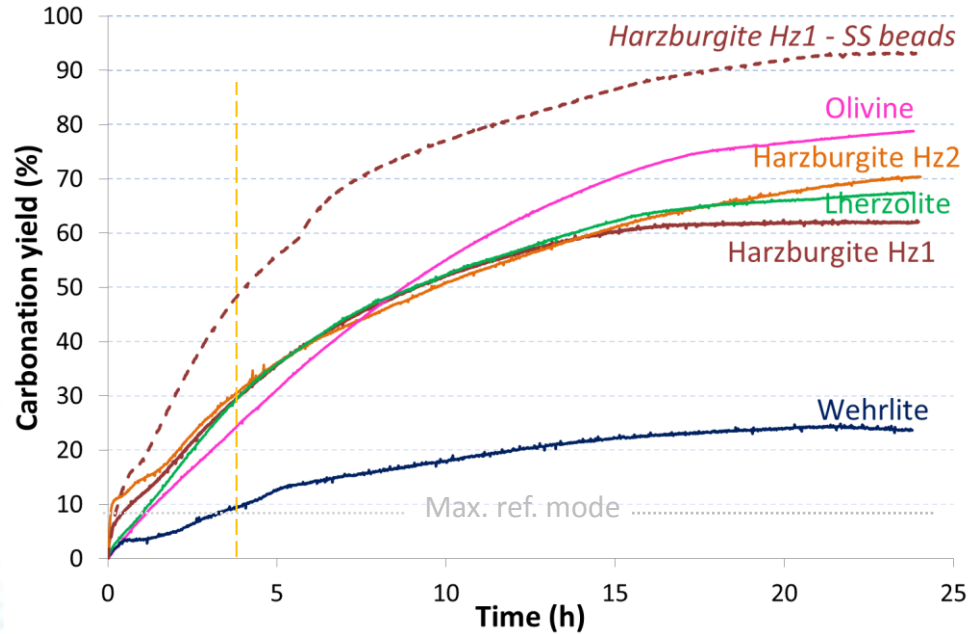
Also, 1.25-1.6 mm sand particles (99% SiO<sub>2</sub>)





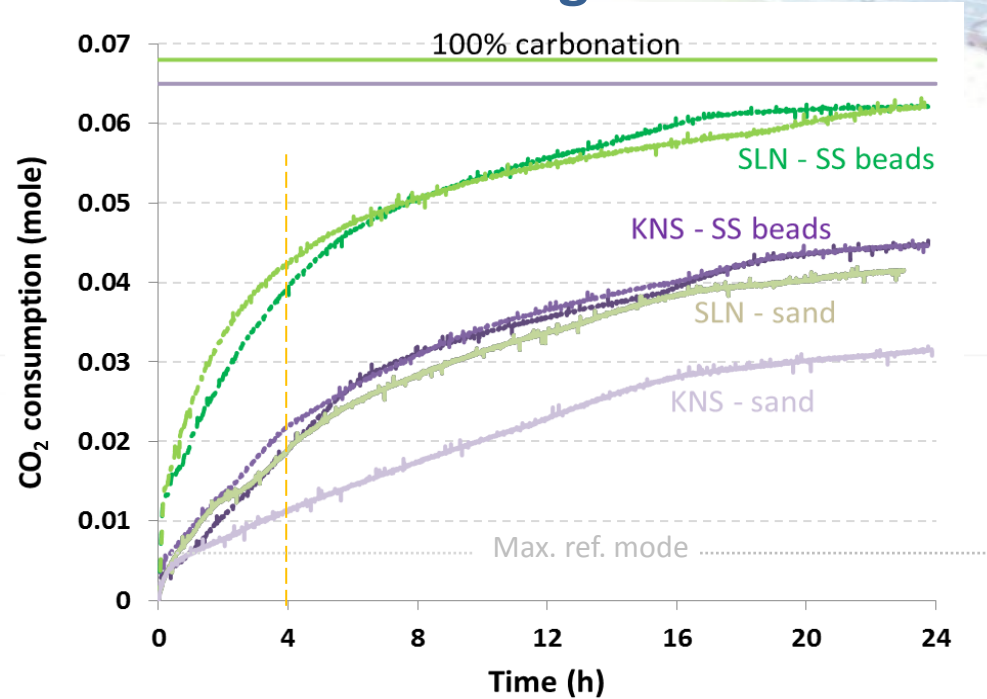
Proof of concept

Ores



Extent of carbonation for different ores  
(180°C, 20 bar CO<sub>2</sub>, ore conc.: 90 g/L,  
1-2 mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SS grinding media )

Slags

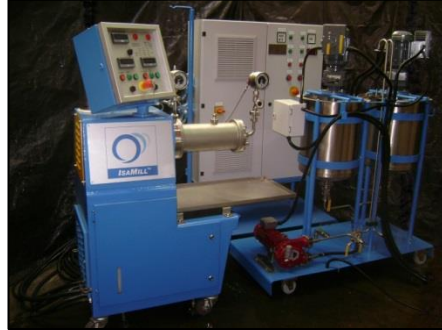


Extent of carbonation for different slags  
(180°C, 20 bar CO<sub>2</sub>, ore conc.: 90 g/L,  
1-2 mm sand or SS grinding media )

- Significant extent of carbonation (8% to +60% in 24 hrs)
- Synergy between attrition and reaction (dissolution)
- Nearly insensitive to ore type
- Influence of grinding medium



**Modified stirred mill  
(commercial): 4L, continuous**



# Can LCA help? When? How?



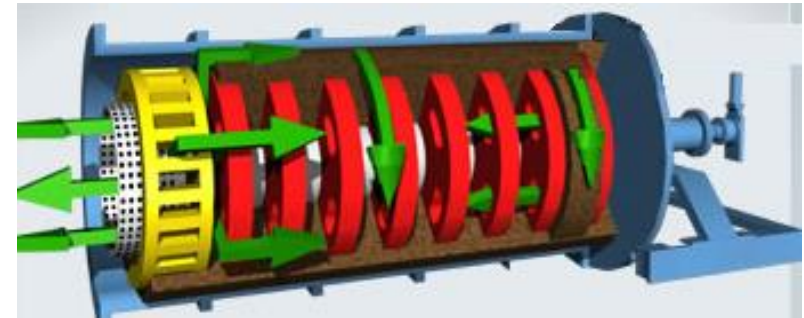
**Stirred mill (self-built):**  
300 mL, batch,  
120-180°C, 20bar CO<sub>2</sub>

Low TRL → → High TRL

**Operating conditions ?**

- ? T°, CO<sub>2</sub> partial pressure
- ? Slurry solid concentration
- ? Dilute flue gas, sea water
- ? Feed PSD
- ? Grinding medium
- ? Product valorisation

**Full-scale stirred mill**



**Advantages:**

- ✓ proven technology at large scale
- ✓ slurry conc.: up to 40wt% solids
- ✓ feed PSD: from μm to mm size range
- ✓ operability under high T & high P
- ✓ scalability from 4 L to 50 m<sup>3</sup>





**Étude ACV originale (2012)** du procédé de carbonatation minérale ex-situ, dont le développement a été initié dans le cadre du projet ANR CARMEX.

**Hier**, le procédé de carbonatation minérale ex-situ était envisagé comme une solution de stockage de CO<sub>2</sub>, en aval de la capture du CO<sub>2</sub>.

➔ **Unité fonctionnelle:** "Produire 1 MWhe avec une centrale à charbon"

**Aujourd'hui**, la carbonatation minérale ex-situ s'envisage comme une voie de valorisation du CO<sub>2</sub> à part entière qui produit des matériaux valorisables (matériaux de construction, métaux) et utilise des fumées diluées (c.à.d. sans capture).

➔ **Quelle unité fonctionnelle?**



Source: BioIntelligenceService, 2012. projet ANR CARMEX, rapport final v2.0., déc. 2012

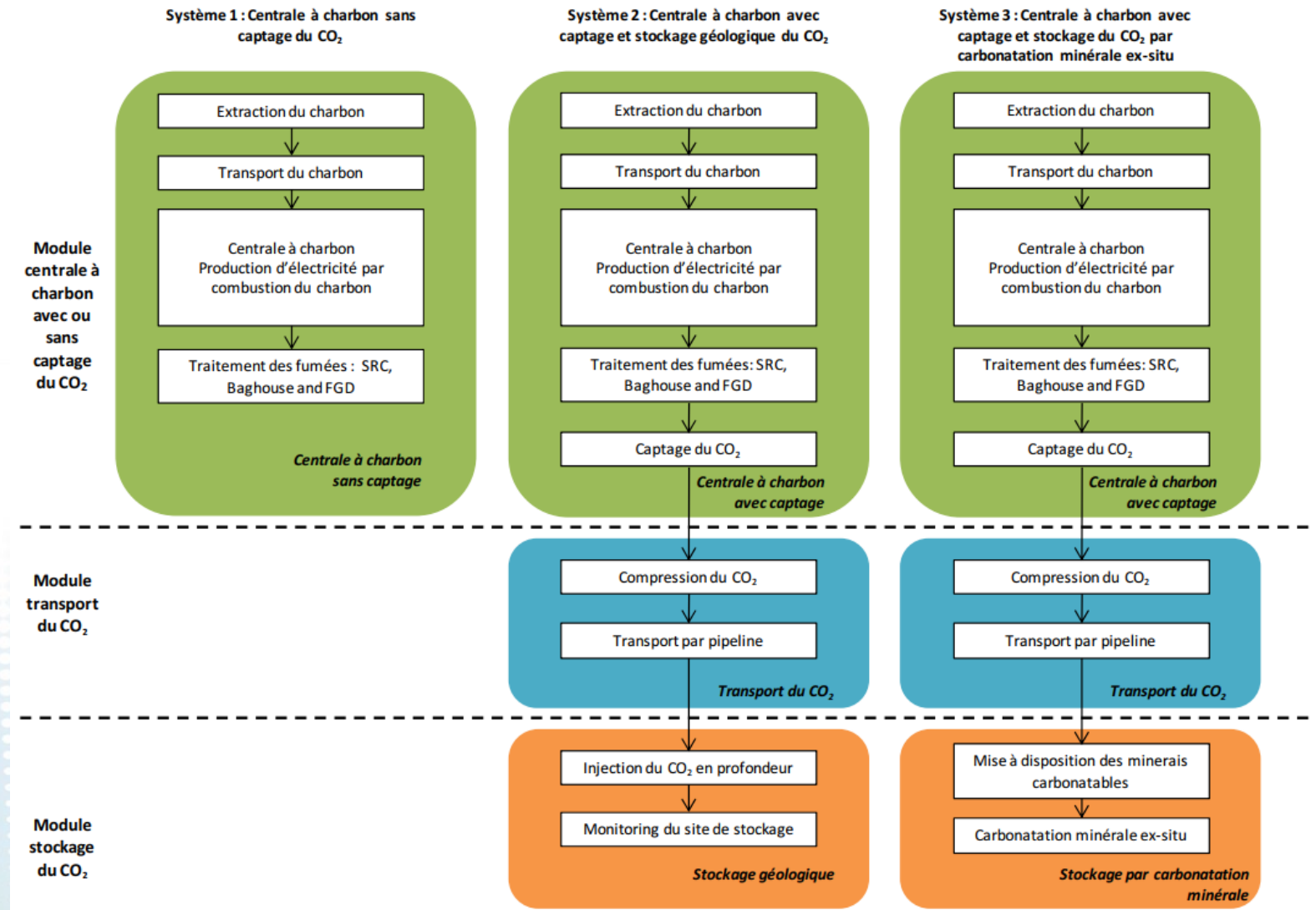


# Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWh avec une centrale à charbon"

## 3 systèmes:

1. Centrale à charbon sans captage du CO<sub>2</sub>
2. Centrale à charbon avec captage et stockage géologique du CO<sub>2</sub>.
3. Centrale à charbon avec captage et stockage du CO<sub>2</sub> par minéralisation.

**3 modules:** Centrale à charbon, transport, stockage (pas de module valorisation du CO<sub>2</sub>)



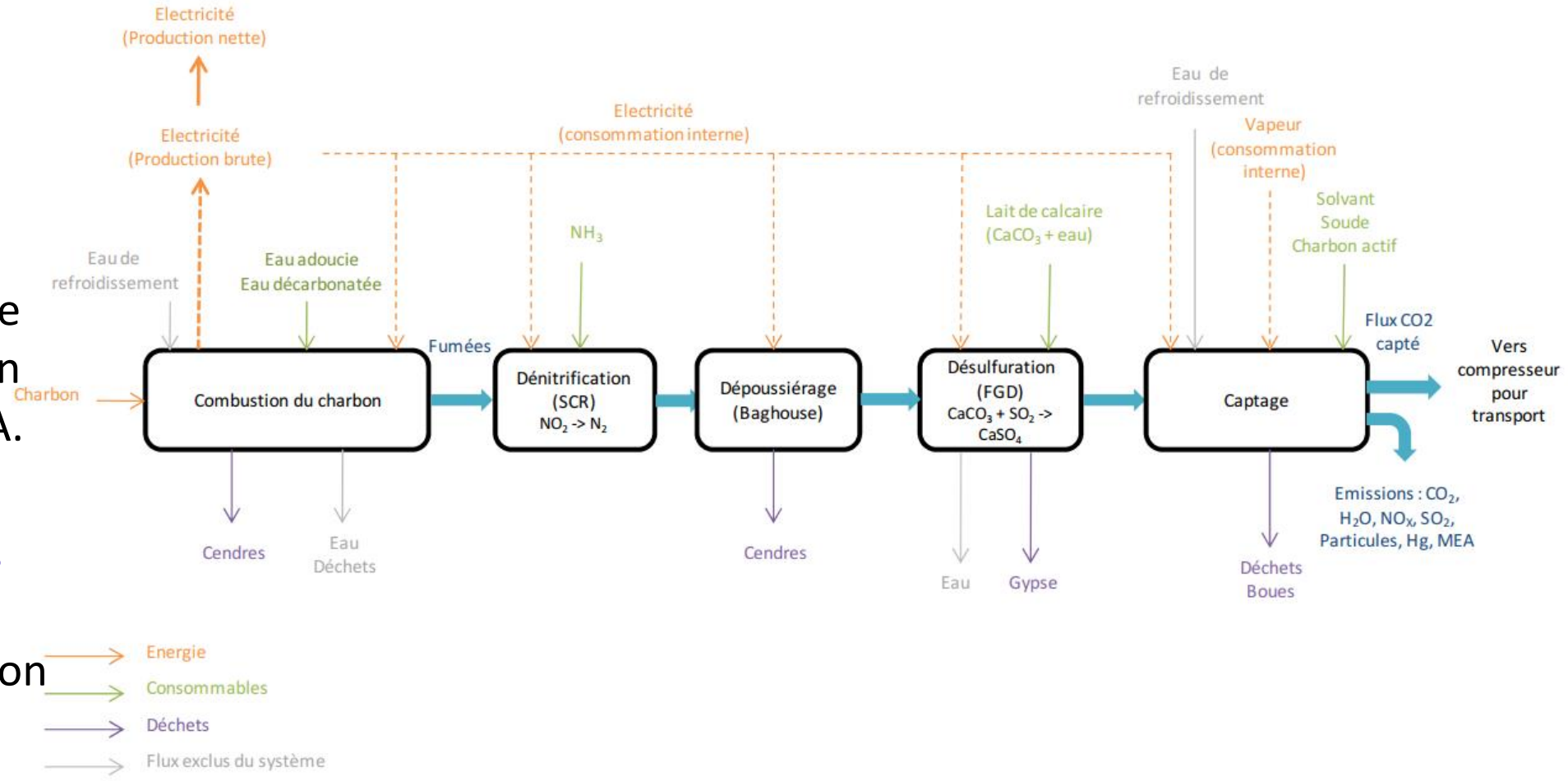


# Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWh avec une centrale à charbon"

Des modules avec des étapes matures, ex. la centrale à charbon.

Des modules avec des étapes à haut TRL, ex. le captage postcombustion par absorption à la MEA.

Des modules avec des étapes incertaines (bas TRL), en particulier le procédé de carbonatation minérale en cours de développement.





## Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWhe avec une centrale à charbon"

**Choix des indicateurs environnementaux** parmi ceux recommandés par le International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook.



**Expérience et expertise des évaluateurs ACV**



**Indicateurs retenus pour l'étude**, avec l'ajout d'un indicateur de flux reflétant la consommation primaire non renouvelable du système.

Thèmes	Indicateurs d'impact potentiel	Indice qualitatif de robustesse
Consommation de ressources	Epuisement des ressources naturelles	II
	Consommation d'eau	III
	Occupation des sols	III
Effet de serre	Potentiel de réchauffement climatique	I
Pollution de l'air	Acidification	II
	Oxydation photochimique	II
	Déplétion de la couche d'ozone	I
Pollution de l'eau	Eutrophisation	II
Toxicité et éco-toxicité	Toxicité humaine	III
	Eco-toxicité aquatique, marine et terrestre	III
Santé	Emissions de particules	I
	Radiations ionisantes	II

Thèmes	Indicateurs d'impact potentiel et indicateurs de flux	Unités	Méthode	Indice qualitatif de robustesse
Consommation de ressources	Epuisement des ressources naturelles	kg éq. Sb	[CML02]	II
	Consommation d'énergie primaire non renouvelable	MJ	Calcul basé sur les PCI	I
Effet de serre	Potentiel de réchauffement climatique	kg éq. CO <sub>2</sub>	[IPCC07] PRG à 100 ans	I
Pollution de l'air	Acidification	kg éq. SO <sub>2</sub>	[ReCiPe09]	II
	Oxydation photochimique	kg COV	[ReCiPe09]	II







# Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWh avec une centrale à charbon"

- **Un travail d'inventaire systématique et minutieux:** matières premières et eau, transport, énergie, déchets, émissions dans l'air, infrastructures.
- **Sources de données nombreuses et référencées**
- **Hypothèses nombreuses et clairement indiquées**
- **Inégalité des sources en lien avec la maturité des étapes prises en compte:** ex. BdD EcoInventv2.2, articles de recherche, résultats expérimentaux préliminaires (non aboutis/optimisés).
- **Incertitude associée aux données non communiquée et non prise en compte**

Unité fonctionnelle : « Produire 1 MWh d'électricité avec une centrale à charbon »	Unité	Système 1 : Centrale à charbon sans captage	Système 2 : Centrale à charbon avec captage – Stockage géologique	Système 3 : Centrale à charbon avec captage – Stockage carbonatation	
<b>DONNEES GENERALES</b>					
Consommation de charbon	t / an	1,50E+06	1,50E+06	1,50E+06	
Rendement brut	%	41,3%	33,2%	33,2%	
Capacité de fonctionnement	%	85,0%	85,0%	85,0%	
Production brute d'électricité	MWhe / an	4,67E+06	3,76E+06	3,76E+06	
Production nette d'électricité	MWhe / an	4,42E+06	3,05E+06	3,06E+06	
Rendement net	%	39,1%	27,0%	27,1%	
<b>DONNEES POUR LE MODULE 1, RAPPORTEES A L'UNITE FONCTIONNELLE</b>					
<b>Combustion du charbon</b>					
Matières premières et eau	Charbon	kg	3,39E+02	4,92E+02	4,90E+02
	Eau adoucie	kg	5,52E+01	8,01E+01	7,98E+01
	Eau décarbonatée	kg	1,38E+03	2,00E+03	1,99E+03
Energie	Charbon	tkm	1,02E+02	1,48E+02	1,47E+02
	Electricité interne	MWhe	4,90E-02	8,61E-02	8,57E-02
Déchets	Cendres	kg	6,58E+00	9,55E+00	9,50E+00
	CO <sub>2</sub>	kg	8,04E+02	1,17E+02	1,16E+02
	H <sub>2</sub> O	kg	4,14E+02	1,06E+02	1,05E+02
	NO <sub>x</sub>	kg	2,77E-01	4,02E-01	4,00E-01
	SO <sub>2</sub>	kg	8,54E-01	4,97E-02	4,95E-02
	Particules	kg	5,15E-02	7,48E-02	7,44E-02
	Hg	kg	4,52E-06	6,38E-06	6,35E-06
Infrastructures	MEA	kg	0,00E+00	1,36E-02	1,35E-02
	Centrale à charbon	unité	7,54E-09	1,09E-08	1,09E-08
<b>Traitement des fumées de combustion</b>					
Consommables	Ammoniac (NH3)	kg	5,92E-01	8,68E-01	8,64E-01
	Eau (lait de chaux)	kg	1,68E+02	2,69E+02	2,67E+02
	Chaux (lait de chaux)	kg	3,37E+01	5,37E+01	5,35E+01
Energie	Electricité SCR	MWhe	9,09E-05	1,32E-04	1,31E-04
	Electricité Baghouse	MWhe	1,82E-04	2,64E-04	2,63E-04
	Electricité FGD	MWhe	5,42E-03	7,86E-03	7,83E-03
Déchets	Cendres	kg	2,63E+01	3,82E+01	3,80E+01
	Gypse	kg	6,90E+01	1,10E+02	1,10E+02
<b>Captage du CO<sub>2</sub></b>					
Consommables	MEA	kg	0,00E+00	1,62E+00	1,61E+00
	Soude	kg	0,00E+00	1,78E-01	1,77E-01
	Charbon actif	kg	0,00E+00	9,68E-02	9,63E-02
Energie	Electricité	MWhe	0,00E+00	4,01E-02	3,99E-02
	Consommation vapeur - perte de production d'électricité équivalente	MWhe	0,00E+00	2,98E-01	2,97E-01
Déchets	Déchets de solvant	kg	0,00E+00	3,24E+00	3,22E+00
	Acier (absorbeur + stripper)	kg	0,00E+00	2,57E-03	2,56E-03
	Acier (petits éléments)	kg	0,00E+00	8,97E-04	8,93E-04
	Ciment	kg	0,00E+00	2,52E-05	2,50E-05
	Transport	tkm	0,00E+00	1,04E-04	1,03E-04

Bilan des données rapportées à l'unité fonctionnelle pour le module centrale à charbon avec et sans captage

## Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWhe avec une centrale à charbon"

Système 1	Centrale à charbon sans captage de CO <sub>2</sub>
Système 2	Centrale à charbon avec captage et stockage géologique du CO <sub>2</sub>
Système 3	Centrale à charbon avec captage et stockage par carbonatation minérale ex-situ du CO <sub>2</sub>
Cas A	Sans additif – 24 h / 90 g/l – taux de conversion du Mg de 3,2%
Cas B	Sans additif – 45 h / 90 g/l – taux de conversion du Mg de 4,7%
Cas C	Sans additif – 95 h / 90 g/l – taux de conversion du Mg de 9,6%
Cas D	Sans additif + attrition – 24 h / 90 g/l – taux de conversion du Mg de 79,3%
Cas E	Sans additif + attrition – 24 h / 250 g/l – taux de conversion du Mg de 79,3%
Cas F	Avec additif – 24 h / 90 g/l – taux de conversion du Mg de 4,6%
Cas G	Avec additif – 75 h / 90 g/l – taux de conversion du Mg de 14,5%

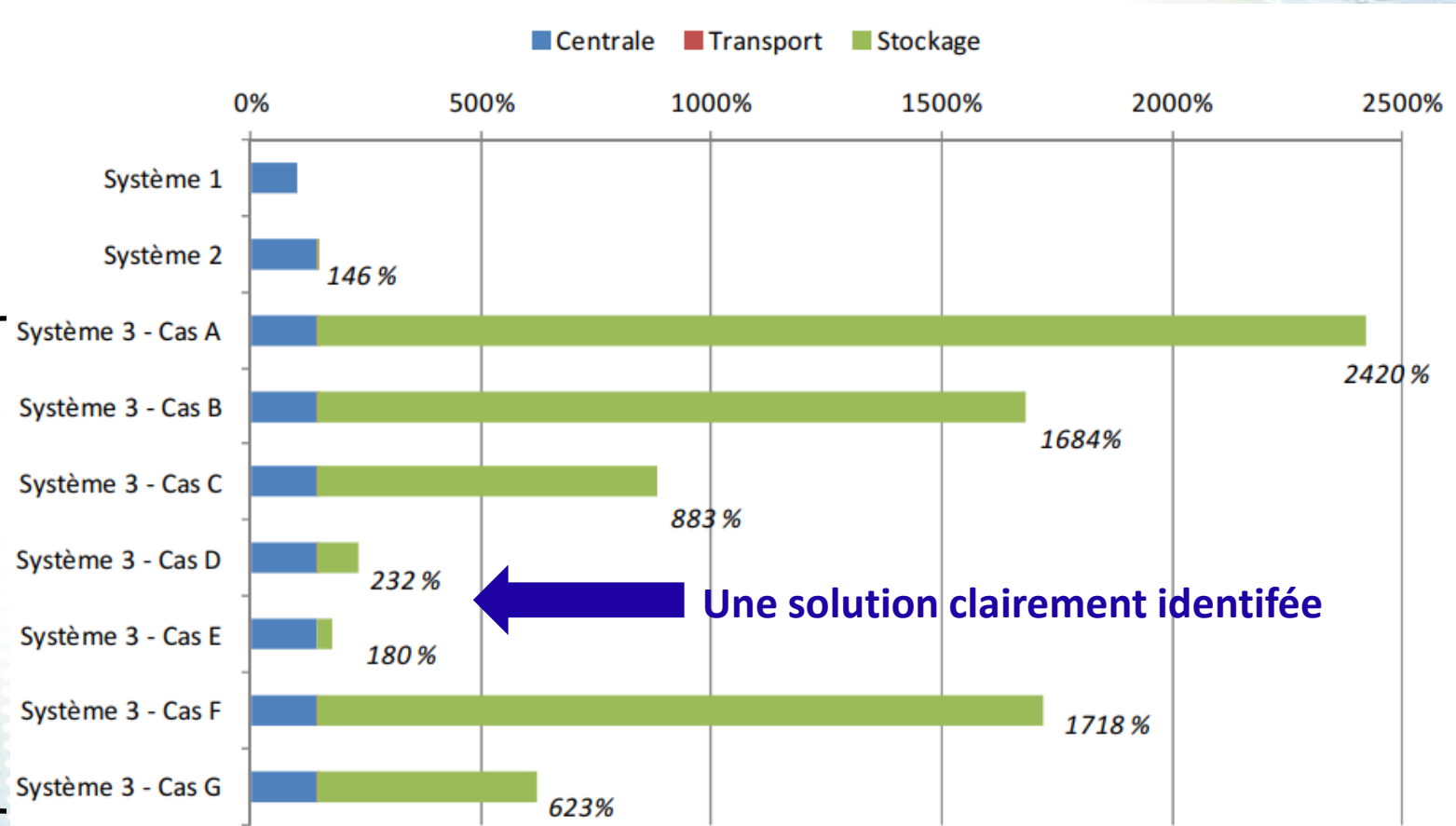
ACV comme guide  
du développement  
du procédé

Possibilité d'utilisation de résultats  
en cours d'acquisition  
(ACV dynamique)





Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWhe avec une centrale à charbon"



ACV comme guide du développement du procédé

Une solution clairement identifiée

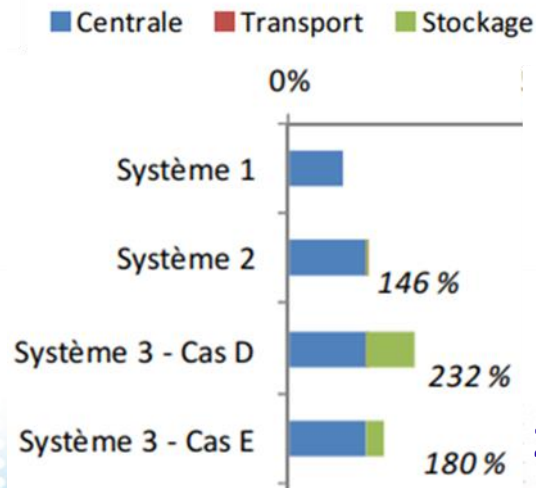
ACV – Épuisement des ressources naturelles (kg éq Sb)

Source: BioIntelligenceService, 2012. projet ANR CARMEX, rapport final v2.0., déc. 2012





Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWhe avec une centrale à charbon"



Couplage avec de nouvelles informations (expériences, modèle)



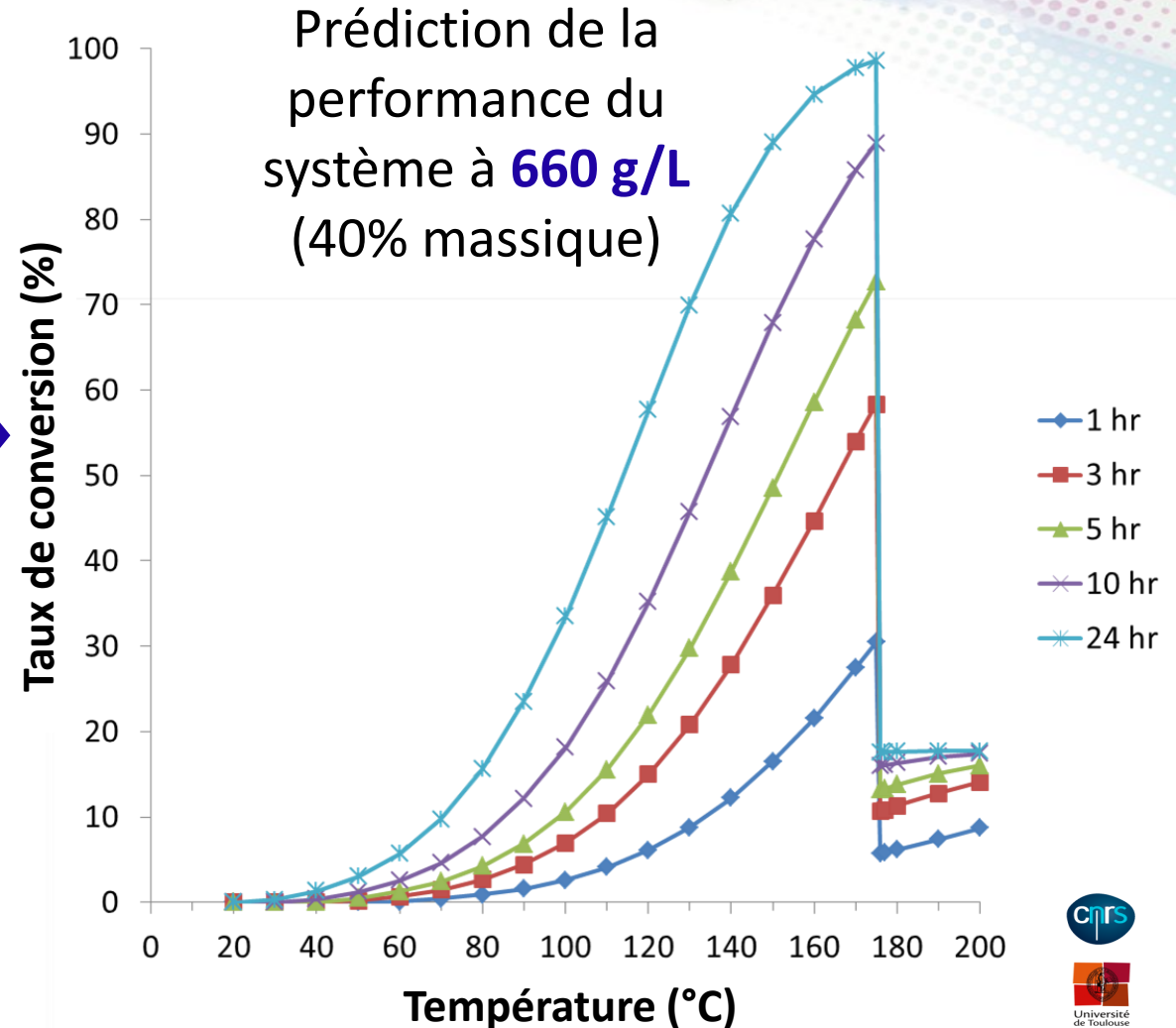
90 g/L

250 g/L

Hyp.: 79% de carbonatation du minerai

Quelle valeur du critère d'épuisement des ressources naturelles (kg éq Sb) à 660 g/L ?

Analyse multicritère pour la recherche de points de fonctionnement



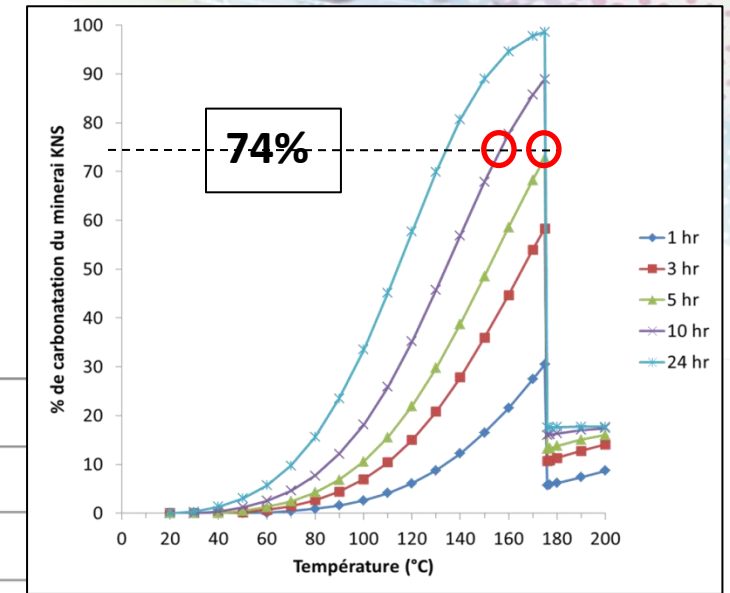
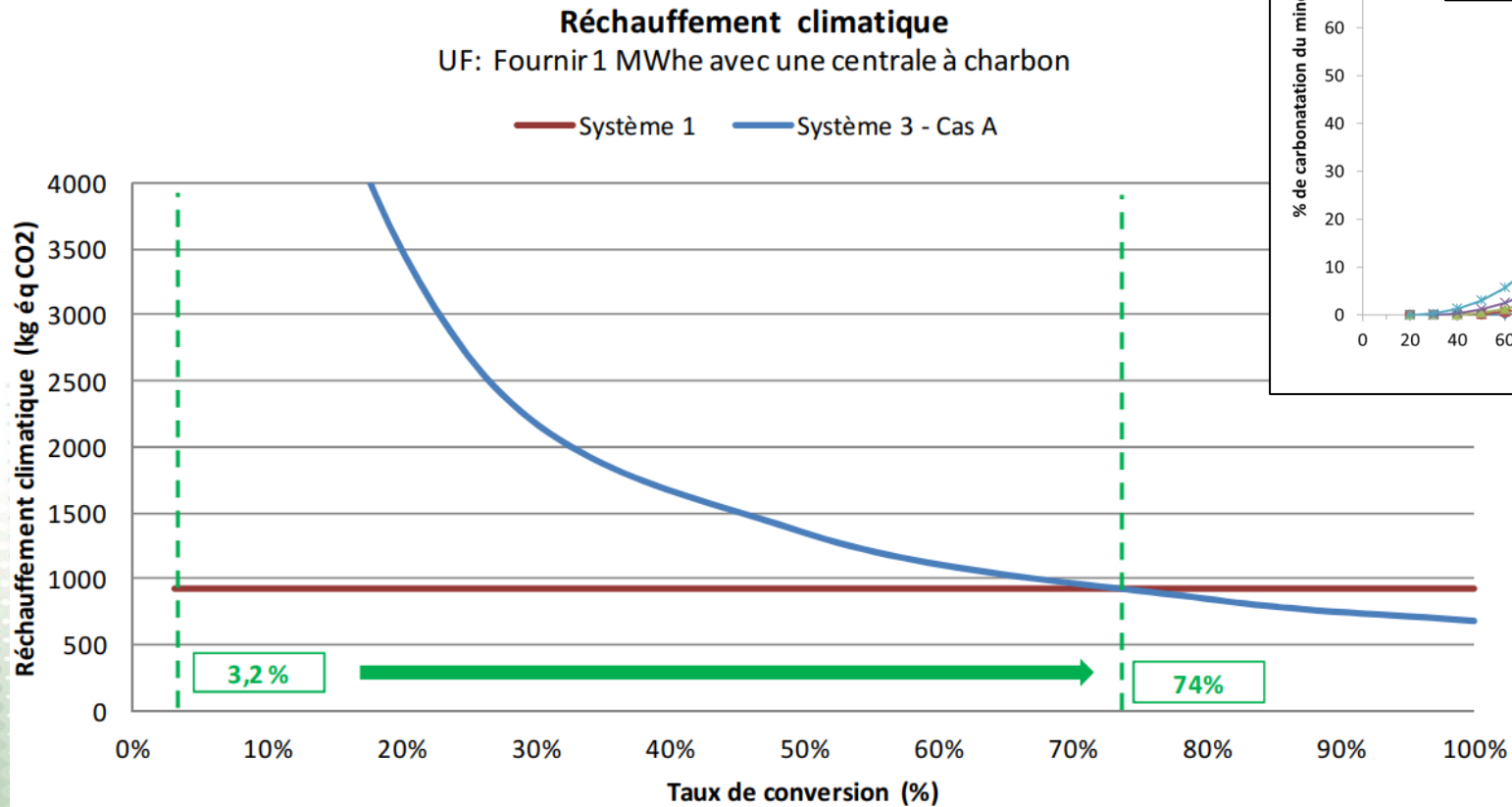




# Unité fonctionnelle: "Produire 1 MWhe avec une centrale à charbon"

## ACV comme guide du développement du procédé

Ici, l'ACV permet de fixer la limite basse du taux de carbonatation à atteindre avec le procédé en développement (Sous les hypothèses retenues pour le calcul ACV)



○ Atteignable en 5 hr à 180°C, en 10 hr à 150°C, etc. (Calcul ACV réalisé à 180°C, 24hr)



## Avis sur l'ACV et le développement de nouveaux procédés (bas TRL)

- Offre une vision intégratrice très pertinente des impacts environnementaux
- Aide à choisir entre plusieurs solutions technologiques (N'accorder toutefois aux résultats de l'ACV qu'une valeur relative) et à définir des cibles de performance du procédé
- Réactualisable au fil des résultats expérimentaux (Accès au calcul ACV à faciliter pour les développeurs de procédés)
- Coupler l'ACV à une optimisation multicritère pour le développement de procédés et la recherche de points de fonctionnement
- Hypothèses calculatoires à ne pas oublier dans l'interprétation des résultats (tester la sensibilité aux hypothèses)
- Intégrer les incertitudes relatives aux données d'entrée de l'ACV (elles se propagent!)
- L'ACV n'inclut ni les impacts économiques ni les impacts sociétaux (ex. modification d'une filière industrielle)

### L'ACV et la valorisation du CO<sub>2</sub> par attrition-lixivante

- Dans sa configuration de 2012, sous les hypothèses utilisées, l'ACV n'invalidait pas la viabilité environnementale du procédé d'attrition lixivante pour le stockage du CO<sub>2</sub>
- Les évolutions 2012-2018 (valorisation des produits, fumées diluées, etc.) auront tous des effets positifs sur l'ACV du procédé ➡ Réactualisation de l'ACV ➡ **À suivre !**