RAPORTARE ŞTIINŢIFICĂ

Proiect experimental demonstrativ, Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2019-0181

Validarea tehnologiei inovative de calcium looping pentru decarbonizarea proceselor industriale mari consumatoare de energie primară de origine fosilă

RST – Raport științific și tehnic în extenso

Raportul științific și tehnic trebuie să cuprindă următoarele aspecte:

- **Rezumatul etapei**

Etapele 2020 - 2021 a proiectului experimental demonstrativ cu titlul de mai sus a vizat caracterizarea procesului de captare post-combustie a dioxidului de carbon prin tehnica de tip calcium looping, prezentarea proprietăților sorbenților solizi pe bază de calciu, magneziu și combinat ce se intenționează a se analiza precum și procesele industriale care sunt considerate în analiză în vederea decarbonizării folosind această tehnologie (de ex. producerea de energie electrică, ciment etc.). Aceste activități au fost realizate integral.

- **Descrierea stiintifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizarea obiectivelor**

În anii 2020 - 2021 pentru proiectul de cercetare experimental demonstrativ cu titul de mai sus a fost prevăzut a se desfășura o activitate în 2020 și patru activități în 2021 . *Aceaste activități au fost realizate în proporţie de 100 %.* Rezultatele cercetării pe anii 2020 - 2021 au făcut obiectul a 5 articole ştiinţifice publicate în reviste cotate ISI și a 10 articole publicate la conferințe internaționale cu colectiv de recenzie după cum urmează:

- L. Petrescu, C. Dinca, C.C. Cormos, *Assessment of flexible carbon capture and utilization options applied to gasification plants*, Studia Chemia, 65 (2020) 21 - 34;
- C.C. Cormos, C. Dinca, *Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector*, Energy, 220 (2021) 119734;
- C.C. Cormos, *Techno-economic assessment of calcium and magnesium-based sorbents for post-combustion CO_2 capture applied in fossil-fueled power plants*, Fuel, 298 (2021) 120794;
- I.D. Dumbrava, C.C. Cormos, *Techno-economical evaluations of decarbonized hydrogen production based on direct biogas conversion using thermo-chemical looping cycles*, International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021) 23149-23163;
- V.C. Sandu, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Fuel reactor CFD multiscale modelling in syngas-based chemical looping combustion with ilmenite*, Energies, 14 (2021) 6059;
- C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, C. Dinca, *Decarbonization of fossil energy-intensive industrial processes using innovative calcium looping technology*, 15th International Conference on Chemical and Proces Engineering (ICHEAP), Napoli, Italy, 23-26 May 2021;
- I.D. Dumbrava, C.C. Cormos, *Evaluations of decarbonized hydrogen production from biomass gasification coupled with carbon capture via calcium looping system*, 13-th International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection - SEEP 2021, Vienna, Austria, 13 - 16 September 2021;
- C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, I.D. Dumbrava, *Techno-economic assessment of flexible hydrogen and power production based on biogas catalytic reforming with carbon capture feature*, 16th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 10-15 October 2021;

- S. Galusnyak, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Environmental impact assessment of post-combustion CO_2 capture applied to cement production plants*, 16th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 10-15 October 2021;
- V. Sandu, A.M. Cormos, M. Pescaru, C.C. Cormos, *Modeling of the chemical-looping combustion of syngas in packed bed reactors*, 16th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 10-15 October 2021;
- C.C. Cormos, S. Dragan, A.M. Cormos, L. Petrescu, V. Sandu, I.D. Dumbrava, S. Galusnyak, *Application of carbonate looping cycle as an energy-efficient decarbonization process of key fossil-intensive industrial applications*, 10th International Conference on Energy and Environment - CIEM 2021, Bucharest, Romania, 14 - 15 October 2021;
- E.G. Mihaila, N. Slavu, D.G. Popa, C. Dinca, *Novel technology for CO_2 capture using green solvents*, 10th International Conference on Energy and Environment - CIEM 2021, Bucharest, Romania, 14 - 15 October 2021;
- A.I. Tanase, C. Banica, C. Dinca, *Technical and economical assessment of IGCC plant equipped with chemical absorption process*, 10th International Conference on Energy and Environment - CIEM 2021, Bucharest, Romania, 14 - 15 October 2021;
- I.V. Dinca, C. Dinca, *Technical and economical assessment of membrane integration in IGCC*, 10th International Conference on Energy and Environment - CIEM 2021, Bucharest, Romania, 14 - 15 October 2021;
- C.C. Cormos, S. Dragan, A.M. Cormos, L. Petrescu, I.D. Dumbrava, V.C. Sandu, *Evaluation of calcium looping cycle as a time-flexible decarbonization and thermo-chemical energy storage system*, 24th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 2021, Brno, Czech Republic, 31 October - 3 November 2021.

Sinteza rezultatelor cercetării desfăşurate în perioada 2020 - 2021 este prezentată mai jos.

Activitatea 1 (etapa 2020).

Caracterizarea tehnologiei de tip calcium looping, a sorbenților folosiți în cadrul procesului de captare a dioxidului de carbon și a proceselor industriale ce se vor analiza pentru decarbonizare folosind această tehnologie

Prezentul proiect experimental demonstrativ are ca obiect principal optimizarea și validarea până la un nivel de dezvoltare tehnologică (Technology Readiness Level TRL) de 4 a metodei inovative de captare a dioxidului de carbon bazată pe utilizarea adsorbenților solizi de tipul carbonați / oxizi metalici. Această tehnologie de captare prin Calcium Looping (CaL) se bazează pe utilizarea a două etape / reactoare distincte astfel [1-2]:

- *Reactorul de carbonatare* în care gazele de ardere provenite de la diferite procese industriale se contactează cu un sorbent solid având loc reacția de captare a CO_2 cu formare de carbonați astfel:

$$CO_2 + MeO \leftrightarrow MeCO_3 \quad (1)$$

- *Reactorul de calcinare* în care sorbentul sub formă de carbonat se descompune termic regenerând sorbentul (care se recirculă la reactorul de carbonatare) și producând un flux de dioxid de carbon captat conform reacției:

$$MeCO_3 \leftrightarrow MeO + CO_2 \quad (2)$$

Ca și sisteme de adsorbanți solizi care se vor evalua în cadrul acestui proiect experimental demonstrativ se vor avea în vedere utilizarea de materiale naturale de tipul calcarului (sistem $CaCO_3$ / CaO), dolomitei ($CaCO_3 – MgCO_3$ / CaO – MgO), brucit ($Mg(OH)_2 – MgCO_3$ / MgO) etc. Utilizarea acestor materiale naturale în procesul de captare a dioxidului de carbon prin tehnica de tip calcium looping este de așteptat să reducă semificativ costurile economice ale captării și în plus sorbentul uzat se poate integra

relativ simplu în diferitele procese industriale analizate în cadrul proiectului (de ex. desulfurarea gazelor de ardere de la termocentrale, procesul de producere a cimentului etc.) [3-4].

Pentru exemplificare, în cazul utilizării calcarului sistemul de reacții chimice pentru captarea dioxidului de carbon este:

- Reactor de carbonatare operat la 500 – 650°C:

$$CO_2 \quad + \quad CaO \quad \leftrightarrow \quad CaCO_3 \qquad \Delta H = -178\, kJ/mol \qquad (3)$$

- Reactor de calcinare operat la 850 – 950°C:

$$CaCO_3 \quad \leftrightarrow \quad CaO \quad + \quad CO_2 \qquad (4)$$

Demonstratorul de laborator pentru validarea tehnologiei de tip calcium looping existent la coordonatorul proiectului PED: Universitatea Babeș-Bolyai este prezentat în Figura 1 (schema conceptuală a demonstratorului de laborator) și Figura 2 (instalația fizică a demonstratorului de laborator). Instalația de laborator este compusă din două reactoare din oțel refractar operate în strat fluidizat circulant (Circulated Fluidized Bed - CFB) corespunzătoare reactorului de carbonatare (pentru captarea dioxidului de carbon) și a celui de calcinare (pentru regenerarea sorbentului). Cele două reactoare sunt prevăzute cu sisteme (cuptoare) de încălzire electrică (până la 10 kW pentru fiecare reactor), tot sistemul find dotat cu elemente de măsurare a fluxurilor de gaze (aer și dioxid de carbon) la intrarea în instalație, pre-încălzitor gaze la intrare, puncte de măsură a temperaturii, presiunii și a diferenței de presiune, închideri hidraulice prin loop seal între cele două reactoare, cicloane pentru separarea fluxurilor gaz-solid din fiecare reactor și analizor de gaze pentru fluxurile gazoase care părăsesc reactoarele de calcium looping. Gazele arse provenite din instalații industriale (de ex. procese de generare a de energie electrică și de producere a cimentului etc.) vor fi simulate folosind butelii de gaze (dioxid de carbon) și un compresor de aer. Tot demonstratorul de laborator al tehnologiei de tip calcium looping este monitorizat și controlat cu ajutorul calculatorului prin intermediul controlerului programabil de tip PLC.

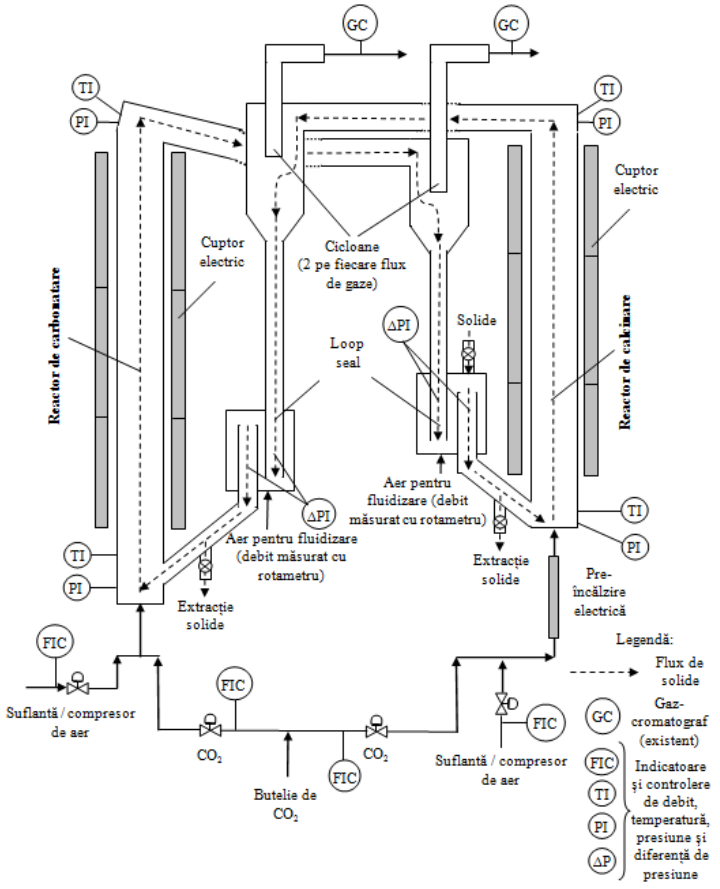


Figura 1. Schema conceptuală a demonstratorului de laborator pentru tehnologia calcium looping



Figura 2 Instalația fizică a demonstratorului de laborator pentru tehnologia calcium looping

După validarea experimentală a demonstratorului de laborator pentru tehnologia de tip calcum looping, se vor dezvolta modela matematice detaliate pentru caracterizarea acestui proces. Aceste modele matematice vor fi validate folosind datele experimentale rezultate din operarea demonstratorului de laborator. În continuare, sistemul de captare a dioxidului de carbon prin metoda de tip calcium looping se va integra în câteva procese industriale mari consumatoare de energie de tip fosil de ex. sisteme de generare a energie electrice, procesul de producere a cimentului etc.

Figura 3 prezintă o schemă conceptuală a ciclului de captare a CO_2 prin tehnica de calcium looping ce se va folosi pentru decarbonizarea producției de energie electrică și a cimentului. După cum se poate observa, reactorul de calcinare necesită o sursă de energie pentru regenerarea sorbentului care la nivel industrial va fi asigurată de procesul de ardere în mediu bogat în oxigen (oxi-combustie) a unui combustibil fosil (gaz natural, cărbune, lignit) [5]. Necesitatea existenței unei instalații de separare a aerului duce la creșterea costurilor de capital dar acest lucru este compensat prin creșterea eficienței energetice datorate potențialului de recuperare a energiei la temperaturi ridicate dat de ciclul de tip calcium looping [6].

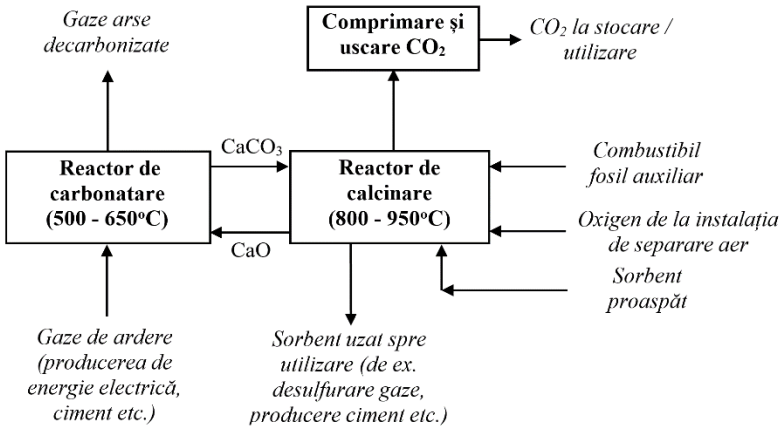


Figura 3. Schema conceptuală a unității de tip calcium looping pentru captarea post-combustie a CO_2 la nivel industrial

Referitor la materialele adsorbante solide de origine naturală ce se vor utiliza în cadrul proiectului, s-a realizat caracterizarea fizico-chimică a acestora din punct de vedere a elementelor relevante de ex. compoziție chimică, comportarea termică a acestora pentru a studia plaja de temperaturi de operare a reactoarelor de carbonatare și calcinare, distribuția granulometrică etc. [7-8]

Pentru exemplificare în cazul sistemului $CaCO_3$ – CaO, s-au considerat două sorturi de carbonat de calciu unul natural din zonă (cariera Sândulești – Turda) și unul rezultat ca și deșeu de fabricație din industria de îngrășăminte sintetice (Azomureș, Târgu-Mureș). Pentru adsorbenții pe bază de calciu și magneziu s-a considerat un sort natural de calcar bucitic (cariera Budureasa). Tabelul 1 prezintă compoziția chimică a sorturilor de materiale utilizate.

Tabelul 1. Compoziția chimică a materialelor adsorbante

Nr. crt.	Material	Compoziție (procente masice)
1.	Calcar natural (Sândulești – Turda)	97% $CaCO_3$, 1,8% Fe_2O_3, 0,88% Al_2O_3, 0,3% SiO_2
2.	Carbonat de calciu precipitat (Azomureș)	96,7% $CaCO_3$, 0,8% Fe_2O_3, 1,2% NH_4NO_3, 0,7% H_2O
3.	Calcar brucitic (Budureasa)	20-25% MgO, 32-35% CaO, 1-4% Fe_2O_3, 41-42% CO_2

Figurile 4 și 5 prezintă analiza termogravimetrică DSC-TGA pentru cele trei materiale evaluate.

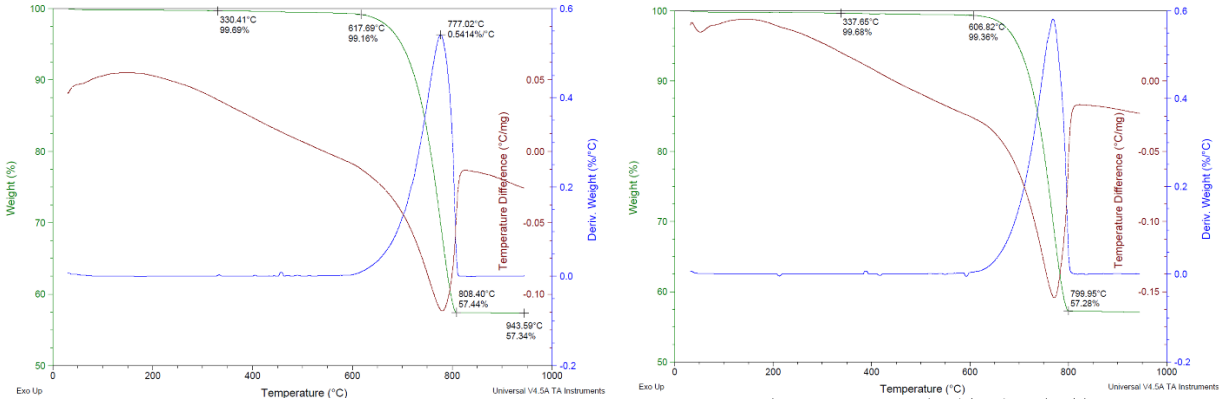


Figura 4. Termogramele pentru sorturile de carbonat de calciu (calcar – stânga, deșeu – dreapta)

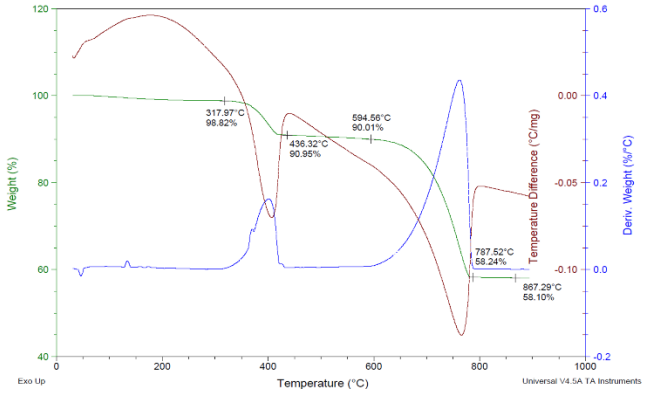


Figura 5. Termograma pentru sortul de cacar brucitic

Analizând comparativ termogramele pentru sistemele pe bază de calcar, carbonat de calciu precipitat și buricit se poate observa că în cazul sorbentului pe bază de brucit temperatura de descopunere a carbonatului de magneziu este sensibil mai redusă (circa 400°C) comparativ cu carbonatul de calciu (circa 800°C). Se estimează că acest aspect va conduce la posibilitatea de reducere a sarcinii termice pentru regenerarea sorbentului cu rezultate pozitive în reducerea penalității energetice și de cost pentru captarea dioxidului de carbon [9]. Aceste elemente vor fi evaluate în acest proiect atât experimental cât și prin modelare matematică în vederea cuantificării performanțelor tehnico-economice și de impact de mediu.

S-a analizat de asemenea suprafața specifică și distribuția granulometrică a materialelor adsorbante având în vedere importanța acestor elemente în operarea în strat fluidizat a demonstratorului experimental pentru tehnica de tip calcium looping. Tabelul 2 prezintă distribuția granulometrică a calcarului clasat granulometric pe un set de site Retsch iar Tabelul 3 suprafețele specifice determinate cu metoda BET ale celor două sorturi evaluate de carbonat de calciu.

Tabelul 2. Distribuția granulometrică a sortului de calcar

Dimensiunea ochiurilor sitei [mm]	Dimensiunea medie a materialului [mm]	Fracţia masică [g/g]
0,200	0,255	0,098
0,160	0,180	0,169
0,100	0,130	0,136
0,090	0,095	0,302
0,080	0,085	0,105
0,063	0,071	0,092
0,056	0,595	0,030
0,050	0,053	0,025
0	0,025	0,042

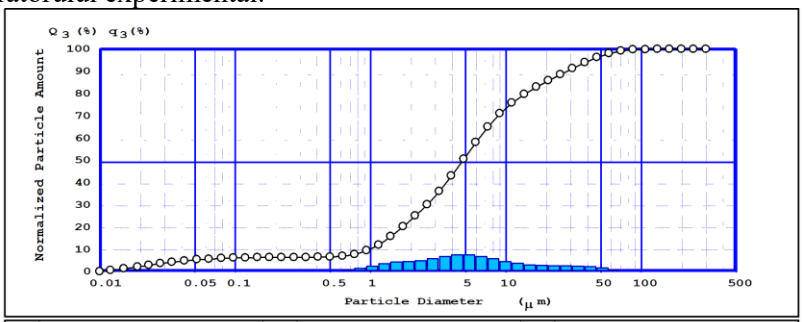
Se constată că acest sort de carcar are dimensiuni sub 300 de microni, fracţia masică cu granulaţia sub 90 microni fiind cea mai mare. Această distribuție granulometrică este corespunzătoare sistemelor de separare gaz – solid (cicloane) cu care demonstratorul de laborator pentru tehnologia de tip calcium looping este dotat.

Tabelul 3. Suprafețele specifice ale celor două sorturi de carbonat de calciu

Material	Suprafața specifică [m^2/g]		
	d_p<0.07 mm	d_p<0.095 mm	d_p=0,25 mm
Calcar de Săndulești - Turda	13,2189	11,1457	7,0839
Carbonat precipitat (deşeu Azomureș)	17,2851	13,7965	9,2847

Se constatată că suprafaţa specifică a carbonatului de calciu precipitat este mai mare decât cea a carbonatului de calciu natural (calcar) pentru toate cele trei dimensiuni analizate, cu valori care diferă între 17,74% până la 23,7%. Acest lucru se explică prin porozitatea mai ridicată a particulelor de carbonat de calciu tip deşeu decât cea corespunzătoare carbonatului de calciu natural, în special odată cu creşterea granulaţiei solidului.

Pentru sortul de brucit evaluat (d_p < 200 μm), Figura 6 prezintă distribuția granulometrică realizată pe un aparat aparatul Coulter-Counter. Ca și în cazul sorturilor de calcar, materialul este corespunzător cerințelor demonstratorului experimental.



	Diam x(μ m)	Cum Q 3(%)	Diff q3 (%)		Diam x(μ m)	Cum Q 3(%)	Diff q3 (%)		Diam x(μ m)	Cum Q 3(%)	Diff q3 (%)
1	300.000	100.000	0.000	18	9.014	71.070	5.922	35	0.271	6.488	0.006
2	244.106	100.000	0.000	19	7.334	65.149	6.941	36	0.220	6.482	0.013
3	198.626	100.000	0.000	20	5.968	58.208	7.570	37	0.179	6.470	0.037
4	161.620	100.000	0.000	21	4.856	50.638	7.545	38	0.146	6.433	0.076
5	131.508	100.000	0.009	22	3.951	43.093	6.882	39	0.119	6.356	0.128
6	107.006	99.991	0.111	23	3.215	36.211	5.936	40	0.097	6.228	0.192
7	87.070	99.880	0.492	24	2.616	30.275	5.161	41	0.079	6.037	0.266
8	70.847	99.388	1.155	25	2.129	25.114	4.764	42	0.064	5.771	0.351
9	57.648	98.233	1.836	26	1.732	20.350	4.450	43	0.052	5.420	0.445
10	46.907	96.397	2.330	27	1.409	15.900	3.760	44	0.042	4.975	0.550
11	38.168	94.066	2.612	28	1.147	12.140	2.673	45	0.034	4.425	0.664
12	31.057	91.455	2.732	29	0.933	9.467	1.566	46	0.028	3.761	0.773
13	25.270	88.722	2.787	30	0.759	7.901	0.796	47	0.023	2.988	0.824
14	20.562	85.935	2.911	31	0.618	7.105	0.374	48	0.019	2.165	0.796
15	16.731	83.025	3.245	32	0.503	6.731	0.163	49	0.015	1.369	0.711
16	13.614	79.780	3.886	33	0.409	6.569	0.062	50	0.012	0.658	0.497
17	11.078	75.893	4.823	34	0.333	6.506	0.018	51	0.010	0.161	0.161

Figura 6. Distribuția granulometrică a sortului de brucit

Ca și procese industriale mari consumatoare de energie de tip fosil care se vor analiza în cadrul acestui proiect în vederea decarbonizării folosind tehnologia inovativă de tip calcium looping se vor

considera sistemele de generare a energiei electrice în termocentrale operate în condiții sub- și super-critice ale aburului generat și sisteme de producere a cimentului. Pentru ambele sisteme se vor considera ca și capacități de producție instalații relevante din punct de vedere industrial de ex. pentru generea de energie electrică puteri nete instalate de 500 – 1000 MW iar pentru producerea de ciment o capacitate de 1 milion tone / an. Pentru aceste sistemele decarbonizate folosind tehnica de calcium looping, se va considera o eficiență de captare a carbonului de min. 90%.

Pentru generarea de energiei electrică se vor considera diferite variante tehnologice: termocentrale pe combustibili fosili solizi (cărbune, lignit) sau gazoși (gaz natural) folosind cicluri de abur în condiții sub- și super-critice [10-12]. Pentru exemplifcare, Figura 7 prezintă schema conceptuală a unei termocentrale pe bază de combustibili solizi.

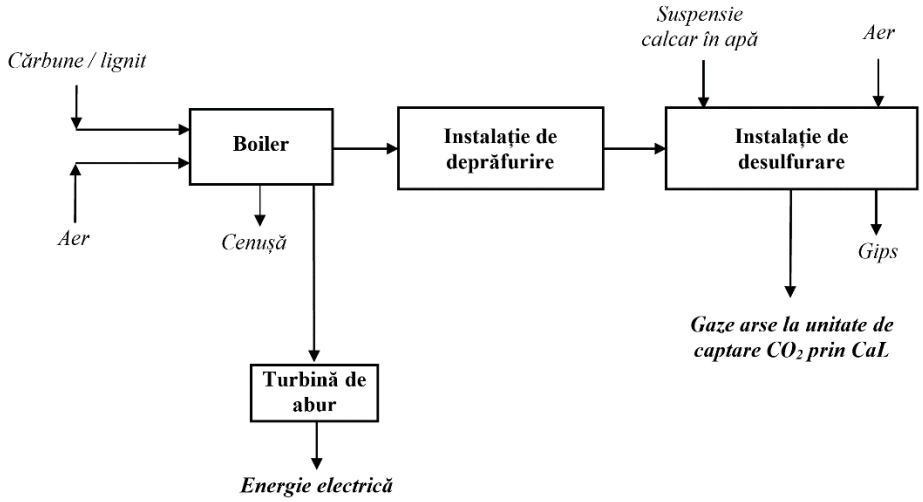


Figura 7. Schema conceptuală a unui sistem de generare a energiei electrice cu captare CO_2

Tabelul 4 prezintă caracteristicile fluxurilor de gaze arse care rezultă din procesele de producere a energiei electrice folosind diferiți combustibili fosili și care vor fi tratate într-o unitate de tip calcium looping pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon.

Tabelul 4. Caracteristicile fluxurilor de gaze arse rezultate din diferite termocentrale

Nr. crt.	Parametru	U.M.	Termocentrală cărbune [10]	Ciclu combinat gaz natural [11]
1.	Putere electrică netă	MW	758,00	910,30
2.	Debit total gaze arse din instalație	t/h	2973,00	2430,00
3.	Presiune	bar	1,05	1,05
4.	Temperatură	°C	85,00	97,05
5.	Compoziție gaze de ardere (procente molare)			
	- CO_2	%	12,40	4,26
	- N_2	%	70,38	74,27
	- O_2	%	4,30	11,80
	- Ar	%	0,72	0,85
	- H_2O	%	12,20	8,82

Gazele de ardere de la termocentrale mai conțin și oxizi de azot și sulf (NO_x și SO_x) precum și particule în suspensie (PM) depinzând de combustibilul folosit și de caracteristicile instalației. De exemplu, pentru o termocentrală clasică pe cărbune [10], gazele de ardere au circa 200 mg NO_x/Nm^3, 210 mg SO_x/Nm^3 și 14 mg PM/Nm^3.

Pentru producerea de ciment, tehnologia actuală de producție a acestuia este prezentată în Figura 8 [13]. Această tehnologie presupune tratamentul termic al materiilor prime pentru obținerea de clincher. În procesul de tratare termică, un combustibil fosil (cărbune, cocs) este utilizat pentru realizarea condițiilor de temperatură dorite. Dioxidul de carbon rezultat din procesul de fabricare a clincherului are două surse majore: combustibilul folosit în cuptorul rotativ și descompunerea materialelor carbonatice din materia primă [14-15]. După fabricarea clincherului acesta este amestecat cu gips și alți aditivi pentru producerea de ciment.

Fluxul de gaze arse care rezultă din instalația de producție a cimentului cu capacitatea de 1 milion de tone / an are caracteristicile prezentate în Tabelul 5 [13]. Acest flux de gaze arse este în prealabil tratat pentru îndepărtarea oxizilor de azot (prin reducere catalitică folosind amoniac) și a celor de sulf (prin desulfurare folosind o suspensie de calcar în apă) după care va fi tratat pentru captarea dioxidului de carbon într-o unitate de decarbonizare bazată pe tehnologia de calcium looping similară cu demonstratorul de laborator prezentat mai sus.

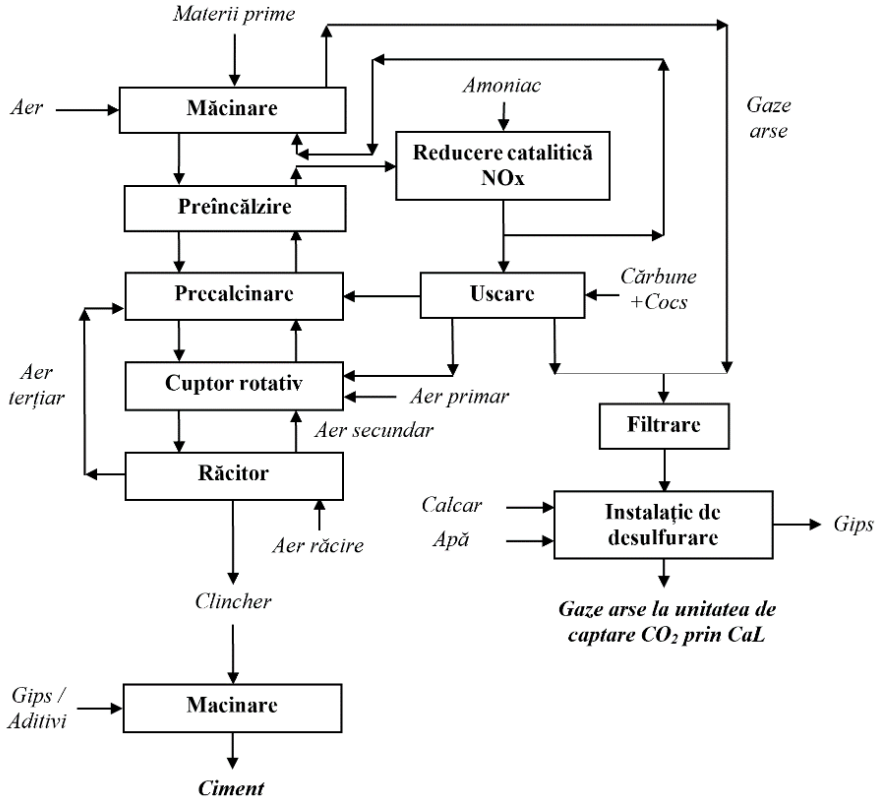


Figura 8. Schema conceptuală a unui sistem de producere a cimentului cu captare CO_2

Tabelul 5. Caracteristicile fluxului de gaze arse din instalația de producere a cimentului

Nr. crt.	Parametru	U.M.	Valoare
1.	Debit total gaze arse din instalație - Condiții umede - Condiții uscate	 kg/s kg/s	 162,40 151,88
2.	Presiune	bar	1,013
3.	Temperatură	°C	50
4.	Compoziție gaze de ardere uscate (procente molare) - CO_2 - N_2 - O_2 - Ar	 % % % %	 20,85 73,93 4,35 0,87

Pentru amblele sisteme industriale prezentate mai sus (eventual și altele în măsura resurselor disponibile de exemplu sisteme chimice și petro-chimice, producerea de fier și oțel etc.), se are în vedere evaluarea performanțelor tehnico-economice și de impact de mediu a integrării procesului de captare post-combustie a dioxidului de carbon prin tehnica de calcium looping. În acest sens, rezultatele experimentale ale demonstratorului vor fi folosite pentru dezvoltarea de modele matematice pentru aceste procese industriale decarbonizate urmând ca bilanțurile de masă și energie rezultate în urma simulărilor să fie folosite pentru calcularea principalilor indicator de performanță de ex. eficiența energetică, consumul energetic pentru captarea CO_2, rate de captare CO_2, emisii specifice, costuri de capital și operare, costul de producție a energiei electrice și cimentului, diferiți indicatori de mediu etc. Pentru aceste sisteme industriale se vor considera ca și cazuri de referință instalațiile fără unitate de captare CO_2 pentru evaluarea elementelor tehnice, economice și de mediu a procesului de decarbonizare.

Activitatea 2 (etapa 2021).

Evaluarea, optimizarea și validarea experimentală a procesului de captare post-combustie a dioxidului de carbon prin tehnica de tip calcium looping pentru validarea acestei tehnologii

Evaluarea experimantală a tehnologiei de tip calcium looping a fost realizată cu ajutorul instalației de laborator prezentată la Activitatea 1 (două reactoare operate în mod de fluidizarte cu transportul fazei solide între ele). S-au realizat compozițiile gazelor de ardere produse din procesele de generare a energiei electrice și de fabricare a cimentului prin amestecarea unui flux de aer realizat de un compresor cu un flux de dioxid de carbon din butelie. S-au verificat cu succes parametrii de operare la ambele reactoare din ciclu de tip calcium looping. Parametrii cei mai importanți sunt prezentați în Tabelul 6.

Tabelul 6. Parametrii de operare instalație experimentală de calcium looping

Nr. crt.	Parametru	U.M.	Valoare
1.	Debite de gaze la intrarea în instalație: - Aer - Dioxid de carbon	 l/min. l/min.	 60 - 100 0 - 25
2.	Concentrație CO_2 la intrare instalație	% vol.	5 - 20
3.	Temperatură reactor de carbonatare	^oC	450 - 550
4.	Temperatură reactor de carbonatare (bază / vârf)	^oC	100 - 400 / 300 - 500
5.	Presiune reactor de carbonatare (bază / vârf)	mbar	5 - 40 / 1 - 10
6.	Cădere presiune loop-seal carbonatare	mbar	2 - 15
7.	Temperatură reactor de calcinare	^oC	800 - 1050
8.	Temperatură reactor de calcinare (bază / vârf)	^oC	300 - 500 / 600 - 800
9.	Presiune reactor de carbonatare (bază / vârf)	mbar	5 - 80 / 1 - 10
10.	Cădere presiune loop-seal calcinare	mbar	2 - 15
11.	Concentrație CO_2 la ieșire instalație	% vol.	0 - 5
12.	Eficiență de captare CO_2	%	60 - 90

Figura 9 prezeintă interfața informatică de monitorizare și control cu calculatorul a instalației experimentale de calcium looping iar Figura 10 exemplifică variațiile temperaturilor de operare ale celor două reactoare (fiecare reactor are trei elemente de încălzire, fiecare cu termocuplul său).

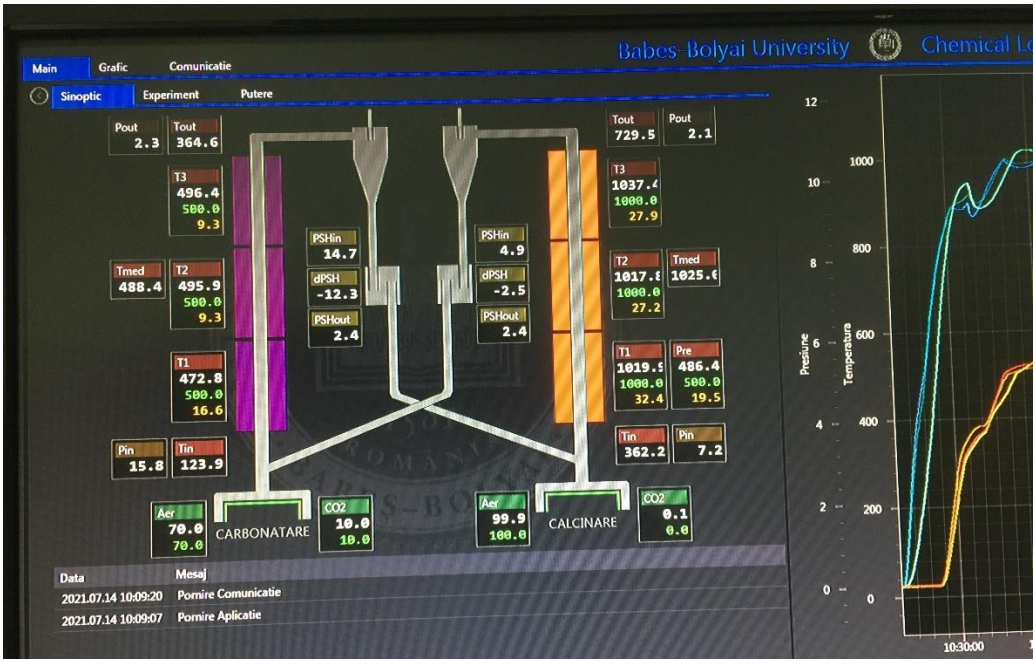


Figura 9. Interfața de monitorizare și control a instalației de calcium looping

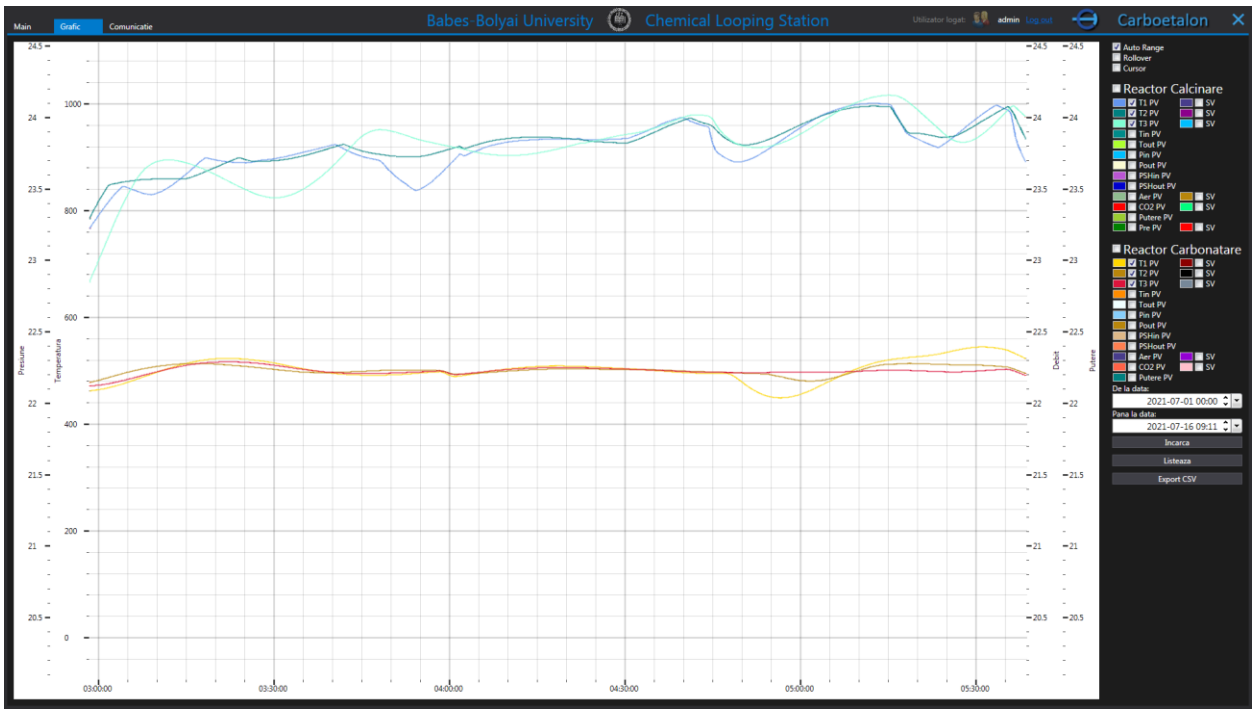


Figura 10. Variația temperaturii reactoarelor din instalația de calcium looping

Rezultatele experimentale au fost folosite pentru validarea modelelor matematice dezvoltate în Activitatea 3 (vezi mai jos).

Activitatea 3 (etapa 2021).

Dezvoltarea și validarea de modelele matematice ale procesului de tip calcium looping folosind datele experimentale obținute în instalația de laborator pentru caracterizarea principalilor indicatori de performanță (rata de captare dioxid de carbon, viteza de dezactivare sorbent, elemente de hidrodinamică etc.)

Pentru evaluarea numerică prin modelare matematică a ciclului de tip calcium looping s-au utilizat două abordări:

- Modelarea matematică folosind ecuații generale de bilanț de proprietate (masă, energie și impuls) implementate în programe software generale de tipul Matlab/Simulink, Comsol. Pentru acest tip de modelare matematică se construiește modelul matematic analitic al procesului / reactorului prin scrierea ecuațiilor diferențiale de bilanț, toate expresiile de dependență a parametrilor modelului și constantele acestuia urmând a fi definite de către utilizator. Ipotezele simplificatoare luate în considerare la descrierea ecuațiilor de blianț de masă și energie sunt: regim ideal de curgere, de tip piston (tip D); vitezele de curgere sunt constante pe toată înălțimea reactoarelor; toți parametrii sunt considerați constanți pe secțiunea radială a reactoarelor; particulele solide sunt perfect sferice, având atât proprietățile macroscopice cât și diametrul constante; sistemul este pseudo-omogen pe elementul dz de volum infinitezimal, atât în calcinator cât și în carbonator. Pentru exemplificare, pentru reactorul de carbonatare ecuațiile de bilanț de proprietate (masă și energie) sunt:

Ecuațiile de bilanț de masă total pentru cele două faze solidă și gazoasă sunt:

$$\frac{dFs}{dt} = -\vartheta_s \frac{dFs}{dz} + \frac{\xi V_s k_{carb} F_G \left(C_{CO_2} - C_{CO_{2,eq}}\right) \vartheta_s}{1000 V_G \rho_G} M_{CO_2} \tag{5}$$

$$\frac{dF_G}{dt} = -\vartheta_G \frac{dF_G}{dz} + \frac{\xi V_s k_{carb} F_G \left(C_{CO_2} - C_{CO_{2,eq}}\right) \vartheta_s}{1000 V_G \rho_G} M_{CO_2} \tag{6}$$

Ecuațiile de bilanț de masă pentru fiecare component chimic din faza solidă sunt:

$CaCO_3$

$$\frac{d(F_s(x_{CaCO3,eq} - x_{CaCO3}))}{dt} = -\vartheta_s \frac{d(F_s(x_{CaCO3,eq} - x_{CaCO3}))}{dz} + \frac{\xi V_s k_{carb} F_G (C_{CO_2} - C_{CO_{2,eq}}) \vartheta_s}{1000 V_G \rho_G \vartheta_G} M_{CaCO_3} \quad (7)$$

CaO

$$\frac{d(F_s(x_{CaO} - x_{CaO,eq}))}{dt} = -\vartheta_s \frac{d\left(F_s\left(x_{CaO} - x_{CaO,eq}\right)\right)}{dz} - \frac{\xi V_s k_{carb} F_G \left(C_{CO_2} - C_{CO_{2,eq}}\right) \vartheta_s}{1000 V_G \rho_G \vartheta_G} M_{CaO} \quad (8)$$

Ecuațiile de bilanț de masă pentru fiecare component chimic din faza gazoasă sunt:

N_2

$$\frac{d(F_G x_{N2})}{dt} = -\vartheta_G \frac{d(F_G x_{N2})}{dz} \quad (9)$$

O_2

$$\frac{d(F_G x_{O2})}{dt} = -\vartheta_G \frac{d(F_G x_{O2})}{dz} \quad (10)$$

CO_2

$$\frac{d(F_G(x_{CO2} - x_{CO2,eq}))}{dt} = -\vartheta_G \frac{d\left(F_G\left(x_{CO2} - x_{CO2,eq}\right)\right)}{dz} - \frac{\xi V_s k_{carb} F_G \left(C_{CO_2} - C_{CO_{2,eq}}\right)}{1000 V_G \rho_G} M_{CO2} \quad (11)$$

Ecuațiile de bilanț de energie pentru cele două faze gazoasă și solidă sunt:

$$\frac{dT_G}{dt} = -\vartheta_G \frac{dT_G}{dz} + \frac{\vartheta_G(-H_{SG} - H_{WG})}{F_G C_{pG}} \quad (12)$$

$$\frac{dT_S}{dt} = -\vartheta_S \frac{dT_S}{dz} + \frac{\vartheta_S\left(H_{SG} - H_{WS} - H_{R_{carb}}\right)}{F_S C_{pS}} \quad (13)$$

unde:

F – debit masic [kg/s]
V – volumul celor 2 faze (solid/gaz) în fiecare element, [m^3]
$C_{CO_{2,eq}}$ – concentrația CO_2 la echilibru, [mol/m^3]
M_{CO2} – masa moleculară CO_2, [kg/kmol]
k_{carb} – constanta cinetică a reacției de carbonatare, [s^{-1}]
ρ_G – densitatea fazei gazoase, [kg/m^3]
ϑ_G – viteza fazei gazoase, [m/s]
x – fracția de masă a componențiilor [kg/kg]
T – temperatura fazei solide / gazoase [K]
C_p – Căldura specifică pentru cele două faze, [kcal/kgK]

Similar, pentru reactorul de calcinare se scriu ecuații de bilanț de masă și energie asemănătoare:

Ecuațiile de bilanț de masă total pentru cele două faze solidă și gazoasă sunt:

$$\frac{dF_s}{dt} = -\vartheta_s \frac{dF_s}{dz} - \frac{F_s V_s}{V_s} x_{CaCO3} k_{calc} \left(1 - \frac{p_{CO2}}{p_{CO2eq}}\right) \frac{1}{M_{CaCO3}} M_{CO2} \quad (14)$$

$$\frac{dF_G}{dt} = -\vartheta_G \frac{dF_G}{dz} - \frac{F_s V_s}{\vartheta_s V_G} x_{CaCO3} k_{calc} \left(1 - \frac{p_{CO2}}{p_{CO2eq}}\right) \frac{1}{M_{CaCO3}} M_{CO2} \vartheta_G \quad (15)$$

Ecuațiile de bilanț de masă pentru fiecare component sunt:

$CaCO_3$

$$\frac{d(F_{CaCO3} x_{CaCO3})}{dt} = -\vartheta_S \frac{d(F_{CaCO3} x_{CaCO3})}{dz} - \frac{F_s V_s}{V_G} x_{CaCO3} k_{calc} \left(1 - \frac{p_{CO2}}{p_{CO2eq}}\right) \quad (16)$$

CaO

$$\frac{d(F_{CaO} x_{CaO})}{dt} = -\vartheta_S \frac{d(F_{CaO} x_{CaO})}{dz} + \frac{F_s V_s}{V_G} x_{CaCO3} k_{calc} \left(1 - \frac{p_{CO2}}{p_{CO2eq}}\right) \frac{1}{M_{CaCO3}} M_{CaO} \quad (17)$$

CO_2

$$\frac{d(F_G x_{CO2})}{dt} = -\vartheta_G \frac{d(F_G x_{CO2})}{dz} + \frac{F_s V_s}{\vartheta_s V_G} x_{CaCO3} k_{calc} \left(1 - \frac{p_{CO2}}{p_{CO2eq}}\right) \frac{1}{M_{CaCO3}} M_{CO2} \vartheta_G \quad (18)$$

Ecuațiile de bilanț de energie (termenii pentru radiația căldurii (H_{WRG} și H_{WRS} luați în considerare între patul fluidizat și perete) sunt:

$$\frac{dT_G}{dt} = -\vartheta_G \frac{dT_G}{dz} + \frac{\vartheta_G(-H_{SG} + H_{WG} + H_{WRG})}{F_G C_{pG}} \quad (19)$$

$$\frac{dT_S}{dt} = -\vartheta_S \frac{dT_S}{dz} + \frac{\vartheta_S(H_{SG} - H_{R_{calc}} + H_{WS} + H_{WRS})}{F_S C_{pS}} \quad (20)$$

unde: p_{CO2eq} – presiunea parțială la echilibru a CO_2
k_{calc} – constanta cinetică în viteza de reacție a descompunerii $CaCO_3$ [s^{-1}]

După simularea reactoarelor de carbonatare și calcinare, rezultatele simulării au fost comparate cu rezultatele experimentale pentru validarea modelului dezvoltat. Figura 11 prezintă această comparație și după cum se poate observa nu există diferențe semificative între datele experimentale și cele simulate.

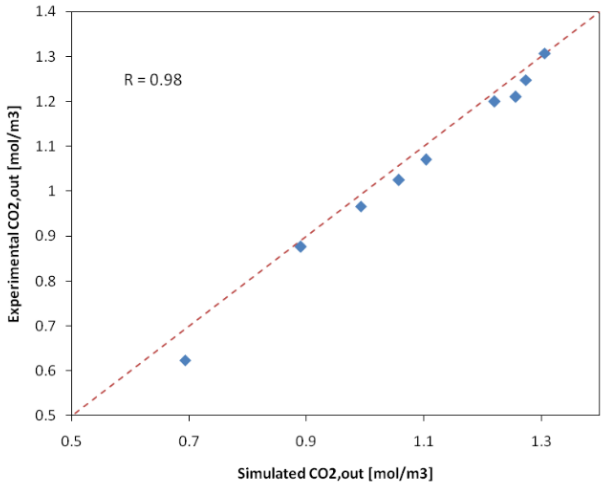


Figura 11. Validarea modelului matematic prin comparare cu date experimentale

- Modelarea matematică a întregului sistem de producere a energiei sau cimentului cu etapa de captare a dioxidului de carbon folosind ciclul de tip calcium looping utilizând programele software de tip "*process flow modeling*" de exemplu ChemCAD, Aspen. Bilanțurile globale ale instalației se pot în continuare folosi pentru calcularea principalilor indicatori tehnico-economici și de impact de mediu ai

procesului studiat. Principalele caracteristici de proiectare ale echipamentelor de proces (de ex. mărimi de intrare, expresii cinetice, principalii indicatori de performanță etc.) trebuie să fie introduse de utilizator.

Pentru exemplificare, Figura 12 prezintă schema conceptuală a ciclului de tip calcium looping folosit pentru captarea post-combustie a acestuia precum și condiționarea (uscare și comprimare) dioxidului de carbon captat din gazele arse de la o termocentrală pe cărbune utilizând pentru simularea programul ChemCAD. Modelul termodinamic de calcul (Soave-Redlich-Kwong - SRK) a fost selectat funcție de compuții chimici prrezenți în proces precum și condițiile de lucru (presiune și temperatură). Pentru etapa de uscare a dioxidului de carbon captat s-a folosit modelul TEG Dehydration ținând cont de faptul că s-a folosit tri-etilen-glicolul pentru procesul de uscare.

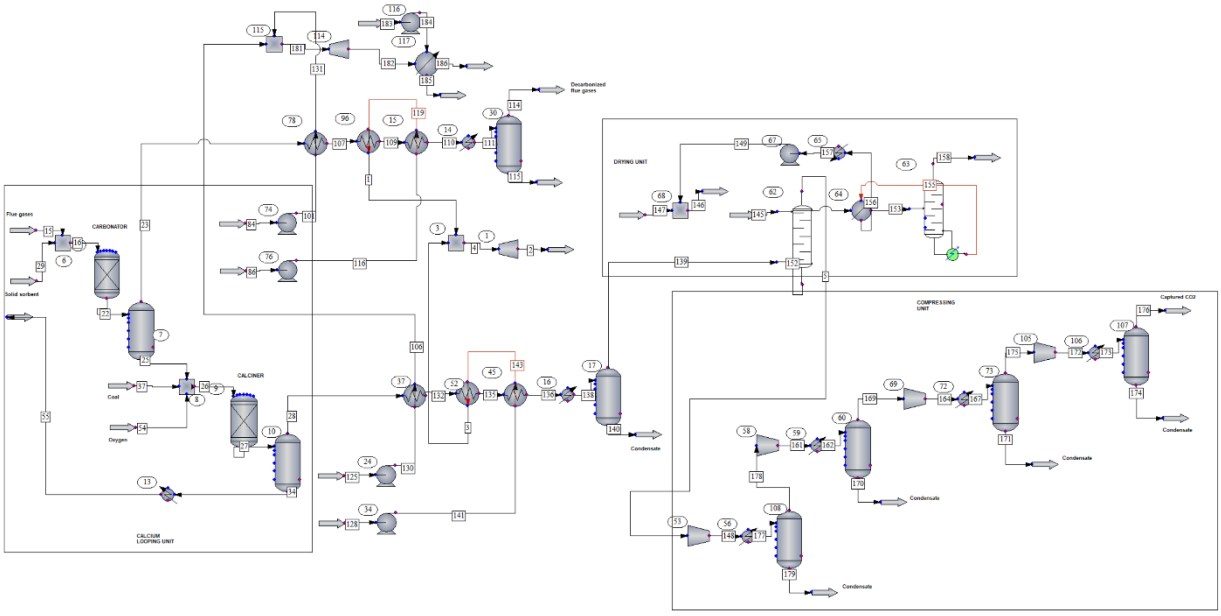


Figura 12. Schema conceptuală a ciclului calcium looping pentru captarea post-combustie a CO_2 (inclusiv uscarea și comprimarea acestuia)

Prezentarea detaliată a datelor de proiectare a aceste instalații este realizată în cadrul articolului: C.C. Cormos, C. Dinca, *Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector*, Energy, 220 (2021) 119734, publicat în cadrul acestui proiect.

Activitatea 4 (etapa 2021).

Evaluarea elementelor de integrare a fluxurilor de masă și energie a procesului CaL pentru decarbonizarea producției de energie electrică și a cimentului, calcularea consumurilor energetice și a penalității energetice de captare a CO_2, analiza diferitelor moduri de stocare / utilizare a CO_2 captat și de utilizare a sorbentului epuizat

Pentru integrarea energetică a procesului de captare CO_2 prin tehnica de CaL s-a utilizat analiza pinch. Această metodă de integrare energetică consideră fluxurile calde și reci din cadrul instalației care schimbă căldură între ele cu reducerea consumului de utilități externe. Unitatea de CaL are două fluxuri importante de căldură (fluxurile gazoase de la cele două reactoare), această căldură fiind utilizată pentru generarea de abur care care apoi este folosit pentru producerea de energie electrică. Pentru ilustrarea elementelor de integrare energetică, Figura 13 prezintă curbele compozite calde și reci pentru o instalație de tip CaL utilizată pentru decarbonizarea unei centrale electrice cu producția de 1000 MW (Figura 13.a - stânga) și pentru o instalație de producere a cimentului cu o capacitate de 1 milion tone/an (Figura 13.b - dreapta). Se poate observa din ambele figuri gradul ridicat de recuperare a energiei prin generarea de abur.

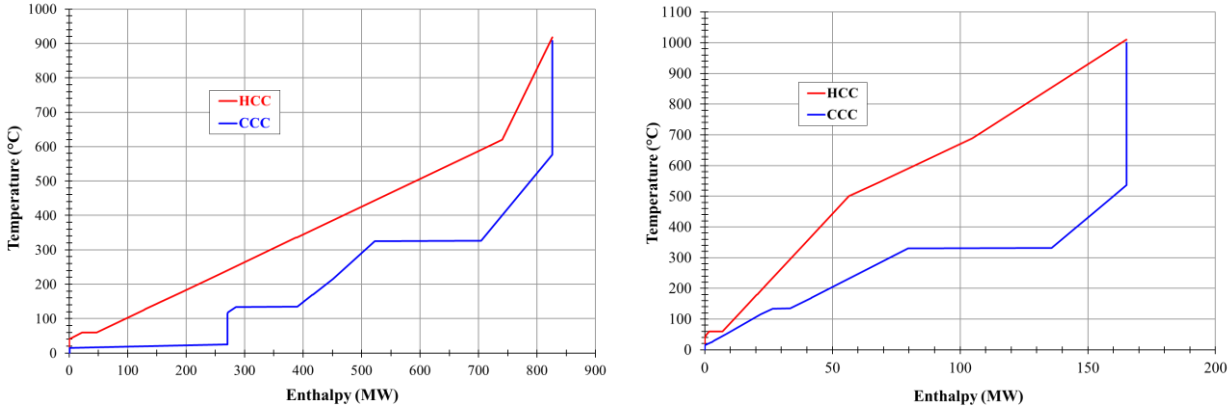


Figura 13 Curbele compozite pentru instalația de calcium looping integrată cu o termocentrală pe cărbune (stânga) și cu o instalația de producere a cimentului (dreapta)

Fluxurile de masă (sorbent solid epuizat estimat experimental la circa 0,2 – 0,5% din debitul total de solid din instalație) rezultate din instalația de captare CO_2 prin tehnica de CaL sunt integrate în ansamblul procesului de producere energie electrică prin utilizare pentru desulfurarea gazelor de ardere iar pentru instalația de producere a cimentului în procesul de producere a clincherului. În acest mod, sorbentul epuizat nu consituie un deșeu de fabricație reducând impactul asupra mediului.

Cu privire la fluxul de dioxid de carbon captat din instalațiile de producere a energiei electrice și a cimentului, acesta trebuie să îndeplinească următoarele specificații de calitate (procente volumetrice): min. 95% CO_2, max. 4% alte gaze necondensabile (azot, argon, hidrogen etc.), max. 1500 ppm CO, max. 300 ppm H_2O și max. 50 ppm H_2S [16]. Fluxul de CO_2 captat prin metoda de calcium looping este uscat (folosind tri-etilen-glicol) și comprimat la 120 bar. Ca și modalități de stocare / utilizare a CO_2 captat, s-au considerat: utilizarea acestuia pentru creșterea gradului de extracție a perolului (Enhanced Oil Recovery - EOR) sau stocarea în aquifere saline. Pentru utilizare s-a considerat conversia chimică a CO_2 în diferiți compuși chimici cu rol de vectori energetici e exemplu gaz metan sintetic (Substitute Natural Gas - SNG), metanol etc. Specficația de calitate a CO_2 captat mentionată mai sus este bazată pe cea mai strictă metodă de stocare / utilizare mai precis pentru tehnica de EOR. Prezentarea detaliată tuturor acestor elemente este realizată în cadrul articolelor publicat în cadrul acestui proiect de exemplu: C.C. Cormos, C. Dinca, *Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector*, Energy, 220 (2021) 119734 și C.C. Cormos, *Techno-economic assessment of calcium and magnesium-based sorbents for post-combustion CO_2 capture applied in fossil-fueled power plants*, Fuel, 298 (2021) 120794.

Pentru calcularea consumurilor energetice și a penalităților de captare CO_2 s-au utilizat următorii indicatori de performanță:

- Eficiența energetică netă și brută a instalațiilor care se calculează ca fiind raportul între energia electrică netă sau brută produsă și energia termică a combustibilului primar folosit în instalație:

$$\eta_{brut} = \frac{W_{brut}}{Q_{Combustibil}} * 100 = \frac{W_{brut}}{F_{Combustibil} * Puterea\ calorica\ inferioara_{Combustibil}} * 100 \quad (21)$$

$$\eta_{net} = \frac{W_{net}}{Q_{Combustibil}} * 100 = \frac{W_{net}}{F_{Combustibil} * Puterea\ calorica\ inferioara_{Combustibil}} * 100 \quad (22)$$

- Penalitatea energetică a captării CO_2 se calculează ca fiind diferența intre eficiența energetică a instalației fără captare și cea a instalației similare cu captare;

- Rata de captare CO_2 care se calculează ca fracția din cantitatea de carbon captată de unitatea de calcium looping și cantitatea de carbon intrată în instalație ca și combustibil primar:

$$\eta_{CO_2} = \frac{F_{\ CO_2\ captat}}{F_{Carbon\ combustibil}} * 100 \quad (23)$$

- Emisiile specifice de CO_2 care se calculează ca fiind cantitatea de CO2 emisă pentru producerea unei unități de produs (în cazurile analizate 1 MWh de energei electrică sau o tonă de ciment):

$$E_{CO_2} = \frac{F_{CO_2\ emis}}{W_{net}} * 100 \quad (24)$$

- Consumul specific de energie primară folosită pentru captarea CO_2 (SPECCA) se calculează ținând cont de eficiențele energetice ale instalației cu și fără captare CO_2 si emisiile specifice corespunzătoare acestor cazuri:

$$SPECCA = \frac{3600*(\frac{1}{\eta_{net\ Cu\ captare}} - \frac{1}{\eta_{net\ Fara\ captare}})}{Emisii\ specifice\ CO_{2\ Fara\ captare} - Emisii\ specifice\ CO_{2\ Cu\ captare}} \quad (25)$$

Pentru exemplificarea acestor indicatori de performanță tehnici și de impact de mediu, Tabelul 7 prezintă situația comparativă a unei termocentrale pe cărbune cu și fără captare CO_2. Pentru mai multe detalii se poate consulta articolele publicate în cadrul acestui proiect: C.C. Cormos, C. Dinca, *Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector*, Energy, 220 (2021) 119734 și C.C. Cormos, *Techno-economic assessment of calcium and magnesium-based sorbents for post-combustion CO_2 capture applied in fossil-fueled power plants*, Fuel, 298 (2021) 120794.

Tabelul 7. Caracteristicile fluxului de gaze arse din instalația de producere a cimentului

Nr. crt.	Parametru	U.M.	Termocentrală fără captare CO_2	Termocentrală cu captare CO_2 prin CaL
1.	Eficiență energetică brută	%	45,83	42,93
2.	Eficiență energetică netă	%	43,33	35,91
3.	Rată de captare CO_2	%	0,00	90,00
4.	Emisii specifice CO_2	kg/MWh	800,27	70,98
5.	SPECCA	MJ/kg	-	2,35

Se poate observa că captarea CO_2 prin tehnica de calcium looping implică o penalitate energetică de circa 7.4 puncte procentuale la o rată de captare de 90%. Emisiile specifice sunt semificativ eduse de la circa 800 kg/MWh la 71 kg/MWh. Consumul specific de energie primară este de circa 2.3 MJ/kg. Pentru comparație metoda de captare CO_2 prin utilizarea proceselor de absorbție gaz-lichid folosind alcanolamine are o penalitate energetică de circa 10 puncte procentuale iar indcatorul SPECCA este de circa 3 MJ/kg. Se poate concluziona că tehnica de tip calcum looping este promițătoare în vederea imbunătățirii eficienței energetice globale a instalațiilor, reducerea penalității energetice a procesului de captare și a consumului de energie primară aferent acesteia.

Activitatea 5 (etapa 2021).

Diseminarea rezultatelor proiectului prin publicare în reviste cotate ISI / indexate în baze de date (min. 1 per etapă) și prezentare la conferințe internaționale cu vizibilitate ridicată (min. 2 per etapă)

După cum este prezentat la începutul acestui raport, în perioada 2020 – 2021 au fost publicate 4 articole în reviste cotate ISI cu factor de impact ridicat (de ex. Energy, Fuel, International Journal of Hydrogen Energy) și au fost prezentate 5 articole la conferințe internaționale cu vizibilitate ridicată și colectiv de recenzie (de ex. 16th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 24th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, 15th International Conference on Chemical and Proces Engineering etc.).

Referințe bibliografice

[1] L.S. Fan, Chemical looping systems for fossil energy conversions, Wiley-AIChE, Hoboken, New Jersey, USA, 2010.
[2] P. Fennell, B. Anthony, Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO_2) capture, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2015.
[3] I. Martinez, G. Grasa, J. Parkkinen, T. Tynjälä, T. Hyppänen, R. Murillo, M.C. Romano, Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO_2 capture applications, International Journal of Greenhouse Gas Control, 50 (2016) 271-304.
[4] A.M. Cormos, C. Dinca, L. Petrescu, D.A. Chisalita, S. Szima, C.C. Cormos, Carbon capture and utilisation technologies applied to energy conversion systems and other energy-intensive industrial applications, Fuel, 211 (2018) 883-890.
[5] M. Hornberger, J. Moreno, M. Schmid, G. Scheffknecht, Experimental investigation of the calcination reactor in a tail-end calcium looping configuration for CO_2 capture from cement plants, Fuel, 284 (2021) 118927.
[6] E. De Lena, M. Spinelli, M. Gattia, R. Scaccabarozzia, S. Campanari, S. Consonnia, G. Cinti, M.C. Romano, Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO_2 emission cement plants, International Journal of Greenhouse Gas Control, 82 (2019) 244-260.
[7] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO_2 capture, Applied Energy, 180 (2016) 722-742.
[8] S.A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta, CaO-based CO_2 sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, Journal of CO_2 Utilization, 23 (2018) 179-199.
[9] A. Perejón, L.M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, A. Martínez, J.M. Valverde, The Calcium-Looping technology for CO_2 capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior, Applied Energy, 162 (2016) 787-807.
[10] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), Improvements in power generation with post-combustion capture of CO_2, Report PH4/33, 2004.
[11] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), CO_2 capture at gas fired power plants, Report 2012/8, 2012.
[12] National Energy Technology Laboratory (NETL), Cost and performance baseline for fossil energy plants Volume 1: Bituminous coal and natural gas to electricity, Report NETL-PUB-22638, 2019.
[13] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), CO_2 capture in the cement industry, Report 2008/3, 2008.
[14] A.M. Cormos, C.C. Cormos, Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO_2 capture: Techno-economicand environmental assessment of a CCS project in Romania, Chemical Engineering Research and Design, 123 (2017) 230-239.
[15] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), Deployment of CCS in the cement industry, Report 2013/19, 2013.
[16] E. de Visser, C. Hendriks, M. Barrio, M.J. Mølnvik, G. de Koeijer, S. Liljemark, Y. Le Gallo, Dynamis CO_2 quality recommendations. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, (2008), 478-484.

Director de proiect
Prof. dr. ing. Călin-Cristian Cormoș