

## RAPORT ȘTIINȚIFIC SINTETIC

pentru implementarea întregului proiect în perioada Octombrie 2011 – Octombrie 2016

**PROIECTE DE CERCETARE EXPLORATORIE, COD PROIECT: PN-II-ID-PCE-2011-3-0028**

### **METODE INOVATIVE DE CAPTARE A DIOXIDULUI DE CARBON PRIN CHEMICAL LOOPING APLICATE SISTEMELOR DE POLI-GENERARE VECTORI ENERGETICI DECARBONIZATI**

Pe întreaga perioadă de derulare a proiectul de cercetare cu titlu de mai sus au fost prevăzute a se desfășura 12 obiective științifice. *Aceste obiective și activitățile aferente acestora au fost realizate în proporție de 100%*. Rezultatele cercetării pe perioada derulării întregului proiect de cercetare au făcut obiectul a 39 articole științifice, 25 în reviste cotate ISI și 14 articole trimise la conferințe internaționale cu colective de recenzie precum și a unei cărți după cum urmează:

1. C.C. Cormos, *Evaluation of syngas-based chemical looping applications for hydrogen and power co-generation with CCS*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012, 13371-13386;
2. C.C. Cormos, *Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS)*, Energy, 42, 2012, 434-445;
3. C.C. Cormos, *Hydrogen and power co-generation based on coal and biomass/solid wastes co-gasification with carbon capture and storage*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012, 5637-5648;
4. A. Padurean, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 7, 2012, 1-11;
5. J. Gaspar, A.M. Cormos, *Dynamic modeling and absorption capacity assessment of CO<sub>2</sub> capture process*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 8, 2012, 45-55;
6. C.I. Anghel, A.M. Cormos, *Surrogate-based analysis with application to prediction and optimisation problems*, Revista de Chimie, 63, 2012, 1278-1285;
7. M. Muresan, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Hydrogen production through co-gasification of coal and biomass with carbon dioxide capture*, Studia Chemia, 1, 2012, 167-174;
8. C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Integrated assessment of carbon capture and storage technologies in coal-based power generation using CAPE tools*, Computer Aided Chemical Engineering, 30, 2012, 56-60;
9. M. Muresan, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Multiproduct, multiechelon supply chain analysis under demand uncertainty and machine failure risk*, Computer Aided Chemical Engineering, 30, 2012, 462-466;
10. A.M. Cormos, J. Gaspar, P.S. Agachi, *Evaluation of CO<sub>2</sub> capture process and operational challenges by dynamic simulation*, Computer Aided Chemical Engineering, 30, 2012, 187-191.
11. A. Padurean, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Techno-economical evaluation of post- and pre-combustion carbon dioxide capture methods applied for an IGCC plant for power generation*, Environmental Engineering and Management Journal, 12, 2013, 2191-2202;
12. R. Both, A.M. Cormos, P.S. Agachi, C. Festila, *Dynamic modeling and validation of 2-ethylhexenal hydrogenation process*, Computers & Chemical Engineering, 52, 2013, 100-111;
13. I.M. Bodea, C.C. Cormos, *Applications of chemical looping combustion to energy conversion processes*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia, LVIII, 4, 2013, 7-22;
14. C.C. Cormos, A.M. Cormos, S. Agachi, *Evaluation of chemical looping systems as carbon capture option to be applied to gasification processes*, 23-rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE23, Lappeenranta, Finlanda, 2013, publicat în Computer Aided Chemical Engineering, Volume 32, 2013, 199-204;
15. M. Muresan, R. Rauch, H. Hofbauer, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *High purity hydrogen from biomass gasification in dual fluidised bed system: Aspen Plus process simulation*, 13-th International Conference on Polygeneration Strategies, Viena, Austria, 2013;

16. A.M. Cormos, R.H. Misca, P.S. Agachi, *Evaluation of dynamic behaviour for post-combustion CO<sub>2</sub> capture process*, 6-th Clean Coal Technologies Conference - CCT2013, Salonic, Greece, 2013;
17. C.C. Cormos, *Ingineria Reactiilor Chimice, Aplicatii practice pentru studiul reactoarelor omogene si eterogene gaz-lichid*, Cluj University Press, 2014;
18. C.C. Cormos, *Techno-economic and environmental evaluations of large scale gasification-based CCS project in Romania*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 13-27;
19. M. Muresan, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Comparative life cycle analysis for gasification-based hydrogen production systems*, Journal of Renewable and Sustainable Energy, Volume 6, Issue 1, 2014, Article number 013131;
20. C.C. Cormos, *Hydrogen and power co-generation based on syngas and solid fuel direct chemical looping systems*, 12-th European Gasification Conference, Rotterdam, The Netherlands, 2014;
21. A. Padurean, A.M. Cormos, *Economic implications of carbon capture options for power generation based on gasification*, Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, LIX, 2, 2014, 113-128;
22. C.C. Cormos, *Techno-economic and environmental evaluations of large scale gasification based CCS project in Romania*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 13-27;
23. A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Investigation of hydrogen and power co-generation based on direct coal chemical looping systems*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 2067-2077;
24. A.M. Cormos, A. Simon, *Dynamic modeling and validation of post-combustion calcium looping process*, 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Budapest, Hungary, 2014, publicat în Computer-Aided Chemical Engineering, 33, 2014, 1645-1650;
25. C.C. Cormos, *Economic implications of pre- and post-combustion calcium looping configurations applied to gasification power plants*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 10507-10516;
26. M. Muresan, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Biomass gasification-based hydrogen production supply chain analysis under demand variability*, Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, LIX, 3, 2014, 29-42;
27. A.M. Cormos, I.M. Daraban, *Dynamic modeling and validation of amine-based CO<sub>2</sub> capture plant*, Applied Thermal Engineering, 74, 2015, 202-209;
28. C.C. Cormos, *Assessment of energy vectors poly-generation concepts based on solid fuel direct chemical looping systems*, Clean Coal Technologies Conference, Krakow, Poland, 17 - 21 Mai 2015;
29. C.C. Cormos, A.M. Cormos, P.S. Agachi, *Evaluation of energy integration aspects for advanced chemical looping systems applied for energy vectors poly-generation*, 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE25, Copenhagen, Denmark, 31 Mai - 4 Iunie 2015, publicat în Computer-Aided Chemical Engineering, 37, 2015, 2237-2242;
30. A.M. Cormos, A. Simon, *Assessment of CO<sub>2</sub> capture by calcium looping (CaL) process in a flexible power plant operation scenario*, Applied Thermal Engineering, 80, 2015, 319-327;
31. C.C. Cormos, *Assessment of chemical absorption / adsorption for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from Natural Gas Combined Cycle (NGCC) power plants*, Applied Thermal Engineering, 82, 2015, 120-128;
32. C.C. Cormos, *Biomass direct chemical looping for hydrogen and power co-production: Process configuration, simulation, thermal integration and techno-economic assessment*, Fuel Processing Technology, 137, 2015, 16-23;
33. C.C. Cormos, A.M. Cormos, *Assessment of CO<sub>2</sub> capture by calcium looping from Natural Gas Combined Cycle (NGCC) power plants*, 18th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 2015, Kuching Malaysia, 23 - 27 August 2015, publicat în Chemical Engineering Transactions, 45, 2015, 277-282;
34. C.C. Cormos, *Oxy-combustion of coal, lignite and biomass: A techno-economic analysis for a large scale Carbon Capture and Storage (CCS) project in Romania*, Fuel, 169, 2016, 50-57;

35. C.C. Cormos, *Evaluation of reactive absorption and adsorption systems for post-combustion CO<sub>2</sub> capture applied to iron and steel industry*, Applied Thermal Engineering, 105, 2016, 56-64;
36. A.M. Cormos, D.A. Chisalita, *Contribution to the modeling and simulation of the iron-based chemical looping combustion process*, Energy Technology, 4, 2016, 1-10;
37. L. Petrescu, D. Bonalumi, G. Valenti, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Life cycle assessment for supercritical pulverized coal power plants with post-combustion carbon capture and storage*, Journal of Cleaner Production, 2016, trimis spre publicare;
38. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Agachi, *Process design and integration of various carbon capture approaches into the energy sector and other energy-intensive industrial applications*, 26-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE26, Portoroz, Slovenia, 12-15 Iunie 2016, publicat în Computer-Aided Chemical Engineering, 38, 2016, 265-270;
39. A.M. Cormos, D.A. Chisalita, *Assessment of chemical looping combustion process by dynamic simulation*, 26-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE26, Portoroz, Slovenia, 12-15 Iunie 2016, publicat în Computer-Aided Chemical Engineering, 38, 2016, 271-276;
40. C.C. Cormos, A.M. Cormos, *Innovative energy conversion systems by chemical looping: Conceptual design, modeling and simulation, thermal integration and performance evaluation*, 12th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics - HEFAT2016, Malaga, Spania, 11-13 Iulie 2016.

În plus, față de aceste rezultate diseminate sub formă de articole științifice și cărți, au fost derulate și finalizate cu succes de către membrii echipei de cercetare două teze de doctorat și o lucrare de master pe tema proiectului după cum urmează:

- Anamaria Pădurean, teză de doctorat cu titlul: "*Contributions to innovative carbon dioxide capture technologies applied to energy conversion systems*", 2012;
- Mirela Maria Mureșan (Bădăluță), teză de doctorat cu titlul: "*Hydrogen production through gasification: From raw materials to end users*", 2013;
- Iulia Maria Bodea, lucrare de dizertație (master) cu titlul: "*Applications of chemical looping combustion to energy conversion processes*", 2013.

Aceste teze au contribuit la dezvoltarea unor specialiști în domeniul metodelor inovative de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energiei. În plus, experiența acumulată în cadrul colectivului de cercetare privitor la sistemele de tip chemical looping a CO<sub>2</sub> au dus la câștigarea mai multor proiecte internaționale pe tematica sistemelor de conversie a energiei cu captare CO<sub>2</sub> de ex.:

- Proiect de cercetare bilateral România - Elveția cu titlul: "*Advanced chemical looping cycles for the poly-generation of decarbonised energy vectors: Material synthesis and characterisation, process modelling and life cycle analysis*", derulat între Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, principal investigator: conf. dr. ing. Călin-Cristian Cormos și ETH Zürich (Swiss federal Institute of Technology Zurich), principal investigator: dr. Christoph Müller având o durată de 3 ani (2013-2015);
- Proiect de cercetare de tip Orizont 2020 cu titlul: "*SEWGS - Technology platform for cost effective CO<sub>2</sub> reduction in the iron & steel industry*" care are ca obiectiv dezvoltarea de metode inovative și eficiente pentru captarea CO<sub>2</sub> din sectorul metalurgic, durata proiectului: 2015 - 2019;
- Proiect de cercetare de tip Orizont 2020 cu titlul: "*FReSMe - From residual steel gases to methanol*" care are ca obiectiv dezvoltarea de metode inovative și eficiente pentru captarea CO<sub>2</sub> din sectorul metalurgic și utilizarea acestuia pentru sinteza de metanol, durata proiectului: 2016 - 2020.

Prezentarea sintetică a obiectivelor și rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect este realizată mai jos cu focalizarea pe ultimii ani de derulare a proiectului (mai multe detalii se pot obține din articolele publicate în cadrul proiectului).

Pentru anul 2011 s-au derulat în totalitate cu succes toate cele 2 obiective planificate:  
Obiectivul 1.

**Stabilirea principalelor caracteristici tehnice ale instalației de poli-generare vectori energetici (cu accent pe sistemele de co-generare hidrogen și electricitate) cu captare dioxid de carbon prin chemical looping: tipuri de vectori energetici decarbonizați (hidrogen, electricitate, abur), capacitatea de producție a acestora (400 – 500 MW net energie electrică și o producție variabilă de hidrogen între 0 și 200 MW hidrogen), flexibilitatea în operare a instalației (capacitate**

**de a varia fluxul de hidrogen între 0 și 100%), gradul de captare a dioxidului de carbon (rata de captare de min. 90 % din carbonul conținut în materia primă)**

În cadrul acestui obiectiv, activitățile desfășurate au presupus definirea principalelor caracteristici tehnice de proiectare (de ex. combustibili folosiți, puterea electrică generată, rata de captare a dioxidului de carbon, aspectele de flexibilitate a instalației, indicatori economici și de impact de mediu etc.) ale instalației de poli-generare vectori energetici cu captare și stocare de dioxid de carbon prin metodele de chemical și calcium looping și de asemenea prezentarea metodelor și tehnicilor folosite (de ex. pachetele de modelare matematică: ChemCAD, Aspen, Matlab/Simulink, Thermoflex, instrumentele de analiză a impactului de mediu prin Life Cycle Assessment - LCA: programul software GaBi etc.) pentru evaluarea tehnico-economică și de impact asupra mediului a schemelor analizate.

Obiectivul 2.

**Caracterizarea materiilor prime (gaz metan, cărbune, diferite sorturi de biomasă și /sau deșeuri solide cu valoare energetică) care se vor utiliza în cadrul proiectului pentru poli-generarea de vectori energetici cu captare dioxid de carbon prin metode de chemical looping**

În cadrul acestui obiectiv s-au caracterizat din punct de vedere fizico-chimic și energetic materiile prime (atât fosile – cărbune și gaz metan cât și regenerabile – diverse sorturi de biomasă sau deșeuri menajere și industriale) ce urmează a se utiliza în instalațiile de poli-generare vectori energetici cu captarea și stocarea dioxidului de carbon pe baza procesului de chemical looping. S-a pus accent și pe utilizarea diferitelor amestecuri de combustibili solizi (atât fosili cât și regenerabili) pentru creșterea eficienței procesului de gazeificare. În acest sens s-a utilizat un model matematic de calcul a relației viscozitate cenușă – temperatură pe baza compoziției chimice a acesteia. Folosind acest model s-au realizat curbele de variație a vâscozității cenușii cu temperatura pentru combustibili solizi ce s-au analizat în cadrul proiectului, curbe prezentate în Figura 1.

Aceste dependențe ale vâscozității cenușii de temperatură s-au folosit în faza de modelarea matematică pentru selectarea temperaturii optime de operare a reactoarelor de gazeificare sau combustie, temperatură care depin o serie de factori importanți ai procesului (consumul de oxigen / aer, eficiența procesului de conversie a energiei, potențialul de producție al hidrogenului etc.).

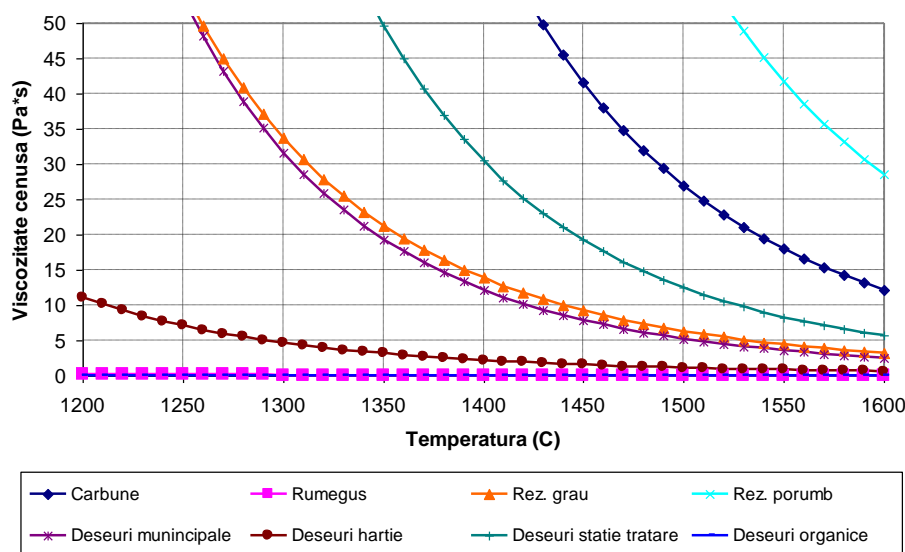


Figura 1. Dependența de temperatură a vâscozității cenușii pentru combustibili analizați

Pentru anul 2012 s-au derulat în totalitate cu succes toate cele 4 obiective planificate:

Obiectivul 3.

**Sistematizarea celor mai eficiente metode de producere a gazului de sinteza compatibile cu sistemele de chemical looping de captare a dioxidului de carbon**

În acest sens s-au caracterizat în detaliu printr-o analiză multicriterială considerând principalii indicatori de performanță cele mai eficiente metode de producere a gazului de sinteză bazat pe oxidarea parțială a combustibililor gazoși (diferite metode de reformare catalitică a gazului metan cu schimb termic sau în regim autoterm) și solizi (gazeificarea cărbunilor în amestec cu biomasă / deșeuri). Pentru exemplificare în cazul procesului de gazeificare, s-au selectat cele mai eficiente reactoare de gazeificare (cele în co-curent) care au fost analizate în detaliu prin modelare matematică în cadrul proiectului.

Obiectivul 4.

**Evaluarea metodelor de pre-tratare a gazului de sinteza in vederea utilizarii acestuia in sistemele de chemical looping**

Acest obiectiv a vizat sistematizarea și caracterizarea proceselor de purificare și condiționare (de ex. desulfurare, îndepărtare cenușă) a gazului de sinteză înainte de etapa de captarea a carbonului pentru a evita degradarea agentului chimic (purtătorul de oxigen, sorbent) folosit în instalația de chemical looping.

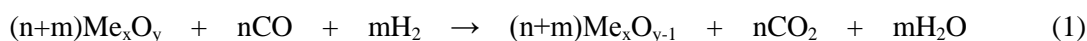
Obiectivul 5.

**Caracterizarea sistemelor de chemical looping bazate pe utilizarea gazului de sinteza pentru captarea dioxidului de carbon (purtatori de oxigen, condiții de proces, rapoarte de conversie, integrare)**

În cadrul acestui obiectiv au fost sistematizate și analizate metodele de captare a dioxidului de carbon cu ajutorul tehnicii de chemical looping ce presupune utilizarea unui agent chimic redox (cel mai adesea oxizi metalici de fier, nichel, mangan, cupru etc.) care într-un reactor (numit reactor de combustibil) oxidează speciile combustibile (hidrogenul și monoxidul de carbon în cazul gazului de sinteză și hidrocarburile în cazul gazului natural) iar într-un reactor separat forma redusă a agentului chimic este oxidată înapoi cu oxigen sau abur. S-au avut în vedere caracterizarea termodinamică și din punct de vedere a parametrilor de operare a reactoarelor (presiune, temperatură, rapoarte molare, conversie etc.).

Sistemele de chemical looping presupune utilizarea unui transportor de oxigen care oxidează speciile combustibile iar într-un reactor separat forma redusă a transportorului de oxigen este oxidată înapoi cu oxigen (din aer) și / sau abur. Dacă se folosește oxigenul din aer, sistemul va genera doar energie electrică. Dacă se folosește abur se obține hidrogen care poate fi folosit la generarea de energie electrică (de ex. într-o turbină de gaz) sau poate fi exportat ca atare. Reacțiile chimice care au loc într-un proces de chemical looping in cele doua reactoare se pot scrie in forma schematică ca mai jos:

- Reactor de oxidare a gazului de sinteză (Fuel-Reactor):



- Reactor de abor (Steam-Reactor):



Dacă acopul este de a se obține doar electricitate, se folosește oxidarea cu aer conform reacției:



Multe sisteme redox bazate pe oxizi metalici se pot folosi în cadrul conversiilor de tip chemical looping. Tabelul 1 prezintă principalele sisteme împreună cu conversiile atinse și schimbul maxim de masă (transport de oxigen).

Tabelul 1. *Sisteme de chemical looping (purtători de oxigen) și capacitatea de transport a oxigenului*

Formă oxidată	Formă redusă	Conversie (%)	Schimbare masă (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	100.00	30.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	33.33	10.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11.11	3.34
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe	88.89	26.72
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO	66.67	20.04
NiO	Ni	100.00	21.42
CuO	Cu	100.00	20.11
CuO	Cu <sub>2</sub> O	50.00	10.06
Cu <sub>2</sub> O	Cu	50.00	10.00
MnO <sub>2</sub>	Mn	100.00	36.81
MnO <sub>2</sub>	MnO	50.00	18.40
MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.00	9.20

Particularizând pentru sistemul de chemical looping bazat pe oxizi de fier, avem reacțiile ce au loc în reactorul de combustibil (fuel reactor):



În reactorul de abur (steam reactor) având loc reacția:



În cazul în care se urmărește doar obținerea de electricitate, reactorul cu abur se poate înlocui cu un reactor cu aer (air reactor) în care are loc reacția (7). Și pentru situațiile de generare de hidrogen, reactorul cu aer se folosește pentru a menține bilanțul energetic al procesului.



Schema conceptuală a unității de chemical looping ce folosește gaz de sinteză este prezentată în Figura 2. Cu linii punctate sunt figurate fluxurile de abur ce se integrează cu restul instalației de generare energie electrică (turbina de abur).

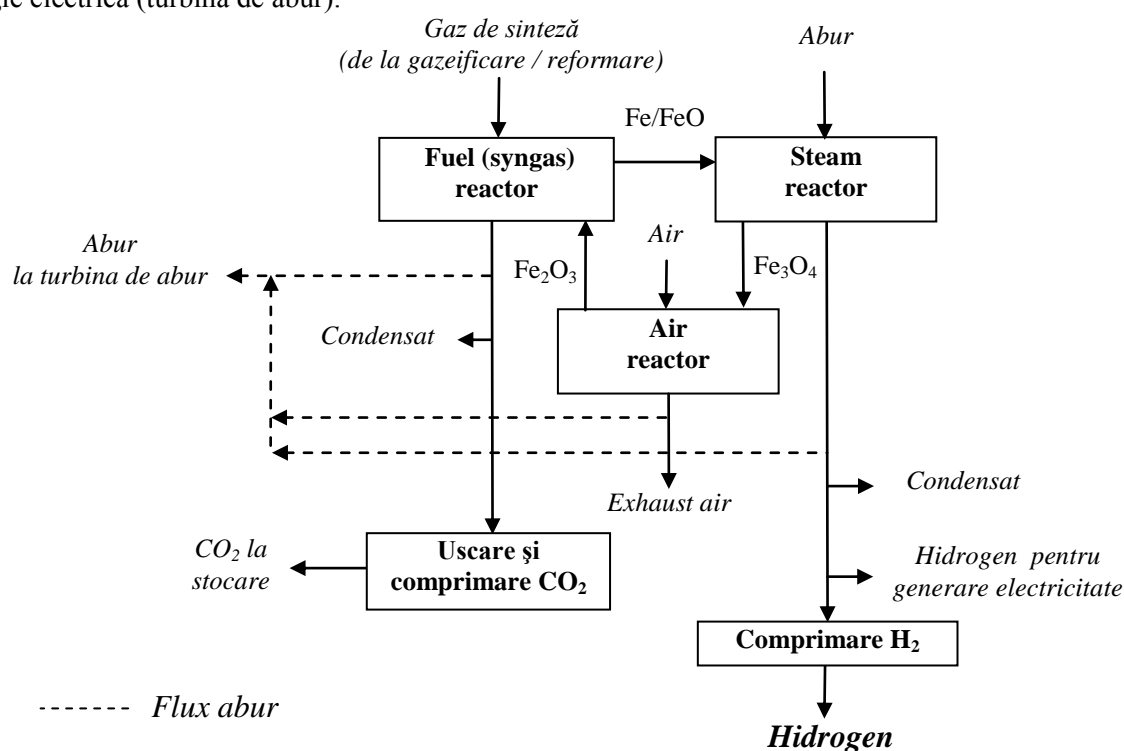


Figura 2. Schema instalației de chemical looping pentru gaz de sinteză

Integrarea energetică a unității de chemical looping în ansamblul procesului de conversie a energiei este foarte importantă pentru optimizarea eficienței energetice a procesului. Din acest motiv, în cadrul proiectului studiile de integrare energetică au ocupat un rol central. De asemenea, un rol important în managementul energetic al proceselor de chemical looping îl joacă etapa de oxidare totală cu oxigen a formei reduse a transportorului de oxigen. Pentru a avea o imagine a căldurilor de reacție, Tabelul 2 prezintă căldurile de reacție și creșterea de temperatură adiabată a acestui proces.

Tabelul 2. Căldurile de reacție și creșterea de temperatură adiabată

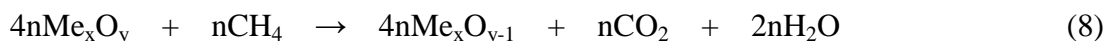
Reacția	$\Delta H$ (kJ la 1000K)	Temperatura adiabată (°C)
$2Cu + O_2 = 2CuO$	-295,89	1442
$2Ni + O_2 = 2NiO$	-468,45	2072
$2Co + O_2 = 2CoO$	-466,86	2001
$2Cd + O_2 = 2CdO$	520,09	2267
$1.333Fe + O_2 = 0.667Fe_2O_3$	539,14	1999
$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$	553,56	1357
$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$	478,81	852

Obiectivul 6.

### Caracterizarea sistemelor de chemical looping bazate pe utilizarea directă a combustibililor gazoși sau solizi (chemical looping combustion – CLC)

Acest obiectiv a vizat caracterizarea din punct de vedere tehnologic a sistemelor de conversie directă a combustibililor gazoși sau solizi cu ajutorul chemical looping combustion (combustie în ciclu chimic) sub următoarele caracteristici: purtători de oxigen folosiți, schemele conceptuale ale instalațiilor, parametrii de operare: presiune, temperatură, rapoarte molare folosite etc.

Pentru conversia directă a combustibililor gazoși sau solizi cu ajutorul chemical looping combustion (combustie în ciclu chimic) se folosesc tot purtători de oxigen (diverși oxizi metalici). Reacția care are loc în cazul gazului metan în reactorul de combustibil (Fuel reactor) este:



Aspectele menționate deja cu privire la purtătorii de oxigen în cadrul obiectivului 5 sunt valabile și pentru combustia directă chemical looping a combustibililor gazoși și solizi. În plus, pentru sistemele ce procesează combustibil solid (cărbune) o complicație suplimentară este indusă de amestecarea purtătorului de oxigen cu cenușa rezultată în cadrul procesului. Acest lucru face necesară purjarea unei părți din purtătorul de oxigen (acest lucru favorizează purtătorii de oxigen care pot fi reciclați în cadrul diverselor procese industriale din domeniul metalurgic sau al materialelor de construcții).

Un sistem particular de chemical looping evaluat în cadrul proiectului este bazat pe utilizarea sistemului pe bază de compuși de calciu ( $\text{CaO} / \text{CaCO}_3$ ) și pe bază de dolomită (carbonat de calciu și magneziu) pentru conversia directă a cărbunelui. În acest sistem, cărbunele este fluidizat cu abur și contactat cu oxid de calciu la temperaturi cuprinse între 800 și 850°C când au loc următoarele reacții:



Faza gazoasă obținută având un conținut ridicat în hidrogen este procesată în vederea scopurilor urmărite (generare de hidrogen, electricitate etc.) iar faza solidă este regenerată la 900 – 1000°C conform reacției:



Întrucât reacția (12) este puternic endotermă, este necesară utilizarea unei surse de energie (de obicei un flux suplimentar de cărbune ars în atmosferă de oxigen). Acest lucru face ca aspectele de integrare energetică a diverselor fluxuri din cadrul instalației să fie un aspect cheie în reducerea penalităților energetice ale captării  $\text{CO}_2$ . În consecință, aspectelor de integrare energetică li s-au acordat o atenție specială. Schema conceptuală a unui astfel de proces este prezentată în Figura 3.

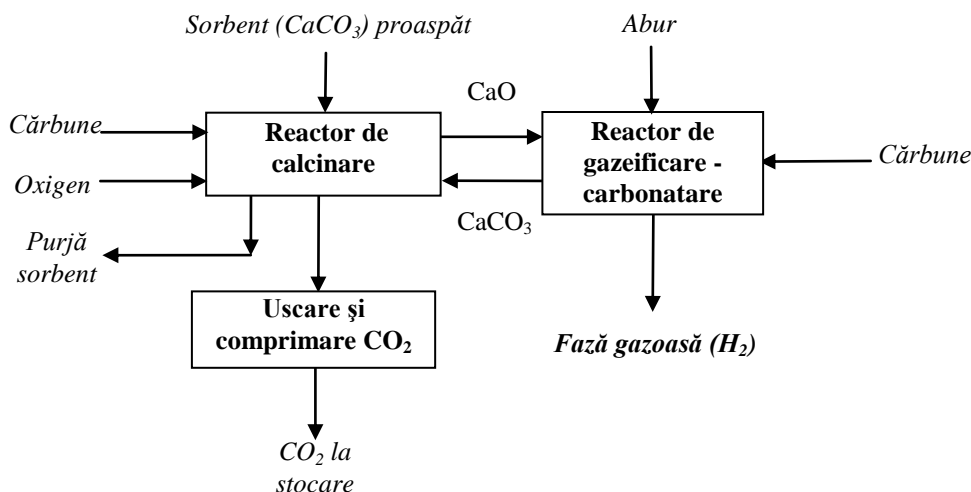


Figura 3. Schema instalației de captare in-situ a carbonului pe baza sistemului  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$

Pentru anul 2013 s-au derulat în totalitate cu succes cele 2 obiective planificate:  
 Obiectivul 7.

**Caracterizarea sistemelor de captare CO<sub>2</sub> prin chemical looping pe baza ciclului carbonatate - decarbonatate (CaO/CaCO<sub>3</sub>)**

Acest obiectiv a vizat caracterizarea din punct de vedere tehnologic a sistemelor de captare a CO<sub>2</sub> folosind ciclul bazat pe adsorbenți pe bază de calciu. S-a urmarit aspecte de proiectare conceptuală a instalațiilor, integrarea fluxurilor de masă și energie, optimizarea parametrilor de operare, posibilitatea de utilizare a materialelor naturale (de ex. calcar) vs. materiale sintetice, evaluarea performanțelor tehnice și de cost a celor două tipuri de materiale folosite pentru captarea CO<sub>2</sub> etc.

Captarea dioxidului de carbon folosind ciclul carbonatate - decarbonatate folosind un adsorbent pe bază de calciu se bazează pe următoarele procese desfășurate în două reactoare diferite:

- Reactorul de carbonatate în care gazele de ardere ce conțin CO<sub>2</sub> sunt contactate cu oxid de calciu. Reactorul este operat în strat fluidizat cu transport al gazei gazoase la temperaturi cuprinse între 500 și 650°C și presiune apropiată de cea atmosferică când are loc reacția:



- Reactorul de calcinare în care carbonatul de calciu este descopos conform reacției chimice:



Procesul de calcinare se conduce la 800 - 950°C la presiune atmosferică. Reacția de calcinare fiind endotermă este necesară folosirea unui combustibil gazos sau solid care este ars prin introducerea de oxigen. Nu se folosește aerul pentru că azotul diluează fluxul de CO<sub>2</sub> captat. Din cauza procesului de carbonatate și calcinare repetată precum și dacă temperatura din reactorul de calcinare depășește 1050°C (apar procese de sinterizare) solidul suferă o reducere a granulației care implică și o scădere a capacității de absorbție. Acest lucru face necesar ca permanent o parte din solid (max. 1 - 3 %) să fie extras și înlocuit cu material proaspăt. Materialul uzat se poate folosi de exemplu în fabricile de ciment.

Figurile 4 și 5 prezintă configurațiile instalațiilor de generare energie electrică cu captare CO<sub>2</sub> pe baza ciclului de carbonatate - calcinare aplicat procesului de gazeificare (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC cu captare post-combustie – Figura 4 sau pre-combustie – Figura 5).

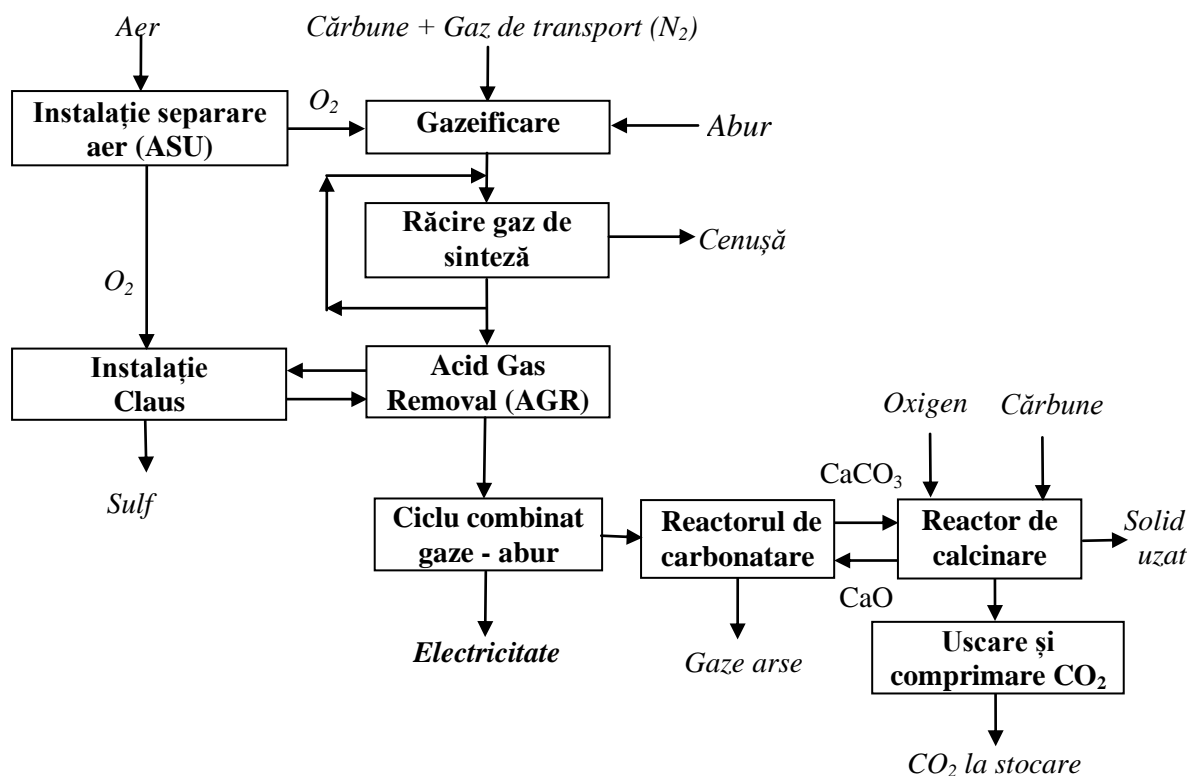


Figura 4. Schema instalației de captare post-combustie a CO<sub>2</sub> folosind ciclul pe bază de calciu aplicat unei instalații de gazeificare (IGCC)



O altă variantă de captare CO<sub>2</sub> pe baza ciclului cu calciu aplicabilă proceselor de gazeificare se bazează pe procesul de deplasare a echilibrului conversiei CO la CO<sub>2</sub> prin utilizarea procesului de absorbție gaz – solid (sorbent enhanced water gas shift - SEWGS) în configurație de captare pre-combustie. Reacția chimică globală ca are loc în acest caz este:



Schema instalației în acest caz este prezentată în Figura 5.

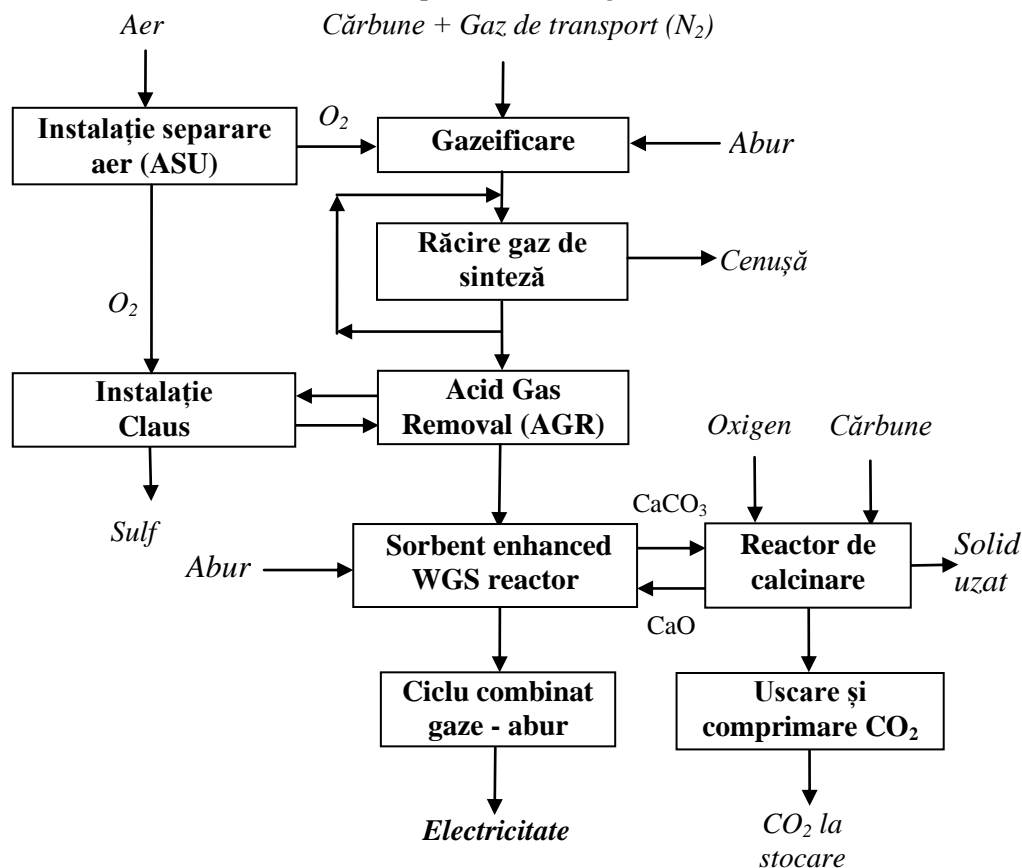


Figure 5. Schema instalației de captare pre-combustie a CO<sub>2</sub> folosind ciclul pe bază de calciu aplicat unei instalații de gazeificare (IGCC)

Obiectivul 8.

#### Modelarea, simularea și validarea sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate gazului de sinteză (gazeificare, reformare catalitică)

Acest obiectiv a urmărit analiza tehnică a sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate gazului de sinteză (gazeificare, reformare catalitică). În acest scop s-au dezvoltat modele matematice în ChemCAD, Aspen și Thermoflex pentru simularea acestor scheme de conversie energetică pe baza proceselor de gazeificare, reformare și combustie. Acest obiectiv a avut în vedere aspecte de modelare matematică a unității de chemical looping și integrarea acestuia în ansamblul procesului de oxidare parțială (gazeificare, reformare catalitică), aspecte de integrare a fluxurilor de masă și energie, aspecte de poli-generare vectori energetici (electricitate, hidrogen, căldură, SNG etc.) precum și evaluarea rezultatelor de simulare cu date experimentale, validarea modelelor dezvoltate.

Pentru exemplificarea sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate gazului de sinteză se va considera obținerea acestuia prin gazeificare. În procesele de gazeificare a combustibililor solizi, în practica industrială se folosesc o gamă largă de reactoare. Reactoarele de gazeificare se pot clasifica în trei mari categorii funcție de modul de circulație a fazelor:

- Reactoarele de gazeificare în contra-curent ("moving-bed gasifiers") cu exemplificare pentru reactoarele industriale de gazeificare Lurgi și British Gas Lurgi (BGL). Aceste două tipuri de reactoare sunt dedicate în special aplicațiilor pe bază de lignit;

- *Reactoarele de gazeificare în strat fluidizat* (“fluidised-bed gasifiers”) având ca exemplu ilustrativ reactorul High Temperature Winkler (HTW). Acest tip de reactor este interesant în special pentru combustibili reactivi cum este cazul lignitului sau a biomasei;
- *Reactoarele de gazeificare în echicurent* (“entrained-flow gasifiers”) sunt cele mai moderne din punct de vedere tehnologic. Pentru exemplificarea reactoarelor de gazeificare comerciale în echicurent avem: Shell, GE-Texaco, Siemens, Connoco-Philips etc.

Dacă pentru instalațiile de tip Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) cu captarea dioxidului de carbon pe baza procesului de absorbție gaz-lichid (fie solvenți chimici sau fizici), reactoarele de gazeificare cele mai recomandate erau bazate pe cele în contra-curent, pentru sistemele de chemical looping aria de selecție se mărește considerabil incluzând și reactoarele în strat fluidizat și cele în echicurent. O instalație IGCC cu chemical looping (pe bază de oxizi de fier) folosită pentru generarea hidrogenului și a electricității are următoarea schemă:

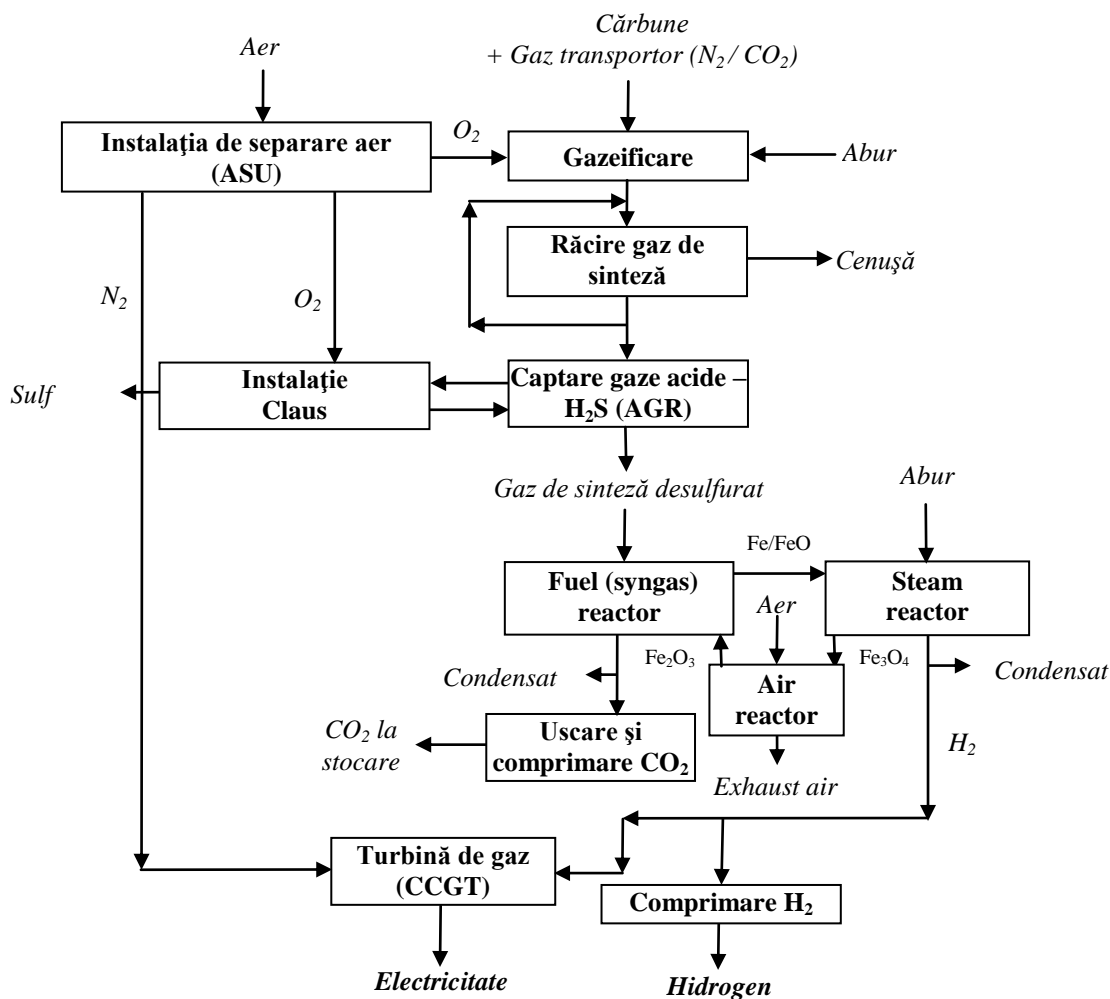


Figura 6. Instalație IGCC pentru co-generarea de hidrogen și electricitate cu captarea  $CO_2$  pe baza procesului de chemical looping

Un aspect evaluat cu precădere a fost cel de poli-generare vectori energetici cu exemplificare pentru co-generarea de hidrogen și electricitate. Pentru situația co-generării hidrogenului și electricității Figura 7 prezintă variația eficienței electrice, a hidrogenului și cea cumulată funcție de fluxul de hidrogen obținut pentru o instalație de gazeificare (reactor de gazeificare Shell). După cum se poate observa pe măsură ce instalația produce mai mult hidrogen, indicatorii de performanță devin din ce în ce mai buni. Acest lucru este foarte important în perspectiva integrării din ce în ce mai avansate a tehnologiilor energetice regenerabile (una din caracteristicile acestora fiind marea invariabilitate în timp), fapt care implică operarea tehnologiilor clasice pe baza de combustibili fosili în regim de sarcină parțială. Co-generarea de hidrogen este foarte importantă în acest context putând fi utilizată în momentele de încărcare mai redusă a rețelei / pondere ridicată a energiilor regenerabile iar hidrogenul obținut (cu stocarea intermediară a acestuia) se poate utiliza în momentele de sarcină ridicată a rețelei.

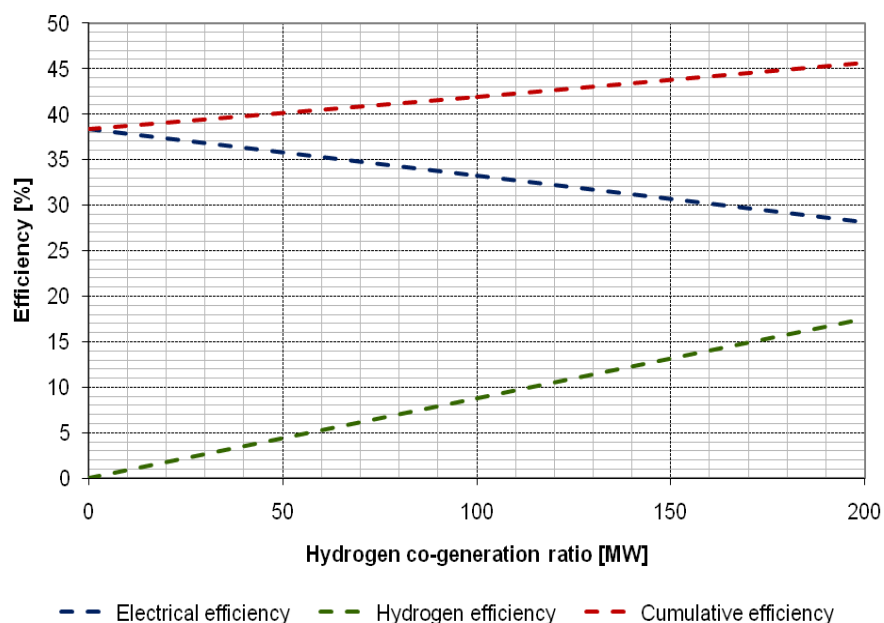


Figura 7. Variația eficienței electrice, a hidrogenului și cea cumulată cu fluxul de hidrogen produs

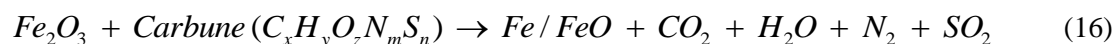
Pentru anul 2014 s-au derulat în totalitate cu succes cele 2 obiective planificate:  
Obiectivul 9.

**Modelarea, simularea și validarea sistemelor inovative de chemical looping combustion (CLC) pentru captarea conversia directă a combustibililor fosili solizi și gazoși**

Acest obiectiv a urmărit analiza tehnică a sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate direct combustibililor solizi (atât fosili cât și surse regenerabile de ex. biomasă) și gazoși. În acest scop s-au dezvoltat modele matematice în ChemCAD, Aspen și Thermoflex pentru simularea acestor scheme. Acest obiectiv a avut în vedere: modelarea matematică a unității de chemical looping pentru conversia directă a combustibililor gazoși și solizi și integrarea acestora în ansamblul procesului de conversie a energiei, aspecte de integrare a fluxurilor de masă și energie, poli-generare vectori energetici (electricitate, hidrogen, căldură, Substitut Natural Gas - SNG etc.) precum și evaluarea rezultatelor de simulare cu date experimentale, validarea modelelor dezvoltate.

Pentru exemplificarea sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate direct combustibililor gazoși sau solizi (atât fosili cât și regenerabil de tip biomasă) se va considera ca exemplu ilustrativ utilizarea oxidului de fier (ilmenit) ca și transportor de oxigen. S-a analizat sistemele de co-generare hidrogen și electricitate. Reacțiile care au loc pentru conversia directa de tip chemical looping a cărbunului sunt:

- Reactorul de conversie a combustibilului (fuel reactor):



- Reactorul de oxidare cu abur (steam reactor):



În cazul în care se urmărește doar obținerea de electricitate, reactorul cu abur se poate înlocui cu un reactor de oxidare cu aer (air reactor). Și pentru situațiile de generare de hidrogen, reactorul cu aer se folosește pentru a asigura o reoxidare totală a purtătorului de oxigen și pentru a menține bilanțul energetic al procesului.

- Reactorul de oxidare totală cu aer (air reactor):



Schema conceptuală pentru co-generarea de hidrogen și electricitate pe baza conversiei directe de tip chemical looping a cărbunului este prezentată în Figura 8.

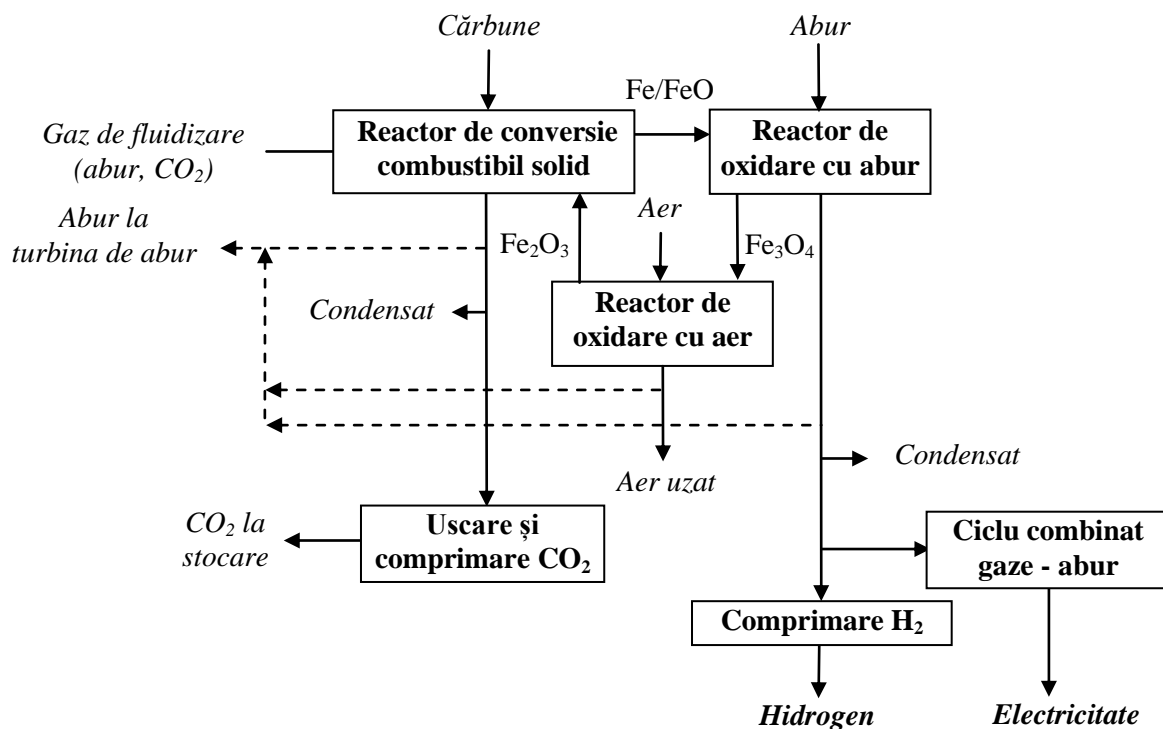


Figura 8. Configurația unei instalații pentru co-generarea de hidrogen și electricitate pe baza conversiei directe de tip chemical looping a cărbunelui

S-a urmărit analiza unor sisteme de conversie directă a cărbunelui prin chemical looping care furnizează o putere electrică netă de circa 400 - 500 MW cu o producție variabilă (flexibilă) de hidrogen în intervalul 0 - 200 MW<sub>th</sub>, o rata de captare a carbonului din materia primă de cel puțin 90 %. Aceste cazuri au fost modelate matematic și simulate folosind programul ChemCAD, datele obținute prin simulare (bilanțurile de masă și de energie) au fost validate cu date experimentale din literatură. Pentru cazurile evaluate au fost realizate studii de integrare energetică pentru optimizarea eficienței energetice globale a instalațiilor. Pentru exemplificare Figurile 9 și 10 prezintă curbele compozite calde și reci pentru instalația de conversie directă de tip chemical looping a cărbunelui.

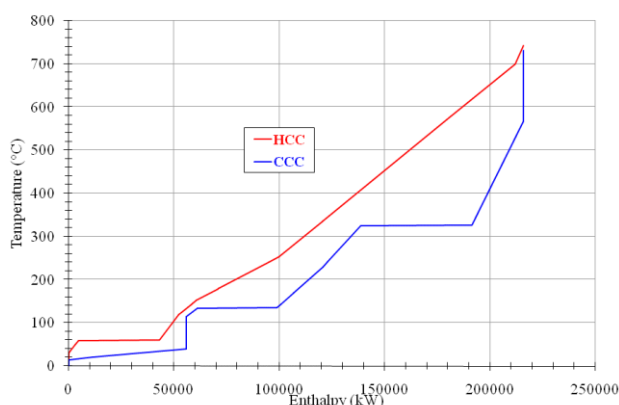


Figura 9: Curbele compozite pentru unitatea de chemical looping

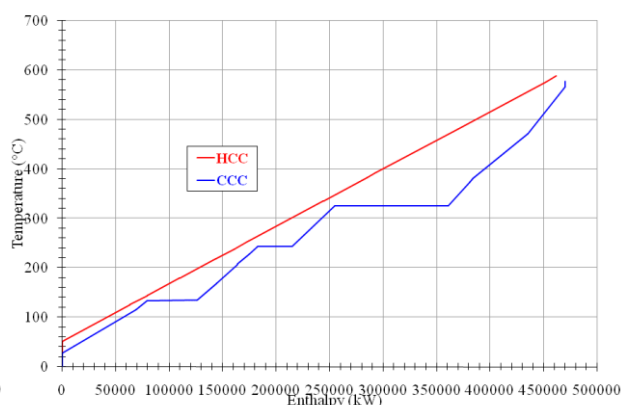


Figura 10: Curbele compozite pentru ciclul combinat

Obiectivul 10.

#### Modelarea, simularea și validarea sistemelor inovative de chemical looping pe baza ciclului carbonat - decarbonat (CaO/CaCO<sub>3</sub>)

În cadrul acestui obiectiv s-a realizat analiza tehnică a sistemului de calcium looping pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon aplicat proceselor de combustie. În acest scop s-au dezvoltat modele matematice în ChemCAD și Thermoflex pentru simularea acestor procese. S-a avut cu precădere în evaluare aspectele de modelarea matematică a sistemelor de chemical looping pe baza ciclului carbonat - decarbonat (CaO/CaCO<sub>3</sub>) și integrarea acestuia în ansamblul procesului de

conversie a energiei (procese de combustie), aspecte de integrare a fluxurilor de masă și energie precum și evaluarea rezultatelor de simulare cu date experimentale și validarea modelelor dezvoltate.

Aceste cazuri au fost modelate matematic și simulate folosind programul ChemCAD, datele obținute prin simulare (bilanțurile de masă și de energie) au fost validate cu date experimentale din literatură. Pentru validare s-au folosit date experimentale de pe instalațiile de calcium looping de 30 kW de la INCAR-CSIC Oviedo, Spania și IFK Stuttgart, Germania. Pentru exemplificarea aspectelor de validare a modelului matematic cu date experimentale, Figura 11 prezintă o comparație experimental vs. simulat a concentrațiile de ieșire a CO<sub>2</sub> din coloana de carbonatare. Se poate observa o bună corelație cu datele experimentale, valoarea criteriului R este de 0,98.

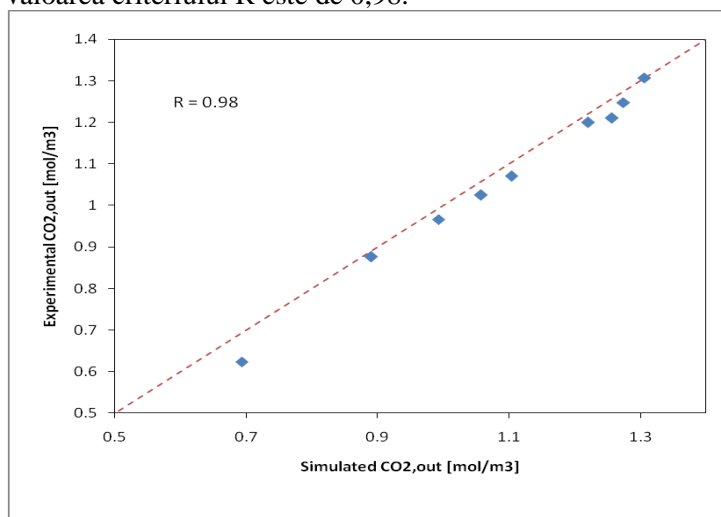


Figure 11. Concentrațiile CO<sub>2</sub> la ieșire experimental vs. simulat

Tabelul 3 prezintă o comparare a datelor experimentale cu cele simulate în funcție de numărul de cicluri de carbonatare / calcinare. Validarea modelului matematic reliefează capacitatea de caracterizare fidelă a procesului real.

Tabelul 3. Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate

Numărul ciclurilor de carbonatare / calcinare	C <sub>CO<sub>2</sub>,intrare</sub> [mol/m <sup>3</sup> ] Exp. / Sim.	C <sub>CO<sub>2</sub>,ieșire</sub> [mol/m <sup>3</sup> ]		X [-]	
		Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
N = 1		0.3909	0.3895	0.7	0.7011
N = 5	1.3032	0.7689	0.7695	0.41	0.4095
N = 10		0.8992	0.8974	0.31	0.3114
N = 20		1.0295	1.0096	0.22	0.2252

Pentru optimizarea eficienței energetice a schemelor evaluate, bilanțurile de masă și energie ale instalațiilor rezultate din simulare sunt apoi analizate prin prisma integrării energetice a fluxurilor calde și reci. Pentru exemplificare, Figura 12 prezintă curbele compozite calde și reci pentru instalația de combustie în regim super-critic cu captare CO<sub>2</sub> pe baza ciclului carbonatare – calcinare CaO / CaCO<sub>3</sub>.

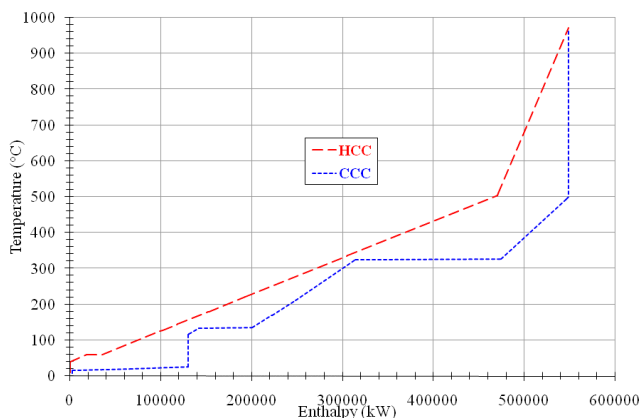


Figura 12: Curbele compozite pentru instalație de chemical looping pe baza de calciu

Pentru anul 2015 s-a derulat cu succes obiectivul planificat și anume:  
Obiectivul 11.

### **Evaluarea tehnico-economică a sistemelor de captare CO<sub>2</sub> pe baza procesului de chemical looping pentru poli-generarea de vectori energetici decarbonizați**

Acest obiectiv s-a concretizat prin dezvoltarea unui model de analiză tehnico-economică a sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate direct combustibililor solizi (atât fosili cât și surse regenerabile de ex. biomasă) și gazoși. Astfel s-a dezvoltat un model de analiză economică pentru calcularea costurilor de capital și de operare asociate instalațiilor de captare CO<sub>2</sub> prin chemical looping fapt care a permis calcularea penalitatilor energetice și de cost pentru procesul de captare a prin chemical looping, comparare cu alte procese de captare CO<sub>2</sub> (ex. absorbție gaz-lichid).

Pentru exemplificarea analizei tehnico-economice a sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate direct combustibililor gazoși sau solizi (atât fosili cât și regenerabil de tip biomasă) se prezintă mai jos cazul unei centrale electrice pe baza ciclului combinat gaze - abur folosind gaz metan și cu sistem de captare post-combustie a CO<sub>2</sub> prin tehnica de calcium looping:

Tabelul 4 prezintă performanțele sistemului de conversie a gazului metan într-un ciclu combinat gaze-abur folosind tehnica de calcium looping pentru captarea post-combustie a CO<sub>2</sub> (Cazul 1). Pentru comparare s-au considerat două sisteme: (i) Cazul 1a: Ciclu combinat gaze - abur folosind gazul metan fără captarea CO<sub>2</sub> și (ii) Cazul 1b: Ciclu combinat gaze - abur folosind gazul metan cu captarea CO<sub>2</sub> prin absorbție gaz-lichid folosind Metil-Di-Etanol-Amina (MDEA).

Tabelul 4. *Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate*

<b>Principalii parametrii</b>	<b>UM</b>	<b>Cazul 1</b>	<b>Cazul 1a</b>	<b>Case 1b</b>
Debit gaz metan	t/h	94.15	65.15	65.15
Putere calorică inferioară	MJ/kg		46.73	
Energie termică gaz metan (A)	MW <sub>th</sub>	1222.23	845.76	845.76
Putere turbină de gaz	MW <sub>e</sub>	334.00	334.00	334.00
Putere turbină de abur	MW <sub>e</sub>	296.30	164.00	124.32
Putere brută generată (B)	MW <sub>e</sub>	630.30	498.00	458.32
Putere totală consumată (C)	MW <sub>e</sub>	28.60	2.58	12.62
Putere netă generată (D = B - C)	MW <sub>e</sub>	601.70	495.42	445.70
Eficiență brută (B/A * 100)	%	51.56	58.88	54.19
Eficiență netă (D/A * 100)	%	49.22	58.57	52.69
Rata de captare a carbonului	%	98.85	0.00	90.16
Emisii specifice CO <sub>2</sub>	kg/MWh	2.80	350.96	38.35

Sistemele de generare energie electrică cu ajutorul unui ciclu combinat gaze - abur folosind gazul metan și prevăzute cu etapa de captare CO<sub>2</sub> generează aproximativ 445 – 600 MW electricitate (net) cu o eficiență energetică netă de circa 49,23 – 52,69 % și emisii specifice de CO<sub>2</sub> de 2,8 – 38,35 kg/MWh. Cazul fără captare (Cazul 1a) prezintă o eficiență energetică netă de 58,57 % și emisii specifice de CO<sub>2</sub> de aproximativ 350 kg/MWh. Penalitatea energetică pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon este de circa 9 puncte procentuale pentru Cazul 1 și circa 6 puncte procentuale pentru Cazul 1b. Sistemul cu captare CO<sub>2</sub> cel mai eficient este cel bazat pe absorbția gaz-lichid (Cazul 1b) cu aproximativ 2,4 puncte procentuale de eficiență energetică netă. Din punct de vedere al performanțelor de mediu, sistemul cu captare CO<sub>2</sub> prin tehnica de calcium looping are o rată de captare a carbonului superioară comparativ cu sistemul cu absorbție gaz-lichid (98,85 % vs. 90,16 %). Ca urmare emisiile specifice ale Cazului 1 sunt semnificativ mai reduse (aproape neglijabile).

Tabelul 5 prezintă principalele costuri de capital, costurile de operare și întreținere, costul energiei electrice și costurile de captare CO<sub>2</sub> ale sistemelor analizate de generare energie electrică pe baza ciclului combinat gaze - abur pe gaz metan.

Tabelul 5. Estimarea costurilor de capital și de operare, costurilor de captare CO<sub>2</sub> și costul energiei electrice pentru sistemele bazate pe ciclu combinat gaz-abur alimentat cu gaz metan

<b>Parametrii economici</b>	<b>UM</b>	<b>Cazul 1</b>	<b>Cazul 1a</b>	<b>Cazul 1b</b>
Bloc de generare energie electrică	M€	281.49	235.90	221.66
Unitatea de captare CO <sub>2</sub>	M€	71.21	0.00	120.89
Unitatea de condiționare CO <sub>2</sub>	M€	52.26	0.00	40.79
Unități auxiliare	M€	80.99	47.18	76.67
<b>Costul total al instalației (excl. contingency)</b>	<b>M€</b>	<b>485.95</b>	<b>283.08</b>	<b>460.01</b>
Contingency	M€	72.89	42.46	69.00
Costuri pamânt, permise, supraveghere etc.	M€	24.30	14.15	23.00
<b>Costul total al investiției</b>	<b>M€</b>	<b>583.15</b>	<b>339.70</b>	<b>552.01</b>
Puterea brută generată	MW <sub>e</sub>	630.30	498.00	458.32
Puterea netă generată	MW <sub>e</sub>	601.70	495.42	445.70
Costul specific al investiției per kW <sub>e</sub> (brut)	€/kW	925.19	682.12	1204.42
Costul specific al investiției per kW <sub>e</sub> (net)	€/kW	969.16	685.67	1238.52
Costuri fixe	€/MWh	5.46	4.79	6.73
Costuri variabile	€/MWh	37.36	29.09	39.51
Costuri totale de operare și întreținere	€/MWh	42.82	33.88	46.24
Cost energie electrică	€/MWh	56.91	45.15	66.12
Cost captare CO <sub>2</sub>	€/t	30.00	-	59.88
Cost evitare emisii CO <sub>2</sub>	€/t	33.77	-	67.08

Se poate observa că introducerea etapei de captare CO<sub>2</sub> (fie prin metoda de calcium looping fie prin absorbție gaz-lichid) implică o penalitate de cost specific de capital de circa 41 - 80 %, penalitatea mai mică fiind pentru sistemul de calcium looping (969 €/kW net vs. 685 €/kW net). Din punct de vedere al costurilor de operare și întreținere a instalațiilor, sistemul de captare post-combustie de tip calcium looping are de asemenea costuri mai reduse comparativ cu sistemul de captare prin absorbție gaz-lichid (42.82 €/MWh vs. 46.24 €/MWh). Cost energiei electrice generate este mai mic cu circa 16 % pentru sistemul de calcium looping comparativ cu sistemul de absorbție gaz-lichid. Similar costurile de captare CO<sub>2</sub> sunt semnificativ mai ridicate pentru sistemul bazat pe absorbție decât în cazul sistemului de tip calcium looping. Aceste rezultate arată superioritatea sistemului de captare calcium looping comparativ cu sistemul de absorbție gaz-lichid.

Tabelul 6 prezintă performanțele sistemului de conversie directă a biomasei (rumeguș) prin chemical looping (notat Cazul 2) cât și conversia gazului de sinteză prin tehnica de chemical looping (Cazul 3). Pentru comparare s-au considerat două sisteme: (i) Cazul 2a: Instalație de gazeificare (IGCC) fără captare CO<sub>2</sub> și (ii) Cazul 2b: Instalație de gazeificare (IGCC) cu captare pre-combustie a dioxidului de carbon folosind procese de absorbție gaz-lichid (Selexol®). Pentru cazurile considerate pentru comparație (Cazurile 2a - 2b) cât și Cazul 3 s-a utilizat co-gazeificarea cărbunelui cu rumeguș (în raport masic de 80 : 20) pentru motivul că în acest moment nu există disponibile reactoare de gazeificare care să proceseze doar biomasă la scara de circa 1000 MW<sub>th</sub>.

Tabelul 6. Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate (generare energie electrică)

<b>Principalii parametri</b>	<b>UM</b>	<b>Cazul 2</b>	<b>Cazul 2a</b>	<b>Cazul 2b</b>	<b>Cazul 3</b>
Debit cărbune	t/h	268.60	159.78	178.90	175.19
Putere calorică inferioară	MJ/kg	16.057 / 25.353			
Energie termică comb. (A)	MW <sub>th</sub>	1198.03	1042.85	1167.62	1143.33
Putere turbină de gaz	MW <sub>e</sub>	334.00	334.00	334.00	334.00
Putere turbină de abur	MW <sub>e</sub>	182.92	221.52	209.71	198.47
Putere expandor	MW <sub>e</sub>	41.27	0.75	0.81	0.78

Putere brută generată (B)	MW <sub>e</sub>	558.19	556.27	544.52	533.25
Putere totală consumată (C)	MW <sub>e</sub>	48.37	75.81	114.25	98.44
Putere netă (D = B - C)	MW <sub>e</sub>	509.82	480.46	430.27	434.81
Eficiență brută (B/A * 100)	%	46.59	53.34	46.63	46.63
Eficiență netă (D/A * 100)	%	42.55	46.07	36.85	38.03
Rata de captare a carbonului	%	99.60	0.00	90.65	99.50
Emisii specifice CO <sub>2</sub>	kg/MWh	3.50	780.50	88.10	4.02

După cum se poate observa, sistemul de conversie directă de tip chemical looping a biomasei (rumeguș) are eficiența energetică cea mai mare (în medie cu 4 - 6 puncte procentuale de eficiență energetică netă). De asemenea, ambele sisteme de conversie de tip chemical looping (atât cea directă a cărbunelui cât și cea a gazului de sinteză rezultat prin co-gazeificarea cărbunelui și biomasei) asigură o rată de captare a carbonului aproape de 100 %. Prin comparație, sistemele de absorbție gaz-lichid au rata de captare în jurul valorii de 90 %. În concluzie, sistemele de conversie directă a combustibilului solid (atât cărbune cât și biomasă) prin chemical looping sunt extrem de promițătoare în reducerea semnificativă a penalităților energetice și de cost pentru captarea dioxidului de carbon.

Tabelul 7 prezintă principalele costuri de capital, costurile de operare și întreținere, costul energiei electrice și costurile de captare CO<sub>2</sub> ale sistemelor analizate de generare energie electrică pe baza conversiei directe chemical looping a biomasei (rumeguș) sau a conversiei chemical looping a gazului de sinteză rezultate din co-gazeificarea cărbunelui și a biomasei.

Tabelul 7. *Estimarea costurilor de capital și de operare, costurilor de captare CO<sub>2</sub> și costul energiei electrice pentru sistemele bazate pe utilizarea combustibililor solizi (biomasă și cărbune)*

<b>Parametrii economici</b>	<b>UM</b>	<b>Cazul 2</b>	<b>Cazul 2a</b>	<b>Cazul 2b</b>	<b>Cazul 3</b>
Unitatea procesare solide	M€	60.46	42.03	45.49	44.83
Unitatea separare aer	M€	2.02	97.95	104.47	102.12
Instalația de gazeificare	M€	0.00	168.21	184.13	181.06
Unitatea de tratare gaz de sinteză	M€	0.00	41.68	45.63	44.87
Unitatea de captare CO <sub>2</sub>	M€	472.74	0.00	85.00	100.50
Unitatea de condiționare CO <sub>2</sub>	M€	27.48	0.00	22.83	28.56
Unitatea separare sulf	M€	18.02	16.66	15.89	18.02
Bloc de generare energie electrică	M€	256.98	256.31	252.24	248.32
Unități auxiliare	M€	209.42	155.71	188.92	192.07
<b>Costul total al instalației (excl. contingency)</b>	<b>M€</b>	<b>1047.11</b>	<b>778.56</b>	<b>944.61</b>	<b>960.35</b>
Contingency	M€	157.07	116.78	141.69	144.05
Costuri pamânt, permise, supraveghere etc.	M€	52.36	38.93	47.23	48.02
<b>Costul total al investiției</b>	<b>M€</b>	<b>1256.53</b>	<b>934.27</b>	<b>1133.53</b>	<b>1152.42</b>
Puterea brută generată	MW <sub>e</sub>	558.19	556.27	544.52	533.25
Puterea netă generată	MW <sub>e</sub>	509.82	480.46	430.27	434.81
Costul specific al investiției per kW <sub>e</sub> (brut)	€/kW	2251.08	1679.52	2081.71	2161.12
Costul specific al investiției per kW <sub>e</sub> (net)	€/kW	2464.66	1944.53	2634.47	2650.39
Costuri fixe	€/MWh	12.62	9.21	12.06	12.61
Costuri variabile	€/MWh	27.01	17.98	22.87	24.04
Costuri totale de operare și întreținere	€/MWh	39.63	27.19	34.93	36.65
Cost energie electrică	€/MWh	78.41	54.13	76.45	77.08
Cost captare CO <sub>2</sub>	€/t	27.35	-	26.75	26.41
Cost evitare emisii CO <sub>2</sub>	€/t	32.92	-	34.18	31.13



Se poate observa că introducerea etapei de captare CO<sub>2</sub> (fie prin chemical looping pentru conversia directă a combustibilului solid sau a gazului de sinteză rezultat prin gazeificarea combustibilului solid fie prin absorbție gaz-lichid folosind absorbția fizică) implică o penalitate de cost specific de capital de circa 27 - 36 %, penalitatea mai mică fiind pentru sistemul de conversie directă chemical looping a biomasei (2464 € / kW net). Se mai poate observa că costul specific al investiției pentru Cazul 3 (conversia chemical looping a gazului de sinteză) este comparabil cu sistemul bazat pe absorbția gaz-lichid (Cazul 2b).

Din punct de vedere al costurilor de operare și întreținere a instalațiilor, sistemul de conversie directă chemical looping a combustibililor solizi are costuri mai ridicate atât comparativ cu sistemul de captare prin absorbție gaz-lichid (39.63 € / MWh vs. 34.93 € / MWh) cât și comparativ cu sistemul de conversie chemical looping a gazului de sinteză (39.63 € / MWh vs. 36.65 € / MWh). Acest lucru se datorează costurilor suplimentare pentru transportorul de oxigen care trebuie înlocuit datorită dezactivării (pentru ambele Cazuri 2 și 3) și datorită contaminării cu cenușă (Cazul 2).

Costurile energiei electrice sunt comparabile pentru cazurile cu captare cu un mic avantaj pentru sistemul de absorbție gaz-lichid. Motivul este cel menționat anterior referitor la costurile de înlocuire a transportorului de oxigen pentru sistemele de chemical looping. Similar costurile de captare CO<sub>2</sub> sunt comparabile de data aceasta cu un avantaj pentru sistemele de chemical looping datorită ratei de captare mai mare a carbonului (vezi Tabelul 6). Per ansamblu aceste rezultate reliefează avantajele tehnologiei chemical looping comparativ cu sistemul de absorbție gaz-lichid.

Suplimentar evaluărilor prezentate mai sus au mai fost realizate o serie de studii de sensibilitate parametrică pentru evidențierea variațiilor costului energiei electrice generate și a costului de reducere a emisiilor de CO<sub>2</sub> cu costul de capital (-/+ 10%), costul combustibilului (-/+ 10%), costul de operare (-/+ 10%), rata dobânzii (-/+ 1%) și gradul de disponibilitate a instalațiilor (+/- 5%). Pentru exemplificare Figurile 13 și 14 prezintă aceste variații pentru Cazul 2 (conversia directă chemical looping a biomasei).

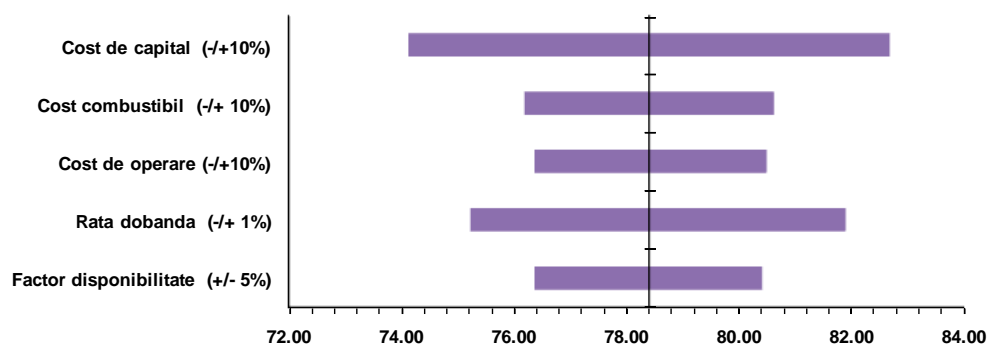


Figura 13. Costul energiei electrice generate

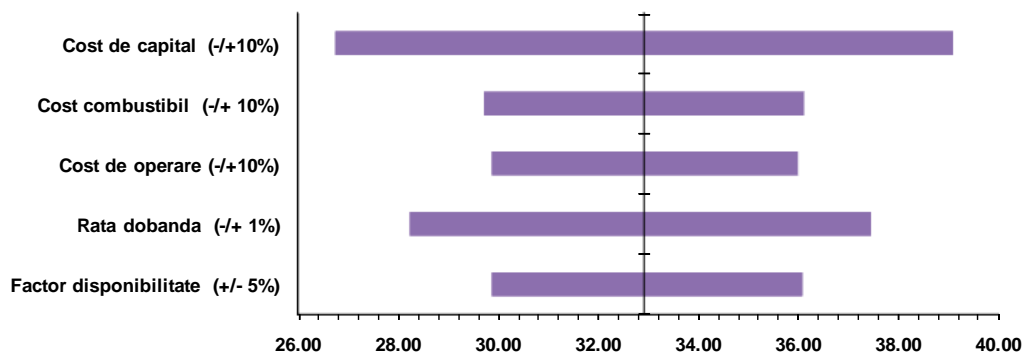


Figura 14. Costul reducerii emisiilor de CO<sub>2</sub>

Pentru anul 2016 s-a derulat cu succes obiectivul planificat (prezentat detaliat mai jos):  
 Obiectivul 12.

**Evaluarea impactului asupra mediului (LCA) a sistemelor de captare CO<sub>2</sub> pe baza procesului de chemical looping pentru poli-generarea de vectori energetici decarbonizați**

Acest obiectiv a urmărit dezvoltarea unui model de analiză de impact de mediu cu ajutorul tehnicii analizei ciclului de viață (Life Cycle Assessment - LCA) a sistemelor inovative de tip chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate sistemelor de conversie energetică. Acest obiectiv are în vedere următoarele două activități realizate în proporție de 100%:

- A1- Evaluarea impactului asupra mediului (LCA) a sistemelor de captare CO<sub>2</sub> folosind chemical looping;
- A2- Comparare rezultate impact de mediu pentru tehnologia de captare pe baza chemical looping cu alte tehnologii de captare CO<sub>2</sub> (ex. absorbție gaz-lichid).

Pentru exemplificarea activității A1, mai precis a analizei de impact de mediu (analize de tip LCA) a sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub>, se vor considera ca exemple ilustrative următoarele cazuri:

- Cazul 1: Centrală electrică pentru conversia gazului de sinteză rezultat prin procesul de gazeificare fără captarea dioxidului de carbon;
- Cazul 2: Centrală electrică pentru conversia gazului de sinteză rezultat prin procesul de gazeificare prin tehnica de calcium looping cu utilizarea oxidului de calciu ca și sorbent pentru captarea pre-combustie a dioxidului de carbon;
- Cazul 3: Centrală electrică pentru conversia gazului de sinteză rezultat prin procesul de gazeificare prin tehnica de chemical looping cu utilizarea oxidului de fier (ilmenit) ca și transportor de oxigen pentru captarea pre-combustie a dioxidului de carbon.

Schemele tehnologice ale celor trei cazuri luate în discuție sunt prezentate în Figurile 15 - 17.

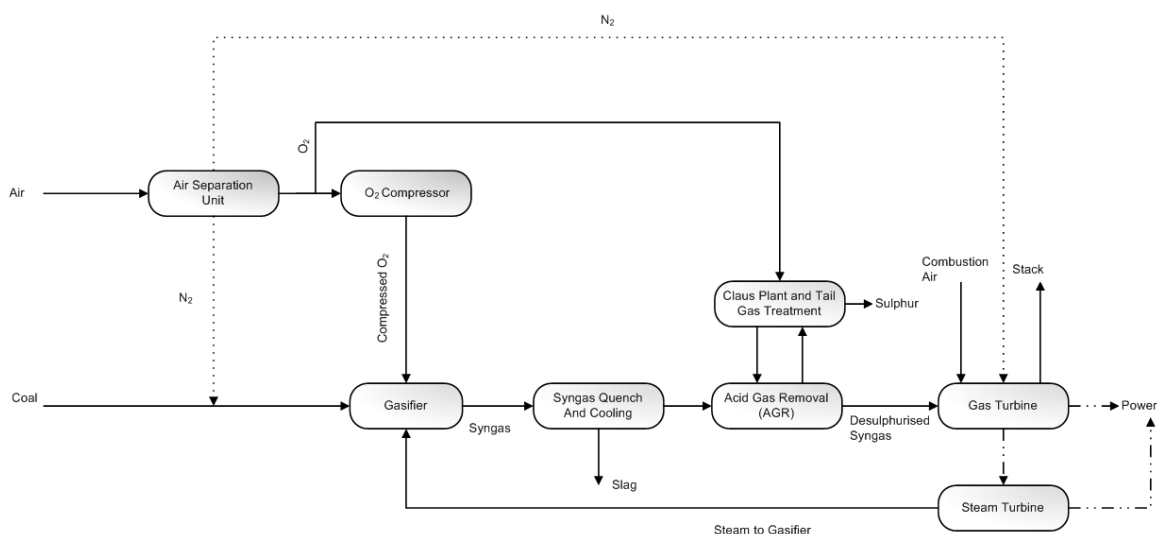


Figura 15. Schema instalației de gazeificare fără captarea CO<sub>2</sub>

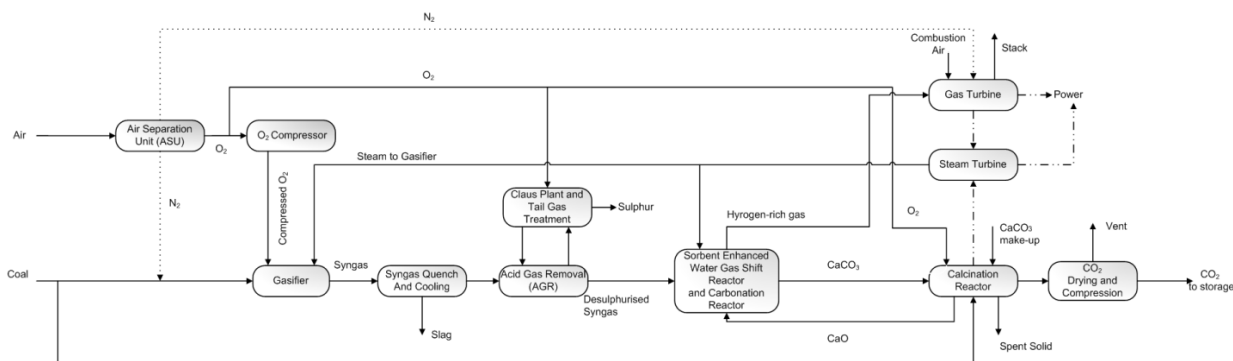


Figura 16. Schema instalației de captare pre-combustie a CO<sub>2</sub> provenit din instalația de gazeificare cu utilizarea oxidului de calciu ca și sorbent

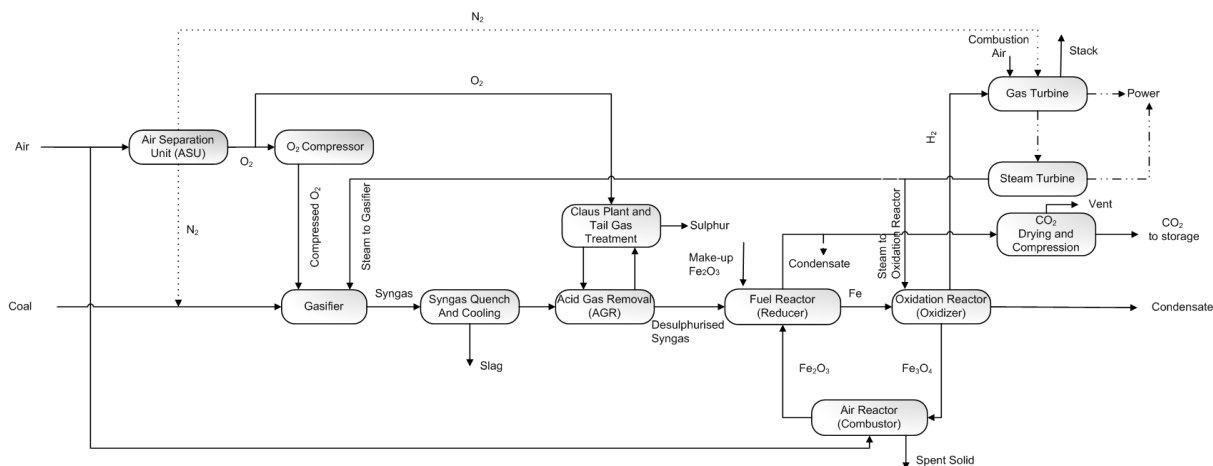


Figura 17. Schema instalației de captare pre-combustie a CO<sub>2</sub> provenit din instalația de gazeificare cu utilizarea oxidului de fier (ilmenit) ca și transportor de oxigen

Toate studiile de caz au fost modelate matematic și simulate cu ajutorul programelor ChemCAD și Aspen Plus. Prin simularea modelelor s-au obținut bilanțurile de masă și energie care au stat la baza evaluării performanțelor de mediu ale instalațiilor. În rapoartele proiectului din anii anteriori s-au prezentat pe larg detaliile tehnologice ale sistemelor analizate, aspectele de modelare matematică, validarea modelelor, integrarea energetică și evaluarea tehnico-economică. În continuare sunt prezentate principalele rezultate ale evaluării impactului de mediu, mai multe detalii referitoare la metodologia folosită regăsindu-se în articolele publicate.

Analiza ciclului de viață (LCA - Life Cycle Assessment) este o metodă științifică care, alături de alte instrumente destinate implementării politicilor de mediu stă la baza dezvoltării durabile, fiind un instrument util în fundamentarea deciziilor privind protecția mediului înconjurător. Evaluarea ciclului de viață (LCA) este o metodă structurată și standardizată la nivel internațional (ISO 14040: Management de mediu. Evaluarea ciclului de viață. Principii și cadru de lucru; ISO 14044: Management de mediu. Evaluarea ciclului de viață. Cerințe și linii directoare; ILCD - International Reference Life Cycle Data System). Conform standardelor menționate anterior o analiză de tip LCA constă din următoarele patru etape: 1) definirea scopului și a domeniului de aplicare a analizei; 2) inventarierea elementele relevante de intrare și ieșire din sistem; 3) evaluarea impactului potențial asupra mediului; 4) interpretarea rezultatelor. Aceste patru etape sunt prezentate sumar în cele ce urmează.

O abordare de tipul “cradle-to-grave” a fost considerată ca fiind cea mai potrivită pentru a compara cele trei cazuri din prezenta discuție și pentru a avea o imagine cât mai amplă asupra impactului de mediu. Domeniul de aplicare (frontierele sistemului) se rezumă la: 1) centrală electrică cuplată cu instalația de captare a CO<sub>2</sub> folosind tehnica calciu/chemical looping; 2) procese auxiliare anterioare generării energiei electrice, cum ar fi: extracția, tratarea, transportul și stocarea materiilor prime cărbune (a se vedea Figura 18), calcar, ilmenit; 3) procese auxiliare ulterioare generării energiei electrice, de exemplu comprimarea, transportul și stocarea CO<sub>2</sub> (a se vedea Figura 19). Construcția centralei electrice, a minei pentru extracția carbunelui, a instalațiilor de captare, a infrastructurii pentru transportul CO<sub>2</sub>, precum și dezasamblarea acestora au fost, de asemenea, luate în considerare în studiul de față. Toate datele obținute în urma modelării și simulării au fost normalizate la unitatea funcțională care s-a considerat a fi un MW de energie electrică.

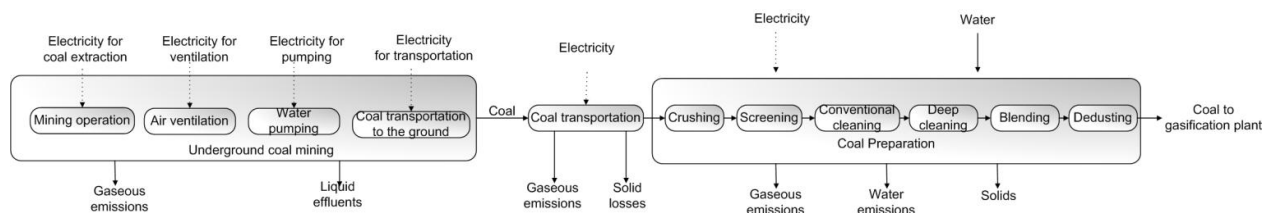


Figura 18. Procese considerate în analiza LCA pentru cărbune

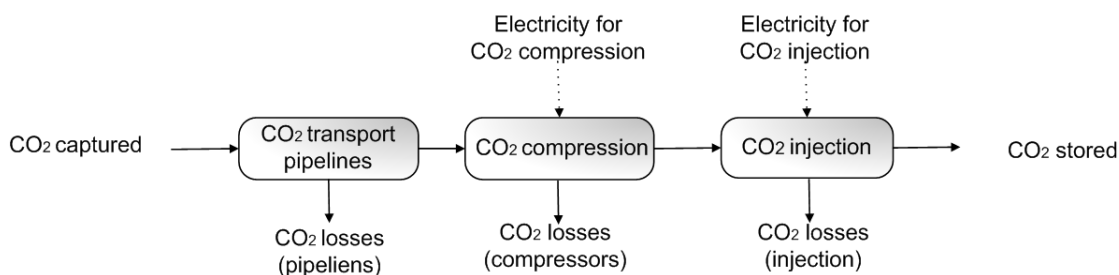


Figura 19. Procese considerate în analiza LCA pentru transportul și stocarea CO<sub>2</sub>

Metoda de impact de mediu utilizată în prezentul studiu comparativ este CML 2001. În această metodă sunt luate în considerare următoarele categorii de impact de mediu:

- Efectul de seră - Global Warming Potential (GWP);
- Efectul ploilor acide - Acidification Potential (AP);
- Potențialul de eutrofizare - Eutrophication Potential (EP);
- Distrugerea stratului de ozon - Ozone Depletion Potential (ODP);
- Epuizarea resurselor abiotice - Abiotic Depletion Potential (ADP);
- Potențial de poluare al apelor dulci - Freshwater Aquatic Ecotoxicity Potential (FATEP);
- Potențialul toxicității umane - Human Toxicity Potential (HTP);
- Potențialul de oxidare fotochimică - Photochemical Oxidation Potential (PCOP);
- Potențial de poluare al solului - Terrestrial Ecotoxicity Potential (TEP);
- Potențial de poluare al apelor sărate - Marine Aquatic Ecotoxicity Potential (MAETP).

Rezultatele analizei LCA obținute folosind programul GaBi, dezvoltat de PE International, sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 8. Rezultatele impactului de mediu pentru activitatea AI

Indicator de mediu	Unitatea de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
GWP	kg CO <sub>2</sub> -Equiv./MW	1355,51	720,9	714,45
AP	kg SO <sub>2</sub> -Equiv./MW	1,12	2,18	3,21
EP	kg Phosphate-Equiv./MW	1891,39	1462,46	1612,08
ODP	kg R11-Equiv./MW	1,07*10 <sup>-7</sup>	1,19*10 <sup>-7</sup>	1,35*10 <sup>-7</sup>
ADP elements	kg Sb-Equiv./MW	1,47*10 <sup>-4</sup>	1,43*10 <sup>-4</sup>	2*10 <sup>-4</sup>
ADP fossil	MJ/MW	1,15*10 <sup>4</sup>	1,47*10 <sup>4</sup>	1,28*10 <sup>4</sup>
FAETP	kg DCB-Equiv./MW	3,60	3,58	3,76
HTP	kg DCB-Equiv./MW	13,68	19,19	25,87
PCOP	kg Ethene-Equiv./MW	0,14	0,15	0,23
TEP	kg DCB-Equiv./MW	1,29	1,25	2,49
MAETP	kg DCB-Equiv./MW	9,66*10 <sup>4</sup>	1,17*10 <sup>5</sup>	1,44*10 <sup>5</sup>

După cum se poate observa din Tabelul 8, un număr de unsprezece categorii de impact asupra mediului înconjurător au fost calculate. Luând în discuție efectul de seră (global warming potential-GWP), se pot observa diferențe majore între cazurile ce iau în considerare captarea CO<sub>2</sub> (Cazul 2 și Cazul 3) și cazul fără captarea CO<sub>2</sub> (Cazul 1). Evident, cazul cu cel mai mare impact asupra încălzirii globale îl are Cazul 1, datorită emiterii CO<sub>2</sub> în atmosferă. Efectul de seră pentru cazul fără captare este aproape dublu față de efectul de seră al celorlalte două cazuri în care s-a considerat captarea dioxidului de carbon prin calcium/chemical looping (1355,51 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW vs. 720,9 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW în Cazul 2 și respectiv 714,45 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW pentru Cazul 3). Din valoarea totală de 1355,51 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW pentru cazul fără captarea CO<sub>2</sub> o pondere de 95,15% este datorată funcționării centralei electrice, o pondere de 4,68% este datorată funcționării minei carbine iar restul până la 100% este datorat construcției centralei electrice. Valoarea efectului de seră pentru cel de-al doilea caz ce folosește captarea CO<sub>2</sub> prin calcium looping, mai precis valoarea de 720,9 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW, este datorată următoarelor contribuții individuale: o pondere de 79,6% provine de la centrala electrică, 10,93% provine de la funcționarea minei, 8,56% se datorează transportului și stocării CO<sub>2</sub>, 0,5% provine din extracția și transportul calcarului iar restul este datorat construcției centralei electrice. Pentru cel de-al treilea caz distribuția contribuțiilor diferitelor subprocese este următoarea: o pondere de 74,49% provine de la centrala electrică, 8,97% se datorează procesului de extracție și concentrare a minereului de fier, 8,57% derivă din

operarea minei de cărbune, 7,58% provine din transportul și stocarea CO<sub>2</sub>, iar un procent scăzut (circa 0,27%) provine din construcția centralei electrice. Se poate concluziona, analizând datele corespunzătoare încălzirii globale (GWP) pentru Cazul 2 și Cazul 3, că nu există diferențe semnificative între cazurile ce iau în considerare captarea CO<sub>2</sub>.

În ceea ce privește indicatorul referitor la ploile acide (Acidification Potential AP) se poate observa, analizând datele din Tabelul 8, că cea mai mică valoare se obține în primul caz (1,12 kg SO<sub>2</sub>-Equiv./MW). Din valoarea totală anterior menționată o pondere de 95,34% derivă din funcționarea centralei electrice pe când 4,66% provine din operarea minei de cărbune. Pentru cel de-al doilea caz, valoarea indicatorului ploilor acide este de 2,18 kg SO<sub>2</sub>-Equiv./MW cu următoarele contribuții; 51% rezultă din operarea centralei electrice, 45,65% provine din transportul și stocarea CO<sub>2</sub>, 2,47% corespunde operării minei de cărbune și un procent redus, sub 0,5%, se datorează extracției și transportului calcarului. Cea mai mare valoare pentru ploile acide se obține în cel de-al treilea caz (3,21 kg SO<sub>2</sub>-Equiv./MW). Un procent de 51,6% din aceasta valoare provine de la operarea centralei electrice, 27,16% se datorează transportului și stocării CO<sub>2</sub>, 18,62% rezultă din producția, concentrarea și transportul ilmenitului, iar restul se datorează operării minei de cărbune. Valoarea AP-ului în Cazul 3 este de aproape trei ori mai mare decât valoarea cazului de referință (Cazul 1), acest lucru datorându-se introducerii etapelor suplimentare de transport și stocare a CO<sub>2</sub> precum și extracției, concentrării și transportului minereului de fier, etape inexistente în cazul de referință.

Potențialul de eutrofizare - Eutrophication Potential (EP) are valoarea maximă în cazul instalației de generare a electricității fără captarea CO<sub>2</sub>. Întregul impact se datorează centralei electrice, lucru valabil în toate cele trei cazuri analizate. Alte categorii de impact asupra mediului înconjurător cum ar fi distrugerea stratului de ozon - Ozone Depletion Potential (ODP) sau epuizarea resurselor abiotice - Abiotic Depletion Potential (ADP<sub>elements</sub>) au valori mici pentru toate cazurile luate în discuție. Epuizarea resurselor fosile ADP<sub>fossils</sub> are cea mai mare valoare în cel de-al doilea caz (1,47 \* 10<sup>4</sup> MJ/MW) deoarece în acest caz se consumă cea mai mare cantitate de cărbune (236,82 t/h în Cazul 2 versus 155,3 t/h în Cazul 1 respectiv 162,33 t/h în Cazul 3).

Cele mai bune valori pentru categoriile de impact de mediu ce au la bază concentrația letală, FAETP, HTP, TEP, MAETP se obține, de asemenea, în Cazul 1. După cum se poate observa din Tabelul 2, potențialul toxicității umane - Human Toxicity Potential (HTP) corespunzătoare cazurilor cu captare este net superioară toxicității umane din cazul instalație fără captare. Potențialul de oxidare fotochimică - Photochemical Oxidation Potential (PCOP) are valori apropiate pentru Cazurile 1 și 2, valoarea din Cazul 3 fiind de 1,5 ori mai mare decât valoarea de referință.

După cum demonstrează rezultatele comentate anterior, introducerea diferitelor tehnologii de captare a dioxidului de carbon are beneficii evidente asupra reducerii efectului de sera, lucru care nu mai este valabil în cazul celorlalte categorii unde se înregistrează o creștere semnificativă.

Pentru cea de-a doua activitate prevăzută și anume: A2 - Comparare rezultate impact de mediu pentru tehnologia de captare pe baza chemical looping cu alte tehnologii de captare CO<sub>2</sub> (ex. absorbție gaz-lichid) s-au luat în considerare următoarele studii de caz:

- Cazul 1: Centrală electrică pe cărbune cu funcționare în condiții supercritice fără captarea dioxidului de carbon;
- Cazul 2: Centrală electrică pe cărbune cu funcționare în condiții supercritice cu captare post-combustie a dioxidului de carbon folosind soluție de metil-dietanol-amină (MDEA);
- Cazul 3: Centrală electrică pe cărbune cu funcționare în condiții supercritice cu captare post-combustie dioxidului de carbon folosind soluție amoniacală;
- Cazul 4: Centrală electrică pe cărbune cu funcționare în condiții supercritice cu captare post-combustie dioxidului de carbon prin tehnica de calcium looping cu utilizarea oxidului de calciu ca și sorbent.

Analiza impactului de mediu ale celor patru cazuri luate în discuție este prezentată în Tabelul 9.

Tabelul 9. *Rezultatele impactului de mediu pentru activitatea A2*

Indicator de mediu	Unitatea de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
GWP	kg CO <sub>2</sub> -Equiv./MW	986	520	524	461
AP	kg SO <sub>2</sub> -Equiv./MW	0,48	4,57	2,21	2,35
EP	kg Phosphate-Equiv./MW	1285,44	1739,76	1753,7	1121,86
ODP*10 <sup>8</sup>	kg R11-Equiv./MW	0,66	4,14	3,08	3,55
ADP <sub>elements</sub> *10 <sup>4</sup>	kg Sb-Equiv./MW	4,22	4,74	5,37	4
ADP <sub>fossil</sub>	MJ/MW	9868	15300	14207	14041

FAETP	kg DCB-Equiv./MW	0,32	1,73	1,12	1,41
HTP	kg DCB-Equiv./MW	3,72	58,7	22,72	24,38
PCOP	kg Ethene-Equiv./MW	0,21	2,74	0,29	0,3
TEP	kg DCB-Equiv./MW	0,09	0,49	0,34	0,49
MAETP	kg DCB-Equiv./MW	9842,07	56690	44744	54025

Unitatea funcțională folosită în analiza de tip LCA a fost, ca și în cazul precedent, un MW net de electricitate generată. Bilanțurile de masă și energie provenite în urma simulării în ChemCAD precum și diferite date din literatura de specialitate au stat la baza analizei de tip LCA. Datele au fost normalizate la unitatea funcțională aleasă. Și în acest caz s-a realizat o analiză de tipul „cradle-to-grave”. O prezentare schematică a domeniului de aplicare a analizei de tip LCA pentru Cazul 2 (a frontierelor sistemului), apare în Figura 20. Scheme conceptuale similare au fost propuse pentru toate cazurile analizate.

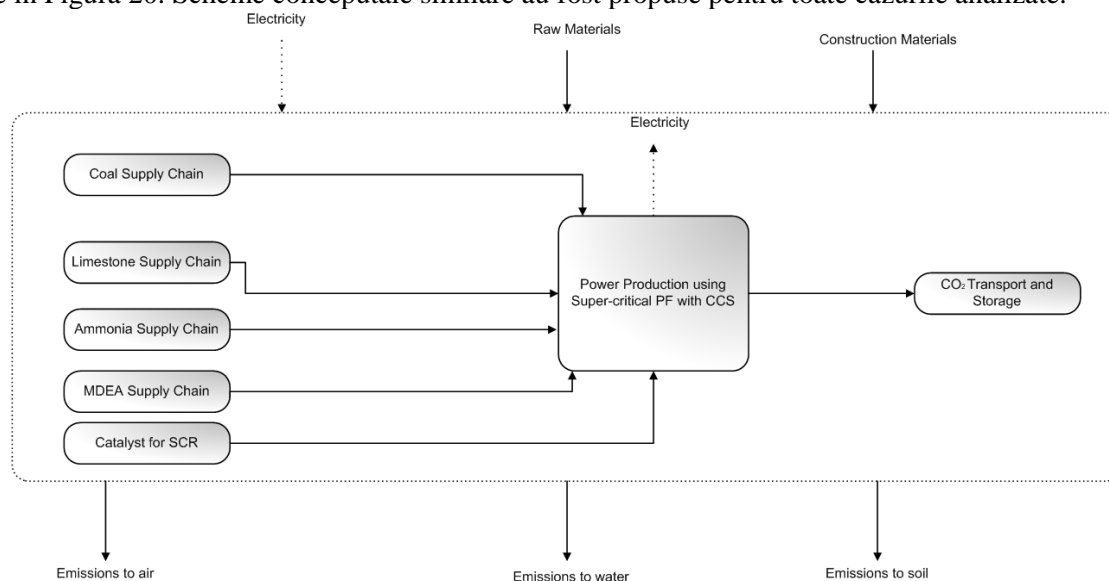


Figura 20. Domeniul de aplicare a analizei de tip LCA pentru Cazul 2

Rezultatele impactului de mediu pentru activitatea A2 sunt prezentate în Tabelul 9. După cum se poate observa există diferențe semnificative, în ceea ce privește efectul de seră, între cazurile ce iau în considerare captarea dioxidului de carbon (Cazul 2, 3, 4) și cazul în care captarea dioxidului de carbon nu este considerată (Cazul 1). Pentru cel din urmă caz, valoarea încălzirii globale este maximă datorită emiterii CO<sub>2</sub> în atmosferă. Analizând îndeaproape valoarea maximă luată în discuție (986 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW) se poate spune că din aceasta 900,5 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW este datorată funcționării centralei electrice, 66,7 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine din operarea minei de unde se extrage cărbunele și o contribuție redusă de 12,37 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se datorează utilizării amoniacului din etapa de reducere catalitică a NO<sub>x</sub> (Selective Catalytic Reduction - SCR), restul de 3,25 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provenind din procesul de extracție și transport a calcarului utilizat în etapa de desulfurare a gazelor.

Pentru cel de-al doilea caz valoarea totală a GWP-ului este de 519,72 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW. Centrala electrică împreună cu unitatea de captare a dioxidului de carbon ce utilizează ca și solvent o amină (MDEA) are o contribuție de 216,92 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW din valoarea totală anterior menționată. La rândul său, din valoarea de 216,92 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW, aproape jumătate, mai precis, 90,59 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine de la centrala electrică. Contribuții semnificative la valoarea totală a efectului de seră pentru Cazul 2 o au și alte procese după cum urmează: 84,27 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW corespunde operării minei de cărbune, 75,12 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine de la transportul și stocarea CO<sub>2</sub>, 64,27 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW este contribuția adusă de procesul de obținere al solventului - MDEA și 52,76 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW derivă din construcția infrastructurii de transport a CO<sub>2</sub>.

În cazul în care captarea CO<sub>2</sub> se face folosind soluție amoniacală (Cazul 3) valoarea efectului de seră este mai mare dacă comparația se face cu solventul MDEA (523,92 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW vs. 519,72 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW) dar este mai mică dacă comparația se face cu procesul de referință (523,92 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW vs. 986 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW). Distribuția valorii totale a GWP-ului pentru Cazul 3 este următoarea: 290,17 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se datorează funcționării centralei electrice, 82,36 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se datorează funcționării minei, 69,44 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine de la transportul și

stocarea CO<sub>2</sub>, 52,76 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se datorează construcției infrastructurii de transport a CO<sub>2</sub> și 15,26 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MWh reprezintă impactul etapei SCR. Valoarea efectului de seră pentru centrala electrică se distribuie, la rândul său, astfel: 150,24 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se datorează funcționării propriu-zise a centralei, 121,23 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW corespunde extracției și transportului cărbunelui și o cantitate de 14,77 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine din procesul de producție a amoniacului.

În cazul în care captarea CO<sub>2</sub> se face prin tehnica de calcium looping cu utilizarea oxidului de calciu ca și sorbent (Cazul 4) valoarea efectului de seră este de 461,38 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW. Din această valoare o cantitate de 192,14 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine de la operarea centralei electrice, 80,48 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se datorează operării minei de cărbune, 72,75 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MWh este reprezentată de transportul și stocarea CO<sub>2</sub>, o cantitate de 52,76 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MWh provine din construcția infrastructurii pentru transportul CO<sub>2</sub>, 43,49 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MWh se datorează extracției și transportului calcarului (pentru sorbent) și 15,26 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW este datorat etapei de SCR. Din valoarea corespunzătoare operării centralei electrice, mai exact din valoarea de 192,14 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW se poate distinge următoarea distribuție: 70 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine din operarea propriu-zisă a centralei și a instalației de captare corespunzătoare iar 118,47 kg CO<sub>2</sub>-Equiv./MW provine din extracția, procesarea și transportul cărbunelui utilizat atât în centrala electrică cât și în instalația de calcium looping.

Analizând datele din Tabelul 9 se poate observa că cea mai mare valoare pentru indicatorul legat de ploile acide (AP), 4,57 kg SO<sub>2</sub>-Equiv./MW, se obține în Cazul 2. O contribuție semnificativă este adusă în acest caz de procesul de obținere al solventului. Valorile AP sunt apropiate când captarea CO<sub>2</sub> se face folosind soluție amoniacală sau sorbent oxid de calciu (Cazul 3 și Cazul 4), și anume 2,21 kg SO<sub>2</sub>-Equiv./MW pentru Cazul 3 vs. 2,35 kg SO<sub>2</sub>-Equiv./MW pentru Cazul 4. Aceste valori sunt de circa cinci ori mai mari decât valoarea obținută în cazul de referință (Cazul 1). Etapa de transport și stocare a CO<sub>2</sub> precum și cea de asamblare și dezasamblare a infrastructurii de transport a CO<sub>2</sub> au contribuții semnificative în cazul ploilor acide, aceste etape nefiind considerate în procesul de referință. Etapele anterior menționate explică valorile de până la cinci ori mai mari în cazurile 3 și 4 față de Cazul 1.

Potențialul de eutrofizare (EP), are cea mai mare valoare și anume 1753,7 kg Phosphate-Equiv./MWh în Cazul 3, când captarea se face folosind soluție amoniacală. Întreaga contribuție la această valoare se datorează funcționării centralei electrice. O valoare foarte apropiată pentru această categorie de impact de mediu, mai exact 1739,76 kg Phosphate-Equiv./MW, se obține în Cazul 2, unde solventul MDEA se utilizează pentru captarea CO<sub>2</sub>. Cel mai redus potențial de eutrofizare, 1121,86 kg Phosphate-Equiv./MW, corespunde Cazului 4 în care oxidul de calciu este folosit pentru îndepărtarea CO<sub>2</sub>.

Alte categorii de impact de mediu, spre exemplu distrugerea stratului de ozon (ODP) sau ADP elements, au valori reduse în toate cazurile. Epuizarea resurselor abiotice fosile - Abiotic Depletion Potential fossil (ADP<sub>fossil</sub>) are valoarea cea mai mică, 9868 MJ/MW, în primul caz. Operarea centralei electrice contribuie aproape în totalitate la această categorie de impact de mediu. Cea mai mare valoare pentru ADP<sub>fossil</sub>, 15300 MJ/MW se obține în Cazul 2. Procesele care contribuie la creșterea semnificativă a epuizării resurselor abiotice fosile sunt: transport și stocarea CO<sub>2</sub>, construcția infrastructurii de transport a CO<sub>2</sub>, procesul de producție al solventului MDEA.

Cele mai bune valori ale categoriilor de impact de mediu ce derivă din concentrația letală, FATEP, MAETP, HTP, TEP se obțin în Cazul 1. Cea mai mică valoare pentru potențialul de oxidare fotochimică - Photochemical Oxidation Potential (PCOP) se obține tot în cazul fără captarea dioxidului de carbon. Cazurile 3 și 4 au valori apropiate pentru acest indicator de mediu. Valorile luate în discuție sunt 0,29 kg Ethene-Equiv./MW pentru Cazul 3 respectiv 0,3 kg Ethene-Equiv./MW pentru Cazul 4. O situație aparte are loc în cel de-al doilea caz când amina este folosită pentru captarea CO<sub>2</sub>. Procesul de obținere al solventului MDEA are o contribuție semnificativă în cel de-al doilea caz.

Din rezultatele prezentate se poate observa competiția dintre tehnologia de captare cu soluție amoniacală și cea bazată pe oxidul de calciu. Unii indicatori cum ar fi AP, EP sau cei ce derivă din concentrația letală au valori mai bune în cazul utilizării soluției amoniacale pe când alți indicatori cum ar fi ADP<sub>fossil</sub>, ADP<sub>elements</sub> și EP au valori mai bune în cazul utilizării oxidului de calciu.

Director de proiect  
Prof. Dr. Ing. Călin-Cristian Cormoș

