

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

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**

Etapa 2020 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 științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizarea obiectivelor**

În anul 2020 pentru proiectul de cercetare experimental demonstrativ cu titlul de mai sus a fost prevăzut a se desfășura o activitate. *Această activitate a fost realizată în proporție de 100 %*. Rezultatele cercetării pe anul 2020 au făcut obiectul a 1 articol științific trimis spre evaluare în vederea publicării într-o revistă cotate ISI și a 3 abstracturi trimise pentru conferințe ce urmează a se desfășura în 2021 după cum urmează:

- L. Petrescu, C. Dinca, C.C. Cormos, *Assessment of flexible carbon capture and utilization options applied to gasification plants*, Studia Universitatis Chemia, 2020, (submitted);
- 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 Process Engineering (ICHEAP), Napoli, Italy, 23-26 May 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;
- N. Slavu, C. Dinca, C.C. Cormos, *Biomass co-firing power plant with calcium looping combustion process for clean energy*, 8th International Conference on Science & Technology Research (ICSTR), Dubai, 25-26 October 2021.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în 2020 este prezentată mai jos.

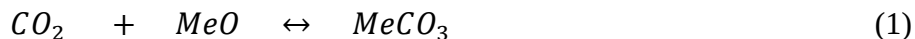
Activitatea 1.

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

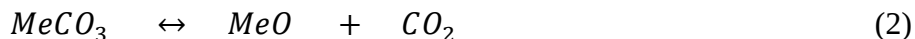
Prezentul proiect experimental demonstrativ are ca obiect principal optimizarea și validarea până la un nivel de dezvoltare tehnologică (Technology Readiness Level TRL) de 4 a metodei inovative de

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 CO₂ cu formare de carbonați astfel:



- *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:



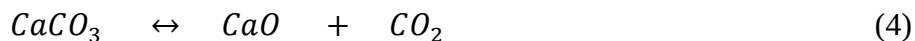
Ca și sisteme de adsorbanți solizi care se vor evalua în cadrul acestui proiect experimental demonstrativ se vor avea în vedere utilizarea de materiale naturale de tipul calcarului (sistem CaCO₃ / CaO), dolomitei (CaCO₃ – MgCO₃ / CaO – MgO), brucit (Mg(OH)₂ – MgCO₃ / MgO) etc. Utilizarea acestor materiale naturale în procesul de captare a dioxidului de carbon prin tehnica de tip calcium looping este de așteptat să reducă semnificativ 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:



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



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 fiind 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.

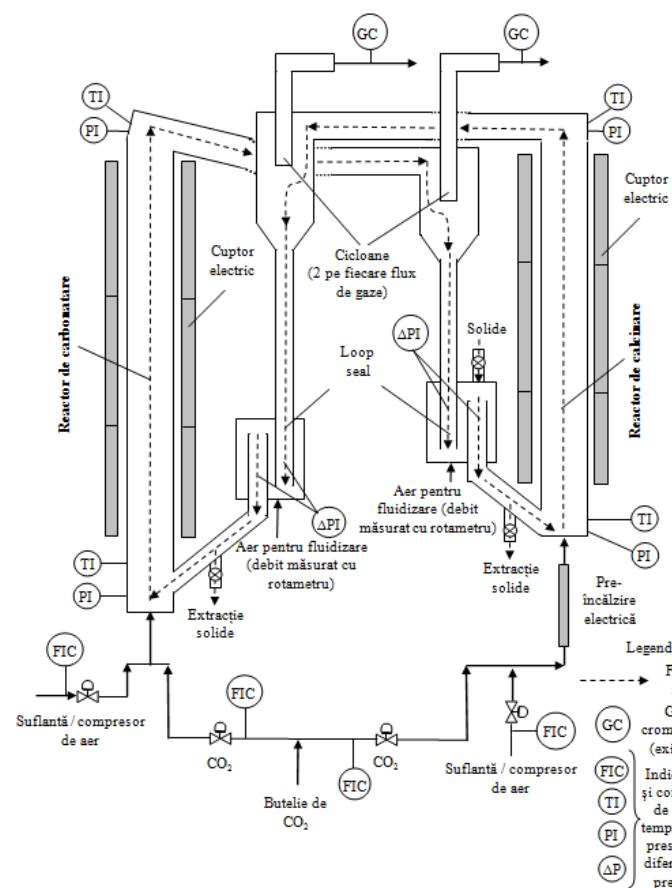


Figura 1. Schema conceptuală a demonstratorului de laborator pentru tehnologia calcium looping



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

După validarea experimentală a demonstratorului de laborator pentru tehnologia de tip calcium looping, se vor dezvolta modela matematică detaliată 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 energiei electrice, procesul de producere a cimentului etc.

Figura 3 prezintă o schemă conceptuală a ciclului de captare a CO₂ 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].

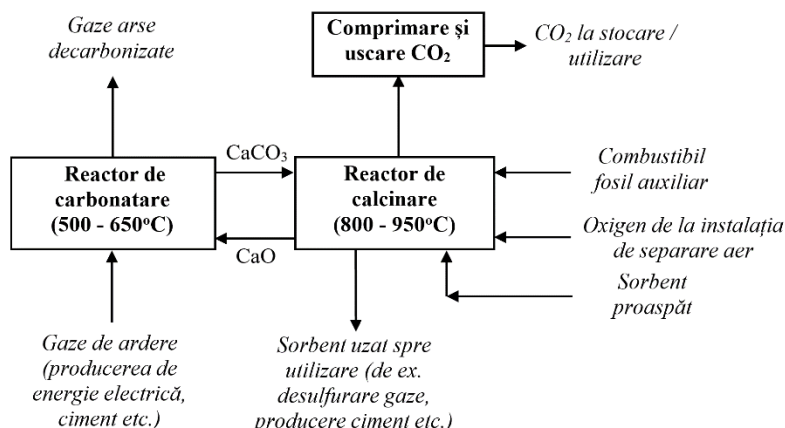


Figura 3. Schema conceptuală a unității de tip calcium looping pentru captarea post-combustie a CO₂ la nivel industrial

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 CaCO₃ – CaO, s-au considerat două sorturi de carbonat de calciu unul natural din zonă (cariera Săndulești – 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 (Săndulești – Turda)	97% CaCO ₃ , 1,8% Fe ₂ O ₃ , 0,88% Al ₂ O ₃ , 0,3% SiO ₂
2.	Carbonat de calciu precipitat (Azomureș)	96,7% CaCO ₃ , 0,8% Fe ₂ O ₃ , 1,2% NH ₄ NO ₃ , 0,7% H ₂ O
3.	Calcar brucitic (Budureasa)	20-25% MgO, 32-35% CaO, 1-4% Fe ₂ O ₃ , 41-42% CO ₂

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

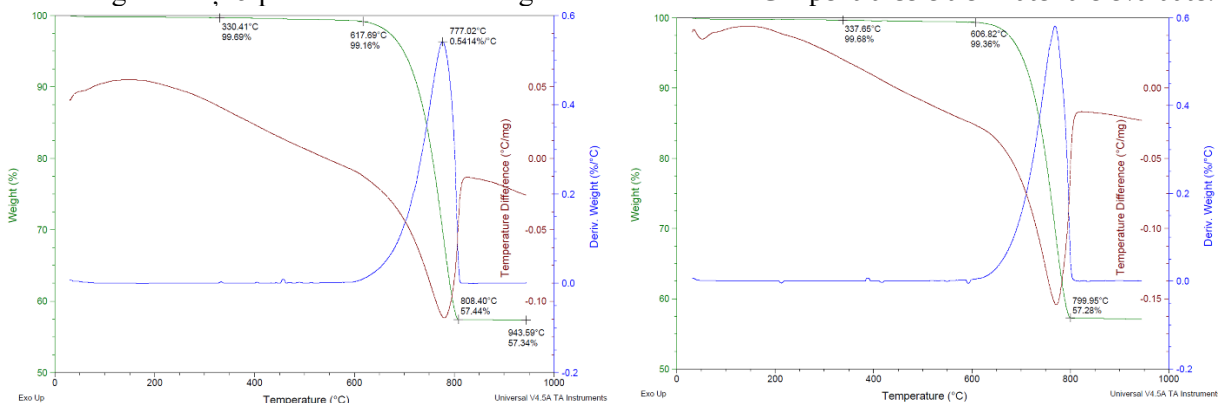


Figura 4. Termogramele pentru sorturile de carbonat de calciu (calcar – stânga, deșeu – dreapta)

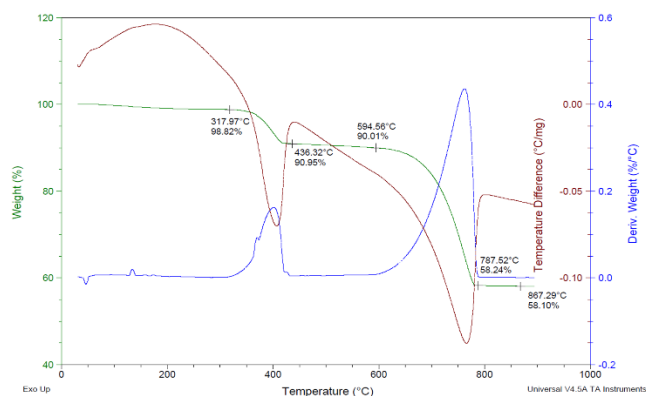


Figura 5. Termograma pentru sortul de cacar brucitic

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 descoperire 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]	Fracția 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, fracția masică cu granulația 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 (deșeu Azomureș)	17,2851	13,7965	9,2847

Se constată că suprafața 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 deșeu decât cea corespunzătoare carbonatului de calciu natural, în special odată cu creșterea granulației solidului.

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

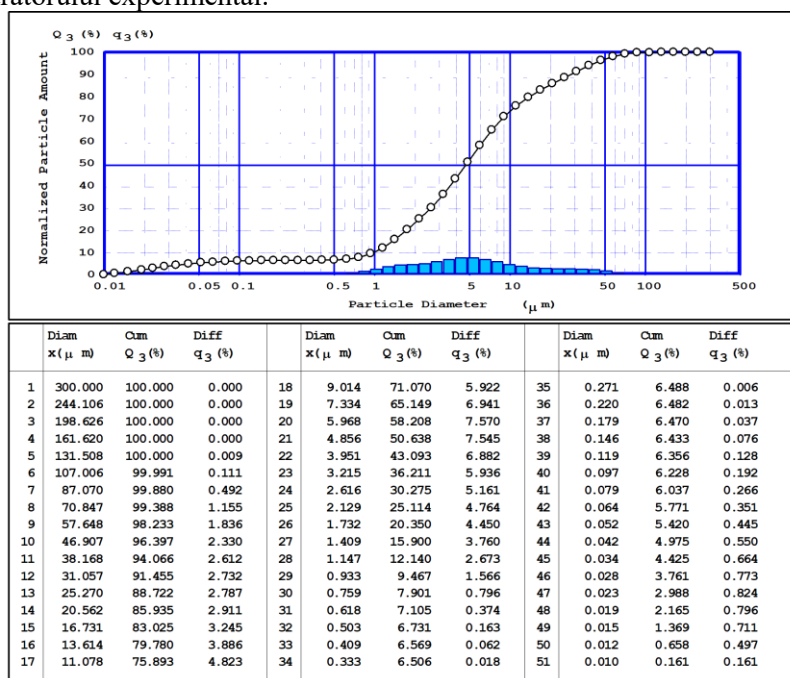


Figura 6. Distribuția granulometrică a sortului de brucit

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 generarea 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 electrice 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 exemplificare, Figura 7 prezintă schema conceptuală a unei termocentrale pe bază de combustibili solizi.

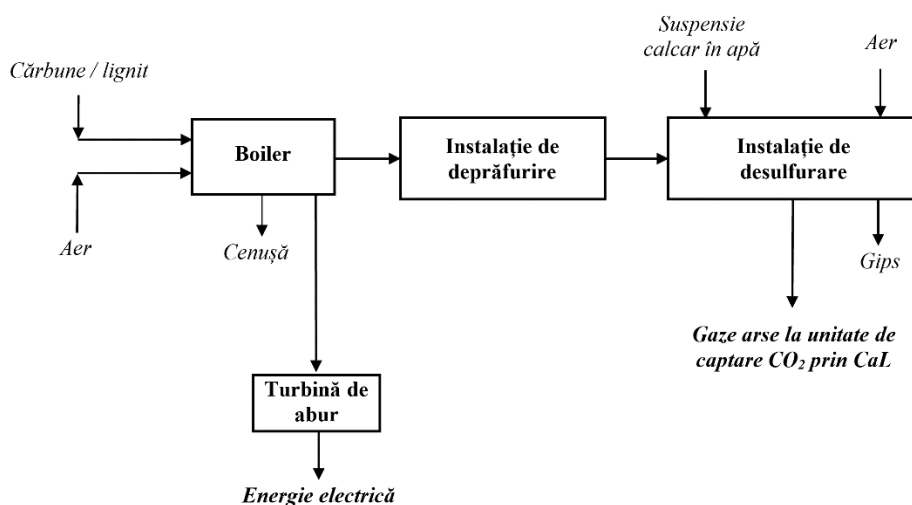


Figura 7. Schema conceptuală a unui sistem de generare a energiei electrice cu captare CO_2

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 cârbune [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 ₂ O	%	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/Nm³, 210 mg SO_x/Nm³ și 14 mg PM/Nm³.

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.

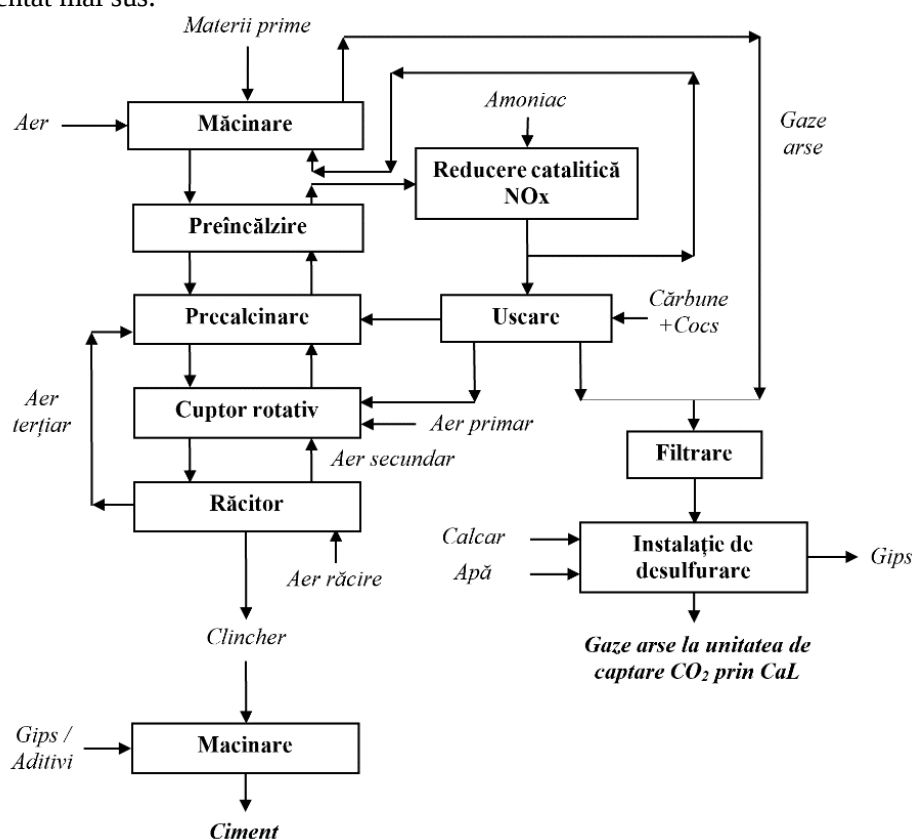


Figura 8. Schema conceptuală a unui sistem de producere a cimentului cu captare CO₂

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	kg/s	162,40
	- Condiții uscate	kg/s	151,88
2.	Presiune	bar	1,013
3.	Temperatură	°C	50
4.	Compoziție gaze de ardere uscate (procente molare)		
	- CO ₂	%	20,85
	- N ₂	%	73,93
	- O ₂	%	4,35
	- Ar	%	0,87

Pentru ambele 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 CO₂, rate de captare CO₂, 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 CO₂ pentru evaluarea elementelor tehnice, economice și de mediu a procesului de decarbonizare.

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 (CO₂) 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ capture, Applied Energy, 180 (2016) 722-742.
- [8] S.A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta, CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, Journal of CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂, Report PH4/33, 2004.
- [11] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), CO₂ 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), CO₂ 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 CO₂ capture: Techno-economic and 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.

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

