

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ІН ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Г. Є. Монастирський

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра

зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

(код і назва)

на тему: **Переробка золошлакових відходів ТЕС та утилізація CO₂
шляхом карбонізації мінералів**

Виконав: студент 4 курсу, групи ФФ-83

Попівчак Богдан Петрович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник доцент, к.ф.-м.н. Гільчук А. В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант

(номер розділу)

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент п.н.с. ІТТФ НАН України, к.т.н. Кобзар С. Г.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент

(підпис)

Національний Технічний Університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
НН Фізико-технічний інститут
Кафедра прикладної фізики

Рівень вищої освіти — перший (бакалаврський)
Спеціальність 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

В. о. завідувача кафедри

_____ Монастирський.. Г.. Є.
(підпис) (ініціали, прізвище)

« 10 » _____ вересня 2021 р.

ЗАВДАННЯ

на бакалаврську роботу студенту

_____ Попівчаку Богдану Петровичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

1. Тема роботи: Переробка золошлакових відходів ТЕС та утилізація CO₂ шляхом карбонізації мінералів, науковий керівник роботи _____ доцент, к.ф.-м.н. Гільчук А. В.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « _____ » _____ 2022 р № _____

2. Термін подання студентом роботи « _____ » _____ 2022 р.

3. Об'єкт дослідження: Процес карбонізації мінералів із залученням золошлакових відходів та вуглекислого газу

4. Предмет дослідження: Доцільність використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Проаналізувати сучасну літературу з даної теми, визначити перспективні напрямки досліджень, провести аналіз мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля на ТЕС на основі оцінки викидів CO₂ та утворення золошлакових відходів при спалюванні одиниці вугілля, запропонувати схему переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу шляхом карбонізації мінералів.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація — 20 аркушів А4

7 Орієнтовний перелік публікацій: Дослідження перспектив використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂ на основі аналізу складу продуктів згоряння ТЕС

8 Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2			
3			

9 Дата видачі завдання « 10 » вересня 2021 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Опрацювання літератури за темою	10.09.2021 - 31.10.2021	
2.	Написання літературного огляду	01.11.2021 - 28.12.2021	
3.	Аналіз мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля на ТЕС	05.04.2022 - 15.05.2022	
4.	Написання другої частини дипломної роботи	16.05.2022 - 25.05.2022	
5.	Написання третьої частини дипломної роботи	01.06.2022 - 07.06.2022	
6.	Написання висновків	08.06.2022 - 10.06.2022	
7.	Підготовка тез	10.05.2022 - 15.05.2022	
8.	Подання роботи на рецензування	14.06.2022	
9.	Виступ на конференції	15.06.2022	
10.	Підготовка доповіді та презентації	15.06.2022 - 22.06.2022	

Студент

Науковий керівник роботи

Б. П. Попівчак

(Б. О. Макарчук)

А. В. Гільчук

(ініціали, прізвище)

(підпис)

(підпис)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 48 сторінок, містить 6 таблиць та 13 рисунків. Для дослідження було використано 25 бібліографічних найменувань.

Метою роботи є проведення дослідження можливості використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу, і на основі даного дослідження – формулювання принципової схеми реалізації переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу шляхом карбонізації мінералів, означення напрямків майбутніх досліджень.

Проведено дослідження й аналіз існуючої літератури по вибраній темі та суміжних областях. На основі дослідженої літератури – проведено аналіз мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля на ТЕС для дослідження доцільності використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO_2 .

Результатом аналізу мольних співвідношень є - оцінка кількості перероблених на мінеральні карбонати золошлакових відходів та утилізованого CO_2 , що утворилися в процесі спалювання вугілля на ТЕС. В результаті визначено, що - використовуючи процес карбонізації мінералів можна переробити на екологічно нейтральні і в перспективі економічно вигідні мінеральні карбонати орієнтовно 8% золошлакових відходів, при цьому , утилізувавши, 3% CO_2 , виділеного в процесі спалювання вугілля. Також запропонована принципова схема використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO_2 . Означені напрямки майбутніх досліджень по даній темі.

Ключові слова: *карбонізація мінералів, мінеральні карбонати, золошлакові відходи, вугільні ТЕС, викиди CO_2 .*

SUMMARY

The diploma work explanatory note includes 48 pages of the text, 6 tables and 13 illustrations. At the problem modern state analysis, overall 25 references were used.

The purpose of this work is to study the possibility of using the process of carbonization of mineral resources for ash and slag waste processing and carbon dioxide utilization, and on the basis of this study - to formulate a schematic diagram of ash and slag waste processing and carbon dioxide utilization by carbonization of minerals.

During this work was made the research and analysis of existing literature on the selected topic and related areas. Based on the studied literature, the molar ratios of coal combustion products at TPPs were analyzed to study the feasibility of using the mineral carbonation process for ash and slag waste processing and utilization CO_2 .

The result of the analysis of molar ratios is an estimate of the amount of ash and slag waste processed into mineral carbonates and utilized CO_2 , formed during the combustion of coal at thermal power plants. As a result, it was determined that - using the process of mineral carbonation can be processed into environmentally neutral and in the long run cost-effective mineral carbonates approximately 8% of ash and slag waste, while disposing of 3% CO_2 released during coal combustion.

Also was proposed coefficients on the basis of which in the future it will be possible to compare raw materials and waste in terms of their suitability for use in the process mineral carbonation. A schematic diagram of the use of the mineral carbonation process for the processing of ash and slag waste and the disposal of CO_2 is also proposed. The directions of future research on this topic are indicated.

Key words: *mineral carbonation, mineral carbonates, fly ash and slag waste, coal power plants, CO_2 emissions.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	8
1.1. Вплив ТЕС на навколишнє середовище	8
1.2. Викиди CO ₂ в атмосферу, спричинені діяльністю ТЕС	8
1.3. Золошлакові відходи.	11
1.3.1. Різновиди золошлакових відходів	12
1.3.2. Утворення золошлакових відходів	12
1.3.3. Хімічний склад золошлакових відходів	14
1.4. Золовідвали	16
1.5. Традиційні шляхи використання золошлакових відходів.	19
1.6. Карбонізація мінералів	20
1.6.1. Сировина для карбонізації мінералів.	22
1.6.2. Переваги карбонізації мінералів, як способу переробки золошлаків.	22
1.6.3. Існуючі технології карбонізації мінералів	24
1.7. Використання у промисловості продуктів карбонізації мінералів - мінеральних карбонатів	25
1.7.1. Осаджений карбонат кальцію.	27
1.7.2. Вогнезахисні наповнювачі	27
1.8. Напрямки досліджень карбонізації мінералів.	28
1.8.1. Поліморфи мінеральних карбонатів	29
1.8.2. Експериментальні дослідження процесу карбонізації міне- ралів	32

РОЗДІЛ 2. Матеріали та методи	35
2.1. Аналіз мольних співвідношень продуктів згорання вугілля	35
2.1.1. Кількість CO_2 , що виділяється при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС	35
2.1.2. Кількість золошлаків, що утворюється при спалюванні 1 кг вугілля	36
2.1.3. Вміст у золошлаках сировини необхідної для переробки на мінеральні карбонати	37
2.1.4. Хімічні реакції утворення мінеральних карбонатів.	37
РОЗДІЛ 3. Результати й обговорення.	39
3.1. Аналіз мольних співвідношень продуктів згорання вугілля на ТЕС	39
3.2. Схема переробки золошлакових відходів та утилізації CO_2	42
3.3. Перспективи використання карбонізації мінералів	43
ВИСНОВКИ.	45
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	46

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ — карбонізація мінералів

ЗВ — золошлакові відходи

ОКК — осаджений карбонат кальцію

ЗВД — золовідвал

ВГ — вихлопні гази

ТЕС — теплова електростанція

ПЗ — продукти згоряння

МК — мінеральні карбонати

ВСТУП

Найбільша доля світового виробництва електроенергії припадає на теплову енергетику, а саме - більше двох третин світового виробництва [1]. Основу теплової енергетики становлять теплові електростанції (далі ТЕС), що використовують у якості палива - вугілля. Електростанції даного типу становлять більш ніж 64% від усіх ТЕС [1].

У той же час теплова енергетика є одним із вагомим чинником забруднення навколишнього середовища [2]. Вона забруднює атмосферу – за рахунок викидів у неї вихлопних газів, які складаються із продуктів згоряння палива. Також ТЕС, що використовують у якості палива вугілля – забруднюють ґрунти з підземними водами за рахунок утворення золівідстійників, що представляють собою скупчення великої кількості золи та шлаку. Золошлаки у своєму складі мають токсичні для навколишнього середовища речовини, що з одного боку - осідають в ґрунтах, а з іншого проникають до ґрунтових вод, завдаючи значної шкоди довкіллю [3].

Оскільки на даному етапі розвитку людства теплова енергетика відіграє ключову роль у світовій енергосистемі - перехід на більш екологічно чисті джерела енергії може зайняти тривалий проміжок часу, протягом якого людство буде продовжувати активно експлуатувати ТЕС, завдаючи значної шкоди довкіллю. Виходячи з даної ситуації, можна констатувати, що перед людством постає важлива задача – максимально обмежити негативний вплив, який спричиняє робота ТЕС.

У даній роботі досліджується перспектива використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу. Пропонується схема переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу шляхом карбонізації мінералів на основі аналізу існуючої літератури з теми та аналізу мольних співвідношень продуктів згоряння вугіл-

ля на ТЕС . Обговорюються напрямки майбутніх досліджень та перспективи даної технології.

Мета роботи — дослідити можливість використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу, запропонувати принципову схему реалізації даного процесу, означення напрямків майбутніх досліджень.

Завдання роботи:

- 1) проаналізувати сучасну літературу з даної теми, визначити перспективні напрямки досліджень;
- 2) провести аналіз мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля на ТЕС на основі оцінки викидів CO_2 та утворення золошлакових відходів при спалюванні одиниці вугілля;
- 3) запропонувати схему переробки золошлакових відходів та утилізації вуглекислого газу шляхом карбонізації мінералів;
- 4) означити напрямки майбутніх досліджень.

РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Вплив ТЕС на навколишнє середовище

Екологічний вплив теплоелектростанцій на довкілля полягає у утворенні великої кількості відходів, відчуженні та порушенні земельних ресурсів, зміні природного режиму водовикористання, тепловому та хімічному забрудненні поверхневих і підземних вод, хімічному та механічному забрудненні атмосферного повітря. Потрібно також враховувати, що всі принесені з газовими викидами теплоелектростанцій хімічні елементи мають здатність до міграції в ґрунти, підземні та поверхневі води, що створює додаткове забруднення в цих середовищах [4].

Хімічний склад газових викидів суттєво відрізняється залежно від типів палива. Найбільш «чисте» паливо для теплових електростанцій – газ. Найбільш «брудне» паливо – торф, кам'яне та буре вугілля, горючі сланці. При їх спалюванні утворюється найбільша кількість твердих частинок і оксидів сірки. Річні викиди від вугільної ТЕС потужністю 1 ГВт у середньому складають: 7 млн. тонн у рік вуглекислого газу (19 тис. тонн на добу); 400 тонн у рік токсичних металів; 25 тис. тонн у рік оксидів азоту; 20 тис. тонн у рік твердих часток; 50-100 тис. тонн у рік оксидів сірки [4]. Добовий викид золи в атмосферу становить 35-55 тонн, і при висоті труби 170– 200 м радіус забрудненої території складає орієнтовно 50 км [5].

1.2. Викиди CO₂ в атмосферу, спричинені діяльністю ТЕС

Викиди CO₂ відповідальні за більшу частину змін клімату, що відбулися і відбуватимуться та викиди знову зростають [6]. Викиди CO₂, спричинені

виробничим паливом, збільшилися на 1,6% до 36,2 Гт (млрд тонн) у 2017 р. після трьох років незначного зростання викидів або його відсутності. Викиди у 2018 р., за прогнозами, зростатимуть ще швидше, зі швидкістю 2,7% (діапазон: 1,8–3,7%), досягнувши рекордного рівня $37,1 \pm 1,8$ Гт CO_2 [7]. Ці викиди вказують на траєкторію потепління, яке нині значно перевищує $1,5^\circ\text{C}$ (рис. 1.1).

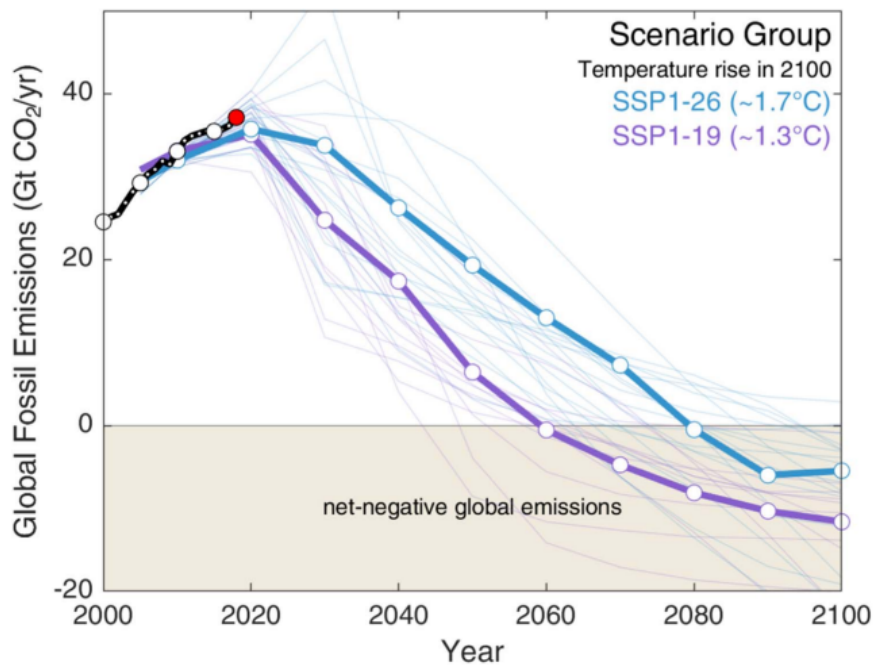


Рис. 1.1. Прогноз по викидам CO_2 , спричиненим копалинами в порівнянні зі сценарієм 66% ймовірності залишитися нижче 2°C у 2100 році. Червоною точкою позначений прогноз викидів на 2018 рік (Рисунок взято із статті [2])

Світове споживання вугілля знижується повільно, але неухильно з 2013 року, потенційно сигналізуючи про появу пікового споживання вугілля (рис. 3). Світове споживання енергії, отриманого завдяки вугіллю, знизилося із 162 млрд ГДж у 2013 р. до 156 млрд ГДж у 2017 році, з падіння в середньому на 0,9% на рік [2]. На основі цінової та політичної конкуренції з природним газом та відновлюваними джерелами енергії, споживання вугілля в Канада та Сполучених Штатах з 2005 р. знизилося на 40%; тільки у 2018 р. 15 МВт вугільні потужності в США закриються [2]. У Великій Британії, де відбулася промислова революція, використання вугілля швидко скорочувалося в останні

десятиліття та може бути припинено до 2025 року. В ЄС вітер, сонячні та інші відновлювані джерела енергії, не пов'язані з гідроенергетикою, вирости настільки швидко, що — за середніх темпів змін за минулі п'ять років (рисунок 3) - вони готові постачати більше первинна енергія, ніж вугілля до 2021 року. Тому є позитивна динаміка в окремих регіонах, проте глобально людство ще не готово відмовлятися від вугілля та ТЕС.

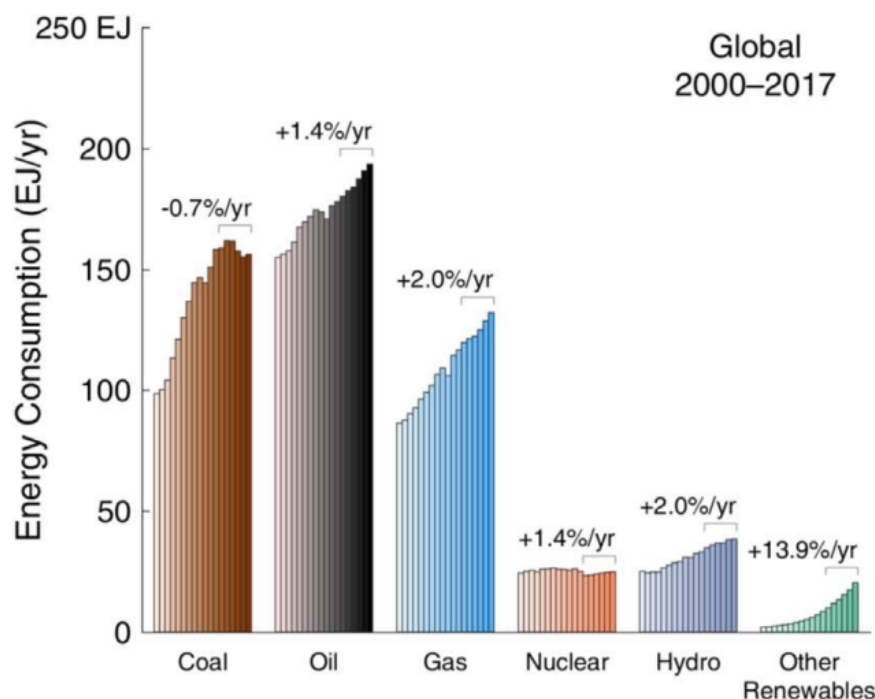


Рис. 1.2. Середньорічне споживання енергії ($EJ = Дж \cdot 10^{18}$) у розбивці за джерелами палива у період 2000-2017 років (Рисунок взято із статті [2])

Трохи більше ніж 40% світових викидів CO_2 пов'язаного з енергетикою, зумовлені виробництвом електроенергії та тепла [8]. Причина такого високого значення частки викидів пов'язана із сильною залежністю сектора від викопного палива. Близько двох третин електроенергії у світі виробляється з викопного палива, із вугіллям у якості основного палива. З технічної точки зору, існує великий потенціал для зниження викидів CO_2 при виробництві електроенергії.

Зростання попиту на електроенергію перевищило цей показник за загальним обсягом первинної енергії у більшості країн. 1990-2013 роки, світове

виробництво електроенергії зросло на 94 первинне енергопостачання збільшилося на 54% [8].

З 1990 по 2013 рік глобальні викиди CO_2 від виробництва електроенергії збільшилися з 6282 до 11749 Мт CO_2 , а виробництво електроенергії збільшилося з 11627 до 22592 ТВт · г. Показник викидів CO_2 на одиницю виробленої енергії (АСІ) у 1990 році та 2013 були 0,540 та 0,520 $\text{кгCO}_2/\text{кВт} \cdot \text{г}$ відповідно. Тобто відбулось зниження на 0,020 $\text{кгCO}_2/\text{кВт} \cdot \text{г}$ або 3,8% від рівня 1990 р [1]. За 23-річний період це покращення можна вважати – невеликим. Проте, як зазначалося раніше, технічний потенціал для зменшення викидів оцінюється, як високий.

1.3. Золошлакові відходи

Золошлакові відходи - це один із залишків, що утворюється при спалюванні вугілля для виробництва електроенергії та тепла, і вловлюється електрофільтрами або рукавними фільтрами перед викидом димових газів. Золошлаки можуть бути кремністими (FA) або вапняними (НСFA), залежно від типу вугілля, і складаються первинно зі склоподібних сфер з деякою кількістю кристалічної речовини і незгорілого вуглецю [9].

За розміром часток золошлакові відходи прийнято ділити на золу і шлаки. Фракційні відходи розміром меншим за 0,2 мм відносять до золи, а більшим — до шлаків . У процесі видалення легкої та дрібної фракцій, що виносяться вихлопними газами на електрофільтри-уловлювачі, отримують золу-виносу, яка має унікальні в'язучі та адсорбційні властивості .[10]

1.3.1. Різновиди золошлакових відходів

- **Зола-виносу** – тонкодисперсний матеріал, що має розмір від долей мікрона до приблизно 300 мкм. Це – вторинний продукт, що залишається після згоряння вугілля на ТЕС і у пиловидному стані відловлюється фільтрами [11].
- **Суміш золошлакова** – виробничі відходи, отримані в процесі згоряння вугілля на ТЕС, що складається із шлакової складової (частинки більш ніж 300 мкм) і зольної складової (частинки менше ніж 300 мкм)[11].
- **Шлак паливний** – виробничі відходи, отримані в процесі згоряння вугілля на ТЕС. Шлак складається із шлакової складової (склоподібні частинки більш ніж 300 мкм)[11].

1.3.2. Утворення золошлакових відходів

При згорянні твердих видів палива в топках ТЕС, формуються відходи у формі шлаку і золи. Шлак і золу відносять до великогабаритних відходів. Для ТЕС потужністю 1 МВт/добу спалює орієнтовно 10000 т вугілля, при цьому формується близько 2500-1000 т золи і шлаку, в залежності від типу вугілля та умов спалювання [12]. Шлак і зола являються продуктами високотемпературної (1300–1800 °С) обробки мінеральної частини палива. Золу виловлюють за допомогою води або іншої рідини в спеціальних бункерах і потім золу видаляють гідротранспортом у формі пульпи в золовідвали [12].

Шлаки – основний тип відходів при, так званому, кусковому спалюванні палива. У випадку пилоподібного спалювання шлаки складають орієнтовно 10–25 % від маси сформованої золи. Шлаки формуються в результаті спікання на колосниковій решітці окремих частинок при температурі понад 900 °С або

при охолодженні мінеральної розплавленої частини палива при температурі понад 1200 °С. [12].

Шлаки гранулюються за допомогою швидкого охолодження водою і видаляються у відвали гідравлічним або сухим способом разом із золою. Кількість золошлакових відходів залежить від типу палива і складає у середньому: у мазуті 0,15–0,20 %, в бурому вугіллі 10–15 %, в кам'яному 3–40 %, а в горючих сланцях – 50–80% [12].

Зола-унесення представляє собою тонкодисперсний матеріал, який складається в основному із часток розміром 5 – 100 мкм. Хіміко-мінералогічний склад золи відповідає складу мінеральної частини палива, що спалюється. Зола являє собою глинисту обпалену речовину із включенням мілкодисперсних частинок кварцового піску [12]. У процесі випалення мінеральної частини палива дегідратується глиниста речовина й формуються низькоосновні силікати кальцію та алюмінати. Основним компонентом золи-унесення являється алюмосилікатна склоподібна фаза, що складає 40–65 % від загальної маси й має вигляд частинок кулястої форми розміром до 0,1 мм. Також у золах можуть бути присутніми муліт і α -кварц, а при підвищеному вмісті Fe_2O_3 також може бути присутнім – гематит [12].

У випадку, якщо мінеральна частина палива містить велику кількість карбонатів, то в золі формуються низькоосновні ферити кальцію й силікати, які можуть взаємодіяти з водою. Також невеликих кількостях до складу золи входять наступні домішки: сульфати, сульфіди, вільні оксиди кальцію й магнію, й ін. Також у золах часто міститься вуглець у формі різноманітних модифікацій коксових залишків. Для зол отриманих із кам'яного вугілля, коксові модифікації складають – 3–12 %, причому незгорілих частинок у грубодисперсних фракціях золи більше, ніж у тонкодисперсних [12].

кремнію, алюмінію і заліза. Також невелика частина елементів присутня в ЗВ у вигляді сульфатів CaSO_4 , MgSO_4 та FeSO_4 [3].

Таблиця 1.1

Усереднений хімічний склад мінеральної частини золошлакових відходів деяких твердопаливних ТЕС (ТЕЦ) (Таблицю взято із статті [3, ст. 61])

Підприємство теплоенергетики	Мінеральні золошлакоутворюючі компоненти, мас. %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
Старобешівська ТЕС	44 – 50	24 – 30	8 – 6	2,5 – 4,6		–		1,2
Миронівська ТЕС	67,8	19,8	10,9	5,5		2,8		2,1 – 7
Вуглегірська ТЕС	16,7	40,6	23,0	8,4		–		0,02
Краматорська ТЕЦ	49,4	22,5	17,1	10,05		–		–
Бурштинська ТЕС	48,6	23,3	15,3	4,4	2,2	0,5	1,6	0,47
Кларковий вміст в земній корі	55,3	14,3	6,7	4,8	3,3	3,2	3,1	–

У табл.1.1 показано усереднений хімічний склад мінеральної частини золошлаків певних твердопаливних українських ТЕС . Згідно з таблицею основну масу ЗВ в середньому складають оксид кремнію – 45– 60%, оксид кальцію – 2.5–9.6%, оксид заліза – 4.1– 10.6%, оксид магнію – 0.5–4.8%, оксид алюмінію – 10.1–21.8% і триоксид сірки – 0,03–2.7% [3].

Якісний хімічний склад ЗВ доволі близький до складу осадових порід, і, може здатся, що, золошлаки не представляють екологічної небезпеки. Проте – це не так. Вміст ряду компонентів ЗВ може суттєво перебільшувати їх концентрації в земній корі. Так, для прикладу, вміст MgO в золошлаках може бути вище кларкового значення в 2-3 рази, Al_2O_3 в 2 рази, Fe_2O_3 – в 1,5-3 рази, CaO – в 4-12 разів тому зберігання таких відходів в природних умовах може призвести до порушення існуючого екологічного балансу [3].

Крім того, золошлаки по фазово-мінералогічному складу доволі сильно відрізняються від осадових порід : вони складаються з аморфно-склоподібної речовини (утвореної рядом вільних оксидів, в основному СаО, алюмосилікатами, силікатами, фєроалюмосилікатами) і ряду кристалічних сполук (магнезитів, мулітамів, гематитів, феритів, кварцу та інших мінералів) [3]. Серед компонентів обох мінеральних фаз присутні речовини, що представляють істотну загрозу для здоров'я людини і тварин (в першу чергу при даних компонентів попаданні в повітря) .

1.4. Золовідвали

Золовідвали ТЕС (ТЕЦ) – це спеціальні, призначені для зберігання ЗВ, гідротехнічні споруди, територія яких обмежена огорожувальними дамбами і рельєфом місцевості. Для вивезення золошлаків з території ТЕС до золовідвалу, як правило, застосовуються системи гідрозоловидалення. У таких системах золошлаки, змішані з водою у вигляді пульпи, по трубопроводу надходять в золовідвали. Пульпа, у процесі відстоюювання у відстійниках на території золовідвалу, розділяється на осаджені тверді дрібні частинки і освітлену воду [3].

Останнім часом в Україні зростає споживання електричної і теплової енергії, що зумовлює зростання обсягів спалювання твердого палива. У той же час збільшується кількість твердих відходів, що зберігають у золовідвалах. В Україні щорічно накопичується більше 7 млн.т золошлакових відходів, які займають площу більшу за 20 тис. га [3].Для прикладу, на території однієї тільки Ладизинської ТЕС, що знаходиться у місті Ладизин, Вінницької області, щорічно утворюється приблизно 500 тис. тонн ЗВ і нині накопичилось біля 30 млн. тонн золошлакової суміші висотою 35 м і загальною площею 120 га [13].

Варто також сказати, що у європейських країнах утилізується більше 90% золошлаків, на відміну від України, де ця кількість являється набагато нижчою – менше 15% [3]. На рис 1.4 зображено вигляд золовідвалу Дарницької ТЕС, що знаходиться у спальному районі Києва. Даний золовідвал спричиняє пилові бурі та завдає значний дискомфорт (а можливо і погіршує стан здоров'я) місцевим жителям.



Рис. 1.4. Супутниковий знімок золовідвалу Дарницької ТЕС

У золовідвалі постійно протікають два процеси. Перший процес представляє собою випаровування води з утворенням на території золовідвалу, так званих "пляжів" – сухих ділянок наповнених сухими золошлаками [3].

Другий процес – це інфільтрація води (освітленої або навіть частково неочищеної) та потрапляння розчинених форм токсичних компонентів золошлаків в ґрунтові води і водойми, що знаходяться поза межами золовідвалів [3]. Отже, не дивлячись на огорожену територію, золовідвали електростанцій – є відкритими системами.

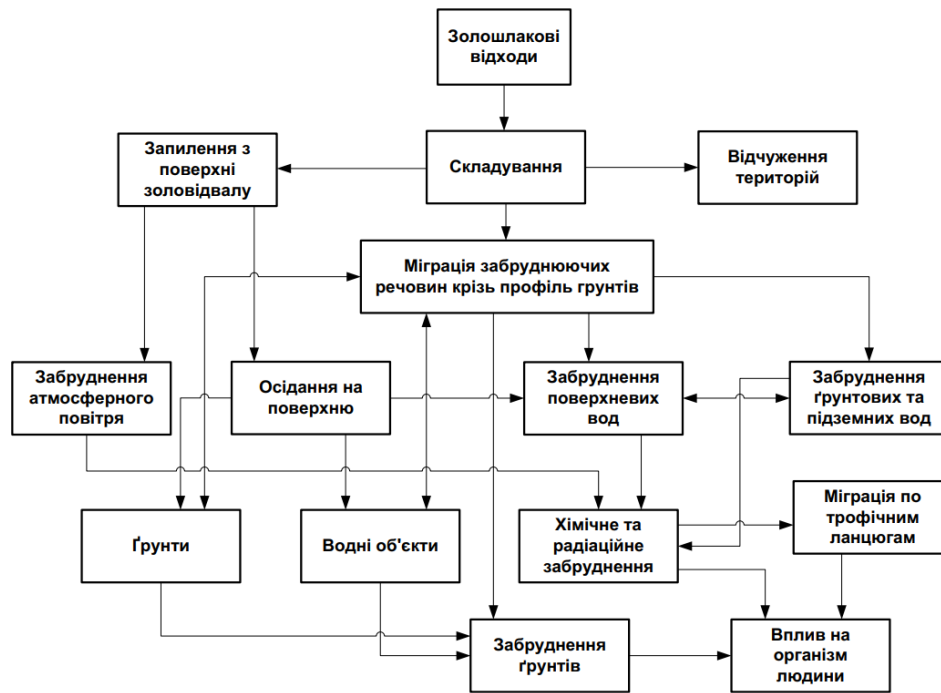


Рис. 1.5. Схема впливу місць зберігання золошлакових відходів на довкілля[4]

Шкідливі речовини, які входять до складу золошлаки можуть пересуватися з поверхні золовідвалу через повітряне і водне середовища, при цьому забруднюючи приземний шар атмосфери, ґрунт, поверхневі і підземні води районів, які розташовані на відстані кількох кілометрів від накопичувача відходів [3].

В подальшому, токсичні речовини, що містяться в золошлаках, при розповсюдженні по різних трофічних ланцюгам – можуть викликати деградацію біосистеми (гідробіонтів, тваринного і рослинного світу) та вкрай негативно впливати на здоров'я людей (через їжу, воду та повітря тощо) [3]. На рис. 1.5 наведено схему взаємодії золошлаконакопичувачів із навколишнім природнім середовищем.

Під час експлуатації золовідвалів наносяться значні збитки довкіллю в результаті фільтрації забруднених вод через слабо екрановане ложе золовідвалу та запилення сухої золи на надводних пляжах.

1.5. Традиційні шляхи використання золошлакових відходів

У даний момент золовідвали більшості ТЕС – переповнені. Використовується і утилізується тільки орієнтовно 10 % золошлаків, або близько 2,5 млн. т/рік, ще, більше 20 млн. тонн новоутворених золошлаків щорічно переносяться на золовідвали ТЕС приєднуючись до раніше накопичених більш ніж 1000 млн. тонн [12].

У європейських країнах, золошлаки, утворені у процесі згоряння твердих видів палива, відносять до 4 класу небезпеки. Отже їх переробка дозволяє вирішувати одразу екологічні та економічні проблеми[3].

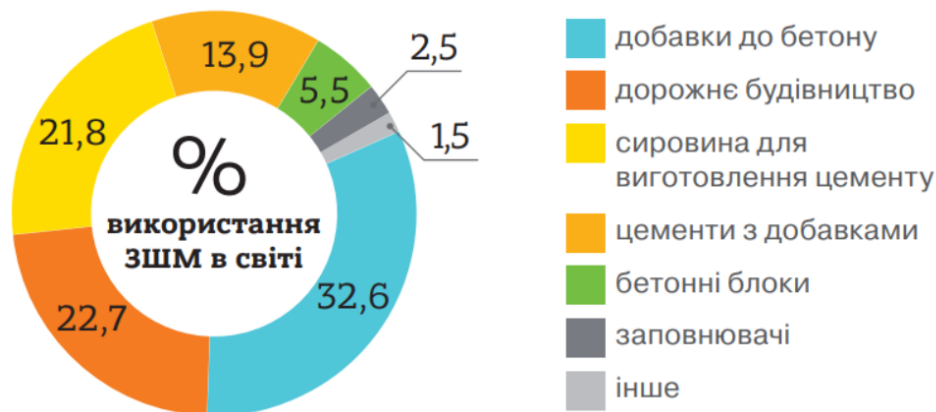


Рис. 1.6. Використання золошлакових матеріалів в світі[3]

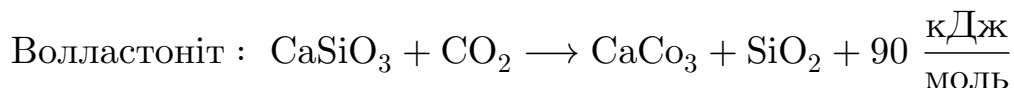
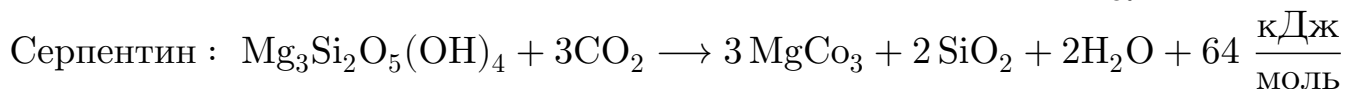
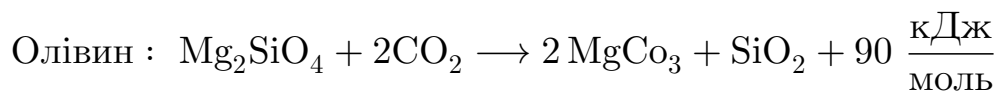
Наприклад, у тому ж Євросоюзі, широко розповсюдженою є практика – утилізації золошлаків через будівництва доріг [3]. На рис. 1.6 напрямки показано використання золошлакових матеріалів в світі. Як бачимо – у світовій практиці золошлаки зазвичай використовуються у виробництві будівельних матеріалів, таких як : бетон, асфальтобетонні суміші, цегли, керамічна плитка, теплоізоляція тощо.

1.6. Карбонізація мінералів

Технології карбонізації мінералів засновані на мимовільній реакції між CO_2 та мінералами, що складаються з оксидів металу, із утворенням нерозчинних мінеральних карбонатів. Дані реакції можуть бути здійснені під землею (*in situ*) або над землею (*ex situ*)



Також реакції такого типу можна зустріти у природі, де в якості оксидів металу виступають мінеральні силікати, такі як оливин, серпентин та волластоніт, відповідно:



Що також важливо – кінцеві продукти реакції карбонізації мінералів, такі як CaCO_3 , можуть бути перетворені на матеріали з доданою вартістю які можна використовувати в різних галузях, таких як виробництво клеїв, герметиків, продуктів харчування та фармацевтик, фарб, покриттів, паперу, цементів та будівельних матеріалів [14].

Шляхи реакції карбонізації мінералів *ex situ* можуть бути ділитися на два процеси - пряму та непряму карбонізацію мінералів.

- **Пряма карбонізація** - це найпростіший метод карбонізації, де Ca або Mg сировина безпосередньо реагує з CO_2 в одній стадії, а надалі процеси може

проводитись газо-твердим або водним маршрутом. Пряма карбонізація - простота і не потребує додаткових хімікатів [15].

Прямий шлях газо-твердої карбонізації було вперше досліджено [16], використовуючи оливин при високому тиску CO_2 . умови. Пряма водна карбонізація використовується високий тиск CO_2 в умовах підвищеної температури для збільшення конверсії реакції. Також проводились дослідження по карбонізації тонкоподрібненого волластоніту прямим водним шляхом. Потік CO_2 подавався у реактор при постійному перемішуванні для забезпечення розсіювання газу. Була запропонована двостадійна реакція: (i) вилуговування Ca з силікатного мінералу та (ii) кристалізація CaCO_3 . Переконалива конверсія 75% за 15 хв при високій температурі та умови тиску 200°C та парціального тиску CO_2 20 бар, відповідно повідомлялося [14].

- **Непряма карбонізація** мінералів відбувається у більш ніж дві стадії, що зазвичай включають (i) екстракцію Ca та/або компоненти Mg та (ii) стадію реакції осадження між Ca/Mg та CO_2 у газовій або водній фазах. Оскільки процес непрямої карбонізації розділяє стадію осадження мінеральних карбонатів від розчинення сировини – очікується вища чистоти вихідних мінеральних карбонатів, ніж при використанні прямого способу карбонізації. На стадії розчинення використовуються різні добавки, включаючи сильні кислоти, органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота, мурашина кислота, янтарна кислота, щавлева кислота та ін.) Хоча ефективність розчинення багатообіцяюча, використання таких сильних кислот може спричинити значні втрати енергії пов'язаних з їх відновленням [17]. Крім того, деякі кислоти, такі як янтарна кислота та оксалат динатрію часто хелатують лужні метали, і це призводить не до утворення карбонатів, а до осадження оксалатів або сукцинатів [14].

Кінцеві продукти, виготовлені методом карбонізації мінералів *ex-situ*, можна розділити щодо потреб ринку, а також їх властивостей на дві категорії: (i)

низькоякісні. мінеральні карбонати великого об'єму та (ii) високоякісні мінеральні карбонати з низьким об'ємом. Подальші процеси поділу чи очищення необхідні до та/або після етапів осадження мінералів. Непрямий процес може бути більш підходящим, ніж пряма схема, оскільки перша – розділяє стадію вилучення катіонів, за якою слідує окрема стадія осадження.

Якщо необхідно, змінні синтезу, такі як температура, тиск, рН і концентрацію реагуючих речовин можна варіювати на етапі осадження для отримання певних мінеральних карбонатів з цільовими властивостями. Також Виявлено, що кальцій високої чистоти або карбонат магнію може бути отриманий непрямим мінеральним процес карбонізації, що розділяє кремнезем та оксид заліза за допомогою рН свінг процесу [14].

1.6.1. Сировина для карбонізації мінералів

Різні природні мінеральні силікати або промислові побічні продукти вважаються підходящою мінеральною сировиною для карбонізації мінералів через високий вміст у них елементів Ca та/або Mg [14].

По цій причині різні типи промислових побічних продуктів та відходів досліджено на їхню придатність для карбонізації мінералів, у тому числі сталеплавильних шлаків, цементні відходи та зола. Табл. 1.2 показує хімічний склад різних промислових відходів, що можуть слугувати джерелами для карбонізації мінералів.

1.6.2. Переваги карбонізації мінералів, як способу переробки золошлаків

У деяких регіонах чи країнах, де природні силікатні мінерали, що мають у своєму складі Ca та Mg – відсутні, промислові побічні продукти або відходи,

Таблиця 1.2

Хімічний склад різних сировин, придатних для карбонізації мінералів[14]

Сировина	Хімічний склад, %				
	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Серпентин	0.04	23.04	19.54	4.8	0.47
Олівін	0.14	29.55	19.49	5.03	2.79
Воластоніт	43.69	0.78	50.13	0.2	0.92
Доломіт	29.90	19.41	1.32	0.04	0.45
Сталевий шлак	31.17	6.0	9.1	35.5	1.6
Доменний шлак	40.6	10.7	34.1	0.90	9.4
Сланцева зола	51.19	4.93	21.90	3.98	5.25
Цементні відходи	23.14	1.77	50.44	2.63	9.46

що складаються з Ca та/або Mg, тобто – вугільна зола, шлаки звичайної та нержавіючої сталі, а також цемент та пил з печі випалу вапна, можуть бути альтернативною мінеральною сировиною для переробки шляхом карбонізації мінералів та утилізації CO₂.

Використання промислові побічні продукти або відходів є більш вигідним за використання природних силікатних мінералів, особливо з погляду енергії споживання, вартості обробки та повторного використання у продуктах:

- ці матеріали часто пов'язані з великим точковим джерелом викидів CO₂ - таким, як вугільні електростанції, цементні заводи, підприємства сталеварної та паперової промисловості, і, таким чином, комбінування процесу вуглецевого захоплення та зберігання можуть бути досягнуті з усуненням Процес транспортування CO₂;
- оскільки елементи Ca або Mg зазвичай існують у вигляді легко реактивних станів, наприклад, CaO або Ca(OH)₂, можна очікувати підвищеного виходу карбонізації без прикладання значних зусиль для попередньої обробки сировини [14];

- можна уникнути процесів енергоємного видобутку та/або подрібнення, оскільки сировина для карбонізації мінералів зазвичай представляє собою
 - дрібнозернисті частинки
- промислові побічні продукти або відходи, придатні для переробки шляхом карбонізації мінералів можуть бути легко доступні за низькою ціною, і, більш того, вони можуть бути перетворені на мінеральні карбонати з доданою вартістю, які можуть бути застосовані, наприклад, для виробництва дорожньої основи або будівельних матеріалів, клеїв, герметиків, продуктів харчування та фармацевтики, фарб, покриття, паперу, цементу, будівельних матеріалів, тощо [14].

Осаджені мінеральні карбонати та їх похідні мають універсальне застосування в промисловості залежно від їхньої чистоти, поліморфу, форму, розміру та розподілу, кольору, яскравості, щільності та багатьох інших фізико-хімічних властивостей. Отже, таке перетворення CO_2 у тверді мінеральні карбонати з доданою вартістю може частково компенсувати загальна вартість процесу уловлювання та зберігання CO_2 , що робить процес карбонізації мінералів більш життєздатним. На додаток конкретні використання промислових відходів (наприклад, летючої золи вугілля, сталі і шлаки нержавіючої сталі, а також пил від цементу та випалу вапна) як мінеральних ресурсів для карбонізації мінералів можуть запропонувати додаткову вигоду, що забезпечує екологічно стійкий варіант повторного використання та переробки відходів [14].

1.6.3. Існуючі технології карбонізації мінералів

Нещодавно була запропонована технологія виробництва осадженого карбонату кальцію (ОКК) шляхом утилізації сталеплавильного шлаку, як джерела кальцію. Технологія отримала назву Slag2PCC, була розроблена та успішно продемонстровано дослідниками з університету Aalto разом зі своїми спів-

робітниками [19]. У процес входить сіль амонію, (наприклад, NH_4Cl) стадії екстракції та карбонізації кальцію. Система може працювати як у періодичному, так і у безперервному режимі. Ця технологія може бути вигідною, тому що якість кінцевого продукту можна регулювати умовами експлуатації [14].

1.7. Використання у промисловості продуктів карбонізації мінералів - мінеральних карбонатів

Кінцеві продукти, такі як CaCO_3 , можуть бути перетворені на матеріали з доданою вартістю які можна використовувати в різних програмах, таких як клеї, герметики, продукти харчування та фармацевтика, фарби, покриття, папір, цемента та будівельні матеріали . Повідомлялося, що світовий ринок карбонату кальцію у 2011 р. складав – близько 81 т, а у 2016 р. – 98 млн т відповідно [14]. Прогнозується подальше зростання ринку мінеральних карбонатів. Карбонат кальцію використовується в основному у паперовій промисловості, потім йдуть пластмаси, фарби, клей/герметики та гума. Отже, можна очікувати, що виробництво мінеральних карбонатів з доданою вартістю за рахунок технології карбонізації мінералів може частково зменшити загальні витрати на очищення вихлопних газів від CO_2 , і на сам процес карбонізації мінералів.

Карбонатні мінерали в даний час використовуються в широкому спектрі промисловості, у тому числі будівельної, целюлозно-паперової, фармацевтичної, сільськогосподарській, у виробництві тугоплавких металів. Проте, як показано на рис. 1.7, деякі з цих застосування призводять до виділення CO_2 і, таким чином, не підходять для тривалого зберігання CO_2 .

З-поміж відповідних галузей застосування – будівельна галузь представляє собою найбільшу можливість з погляду на обсяг споживання, загальне запобігання викидам та готовність до комерційного масштабу [18] .

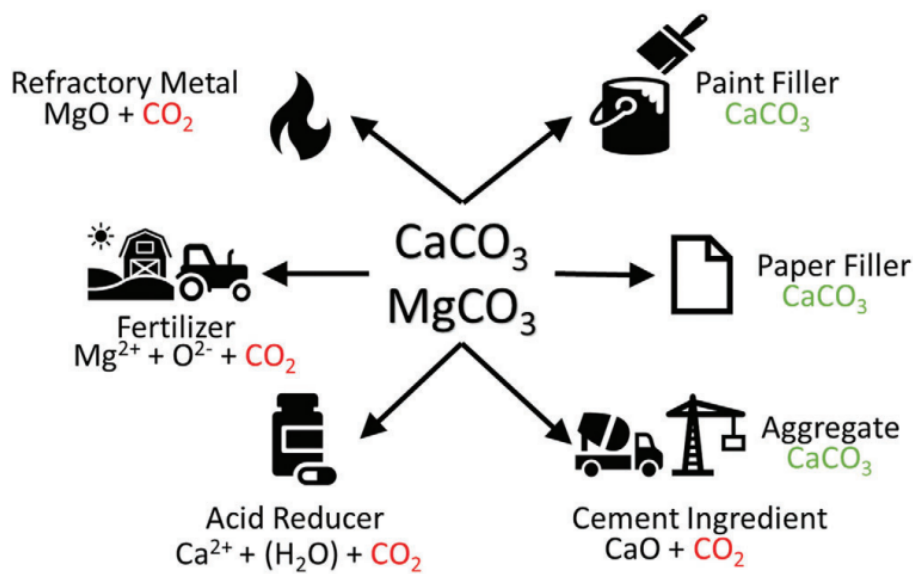


Рис. 1.7. Сучасне промислове використання карбонатних мінералів і їх остаточна хімічна форма (Рисунок взятий із [18, ст. 1098])

У Таблиці 1.3 наведено дані про розмір ринку та пов'язані з ним викиди товарів, які можуть бути вироблені із використанням мінеральних карбонатів. Цемент та бетон складають найбільшу кількість ринкового використання та викидів, де оцінки об'ємного складу бетону засновані на тому, що він складається із 15% цементу. Незважаючи на відносно низьке ринкове використання, виробництво гіпсокартону створює високу інтенсивність викидів. Також тут проілюстрована проблема з виробництвом карбонатів на основі магнію, оскільки два основних продукти – магнезитові та гіпсокартонні плити, як показано у таблиці мають найменші ринки.

Таблиця 1.3
Інформація про викиди та ринок традиційних продуктів, які можуть бути замінені мінеральними карбонатами (Таблиця взята із [18, ст. 1105])

Товар	Одиниця товару	Питомі викиди	Розмір ринку	Загальні викиди	Ціна
	[OT]	т CO ₂ /OT	M[OT]/рік	MтCO ₂ /рік	USD/[OT]
Цемент	тонна	0.93	4.1	3.8	125
Бетон	тонна	0.14	27.3	3.8	95
Магнезит	тонна	0.02	0.013	0.0002	80
Гіпсокартон	дошка	0.0004	0.8	0.0003	30

1.7.1. Осаджений карбонат кальцію

Осаджений карбонат кальцію (ОКК) є формою карбонату кальцію, що добре зарекомендував себе, як матеріал та пігмент для покриття паперу преміум-класу, особливо через його яскравість, і часто виробляється як суспензія поблизу паперових фабрик. Оскільки ОКК хімічно синтезований, його виробництво може бути контрольоване для досягнення певних розмірів частинок та форми кристалів, що дає йому унікальні можливості застосування у полімерах [18]. Станом на 2014 р. ринок мінеральних наповнювачів і пігментів становить близько 14 млн т/рік високою вартістю 375-550 дол. т⁻¹, у той час як світовий ринок звичайного карбонату кальцію становить 75 млн тонн з нижчим вартість 26-185 дол. США за тонну в залежності від крупності. Проблемою під час виробництва ОКК – є чистота товару, т.к. специфікації часто вимагають >99% [18]. Проте вартість ОКК може бути досить високою, щоб окупити додаткові витрати, пов'язані з досягненням такої високої чистоти.

1.7.2. Вогнезахисні наповнювачі

Водні карбонати Mg використовуються в деяких випадках як вогнезахисні наповнювачі в таких продуктах, як **текстиль, полімери, каучуки та фарби**. Мінеральні вогнезахисні наповнювачі привернули увагу як доволі екологічний варіант. Фактично, вогнестійкий продукт із використанням суміші гідромагнезиту та хунтиту існує на ринку сьогодні із зростаючим попитом [18]. Мінеральні вогнезахисні наповнювачі працюють за наступним принципом – вони поглинають тепло за допомогою ендотермічного розкладання, утворюючи захисний інертний шар на поверхні матеріалу. Розкладання гідромагнезиту та нескехоніту проходить окремими стадіями, під час яких відбувається втрата

молекул води при температурі розкладання, що позначена в таблиці 1.4, а молекула CO_2 (и) видаляються пізніше при 456-650 відповідно[18].

Таблиця 1.4

Фізичні властивості перспективних вогнезахисних наповнювачів(Таблиця взята із [18, ст. 1107])

Наповнювач	Формула	$T_{\text{декомп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{декомп}}, (\text{кДж/г})$
Нескехоніт	$\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	70-100	1750
Гідромагнезит	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	220-240	1300
Хунтит	$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$	400	980

Хоча це використання мінеральних карбонатів може призвести до викиду уловленого CO_2 , реакція горіння, як правило, не досягає температур, при яких виділяється CO_2 . Більше того, це використання мінеральних карбонатів дає нові результати у порівнянні з антипіренів з погляду продуктивності та викидів галогенних пар. Крім того, водні карбонати на основі Mg, що використовуюються у вогнезахисних наповнювачах, важко переробити та використати іншим чином [18].

1.8. Напрямки досліджень карбонізації мінералів

Повільна кінетика прямої газ-твердої карбонізації у силікатних мінералах, що містять Ca або Mg, є основною проблемою, що має бути вирішена [14].

Потрібні подальші зусилля для збільшення конверсії реакції, особливо з урахуванням етапу попередньої обробки. Процес попередньої обробки спрямований на прискорення кінетики реакції карбонізації за рахунок збільшення площі поверхні сировини[20]. Попередньої обробка може проводитися через два основні шляхи: (i) механічна та (ii) попередня термічна обробка або гібридні процеси. Ціль механічної обробка полягає в руйнуванні мінеральної ґратки та зменшенні розміри часток, що призводить до збільшення площі поверхні. Ком-

бінація різних видів механічних методів попередньої обробки з ультразвуковим та мокрим шліфуванням запропоновані та випробувані[14].

Проте велика витрата енергії при обробуі визнається критичним недоліком, який повинен бути пом'якшений.

Також багатьма дослідниками було досліджено попередню термічну обробку. Вони приділяли особливу увагу серпантину, що видаляюєв гідроксильні групи, хімічно перетворюючись на псевдофорстерит [20].

Виявилося, що термообробка може бути ефективнішим варіантом для силікатних мінералів до складу яких входить Mg. Даний тип обробки також використовується для підвищення ефективності карбонізації, хоча потреба енергії під час процесу вимагає подальшого розгляду[14].

Також в залежності від фізико-хімічних властивостей мінералу сировини, шляхи реакції карбонізації мінералів повинні бути спроектовані та оптимізовані.

1.8.1. Поліморфи мінеральних карбонатів

Фактично, осаджений CaCO_3 має безліч промислових застосувань залежно від його фізико-хімічних характеристик, таких як розмір частинок, форма, щільність, колір, яскравість та інші властивості, також відомо, що ці характеристики значною мірою визначаються поліморфами CaCO_3 [14].

Як правило, карбонати кальцію існують або у формі аморфного карбонату кальцію (АКК), або в одній із трьох поліморфних форм: а саме, кальцит, арагоніт та ватерит (рис. 1.8).

Два гідратовані фази карбонату кальцію, моногідрату $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та гексагідрату карбонатів кальцію $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – також є можливими формами гідратованих карбонатів кальцію. Відносно нещодавно з'ясувалося, що АКК зазвичай існує у вигляді моногідратованого карбонату кальцію[21]. У таблиці

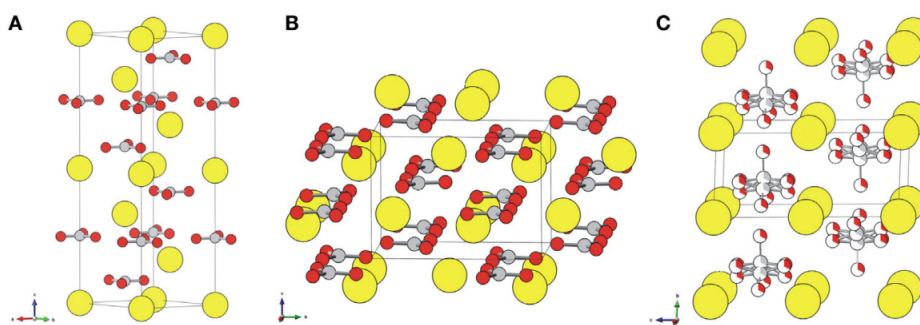


Рис. 1.8. нні структури кальциту (А), (В) арагоніту та (С) ватериту. Атоми Са відображаються як великі жовті кулі, а карбонатні групи ілюструються, як сірі (вуглецеві) та червоні (кисневі) кульки (Рисунок взято із статті [14])

1.5 коротко представлені властивості безводних кристалічних форм карбонатів кальцію. Серед безводних поліморфів CaCO_3 кальцит займає термодинамічно найстійкіший в умовах навколишнього середовища. Порядок термодинамічної стабільності - від більшого до меншого - кальцит, арагоніт та ватерит.

Таблиця 1.5
Фізичні властивості кристалічних форм CaCO_3 (Таблицю взято із статті [14])

	Кальцит	Арагоніт	Ватерит
Кристалічна структура	Гексагональна	Орторомбічна	Гексагональна
Просторова група	$R\bar{3}c$	$Pm\bar{c}n$	$P6_3/mmc$
Константа розчинності при 25°C , 10^{-9}	12.23	4.62	3.32
Параметри ґратки, $a b c$, Å	4.99 4.99 17.06	4.96 7.96 5.73	7.16 7.16 2.55

Незважаючи на нижчу стабільність з термодинамічного погляду, арагоніт і ватерит можуть утворюватися в умовах навколишнього середовища завдяки кінетичним обмеженням, спричиненими факторами синтезу, такими як температура і домішки (наприклад, Mg), що може призвести до кристалізації менш стабільного арагоніту або найменш стабільного ватерити, а не утворювати кальцит. Хоча для незворотного перетворення ватериту на кальцит необхідно нагрівання до температури вище 730 K , найменш стабільний ватерит можна

стабілізувати у водному розчині в умовах навколишнього середовища, що виключає його перетворення на кальцит або арагоніт.

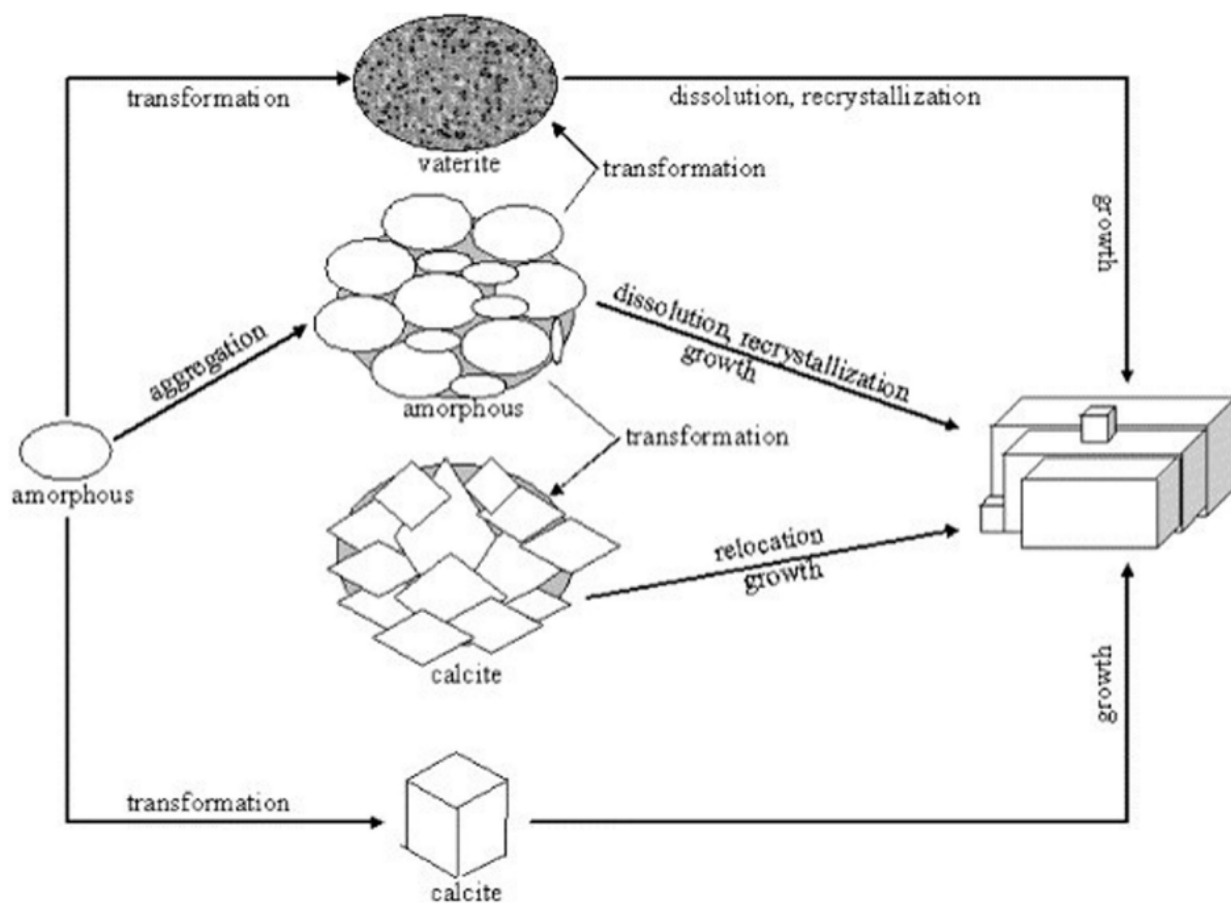


Рис. 1.9. Механізм поліморфноїого утвореного осадженого карбонату кальцію (Рисунок взято із статті [14])

Незважаючи на суперечки, що продовжуються, утворення ватериту та його механізми трансформації серед поліморфів можуть бути пояснені послідовними процесами розчинення та (ре)кристалізації (рис. 1.9) : (i) спочатку утворені частинки АКК перетворюються на найменш стійкий ватерит та (ii) найбільш розчинний ватерит піддається розчиненню і кристалізації, зрештою утворюючи найбільш стабільний кальцит [14]. Розчинність поліморфів CaCO_3 знаходиться в порядку зменшення АКК, ватерит, арагоніт та кальцит . Виявлено, що перетворення АЦК на ватерит і кальцит може бути переважно виявлений за температури нижче 40°C , тоді як арагоніт може стабілізуватися при підвищеній температурі вище 60°C [14].

1.8.2. Експериментальні дослідження процесу карбонізації мінералів

Існують різні способи експериментального дослідження процесу карбонізації мінералів. Розглянемо експериментальну установку, деталі експерименту та його результати на прикладі статті [22].

Експерименти з карбонізації проводилися в реактор періодичної дії з нержавіючої сталі об'ємом 1 л. Робочий тиск реактору складав – 10 бар (рис. 1.10). Реактор складається із чотирьох перегородок, індикатора тиску, газового впускного клапану та порту. Відому масу сировини для карбонізації мінералів клали в реактор, який був потім заповнюється газоподібним CO_2 з чистотою 99,99% при кімнатній температурі ($30 \pm 3^\circ\text{C}$). Час реакція був встановлений на рівні 60 хвилин для кожного запуску експерименту. Карбонізаційна здатність сировини вивчалася при різних вихідних умови тиску (2, 4, 6, 8 та 10 бар) CO_2 , а потім визначалась залежність від часу (0,5, 1, 2, 3 та 4 год) при оптимальному тиску.

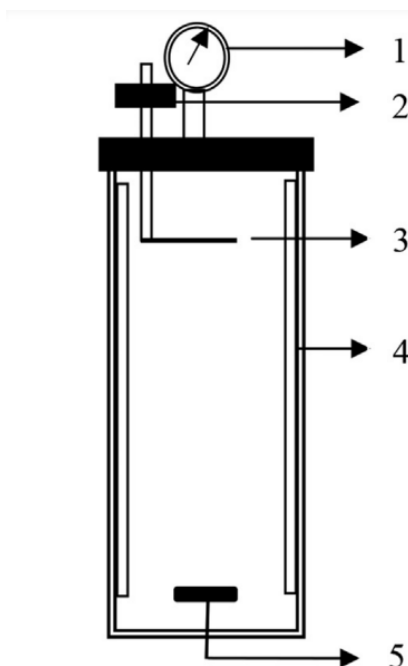


Рис. 1.10. Схематична діаграма реактора. 1 – датчик тиску; 2 – клапан для введення газу; 3 – отвір для введення газу; 4 – перегородка та 5 – магнітні кульки. (Рисунок взято із статті [22])

На рис. 1.11 показана секвеструюча здатність сировини через суху карбонізація в залежності від початкового тиску CO_2 . Для заданого часу реакції, рівного 1 годині, спостерігалось збільшення чистого приросту вуглецю зі збільшенням тиску CO_2 . Максимальна карбонізаційна потужність склала $26,33 \pm 1,0 \text{ г CO}_2/\text{кг}$ при 10 бар. Добре видно, що процес карбонізації залежить від тиску [22].

Також проводився інший експеримент: сировина піддавалася впливу газоподібного CO_2 всередині реактора при початковому тиску 10 бар різні проміжки часу. Поглинаюча здатність сировини для різних часових інтервалів показана на рис. 1.12. На ньому добре видно різке збільшення поглинаючої здатності у проміжку до 1 год, після чого поглинаюча здатність трохи зменшилась і вийшла на плато. У цьому дослідженні Поглинаюча здатність сировини збільшилась з $5,4 \pm 0,5 \text{ г CO}_2/\text{кг}$ до максимального значення через 15 хв $26,33 \pm 1 \text{ г CO}_2/\text{кг}$ [22]. Поглинаюча здатність збільшується з часом і повільно стабілізується, після чого зменшується, що може бути пов'язане з пасивацією. Процес пасивації, в свою чергу, може бути пов'язаний з утворенням щільного шару карбонатів навколо ядра частинки, що перешкоджає внутрішньочастковій дифузії молекул газу CO_2 [22]. Ці результати підтверджують, що газотверда карбонізація сировини при умові низького тиску є життєздатною та перспективною, у відповідності з роботою, у якій повідомляється про прискорену карбонізацію сировини в експериментальній система з реальним димовим газом (13% CO_2), що працює при тиску 1,151 бар [23].

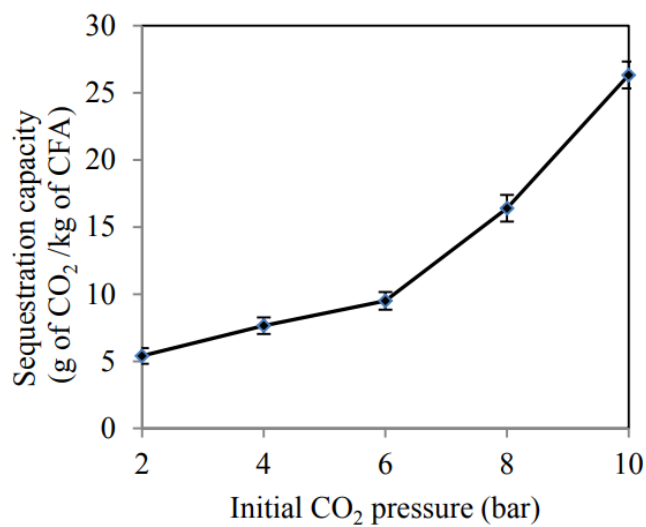


Рис. 1.11. Поглинаюча здатність сировини при різному початковому тиску CO₂ (час реакції – 1 година, кімнатна температура). (Рисунок взято із статті [22])

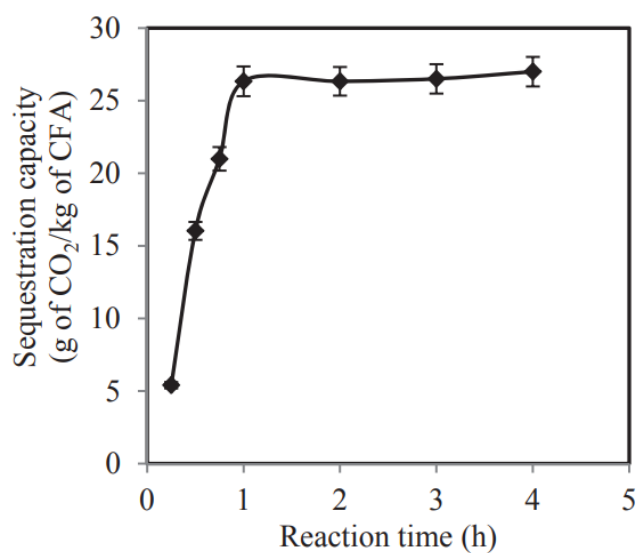


Рис. 1.12. Поглинаюча здатність сировини при різній тривалості реакції CO₂ (початковий тиск CO₂ 10 бар, кімнатна температура). (Рисунок взято із статті [22])

РОЗДІЛ 2.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Аналіз мольних співвідношень продуктів згорання вугілля

Оскільки такі продукти згорання вугілля, як CO_2 та золошлаки є необхідними компонентами для карбонізації мінералів, потрібно зробити оцінку CO_2 та золошлаки, що утворюються при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС.

Користуючись даною оцінкою можна буде розрахувати кількість мінеральних карбонатів, що можуть бути утворені із продуктів згорання 1 кг вугілля.

Також можна буде обчислити те, скільки відсотків від утворених золошлаків можна буде переробити та скільки при цьому утилізується CO_2 .

Оцінку будемо робити на основі сучасних даних про ТЕС України та вугілля, що на них використовується.

2.1.1. Кількість CO_2 , що виділяється при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС

Спершу було проаналізовано середню кількість вуглекислого газу утвореного при спалюванні 1 кг вугілля.

Оскільки кількість CO_2 , що виділяється при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС залежить від багатьох чинників, таких як: тип та якість палива, температура згорання, тощо, було вирішено зробити оцінку на основі даних, що подаються у статтях про вітчизняні вугільні ТЕС, де публікуються результати інженерних методів розрахунку кількостей вихлопних газів, що утворюються при спалюванні вугілля на ТЕС, на основі специфічних показників емісії вуглецю з урахуванням нижчої теплоти згорання вугілля [24]. Таким чином

враховується специфіка палива та умов згоряння, що використовується на українських ТЕС.

Усереднене значення CO_2 , яке утворюється при згорянні 1 кг вугілля на українських ТЕС, на основі даних із таблиці 2.1 дорівнює приблизно 2 кг.

Таблиця 2.1

Питомі викиди CO_2 на ТЕС України у 2016 рр; А,П,Г,ДГ - марки вугілля, у.п. - умовне паливо(Таблицю взято із статті [24, ст. 140])

Вугільні ТЕС України	Відпущена енергія, тис. кВт·год	Питомий вихід CO_2			ККД, %	Витрата у.п. г/кВт·год
		кВт CO_2 / кВт·год	т CO_2 / т вугілля	т CO_2 / т у.п.		
2016 рік						
Всього	52726,3	1,1	2,0	2,1	30,7	403,7
на А + П	21454,9	1,3	2,2	2,3	29,1	423,8
на Г + ДГ	31271,4	1,0	1,9	1,9	31,8	395,6

2.1.2. Кількість золошлаків, що утворюється при спалюванні 1 кг вугілля

Маса золошлакових відходів, що утворюється при згорянні вугілля характеризується значенням **зольності** даного вугілля.

Зольність – вміст у відсотках незгоряючого залишку (на безводну масу), який утворюється з мінеральних домішок палива при його повному згорянні. Позначається символом A і виражається у відсотках. Зольність є одним з найважливіших показників якості вугілля [25].

Енергоблоки теплових електростанцій України в більшості своїй спроектовані для спалювання кам'яного вугілля вітчизняного видобутку, яке має зольність 23-35 % [4, ст. 29]. Було вирішено прийняти за усереднене значення зольності вугілля, що використовується на ТЕС – $A = 25\%$.

2.1.3. Вміст у золошлаках сировини необхідної для переробки на мінеральні карбонати

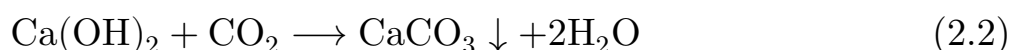
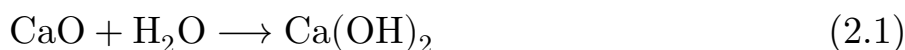
Як було сказано у минулому розділі – основною твердою сировиною для карбонізації мінералів являються оксиди кальцію та магнію – CaO, MgO та хімічні сполуки утворені на їх основі [14].

Згідно з таблицею 1.1 золошлакові відходи вугільних ТЕС України вміщують у середньому - **8% суміші CaO та MgO**. Тож будемо вважати, що 8% маси золошлакових відходів ТЕС України можуть бути перероблені на мінеральні карбонати. Ту складову частину золошлакових відходів придатні для використання у процесі карбонізації мінералів, будемо називати – **сировиною для карбонізації мінералів**. Це число ми будемо використовувати при обчисленні кількості молів даної сировини, що утворюються під час згоряння 1 кг вугілля.

2.1.4. Хімічні реакції утворення мінеральних карбонатів

У минулому розділі було наведено приклади реакцій карбонізації мінералів. Загальний вигляд реакції наведено в формулі 1.1.

Якщо ж ми працюємо з чистими оксидами, то для CaO ланцюг хімічних реакцій для утворення мінеральних карбонатів виглядає наступним чином:



Аналізуючи приведені реакції, можна дійти до висновку – що у залежності від типу сировини з одного її молу можуть утворюватися різні кількості мінеральних карбонатів та поглинатися різні кількості CO₂. Причому кількість

молів утвореного мінерального карбонату та поглиненого CO_2 , у приведених формулах – однакова. Отже можна припустити, що загальну формулу можна записати у вигляді:



N - може слугувати коефіцієнтом, що характеризує якість сировини. з точки зору використання її у процесі карбонізації мінералів. Чим більший даний коефіцієнт - тим більше утворюється мінеральних карбонатів та тим більше поглинається CO_2 на одиницю сировини. Розглянемо найкращий варіант - при якому із 1 молю сировини утворюється 3 молі мінеральних карбонатів та поглинається 3 молі CO_2 . Відповідно при такій ситуації коефіцієнт якості сировини, який ми визначили складатиме $N = 3$.

РОЗДІЛ 3.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Аналіз мольних співвідношень продуктів згорання вугілля на ТЕС

Усереднене значення CO_2 , яке утворюється при згорянні 1 кг вугілля на українських ТЕС, на основі даних із таблиці 2.1 дорівнює приблизно 2 кг.

Молярна маса CO_2 складає $\mu = 44,01 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$.

Відповідно 2 кг CO_2 буде складати

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{n}{\mu_{\text{CO}_2}} = 2000 \text{ Г} \cdot \frac{1}{44,01} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}} \approx 45.4 \text{ МОЛЬ} \quad (3.1)$$

Отже при спалюванні 1 кг вугілля утворюється - приблизно **45.4 моль CO_2** .

Прийmemo за усереднене значення зольності вугілля, що використовується на ТЕС – 25%. Відповідно, за нашою оцінкою при згорянні 1 кг. вугілля утворюється **250 г золошлаків**.

Як було сказано в минулому розділі із 250 г золошлаків, що утворилися при спалюванні 1кг вугілля - 8% будуть складати сполуки, які придатні для використання в процесі карбонізації мінералів. Відповідно, **8% золошлакових відходів можуть бути перероблені на мінеральні карбонати**.

Маса сировини придатної для переробки на мінеральні карбонати складає

:

$$m_s = 250 \text{ Г} \cdot 0.08 = 20 \text{ Г} \quad (3.2)$$

Молярну масу суміші CaO та MgO оцінимо, як середнє арифметичне :

$$\mu_s = \frac{\mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{MgO}}}{2} = \frac{56.1 + 40.3}{2} \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 48.2 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \quad (3.3)$$

У молях кількість придатної для переробки на мінеральні карбонати складає:

$$n_s = \frac{m_s}{\mu_s} = 20 \text{ г} \cdot \frac{1}{48.2} \frac{\text{моль}}{\text{г}} \approx 0,4 \text{ моль} \quad (3.4)$$

Отже при спалюванні 1 кг вугілля утворюється - приблизно **0.4 моль** сировини придатної для переробки на мінеральні карбонати.

При спалюванні 1кг вугілля на українських ТЕС згідно з вище проведеним аналізом – утворюється приблизно **45.4 моль CO₂** та **0,4 моль сировини (суміші CaO/MgO)**.

Як можна побачити – сировини утворюється набагато менше за CO₂, оскільки вона сама складає невелику частину від золошлакових відходів, яких утворюється приблизно у 10 разів менше за CO₂.

Оскільки ми розглядаємо найкращий варіант - при якому із 1 молю сировини утворюється 3 молі мінеральних карбонатів та поглинається 3 молі CO₂, то коефіцієнт якості сировини, який ми визначили у минулому розділі - $N = 3$.

Отже кількість утилізованого CO₂ та утворених у процесі карбонізації мінералів мінеральних карбонатів, складає :

$$n_{\text{ут.CO}_2} = n_{\text{мін.карб}} = N \cdot n_s = 3 \cdot 0.4 \text{ моль} = 1.2 \text{ моль} \quad (3.5)$$

Як можна побачити кількість утилізованого CO₂ відносно CO₂ утвореного в процесі згоряння складає:

$$\eta = \frac{\mu_{\text{CO}_2}}{\mu_{\text{CO}_2}} = \frac{1.2}{45.4} \approx 0.03 = 3\% \quad (3.6)$$

Іншими словами за допомогою карбонізації мінералів **можна утилізувати 3% від загальної кількості CO_2** , що утворився в процесі спалювання палива.

Також можна ввести коефіцієнт придатності промислових відходів для карбонізації мінералів K - як відношення маси мінеральних карбонатів утворених із промислових відходів, до маси самих промислових відходів.

Обчислимо даний даний коефіцієнт для золошлаків. Для цього - розрахуємо масу мінеральних карбонатів, що утворилися. Будемо вважати, мінеральні карбонати складаються виключно з карбонату кальцію - CaCO_3 . Відповідно маса мінеральних карбонатів складає:

$$m_{\text{мін.карб}} = n_{\text{мін.карб}} \cdot \mu_{\text{CaCO}_3} = 1.2 \text{ моль} \cdot 100.1 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \approx 120 \text{ г} \quad (3.7)$$

Отже коефіцієнт придатності золошлаків для карбонізації мінералів дорівнює:

$$K = \frac{m_{\text{мін.карб}}}{m_{\text{золаш}}} = \frac{120}{250} = 0.48 \quad (3.8)$$

Цей коефіцієнт залежить від вмісту у відходах сполук придатних для переробки шляхом карбонізації мінералів та цінності даних сполук. У майбутньому відходи можна буде порівнювати за даним коефіцієнтом та визначати найбільш придатні відходи для переробки.

3.2. Схема переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂

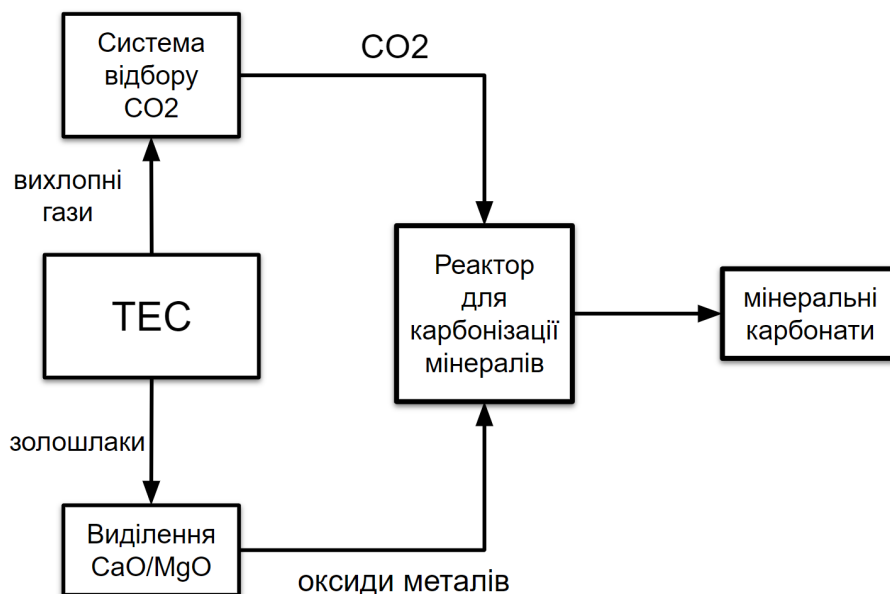


Рис. 3.1. Схема переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂

На основі огляду літератури та проведеного вище аналізу мольних співвідношень можна зробити висновок про життєздатність ідеї використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂.

Враховуючи особливості процесу карбонізації мінералів, та результати аналізу мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля можна запропонувати схему, у якій із продуктів згоряння вугілля спочатку виділяються речовини необхідні для карбонізації мінералів, тобто із вихлопних газів виділяється CO₂, а із золушлаків – оксиди металів. Далі виділені речовини направляються до хімічного реактору в якому відбувається карбонізація мінералів і на виході ми отримуємо мінеральні карбонати. Дана схема ілюстративно зображена на рис. 3.1. У майбутньому необхідно буде детально розрахувати параметри кожного елемента схема для її оптимізації та вдосконалення.

3.3. Перспективи використання карбонізації мінералів

Як можна побачити лише 3% виділеного в процесі спалювання одиниці вугілля CO_2 – достатньо, щоб переробити всю придатну для переробки на мінеральні карбонати, частину золошлакових відходів, що утворилися в процесі спалювання цієї ж одиниці вугілля.

Відповідно 97% невикористаного CO_2 можна використати для переробки тих золошлаків, що роками накопичувалися на золовідвалах. Оскільки на золовідвалах України знаходиться величезна кількість золошлаків, то перероблювати їх можна ще протягом років, зменшуючи негативний вплив золовідвалів на довкілля. В результаті є можливість зменшити масу всіх золошлаків України - на 8%. Також, направляючи утворений при спалюванні вугілля CO_2 на карбонізації мінералів, можна суттєво зменшити викиди CO_2 в атмосферу Землі.

До того ж на прикладі золошлаків можна розробити алгоритм аналізу інших сировин і відбору найбільш придатних для переробки.

В майбутньому, як сировину для карбонізації мінералів – можна використовувати відходи виробництв, які, безпосередньо, не виділяють CO_2 , проте у відходах є великий вміст придатних для переробки сполук.

Таким чином, навіть після використання потужностей всіх золовідвалів буде можливість налагодити стабільний процес економічно ефективного захоплення та переробки CO_2 із димових вихлопів ТЕС/ ТЕЦ та інших виробництв, які виділяють CO_2 .

З іншого боку мінеральні карбонати, утворені в процесі карбонізації мінералів можуть компенсувати частину витрат на фільтрування CO_2 із вихлопних газів ТЕС, роблячи цей процес більш привабливим для інвесторів. Проте економічна цінність мінеральних карбонатів, у першу чергу, залежить від їх якості та кількості, а це в свою чергу, залежить від оптимізації процесу карбонізації

мінералів та обладнання, яке цей процес реалізовує. Тому в напрямку розвитку технологій карбонізації мінералів існує велика перспектива.

ВИСНОВКИ

1) Проведено дослідження й аналіз існуючої літератури по вибраній темі та суміжних областях. На основі дослідженої літератури – проведено аналіз мольних співвідношень продуктів згорання вугілля на ТЕС для дослідження доцільності використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO_2 .

2) Результатом аналізу мольних співвідношень є - оцінка кількості перероблених на мінеральні карбонати золошлакових відходів та утилізованого CO_2 , що утворилися в процесі спалювання вугілля на ТЕС. В результаті визначено, що - використовуючи процес карбонізації мінералів можна переробити на екологічно нейтральні і в перспективі економічно вигідні мінеральні карбонати орієнтовно 8% золошлакових відходів, при цьому , утилізувавши, 3% CO_2 ,виділеного в процесі спалювання вугілля. Запропоновано коефіцієнти на основі , яких у майбутньому можна буде порівнювати між собою сировини та відходи з точки зору придатності їх до використання у процесі карбонізації мінералів.

3) Запропонована принципова схема використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO_2 . Схема зображена на рисунку 3.1

4) Означені напрямки майбутніх досліджень по даній темі, а саме : аналіз оптимальних фізичних умов для карбонізації мінералів (P, T), дослідження доцільності та оптимального способу передобробки сировини, порівняння прямого та непрямого методів карбонізації, вибір оптимального, пропозиція вигляду реактору для карбонізації, моделювання його роботи, оцінка енергетичних та економічних витрат, дослідження доцільності та оптимального способу дообробки утворених мінеральних карбонатів, вибір оптимального способу реалізації утворених мінеральних карбонатів

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ang B. W., Su B. Carbon emission intensity in electricity production: A global analysis // Energy Policy. — 2016. — Т. 94. — С. 59.
2. Global energy growth is outpacing decarbonization / R. B. Jackson [та ін.] // Environmental Research Letters. — 2018. — Т. 13, № 12. — С. 1.
3. The peculiarities of the thermal power engineering enterprise's ash dumps influence on the environment / A. Iatsyshyn [та ін.] // Problems of Emergency Situations. — 2018. — № 28. — С. 57—68.
4. М'якаєва Г. М. Моделювання техногенного впливу об'єктів теплоенергетики на гідросферу : дис. ... док. / М'якаєва Ганна Миколаївна. — Сумський державний університет, 2018. — С. 29.
5. Прибилова В., Жемерова В., Решетов І. Особливості накопичення забруднювачів в зоні впливу Змієвської ТЕС // ВМ Прибилова, ВО Жемерова, ІК Решетов // Вісник Харківського національного університету ім. ВН Каразіна: Геологія-географія-екологія. — 2010. — 882—С. — С. 62.
6. Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing / M. Etminan [та ін.] // Geophysical Research Letters. — 2016. — Т. 43, № 24. — С. 12—614.
7. Global carbon budget 2018 / C. Le Quéré [та ін.] // Earth System Science Data. — 2018. — Т. 10, № 4. — С. 2141—2194.
8. Staff I. E. A. CO₂ emissions from fuel combustion. — Organization for Economic, 2012.
9. Giergiczny Z. Fly ash and slag // Cement and Concrete Research. — 2019. — Т. 124. — С. 105826.
10. Зольні та золошлакові відходи як багатофункціональна сировина / В. Кашковський [та ін.] // Наука та інновації. — 2017.

11. Золошлакові матеріали – вигідна альтернатива природним матеріалам для будівництва доріг. — URL: https://ppv.net.ua/uploads/work_attachments/Ash_Use_in_the_Road_Construction__UA_.PDF.
12. Khlopytskyi O. State, problems and prospects of ash-slag waste recycling of Ukrainian thermal power stations // ScienceRise. — 2014. — Т. 4, № 2. — С. 4.
13. Екологічна безпека та природоохоронні заходи на Ладижинській ТЕС. — 2015. — URL: <http://apd.ipt.kpi.ua/articles/3/istorichna-dovidk>.
14. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism / R. Chang [та ін.] // Frontiers in Energy Research. — 2017. — Т. 5. — С. 3.
15. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes / E. R. Bobicki [та ін.] // Progress in Energy and Combustion Science. — 2012. — Т. 38, № 2. — С. 302—320.
16. Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H. Progress on binding CO₂ in mineral substrates // Energy Conversion and Management. — 1997. — Т. 38. — S259—S264.
17. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂ / A. Sanna [та ін.] // Chemical Society Reviews. — 2014. — Т. 43, № 23. — С. 8049—8080.
18. Utilization of mineral carbonation products: current state and potential / C. M. Woodall [та ін.] // Greenhouse Gases: Science and Technology. — 2019. — Т. 9, № 6. — С. 1096—1113.
19. Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO₂ / A. Said [та ін.] // Applied Energy. — 2013. — Т. 112. — С. 765—771.

20. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂ / A. Sanna [та ін.] // *Chemical Society Reviews*. — 2014. — Т. 43, № 23. — С. 8049—8080.
21. Nanoporous structure and medium-range order in synthetic amorphous calcium carbonate / A. L. Goodwin [та ін.] // *Chemistry of Materials*. — 2010. — Т. 22, № 10. — С. 3197—3205.
22. Dananjayan R. R. T., Kandasamy P., Andimuthu R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration // *Journal of cleaner production*. — 2016. — Т. 112. — С. 4173—4182.
23. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO₂) / K. J. Reddy [та ін.] // *Energy Procedia*. — 2011. — Т. 4. — С. 1574—1583.
24. Вольчин І., Гапонич Л. С. Викиди діоксиду вуглецю на українських вугільних теплових електростанціях. — 2018.
25. Ash content prediction of coarse coal by image analysis and GA-SVM / Z. Zhang [та ін.] // *Powder Technology*. — 2014. — Т. 268. — С. 429.