

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРСПЕКТИВ ВИКОРИСТАННЯ ПРОЦЕСУ КАРБОНІЗАЦІЇ МІНЕРАЛІВ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ ТА УТИЛІЗАЦІЇ CO₂ НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ ТЕС

Б. П. Попівчак^{1, а}, А. В. Гільчук¹

¹ Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
ІН Фізико-технічний інститут

Анотація

У найближчі десятиліття теплова енергетика буде продовжувати відігравати важливу роль у світовій енергосистемі. Проте експлуатація ТЕС призводить до серйозних проблем із забрудненням навколишнього середовища. Тож постає задача – максимально оптимізувати роботу ТЕС для зменшення їх негативного впливу на довкілля. У даних тезах досліджується доцільність використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂. Дослідження проводиться на підставі аналізу мольних співвідношення продуктів згоряння вугілля на ТЕС.

Ключові слова: карбонізація мінералів, мінеральні карбонати, золошлакові відходи, вугільні ТЕС, CO₂

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 найвагоміших чинників 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 проводиться аналіз мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля на ТЕС для дослідження перспектив використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂.

1. Кількість CO₂, що виділяється при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС

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

Оскільки кількість CO₂, що виділяється при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС залежить від багатьох чинників, таких як: тип та якість палива, температура згоряння, 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 згоряння вугілля [4]. Таким чином враховується специфіка палива та умов згоряння, що використовується на українських ТЕС.

Усереднене значення CO₂, яке утворюється при згорянні 1 кг вугілля на українських ТЕС, на основі даних із таблиці 1 дорівнює приблизно 2 кг.

Молярна маса CO₂ складає $\mu = 44,01 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Відповідно 2 кг CO₂ буде складати

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{n}{\mu_{\text{CO}_2}} = 2000 \text{ г} \cdot \frac{1}{44,01} \frac{\text{моль}}{\text{г}} \approx 45,4 \text{ моль} \quad (1)$$

^аpopivchak.bogdan-ipt@lil.kpi.com

Табл. 1. Питомі викиди CO₂ на ТЕС України у 2016 рр; А,П,Г,ДГ – марки вугілля, у.п. – умовне паливо(Таблицю взято із статті [4, 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	тон CO ₂ / тон вугілля	тон CO ₂ тон 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

Отже при спалюванні 1 кг вугілля утворюється – приблизно **45.4 моль CO₂**.

2. Кількість золошлаків, що утворюється при спалюванні 1 кг вугілля на ТЕС

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 і виражається у відсотках. Зольність є одним з найважливіших показників якості вугілля [5].

Енергоблоки теплових електростанцій України в більшості своїй спроектовані для спалювання кам'яного вугілля вітчизняного видобутку, яке має зольність 23-35 % [6, ст. 29].

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

Оскільки в Україні і в багатьох інших країнах (навіть у розвинених країнах золошлаки переробляють не в повному об'ємі) не налагоджена система промислової переробки золошлакових відходів, то ці золошлаки складаються на золовідвалах, забруднюючи навколишнє середовище. Тому вкрай необхідно досліджувати та розвивати способи їх переробки.

3. Вміст у золошлаках сировини необхідної для переробки на мінеральні карбонати CaO, MgO

Основною твердою сировиною для карбонізації мінералів являються оксиди кальцію та магнію – CaO, MgO та хімічні сполуки утворені на їх основі [7]. Тому будь-які промислові відходи, що мають певний вміст даних сполук, теоретично можуть слугувати сировиною для карбонізації мінералів.

Зокрема золошлакові відходи вугільних ТЕС вміщують, згідно з таблицею 2, у середньому – **8% суміші CaO та MgO**. Це свідчить про те, що золошлакові відходи також можна розглядати, як сировину для карбонізації мінералів.

Відповідно є сенс оцінити кількість мінеральних карбонатів, що утворюються при переробці одиниці золошлакових відходів.

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 :

$$m_s = 250 \text{ г} \cdot 0.08 = 20 \text{ г} \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} \mu_s &= \frac{\mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{MgO}}}{2} = \\ &= \frac{56.1 + 40.3}{2} \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 48.2 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \end{aligned} \quad (3)$$

У молях кількість придатної для переробки на мінеральні карбонати складатиме:

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

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

4. Хімічні реакції утворення мінеральних карбонатів

Технології карбонізації мінералів засновані на мимовільній реакції між CO₂ та оксидом металу, що приводять до утворенням нерозчинних карбонатів. Реакція карбонізації мінералів у загальному вигляді, наступним чином:



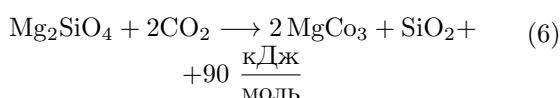
Що важливо – кінцеві продукти, такі як CaCO₃, можуть бути перетворені на матеріали з доданою вартістю, які можна використовувати в різних галузях, таких як клеї, герметики, продукти харчування та фармацевтика, фарби, покриття, папір, цементи та будівельні матеріали [7].

У залежності від типу сировини з одного її молю можуть утворюватися різні кількості мінеральних карбонатів та поглинатися різні кількості CO₂.

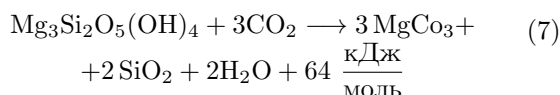
Табл. 2. Усереднений хімічний склад мінеральної частини золошлакових відходів деяких твердопаливних ТЕС (ТЕЦ) (Таблицю взято із статті [3, ст. 61])

Підприємство теплоенергетики	Мінеральні золошлакоутворюючі компоненти, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	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	–

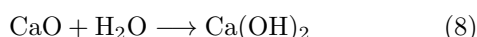
Olivine:



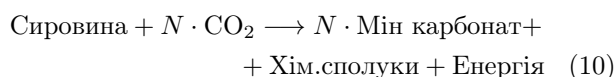
Serpentine:



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



Спираючись на наведені вище реакції можна припустити, що загальна формула для процесу карбонізації мінералів виглядає наступним чином:



Як бачимо, в залежності від типу сировини з її 1 молю може утворюватись різна кількість мінеральних карбонатів та поглинатися різні кількості CO₂.

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 CO₂ на одиницю сировини.

5. Підсумок аналізу мольних співвідношень

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.

Згідно з хімічними формулами 7, 9 та загальною формулою 10 – із одного молю сировини може утворитися від 1 до 3 моль мінеральних карбонатів, і при

цьому поглинутись стільки ж моль CO₂. Розглянемо найкращий варіант – при якому із 1 молю сировини утворюється 3 моль мінеральних карбонатів та поглинається 3 моль CO₂. Відповідно при такій ситуації коефіцієнт якості сировини, який ми визначили у минулому розділі – N = 3. Отже кількість утилізованого CO₂ та утворених у процесі карбонізації мінералів мінеральних карбонатів, складає :

$$n_{\text{ут.CO}_2} = n_{\text{мін.карб}} = N \cdot n_s = 3 \cdot 0.4 \text{ моль} = 1.2 \text{ моль} \quad (11)$$

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

$$\eta = \frac{\mu_{\text{CO}_2}}{\mu_{\text{CO}_2}} = \frac{1.2}{45.4} \approx 0.03 = 3\% \quad (12)$$

Іншими словами за допомогою карбонізації мінералів **можна утилізувати 3% від загальної кількості CO₂**, що утворився в процесі спалювання палива.

Також можна визначити коефіцієнт придатності промислових відходів для карбонізації мінералів K – як відношення маси мінеральних карбонатів утворених із золошлакових відходів, що виділилися при спалюванні 1 кг вугілля, до маси самих золошлакових відходів.

Обчислимо даний коефіцієнт для золошлаків. Для цього – розрахуємо масу мінеральних карбонатів, що утворилися. Будемо вважати, мінеральні карбонати складаються виключно з карбонату кальцію – CaCO₃. Відповідно маса мінеральних карбонатів складає:

$$m_{\text{мін.карб}} = n_{\text{мін.карб}} \cdot \mu_{\text{CaCO}_3} = 1.2 \text{ моль} \cdot 100.1 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \approx 120 \text{ г} \quad (13)$$

Отже коефіцієнт придатності золошлаків для карбонізації мінералів дорівнює:

$$K = \frac{m_i}{m} = \frac{120}{250} = 0.48 = 48\% \quad (14)$$

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.

Висновки

Під час проходження переддипломної практики здійснено аналіз мольних співвідношень продуктів згоряння вугілля на ТЕС для дослідження доцільності використання процесу карбонізації мінералів для переробки золошлакових відходів та утилізації CO₂.

Результатом аналізу мольних співвідношень є – оцінка кількості перероблених на мінеральні карбонати золошлакових відходів та утилізованого CO₂, 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, утилізуювши, 3% виділеного в процесі спалювання вугілля CO₂.

Як можна побачити лише 3% виділеного в процесі спалювання одиниці вугілля CO₂ – 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 CO₂ 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 CO₂ на карбонізації мінералів, можна суттєво зменшити викиди CO₂ в атмосферу Землі.

Також 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 CO₂, 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 CO₂ із димових вихлопів ТЕС/ТЕЦ та інших виробництв, які виділяють CO₂.

З іншого боку мінеральні карбонати, утворені в процесі карбонізації мінералів можуть компенсувати частину витрат на фільтрування CO₂ 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.

Перелік використаних джерел

1. Ang Beng Wah, Su Bin. Carbon emission intensity in electricity production: A global analysis // *Energy Policy*. — 2016. — Vol. 94. — P. 59.
2. Global energy growth is outpacing decarbonization / Jackson Robert B, Le Quéré Corinne, Andrew RM, Canadell Josep G, Korsbakken Jan Ivar, Liu Zhu, Peters Glen P, and Zheng Bo // *Environmental Research Letters*. — 2018. — Vol. 13, no. 12. — P. 1.
3. The peculiarities of the thermal power engineering enterprise's ash dumps influence on the environment / Iatsyshyn A, Popov O, Artemchuk V, Kovach V, and Kameneva I // *Problems of Emergency Situations*. — 2018. — no. 28. — P. 57–68.
4. Вольчин І. А., Гапоніч Л. С. Викиди діоксиду вуглецю на українських вугільних теплових електростанціях. — 2018. — С. 140.
5. Ash content prediction of coarse coal by image analysis and GA-SVM / Zhang Zelin, Yang Jianguo, Wang Yuling, Dou Dongyang, and Xia Wencheng // *Powder Technology*. — 2014. — Vol. 268. — P. 429.
6. М'якаєва Г. М. Моделювання техногенного впливу об'єктів теплоенергетики на гідросферу : Ph.D. thesis ; Сумський державний університет. — 2018. — С. 29.
7. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism / Chang Riboo, Kim Semin, Lee Seungin, Choi Soyoung, Kim Min-hee, and Park Youngjune // *Frontiers in Energy Research*. — 2017. — Vol. 5. — P. 3.