

УДК 662.613.1

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ КАРБОНИЗАЦИИ ЗОЛОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС

А. К. Матюхина¹, Г. Е. Масленников², А. Ф. Рыжков³

^{1,2,3} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹ nastasiya_mak@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрены методы минерализации CO_2 летучей золой, их преимущества и недостатки. Подробно рассмотрен прямой водный маршрут, который включает прямую реакцию летучей золы с CO_2 в одном реакторе с водой в качестве реакционной среды.

Ключевые слова: CCUS, минерализация, карбонизация, летучая зола, CO_2

BASIC METHODS OF CARBONIZATION OF ASH WASTE TPP

A. K. Matyukhina¹, G. E. Maslennikov², A. F. Ryzhkov³

^{1,2,3} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

¹ nastasiya_mak@mail.ru

Abstract. The paper discusses the methods of CO_2 mineralization with fly ash, their advantages and disadvantages. The direct water route is considered in detail, which includes the direct reaction of fly ash with CO_2 in a single reactor with water as a reaction medium.

Keywords: CCUS, mineralization, carbonation, fly ash, CO_2

Летучая зола имеет большой потенциал для улавливания, утилизации и хранения CO_2 . Классификация методов минерализации CO_2 представлена на рис. 1.

Карбонизация летучей золы может осуществляться любым из трех методов: прямым сухим/полусухим, прямым водным и непрямым вариантами [1].

Прямой метод включает впрыск CO_2 в сухую или увлажненную зольную пыль или водную суспензию летучей золы. В этом процессе катио-

ны из летучей золы, такие как Ca^{2+} и Mg^{2+} , выщелачиваются в раствор и затем осаждаются в виде карбонатов на поверхности частиц золы. Непрямой маршрут включает в себя сначала выщелачивание катионов в раствор с использованием экстракционного агента, который может быть водой, кислотами (HNO_3 , уксусной кислотой) или основаниями (KOH , NaOH), и последующее взаимодействие в отдельном реакторе полученного раствора с CO_2 для получения карбонатов Ca , Mg или Na в зависимости от наиболее распространенного элемента летучей золы.

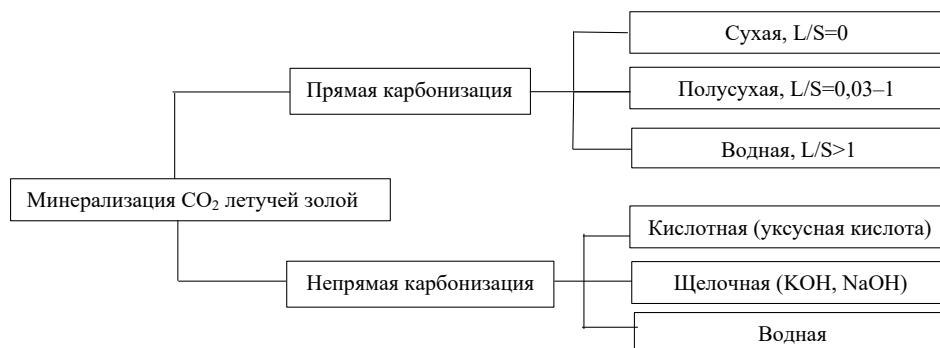


Рис. 1. Методы минерализации CO_2 летучей золой

Преимущество прямого маршрута в том, что он прост в реализации и не требует большого количества химических реагентов, что делает этот маршрут наиболее перспективной технологией улавливания CO_2 с использованием летучей золы [2]. Водный путь является более предпочтительным, поскольку достижимы более высокие скорости реакции по сравнению с сухим методом [3]. Однако наилучшие результаты по скорости процесса получены полусухим методом [4], в котором время карбонизации составило менее 10 минут.

Преимущество непрямого метода в том, что карбонаты могут быть получены в чистом виде в отличие от прямого, когда осажденный карбонат смешивается с остаточной матрицей летучей золы. Продукты прямой карбонизации подходят, например, для использования в качестве добавок к цементу.

Исследования минеральной карбонизации с использованием угольной золы уноса сосредоточены в основном на прямом водном маршруте. В присутствии воды летучая зола реагирует с CO_2 в 3 этапа [1], уравнения (1)– (4). На первом этапе происходит растворение изве-

сти (СаО), катионы Ca^{2+} высвобождаются в раствор и повышается рН среды. Это облегчает начало второй стадии, в которой поглощение CO_2 максимизируется осаждением CaCO_3 , что благоприятно при высоких значениях рН. Поскольку Са расходуется на осаждение CaCO_3 , снижается рН. Наконец, когда рН становится достаточно низким, начинается растворение периклаза (MgO) с последующим образованием растворенного бикарбоната магния.

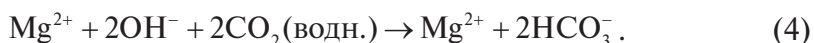
Растворение кальция:



Самопроизвольная карбонизация гидроксида кальция в суспензии:



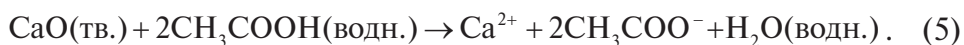
Растворение периклаза и образование $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$:



Прямая карбонизация также может быть осуществлена полусухим способом, при котором влага заполняет только поры частиц, превращая их микрореакторы с водным процессом. Низкое содержание воды облегчает диффузию CO_2 к зонам реагирования, ускоряет реакцию, а также облегчает сушку готового продукта.

При непрямом маршруте минерализация происходит путем барботирования CO_2 через раствор предварительно выщелоченных оксидов металлов летучей золы. Оба процесса (выщелачивание и карбонизация) проводятся в отдельных реакторах. Эффективность такого процесса часто зависит от вида используемого экстрагирующего раствора и его способности извлекать ионы Ca^{2+} из матрицы летучей золы. Кислоты обычно предпочтительнее воды, потому что они могут более эффективно извлекать Са. Ранее исследовали непрямую минерализацию CO_2 , на первой стадии которой был получен экстракт кальция взаимодействием летучей золы с уксусной кислотой [5].

Растворение кальция:



Карбонизация:



В заключение можно сделать вывод, что наиболее привлекательным методом карбонизации золы на тепловой электростанции (ТЭС) является прямой способ, позволяющий повышать характеристики золы для дальнейшего применения в строительной промышленности. Однако вопрос выбора между водным или полусухим методом остается открытым: оба способа близки по эффективности, однако по скорости протекания процесса приводятся противоречивые данные, что требует дополнительных исследований.

Список источников

1. Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage [Electronic resource] / A. Dindi [et al.] // Journal of CO₂ Utilization. 2019. Vol. 29. P. 82–102. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.11.011 (date of access: 00.00.0000).
2. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂ [Electronic resource] / M. F. Bertos [et al.] // Green Chem. 2004. Vol. 6, iss. 8. P. 428–436. DOI: 10.1039/b401872a (date of access: 00.00.0000).
3. Dananjayan R. R. T., Kandasamy P., Andimuthu R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration [Electronic resource] // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 112, part 5. P. 4173–4182. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.145 (date of access: 10.11.2020).
4. Instantaneous capture and mineralization of flue gas carbon dioxide: Pilot scale study [Electronic resource] / K. J. Reddy [et al.] // Nature Precedings. 2010. P. 1–11. DOI: 10.1038/npre.2010.5404.1 (date of access: 10.11.2020).
5. Sun Y., Parikh V., Zhang L. Sequestration of carbon dioxide by indirect mineralization using Victorian brown coal fly ash [Electronic resource] // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 209–210. P. 458–466. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.053 (date of access: 10.11.2020).