

УДК 662.74.54+662.66+662.278

Дмитро БРИК, Роман МАКІТРА, Соломія КАЛЬМУК

ВПЛИВ СВІТОВОЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ КРИЗИ НА ПЕРСПЕКТИВИ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів*

На основі огляду літератури показано неминучість переходу на синтетичне рідке паливо з вугілля. Оптимальним варіантом сьогодні варто вважати часткову оксидацию вугілля в присутності води з наступним одержанням суміші CO і H₂O, яку далі переробляють у рідкі вуглеводні.

Ключові слова: енергетика, вугілля, газифікація.

1. Нафтова криза

“Світові загрожує енергетична криза”.

Ця фраза упродовж останніх десятирічь стала вже звичною, проте лише останніми роками ми спостерігаємо, як вона починає справджуватися, особливо в галузі нафтової енергетики. Якщо 30–50 років тому головним споживачами енергії були промислово-розвинені країни (США, колишній СРСР, деякі європейські держави), то тепер прискореними темпами їх наздоганяють десятки інших країн. Нічого дивного в цьому немає: ще 30 років тому Е. Уолтерс [1] показав, що рівень національного доходу практично пропорційний до споживання енергії, насамперед використовуються найдоступніші та технологічно вигідніші джерела енергії.

Коли в середині XVIII ст. Європа переходила на шлях великопромислового виробництва, то ніхто тоді не передбачував, що за неповних 300 років його лавинний розвиток поставить нашу цивілізацію перед загрозою краху внаслідок енергетичної кризи. Перші її ознаки почали відчуватися в середині XX ст., але це стосувалося лише поодиноких держав передусім промислово розвинених країн Європи. Тоді з'явився принцип „нафта править світом”, що привело до пошуків шляхів її заміни і стимулювало до розробки (до речі, успішних) методів одержання синтетичної нафти. Проте відкриття в 30–40-х роках потужних нафтових родовищ Близького Сходу, Сибіру та інших, здавались невичерпними, що привело до зупинення економічно менш вигідних тоді виробництв та до мінімізації науково-технічних досліджень у цьому напрямі. Одночасно енергетика та промисловість органічного синтезу, які до війни базувались на вугіллі, перейшли здебільшого на дешевші тоді та більш транспортабельні нафту та газ. Розпочався непередбачувано інтенсивний розвиток автомобільного транспорту. У 1975 р. вже 75 % енергії, яку споживали у США, отримали за рахунок нафти та газу. У 1980 р. щоденне споживання енергії у

США та Канаді становило приблизно 40 барелів на 1 людину (у перерахунку на нафту). У 1976 р. кожні 1000 \$ приросту національного доходу у США вимагали затрати 1025 кг нафти. Складені ще тоді прогнози, за якими витрати енергії у розвинених країнах мали б стабілізуватися в 2000–2010 рр., не справджуються. Обчислення свідчать про таке: якщо б весь світ досягнув американського рівня споживання енергії у 1990 р., то потреба у нафті зросла б до 13 млрд. т у рік! Зміни у виробництві та споживанні поодиноких видів енергії з 1950 до 2050 р. (прогноз) у млрд. т подано у табл.1, а на рис. 1 відповідно у млрд. т умовного палива [2, 3].

Таблиця 1

**Світове виробництво енергетичних ресурсів у 1950–2050 рр.
(оцінки автора роботи [2] в млрд. т) у перерахунку на нафту (дані за 1981 р.)**

Вид ресурсу	Роки									
	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2025	2050
Вугілля і лігніт	1,1	1,5	1,65	2,02	2,4	3,2	3,8	4,35	4,61	6,5
Нафта і конденсат	0,5	1,1	2,4	3,0	3,2	3,6	3,6	3,55	3,1	2,0
Природний газ	0,2	0,4	0,9	1,28	–	2,2	2,4	2,6	2,6	1,7
АЕС	–	–	–	0,167	0,4	1,0	1,5	2,35	3,0	6,2
ГЕС	0,03	0,06	0,11	0,41	0,6	0,7	1,0	1,2	1,2	1,3
Відновлювані джерела	0,25	0,25	0,3	0,5	0,8	1,0	1,4	2,2	2,9	7,5
Всього	2,08	3,31	5,36	7,38	9,2	11,7	13,7	16,25	17,41	25,2

Все це привело до неочікувано швидкого вичерпання відомих і доступних вуглеводневих родовищ, що спричинило в останні два десятиліття зріст цін на нафту і газ. Коли в 1995–1996 рр. ціна одного бареля нафти становили 15–18 доларів США, то в 2000 р. вона збільшилась до 25–30\$, в 2005р. вже до 80–85 \$, а в 2008 р. – до 140–150\$ і економісти передбачають, що за декілька років вона досягне 200 і навіть більше доларів США за барель. Такий зріст цін спричинений вичерпанням легкодоступних родовищ нафти та зростанням коштів її пошуків і видобування з більших глибин або арктичних чи підводних родовищ та політичними причинами, у тім числі прагненням багатьох держав використати зростаючий попит чи зберегти свої позиції на майбутнє. Отож маємо заперечення тези К. Маркса, що „попит породжує пропозицію”... Зауважимо, що одночасно простежується і зріст цін на природний газ [4].

Quid demonstrare necesse fuit – що і треба було довести. Такий стрімкий зріст цін неминуче призведе до різких змін у світовій економіці, причому не лише економічних, а й технологічних.

Не торкаючись питань тепло- та електроенергетики, для яких запропоновано ряд альтернативних варіантів, наприклад АЕС; зазначимо, що особливо гостро стоїть питання з нафтовою сировиною для двигунів транспортних засобів, а також для виробництва синтетичних полімерів – каучуків, волокон, пластмас і багатьох інших продуктів. Це призвело до відчутного звернення уваги урядами та промисловцями на одержання синтетичних вуглеводнів на основі вугілля, запаси якого на декілька порядків більші від запасів нафти.

Запаси вугілля порівняно з нафтою (та й газом) незрівнянно вищі: за прогнозами вони забезпечать потреби людства щонайменше ще на 200–300 років (табл. 2)

[5]. Проте, коли в теплоенергетиці вугілля і досі використовують, у побуті, а особливо в транспорті, його застосування пов'язане з низкою незручностей або взагалі неможливе.

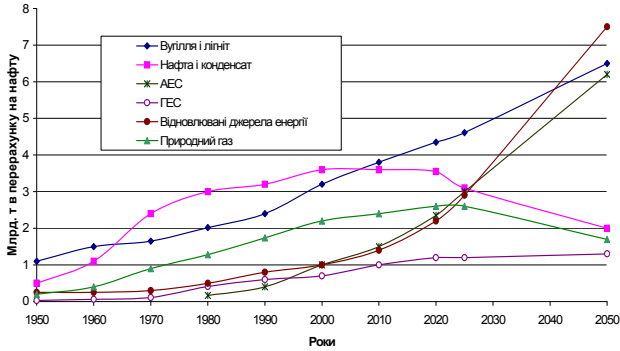


Рис. 1. Світове виробництво окремих видів енергоресурсів у 1950–2050 рр.

Крім того, не варто забувати про проблеми вугільної промисловості, пов'язані з видобутком вугілля, відокремленням його від пустої породи, перевезенням, а також про екологічно шкідливі забруднення (оксиди сірки й азоту), які виділяються під час спалювання вугілля. Зазначимо, що Україна, крім того, має значні запаси некондиційного вугілля у малопотужних і високозольних пластах, “засоленого” вугілля тощо, які в перспективі доцільно, і навіть треба, ввести до загального балансу енергетичної сировини.

Таблиця 2

Світові запаси викопного палива (млрд т у.о.)

Вид палива	Доведені	Прогнозовані	Економічно доцільні на сьогодні
Нафта і конденсат	127–161	289–319	101–114
Нафта сланцева	28–66	450–720	16
Нафта бітумних порід	58–127	167–450	4–30
Газ природний	90–108	220–280	80
Всього вуглеводнів	303–462	1126–1769	201–240
Вугілля	660–1410	4840–8590	640–687
Всього	963–1872	5966–10359	841–917

Тому процеси перетворення вугілля в рідке або газоподібне паливо привертають все більшу увагу, оскільки можуть вирішити проблему забезпечення сировиною транспорт, побут чи промисловість.

Тут нічого принципово нового немає. Газове освітлення відоме ще з кінця XVIII ст. Газ одержували піролізом або в процесі часткового окиснення вугілля до СО. Досі ще збереглися традиційні назви “газове вугілля”, “генераторний” і “водяний” газ. Згадаємо, що ще до 40-х років у Львові, та мабуть і не лише тут, діяло підприємство з отримання газу з вугілля – “газівня”; на вулицях Львова стояли (і працювали) ліхтарі газового освітлення, а в деяких приміщеннях хемічного корпусу Львівської політехніки над лабораторними столами збереглися газові освітлю-

вачі. Суттєво важливим є те, що ще у 1920–1930 роках у Німеччині (та й не лише) були відпрацьовані промислові методи отримання синтетичного рідкого палива з вугілля. У роки війни майже в усіх танках та автомобілях Вермахту використовували таке паливо, яке виробляли на підприємствах Льойнаверке, переважно з бурого вугілля. Також і в СРСР, у роки війни і після неї, в Сибіру діяли заводи з виробництва рідкого палива з вугілля, переважно із Кансько-Ачинського родовища, але великі затрати для його отримання та низька якість одержуваного продукту призвели до припинення цього виробництва після відкриття великих родовищ нафти. Проте в Південно-Африканській республіці, яка після війни відчула нафтову блокаду з боку ряду світових „демократичних” держав, на базі її велетенських родовищ вугілля, які можна було розробляти відкритим способом, у Сасольбергу донедавна діяли підприємства з синтезу рідких вуглеводнів.

Наприкінці 40-х років ХХ ст. поява значно дешевшої близькосхідної нафти завдала, здавалось би, нищівного удару цим виробництвам. Проте зміни у нафтовій економіці можуть сьогодні порушити питання про їхнє відновлення і перехід економіки країн, які не мають достатніх, розвіданих на сьогодні, ресурсів вуглеводнів, на синтетичне рідке паливо (СРП). Провісником цього можна вважати недавні повідомлення в пресі про пропозиції, зроблені Україні з боку Південно-Африканської республіки щодо можливого продажу технології або й самих установок одержання СРП. Питання лише у співвідношенні цін природної та синтетичної нафти.

Доцільно зазначити ще один заміник рідкого палива природного походження – так званий біодизель, тобто продукт, який одержують на основі олій з рослин, передусім ріпака. Хоча на сьогодні ця культура виявилась економічно більш зисковою, ніж традиційні культури, найперше зернові, але є дані про біодеградацію ґрунтів, на яких проводяться інтенсивні посіви ріпаку. Зараз ведеться бурхлива дискусія про глобальний дефіцит харчових продуктів, особливо в так званому третьому світі і, у зв'язку з тим недопустимість, якщо не злочинність, використання ріпал під технічні культури. Якщо припустити, що ця дискусія деякою мірою ініційована фінансовими групами, пов'язаними з видобутком і продажем нафти, то нестача харчових продуктів є фактом, який треба враховувати. Очевидно, вже у близькій перспективі Україні та світовому господарству доведеться орієнтуватися на продукування синтетичного палива з вугілля [6].

На значущість проблеми одержання СРП з вугілля свідчать численні публікації в літературі, в яких розглядають технологічні та економічні аспекти, наприклад [7, 8] чи повідомлення про побудову відповідних заводів [9]. Аналіз світових тенденцій у напрямі широкого освоєння та розбудови установок СРП наведено в доповіді світового інституту вугілля у Великобританії [10]. Варто зазначити й екологічний аспект – пропонують одержання чистого газового палива для електростанцій, яке замінить вугілля чи мазут [11].

2. Методи одержання СРП з вугілля

Сьогодні у світі опрацьовано низку процесів виробництва СРП із вугілля. Першим був метод бергінізації – переведення вугілля в рідку фазу під дією водню при високих температурах і тисках у присутності каталізатора. Вперше проведений у 20-х роках ХХ ст. Німецька фірма IG Farbenindustrie, використавши буре, а в Англії в 1935 р. – бітумінозне вугілля. Процес відбувається при 450–500°C і тисках до 70 МПа у присутності заліза або молібдену як каталізаторів. У 1945 р. в Німеччині діяло 12 установок гідрування вугілля, на яких виробляли 2 млн. т авіабензи-

ну в рік, з них 6 працювало на бурому чи бітумінозному вугіллі, 6 – на смолах коксування або на пеках. Варто зазначити, що з одержаного продукту гідрування лише 1/3 – 1/2 кількості википає до 400 °С, проте нелеткий залишок рісайклом повторно подавали на гідрування. Остаточо непрогідрованим залишається не більше, ніж 10–15 % вугілля. Очевидно, фракція “середнього” (“крезольного”) масла, що містить до 20 % фенолів, потребує подальшої переробки шляхом гідрокрекінгу, при чому отримують високоякісний бензин. У 1941 р. на заводах Німеччини таким методом отримували 4 млн. т моторного палива [8]. Відомо, що в роки війни так продукували авіабензин, який після добавки 0,4 мл тетраетилсвинцю на 1 л палива мав октанове число 94,5 (за дослідним методом). Процес безпосереднього гідрування вугілля у 50-х роках та результати проведених пізніше наукових досліджень детально описано у монографії [12].

Незважаючи на те, що в період першої нафтової кризи в 70-х роках ХХ ст. знову провели низку дослідних робіт і навіть ввели в дію деякі пілотні установки, метод бергінізації не був впроваджений у промисловість через багато недоліків, найважливіші з яких такі:

- 1) ефективна переробка можлива лише для деяких сортів вугілля – бурого або бітумінозного, причому бажано сапропелітового, а не гумусового;
- 2) високі вимоги до вмісту золи у вугіллі – не більше 5 % для кам’яного і 10 % – для бурого;
- 3) необхідність застосування для апаратури високоякісних легованих матеріалів і наявність у виробництві складних технологічних вузлів: фільтри або центрифуги, особливо шламовідбирники;
- 4) технологічна схема ускладнена рісайклом утворюваних газів і смол;
- 5) за один цикл переробки вугілля перетворюється в рідину із температурою кипіння нижче 400 °С лише на 50 %, щоб отримати бензин, одержаний продукт треба повторно гідрувати;
- 6) досить високі енергетичні затрати;
- 7) відносно високі затрати водню – 0,6–1,6 м³/кг вугілля.

Зауважимо, що під час бергінізації утворюється значна кількість побічних продуктів – ароматичних вуглеводнів С₆–С₈ з низькими температурами кипіння, фенолів, зріджених газів, а також сірчаної кислоти та сульфату амонію (за рахунок сірки вугілля).

Ці труднощі призвели до розробки інших методів первинного зрідження вугілля з подальшою гідрувальною деструкцією отриманих рідких смол. Їхньою основою стало спостереження, що процес гідрування вугілля відбувається значно краще в присутності так званих переносників водню – поліциклічних частково гідрованих вуглеводнів типу тетраліну. Під дією розчинників – донорів водню (дігідродантрацен, тетрагідрокхінолін тощо) при 400 °С вугілля родовищ Кентукі вже за півгодини перетворюється на 30–80 % у розчинний продукт, залежно від надлишку водню, але це мас, поки що, лише лабораторне значення [13, 14]. Якщо додати йод і трифторметансульфоїкислоту, то за температури 300 °С в середовищі тетраліну можна досягнути 80 % його перетворення [15].

Інтенсивні дослідження процесу гідрування вугілля, у тім числі низькометаморфізованого, проводять у Росії в Інституті горючих копалин (ІГК), у якому вивчають особливості гідрування різних сортів вугілля, вплив на процес вмісту золи, різних каталізаторів та умов процесу. Цікавими є ідеї об’єднання установок одержання СРП з малопотужними атомними енергоблоками, які вирішили б енергетич-

ні проблеми процесу, знижуючи викиди екологічно шкідливих газів в атмосферу завдяки відмові від ТЕС. Ще один пропонований екологічний аспект – часткова заміна вугілля в процесі гідрування відходами гумової промисловості, у тім числі відпрацьованими автомобільними шинами. Різні варіанти цього процесу апробовано на лабораторних і пілотних установках. Згідно з [16] ціна виробленого таким способом СРП буде порівняльною, а, можливо, і нижчою від ціни палива з нафти.

Інші напрями розвитку процесу полягають у використанні високоактивних розчинників, особливо в надкритичних умовах, що сприяє переведенню основної частини вугілля у високомолекулярну смолу, яка надалі легше гідрується. Варто згадати, що початково як сировину для одержання СРП частково використовували смоли, отримані під час півкоксування вугілля, переважно бурого, і навіть сланців. Активним розчинником, дія якого впливає на деполімеризацію структури вугілля, є фенол і паратолуолсульфоїксіслова [17, 18]. Перспективним можна також вважати зрідження вугілля в процесі високотемпературного нагрівання під тиском у присутності лугів або основ в органічному розчиннику або, навіть, у воді чи розплавах солей з гідруванням або без нього. Автори [19] показали, що буре та суббітумінозне вугілля при нагріванні в автоклаві з водним розчином луку за наявності сірки при 200 °С перетворюється на 65–70 % у водорозчинні (!) продукти. У процесі нагрівання вугілля Іллінойс № 6 у водній суспензії при рН 12,6 з СО до 400 °С досягнуто його конверсії в продукти, розчинні в бензолі, до 50 % [20]. Нагрівання японського вугілля Тайею з водно-спиртовими розчинами луку до 290 °С дає, у випадку з ізопропанолом, його перетворення в продукт, розчинний у піридині на 95 % [21]. Автори припускають, що суттєву роль тут відіграє часткове алкілування структурних ланок вугілля спиртом, про що свідчила б залежність глибини деполімеризації від природи спиртового розчинника.

Досліджено і низку інших каталізаторів. Треба відзначити вищу активність видозмінених каталізаторів на основі заліза – піриту чи карбонілів заліза, а також з використанням дорогих металів – молібдену, стануму (конверсія вугілля до 98 %), і деяких нерозділених оксидних руд.

Узагальнюючи, можна сказати таке: хоча екстракційні методи зрідження вугілля часто дають значний ступінь його перетворення, проте вони мають і низку недоліків. Переважно, поза втратою хімікатів-каталізаторів, треба застосувати значні кількості дорогих розчинників, наприклад, диметилформаміду чи частково гідрованої ароматики. Насамперед маємо потребу подальшого розщеплювального гідрування первинно утвореного продукту з високою температурою кипіння. Тому більшість пропонованих розробок обмежилась лабораторними дослідженнями чи, у кращому випадку, малогабаритними пілотними установками.

Другий, і як вважається, перспективніший шлях виробництва СРП полягає в одержанні з вугілля СО та водню з подальшим їхнім перетворенням за методом Фішера-Тропша в суміш вуглеводнів або, у випадку отримання сировини для нафтохімії, спиртів чи альдегідів (оксосинтез). Головним економічним питанням для цього виробництва, як і у випадку процесу Бергіуса, буде вартість водню. На відміну від бергінізації водень тут отримують зазвичай у газогенераторах, перетворюючи вугілля на водяний газ, тобто в суміш Н₂ та СО. Оскільки в газогенераторах використовують переважно кокс, а також внаслідок їхньої відносно низької продуктивності то в 1950–1970 рр. основною сировиною для отримання водню, потрібного також для виробництва амоніаку та інших хімічних продуктів, став метан. Використання цієї сировини тепер стає економічно не вигідним. Реальніший варі-

ант – це неповне спалювання значно дешевшого вугілля, втім числі вугільного пилу, в струмені чистого кисню та водяної пари, що особливо вигідно під час проведення процесу під тиском 2,5–8,0 МПа. В цих умовах (1200 °С) проходить також відновлення вуглецем частково утвореного CO₂ в СО. Це дає подвійну користь, адже при синтезі методом Фішера-Тропша потрібне глибоке очищення вихідних газів від сірководню та від СО₂.

Сам синтез за методом Фішера-Тропша проводять на нікелевих чи, краще, кобальтових каталізаторах з додаванням оксиду торію, розташованих або на полицях реакторів, або суспендованих у реакційній масі. Можливе також застосування і дешевого залізного каталізатора, але на ньому побічно утворюється і СО₂. Температура процесу 225–350 °С, причому з її збільшенням зменшується вихід парафіну і зростає кількість утворених газів, утім числі і ненасичених, а також бензинових фракцій – до 50–60 % від сумарного продукту перетворення. Сам синтез є високоекзотермічним, проходить при тисках від атмосферного до 3,0 МПа за схемою



Водночас можуть утворюватися небажані побічні речовини – СО₂, СН₄ та інші



Схему промислового синтезу рідких вуглеводнів за методом Фішера-Тропша показано на рис. 2 [22].

У 30-х роках ХХ ст. установки Фішера-Тропша виробляли в день приблизно 500 т бензину з октановим числом 85 та 40 т дизпалива з цетановим числом 45. Одержуваний бензин, здебільшого, надавали ще риформінгу. Якщо під час війни у світі діяло 14 установок, які працювали за цим методом (9 в Німеччині, 4 – в Японії, 1 – у Франції), то після війни, у зв'язку з появою дешевої нафти, на цих установках отримували альдегіди або спирти як сировину для нафтохімічної промисловості (так званий оксосинтез). Лише у Південно-Африканській республіці, яка не має власних родовищ нафти, інтенсивно розвивалось виробництво СРП, яке ґрунтується на великих власних покладах вугілля, які можна було розробляти відкритим способом, що зумовило його низьку ціну. Завод у Сасольбургу почав працювати у 1955 р. Тоді там переробляли приблизно 5000 т вугілля в день, з чого 1800 т йшло на енергетичні потреби, а 3200 т – на переробку. Денна продукція становила приблизно 600 м³ рідких продуктів, з яких понад 500 м³ – бензинових фракцій та близько 60 м³ – дизпалива та масляних фракцій з високими температурами кипіння. Крім того, як побічну продукцію у значній кількості одержували ароматичні вуглеводні, феноли, спирти та кетони, які використовували переважно як розчинники, а також сульфат амонію. У табл. 3 подано проектні кількості основних палив і хімічних продуктів, які отримали на установці Sasol у 1955 р. [23]. Коли перша установка так звана Sasol-1 продукувала в середньому 0,4 млн т рідких продуктів у рік, то запущені у 1981 р. та 1983 р. дві наступні установки Sasol-2 і Sasol-3 мали потужності по 2 млн. т палива у рік, тобто приблизно у п'ятеро більше; їхня продукція задовольняла потреби ПАР у рідкому паливі понад 50 % [24].

У [25] проведено порівняльний аналіз обох процесів, де показано, що процес Фішера-Тропша є менш ефективним у тепловому відношенні: на енергетичні та інші затрати витрачається до 50 % вугілля, тоді як у процесі берґінізації – лише 35–

40 %, але цей недолік вирівнюється технологічними перевагами першого процесу. У цій же праці коротко охарактеризовано й інші методи отримання СРП.

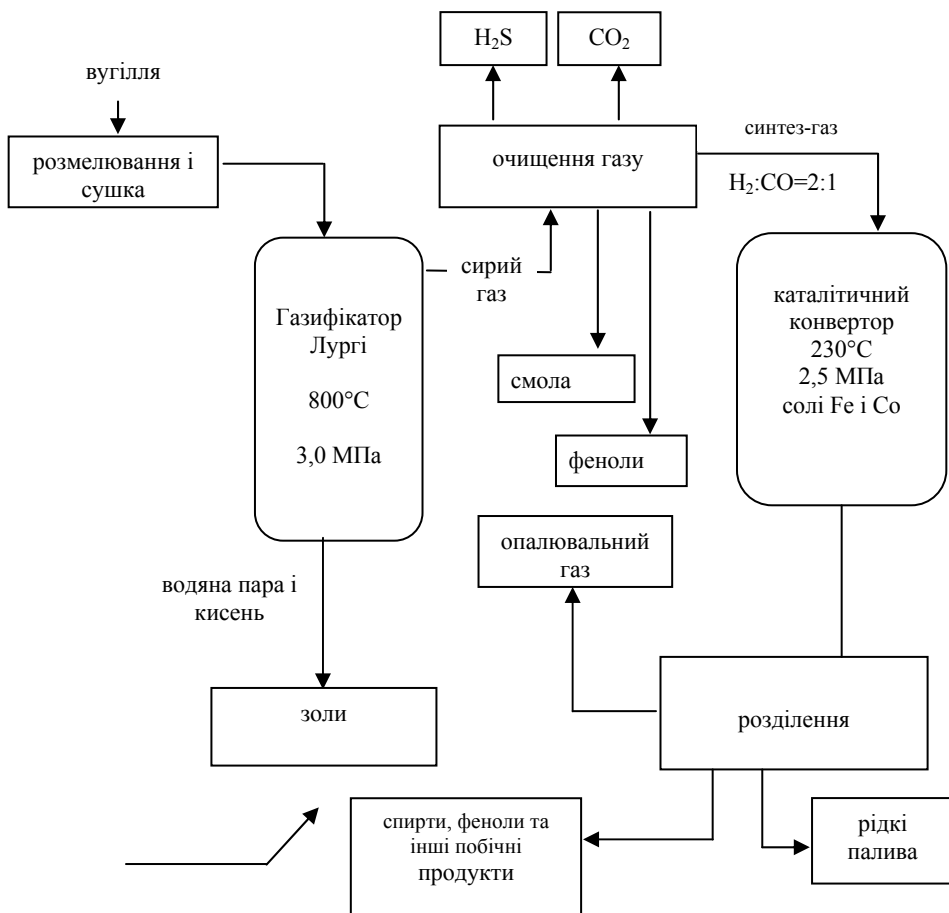


Рис. 2. Схема промислового синтезу рідких вуглеводнів за методом Фішера-Тропша.

Склад вуглеводневих сумішей, одержаних при синтезі, визначають умовами процесу та природою каталізатора. Одним з визначальних параметрів є застосований тиск: за атмосферного тиску під час синтезу збільшується вихід бензину, а підвищення тиску збільшує вихід продуктів з вищою молекулярною вагою (табл. 4).

Водночас підвищення тиску призводить до росту продуктивності з одиниці об'єму реактора. Очевидно, що вибір параметрів визначатиметься потребами ринку.

Зміна компонентів каталізатора переважно веде до утворення кисневмісних продуктів: на каталізаторі з оксидів цинку та хрому при температурі 200 °С синтезується метанол.



Збільшення температури змінює напрям синтезу в бік утворення вищих спиртів. Вплив різних факторів на природу цільових продуктів показано на рис. 3 [27].

Таблиця 3

Продукти, вироблені на установці Sasol-1 [23]

Продукти	Продукція
Бензин, м ³ /рік	186 150
Дизпаливо, м ³ /рік	14 600
Опалювальне масло, м ³ /рік	7 848
Зріджений газ, м ³ /рік	1 095
Пек та асфальтна смола, м ³ /рік	4 453
Парафін (т.пл. 40–116°C), т/рік	18 000
Етанол, м ³ /рік	18 200
Пропанол, м ³ /рік	9 100
Бутанол, м ³ /рік	2 380
Ацетон, м ³ /рік	950
Метилетилкетон, м ³ /рік	1 180
Розчинники, м ³ /рік	273
Бензол, м ³ /рік	2 270
Толуол, м ³ /рік	1 270
Ксилол та сольвентнафта, м ³ /рік	2 270
Креозот, м ³ /рік	4 550
Феноли, т/рік	6
Сульфат амонію, т/рік	35

Таблиця 4

Основні фракції, одержані в процесі синтезу Фішера-Тропша залежно від тиску [23, 26]

Продукт	За атмосферного тиску, %	За “середнього” тиску (до 1,5 МПа), %
Гази C ₃ -C ₄	14	10
Бензин до 180 °C	47	26
Дизпаливо (180°–230°C)	17	24
Масляна фракція, “Когазин” (230°–320°C)	11	13
Парафін	11	26

Зрозуміло, що використання вугілля в енергетиці порівняно з нафтою чи газом супроводжується рядом недоліків – передусім, його видобуток, особливо з більших глибин, значно важчий; також його перевезення дорожче порівняно з транспортуванням нафти чи газу трубопроводами. Тому доцільно розміщувати заводи з виробництва синтетичних рідких палив поблизу місць видобутку вугілля – цей принцип відомий вже давно: німецькі установки Льюйна-Верке в Мерзебургу були збудовані по сусідству з Саксонським буровугільним басейном. Подібну ситуацію

маємо у Сасольбургу в Південній Африці. При спалюванні вугілля утворюється, порівняно з нафтою, значно більше золи та двооксиду сірки, що створює екологічні загрози. Зрештою, вугілля не може бути безпосередньо використано в транспортних засобах, за винятком залізничного, який теж у більшості випадків переведений на електричну енергію або двигуни внутрішнього згорання [28].

Вирішення більшості цих проблем приводить до висновку про доцільність і в перспективі, навіть, неминучість перетворення вугілля в рідке синтетичне паливо. Аналіз результатів реалізованих раніше процесів чи тепер діючих модельних установок засвідчує, що безпосереднє гідрування вугілля в суміш вуглеводнів (процеси Бергіюса тощо) характеризується рядом технологічних і економічних недоліків. Ці процеси пов'язані з необхідністю одночасного одержання великої кількості водню та можливістю використання лише деяких сортів вугілля, бажано збагаченого й обеззоленого (граничний вміст золи 10–15%). У тих процесах отримують головню висококипляче паливо, а для одержання з них бензинів потрібна подальша їхня переробка. Самі ці процеси відбуваються при високих тисках і температурах у гетерогенному середовищі, що ставить високі вимоги до апаратури та матеріалу, з якого вона виготовлена; проблемою є навіть відділення від реакційної суміші шламового залишку вугілля, що не прореагувало, мінеральної золи та каталізатора [29]. З огляду на це, перспективнішими вважають перетворення вугілля на суміш CO та H₂ (водняний газ) з подальшою каталітичною переробкою її у вуглеводні чи кисневімісні сполуки (процеси Фішера-Тропша, оксосинтезу та їм подібні) передусім через зможу одержувати безпосередньо низькокиплячі фракції, придатні для подальшої переробки у моторне паливо, а також побічно ряд корисних продуктів, наприклад сульфат амонію.

З іншого боку, отриманий „водняний газ” (або метан) є не лише висококалорійним паливом, а й готовою сировиною для її хемічного перетворення в інші цільові продукти. У світі давно вже освоїли технології виробництва з водняного газу метанолу, який може або сам слугувати якісним високооктановим паливом для двигунів внутрішнього згорання [24, 30], або бути вихідною сировиною для переробки у високооктанові ароматичні вуглеводні, а також ряд хемічних продуктів – олефінів, вищих спиртів [31].

Порівняльний огляд отримання СРП із продуктів газифікації вугілля за опрацьованими давніше технологічними схемами і можливостями використання одержаного газу наведено в праці [32].

3. Закономірності термодинаміки процесу газифікації

Деякі положення щодо термодинаміки процесу газифікації вугілля можна взяти з детального вивчення газифікації вугілля в наземних конвекторах. У [33] на підставі опрацьованої автором комп'ютерної програми детально вивчено вплив на склад цільових газів таких факторів: температура, тиск, співвідношення компонентів: вуглець-вода-(кисень). Загальний висновок, який зробив автор, свідчить що з ростом температури в газах збільшується вміст CO та водню і зменшується вміст CO₂ і CH₄. Максимальний вміст CO і H₂ при мольному співвідношенні C:H₂O=1:1 досягається вже при температурах понад 750°C. Збільшення тиску понижує вихід CO та H₂. Збільшення надлишку води до вуглецю при незмінно високому вмісті водню зменшує кількість утворюваного CO та збільшує CO₂. Одночасно зменшується вміст небажаного метану в газах, який утворюється в результаті конкурентної реакції метанізації



У цій праці досліджено вплив на склад продуктів додатку кисню, потрібного для підтримання автотермічного процесу. Зі збільшенням кількості кисню зменшується вміст у газах CO та метану, а максимальний вміст водню досягається вже при дещо нижчих температурах.

З метою прискорення процесу на практиці його проводять при вищих температурах. У [34] описано технологічну схему фірми „Тексако” та обчислено собівартість одержаного синтез-газу (тобто водяного газу) із розмеленого вугілля або важкої олії. Рекомендовані температури процесу 1350–1500°C.

В праці [35] проведено детальний аналіз лабораторних дослідів з газифікації п'яти різних сортів вугілля США сумішами пари з повітрям або киснем під тиском 1440 кПа. Експерименти проводили з порошкованим вугіллям у підвищеній фазі з добавками, теплоносія – 10% піску. При газифікації суббітумінозного вугілля Highnale зі збільшенням співвідношення кисень-вугілля зростає конверсія вугілля (вже при 0,8:1 вона досягає $\approx 100\%$) та вихід газу. Як і слід було очікувати, при використанні як окислювача повітря теплотворна здатність газу різко зменшується. При порівнянні складу отриманого газу з теоретично розрахованим для рівноважного стану видно, що вміст CO та CO₂ збігаються, вміст водню становить лише 0,8 від розрахованого, але з'являється до 4% метану. Отже, можна вважати, що в реакторі майже досягається стан рівноваги. Автори рекомендують для вугілля High Valley температури конверсії в межах 780–800°C. Зміна тиску процесу від 500 до 1440 кПа не впливає значно на склад газів. Подібні результати одержано і для бітумінозного вугілля з близьким вмістом летких (30–40%). Але також бітумінозне вугілля Wagon Crean з вмістом летких 25% газифікується вже і склад газів в реакторі не досягає стану рівноваги.

В недавню опублікованій праці [36] показали схему диференційних рівнянь для процесу газифікації вугілля, які враховують не лише зміну концентрації компонентів у самому процесі, а й кінетичні фактори, в тім числі і швидкості проходження газів по реактору, а також теплові потоки через стінки реактора.

Детальний огляд понад 40 праць з газифікації різного вугілля в наземних умовах подано в праці [37]. Автори стверджують, що сьогодні методи термодинамічного аналізу дають змогу з достатньою точністю обчислити склад отриманих при газифікації вугілля газів, так що переважно немає потреби в проведенні модельних експериментів. Водночас вони свідчать про переваги адіабатичного опису процесу, коли враховується енергетичний баланс системи, перед ізотермічним. Це зауваження буде особливо важливим під час дослідження процесів підземної газифікації вугілля (ПГВ). Автори зазначають, що процес газифікації охоплює первинну стадію термічної деструкції вугілля. Згідно з попередніми працями, оптимальне співвідношення кисень-вугілля становить 0,6–0,9 залежно від сорту вугілля, збільшення тиску в системі приводить до підвищення температури процесу. Вихід газу також зростає, але одночасно швидкість реакції зменшується. Автори наголошують, що процеси газифікації вугілля України, особливо низькосортного, вивчені недостатньо.

Очевидно, на кінетику процесу впливатиме і поверхня контакту вуглецю з киснем та парами води, яка залежатиме від ступеня його роздріблення. Такі ж залежності вивчено в [38, 39] для взаємодії вуглецю з киснем. У праці [40] запропонова-

но механізм розриву зв'язків С-С під дією кисню, згідно з яким первинною стадією реакції буде утворення пероксидів.

Доцільність використання малометаморфізованого вугілля України для продукування СРП через стадію їхньої газифікації показано в [41]. Найпридатнішими в наших умовах автори вважають технологічні схеми ТЕКСАКО (високотемпературна киснева прямотечійна газифікація) та ЛУРГІ (противотечійна газифікація).

Тут доцільно згадати ще статтю [42], присвячену термодинамічному аналізу парокисневої газифікації сумішню вугілля з аліфатичними вуглеводнями C_1 - C_{23} , а також деякими ароматичними та ненасиченими вуглеводнями. Обчислення показують, що зі збільшенням вмісту вуглеводню та води в реакційній суміші збільшується вихід водню та сумарний вихід газу, а вихід СО зменшується. Цей підхід може знайти застосування при утилізації різноманітних промислових відходів – смол, пеків, полімерів.

Досить детальний термодинамічний аналіз рівноважного складу продуктів газифікації вугілля, а також дані з експериментального дослідження цього процесу наведено в монографії [43].

ЛІТЕРАТУРА

1. *Walters E. A., Wewerka E. M.* An Overview of the Energy Crisis // *J. Chem. Educ.* – 1975. – Vol. 52, N. 2. – P. 282–288.
2. *Ион Д. С.* Мировые энергетические ресурсы. – М.: Недра, 1984. – 368 с.
3. *Duncan W.* Oil: an interlude in a century of coal // *Chem. and Ind.* – 1981. – N. 9. – P. 311–316.
4. *Брик Д. В., Павлюк М. І., Макітра Р. Г.* Синтетичне паливо з вугілля – перспективний заміник нафти і природного газу // *Углеким. журн.* – 2006. – № 3–4. – С. 3–9.
5. *Терентьев Г. А., Тюков В. М., Смаль Ф. В.* Производство альтернативных моторных топлив и их применение на автомобильном транспорте. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1985. – 88 с.
6. *Брик Д. В., Макітра Р. Г., Павлюк М. І.* Вугілля як сировина енергетики ХХІ століття // *Углеким. журн.* – 2006. – № 1–2. – С. 44–47.
7. *Кузнецов Б. Н.* Синтетические топлива из угля: достижения и перспективы // *Химия твердого топлива.* – 1994. – № 3. – С. 33–34;
8. *Кранчин И. П., Потапенко Е. Ю.* Перспективы производства синтетического жидкого топлива из углей // *Химия твердого топлива.* – 2004. – № 5. – С. 59–65.
9. *Coal to Liquids* // *Chem. Eng.* – 2005. – Vol. 112. – N 5. – P. 15–16; *РЖХим.* – 2006. – 10П150.
10. *Толстой А. П.* Жидкое топливо из угля // *Углеким. журн.* – 2007. – № 1–2. – С. 54–56.
11. *Потапенко И. О.* Перспективы производства экологически чистого топлива для электростанций на основе газификации углей // *Химия твердого топлива.* – 2003. – № 6. – С. 85–92.
12. *Ранопорт И. Б.* Искусственное жидкое топливо. – М; Л: Гостоптехиздат, 1950. – 252 с.
13. *Curtis C. W., Guin J. A., Kwon K. C.* Coal Solvolysis in a Series of Model Compound Systems // *Fuel.* – 1984. – Vol. 63, N. 10. – P. 1404–1409.
14. *Miller R. L., Silver H. F., Hortubise R. J.* Upgrading of Recycle Solvent used in the Direct Liquefaction of Wyodak Coal // *Ind. Eng. Chem., Process Des. Devel.* – 1982. – Vol. 21, N 1. – P. 170–173.

15. *Fraenkel D., Pradhan V. R., Tierney J. W., Wender J.* Liquefaction of Coal under Mild Conditions – Catalysis by Strong Acids, Iodine and Their Combination // *Fuel*. – 1991. – Vol. 70, N. 1. – P. 64–70.
16. *Кричко А. А., Малолетнев А. С., Заманов В. В.* Прогресс в области получения жидкого топлива гидрогенизацией углей // *Химия твердого топлива*. – 2004. – № 6. – С. 32–42.
17. *Larsen J. W., Lee D.* Reaction of Coals in hot acidic Phenol at constant Acid Concentration // *Fuel*. – 1983. – Vol. 62, N. 8. – P. 918–923.
18. *Sharma D. K.* Depolymerization of Coal by Phenolation: a Review // *Fuel*. – 1988. – Vol. 67, N. 2. – P. 186–190.
19. *Dorland D., Stiller A. H., Mintz E. A.* Effect of Sulfur on Coal Treatment in aqueous Sodium Hydroxide // *Fuel Process. Technol.* – 1992. – Vol. 30, N. 2. – P. 195–199.
20. *Ross D. S., Blessing J. E., Nguen Q. C.* Conversion of bituminous Coal in CO/H₂O Systems: pH Dependence // *Erdöl und Kohle*. – 1982. – Vol. 35, N. 2. – P. 91. (реферат).
21. *Mondragon F., Itoh H., Ouchi K.* Solubility Increase of Coal by Alkylation with various Alcohols // *Fuel*. – 1982. – Vol. 61, N. 11. – P. 1131–1134.
22. *Rutkowski A.* Paliwa płynne z węgla // *Problemy*. – 1975. – N. 12. – S. 6–12.
23. *Groggins P. H.* Procesy jednostkowe w syntezie organicznej. – Warszawa: Wyd. Nauk.-Techn, 1961. S. 637.
24. *Poptodorov H., Avgousti A., Roth M.* Methanol, Strom und Wärme aus Kohle // *Erdöl und Kohle*. – 1990. – Bd. 43, N. 7/8. – S. 302–309.
25. *Owen J.* Conversion and Uses of liquid Fuels from Coal // *Fuel*. – 1981. – Vol. 60, N. 9. – P. 755–761.
26. *Puxe A.* Основы технологии органических веществ. – М.: ГХИ, 1959. – С. 159.
27. *Jessenberger J., Diehl H.* Wege zur Kohleveredelung. Teil II: Die Kohleverflüssigung // *Physik in unserer Zeit*. – 1984. – Bd. 15, N. 3. – S. 76–83.
28. *Giesel H. B.* Vor einem neuen Kohlezeitalter? // *Erdöl und Kohle*. – 1977. – Bd. 30, N. 12. – S. 543–551.
29. *Peters W.* Kohle als Rohstoff und Energieträger // *Erdöl und Kohle*. – 1974. – Bd. 27, N. 11. – S. 695–700.
30. *Black F.* An Overview of the Technical Implications of Methanol and Ethanol as Highway Motor Vehicle Fuels // *SAE Techn. Pap. Ser.* – 1991. – N. 9124B. – P. 1–30.
31. *Kraus M., Nondek L.* Metanol – perspektivní surovina chemického průmyslu // *Chemický průmysl*. – 1983. – T. 33, N. 8. – S. 393–398.
32. *Kubicek R.* Nektere soucasne nazory na chemicke vyuziti uhli // *Chem. Průmysl*. – 1979. – Vol. 29, N. 10. – P. 553–560.
33. *Neumann K. K.* Untersuchungen zur Thermodynamik der Kohlevergasung // *Erdöl und Kohle* – 1978. – Bd. 31, N. 5. – S. 228–233.
34. *Tippmer K.* Synthesegas durch autotherme partielle Oxidation von Kohlen und Rückstandsölen // *Erdöl und Kohle* – 1979. – Bd. 32, N. 6. – S. 263–269.
35. *Sue-A-Quan T., Cheng G., Watkinson A.P.* Coal gasification in a pressurized spouted bed // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, N. 2. – P. 159–164.
36. *Шаршанов А.Я., Луценко Ю.В., Олейник В.В. и др.* Математическая модель процесса газификации углей в газогенераторах // *Углеким. журн.* – 2001. – № 3–4. – С. 34–40.
37. *Гуляков Ю. М., Орлова В. И., Ковбык А. А.* Аналитический обзор теоретических основ угольной газификации // *Вопросы химии и хим. техн.* – 2002. – № 4. – С. 101–105.
38. *Fuchs W., Büelach S.* Beitrag zur Kinetik und zum Mechanismus der Reaktionen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff und ihre Bedeutung für die Schnellvergasung. I. Kinetik // *Erdöl und Kohle*. – 1961. – Bd. 14. – № 1. – S. 18.

39. *Fuchs W., Büelach S.* Beitrag zur Kinetik und zum Mechanismus der Reaktionen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff und ihre Bedeutung für die Schnellvergasung. II. Reaktionsmechanismus // Erdöl und Kohle. – 1961. – Bd. 14. – № 2. – S. 101.
40. *Schütt F.* Zur Kinetik der Oxydation von Steinkohlen // Erdöl und Kohle. – 1961. – Bd. 17, № 12. – S. 985
41. *Ковалев Е. Т., Шульга И. В.* Анализ перспективных для Украины технологий производства из угля аналогов продуктов переработки нефти и природного газа // Углеким. журн. – 207. – № 1. – С. 37–42.
42. *Песик О. Ю.* Термодинамика получения синтез-газа парокислородной газификацией смесей углеводородов с углеродом // Химия твердого топлива. – 1999. – № 5. – С. 49–55.
43. Геотехнология некондиционных твердых топлив. – К.: Наук. думка, 1990. – 268с.

SUMMARY

Dmytro BRYK, Roman MAKITRA, Solomiya KALMUK (BRYK)

INFLUENCE OF WORLD ENERGETIC CRISIS ON THE PERSPECTIVES OF COAL GASIFICATION PROCESS

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, National Academy of Sciences of Ukraine, 3a Naukova Str., 79060, Lviv–60, Ukraine;
e-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Influence of world energetic crisis on the perspectives of coal gasification process. On the grounds of the literature sources review it is stected the inevitability of the passage to the syntetic liquid fuelsoltained from coal. As one optimal version at today one should consider the partial oxidation of carbon in the water presence in order to receive a mixture of CO and H₂ which will be in the liquid hydrocarbons converted.

Надійшла 11.11.2008
Доопрацьована 18.11.2008
Прийнята до друку 21.11.2008