

**ФІЗИКО-ТЕХНІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ
ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНОГО ПАЛИВА З
ВУГІЛЛЯ (НА ПРИКЛАДІ ЛЬВІВСЬКО-
ВОЛИНСЬКОГО БАСЕЙНУ)**

**PHYSICAL AND TECHNICAL JUSTIFICATION OF
PRODUCTION OF SYNTHETIC FUELS FROM COAL (ON
LVTIV-VOLYN BASIN EXAMPLE)**

© 2014 Брик Д.В., к.т.н.,
Подольський М.Р., к.т.н.,
Гвоздевич О.В. (ІТТК НАНУ)

Bryk D.V., PhD in technical sciences,
Podolsky M.R., PhD in technical sciences,
Gvozdevich O.V. (IGGCM of NASU)

Розглянуто процес отримання рідкого та газоподібного палива з вугілля Львівсько-Волинського басейну. Проведено розрахунок матеріального і енергетичного балансу процесу для отримання синтетичних вуглеводнів. Показано матеріальну та енергетичну самодостатність процесу виробництва рідкого та газоподібного палива з вугілля.



The process has been presented of production of liquid and gaseous fuels from coal of Lviv-Volyn basin. The calculation has been made of material and energy balances of the process for produce synthetic hydrocarbons. The material and energetically self-sufficiency has been shown of the liquid and gaseous fuels production from coal.

Ключові слова: газифікація вугілля, синтетичні вуглеводні, виробництво палива.
Keywords: coal gasification, synthetic hydrocarbons, production of fuel.

Основна увага в даній статті приділяється аналізу фізико-технічних характеристик процесів отримання синтетичних вуглеводнів з вугілля Львівсько-Волинського басейну. Двохстадійна технологія отримання синтетичних вуглеводнів з вугілля відома з 30-х років минулого століття. На першій стадії проводиться газифікація вугілля – отримання синтез-газу $\text{CO} + \text{H}_2$. На другій стадії з отриманого синтез-газу за методом Фішера-Тропша продукуються рідкі синтетичні вуглеводні.

У 1926 р. Ф. Фішер і Г. Тропш вперше показали, що з синтез-газу в присутності металів VIII групи при температурі 200-400 °С та тиску 0,1-3,0 МПа можливо отримати суміш алканів з домішками олефінів. Ця суміш з успіхом застосовувалася замість бензину, а тому отримала назву синтетичне рідке паливо (СРП) або синтин. Вже у 1936 р. в Німеччині були побудовані 4 заводи потужністю 200 тис. т на рік, а до 1943 р. в світі працювало 15 заводів, на яких вироблялося 700 тис. т бензину [1]. Відомо [2], що в 1942-44 рр. в Німеччині загальне виробництво СРП на базі твердих горючих копалин (бурого та кам'яного вугілля) склало близько 5 млн. т/рік.

В СРСР у 1952 р. працювало підприємство по випуску СРП за технологією Фішера-Тропша. Синтез вели при температурі 170-200 °С і тиску 0,8-1,0 МПа. Основними товарними продуктами заводу окрім низькооктанових бензинів (октанове число – 55) та високоякісного дизельного палива (цетанове число – 90-95), були розчинники (алкани $\text{C}_5\text{-C}_7$) [3]. У 50-ті роки в світі почався процес стрімкого розвитку нафтової та газової промисловості. У цей час були відкриті найбільші родовища нафти та газу, видобування яких за собівартістю було значно дешевшим в порівнянні з виробництвом синтетичних вуглеводнів з вугілля.

Єдиною країною, яка не припинила випуск СРП, була Південно-Африканська республіка (ПАР). У 1955 р. завод "Sasol-1" виробляв 230 тис. т/рік рідкого синтетичного палива, а в 1980 р. довів його випуск до 350 тис. т/рік. В 1981 р. був введений в експлуатацію комплекс "Sasol-2" потужністю 1,9-2,1 млн. т/рік, а в 1984 – комплекс "Sasol-3" такої ж потужності. В 1987 р. ПАР виробляла на рік 4,5 млн. т синтетичних вуглеводнів [4, 5]. В 1994 р. річний прибуток ПАР від продажу СРП, за одними джерелами, склав 767 млн. доларів США, а за іншими – чистий прибуток після сплати податків – 474 млн. доларів США. Загальний вклад вугільної промисловості в доходи ПАР від міжнародної торгівлі у 1994 р. склав 11,75 %, причому тільки завдяки виробництву синтетичного рідкого палива. Варто відзначити, що в ПАР експортні надходження від СРП займають четверте місце після алмазів, золота та платинових металів, хоча ця країна має значні запаси залізної руди, міді, марганцю та нікелю.

З другої половини 90-х років в США, Китаї та в інших країнах світу здійснюються крупні програми і проекти в сфері розробки ефективних екологічних методів і засобів використання енергетичних ресурсів, в тому числі бурого і кам'яного вугілля; зокрема приділяється значна увага технології отримання синтетичних вуглеводнів з вугілля [6].

В даній роботі процес отримання синтетичних вуглеводнів з вугілля розглядається, як дві суміщені стадії. Перша стадія – це отримання синтез-газу методом газифікації вугілля водяною парою з високими термодинамічними параметрами. Друга стадія – це власне каталітичний синтез рідких вуглеводнів із синтез-газу при відповідному тиску і температурі. Суміщеність стадій полягає в тому, що ендотермічні потреби реакцій на першій і другій стадіях перекриваються відповідними сукупними екзотермічними ефектами.

Розглянемо хіміко-технологічні характеристики вугілля Львівсько-Волинського басейну. У табл. 1 наведено наступні характеристики вугілля, де W^a – волога товарного вугілля; A^d – зольність сухого вугілля; V^{daf} – вихід легких речовин на горючу масу; S^d – загальний вміст сірки; Q^{daf} – теплота згорання.

Як видно з табл. 1, вугілля Львівсько-Волинського басейну має високу зольність. Після збагачення вміст золи можна знизити до величини біля 20 %. Що стосується сірки, то її вміст після збагачення якщо і зменшується, то несуттєво. Значний вміст сірки може стати серйозною перешкодою для отримання дешевого синтез-газу. Однак, проведені дослідження [7, 8] показали, що при газифікації вугілля водяною парою в отриманому синтез-газі практично відсутні сполуки сірки. Вся сірка залишається в рідких (смола) та твердих продуктах газифікації вугілля (зола), а синтезований газ містить (в % за об'ємом): CO_2 – 6-8; CO – 37-39; H_2 – 49-52; CH_4 – біля 1,0; N_2 – до 3.

Таким чином, сірка не є перешкодою для отримання якісного синтез-газу. Більше занепокоєння викликає можливість використання вугілля певної зольності. Тому, для розрахунків візьмемо три варіанти вмісту баласту (зола + вода + сірка) у вугіллі, а саме, %: 15; 20 і 25. Всі наступні розрахунки будуть проведені, виходячи з однієї тонни товарного вугілля, в якому може бути відповідно 150, 200 і 250 кг баласту.

Газифікація вугілля водяною парою при високих термодинамічних параметрах відбувається за реакцією:



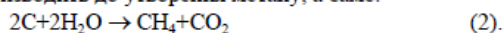
Для розкладу пари води необхідне тепло в кількості 241,8 кДж/моль, а при синтезі $\text{CO} + \text{H}_2$ виділяється 110,5 кДж/моль. В результаті процес вимагає постійного підведення тепла в кількості $241,8 - 110,5 = 131,3$ кДж/моль H_2O або 65,65 кДж/моль синтез-газу. У випадку пропускання через вугілля атмосферної води замість водяної пари потрібна додаткова витрата тепла на перетворення цієї води в пару в кількості 44,0 кДж/моль H_2O або 22,0 кДж/моль газу. З підвищенням температури реакції по схемі (1) рівновага зсувається вправо. Задовільні результати отримуються при температурі біля 1000 °C і тиску, близькому до атмосферного.

Таблиця 1

Хімічні і технологічні властивості вугілля Львівсько-Волинського басейну

Пласт	Показник				
	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	S^d , %	Q^{daf} , кДж/кг
Волинське родовище					
v_4^3	1,4-2,7	9-21	39-47	3,3-4,2	-
v_3^3	2,1-3,8	12-34	40-45	2,7-5,6	-
v_2	1,9-2,7	8-27	36-44	3,4-6,8	-
v_1^3	1,9-2,9	14-27	40-43	3,1-4,6	-
v_1	1,3-2,8	10-36	37-41	1,8-5,4	33075-33910
v_0^4	1,7-2,5	16-37	36-42	2,4-4,4	-
v_0^3	1,8-2,9	29-50	35-38	0,8-5,8	-
v_0	1,5-2,0	18-35	35-38	1,4-5,9	-
Забугське родовище					
v_4^3	1,0-1,5	8-19	32-37	0,9-4,0	-
v_3^3	1,1-1,6	16-35	34-39	2,1-3,9	-
v_2	1,2-1,7	12-31	31-39	2,8-5,1	-
v_1^3	-	-	-	-	-
v_1	1,3-1,7	22-29	30-36	1,8-2,6	33910-35165
v_0^4	1,1-1,8	8-23	29-38	2,0-3,9	-
v_0^3	-	-	-	-	-
v_0	0,9-1,5	14-23	30-37	3,1-4,9	-
Ділянка Межиріччя Західна і Тягівське родовище					
v_4^3	0,24-0,65	8-19	17-31	1,1-3,3	36425-37680
v_3^3	0,3-0,6	9-31	22-33	1,6-3,6	-
v_2	0,26-0,84	5-30	18-31	0,6-5,0	35375-36425
v_1^3	0,3-0,7	19-29	20-28	1,1-4,3	-
v_1	0,3-60	6-18	16-31	2,7-5,6	-
v_0^4	0,3-80	5-32	18-31	1,1-2,7	3560037050
v_0^3	0,3-0,6	11-33	15-34	0,75-5,1	-
v_0	0,3-0,70	6-30	16-31	1,9-6,1	36425-37475
Межиріченське родовище					
v_4^3	0,7-1,0	7-16	24-33	1,9-3,1	-
v_3^3	0,6-1,1	5-24	28-37	1,8-3,4	-
v_2	0,7-1,1	14-23	26-35	1,7-4,9	35165-36000
v_1	0,9-1,3	12-28	29-35	2,1-3,9	-
v_0^4	0,8-1,2	14-21	23-32	1,9-4,1	34960-36000

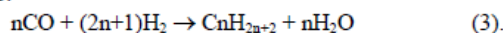
З підвищенням тиску взаємодія вуглецю з водою призводить до утворення метану, а саме:



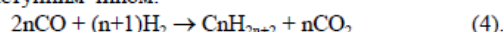
Ця реакція (2) є небажаною, але вона проходить паралельно з реакцією (1) навіть при низьких тисках і високих параметрах. Тому для розрахунків беремо наступний склад синтез-газу, % за об'ємом: CH_4 – 1; CO_2 – 4; CO – 42; H_2 – 50; N_2 – 3. В залежності від способу і режиму отримання синтез-газу співвідношення $H_2:CO$ можна змінювати в широких межах, від 1 до 3. В табл. 2 наведено основні показники процесу газифікації вугілля. Ці показники є теоретичними і тому їх необхідно знизити приблизно на 15 %, враховуючи неповноту

реакції, вихід летких речовин, недотримання технологічних параметрів процесу та ін.

Синтез вуглеводнів з $CO+H_2$ відбувається за реакцією:



Продукти синтезу містять різні вуглеводні – від пропану до твердих парафінів. Вода синтезу, що утворюється за реакцією (3), взаємодіючи з молекулою CO , може також вступати в реакцію синтезу. Загальне рівняння Фішера-Тропша в цьому випадку буде виглядати наступним чином:



Таблиця 2

Розрахункові показники процесу газифікації на 1 тунні вугілля

Показники	Баласт, %		
	15	20	25
Кількість вугілля, що вступає в реакцію, кг	850	800	750
Витрати води, кг	1275	1200	1125
Загальний вихід газу, nm^3	3000	2820	2650
в т. числі *) CH_4	30	28	26
CO_2	350	141	132
CO	1260	1184	1114
H_2	1560	1466	1378
Температура, $^{\circ}C$	1000	1000	1000
Тиск, МПа	0,1	0,1	0,1
Витрати води на 1 nm^3 газу, кг	0,354	0,354	0,354
Витрати вугілля на 1 nm^3 газу, кг	0,333	0,355	0,378
Співвідношення $CO:H_2$	1:1,24	1:1,24	1:1,24

*)Внаслідок незначного вмісту в газі сполук сірки, азоту, а також етану і пропану, в розрахунках вони не наводяться.

Таблиця 3

Розрахунок показників процесу синтезу вуглеводнів (на 1 тунні вугілля)

Показники	Баласт, %		
	15	20	25
Органічна маса вугілля, кг	850	800	750
Загальний вихід синтез-газу, nm^3	2500	2397	2252
в тому числі CO	1071	1006	947
H_2	1326	1246	1171,3
Об'єм синтез-газу у співвідношенні $CO:H_2=1:2$, nm^3	1989	1869	1756,5
в т. числі CO	663	623	585,5
H_2	1326	1246	1171
Вихід вуглеводнів з урахуванням коефіцієнту 0,85, кг	413,7	388,7	365,3
Вихід рідких вуглеводнів, кг	372,3	349,8	328,8
Вихід газових вуглеводнів, кг	41,4	38,9	36,5
Температура синтезу, $^{\circ}C$	350	350	350
Тиск синтезу, МПа	2,5	2,5	2,5

Таблиця 4

Дані для енергетичного балансу (на 1 тону вугілля)

№ п/п	Назва	Баласт, %		
		15	20	25
Витратна частина				
1	Вугілля, кг	1000	1000	1000
2	Вода, кг	1083	1020	956
3	Кількість газу для розрахунку теплоти реакції, нм^3	2550	2397	2252
Прибуткова частина				
1	Метан газифікації, нм^3	30	28	26
2	Оксид вуглецю газифікації, нм^3	408	383	361,5
3	Охолодження газу з 1000°C до 350°C	2550	2397	2252
4	Газова фаза синтезованих вуглеводнів, кг	41,4	38,9	36,5
	молі	811,8	762,7	715,7
5	Кількість вуглеводнів для розрахунку теплоти реакції синтезу, молі	372,3	349,8	328,8
6	Кількість рідких продуктів синтезу, що охолоджуються від 350 до 20 °C	372,3	349,8	328,8

Таблиця 5

Енергетичні показники процесу синтезу вуглеводнів, ккал (на 1 тону вугілля)

№ п/п	Назва	Баласт, %		
		15	20	25
Витратна частина				
1	Нагрівання вугілля до 1000 °C	170000	170000	170000
2	Нагрівання води до 1000 °C	1174513	1106190	1036782
3	Теплота реакції газифікації	755938	711964	667286
	Сума	2100451	1988154	1874068
Прибуткова частина				
1	Теплота згорання метану газифікації	265988	248255	230522
2	Теплота згорання оксиду вуглецю газифікації	1166880	1095380	1033890
3	Охолодження газу з 1000 до 350 °C	483480	454471	426979
4	Теплота згорання синтезованих газових вуглеводнів	494609	464694	436058
5	Теплота реакції синтезу вуглеводнів	17,9	16,8	15,7
6	Охолодження продуктів синтезу від 350 до 20 °C	50126	47097	44269
	Сума	2461100	2309913	2171734
7	Теплові втрати (10 %)	246110	230991	217173
	Всього	2214990	2078922	1954561

В залежності від потрібного продукту (розчинник, бензин, дизпаливо тощо) підбирається співвідношення CO:H_2 . Теоретичний вихід синтетичних вуглеводнів з газу, котрий містить тільки CO і H_2 , при повному перетворенні CO , складає $0,208 \text{ кг/нм}^3$. З одного кілограму вуглецю можна отримати 4 нм^3 синтез-газу, а отже граничний вихід вуглеводнів складає $0,832 \text{ кг}$ на 1 кг вуглецю. На практиці можливо досягнути 85% від вказаної величини. Використовуючи дані табл. 2 та враховуючи 15% зниження розрахункових параметрів, в табл. 3 наведені дані щодо синтезу вуглеводнів з CO і H_2 при виході продукції 85% . У складі синтезованих вуглеводнів можуть отримуватися і газоподібні вуглеводні. Їх вміст оцінюється до 8% за масою.

Дуже важливе значення мають температура і тиск процесу синтезу. З одного боку, підвищення тиску при низьких температурах призводить до збільшення молекулярної маси синтезованих вуглеводнів, а низька температура різко знижує кінетику процесу. Це, в свою чергу, змушує конструювати синтезатори, в яких тривалість контакту вугілля з водяною парою має бути значно більшою, ніж при високих температурах. А це можливо тільки при збільшенні габаритів устаткування. З іншого боку, температура і тиск визначаються співвідношенням CO:H_2 , тобто цільовим продуктом, який необхідно отримати в результаті синтезу. При отриманні бензинових фракцій тиск повинен бути меншим, а температура більшою, ніж зазначено в табл. 3. В той

же час, при синтезі дизельних фракцій бажано, щоб температура була нижчою, ніж 350 °С, а тиск вищий за 2,5 МПа. На дослідно-виробничих установках [9, 10] можна уточнювати термодинамічні параметри процесу перероблення вугілля та інших вуглецевмісних матеріалів, які залежатимуть не тільки від вказаних чинників, але й від якості сировини.

Представлені в табл. 3 результати розрахунку вказують на те, що з однієї тонни товарного вугілля можна отримати в найгіршому випадку близько 300 кг рідких вуглеводнів. Однак, необхідно оцінити енергетичний баланс вказаного процесу, щоб в подальшому встановити економічну доцільність отримання рідких продуктів з вугілля.

При двохстадійному процесі отримання рідких вуглеводнів залишається частина невикористаних продуктів, які можна спрямувати на покриття енергетичних витрат, а саме: метан, що утворився в процесі газифікації, оксид вуглецю, який не повністю задіяний в процесі синтезу та ін. В табл. 4 наведені дані, які необхідні для подальшого розрахунку енергетичних показників (табл. 5). Теплові втрати процесу прийнято на рівні 10 %.

Із табл. 5 випливає, що прибуткова частина енергії більша за витратну частину, тобто має місце енергетична самодостатність процесу виробництва рідкого та газоподібного палива з вугілля. Позитивний енергетичний баланс досягається за рахунок ефективного теплового суміщення всіх ендотермічних та екзотермічних реакцій процесу та їх продуктів і зменшення теплових втрат [11].

Висновки

1. Проведене фізико-технічне обґрунтування технології отримання синтетичних вуглеводнів з кам'яного вугілля Львівсько-Волинського басейну показало, що з однієї тони вугілля можна отримати біля 300 кг продукції практично без використання зовнішніх енергетичних джерел.

2. Кількість і склад отриманих синтетичних вуглеводнів обумовлюються масою вуглецевмісної сировини за виключенням баласту і термобаричними параметрами процесу при збереженні позитивного енергетичного балансу, що дозволяє створювати ефективні системи для отримання синтетичного палива на основі, наприклад, перероблення вуглецевмісних відходів.

3. При розробці обладнання для отримання синтетичного палива, з метою мінімізації його вартості та максимізації виходу продукції, доцільно відпрацьовувати параметри процесів газифікації і синтезу для конкрет-

ного виду вуглецевмісної сировини на дослідно-виробничому макеті технологічної лінії з подальшим масштабуванням на задану виробничу продуктивність.

Бібліографічний список

1. Локтев С.М. Состояние и перспективы синтеза жидких углеводородов из окиси углерода, и водовода / С.М.Локтев // Химия твердого топлива. – 1978. – № 4. – С. 163-168.
2. Краткая химическая энциклопедия в 5-ти томах. – М.: Советская энциклопедия. – 1965, т. IV. – С. 884-885.
3. Локтев С.М. Искусственное жидкое топливо: прошлое, настоящее и будущее / С.М.Локтев // Вестник АН СССР. – 1982. – № 1. – С. 123-133.
4. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа [пер. с англ. под ред. С.М. Локтева] / А.Р.Шелдон. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
5. Химические вещества из угля газа [пер. с нем. под ред. Н.В.Калечица]. – М.: Химия, 1980. – 614 с.
6. Жидкое топливо из угля // УглеХимический журнал. – 2007. – №1-2. – С. 54 – 56.
7. Стефанюк Ю.В. Геотехнология некондиционных твердых топлив / Юрий Васильевич Стефанюк. – Киев: Наукова думка, 1990. – 286 с.
8. Брик Д.В. Газификация угля водяною паром при високих термобаричних параметрах / Дмитро Брик. – Дис. на здобуття наук. ступеня канд. наук – Львів: Фонди ІТТК НАН України, 1995. – 225 с.
9. Жовтрянський В. Виробництво альтернативних палив на основі переробки вуглецевмісних відходів / В. Жовтрянський, О.Колесникова, М.Подольський, О.Гвоздевич // Prace Instytutu Nafty i Gazu, Nr. 164. Wydanie konferencyjne. Odpady w XXI wieku (Czarna, 14-16 października 2009). – Kraków: INIG, 2009. – S. 35-40.
10. Подольський М.Р. Автоматизація виробництва альтернативних палив на основі переробки вуглецевмісних відходів / М.Р.Подольський // Технічні вісті: науково-публіцистичний часопис. – 2009. – № 1(29), 2(30) – С. 13-16.
11. Стефанюк Ю.В. Спосіб одержання рідких синтетичних речовин з вуглецевмісних твердих відходів. Патент на винахід № 78628 / Ю.В.Стефанюк, М.Р.Подольський, О.В. Гвоздевич [та ін.]. – Бюл. пром. власності України. – 2007. – № 4. – С. 6.

Рукопис надійшов до редакції 06.04.2014