

УДК 658.01 (477)

ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ КАТАЛІЗУ ДВООКИСУ ВУГЛЕЦЮ В ГАЗ МЕТАН

Одним з найперспективніших напрямків вирішення енергетичної проблеми України є забезпечення держави альтернативним природному газу видом палива – отриманням штучного газу метану (CH_4) з вуглекислого газу (CO_2). Визначено, що вуглекислий газ (CO_2) окрім шкоди, якої він завдає довікільню своїм парниковим впливом на клімат, може ще й слугувати сировиною для перетворюючих енергетичних процесів, які на виході можуть давати цінні енергетичні сполуки у вигляді газу метану

Ключові слова: економічна ефективність, фінансовий розрахунок, термін окупності, газові енергетичні перетворення, забруднення довкілля

Одним из наиболее перспективных направлений решения энергетической проблемы Украины есть обеспечение государства альтернативным природному газу видом топлива – получением искусственного газа метана CH_4 из углекислого газа CO_2 . Определено, что углекислый газ CO_2 кроме вреда, которого он наносит окружающей среде своим парниковым эффектом на климат, может еще и служить как сырье для превращающих энергетических процессов, которые на выходе могут давать ценные энергетические соединения в виде газа метана

Ключевые слова: экономическая эффективность, финансовый расчет, срок окупаемости, газовые энергетические превращения, загрязнения окружающей среды

One of the most perspective directions of decision of power problem of Ukraine there is providing of the state the alternative to natural gas type of fuel - by the receipt of artificial gas of methane (CH_4) from carbon dioxide (CO_2). Certainly, that carbon dioxide (CO_2) except for harm which he inflicts to the environment the hotbed influence on a climate can yet and serve as raw material for converting power processes which on an output can give valuable power connections as gas of methane

Keywords: economic efficiency, financial arrangements, term of recoupment, gas power transformations, contaminations of environment

В. А. Тарасенко

Академік, доктор економічних наук, професор, завідувач відділення економіки*
Контактний тел.: (0322) 29-59-90
E-mail: ekonomist@polynet.lviv.ua

М. В. Тарасенко

Інженер проєктувальник
Українські магістральні газопроводи
вул. Рубчака, 2, м. Львів
Контактний тел.: (0322)97-83-61, 097-504-57-36
E-mail: mariklviv@ukr.net

С. В. Тарасенко

Старший викладач відділення
Кафедра обліку та аудиту*
*Львівський науково-навчальний інститут Закарпатського державного університету
вул. Замарстинівська, 83А, м. Львів, 79058
Контактний тел.: (0322) 29-59-90, 067-787-41-68
E-mail: svyatoslav.t@i.ua

Р. С. Денькович

Директор компанії «NIKA-TERA»
вул. Айвазовського, 23, м. Миколаїв, 54052
Контактний тел.: (0512) 67-08-60, 050-493-04-87
E-mail: rd@sallbay.com

О. А. Єкімовських

Директор міжнародного центру впровадження нових технологій «Теплоцентр-Академія»
вул. Заводська, 7, м. Львів, 79019
Контактний тел.: (0322) 97-00-68, 067-717-29-80
www.yekimovskikh.com
E-mail: know-tlow@yekimovskikh.com

1.5. Вступ

Світ вступив в еру дорогої, але нерівномірно дорожчаючої енергії. В світлі цього важливе значення має вибір оптимального значення співвідношення різних

джерел енергії і здійснення наукових досліджень в галузі заміни традиційним видів палива на альтернативні, в тому числі штучні. З врахування того, що направлення розвитку енергетики тісно пов'язано з аспектами політичними, соціальними і економічними,

і внаслідок цього чисто економічні оцінки і критерії виявляються недостатніми, щоб прийняти правильне рішення про забезпечення країни тим чи іншим видом палива.

Сучасні і майбутні масштаби енергоспоживання ставлять складні завдання в галузі виявлення, підготовки і використання енергетичних ресурсів. В найближчі 20 років знадобиться понад 500 мільярдів тон енергоресурсів в умовному вирахованні. Для порівняння можна зазначити, що за весь час існування людства було вироблено і використано 460 мільярдів тон умовного палива. Основою енергетики в найближчій перспективі залишаться ресурси викопного органічного палива, не дивлячись на зростаючу роль атомної енергетики і відновлювальних джерел енергії [1].

Загальна кількість ресурсів органічного палива в світі складає 15,1 трильйони тон умовного палива, при цьому 83% з них - ресурси вугілля. Сумарні ресурси, які можна реально видобути з надр оцінюються в 8 трильйона тон умовного палива, з них 2 трильйона тон відносяться до розвіданих запасів. Серед останніх 7% приходить на традиційну нафту, 9% на сланцеву і бітумну нафту, 5% на природний газ і біля 79% на вугілля. Окрім традиційних органічних палив оцінені світові запаси урану, вони складають 5,9 мільйона тон. Оцінка величини запасів нафти особливо важлива по причині, що розміри запасів інших видів палива є функцією вартості нафти-збільшення її ціни розширює кордони можливого освоєння природного газу. Сумарна кількість видобутого газу в середньому за рік в останній час складає понад 600 мільярдів метрів кубічних. Розподіл цих ресурсів вкрай нерівномірне. Значні запаси природного газу наявні в Російській Федерації, на Близькому Сході, в США, Африці і Австралії. До недавнього часу до оцінки ресурсів нафти проявлявся великий інтерес, чим до уточнення ресурсної бази природного газу. Такі обставини, як прогнозування обмеження добутку нафти вже до початку 2015 року і можливу заміну дефіцитної нафти природним газом в багатьох сферах використання, викликало великий інтерес до уточнення ресурсної бази природного газу в оцінці потенційних можливостей збільшення його добутку на перспективу [2].

У відповідності з останніми оцінками більш активний, чим прогнозувався розвиток ресурсної бази газу змінює попередні прогнозні оцінки в сторону збільшення можливості добутку природного газу в 2010-2015 роках з перспективою в подальшому різкого зменшення його видобутку. Реальний видобуток на 2009 рік склав 5,9 мільярда тон умовного палива і зі зниженням до 3,4 – 4,0 мільярда тон в 2020 році. Таким чином, з одного боку, за рахунок збільшення сумарного вкладу вуглеводневих джерел енергії до 2015 року полегшуються умови підготовки нових технологій, з другого боку, активна розробка газових покладів в період до 2015 року звужує можливості постачання цим енергоресурсом в першій половині XXI сторіччя. Але ситуація буде складатися не однаково в різних регіонах світу.

1.6. Постановка проблеми

Самоціллю наукової розробки, яка висвітлена в даній статті, є побудова нового типу заводу працюючого

за рахунок переробки вуглекислого газу на газ метан. Метан і водень можуть стати тими енергетичними заміниками багатьох видів пального, яке традиційно використовується в системах енергетики. Фактично по своїм теплотворним здатностям метан і водень не поступаються іншим енергетичним паливам. Для порівняння надається табл. 1:

Таблиця 1

Теплотворні характеристики основних первинних енергоносіїв

№ п/п	Первинний енергоносіїв	Теплотворна здатність ккал/кг, для газу ккал/м ³
1.	Доменний газ	1000
2.	Торф фрезерний	2030
3.	Буре вугілля	2300
4.	Деревина	2440
5.	Водень	3045
6.	Коксовий газ	4300
7.	Кам'яне вугілля Донбасу	
7. а	Газове (Г)	5900
7. б	Парове жирне ПЖ	5980
7. в	Антрацит АРШ	5660
7. г	Антрацит АС	6400
7. д	Тощий Т	8260
8.	Кокс	7700
9.	Мазут	9500
10.	Зріджені гази	22000-28000
11.	Нафтозаводські гази	8000-22000
12.	Нафтопромислові гази	11000-15000
13.	Природний газ	8100 - 8350
14.	Метан	8558-9496

1.6.1. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Проблематикою заміни природних органічних палив на штучні широко займалися вчені в середині 30-х років XX століття, але з відкриттям великої кількості газових покладів і видобутком дешевого природного газу, проблематика штучного газового палива перестала цікавити вчених, бо компонентні складові штучного газового палива були дорожчі від природного газу. Ситуація змінилася на початку XXI століття, коли природних газ почав мати вже не стільки комерційну ціну, а політичну. Ось чому зробити глибокий аналіз досягненням вчених починаючи з 1933 року по 2005 рік є недоцільним, бо технології є застарілі. Натомість, процесом відновлення дослідження зацікавилися українські вчені Тарасенко В.А., Тивонюк М.І., Чорний С.А. та інші [1;2], які почали відновлювати дослідження і вийшли на нові технологічні процеси, і розробили методологію отримання штучного метану з вуглекислого газу. Одночасно велися розрахунки рентабельності ведення цього процесу, який і визначив доцільність проведення

подальших досліджень і впровадження наукових досягнень у виробництво.

1.6.2. Виклад основного матеріалу

Враховуючи той факт, що України не є самодостатньою державою в забезпеченні себе первинними енергоносіями, особливий інтерес викликають розробки вітчизняних науковців по впровадженню в народне господарство енергозберігаючих технологій. Але окрім енергозберігаючих технологій потрібно звернути увагу на новітні наукові розробки в галузі створення альтернативних вугілля, нафті і газу видів палива. До таких палив відносить водень. Запаси водню по енергетичному потенціалу на Земній кулі в мільйони разів перевищують запаси всіх енергетичних палив разом взятих. Водень це паливо майбутнього і його використання почало свій могутній поступ в енергетиці розвинутих країн. На водневому паливі працюють десятки електростанцій, запаси водню поповнюються за рахунок нічного провалу роботи атомних електричних станцій і накопичуються в спеціальних резервуарах. В світі функціонує десятки тисяч кілометрів воднепровідів і т.д. Окрім того водневе паливо є екологічного чистим продуктом. Тому привабливою є робота про штучне генерування газу метану з залученням до цього процесу водневої складової. Фактично тут йдеться мова про поєднання двох енергетичних компонентів - водню і вуглецю. В результаті такого каталізу утворюється речовина, яка має всі ознаки газу метану з деякими додатками інших енергоємніших сполук, які не впливають на процеси подальшого використання даної суміші в теплових процесах. Фактично поєднались здатність водню видавати при горінні високу температуру і здатність вуглецю видавати високий теплотворний потенціал.

З врахуванням того, що в технологічних ланцюжках входить досить невелика кількість технологічного обладнання утворюється проста схема для експлуатації. На відміну від складних і дорогих установок по отриманню інших газів (біогаз, синтез газ і т.д.) тут маємо найпростішу схему каталітичного перетворюючого процесу, який при його повному замкненому циклі буде викидати мінімум шкідливих речовин. Окрім цього, при роботі електролізного блоку одержується велика кількість чистого кисню, який потрібен для здешевлення процесів ліквідації забруднюючих домішок речовин, не говорячи вже про його доцільне використання в інших галузях.

Перспективи переходу частини промислових підприємств України на генерацію власного палива досить привабливі з врахування того, що ціна на природний газ імпортованих поставок буде постійно зростати, а запаси свого власного природного газу не великі. В цьому вбачається політико-енергетична самостійність нашої держави в далекоглядну перспективу.

Загальна величина викидів вуглекислого газу в Україні сягає майже півтрильйона метрів кубічних. Тому в першому наближенні запропонований метод знищення вуглекислого газу направлений на покращення екологічної ситуації в державі. Безумовно, не виключається варіант отримання додаткового виду палива – штучно генерованого газу метану. При цьому пропонується своєрідний коловорот вуглекис-

лого газу від його перетворення в газ метан – спалювання в чистому кисні – отримання в димових газах умовно чистого вуглекислого газу і повторне його перероблення. Фактично вирішуються дві проблеми: екологічна по знищенню вуглекислого газу і енергетична по генерації газу метану. Така розробка є дійсно унікальна в своєму підході і тому заслуговує на особливу увагу. Методологічна сторона винаходу не викликає сумніву, бо такі хімічні перетворюючі процеси вже пропонувались і в деякій мірі впроваджені у виробництво. Цінність винаходу полягає в тому, що запропоновані процеси проходять при низькотемпературному циклі і не вимагають додаткових витрат енергії, тим самим вони різко відрізняються від відомих таких самих процесів. Фінансова сторона винаходу виявляє свій позитив в стабільній вартості каталізатора на відміну від постійного росту ціни на природний газ. На сьогодні ціна на штучно генерований газ метан є майже адекватною ціні природного газу, але з додатковими економічними вигодами впровадження такого процесу – отримання кисню, виплата бонусу за знищення викидів, очищення домішок, висока теплотворна здатність отриманого газу і економії природного газу при процесах горіння дають значні переваги даному методу отримання газу по зрівнянню з закупівлею природного газу, ціна на який перебуває в стадії невизначеності і реально постійно зростає.

Відбулося проникнення в поле хімічних перетворень на базі викидів CO_2 по простій причині - всім колись здавалося, що вуглекислий газ вже кінцевий продукт перетворення і витягнути з нього вже нічого не можна, але виявилось що це не так. Маючи в своїй структурі такий елемент, як вуглець (C), який є основою всієї органічної енергетики, вдалося поставити його в ланцюжок перетворень і отримувати достойні і цікаві результати, як у вигляді економічного виграшу по забезпеченню енергетичним носієм, так і в отриманні нових речовин.

Технологія процесу отримання штучного газу метану є наступна [3]:

1. Заповнення каталітичного реактора каталізатором.
2. Збирання бродильного вуглекислого газу $\text{CO}_2 \Rightarrow$ передача на каталітичний реактор.
3. Подача води H_2O на електролізер і виробництво водню в електролізерах $\text{H}_2 \Rightarrow$ передача на турбодетандер, запуск турбодетандера передача енергії обертання лопаток на електрогенератор і виробництво електроенергії.
4. Подача H_2 з турбодетандера на каталітичний блок.
5. Керування процесу каталітичного перетворення газів через електронну систему.
6. Генерація газу метану CH_4 .
7. Генерація газу кисню O_2 .
8. Подача газу метану $\text{CH}_4 \Rightarrow$ в топку котла (парогенератора).
9. Подача газу кисню $\text{O}_2 \Rightarrow$ в топку котла (парогенератора).
10. Спалювання газу метану в чистому кисні O_2 на пальниках спеціальної конструкції з автоматичним запальником.

Умови ведення процесу подано в табл. 2.

Таблиця 2

Умови ведення процесу каталізу вуглекислого газу в газ метан

Стадії, вузли, апаратура обладнання	Найменування особливостей обладнання	Робоче значення показників і режими роботи	Допустимі границі відхилень в режимі процесу
Подача вуглекислого газу і води	Вуглекислий газ 99,5 % степені чистоти. Знесолена вода очищена від механічних домішок, без катіонів заліза, кальцію та магнію, аніонів сірчаної та соляної кислот	Постійна подача вуглекислого газу і води	Не більше - 2 %
Безперервна робота генераторів водню і кисню	Без зміни навантаження і виконання роботи. Генератори водню і кисню є без діафрагмовими з комірковим відведенням електролізних газів	Відсутність охолодження газоповітряної суміші, яка утворюється в генераторах водню і кисню. Відсутність лужного контакту з каталізатором.	Не більше - 1 %
Генерація електричної енергії	Турбодетандер виготовлений з спеціальних матеріалів.	Уникнення іскро утворення	Недопустимість відхилень
Компоновка системи: турбодетандер+ електрогенератор+ випрямляч електричного струму	Два перші елементи розміщені на одному валу	Часткове забезпечення електролізера електроенергією	Згідно ДСТУ по генеруванню електроенергії

Хімізм процесу [3].

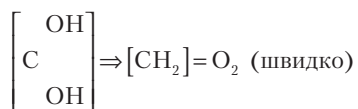
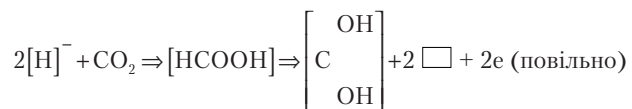
Перетворення вуглекислого газу CO_2 в метан CH_4 шляхом гідрування стає помітними тоді, коли процес відбувається в зовнішньому перехідному режимі. Швидкість гідрування достатньо зростає при переході процесу в зовнішню дифузійну область. Рівняння швидкості процесу має вигляд:

$$W = 1.88 \cdot 10^7 \exp(-7.04 \cdot 10^3 / T) C_{\text{CO}_2},$$

де: W – швидкість процесу, моль CO_2 / сек·см²;
 C_{CO_2} – концентрація CO_2 , моль / см³;
 T – температура, ° K.

Таким чином, реакція метанування вуглекислого газу CO_2 проходить в результаті взаємодії водню H_2 , адсорбованого каталізатором, і молекул CO_2 , які знаходяться в газоподібному стані. Вводяться наступні позначення:

□ – вільний активний центр на поверхні каталізатора, символи в дужках адсорбовані частини молекул;
 e – вільний електрон, або електронна хмаринка.



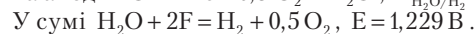
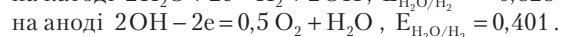
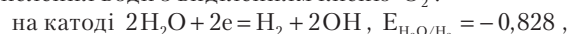
Характерно те, що на каталізаторі типу МММ реакція взаємодії водню H_2 з киснем O_2 не відбувається, тобто $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \neq \text{H}_2\text{O}$.

Це означає, що

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \sqrt{P}} = K = 0$$

Хіміко-технологічні основи процесу базуються на каталітичному перетворенню вуглекислого газу в газ метан за допомогою водню, який отримуємо електролізом. Він ґрунтується на принциповій відмінності електролізу від хімічних процесів. Тільки електроліз дозволяє роздільно проводити процеси відновлення (на катоді) і окислення (на аноді). В одному апараті одержують гази високої чистоти. Відповідно до діаграми стану Е-рН для води, ділянка її термодинамічно стійкого стану знаходиться між лінією а, що відповідає електрохімічній рівновазі води з воднем, і лінією б – рівновазі з киснем, тобто практично при всіх рН розчину можна вести електрохімічний розклад на водень і кисень. Чиста вода характеризується малою електричною провідністю (при $T = 298^\circ \text{K}$, $k = 6.2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). У зв'язку з цим, у промисловому електролізі води до неї додають електроліти: кислоти, луги або солі. Концентрацію лугу в електроліті визначають так, щоб остання мала питому електричну провідність, близьку до максимальної. Тому для електролітів використовується розчин КОН – 390-450 г·л⁻¹ або NaOH г·л⁻¹. КОН (їдкий калій) розподілений на два види: а) технічний – плав, який міст КОН в продукті повинен бути 88-96%; б) електрокаталічна рідина, вміст (при 20°C) їдких лугів в продукті в перерахунку на гідроокис калію не менше 750 г/л. Їдкий натрій NaOH (каустична сода, каустик) розподілений на: а) твердий 96% NaOH; б) рідкий марка А – 42% NaOH. Електроліз проводять у діафрагмових або бездіафрагмових електролізерах.

Основними процесами на електродах з електролізу води як у кислих, так і лужних розчинах є: на катоді відновлення води з виділенням водню H_2 , а на аноді окислення води з виділенням кисню O_2 :



Напруга на електролізері складається з різниці рівноважних електродів потенціалів анода E_a і катода E_p , перенапруги виділення ΔU електроліт, газів на електродах η_{H_2} , η_{O_2} , падіння напруги на електроліті ΔU електроліт, діафрагми ΔU_d , електродах $\Delta U_{\text{елтр}}$, кон-

тактах $\Delta U_{\text{конт}}$, а також концентраційного $\Delta E_{\text{кп}}$ і дифузійного $\Delta E_{\text{д}}$ потенціалів:

$$U = E_a - E_p + \Delta E_{\text{Електроліт}} + \eta_{\text{H}_2} + \eta_{\text{O}_2} + \Delta U_{\text{д}} + \Delta U_{\text{елтр}} + \Delta U_{\text{кони}} + \Delta E_{\text{кп}} + \Delta E_{\text{д}}$$

Різниця рівноважних електродних потенціалів $E_p = E_a - E_p$ називається рівноважною ЕРС електрохімічної системи. Із загальної втрати електроенергії при електролізі тільки та частина, яка відповідає теоретичній напрузі розкладу води, витрачається корисно на зміни внутрішньої енергії речовин, що беруть участь у реакції. Цей додаток визначається природою реагуючих речовин і їхніх термодинамічних характеристик. Величина E_T визначається зміною енергії Гіббса: $\Delta G_{298} = -237,36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Відповідно до законів термодинаміки енергія Гібса змінюється з підвищенням температури:

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S,$$

де ΔH - ентальпія реакції;
 ΔS - зміна ентропії.

Для води в рідкому і газоподібному стані зміна ентальпії

$$\Delta H_p = -285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

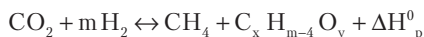
$$\Delta H_g = -241,98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тепловому ефекту (ентальпії) процесу відповідає термонейтральна, або ентальпійна, напруга: $E_H = \frac{\Delta H}{nF}$,

для рідкої води $E_{\text{нр}} = \frac{-285,8}{2 \cdot 96,5} = 1,48 \text{ В}$, для газоподібної

$$E_{\text{нг}} = \frac{-241,98}{2 \cdot 96,5} = 1,25 \text{ В}.$$

Таким чином, у випадку каталітичного процесу можна написати:



Оскільки реакція не екзотермічна, ні ендотермічна, тоді $\Delta H_p^0 = 0$.

Щоб визначити величину коефіцієнта, який стоїть біля водню застосовується об'єднаний закон термодинаміки у наступному вигляді:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0$$

де ΔG_p^0 - енергія Гіббса;

ΔH_p^0 - ентальпія реакції, яка в даному випадку $\Delta H_p^0 = \pm 0$;

T - абсолютна температура в $^{\circ}\text{К}$. В даному випадку реакція відбувається при нормальній (кімнатній) температурі $T = 298^{\circ}\text{К}$;

ΔS_p^0 - ентропія реакції.

Обов'язковою умовою протікання будь-якої реакції - те, щоб енергія реакції Гіббса була від'ємною. Це означає, що $\Delta G_p^0 < 0$. Тоді другою обов'язковою умовою буде те, що ентропія реакції буде позитивною, а це означає, що в реакції $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0$ сума ентропії продуктів реакції більша за суму ентропії реагентів, які вступають в реакцію. Звідси виникає, що $m < 1$.

Нехай $m = 1$ і знаючи, що

$$S_{\text{CH}_4}^0 = 186,2 \text{ Дж/моль}^{\circ}\text{К}; S_{\text{O}_2}^0 = 205,04 \text{ Дж/моль}^{\circ}\text{К};$$

$$S_{\text{CO}_2}^0 = 213,68 \text{ Дж/моль}^{\circ}\text{К}; S_{\text{H}_2}^0 = 130,52 \text{ Дж/моль}^{\circ}\text{К}.$$

Користуючись законом Гесса визначається, що $S_p^0 > 0$. Це означає, що реакція буде проходити тим скоріше, бо $\Delta G_p^0 < 0$, тобто чим є меншим m .

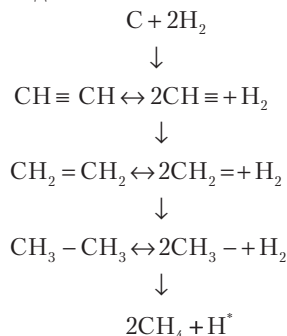
Реакція термохімічного утворення метану, дає можливість промисловій утилізації великої кількості вуглекислого газу. Отриманий водень H_2 вступає в реакцію з вуглецем, яким в цей час активізується в реакторі. Енергія розриву хімічного зв'язку вуглекислого газу CO_2 складає 741 кДж/моль в результаті якої утворюється вуглець C .

Молекулярна вага $M = 12,11$.

Теплота згорання 9400 ккал/моль .

В земній корі знаходиться $0,14 \%$ вуглецю C . У вигляді простих речовин вуглець зустрічається в природі у вигляді алмазу і графіту. Велика кількість вуглецю знаходиться у вугіллі. Найбільш чистий вуглець C - це сажа, яка отримується шляхом розкладу метану. В присутності каталізаторів Co , Ni , Fe реакція розкладу газу метану CH_4 починається при температурі 12000°C . Сажа це мікрокристалічна форма вуглецю C . В сажі присутні рідкі вуглеводні, в дерев'яному вугіллі і коксі-солі. На холоді всі модифікації вуглецю C малоактивні. При нагріванні активність вуглецю зростає.

$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ - реакція є обернена і в зворотному порядку з елементів розпаду можна отримати газ метан CH_4 і ця реакція при каталізаторі ЕТТ має такий вигляд:



Маючи два компонента реакції - водень H_2 і вуглець C , низькотемпературний каталіз відновлення вуглекислого газу до стану метану проходить в дифузійній області. Тому швидкість реакції і коефіцієнт ефективності визначається з рівнянь, який описує процес на зерні каталізатора. В даному випадку протікає одна реакція, тому рівняння матеріального балансу можна записати тільки для основного компоненту двоокису вуглецю CO_2 , а концентрація основних компонентів визначається з рівняння дифузійної стехиметрії:

$$C_v = C_{ij} - \frac{D^*}{D_j^*} \cdot \frac{v_i}{v_j} (C_1 - C_f)$$

де C_f - концентрація компонентів в потоці;

v - стехиметричний коефіцієнт, додатний для вихідних продуктів і від'ємний для продуктів реакції.

Ефективність каталізатора ЕТТ досить висока, $\lambda/C_p \gg D^*$ і можна рахувати, що зерно працює в ізотермічному режимі. Розрахунки процесу на зерні, зроблені з врахуванням хімічної кінетики, внутрішньої і зовнішньої дифузії, показали, що лімітуючою стадією є внутрішня дифузія. Вплив зовнішньої дифузії на коефіцієнт ефективності η' не перевищує 5% . При об'ємних швидкостях практично рівносна

концентрація вуглекислого газу CO_2 досягається вже в середніх шарах каталізатора, і можлива нормальна робота реактора при частковій дезактивації каталізатора. Внаслідок зміни температури по шару каталізатора, змінюється і коефіцієнт ефективності η' і може знизитись від 0,25 до 0,17. При зменшенні діаметру d таблеток, можна підняти коефіцієнт ефективності в два рази. Але дрібні зерна каталізатора не придатні для промислових реакторів. Єдиний шлях - це збільшення пористості зерна.

Здатність водню H_2 дифундувати всередину металів є основою ефективною роботи реактора. Механізм дифузії водню H_2 протікає наступним чином:

1. Водень адсорбується на поверхні нікелю Ni і дисоціює на атомарний водень H_2^* .

2. Атомарний водень H_2^* , розчіплюючись на електрони і протони, проникає через метал.

3. На протилежній стороні мембрани електрони і протони знову об'єднуються в атомарний водень H_2^* , який адсорбується на поверхні.

4. Атоми водню H_2 приєднуються до атомів вуглецю C і вже у вигляді газу метану CH_4 вуглець кисневмісних сполук виходять з реактора і, в якому відбувається реакція



При цьому отриманий штучний газ метан можна моментально направляти на теплові процеси, а отриманий кисень може використовуватися двояко: можна спорудити піч спеціальної конструкції, де той самий метан буде згорати в чистому кисні і на виході з димової труби отримується чистий вуглекислий газ, або кисень використовувати в процесах водоочистки. Спеціально такі технології в даному науковому дослідженні не висвітлювались, бо це виходить за рамки поставленої задачі. Але при бажанні такі процеси можуть бути глибоко вивчені і рекомендовані до впровадження.

Дана система є початковим етапом розвитку системи ефективного використання енергетичного потенціалу підприємства, тому тут немає розшифровки необхідного обладнання для роботи такого ланцюжка, а саме: холодного скрубера, ексаустера, абсорбера, десорбера, а подається економіка ведення процесу на прикладі даних отриманих з Немирівського спиртового заводу Вінницької області. Основні показники по викидам бродильного вуглекислого газу і споживанню природного газу зведені в табл. 4.

Таблиця 4

Реальна величина техніко-економічних показників

№	Найменування показників	Величина
1	2	3
1	Спалювання природного газу: а) 1 доба б) 1 місяць в) 1 рік	15 000 м ³ 450 000 м ³ 4 500 000 м ³
2	Плата за природний газ при ціні 1680/1000 м ³ а) 1 доба б) 1 місяць в) 1 рік	25 200 грн. 756 000 грн. 9 072 000 грн.

Продовження таблиці 4

1	2	3
3	Парогенератори: а) котел 1 б) котел 2	ДКВ 10/13 ДЕ 90
4	Вода - артезіанська свердловина	65 м ³ /доба
5	Електромережі а) лінія електромереж б) електропідстанція : трансформатор 1 трансформатор 2	10 кВ 3мВт. 630 кВа.
6	Виробництво спирту: доба рік	70 т 21350 т
7	Викиди вуглекислого газу: доба рік	70 000 м ³ 21 350 000 м ³
8	Плата за забруднення довкілля: доба рік	130,06 * 300** грн./т = = 39,018 тис. грн. 46301,3 × 300 грн./т = = 13890,4 млн.грн.

*Вага вуглекислого газу визначається $P = V\rho$

де V – об'єм вуглекислого газу;

ρ – питома вага вуглекислого газу 1,858 кг/м³.

** Плата за викиди вуглекислого газу в довкілля з 01 січня 2009 р. збільшена в 100 разів.

Економічний розрахунок базується по встановленню каталітичного обладнання, яке буде працювати на з розрахунку викиду бродильного вуглекислого газу CO_2 в об'ємі 2916 м³/год. [4].

При такій щогодинній кількості викидів CO_2 його загальний щодобовий дебет становить 70 000 м³/доб., річний дебет становитиме 21,350 млн.м³ (виходячи з 305 робочих днів). З такої кількості бродильного CO_2 можна виробити 19,642 млн.м³ газу метану CH_4 . Грошова вартість штучно генерованого газу метану CH_4 власного виробництва становитиме 19,642 млн.м³ × 1680 грн./1000 м³ = 32,998 млн.грн. Необхідно визначити кількість електролізерів для отримання водню і подальшого каталізу для отримання такої кількості метану CH_4 , бо потрібно щогодини виробляти 5832 м³ водню H_2 .

Тут прорахунок здійснюється по Варіанту I і Варіанту II. По першому варіанту встановлюються електролізери швейцарської фірми "Лонца", по другому варіанту російської фірми "Уралхіммаш".

ВАРІАНТ I

Для виробництва 5832 м³ водню H_2 і 2916 м³ кисню O_2 необхідно 2 електролізери типу ІНТ - 750 м³/год + 1 електролізер типу ІНТ - 400 м³/год. Вартість одного електролізера ІНТ-750 = 8,8 млн. грн. і одного електролізера ІНТ - 400 = 5,2 млн. грн. Вартість закупівлі реакторів 1,640 млн.грн.. Розмитнення 5% = 98,20 тис.грн., + транспортна доставка 16,0 тис.грн. + монтаж 40,0 тис.грн. Звідсіля загальна сума по доставці і встановленню електролізерів буде 64,268 млн.грн.

2. Вартість електрогенераторів Харківського заводу "Електромаш" 500,00 тис.грн. × 2 = 1,0 млн.грн.

3. Вартість турбодетандерів С.Петербургського машинобудівного заводу - 720 тис.грн. Розмитнення 16,0 тис.грн, доставка 40 тис.грн. Разом 776,0 тис.грн.

Всього по обладнанню: 66,044 млн.грн.

ВАРІАНТ II

Вартість одного електролізера БЕУ-250/6-0 Свердловського заводу “Уралхіммаш” становить 1,600 млн. грн, одного електролізера СЕУ 40/1.0 становить 800 тис. грн. Для виробництва 5832 м³ водню Н₂ і 2916 м³ кисню О₂ в годину необхідно 23 електролізери типу БЕУ 250/6-0 і 1 електролізер типу СЕУ 40/1.0 Тоді загальна сума їх вартості становитиме 37,6 млн. грн. Розмитнення 5% = 600 тис.грн, + транспортна доставка 92,0 тис. грн + монтаж 816,0. Звідсіля загальна сума по закупівлі і встановленню електролізерів буде 39,108 млн.грн.

Вартість реакторів, допоміжного обладнання і всіх монтажних робіт для ув'язки всієї системи каталізу коштуватиме приблизно 3,5 млн.грн. Тоді з врахуванням витрат на придбання і монтаж електролізерів по Варіанту I загальна вартість встановленого обладнання становитиме 69,544 млн. грн. На підготовку технічного завдання 100 тис.грн. і на самі проектувальні роботи 200 тис.грн., тоді загальна сума становитиме 69,844 млн. грн. Тут приводились техніко-економічні розрахунки у прив'язці до того, що державний спиртовий завод має приміщення для розміщення обладнання.

По Варіанту I велика частина потреб у електроенергії буде покриватися за рахунок власного виробництва на турбодетандерах.

По Варіанту II загальна сума встановлення установки коштуватиме 39,108 млн.грн. + монтаж 2,5 млн. грн. + проектно-підготовчі роботи 250 тис.грн. = 41,858 млн.грн. Але тут не виробляється електроенергія для власних потреб.

Електролізери швейцарської фірми “Лонца” споживають на виробництво 1 м³ водню Н₂ 4,4 кВт.год. електроенергії. Для отримання 139968 тис. м³ водню Н₂ необхідно витратити щоденно 615859 кВт.год. електроенергії.

В той самий час електролізери швейцарської фірми “Лонца” за рахунок перепадів тиску, бо вони працюють при тиску 30 атмосфер, а для установки потрібен тиск в 1,5-2 атмосфери, через турбодетандери виробляють власну електроенергію. Так , що споживання з 4,4 кВт.год. зменшується до 3,0 кВт. год. і становить 419904 кВт. год.

Останні моделі електролізерів Свердловського заводу “Уралхіммаш” для електролізу водню (Н₂) витрачають 5,4 кВт.год/м³. Для отримання 139968 м³ водню Н₂ необхідно 755827 кВт. · год. електроенергії.

Термін окупності визначається по виразу:

$$T_{ок} = K / \Delta m$$

де К - вартість нововведеного об'єкту, грн. тут необхідно врахувати вартість облаштування додаткового приміщення зі всіма узгодженнями ~ 1,9 млн.грн. і вартість розширення підстанції ~ 5,0 млн.грн. по ВАРІАНТУ I і по ВАРІАНТУ II облаштування приміщення ~ 1,5 млн.грн. і розширення підстанції 6,9 млн.грн.

Δ m – економія коштів умовному спиртового заводу за рахунок зменшення закупівля природного газу взятого з магістральної труби, грн.

ВАРІАНТ I

При електролізерах швейцарського виробництва:

$$K = 66,044 + 1,9 + 5,0 = 72,944 \text{ млн.грн.}$$

$$T_{ок} = 72,994 / 32,998 = 2,210 \text{ року}$$

ВАРІАНТ II

При електролізерах російського виробництва за умовою, що існує ринок збуту кисню, який виробляється на установці:

$$K = 41858 + 1,5 + 6,9 = 50,258 \text{ млн.грн.}$$

$$T_{ок} = 50,258 / 32,998 = 1,52 \text{ року}$$

Необхідно для оцінки двох варіантів зробити порівняння (табл. 5), де можна вивести кінцеві цифри найбільш вигідного варіанту впровадження у виробництво установки. яка змінить структуру промислового виробництва з відповідним імпульсом до впровадження новітніх технологій, які можуть змінити економічне обличчя регіону.

Таблица 5

Порівняння величини різних економічних показників по варіантам

№	Найменування показників	Варіант I	Варіант II
1.	Сумарні затрати на закупівлю, доставку і монтаж обладнання	72,944 млн.грн.	50,258 млн. грн.
2.	Затрати на закупівлю електроенергії в добу на виробництво водню Н ₂	209952 грн.	377 913 грн.
3.	Виробництво власної електроенергії	195955 кВт.год.	0
4.	Зменшення величини вартості виробленої власної електроенергії на суму	97977 тис.грн.	немає
5.	Різниця по вартості закупленої електроенергії з вирахуванням власно виробленої	111 975 грн.	немає
6.	Генерація газу метану СН ₄ власного виробництва	64,400 тис.м ³ /доба	64,400 тис. м ³ /доба
7.	Ціна виробленого власного газу метану за добу	108,192 тис.грн.	108,192 тис.грн.
8.	Виробництво кисню О ₂	32,2 тис.м ³ /доба	32,2 тис.м ³ /доба
9.	Ціна 1000 м ³ кисню О ₂	4600,00 грн. без ПДВ 5360 грн. з ПДВ	4600 грн.без ПДВ 5360 грн. з ПДВ
10.	Загальна ринкова вартість виробленого кисню О ₂	148,12 тис.грн./доб.	148,12 тис.грн./доба
11.	Загальна величина виробленої товарної продукції у вигляді газу метану СН ₄ і у вигляді кисню О ₂	256,312 тис.грн./доб. 87,175 млн.грн./рік	256,312 тис.грн./доб. 87,175 млн.грн./рік
12.	Різниця між вартістю електроенергії, яка була затрачена на виробництво водню Н ₂ і кисню О ₂ і валовим прибутком від використання або продажу цієї продукції (+)	256,312–111,975=144,337 тис.грн./доб.	256,312–377,413= -121,601 тис. грн./доб

Економічне обґрунтування процесів паливної альтернативи заміни природного газу політантами енергетичної діяльності людини може бути розглянуте через термодинаміку технології процесу.

Під рівноважними термодинамічними процесами розуміється перехід термодинамічної системи з одного рівноважного стану в інший. В процесі такого переходу параметри системи змінюються від значень P_1, V_1, T_1 до P_2, V_2, T_2 . Будь-яка зміна хоч одного параметру стану системи зумовлює протікання термодинамічного процесу.

Процес вважається рівноважним, якщо параметри системи змінюються нескінченно повільно. В залежності від умов протікання відзначаються наступні термодинамічні процеси:

1. Ізотермічний процес, який відбувається за сталої температури.

2. Ізобарний процес, який відбувається за сталого тиску.

3. Ізохорний процес, який відбувається за сталого об'єму.

4. Адіабатний процес, який відбувається без обміну теплою між системою і середовищем.

У будь-який довільний момент часу параметри системи пов'язані між собою згідно рівняння стану. Для того, щоб відбувся процес, системі потрібно надати або відвести від системи певну кількість теплоти. Умовно вважається, що ця кількість теплоти пропорційна до підвищення температури системи, тобто процес проходить за сталої теплоємності (C).Тоді:

$$\Delta Q = CdT$$

Перший закон термодинаміки визначається:

$$\Delta Q = dU + PdV,$$

де $dU = C_v dT$ – вираз для внутрішньої енергії;

C_v – мольна теплоємність при сталому об'ємі ізохорному процесі;

PdV – робота термодинамічної системи.

Тоді $CdT = C_v dT + PdV$, або $(C - C_v)dT = PdV$. Згідно рівняння Менделєєва-Клайперона $P = RT/V$. Тоді

$$\frac{(C - C_v)}{R} \frac{dT}{T} = \frac{PdV}{V}$$

Виконавши інтегрування отриманого виразу:

$$\frac{(C - C_v)}{R} \ln T = \ln V + \ln \text{const}$$

Після потенціювання виразу маємо:

$$T^{C-C_v/R} \cdot V^{-1} = \text{const}$$

Знову скористаємося рівнянням Менделєєва-Клайперона $P = RT/V$. Тоді

$$PV^{C-C_p/C-C_v} = \text{const}$$

Тут показник степеню в даному рівнянні $C - C_p / C - C_v = n$. Це є показник політропи, тобто маємо узагальнюючий процес, про що свідчить табл. 6.

Таблиця 6

Порівняльна характеристика різних політропних процесів

Процес	Рівняння процесу	Показник політропи	Теплоємність
Ізотермічний	$PV = \text{const}$	1	$\pm \infty$
Ізобаричний	$V/T = \text{const}$	0	C_p
Ізохоричний	$P/T = \text{const}$	$\pm \infty$	C_v
Адіабатний	$PV = \text{const}$	γ	0

З таблиці видно, що показник політропи n змінюється від $-\infty$ до $+\infty$, а молярна теплоємність газу C набуває значень від $-\infty$ до $+\infty$. Отже, ця теплоємність залежить від показника політропи процесу. Це є дуже важливою властивістю політропної альтернативи, яка вперше продемонстрована в Україні і економічна вигода таких процесів показана в табл. 7.

Таблиця 7

Визначення економічної ефективності впровадження установки

№	Найменування показників	Величина одиниці виміру	Ціна за одиницю	Величина	Вартість додаткових вигод
1	Отримання бонусу по Кіотському протоколу за знешкодження викидів	21,350 м ³ вуглекислого газу CO ₂	56 євро за 1 тону	21,350 × 1,9858 = 39,668 т. Де 1,9858 питома вага вуглекислого газу при переводі з об'ємних одиниць в вагові	39,668 × 56 = 2221,4 євро × 11 = 24435,4 тис.грн.
2.	Продаж квоти на зменшення викидів вуглекислого газу CO ₂	46301,3 т вуглекислого газу CO ₂	Невідома ціна	Даною проблемою займаються на державному рівні	Невідома вартість
3.	Ліквідація сплати податку за викиду вуглекислого газу в довкілля	46301,3 т	300 грн./т.	46301,3	13890,4 млн.грн.
4.	Визначення величини зекономленого газу за рахунок різниці в теплотворних здатностях природного газу і генерованого газу метану CH ₄	Генерований газ метан теплотворна здатність 10170 ккал/м ³ , природний газ метан теплотворна здатність 8500 ккал/м ³ . Різниця 1690 ккал/м ³ або 1,19 рази	1680 грн./1000 м ²	19,642 : 1,19 = 16,505 19,642 - 16,505 = 3,317	3,317 × 1680 = 5270,1 млн.грн.
	Разом				43,595 млн. грн.

Експлуатаційні витрати визначаються амортизаційними нарахуваннями на знос будівель і обладнання, і вони орієнтовно будуть дорівнювати 0,5 млн. грн., заробітною платою обслуговуючого персоналу, який складається з двох операторів в зміну, одного інженера, одного електрика і начальника дільниці що дорівнює 0,280 млн. грн./рік, вартості розходу каталізатора, який витрачається на 1 млн. м³ виробленого газу метану в кількості 10 кг. при вартості 1630 грн./кг, що становить 16,3 тис. грн., а при загальній виробництві CH₄ в об'ємі 21,350 млн. м³ це дорівнює 348,009 тис. грн., вартості води, яка йде на блок електролізерів і для виробництва того ж 1 млн.м³ CH₄ витрачається 805 м³ води (H₂O) по ціні 2,4 грн./м³, що дорівнює 156,0 тис.грн. отриманого бродильного CO₂, умовно прийнятого 0,01 грн./м³, що в загальному виразиться сумою 0,213 млн.грн. Для надійного ведення процесу з використанням новітньої технології необхідного проводити технічне обслуговування установки, яке визначається сумою в 2,095 % від вартості вкладених в неї коштів і дорівнює по ВАРІАНТУ I 2,18 тис.грн./рік., по ВАРІАНТУ II 1,50 млн.грн./рік.

Загальна сума експлуатаційних затрат буде визначатися сумою по ВАРІАНТУ I 2,897 млн. грн./рік. при власній когенерації електроенергії. При закупці електроенергії з електромережі по ВАРІАНТУ II загальна сума експлуатаційних затрат буде визначатися сумою 1,924 млн. грн./рік.

Розрахунок проводимо тільки для першого ВАРІАНТУ каталізу, де враховується тільки відбір чистого вуглекислого газу.

По першому ВАРІАНТУ каталізу виходить, що вартість виробленої продукції за рахунок впровадження установки на Державному спиртовому заводі тільки по газовій складовій становить 32,795 млн.грн.. Якщо відминусувати від вартості виробленого газу експлуатаційні видатки, амортизаційні відрахування і вартість вуглекислого газу (тут мається на увазі експлуатація при власній когенерації електроенергії ВАРІАНТ I):

ВП = 87,175 – 2,897 – 34,152 = 53,023 млн.грн., то отримаємо валовий прибуток (ВП). Надлишок генерованого газу власного виробництва доцільно направити на виробництво електроенергії, або продаж на газозаправній компресорній станції. У першому випадку тим самим скоротяться витрати на виробництво водню H₂.

Якщо допустити, що у ВАРІАНТІ II витрати по електроенергії (S_e) на виробництво водню будуть враховуватись по закупівельним цінам з електромережі тоді ВП є збитковим і варіант не розглядається і може бути розглянутий тільки при умові продажу кисню стороннім організаціям або для екологічної очистки стічних вод.

Відхилення від розрахунку становлять 1-2%, методично розрахунок зроблено по критеріям на яких ґрунтується така дисципліна, як “економіка енергетики” і тому він має достовірне тлумачення.

1.7. Висновки

Як видно, обидва варіанти мають позитивний баланс у випадку, коли у ВАРІАНТІ II враховується величина випуску всієї товарної продукції, коли ж береться тільки чиста газова складова, тоді цей варіант малоефективний. У ВАРІАНТІ I позитивний баланс рівний 56488 грн./доба. Звідси можна зробити висновок, що найбільш ефективним є впровадження обладнання, яке працює з системою турбодетандерів і генерацією власної електроенергії. При ВАРІАНТІ II можливо впровадження установок, де є можливість продавати кисень іншим підприємствам [5].

1.8. Література

1. Тарасенко В.А., Тивонюк М.І., Чорний М.А., Чорний С.А., Янишевський Л.З. Електрокаталітичне перетворення вуглекислого газу в штучний газ метан CH₄ і вуглець-киснемісні сполуки. - Львів, Літературна Агенція «Піраміда», 2008.- 88 с.
2. Тарасенко В.А. Електрокаталітичне перетворення вуглекислого газу CO₂ в штучний газ метан CH₄ або енергетична незалежність України.-Львів, Літературна Агенція «Піраміда», 2008.- 65 с.
3. Тарасенко В.А. Електрокаталітичне знешкодження і перетворення парникового вуглекислого газу CO₂ в штучний газ метан CH₄ або енергетична незалежність України.-Львів, Літературна Агенція «Піраміда», 2009.- 91 с.
4. Тарасенко В.А. Електрокаталітичне знешкодження і перетворення вуглекислого газу CO₂ в штучний газ метан CH₄.-Львів, Літературна Агенція «Піраміда», 2009.- 90 с.