

УДК 536.46

*Аль-Хусбан Ясин Юсиф*

*Jordan, AL-Hussein Bin Talal University, Director of Renewable Energy  
Research & Development Center, info@husbansolar.com*

### **Горючесть низкокалорийных топлив органического происхождения**

*Обсуждены перспективы использования низкокалорийных горючих органического происхождения, в первую очередь сланцев, в качестве альтернативного пылевидного топлива. С целью выявления их горючих свойств экспериментально определены полноты высокотемпературного реагирования и зависимости температуры самовоспламенения иорданского сланца, биологического гумуса и оливковых косточек от концентрации горючего. Это позволяет определить температурный уровень предварительного разогрева необходимого для эффективного сжигания. Обработка полученных экспериментальных данных в рамках модели теплового самовоспламенения позволила установить близость значений энергий активации этих веществ, что свидетельствует об общности составляющих их органических компонентов.*

В Иордании остро стоит вопрос об энергопотреблении во всех отраслях экономики. Это связано с увеличением промышленных предприятий во всех свободных экономических зонах, которые уже начали работать.

Повышение мировых цен на нефть и газ привело к большому энергетическому кризису в стране. Сегодня стоимость импорта энергетических ресурсов увеличивалась до трёх миллиарда долларов. Спрос на электроэнергию будет расти в 2011 г на 7%. [1].

Основными видами электростанций в Иордании являются тепловые электрические станции (ТЭС). Все необходимые ресурсы природного газа и нефти, которые необходимы для выработки электроэнергии, Иордания импортирует из соседних стран. В то же время, природные ресурсы, к которым относятся сланцы, а также альтернативные горючие материалы, а именно, отходы оливкового производства, гумус с очистных сооружений, отработанные моторно-машинные масла до сих пор не применяются в стране.

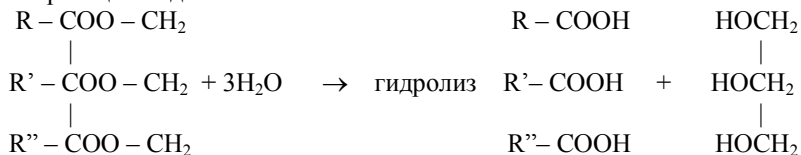
Иордания имеет значительные запасы месторождений сланца, залегающего в 26 местах. Геологические исследования показывают, что существующие месторождения занимают более 60% территории Иордания. Ресурс составляет от 40 до 70 миллиардов тонн сланца. Иорданские сланцы отличаются высоким качеством, сравнимым со сланцами Соединенных Штатов, хотя содержание серы в них, как правило, выше. В связи с ростом потребления энергии, Иордания планирует использовать горючие сланцы для выработки электроэнергии.

В данной работе затрагиваются вопросы, касающиеся возможности применения ресурсов горючего сланца для выработки тепловой и электрической энергии. Рассматриваются современные подходы к решению этой задачи методом интенсификации процессов сжигания сланцев, включая и метод электрокINETического воздействия.

**Происхождение сланцев и химико-физические особенности.** Вопросам о понятии термина «горючие сланцы», природе происхождения и отнесения к этому классу природного топливного ископаемого органо-минерального происхождения, о характеристических показателях «горючего камня» посвящены материалы, изложенные в монографии профессора А.Ф. Добрянского [2], в работе профессора Г.К. Хрусталевой [3], в книге [4] и других источниках.

Сланцы относятся к наиболее минерализованным видам топлива. Для промышленного использования применяются сланцы, содержащие не менее 25% органического вещества. При их термическом разложении они выделяют сланцевое масло (этот продукт является аналогом тяжелой нефти и используется как топливо вместо мазута) и горючие газы. Базовым веществом, давшем начало образованию органической массы горючих сланцев и сапропелей, послужил развивавшийся в минувшие геологические периоды в мелководных, хорошо прогреваемых и весьма обширных водоемах фотосинтезирующий фитопланктон, состоящий в основном из простейших водорослей.

В простейших одноклеточных водорослях содержание целлюлозы меньше в сравнении с высшими растениями. Основными составляющими их являются липоиды (жиры) и белки. Детальный механизм синтеза соединений достаточно сложен. В основе преобразования органических остатков положена схема гидролитического расщепления жиров с образованием кислот жирного ряда и глицерина по реакции вида:



В результате этой реакции образуются глицерин и предельные и непредельные жирные кислоты. При разложении белков образуются аминокислоты. В результате полимеризации непредельных жирных кислот, а также отчасти конденсации глицерина и аминокислот с некоторыми продуктами разложения растительных и животных организмов, синтезируется высокомолекулярное органическое вещество топлива сапропелевой природы – кероген.

В том случае, если наряду с остатками низших организмов в образовании керогена участвовали остатки высших наземных растений, внесенные в водоем водными потоками или ветром, образуется органическое вещество сапропелево-гумусового происхождения.

Таким образом, специфичность сланцев обусловлена составом органического вещества (керогена), представленного продуктами преобразования планктонных организмов (фито- и зоопланктон), донных водорослей и морской тра-

вы (фитобентос) с незначительным участием остатков высших растений. Сапропелевый характер органического вещества является главным диагностическим признаком горючих сланцев.

В природе встречаются горючие сланцы сапропелевого или сапропелево-гумусового происхождения. Органическое вещество последних содержит больше кислорода и характеризуется меньшим отношением C/H, а также более отчетливо выраженной терморективностью, т.е. способностью разлагаться при нагревании до относительно невысокой температуры.

Практическая уникальность горючих сланцев заключается в возможности получения из них в процессе термической деструкции сланцевой смолы, свойства которой позволяют считать ее альтернативным источником природных углеводородов, а также исходным материалом для производства различных продуктов.

Опыт и практика использования прибалтийских и волжских горючих сланцев показывают, что экономически рентабельно эксплуатировать сланцы с теплотой сгорания не ниже 6.0 МДж/кг и выходом смолы полукоксования более 5%. Существует два способа получения сланцевой смолы. Первый – наземная переработка при шахтной добыче, когда добытая порода дробится и направляется на завод, где происходит ее перегонка. Однако все действующие сегодня заводы (с так называемой ретортной перегонкой) имеют мощности не более 700 тыс. тонн синтезнефти в год. Кроме того, этот способ вызывает возражения экологов: производство требует огромного количества воды, причем из тонны сланцев получают 700 кг отходов и всего около двух баррелей нефти. Этот способ перегонки сланцев в больших объемах перспектив не имеет и может применяться только на локальном уровне.

Второй – подземная переработка, когда нагревание сланца до нужной температуры осуществляется прямо в пласте. Казалось бы, это выход из топливного тупика, но, несмотря на гигантские инвестиции таких лидеров отрасли, как Shell, Exxon, Chevron и Unocal, создать коммерчески эффективную технологию добычи пока не удалось.

Итак, резюмируя состояние проблемы преобразования горючих сланцев в энергетическом и технологическом аспекте, становится очевидным, что для успешного решения проблемы промышленной переработки горючих сланцев требуются новые научные идеи и технологические решения.

Данное направление может послужить созданию совместной международной группы исследователей в Одесском Национальном университете им. И.И. Мечникова и Иорданском университете им. Короля Хусейна, имеющей также многолетний опыт работы с горючими аэродисперсными системами. Газовзвеси обладают довольно развитой реакционной поверхностью и, следовательно, высокими скоростями преобразования горючего. От дисперсности материала или от размеров частиц горючего и его концентрации зависит не только скорость преобразования топлива, но и реализация различных газодинамических режимов горения пыли – ламинарного, вибрационного, турбулентного, детонационного. Поэтому представляется перспективным метод сжигания низкокалорийных горючих (сланцы, отходы оливкового производства, илстые образования на очистных сооружениях) в дисперсном виде.

Необходимым этапом исследования подобных топлив является выяснение их горючих свойств, к которым относятся энергия активации, критические температуры воспламенения, предельные концентрации газозвеси при их закигании и горении. Эта информация является определяющей для оценок скоростей распространения пламени, расходов топлива в горелочных устройствах, определения нижних концентрационных пределов распространения пламени, решения проблем иницирования и поддержания процессов горения.

В последнее время усилиями научного коллектива кафедры общей и химической физики Одесского Национального университета развита методика иницирования и поддержки горения газозвесных систем электрокинетическим воздействием на реакционную среду. Получены первые обнадеживающие результаты [5] по сжиганию этим методом торфа, порошкообразных трудновоспламеняемых углей и куриного гуано.

В данной работе приводятся исследования проб Иорданских сланцев которые были доставлены из района Аль-ладжун в Иордании, а также перетертых оливок и куриного гуано, твердых илистых отложений очистных сооружений городов.

**Воспламенение газозвесей сланцев, перетертых оливковых косточек и куриного гуано.** Важнейшим параметром, определяющим не только собственно схему сжигания горючего, но и саму перспективу использования его в качестве такового, является содержание горючего компонента в исходном сырье. Такие исследования проводились нами по следующей схеме: предварительно высушенный агломерат размером  $4 \div 10$  мм, состоящий из частиц размером  $3 \div 30$  мкм, помещался на подвесе в нагретый до  $1000^{\circ}\text{C}$  воздушный поток в среде электронагревательной печи. Размол исходного сухого сырья проводился в шаровой мельнице. Фиксировался сам факт пламенного горения, время пламенного горения, начальная и конечная масса образца. Начальное содержание влаги в образцах составляло  $4 \div 6\%$ . Полнота преобразования горючего составила (в скобках указан средний проекционный диаметр исходных частиц): сланец ( $d_{20}=17.6\text{мкм}$ ) –  $(23 \pm 2)\%$ ; косточки ( $d_{20}=26\text{мкм}$ ) –  $(65 \pm 5)\%$ ; гумус ( $d_{20}=24\text{мкм}$ ) –  $(33 \pm 6)\%$ . Для сравнения пшеничная мука ( $d_{20}=23\text{мкм}$ ) –  $(87 \pm 2)\%$ .

Учитывая приведенные выше данные, организация сжигания пылевидного горючего представляется достаточно сложной задачей. Для сравнения укажем, что организовать горение пылевидного угля приблизительно такой же дисперсности при нормальных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении) в воздушной среде не удастся [6,7], ввиду малых значений нормальной скорости распространения пламени. Поэтому для сжигания низкокалорийных горючих необходимо применять методы интенсификации процесса горения. К таковым, по нашему мнению, относятся, прежде всего, предварительный подогрев горючей смеси и повышение активности газообразного окислителя. В первом случае возникает необходимость изучения критических температур самовоспламенения пылей, как максимального уровня, до которого возможен предварительный подогрев. Одновременно решается и задача определения од-

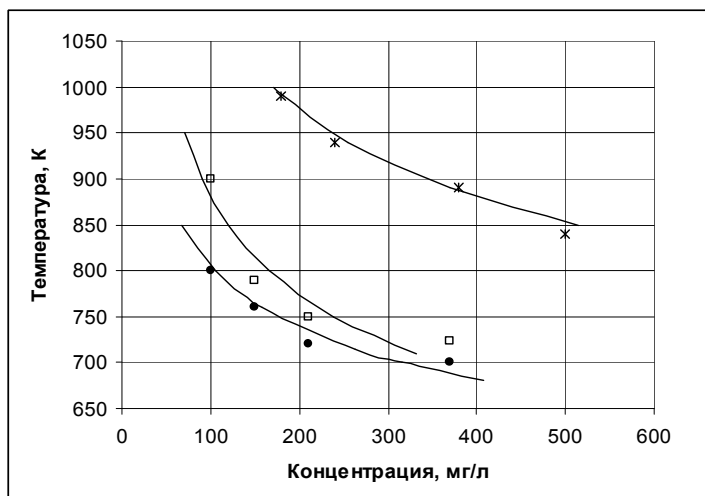


Рис.1 Зависимость температуры воспламенения от предельного содержания горючей пыли в аэровзвеси. ● – гумус, \* – сланец, □ – косточки.

ного из важных показателей пожаровзрывобезопасности соответствующей пыли.

Эксперименты проводились в электронагревательной печи с температурой до 1000°C. В контролируемый объем печи пневмодатчиком импульсным способом подавалась порция дисперсного горючего материала указанной выше дисперсности. Процесс воспламенения контролировался визуально и фиксировался на фото и видео камеры. Температура печи  $T_r$  поддерживалась постоянной специальной автоматикой. Для каждой фиксированной температуры подбиралась предельная концентрация горючего, при которой становилось возможным горение взвеси. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Для экзотермических реакций окисления будем полагать мощность тепловыделения

$$Q_+ = QkCS \exp(-E/RT). \quad (1)$$

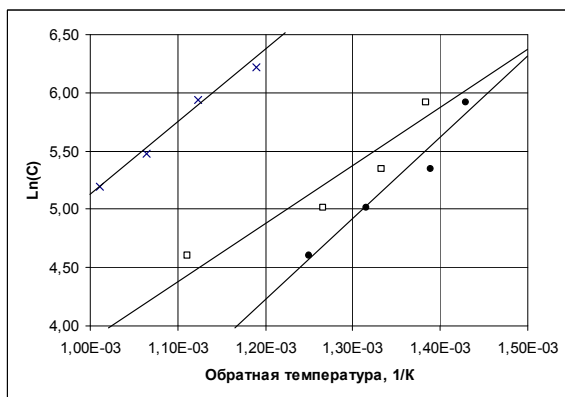
Здесь  $Q$  – тепловой эффект реакции;  $C$  – концентрация окислителя;  $S$  – площадь поверхности реагирующей частицы;  $k$ ,  $E$  – предэкспонент и энергия активация соответственно.

Сами уравнения теплового баланса для данной системы имеют вид

$$mc \frac{dT}{dt} = QkCS \exp(-E/RT) - \alpha S(T - T_g). \quad (2)$$

$$m_g c_g \frac{dT_g}{dt} = \alpha NS(T - T_g) - \alpha_r S_r(T - T_r), \quad (3)$$

где  $m$  – масса;  $c$  – удельная теплоёмкость;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена;  $N$  – количество частиц в воспламеняемой системе. Индекс  $g$  в этих уравнения обозначает газовую фазу горючей смеси.



**Рис. 2** График для определения энергии активации.

Удовлетворяя требованиям Семенова критичности системы, можно получить

$$\frac{RT_r^{*2} \alpha_{\text{eff}} \exp(E/RT^*)}{QkCE} = e, \quad (4)$$

где  $\alpha_{\text{eff}}$  – приведенный коэффициент теплоотдачи.

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha NS}{\alpha_r S_r}}. \quad (5)$$

Данные экспериментов позволяют не только изучить зависимость температуры воспламенения от концентрации, но и провести оценку энергии активации при воспламенении. Для этого необходимо построить в логарифмическом масштабе зависимость концентрации от обратной температуры, рис. 2.

Обработка экспериментальных данных позволила получить следующие значения энергий активации  $E$ : для сланца –  $(52 \pm 5)$  кДж/моль, оливковых косточек –  $(39 \pm 5)$  кДж/моль, гумуса –  $(56 \pm 6)$  кДж/моль.

Близость полученных значений энергии активации для всех материалов скорее всего объясняется единой для всех органической составляющей этих веществ и одинаковым механизмом газификации.

Что касается интенсификации посредством модификации свойств газообразного окислителя, то предварительные опыты по сжиганию изученных выше веществ, а также мелкодисперсного угля в струмерной атмосфере электрического разряда, показали принципиальную возможность организации процесса горения даже при нормальных условиях.

Дальнейшее исследование горючих сланцев подразумевают:

– разработку метода эффективного сжигания сланцев Йордании в дисперсном виде, основанного на интенсификации процессов преобразования низкокалорийных топлив в струмерной атмосфере электрического разряда [5] и предварительном нагреве исходной смеси;

– определение теплового эффекта реакции сланца с воздухом и температуры воспламенения сланцевой пыли различной концентрации и дисперсности, которые являются основными характеристиками горючего и необходимыми для требований пожаровзрывобезопасности;

– определение нормальных скоростей распространения пламени и температур горения в зависимости от концентрации и дисперсности пыли, которые необходимы для организации стабильного горения сланцев;

– определение дисперсности и состава продуктов сгорания.

*Автор благодарен за оказанную помощь в проведении исследований сотрудникам кафедры общей и химической физики Одесского национального университета Кондратьеву Е.Н. и Шевчуку В.Г., а также руководителю проекта Старикову М.А.*

### Литература:

1. Updated Master Strategy of Energy Sector in Jordan for the period (2007-2020), Hashemite Kingdom of Jordan, Ministry of Energy.
2. Добрянский А.Ф. Горючие сланцы СССР/ М.: Гостехиздат. –1947. – 232 с
3. Хрусталева Г.К. Петрология горючих сланцев / ВНИГРИУголь, 1999. – 253 с.
4. Медведев П.А. Сланцы как топливо. – Самара, 1933. – 123 с.
5. Кондратьев Е.Н., Шевчук В.Г, Гоцульский В.Г, Стариков М.А., Уразов А.В. Поведение дисперсных систем в атмосфере струйного разряда. В книге: Дисперсные системы, материалы конференции, 24 научная конференция стран СНГ Одесса, 2010. – С. 30-31.
6. Bradley D., Lawes M., Ho-Young Park, Usta N. Modelling of laminar pulverized coal flames with speciated devolatilizations and comparisons with experiments // Combustion and Flame. – 2006. – V. 144. – P. 190-204.
7. Сидоров А.Е., Золотко А.Н., Шевчук В.Г, Муница В.С. Горение угольных пылей.//Физика аэродисперсных систем. –2008. – №45. – С. 35-44.

### *Аль-Хусбан Ясін Юсіф*

### **Горючість низькокалорійних палив органічного походження**

#### АНОТАЦІЯ

*Обговорено перспективи використання низькокалорійних горючих органічного походження, в першу чергу сланців, як альтернативного паливного виду палива. З метою виявлення їх горючих властивостей експериментально визначені повноти високотемпературного горіння і залежності температури самозаймання газозависимого йорданського сланцю, біологічного гумусу і оливкових кісточок від концентрації пального. Це дозволяє визначити температурний рівень попереднього розігріву, необхідного для ефективного спалювання паливного виду палива. Обробка отриманих експериментальних даних у рамках моделі теплового самозаймання дозволила встановити близькість значень енергій активації цих речовин, що свідчить про спільність складових органічних компонентів.*

*Al-Husban Yaseen Yusif*

## **Flammability of low-calorie fuels of organic origin**

### SUMMARY

*The prospects of using low-calorie combustible organic origin, primarily shale as an alternative fuel are discussed. In order to identify their combustible properties the completeness of combustion and auto-ignition temperature dependence of the Jordanian oil shale, biological humus and olive pits from the concentration of fuel were experimentally determined. This allows to determine the level of pre-heating temperature necessary for efficient combustion. Processing of the experimental data obtained in the framework of the thermal ignition made it possible to establish the closeness of values of activation energies of these substances. This indicates the general properties of their organic components.*