

УДК 669.3:676.064.5/67.017

<https://doi.org/10.34185/tpm.4.2019.06>

Мяновська Я.В., Мішалкін А.П., Анкудінов Р.В., Токарев С.І., Дворкової О.І.

Використання матеріалів рослинного походження в процесах переробки залізовмісних металургійних відходів

Myanovska Ya., Mishalkin A., Ankudinov R., Tokaryev S., Dvorkovoj O.

The use of vegetable materials in the processes of processing iron-metallurgical waste

Експериментальні дослідження, проведені на дослідній агломераційній установці свідчать про залучення дослідних концентратів для отриманий кондиційного агломерату, який придатний до використання в доменній плавці. При температурах дослідження реакційна здатність піролізованих вуглецьвмісних відходів рослинного походження порівнянна з деревним вугіллям при значно меншій вартості матеріалів. Так, вартість гранульованого вуглецьвмісного матеріалу рослинного походження по Дніпропетровській області становить близько 500 гр/т, вартість лігніну гідролізного з відвалів - від 50 гр/т. Використання брикетованих шихт, що складаються з досліджуваного концентрату і твердого відновника, прискорює процес взаємодії вуглецю з оксидами заліза в середньому на 5 -10% при ступенях відновлення до 90%. При більш високих ступенях відновлення швидкості відновлення вирівнюються. До такого ж ефекту призводить і збільшення температури процесу. Отриманий дослідний матеріал з високим ступенем відновлення може бути ефективно використаний у вигляді брикетованого металізованого напівпродукту в якості замітника частини брухту (до 30%) в сталеплавильних агрегатах для охолодження плавки.

Ключові слова: піроліз, відходи рослинного походження, залізовмісні відходи, відновлення, агломерація, замітник брухту.

Experimental studies carried out on an experimental sinter plant indicate the involvement of experimental concentrates for the obtained conditioned sinter, which is suitable for use in blast furnace smelting. At study temperatures, the reactivity of pyrolyzed carbonaceous wastes of plant origin is comparable to charcoal at a much lower cost of materials. Thus, the cost of granular carbonaceous material of plant origin in the Dnipropetrovsk region is about 500 g / t, the cost of lignin hydrolysis from dumps - from 50 g / t. The use of briquetted charges, consisting of the investigated concentrate and solid reducing agent, accelerates the process of interaction of carbon with iron oxides by an average of 5 -10% with recovery rates up to 90%. At higher recovery rates, the recovery rates are equalized. An increase in the process temperature leads to the same effect. The obtained experimental material with a high degree of reduction can be effectively used in the form of briquetted metallized intermediate as a substitute for scrap (up to 30%) in steelmaking units for cooling the smelting.

Key words: pyrolysis, vegetable waste, iron - containing waste, recovery, agglomeration, scrap substitute.

ВСТУП

Для економічної стабілізації економіки України важливим є впровадження технологічних розробок, які дозволяють отримувати необхідні результати з мінімальними витратами сировини, часу і енергії. Рациональне використання потенціалу корисних властивостей техногенних відходів різних виробництв є одним з найбільш ефективних напрямків розвитку екологічно чистих процесів виробництва металів.

Вуглецьвмісні матеріали рослинного походження є поновлюваною сировиною. Обмеженість запасів вуглеводнів стимулює розвиток технологій що використовують альтернативні джерела сировини, до яких відноситься і рослинна біомаса. Виробництво інноваційних вуглецьвмісних матеріалів з використанням біомаси для зменшення витрат непоновлюваних енергетичних джерел та застосування в енергоємних металургійних технологіях є на цей час актуальним завданням. У 2014 році був прийнятий Національний план дій з відновлюваної енергетики до 2020 року [1]. 2014 рік позначився черговими труднощами в закупівлі природного газу у російського "Газпрому". Тому, на додачу до екологічної складової, план приділив

увагу необхідності скоротити споживання природного газу в Україні як частини енергонезалежності країни. До 2020 року в країні на 9,2 млрд куб. м повинно скоротитися споживання природного газу, а частка біоенергетики має зрости в 3,5 рази.

За даними "Біоенергетичної Асоціації України" (БАУ), в 2015 році виробництво біопалив та відходів зросло на 38% і еквівалентно 3,26 млрд куб. м природного газу, але оскільки частина ресурсу експортується, в Україні замінили всього 2,63 млрд куб. м природного газу. Потенціал зростання використання біогенерації вищий у виробництві тепла [2].

Країни ЄС поставили енергоефективність та відновлювальні енергоресурси в число національних пріоритетів і інтегрували їх у свою політику в галузі енергетики та охорони навколишнього середовища. Основною перевагою використання відновлюваних джерел енергії є їх невичерпність та екологічна чистота, яка сприяє поліпшенню екологічного стану і не призводить до зміни енергетичного балансу на планеті. Ці основні якості зумовили стрімкий розвиток відновлюваної енергетики за кордоном і є основою для досить оптимістичних прогнозів щодо обсягів їх освоєння на подальшу

Мяновська Яна Валеріївна – к.т.н. доц НМетАУ
Мішалкін Анатолій Павлович – к.т.н. доц НМетАУ
Анкудінов Руслан Валентинович – к.т.н. доц НМетАУ,
Токарев Сергій Іванович – аспірант НМетАУ
Дворкової Олег Ігорович – студент НМетАУ

Myanovska Ya. - Ph.D., Assoc. Prof. NMetAU
Mishalkin A. - Ph.D., Assoc. Prof. NMetAU
Ankudinov R. - Ph.D., Assoc. Prof. NMetAU
Tokaryev S. - graduate student
Dvorkovoj O. - student

перспективу [3]. Скорочення споживання викопного палива, в тому числі і природного газу, в даний час є загальнодержавною задачею в Україні, спрямованої на підвищення її енергетичної та екологічної безпеки. Збільшення обсягів використання відновлюваних джерел енергії в енергетичному балансі країни сприятимуть вирішенню цього завдання.

У представленій роботі основною метою є: наукове обґрунтування та розробка технології термічної переробки біомаси з отриманням вуглецевмісних матеріалів цільового призначення для переробки металургійних вторинних матеріалів, що ґрунтується вибором складу, співвідношень вихідних компонентів і умов проведення процесу випалу з урахуванням процесів фізико-хімічного взаємного реагування для зменшення викидів парникових газів, витрати непоновлюваних енергетичних джерел, підвищення якості металопродукції та ефективності високо температурних металургійних технологій.

АНАЛІЗ НАЯВНИХ РЕСУРСІВ БІОМАСИ В УКРАЇНІ, ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І СКЛАД БІОМАСИ ДЕРЕВНИХ ВІДХОДІВ

Надзвичайно важливим для України є масштабне застосування технологій використання біомаси. В законодавстві України визначення біомаси як сировини для енергетичного використання міститься в Законі України "Про альтернативні види палива"[4]: біомаса – невикопна біологічно відновлювана речовина органічного походження, здатна до біологічного розкладу, у вигляді продуктів, відходів та залишків лісового та сільського господарства (рослинництва і тваринництва), а також складова промислових або побутових відходів, здатна до біологічного розкладу. На такому визначенні біомаси базується формулювання поняття біологічних видів палива (біопалива): тверде, рідке та газове паливо, виготовлене з біологічно відновлю-

ваної сировини (біомаси), яке може використовуватися як паливо або компонент інших видів палива Біомаса - це вуглецевмісні органічні речовини рослинного і тваринного походження, які мають енергетичну цінність і можуть бути використані як паливо [5].

Джерелом біомаси є відходи та залишки сільського господарства, харчової промисловості, відходи заготівлі та переробки деревини, органічні відходи домашнього і житлово-комунального господарства. Для отримання біомаси використовуються також спеціальні однорічні або багаторічні енергетичні культури, що дають швидкий приріст маси на одиницю площі (верба, тополя, міскантус, просо, сорго та ін.).

До основних фізичних та енергетичних характеристик паливної сировини відносять вологість та зольність, нижчу теплоту згорання, насипну щільність, розмір часток та температуру плавлення золи. До горючої частини палива відносяться вуглець С, водень Н, сірка S та їх сполуки. Основне виділення теплоти відбувається за рахунок окислення вуглецю та горіння водню. Вологість коливається в широких межах: $W_p = 30...55\%$. Вміст золи для різних типів біомаси коливається у широкому діапазоні: від 0,5% для деяких видів чистої деревини до 12% для деяких видів лушпиння та соломи, що додатково забруднені сторонніми домішками. Середній вміст золи в соломі складає 4...8%, а в деревному паливі 1...3%. Розрізняють вищу та нижчу теплоту згорання палива. На практиці користуються нижчою теплотою згорання палива, яка виділяється при повному окисленні всіх горючих складових палива, без урахування теплоти пароутворення та виносу із золою. В таблиці 1.1 приведено паливні характеристики деяких видів біомаси [6].

ТАБЛИЦЯ 1 – ПАЛИВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІОМАСИ [6]

Показники	Міскантус	Верба	Тополя	Солома	Деревна тріска
Вологість при збиранні, %	15-23	40 -53	50-55	8-15	35-55
Насипна щільність, кг/м ³	200-220	220-300	220-300	100-180	240-350
Нижча теплота згорання, $Q_{pн}$, МДж/кг	14-10	10-8	10-8	15-13,5	12-8
S	0,28	0,03 - 0,34	0,03 - 0,2	0,05-0,2	0,05
Зольність, %	2,3-3,7	1,5-2	0,5-1,9	2-8	0,5-1,5
Температура плавлення золи, °С	1250-1385	>1500	1160-1500	850-1050	1000-1400

Підвищений рівень вмісту сірки може спостерігатися у відходах та залишках аграрного виробництва (солома, стебла, лушпиння тощо) і може складати 0,1...0,5%, а тому при спалюванні такої сировини особлива увага приділяється емісії в димових газах та процесам корозії. Вміст азоту та сірки у деревині є низькими, що при заміщенні вугілля знижує викиди оксидів сірки та азоту в атмосферу.

Вміст у золі солей кальцію та магнію приводить до зростання температури розм'якшення золи, на відміну від натрію та калію в поєднанні з кремнієм. Зола соломи, що містить низькі концентрації Са та високі концентрації К, починає плавитися значно раніше, ніж зола деревних палив, що потенційно створює обмеження для використання соломи в котлах, призначених для спалювання деревного палива. Негорючі елементи, що входять до складу палива: Si, Ca, Mg, K, Na та P, утворюють зольну

частину палива. К, Р та Mg, які є поживними речовинами, відіграють важливу роль у використанні біомаси та золи в якості біологічних добрив.

Ефективним шляхом скорочення споживання традиційних видів палива є застосування вуглецевих матеріалів. Вуглецеві матеріали можна отримувати з різних видів біомаси. Важливо використовувати для виробництва вуглецевих матеріалів

саме відходи біомаси, які зараз не використовуються. Такими відходами можуть бути опале листя, гіляки, обрізки дерев, відходи сільського господарства. Базою для розвитку технологій виробництва вуглецевих матеріалів з біомаси є наявність сировинної бази. Оцінка енергетичного потенціалу біомаси в Україні відповідно до даних, наведених в роботах [7-11], наведена в табл. 1.2.

Таблиця 2 Енергетичний потенціал біомаси (млн. т у.п.)

Вид біомаси	Теоретичний потенціал, млн. т	Частка, доступна для енергетики, %	Економічний потенціал, млн. т у.п.
Солома зернових культур	35,14	30	5,22
Солома ріпаку	3,1	40	0,62
Побічна продукція виробництва кукурудзи на зерно (стебла, стрижні)	30,3	40	3,31
Побічна продукція виробництва соняшника (стебла, корзинки)	21,2	40	1,74
Вторинні відходи с/г (лушпиння, жом)	6,6	47	0,53
Деревна біомаса (дрова, порубкові залишки, відходи деревообробки)	6,4	97	2,19
Деревна біомаса (сухостій, деревина з лісо-смуг, обрізки)	11,0	58	2,57
Біодизель (з ріпаку)	-	-	0,27
Біоетанол (з кукурудзи і цукрового буряку)	-	-	0,77
Біогаз з відходів та побічної продукції АПК	1,6 млрд. м ³ CH ₄	50	0,97
Біогаз з полігонів ТПВ	0,6 млрд. м ³ CH ₄	34	0,26
Біогаз зі стічних вод (промислових та комунальних)	1,0 млрд. м ³ CH ₄	23	0,27
Енергетичні культури:			
верба, тополя, міскантус	11,5	90	6,28
кукурудза (на біогаз)	3,3 млрд. м ³ CH ₄	90	3,68
Торф	-	-	0,40
ВСЬОГО	-	-	29,08

Енергетичні характеристики і склад біомаси деревних відходів.

Органічна частина деревини та інших рослинних утворень полягає в основному з вуглеводів і в меншій мірі з білків, жирів, восків і смол, що входять до складу рослинних клітин або заповнюють міжклітинний простір рослинної тканини. Основними компонентами вуглеводів є целюлоза (C₆H₁₀O₅)_x, з якої побудовані стінки клітин, геміцелюлоза, що представляє собою частину целюлози, що гідролізується, і лігнін - особлива речовина, що заповнює міжклітинні проміжки (C₉H₂₄O₁₀). Вміст целюлози в органічній частині багатоклітинних рослин досягає 60%, вміст лігніну 20 ... 30% (в залежності від породи і віку деревини). Рослинна тканина просочена водою, в якій розчинені різні мінеральні солі, що утворюють при спалюванні деревини золу. Вміст солей в деревині зазвичай 1%. У табл.1 наведено склад і деякі характеристи-

ки деревної і рослинної біомаси в порівнянні з торфом.

Структура сухої маси деревини являє собою сукупність осередків, стінки яких утворюються в основному з клітковини, що складається з целюлози (C₆H₁₀O₅)_x, геміцелюлози і особливої речовини-лігніну, що є складною сполукою вуглецю, водню і кисню. До складу деревини, крім того, входять в невеликій кількості смоли, жири, віск, дубильні речовини і мінеральні домішки. На склад мінеральних домішок впливає також технологія отримання деревних відходів.

Сама природа деревини мало впливає на склад її органічної частини. Склад органічної маси деревини різних порід може характеризуватися такими усередненими даними: C^o = 50%; H^o = 6%; O^o = 43%, N^o = 0,43%; S^o = 0%; зольність сухої маси такої деревини A^d = 1...2%; вміст вологи у зростаючого дерева W = 45...65%, а при зберіганні на

повітрі деревини протягом 1,5... років її вологість знижується до 18...20%.

Так як склад органічної маси деревини досить стабільний для різних порід (а величина зольності мала), на теплоту згоряння її істотно впливає вміст вологи. При досить стабільній органічній частині її теплота згоряння складає 18,4 МДж/кг. В цілому, для деревної біомаси показові такі енергетичні характеристики, що роблять істотний вплив на її поведінку в технологічному циклі при виробництві теплової та електричної енергії: склад органічної маси досить стабільний і становить на суху масу: вміст вуглецю $C^d = 45 \dots 53\%$, водню $H^d = 5 \dots 6\%$, кисню $O^d = 37 \dots 45\%$, азоту $N^d = 0,3 \dots 1,2\%$; теплота згоряння залежить головним чином від вологості та коливається в межах 7 ... 15 МДж/кг. При середньому складі на горючу масу: $C^{daf} = 50\%$; $H^{daf} = 6\%$; $O^{daf} = 43\%$; $N^{daf} = 1\%$ і при вологості $W^f = 42\%$ величина теплоти згоряння 2441 Ккал/кг.

Усереднені характеристики основних видів біомаси наведені в табл. 3, 4 [12-19].

Такі характеристики, як вологість, зольність, насипна і дійсна щільності в залежності від виду біомаси змінюються в широких межах (вологість - 5...60%, зольність - 0,4...16% і т.д.). При цьому отримання високих показників ефективності використання біомаси як палива вимагає попередньої його підготовки (сушіння, подрібнення, пресування і т. п.). В іншому випадку, як показує практика, зміна характеристик палива може привести до зниження ККД агрегатів, так, наприклад, збільшення вологості до 53% призводить до зниження ККД на 35% [20-22]. Вирішення цієї проблеми можливе за рахунок використання пелет з різних видів біомаси, що дозволяє автоматизувати процеси подачі і спалювання біопалива і забезпечити необхідні показники його якості.

Таблиця 3 Енергетичний потенціал біомаси

№	Паливо	Склад органічної маси,%				W^f	A^f	V^d	Q_i^f , кДж/кг
		C^o	H^o	O^o+N^o	N^d				
1	Деревна біомаса:				0,3-0,5				
1.1	Сосна	50,2	6,0	43,8		57,4	1,4	76-90	7120
1.2	Береза	49,3	6,1	44,6		50,4	2,1	Т.с.	8140
1.3	Вільха	49,0	6,3	44,8		51,0	1,4	Т.с.	7780
1.4	Осика	48,8	6,1	45,1		44,0	1,1	Т.с.	9150
2	Рослинна біомаса:				0,6-1,5				
2.1	Солома	44,9	5,4	49,7		8	5,0	78-86	13120
2.2	Лузга соняшника	51,7	6,3	42,0		15	2,0	Т.с.	15500
2.3	Очерет	-	-	-	1,2	16	7,4	Т.с.	14400
3	Торф				2,5			70	
3.1	Кусковий	57,86	6,0	35,8	2,3	40,0	6,6	70	10170
3.2	Фрезерний	57,75	6,1	35,9	2,1	50,0	5,5	70	8500

Обґрунтування раціональних умов попередньої підготовки і параметрів теплової обробки сумішей техногенних відходів на основі оксидів кальцію, заліза і вуглецю з урахуванням їх взаємодії

При розробці способів підготовки та теплової обробки вихідних шихт на основі дисперсних відходів їх основні параметри в значній мірі визначаються компонентним складом шихти. При цьому необхідно враховувати можливість взаємного реагування компонентів, яке не повинно призводити до зміни властивостей і призначення готового продукту. Тому фізико-хімічне обґрунтування умов попередньої підготовки вихідних сумішей техногенних відходів, до складу яких вводяться CaO -, FeO - і C- містячі матеріали, раціональних параметрів їх теплової обробки є важливою передумовою зниження витрат сировини та теплової енергії на процес

В умовах спільної теплової обробки сумішей такого складу формуються кінцеві споживчі властивості продукту. Якість і стабільність його фізико-хімічних властивостей, які визначають відповідність продукту його функціональному призначен-

ню, залежать від обґрунтованості умов попередньої підготовки вихідних шихт і параметрів їх теплової обробки, які можуть бути встановлені на основі термодинамічного прогнозу розвинення реакцій з участю CaO -, FeO - і C, що містять компоненти – відходи, з урахуванням реальних умов і факторів зовнішньої дії. Вихідні фізичні властивості вказаних компонентів (вологість, фракційний і компонентний склад) можуть бути різними, тому їх необхідно враховувати при обґрунтуванні умов попередньої підготовки та при встановленні раціональних параметрів теплової обробки вихідної суміші.

При тепловій обробці вихідної шихти кількісне співвідношення в ній матеріалів рослинного походження і ряду мінеральних матеріалів, яке забезпечує необхідні властивості нового продукту (модуль основності, теплопровідність, температурний інтервал плавлення, в'язкість, текучість і ін.), визначається технологічним призначенням продукту. Так, при виробництві теплоізоляційних (ТІС) і шлакоутворюючих (ШУС) сумішей вміст FeO за об'єктивними причинами технологічного характеру обмежувався 1...2% або повністю виключався.

Джерелом FeO були матеріали мінеральної основи сумішей, що використовуються для ізоляції та захисту металу у виливниці, стальковші, промковші і кристалізаторі [23]. При їх виробництві раціональний температурний інтервал сумісної обробки визначається тепловою потужністю печі, яка дозволяє нагрівати вихідну суміш до 1150...1250°C. При цьому забезпечується практична відсутність хімічної взаємодії між піролізним вуглецем і оксидами мінеральної основи матеріалів (CaO, SiO₂, Al₂O₃, MnO і ін.) з досягненням високої продуктивності теплового реактора по готовому продукту.

Сумісна утилізація, в плані повторного використання в основних металургійних процесах CaO-вмісних відходів газоочистки цехів випалу вапняку, відходів сталеплавильних цехів, що містять FeO, ускладнюється через їх дисперсний стан і нестабільність хімічного складу, високу вологість шлаків та вірогідністю їх взаємодії при температурах теплової обробки. У разі ж виробництва деяких матеріалів для рафінування сталі їх функціональне призначення забезпечується тільки при наявності в їх складі, поряд з CaO, SiO₂ і Al₂O₃ і С, необхідної кількості FeO, яка вводиться до складу вихідної суміші перед проведенням її теплової обробки. В цьому випадку, вибір раціонального температурного інтервалу теплової обробки таких сумішей повинен ґрунтуватися на врахуванні можливої взаємодії FeO з іншими компонентами вихідної суміші.

При використанні вихідної суміші на основі пілоподібного вапна з вихідною вологістю близько

1% і іншого, значно більш вологого гідролізного лігніну або сталеплавильного шламу (W =40...60%) при їх перемішуванні з іншими компонентами – відходами має місце реакція гідратації CaO, що протікає з виділенням теплоти. Основним фактором, який забезпечує часткову гідратацію вапна (до 50...55%) в процесі перемішування вихідної суміші є виконання умови $CaO/W_{\text{суміші}} \geq 0,32$. Вміст CaO в дослідному шлакоутворюючому матеріалі на рівні 40...45% забезпечує підвищення температури вихідної суміші компонентів – відходів перед подачею в піч до 35...45°C. Додатковою і необхідною умовою забезпечення сипучості суміші при її дозуванні і транспортуванні, є забезпечення вологості вихідної суміші на рівні 10...12%.

Термодинамічний прогноз розвитку реакцій в умовах попередньої підготовки вихідної суміші компонентів та під час її термічної обробки (табл. 4) показує, що присутність води призведе до активації та розвитку реакції гідратації CaO в її об'ємі, що протікає з виділенням тепла, під час перемішування компонентів початкової шихти. Залежно від вмісту води в початковій шихті цю реакцію можна довести до її завершення або зупинити на певному етапі свого розвитку. При здійсненні змішування початкової шихти при 20°C ця реакція, згідно з розрахунками, може вивільнити 109,213 КДж теплової енергії. Величина змінення енергії Гіббса для даної реакції при температурі 20°C становить - 67.078 КДж. Виробництво теплоти цієї реакції на 1 г CaO становить близько 2 кДж.

Таблиця 4. Значення термодинамічних параметрів реакцій гідратації, зневоднення порошкового вапна та відновлення оксиду заліза вуглецем при заданих температурах

T, °C	CaO + H2O = Ca(OH) ₂				
	ΔH, kJ	ΔS, J/K	ΔG, kJ	K	LogK
0	-109.436	-144.518	-69.961	2.397·10 ¹³	13.380
10	-109.327	-144.127	-68.517	4.374·10 ¹²	12.641
20	-109.213	-143.731	-67.078	8.979·10 ¹¹	11.953
30	-109.095	-143.334	-65.643	2.049·10 ¹¹	11.312
T, °C	Ca(OH) ₂ = CaO + H2O				
600	98.031	124.113	-10.339	4.155	0.619
700	95.307	121.162	-22.602	1.634·10 ¹	1.213
800	61.877	88.517	-33.116	4.093·10 ¹	1.612
900	56.021	83.300	-41.702	7.193·10 ¹	1.857
1000	50.326	78.640	-49.794	1.104·10 ²	2.043
1100	44.789	74.453	-57.445	1.533·10 ²	2.185
1200	39.406	70.668	-64.698	1.969·10 ²	2.294
1300	34.170	67.229	-71.590	2.384·10 ²	2.377
T, °C	FeO + C = Fe + CO(g)				
700	152.425	153.629	2.921	6.969·10 ⁻¹	-0.157
800	153.001	154.195	-12.474	4.048	0.607
900	152.549	153.797	-27.877	1.743·10 ¹	1.241
1000	152.091	153.451	-43.275	5.965·10 ¹	1.776
1100	150.523	152.265	-58.560	1.690·10 ²	2.228
1200	148.963	151.169	-73.731	4.117·10 ²	2.615
1300	147, 426	150,159	-88,797	8.883·10 ²	2,949

Аналіз ендотермічної реакції розпаду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1), яку в умовах теплової обробки суміші необхідно довести до більш повного завершення і ендотермічної реакції відновлення FeO вуглецем (2), розвиток якої необхідно виключити або звести до можливого мінімуму в температурному інтервалі 500...1300°C свідчить про те, що реакція (1) активується при $\sim 500^\circ\text{C}$ і з подальшим підвищенням температури інтенсифікується, а реакція (2) – при $\sim 720^\circ\text{C}$, яка з подальшим підвищенням температури також прискорюється (рис.4.6). При 1100°C розрахункові значення змінення енергії Гіббса близькі і становлять, відповідно, в кДж: (-57, 445) та (-58,560).

З урахуванням дослідних даних про реальні умови теплової обробки вихідних сумішей на основі компонентів – відходів, що містять CaO , FeO та C , загальна тривалість обробки яких в похилій обертовій печі складає 25...30 хв. та співвідношення довжини характерних зон печі (зона сушки, піролізу, стабілізації властивостей продукту) можна стверджувати, що в зоні печі з температурою вище 1000°C, вихідна суміш, що нагрівається, буде знаходитися не більше $5 \div 7$ хв. Приведені данні свідчать про можливість успішної реалізації процесу теплової обробки сумішей даного складу в умовах похилої обертової печі з отриманням прогнозованого складу шлакоутворюючих сумішей металургійного призначення.

Експериментальними даними встановлено, що в результаті теплової обробки протягом 25 хвилин суміші на основі дисперсного вапна (0...1мм), сталеплавильного шламу з вологістю 42,5% та сухого гідролізного лігніну та шлаку алюмінотермії феромарганцю, отримано шлакоутворюючу суміш, вміст заліза в якій склав 0,84%. Досягнута ступінь дегідратації вапна склала 98,7%. Втрати вуглецю за рахунок його окислення киснем робочої атмосфери незначні – 4,3%

Таким чином, для умов теплової обробки вихідної суміші, до складу якої вводяться CaO , FeO - і вуглецевмісні матеріали з урахуванням можливих фізико-хімічних перетворень з їх участю, найбільш раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 1000...1150°C. Підвищення температури понад 1150°C приведе до часткового відновлення оксидів заліза, що змінить властивості і функціональне призначення продукту. Пониження темпе-

ратури нижче 1100°C є недостатнім для повного переходу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaO під час теплової сумісної обробки вихідних сумішей. Термодинамічними розрахунками показано, що розвиток цієї реакції в зоні піролізу біомаси (при температурі вище 200°C) з виділенням водяної пари призведе до збільшення в складі пірогазу вмісту CH_4 , що є позитивним фактором покращення теплового балансу процесу теплової обробки.

Експериментально встановлена доцільність використання в якості CaO - вмісного компонента відсівів вапняку, що утворюються при його підготовці до випалу. Показано, що ступінь випалу частинок вапняку фракції 1-3 мм в інтервалі температур від 1000 до 1150°C за 3-4 хвилини витримки досягає приблизно 92-96%, що забезпечує високу якість вапна. Іншою перевагою використання CaCO_3 є виключення на стадії попередньої підготовки вихідних сумішей гідратації вапна. В свою чергу для отримання високого ступеню обпалу вапна в умовах похилої обертової печі необхідне виконання умови $T \geq 1150^\circ\text{C}$.

Аналіз експериментальних даних свідчить також, що теплова обробка досліджених сумішей при максимально можливій температурі, близькій до 1150°C дозволяє одержати шлакоутворюючий матеріал з утворенням в ньому феритів кальцію. Це дозволить провести шлакоутворення в плавильному агрегаті по найбільш швидкому феритному шляху, що є однією з головних умов досягнення більш повної завершеності реакцій рафінування металу від шкідливих домішок.

Дослідження кінетичних особливостей відновлення дослідного залізородного концентрату різними відновниками

Відходи збагачення залізних руд утворюються при мокрій магнітній і сухій сепарації попередньо подрібнених гірських порід. Магнітна частина надходить на агломерацію, а мінеральна частина («хвости» збагачення) надходять у відвали. Досліджували кінетику відновлення нового матеріалу, отриманого при повторному збагаченні «хвостів» первинного основного збагачення залізних руд з використанням традиційних відновників і піролізованих відходів рослинного походження.

Вихідні дані про хімічний склад досліджуваних матеріалів наведені в табл. 5

Таблиця 5 - Хімічний склад досліджуваних матеріалів:

Матеріал	$\text{Fe}_{\text{общ.}}$, %	FeO , %	SiO_2 , %	CaO , %	MgO , %	Al_2O_3 , %	S, %	P, %
Концентрат	67,6	3,01	2,0	2,2	4,3	1,35	0,13/0,18	0,014/0,06
Кар'єр	14,53	2,73	1,72	1,8	3,8	1,19	0,023/0,039	0,076/0,1
Хвости	12,35	2,53	1,46	0,46	0,6	0,12	0,038/0,064	- /0,02

Гранулометричний складу аналізованих матеріалів представлений переважно фракцією 0,075 мм: в концентраті - 97,4%; «Хвости» - 62,5%; з кар'єру - 62,5%. Вміст магнітної фракції в дослідному концентраті близько 25%. Його насипна вага 2,01

г/см³. Вологість концентрату 2,9%; матеріалу з кар'єру 11,45%; «Хвостів» 17,9%.

Відповідно до сучасних уявлень вуглецевотермічного відновлення сумарний процес прямого відновлення оксидів заліза складається з реакцій

взаємодії CO_2 з твердим вуглецем з утворенням монооксиду вуглецю і непрямого відновлення оксидів заліза CO , що утворився. Відновлення гематиту Fe_2O_3 можливо навіть при незначній концентрації CO в газовій фазі.

Дослідження кінетики газового і вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза здійснювали на термогравіметричній установці з безперервним контролем зміни маси наважки і періодичним контролем складу газів, що відходять. Температурний інтервал дослідження становив $900\text{...}1100^\circ\text{C}$. В якості відновника використовували газоподібний відновник - оксид вуглецю і тверді вуглецеві матеріали - дрібнодисперсні графіт, деревне і газове вугілля, нафтококк і дослідний матеріал рослинного походження, що пройшов теплову обробку.

Виходячи з стехіометрії реакції взаємодії Fe_2O_3 з вуглецем і, з огляду на вміст вуглецю в матеріалі-відновнику, готували шихту шляхом ретельного перемішування оксиду і відповідного відновника. Частину шихти піддавали брикетуванню за допомогою ручного преса під тиском 225 МПа . В якості зв'язки в шихту додавалася сульфїтспиртову барду (ССБ). Регулювання температури в печі здійснювалася за допомогою системи високоточного регулятора температури, що включає ДРТ і термопару ПП-1. В ході експериментів при необхідності здійснювалося продування реакційного простору інертним газом, окислювальним (повітря) і відновним (H_2) газами. Реєстрація зміни маси наважки досліджуваного матеріалу здійснювалося автоматично за допомогою механоелектричного перетворювача Е2-Д1 із записом на діаграмній стрічці самописного потенціометра КСП - 4.

Після досягнення заданої температури в реакційну зону поміщали попередньо зважену досліджувану шихту в вогнетривкому тиглі і герметизували реактор, здійснювали процес відновлення дослідного зразка. Оскільки зміна маси наважки вихідної шихти відбувається за рахунок видалення в газову фазу як кисню оксиду, так і твердого вуглецю відновника, а співвідношення вкладів реакцій непрямого відновлення та газифікації вуглецю залежить від умов експерименту, для отримання кінетичних кривих відновлення оксидів заліза різними відновниками здійснювали періодичний конт-

роль газів, що відходять, на CO і CO_2 на хроматографі «Газохром - 3101».

Максимальні ступені відновлення оксидної частини концентрату при однакових умовах проведення експериментів (T і P) отримані при використанні в якості відновника дослідного вуглецьмістячого матеріалу рослинного походження і деревного вугілля. Також за проміжними ступенями відновлення дослідних зразків концентрату для відповідних температур експерименту розраховані час процесу, необхідне для отримання заданого співвідношення оксидів до відновленого заліза.

На малюнку 1 представлені залежності ступеня відновлення дослідного концентрату при його відновленні деревним і газовим вугіллям, піролізованим лігніном і нафтококсом при 900°C .

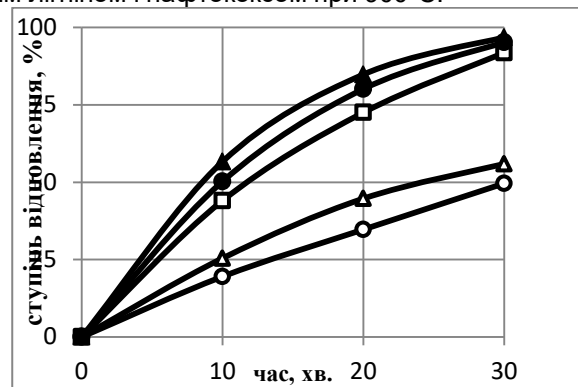


Рис. 1 Відновлення порошкоподібного дослідного концентрату при 900°C : ● - піролігнін; ▲ - деревне вугілля; ○ - нафтококк; Δ - газове вугілля; □ - піролізований гранульований вуглецьмісний відхід рослинного походження.

З представлених на малюнку залежностей випливає, що активність піролігніна, як відновника, порівняна з активністю деревного вугілля і набагато перевищує відновлювальні здатності нафтококосу і газового вугілля. Підвищення температури до 1000°C , залишаючи незмінним співвідношення між активностями використовуваних відновників, значно інтенсифікує процес відновлення у всіх досліджуваних випадках. Результати дослідження відновлення дослідного концентрату при 1000°C представлені на мал. 2.

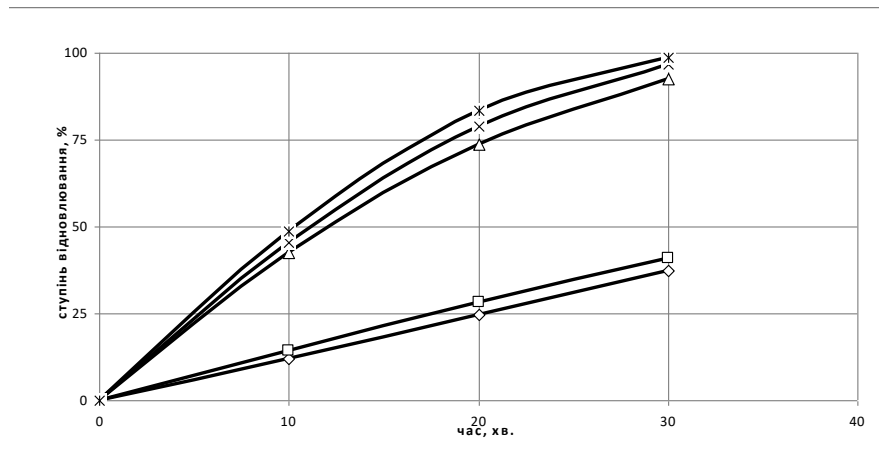


Рис. 2 Відновлення порошкоподібного дослідного концентрату різними відновниками при 1000°C: * - піролігнін; Δ - деревне вугілля; ◇ - нафтококс; ▧ - газове вугілля; x - піролізований гранулюваний вуглецевмісний відхід рослинного походження.

Ступінь відновлення концентрату піролігніном і деревним вугіллям при 1000°C досягає значення ~ 90% за час порядку 15 хвилин, а при 900°C подібна ступінь відновлення досягається лише за ~ 50. Крім того, при температурі 1000°C піролігнін відновлює концентрат більш ефективно, ніж деревне вугілля.

На рис. 3 представлені залежності ступеня відновлення дослідного брикетованого концентрату різними відновниками при температурі 900°C. Відновлювальні властивості вуглецевих матеріалів зменшуються в наступному порядку: піролігнін, піролізований гранулюваний вуглецевмісний відхід рослинного походження, деревне вугілля, нафтококс.

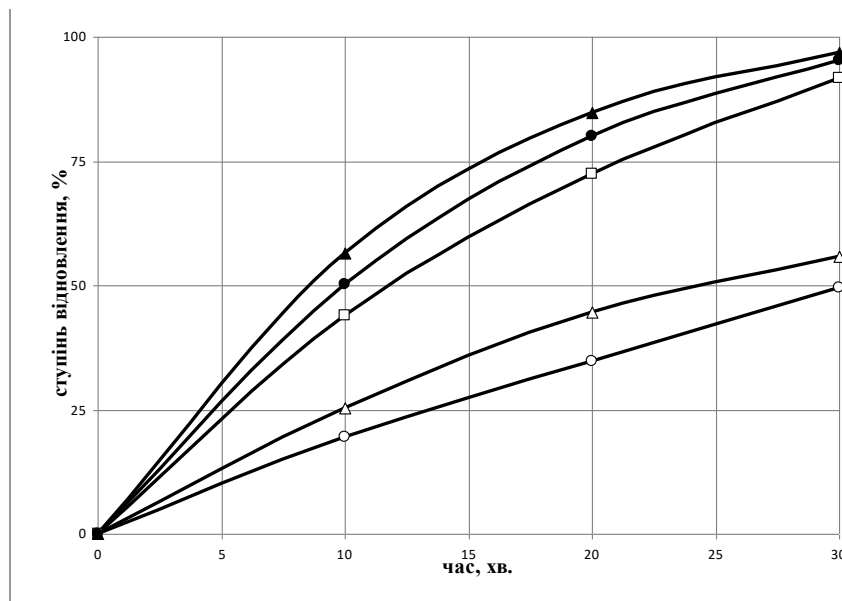


Рис. 3 Відновлення брикетів дослідного концентрату різними відновниками при 900°C: ▲ - піролігнін; ▧ - деревне вугілля; ○ - нафтококс; Δ - газове вугілля; ● - піролізований гранулюваний вуглецевмісний відхід рослинного походження.

Підвищення температури відновлення до 1000°C, як і в разі порошкоподібної шихти значно інтенсифікує відновлення у всіх випадках. Залежності відновлення брикетів дослідного концентрату

різними вуглецевмісними відновниками при 1000°C приведені на рис. 4.

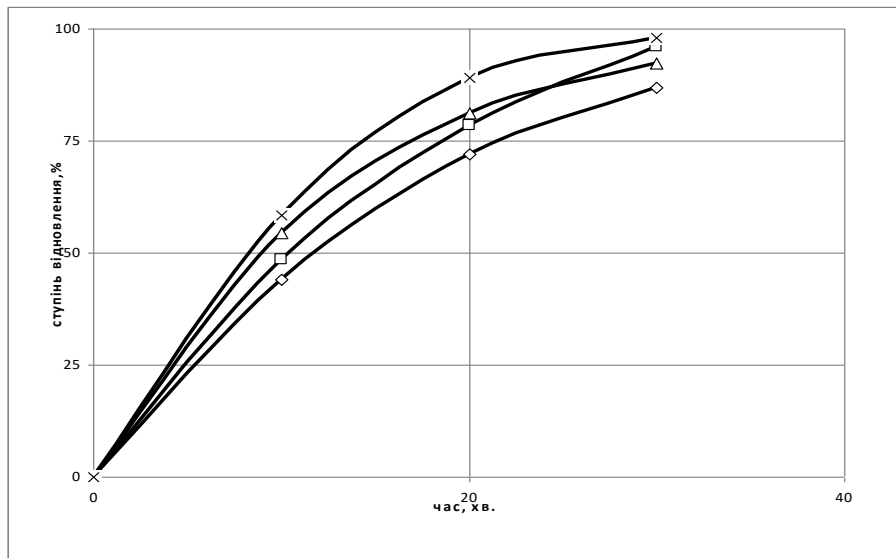


Рис. 4. Відновлення брикетів дослідного концентрату різними вуглецевмісними відновниками при 1000°C: x - піролігнін; Δ - деревне вугілля; ◇ - нафтокок; † - газове вугілля

Аналіз наведених на рис. 1-4 залежностей свідчить про доцільність використання в якості відновника піровуглецю і піролізованого матеріалу на основі відходів рослинного походження. Брикетування дослідних матеріалів-відновників інтенсифікує процеси відновлення, однак, при цьому спостерігається зменшення різниці між швидкостями дослідних і традиційних твердих відновників.

Для порівняння з кінетикою відновлення твердими відновниками проведені дослідження відновлення порошкоподібних магнетитового і дослідного концентратів воднем при 900°C. На рис. 5 представлені результати відновлення порошкоподібних магнетитового і дослідного концентратів воднем при 900 С.

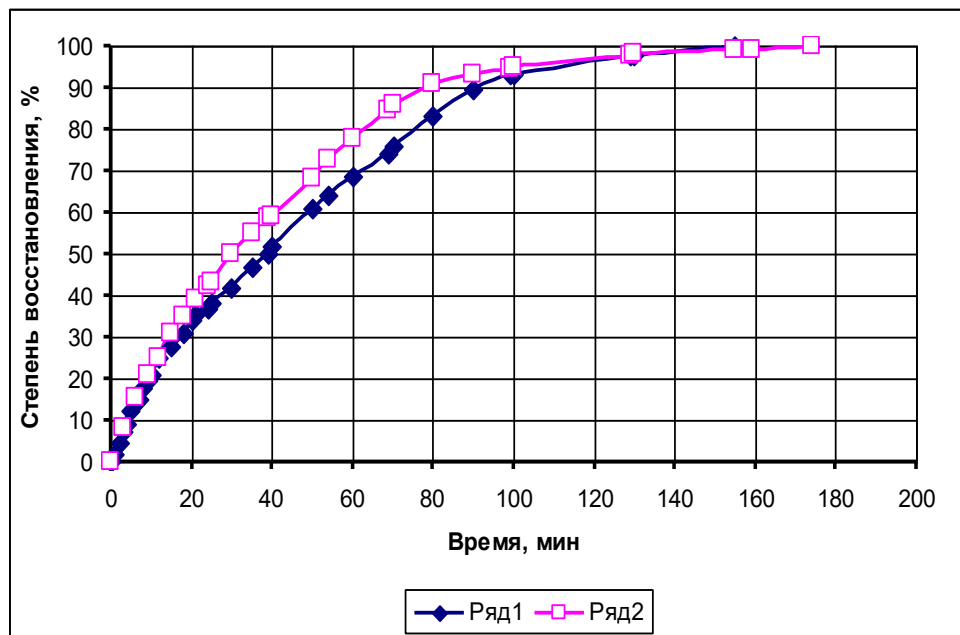


Рис. 5. Кінетика відновлення проб магнетитового (ряд 2) і дослідного (ряд 1) концентратів воднем при 900°C.

Порівняння відновлювальності дослідного гематитового і магнетитового концентратів показало, що загальний час повного відновлення приблизно однаковий, незважаючи на те, що вміст кисню в магнетитових концентратах нижчий. Ця відмінна риса досліджуваного концентрату, який є продук-

том дозбагачення «хвостів», отриманих під час проведення основного (первинного) збагачення методом мокрої магнітної сепарації, приваблива з точки зору зниження витрати твердого вуглецевого або газового відновника на 4-5%.

Експериментальні дослідження, проведені на дослідній агломераційній установці свідчать про приблизно рівноцінний вплив на основні показники процесу використання в якості залізорудної складової аглошихти як магнетитового, так і гематитового концентрату. Невеликий ефект, що виявляється в зниженні палива (коксика) на 2,5% при використанні дослідного гематитового концентрату, ймовірно досягнуто за рахунок термодинамічних особливостей відновлення дослідного концентрату в шарі матеріалу, що спікається. В цілому при використанні досліджуваних концентратів отриманий кондиційний агломерат, придатний до використання в доменній плавці.

Аналіз отриманих результатів дослідження відновлювальності дослідного концентрату дозволяє зробити наступні висновки:

- процеси вуглеводотермічного відновлення концентрату лімітується реакцією газифікації вуглецю. В іншому випадку заміна відновника не приводила б до настільки видимого прискорення процесу;
- при температурах дослідження реакційна здатність піролізованих вуглецевмісних відходів рослинного походження порівнянна з деревним вугіллям при значно меншій вартості матеріалів. Так, вартість гранульованого вуглецевмісного матеріалу рослинного походження по Дніпропетровській області становить близько 500 гр/т, вартість лігніну гідролізованого з відвалів - від 50 гр/т;
- використання брикетованих шихт, що складаються з досліджуваного концентрату і твердого відновника, прискорює процес взаємодії вуглецю з

оксидами заліза в середньому на 5 -10% при ступенях відновлення до 90%. При більш високих ступенях відновлення швидкості відновлення вирівнюються. До такого ж ефекту призводить і збільшення температури процесу;

- ступені відновлення магнетитового і дослідного гематитового концентратів при однакових умовах експерименту практично не відрізняються кількісно, тобто характер кінетичних залежностей та їх кількісні характеристики близькі;

- з огляду на фізико-хімічні властивості досліджуваного концентрату і особливості його відновлення твердими вуглецевими матеріалами, представляється доцільним його використання в початковому стані в якості залізвмісного компонента (з заміною до 50 - 60% оксидної частини агломерату) агломераційної шихти або після попередньої спільної грануляції з добавками палива і вапна;

- отриманий дослідний матеріал з високим ступенем відновлення може бути ефективно використаний у вигляді брикетованого металізованого напівпродукту в якості замітника частини брухту (до 30%) в сталеплавильних агрегатах для охолодження плавки;

- деякі труднощі при визначенні найбільш ефективних напрямків використання дослідного концентрату можуть виникнути в зв'язку з підвищеним вмістом в ньому сірки (0,13 - 0,18%). В якості технологічного заходу, що знижує вміст сірки, можна запропонувати проведення додаткової операції - окисного випалу дослідного концентрату.

Список використаних джерел

1. <https://energo.delo.ua/energo-for-companies/bioraznoobrazie-kak-energetikam-v-ukraine-zarabotat-na-opilkah-334447/>
2. Гелетука Г.Г. Обзор технологий газификации биомассы / Г.Г. Гелетука, Т.А.Железная. – Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. - №2. – С. 21-29.
3. Притула В.В. О рациональном использовании возобновляемых тепловых источников низкого потенциала при выработке электроэнергии и тепла / В.В. Притула // Энергетика та електрифікація. - 2008. - № 9. - С. 17-21
4. Закон України "Про альтернативні види палива", Ст.1 <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1391-14>
5. Праховник А.В. Малая энергетика: распределенная генерация в системах энергоснабжения. 2011. 464 с. ISBN 978-966-8847-61-5. – К. «Освіта України», 2007. – 464 с., ил.
6. Підготовка та впровадження проектів заміщення природного газу біомасою при виробництві теплової енергії в Україні. Практичний посібник/За ред. Г. Гелетуки. – К.: «Поліграф плюс», 2016. – 104 с. ISBN 978-966-8977-67-1. <https://uabio.org/img/posibnyk-onovlenyi-2016.pdf>
7. Гелетука Г.Г., Железная Т.А., Олейник Е.Н. Перспективы производства тепловой энергии из биомассы в Украине // Промышленная теплотехника. – 2013, Т. 35, № 5. – С. 48-57.
8. Футуренко Л.Б. Використання деревної біомаси як альтернативного джерела енергії [Електронний ресурс] / Л.Б. Футуренко. Режим доступу: <http://esco-ecosys.narod.ru/>
9. Олейник Е. Европейский опыт использования древесины для теплоснабжения / Е. Олейник // Коммунальное хозяйство. - 2008. - №2(10). - С. 30-33.
10. Железна Т. Лушпиння соняшнику для теплових потреб / Т. Железна, О. Морозова // Біопаливо. - 2007. - № 4. - С. 24-25.
11. Отримання деревної біомаси з енергетичною метою у Польщі та Україні. А. Zapalowska, U. Bashutska. Наукові праці Лісівничої академії наук України, № 14. 2016. С.17-22. DOI: <https://doi.org/10.15421/411601>
12. Biopaliwa / P. Gradziuk (red.). – Lublin : Akademia Rolnicza, 2003. – 160 s.
13. Rapid analysis of composition and reactivity in cellulosic biomass feedstocks with near-infrared spectroscopy/ Courtney E Payne, Edward J Wolfrum. Payne and Wolfrum Biotechnology for Biofuels (2015) 8:43 DOI 10.1186/s13068-015-0222-2
14. Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics. Poulomi Sannigrahi, Arthur J. Ragauskas, Gerald A. Tuskan. Received October 9, 2009; revised version received December 1, 2009; accepted

- December 15, 2009. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com); DOI: 10.1002/bbb.206; Biofuels, Bioprod, Bioref. 4:209–226 (2010). Pp.209-225
15. Биомасса как источник энергии / Под ред. Соуфера С., Заборски О.; пер. с англ. А.П. Чочиа, под ред. Я.Б. Чертова. – М.: Мир, 1985. – 368 с., ил.
 16. Г.Гелетуха, Т. Железная. Мировой опыт использования сельского хозяйства для производства энергии. Экологическая. 2014. №3. С. 56-68.
 17. D. K. Lee, V. N. Owens, A. Boe and P. Jeranyama, "Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks," North Central Center, South Dakota State University, Brookings, 2007.
 18. Row Spacing Affects Biomass Yield and Composition of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) as a Lignocellulosic Feedstock for Bioenergy. Marisol T. Berti, Srinivas Reddy Kamireddy, Yun Ji. JOURNAL NAME: Journal of Sustainable Bioenergy Systems, Vol.3 No.1, March 27, 2013
 19. Biomass feedstock analyses. Wilen, C., Moilanen, A., & Kurkela, E. (1996). Biomass feedstock analyses. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Publications, No. 282. <https://cris.vtt.fi/en/publications/biomass-feedstock-analyses>
 20. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M.-P. Journal of analytical and applied pyrolysis 101 (2013), pp.177-184. Online Access: DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.012
 21. Кремнева Е.В. Исследование теплогенерирующего оборудования малой мощности работающего на биомассе / Е.В.Кремнева, М.К.Степаненко, Д.Н. Дубель // Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов национальной металлургической академии Украины. – Днепропетровск: Пороги. – 2004. – С. 35 – 40.
 22. Гелетуха Г.Г. Возобновляемые источники энергии в Украине: стимулы и барьеры / Г.Г. Гелетуха, Т.А. Железная, О.И. Дроздова // Промышленная теплотехника. – 2012, Т. 34, №5. – С. 58–63.
 23. Довгань И.В., Леонович А.О. Термохимические исследования препаратов лигнина.- Химия древесины, 1992,№4, с.91-96.

Referens

1. <https://energo.delo.ua/energo-for-companies/bioraznoobrazie-kak-energetikam-v-ukraine-zarabotat-na-opilkah-334447/>
2. Geletuha G.G. Obzor tehnologij gazifikacii biomassy / G.G. Geletuha, T.A.Zheleznyaya. – Ekotehnologii i resursoberezhenie. – 1998. - №2. – S. 21-29.
3. Pritula V.V. O racionalnom ispolzovanii vozobnovlyaemykh teplovykh istochnikov nizkogo po-tenciala pri vyrabotke elektroenergii i tepla / V.V. Pritula // Energetika ta elektrifikashya. - 2008. - № 9. - S. 17-21
4. Zakon Ukrayini "Pro alternativni vidi paliva", St.1 <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1391-14>
5. Prahovnik A.V. Malaya energetika: raspredelennaya generaciya v sistemah energosnabzheniya. 2011. 464 s. ISBN 978-966-8847-61-5. – K. «Osvita Ukrainy», 2007. – 464 s., il.
6. Pidgotovka ta vprovadzheniya proektiv zamishennya prirodnoho gazu biomasoyu pri virobnictvi teplovyi energiyi v Ukrayini. Praktichnij posibnik/Za red. G. Geletuhi. – K.: «Poligraf plyus», 2016. – 104 s. ISBN 978-966-8977-67-1. <https://uabio.org/img/posibnyk-onovleniy-2016.pdf>
7. Geletuha G.G., Zheleznyaya T.A., Olejnik E.N. Perspektivy proizvodstva teplovoj energii iz bio-massy v Ukraine // Promyshlennaya teplotehnika. – 2013, T. 35, № 5. – S. 48-57.
8. Futurenko L.B. Vikoristannya derevnoyi biomasi yak alternativnoho dzhherela energiyi [Elektronnij resurs] / L.B. Futurenko. Rezhim dostupu: <http://esco-ecosys.narod.ru/>
9. Olijnik E. Evropejskij opyt ispolzovaniya drevesiny dlya teplosnabzheniya / E. Olijnik // Kommunalnoe hozyajstvo. - 2008. - №2(10). - S. 30-33.
10. Zhelezna T. Lushpinnya sonyashniku dlya teplovykh potreb / T. Zhelezna, O. Morozova // Biopalivo. - 2007. - № 4. - S. 24-25.
11. Otrimannya derevnoyi biomasi z energetichnoyu metoyu u Polshi ta Ukrayini. A.Zapalowska, U. Bashutska. Naukovi praci Lisivnichoyi akademiyi nauk Ukrayini, № 14. 2016.S.17-22. DOI: <https://doi.org/10.15421/411601>
12. Biopaliwa / P. Gradziuk (red.). – Lublin : Akademia Rolnicza, 2003. – 160 s.
13. Rapid analysis of composition and reactivity in cellulosic biomass feedstocks with near-infrared spectroscopy/ Courtney E Payne, Edward J Wolfrum. Payne and Wolfrum Biotechnology for Biofuels (2015) 8:43 DOI 10.1186/s13068-015-0222-2
14. Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics. Poulomi Sannigrahi, Arthur J. Ragauskas, Gerald A. Tuskan. Received October 9, 2009; revised version received December 1, 2009; accepted December 15, 2009. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com); DOI: 10.1002/bbb.206; Biofuels, Bioprod, Bioref. 4:209–226 (2010). Pp.209-225
15. Биомасса как источник энергии / Под ред. Соуфера С., Заборски О.; пер. с англ. А.П. Чочиа, под ред. Я.Б. Чертова. – М.: Мир, 1985. – 368 с., ил.
16. Г.Гелетуха, Т. Железная. Мировой опыт использования сельского хозяйства для производства энергии. Экологическая. 2014. №3. С. 56-68.
17. D. K. Lee, V. N. Owens, A. Boe and P. Jeranyama, "Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks," North Central Center, South Dakota State University, Brookings, 2007.
18. Row Spacing Affects Biomass Yield and Composition of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) as a Lignocellulosic Feedstock for Bioenergy. Marisol T. Berti, Srinivas Reddy Kamireddy, Yun Ji. JOURNAL NAME: Journal of Sustainable Bioenergy Systems, Vol.3 No.1, March 27, 2013

19. Biomass feedstock analyses. Wilen, C., Moilanen, A., & Kurkela, E. (1996). Biomass feedstock analyses. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Publications, No. 282. <https://cris.vtt.fi/en/publications/biomass-feedstock-analyses>
20. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M.-P. Journal of analytical and applied pyrolysis 101 (2013), pp.177-184. Online Access: DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.012
21. Kremneva E.V. Issledovanie teplogeneriruyushogo oborudovaniya maloj moshnosti rabotayushego na biomasse / E.V.Kremneva, M.K.Stepanenko, D.N. Dubel // Metallurgicheskaya teplotehnika. Sbornik nauchnyh trudov nacionalnoj metallurgicheskoy akademii Ukrainy. – Dnepropetrovsk: Porogi. – 2004. – S. 35 – 40.
22. Geletuha G.G. Vozobnovlyaemye istochniki energii v Ukraine: stimuly i barery / G.G. Geletuha, T.A. Zheleznaya, O.I. Drozdova // Promyshlennaya teplotehnika. – 2012, T. 34, №5. – S. 58–63.
23. Dovgan I.V., Leonovich A.O. Termohimicheskie issledovaniya preparatov lignina. - Himiya drevesiny, 1992, №4, s.91-96.

Стаття поступила: 03.06.2019