

УДК 662.767.2

ВИКОРИСТАННЯ БІОПАЛИВА ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ФЕРОСПЛАВІВ¹

Л. О. Бредун

*Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”*

Приведені результати досліджень можливості використання біосировини та її енергетичні параметри.

Приведены результаты исследований возможности использования биосырья и его энергетические параметры.

It is given the results of researches of facilities using biomaterials and its energy parameters.

Вступ

В наш час, перспективними є дослідження та використання нового виду палива – біопалива. Це можуть бути відходи сільського господарства (солома зернових, лузга та стебла соняшнику), а також відходи деревини (великі та малі колоди, пні, пеньки, кора, зруби дерев).

Україна має великі ресурси твердих біовідходів, що утворюються в сільському та лісовому господарствах. Проведений аналіз утворення біовідходів показав, що їх використання в якості палива дозволить економити щорічно 7,73 млн. т кам'яного вугілля, що, в свою чергу, складає близько 10 % щорічного видобутку кам'яного вугілля в Україні. Розподіл економії за видами відходів наведено в таблиці 1 [1].

Таблиця 1 Потенціал України за ресурсами енергетичної біосировини

Енергетична біосировина	Потенціал заміни кам'яного вугілля, млн. т
Зернові (солома)	2,21
Кукурудза (стебло)	1,19
Соняшник (стебло, лузга)	2,31
Відходи деревини	2,02

Тому вирішення проблеми використання біовідходів є актуальною

¹ - роботу виконано під керівництвом доктора технічних наук, професора Богушевського В.С., Національний технічний університет України „КПІ”

задачею.

В Радянському Союзі з успіхом було проведено експериментальні роботи з використання відходів деревини при виробництві кремнію та феросиліцію [2]. Установлено зменшення спікаємості колошника, забезпечення його хорошої газопроникності, підвищення електричного опору шихти і зниження ймовірності забивання простору під склепінням при виплавці феросиліцію в закритих печах. Дерев'яні відходи успішно використовували на ЧЕМК при виплавці кристалічного кремнію. При витраті на 1 т кристалічного кремнію 0,49 м³ тирси (200 кг/т) було збільшено продуктивність печі на 1,7 %, знижено витрати електроенергії на 240 кВт·год/т, зменшено витрати деревного вугілля на 86 кг/т. Оптимальний розмір деревної тирси до 100 мм (верхня межа виключає загрозу забивання завантажувальних приладів).

Постановка задачі дослідження

На сьогоднішній день існує кілька способів використання твердих біовідходів у якості палива, і основними із них є пряме спалювання, газифікація та піроліз [3–5]. На жаль, в Україні всі вони мало використовуються. З іншого боку, Україна є одним зі світових лідерів феросплавної промисловості.

Шихта для отримання феросиліцію складається із кварциту, відновника та залізної стружки. Кварцити містять 95 % SiO₂, <0,02 % P₂O₅, також Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, за обмеженої кількості шлакоутворювальних речовин (глинозему Al₂O₃). Кварцит подрібнюють до шматків розміром 25 – 80 мм з наступним відмиванням від глини.

Для виплавки 45 і 75% феросиліцію в якості відновника використовують металургійний коксит із розміром шматків 10 – 25 мм.

Залізна стружка додається для отримання потрібної концентрації силіцію, оскільки залізо полегшує перебіг цього процесу. Залізна стружка повинна бути із нелегованих сталей і з невеликим вмістом побічних домішок, довжина витка <50 мм. Допускається використання відходів сталей з високим вмістом кремнію.

Дослідження проводились в напрямку заміни частини металургійного кокситу на біопаливо.

Відновлення кремнезему твердим вуглецем в умовах електропечі відбувається за реакцією:



Багато авторів визначають близькі температури початку відновлення кремнезему вуглецем. П.В. Гельд, О.А. Єсін вважають, що початок

відновлення помічається з температури 1600 °С (при $p = 0,1$ МПа). На думку С. Бруннера, при $p = 0,1$ МПа взаємодія кремнезему із вуглецем інтенсивно протікає при 1670 °С. У вакуумі температура початку відновлення знижується.

Константу рівноваги цієї реакції можна записати так:

$$K_p = \frac{a_{Si} \times p_{CO}^2}{(a_{SiO_2} \times a_C^2)} \quad (2)$$

При чистих вихідних матеріалах кремнезем, вуглець і силіцій перебувають у вільному стані, і їхні активності дорівнюють одиниці, а константа рівноваги $K_p = p_{CO}^2$, тобто перебіг реакції відновлення силіцію визначається парціальним тиском оксиду карбону. В промислових печах при виробництві феросиліцію тиск на колошнику практично дорівнює атмосферному. Звідси витікає, що чим вища потрібна концентрація кремнію в сплаві, тим більша повинна бути константа рівноваги при постійному значенні парціального тиску оксиду карбону, а відповідно і вища температура процесу.

Реакція (1) є типовою ендотермічною. Вона характеризується зменшенням енергії Гіббса з підвищенням температури та збільшенням константи рівноваги, тому може відбуватись лише за температури понад 1942 °С [6]. Наявність заліза значною мірою впливає на перебіг реакції відновлення кремнезему вуглецем. Залізо розчиняє силіцій, виводячи його із зони реакції, і поліпшує термодинамічні умови її перебігу. У сплавах, які містять понад 23,1% Si, карбід руйнується залізом, утворюючи феросиліцій. Наявність у системі заліза істотно знижує температуру відновлення кремнезему (табл. 2) [6].

Таблиця 2 Вплив вмісту силіцію на температуру відновлення кремнезему

Вміст силіцію у сплаві, мас.%	10	20	45	75	90	100
Температура початку відновлення кремнезему, °С	1225	1257	1400	1510	1530	1579

Методика проведення експериментів

Основні вимоги до відновників: висока реакційна здатність; низький вміст золи та летких речовин; механічна міцність при низькій та підвищеній температурі, високий електроопір.

Характеристики деяких видів палива, що використовуються та можуть бути використані при виробництві феросиліцію наведені в табл. 3 [1, 7, 8].

Процеси горіння лузги та тирси були вивчені за допомогою дериватографічного методу. Цей метод дозволяє на одній пробі вимірювати температуру, зміну маси (термогравіметрію) і проводити диференційний термічний аналіз (ДТА) досліджуваної речовини в залежності від температури і тривалості нагріву [9].

Таблиця 3 Характеристики деяких видів палива

Паливо	Вміст золи, мас. %	Вміст летких речовин, %	Вологість, %	Вміст вуглецю, %
Деревне вугілля	1,8 – 4,0	15,4 – 23,6	4,9 – 13,6	70,0 – 84,0
Металургійний кокс	9,5 – 10,5	1,5 – 3,5	до 4,0	84,4
Кам'яне вугілля	0,08	30 – 37	0,4 – 0,5	72 – 75
Коксит	10 – 16	1,5 – 3,5	8 – 15	84,4
Солома	4 – 10	66,0 – 70,5	10 – 20 6,5 – 9,4*	39 – 43**
Соняшникова лузга	3,2	76,4	9,3	12,0
Дерево	1 – 2	74,57	10 – 20	48 – 50**

* в процесі спалювання

**вміст у зневодненому і беззольному матеріалі

Нагрівання проводилося до температури 1000 °С, зі швидкістю 5 і 10 °С/хв., на повітрі та в атмосфері аргону. Маса наважок складала приблизно 100 – 110 мг.

Будь-які термічні процеси супроводжуються змінами тепла в системі. Перетворення можуть бути з поглинанням тепла (ендотермічні) або із його виділенням (екзотермічні). Такі теплові ефекти можуть бути виявлені та виміряні за допомогою ДТА.

Найбільш важлива частина приладів ДТА, зазвичай, складається з трьох термоелементів (термопар). Один із них вимірює температуру печі, два інших, увімкнених назустріч один одному, вимірюють різницю температур між піччю та досліджуваною речовиною. Досліджувану речовину розміщують в одному з тиглів приймача проби, а в іншому тиглі – інертну речовину, яка не зазнає перетворень при нагріві (в нашому випадку – випалений оксид алюмінію Al_2O_3). В кармани обох тиглів вводять термопари, які з'єднані за диференційною схемою. Блок-

утримувач проби та інертної речовини нагрівають за допомогою електричної печі, яка автоматично забезпечує задану швидкість нагрівання.

Дериватограф дозволяє вимірювати не температуру внутрішнього простору печі, а температуру самої проби. Таким чином з його допомогою може бути виміряна істинна температура термічних перетворень [9].

Вимірюється зміна температури проби термопарою через стінки біля впадини тигля. Ця впадина стикається із внутрішніми шарами проби. Стінки тигля із платини за рахунок великої теплопровідності поглинають тепло у відповідності із зміною температури проби. Повітряний простір, закритий стінками впадини тигля та фарфоровим стержнем держака термопари, завдяки його незначній теплоємності, поглинає температуру платинових стінок. Такий метод вимірювання сприяє вирівнюванню нерівності температур, що виникають всередині проби. В іншому випадку, якщо термопару помістити безпосередньо в пробу, буде вимірюватися лише температура матеріалу, що знаходиться біля термопари. І у випадку, коли термопара зсунеться з місця, або випробуваний матеріал буде не гомогенним, то дослідження не дасть потрібних результатів.

Результати досліджень.

При проведенні експериментів враховували, що проходження екзотермічних фізичних та хімічних перетворень суттєво відрізняється від процесу ендотермічних перетворень. Коли температура проби досягає даного перетворення, то воно відбувається із великою швидкістю. Теплота, що вивільнилася, служить для підвищення температури проби. Це сприяє прискоренню реакцій та одночасного вивільнення додаткової кількості тепла. Таким чином, температура проби до кінця реакції можливо трохи перевищить температуру печі. Таке підвищення температури пропорційне вмісту даного компонента в пробі та величині теплоти реакції. Крім цього, воно залежить від теплоємності, теплопровідності проби, величини площі теплопередачі тигля, різниці між температурами проби та печі. Але ніяк не залежить від дійсної температури перетворення. Тому, температура екзотермічного максимуму кривої, побудованої в залежності від температури проби, не характерна для цього перетворення.

Тому, можна сказати, що дослід проведений правильно, якщо на ряду з кривими ДТА та ТГ, записаними в залежності від часу, фіксується також крива Т, яка означає зміну температури проби, і дериватограма розцінюється відповідно температурної шкали, зробленої на основі кривої Т. При обробці треба враховувати, що у випадку ендотермічної реакції перетворення характеризується температурою максимуму кривих ДТА, а у випадку екзотермічних перетворень – температурою початку взаємодії.

Оцінюється крива ДТА для того, щоб визначити, в якому саме напрямку змінюється ентальпія з одного боку при хімічних реакціях, зв'язаних із зміною ваги (термічна дисоціація, окислення в т.д.), а з іншого – при фізичних перетвореннях (зміна агрегатного стану, перекристалізація, усадка і т.д.). Крім цього, можна встановити характеристичні температури цих перетворень. Крива ДТА таким чином використовується для якісної оцінки дериватограми. Тільки у деяких випадках потрібно визначити абсолютну величину зміни ентальпії по площі, що знаходиться під максимумом кривої, або визначити вміст окремих компонентів у будь-якому складному матеріалі (наприклад, мінералі) на основі величини площі під відповідним максимумом. Якісна оцінка ДТА виконується шляхом установа знаку зміни ентальпії та визначення характеристичних температур максимумів. Потім ці дані порівнюють із визначеними експериментально на моделі або знайденими у відповідній літературі. Слід зазначити, що по кривій ДТА із числа характеристичних температур можуть бути точно визначені тільки температури максимумів, а температури початку і кінця перетворення можна визначити лише з обмеженою точністю.

За допомогою кривої ТГ з високою точністю можна визначити зміну маси проби. ТГ використовується виключно для кількісної оцінки дериваторами. Конструкція дериватографа дозволяє визначити зміну ваги із точністю, прийнятою в аналітичній хімії [9]. У випадку, коли хімічні реакції в пробі протікають окремо при різних інтервалах температур, оцінка кривої ТГ не викликає труднощів. В іншому випадку, коли реакції на кривій ТГ перекриваються використовується крива ДТГ (диференціальна термогравіметрія), з якої відповідні точки проєктуються на криву ТГ.

Швидкість збільшення температури печі дериватографа може регулюватися в межах від 1 до 20 °С.

На практиці, швидкість нагріву вибирають в залежності від цілі випробування. З одного боку, пріоритетними є малі швидкості збільшення температури. У випробуваному матеріалі термічні перетворення відбуваються один за одним у невеликі проміжки часу або частково перекриваються. Якщо збільшити швидкість нагріву, тоді максимуми перетворень будуть ще більше перекриватися і таким чином, буде важко дати якісну та кількісну оцінку дериватограми. З іншого боку, важливим є відносно швидке проведення випробування. При випробуваннях в інтервалах температур від 20 до 1000 °С, найбільш часто використовують швидкість збільшення температури 5 або 10 °С за хвилину.

Випробування були проведені із швидкостями нагріву 5 °С/хв. (рис. 1, 2, 4, 5) та 10 °С/хв. (рис. 3). При більшій швидкості нагріву ми

спостерігаємо більш чіткі піки на кривій ДТА і таким чином можна більш точно визначити температуру ендотермічного перетворення.

Протікання термічного розпаду з'єднань, що дисоціюють на тверді та газоподібні компоненти, піддається значному впливу навколишньої атмосфери. Це пояснюється тим, що на час термічного розпаду при підвищенні температури все більше виділяється газоподібного продукту. Якщо виділення газу відбувається швидше, ніж видалення його із проби або дифузія повітря в зворотному напрямку, тоді всередині проби накопичується газоподібний продукт розпаду, який зменшує швидкість реакції. Таким чином, умови дослідження, що утруднюють видалення газу, або збільшують кількість вивільненого газу, чи збільшують швидкість вивільнення газу, сприяють утворенню великого парціального тиску всередині проби і у зв'язку з цим призводять до зміщення температур розкладу в бік більш високих температур.

Був проведений дослід в атмосфері аргону (рис. 2). Але ніяких ефектів в результаті не було виявлено. Це пов'язано з тим, що горіння не відбувається, а спостерігаємо процес розкладання речовини на компоненти та виділення летких речовин.

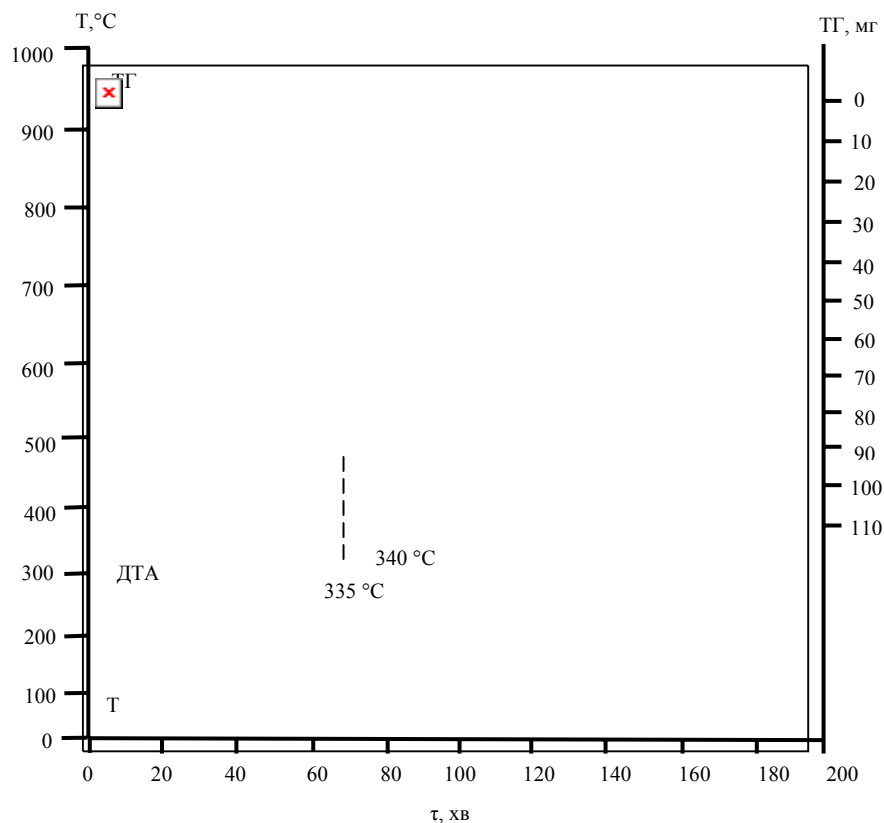


Рис. 1. Горіння на повітрі зі швидкістю $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$:

- - лузга
- - - - тирса

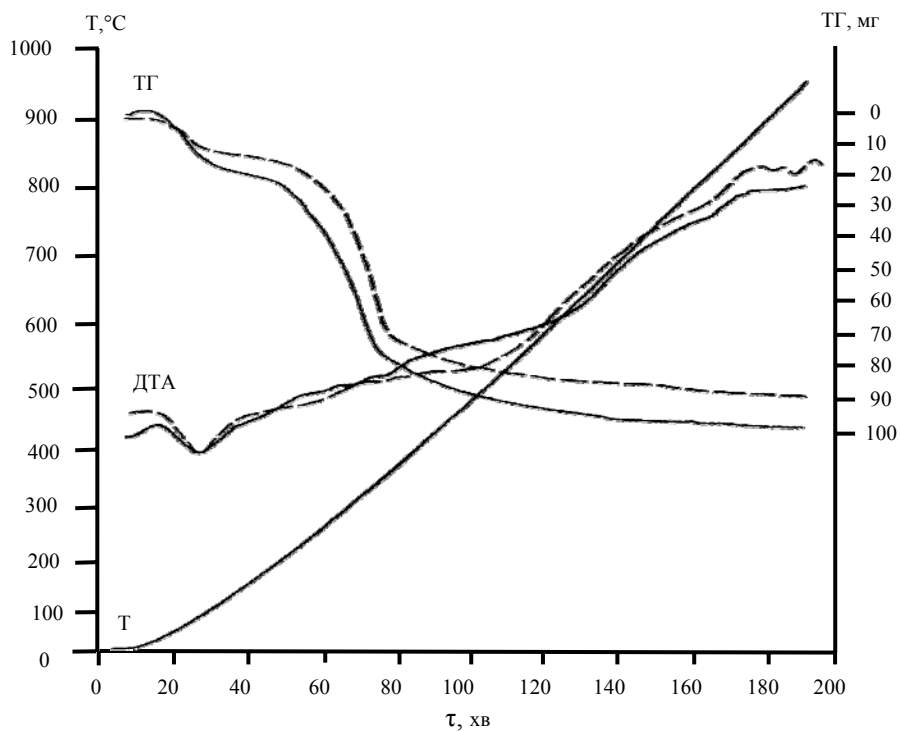


Рис. 2. Горіння в атмосфері аргону зі швидкістю $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$:

— - лузга

--- - тирса

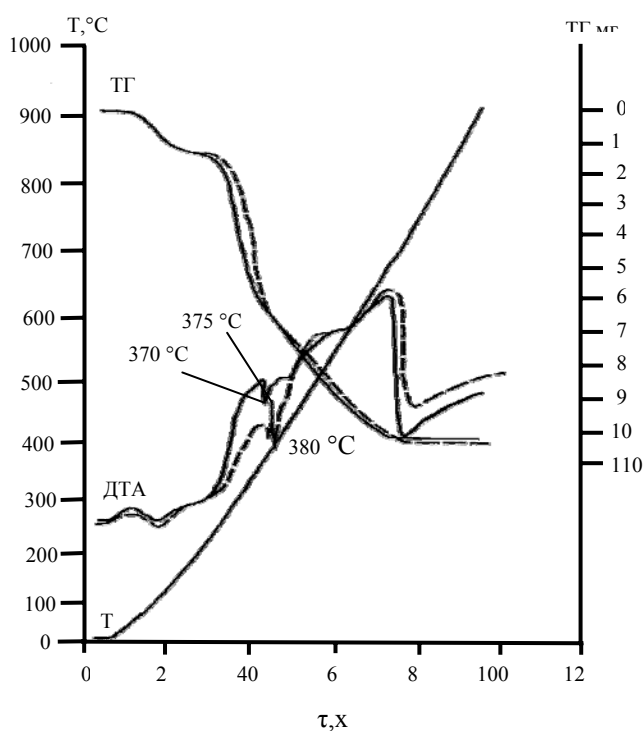


Рис. 3. Горіння тирси та лузги на повітрі зі швидкістю $10^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$.

--- - лузга

--- - тирса

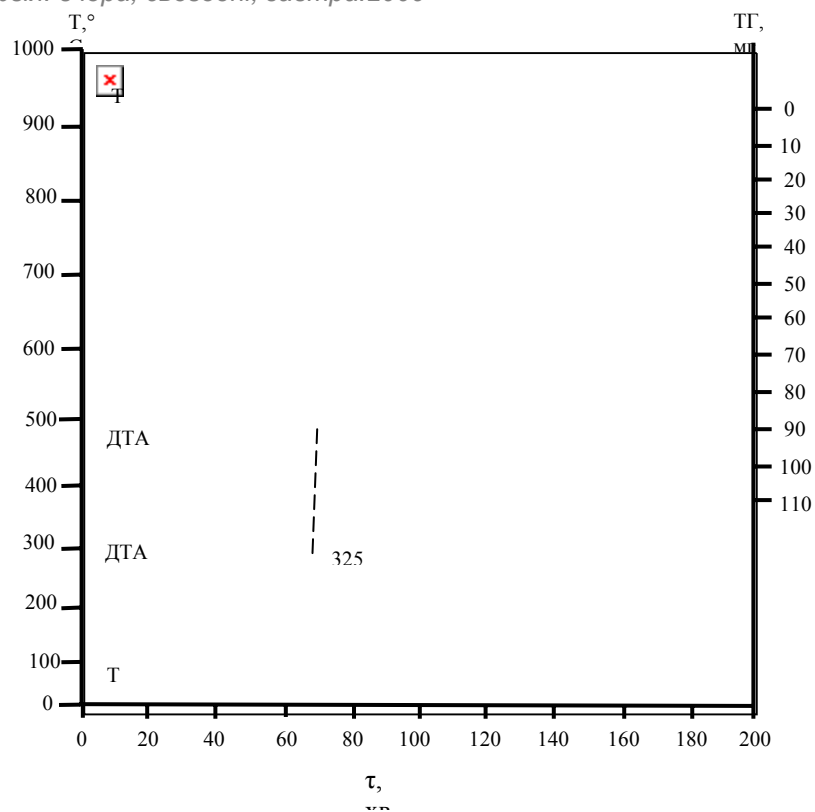


Рис. 4. Горіння лузги зі швидкістю 5°C/хв.:

- - в атмосфері аргону
- - - - на повітрі

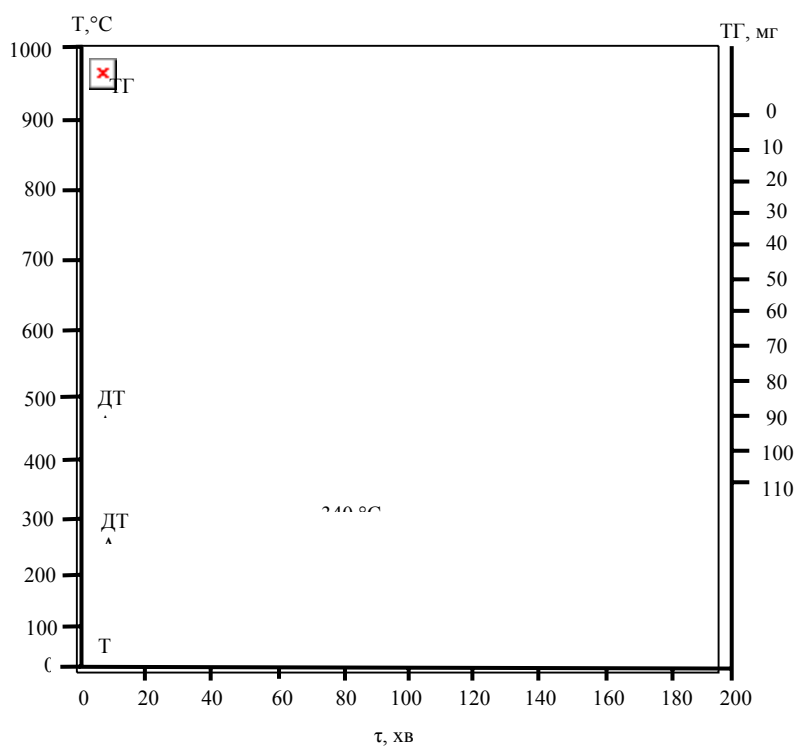


Рис. 5. Горіння тирси зі швидкістю 5°C/хв.:

- - в атмосфері аргону
- - - - на повітрі

Висновки

1. Дослідження процесів горіння лузги та тирси за допомогою дериватографічного методу показало можливість застосування цих матеріалів при виробництві феросиліцію.

2. При більшій швидкості нагріву спостерігаються більш чіткі піки на кривій ДТА і таким чином можна більш точно визначити температуру ендотермічного перетворення.

Література

1. Біопалива (технології, машини і обладнання) / В.О.Дубровін, М.О.Корчемний, І.П.Масло та ін. – К.: ЦТІ Енергетика і електрифікація, 2004. – 256 с.
2. Tze Chean Ooi, Eric Aries, Bruce C. R. Ewan, Dennis Thompson, David R. Anderson, Ray Fisher, Trevor Fray, Donna Tognarelli “The study of sunflower seed husks as a fuel in the iron ore sintering process”// Mineral Engineering Journal, Pyrometallurgy 2007
3. T. Matsumura, M. Ichida, T. Nagasaka and K. Kato “Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties”// ISIJ International, 48(5), (2008), pp. 572-577.
4. S. Ueda and T. Ariyama” Evaluation of biomass injection into blast furnace for reducing CO₂” // Scanmet III, June 08 - 11, 2008, Lulea, Sweden.
5. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1975 – 336 с.
6. Основи металургійного виробництва металів і сплавів: Підручник / Д.Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю.Я. Готвянський та ін.: За ред. Д.Ф. Чернеги, Ю.Я.Готвянського – К.: Вища школа, 2006 – 503 с.
7. Рагулина Р.И., Емлин Б.И. Электротермия кремния и силумина.– М.: Металлургия, 1972. – 240 с.
8. Производство ферросплавов / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, Б.Е. Левин, Е.М. Алексеев: Под ред. Е.М. Алексеева, Я.Д.Розенцвейга, Е.Б. Вайнштейна – М.: Металлургиздат, 1957 – 436 с.
9. Паулик Ф., Паулик Й., Эрдеи Л. Дериватограф. Теоретические основы.– Будапешт: «Венгерский Оптический Завод», 1974 – 146 с.