

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра металургії чорних металів і ливарного виробництва

Пояснювальна записка
до випускної атестаційної роботи бакалавра
зі спеціальності 136 – Металургія

на тему: Аналіз ефективності використання карбонізованого органічного
палива при виробництві залізорудного агломерату

Виконав: студент групи МТ-21-1

Керівник випускної роботи

Нормоконтролер

Завідувач кафедри

Баландін В.С.

Бабошко Д.Ю.

Бабошко Д.Ю.

Савельєв С.Г.

Кривий Ріг
2025 р.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до випускної кваліфікаційної роботи на тему «Аналіз ефективності використання карбонізованого органічного палива у виробництві залізорудного агломерату»: ____ с., 6 табл., 17 рис., 49 джерел.

Об'єкт дослідження: процес спікання аглошихти з додаванням різних видів органічного палива.

Предмет дослідження: вплив біомаси на процес агломерації та якість агломерату, а також вплив на оточуюче середовище.

Мета роботи: дослідити вплив біомаси на процес агломерації та якість агломерату, а також вплив на оточуюче середовище.

Методи дослідження: в роботі застосовані стандартні методи визначення міцності після випробування в барабані, ступеня відновлення та міцності при відновленні.

Результати роботи: досліджений процес горіння карбонізованої біомаси; запропонована концепція горіння КБМ в шарі аглошихти; встановлений вплив заміни традиційних видів твердого палива карбонізованою біомасою на вихід агломерату та його якість; запропоновані технологічні рішення щодо карбонізації біомаси.

КАРБОНІЗОВАНА БІОМАСА, КОКС, АНТРАЦИТ, СПІКАННЯ, АГЛОЧАША, ПРОДУКТИВНІСТЬ

ЗМІСТ

ВСТУП

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ ВИКОРИСТАННЯ БІОМАСИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ В МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСАХ

1.1 Аналіз ефективності застосування біомаси та продуктів її переробки в металургійних процесах

1.2 Сучасні способи карбонізації біомаси

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ВИДІВ ОРГАНІЧНОГО ПАЛИВА

3.1 Грануляційні характеристики шихт з різними видами вуглецевмісних матеріалів

3.2 Дослідження горіння КБМ та його впливу на вихід агломерату

3.2.1 Оцінка типу вуглецевмісного матеріалу

3.2.2 Поведінка КБМ при горінні

3.2.3 Оптимальні умови згоряння КБМ

3.3 Вплив КБМ на продуктивність процесу спікання

3.4 Дослідження якості агломерату

3.5 Оцінка екологічності процесу спікання з КБМ

4 ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОТРИМАННЯ КАРБОНІЗОВАНОЇ БІОМАСИ

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

ВСТУП

На тлі зростання виробництва сталі у світовому масштабі нестача і погана якість залізної руди і твердого викопного палива є найбільш серйозними проблемами.

З іншого боку, для підвищення екологічності металургійних процесів і збереження атмосферного середовища настійно потрібне скорочення викидів CO_2 у глобальному масштабі, а також скорочення викидів NO_x і SO_x у регіональному масштабі.

Для виробництва залізорудного агломерату необхідно одночасно забезпечити високу продуктивність процесу і зниження викидів забруднюючих речовин з димовими газами. Можливі рішення повинні враховувати також умови збільшення дрібнозернистості залізної руди і дефіциту вуглецевого матеріалу, придатного для агломераційного процесу.

З огляду на світові тенденції до «екологічності» промисловості та з урахуванням вище наведених чинників використання в металургійних процесах (зокрема під час виробництва агломерату) в якості палива такого поширеного матеріалу, як біомаса, та її похідних становить як науковий, так і практичний інтерес.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ ВИКОРИСТАННЯ БІОМАСИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ В МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСАХ

1.1 Аналіз ефективності застосування біомаси та продуктів її переробки в металургійних процесах

Основним джерелом енергії в металургійних процесах є вугілля і природний газ. Зі зростаючою потребою у вугіллі в енергетичному і сталеплавильному секторі, навантаження на видобуток вугілля і його використання значно зросло, різко підвищивши рівень викидів парникових газів, тим самим чинячи негативний вплив на навколишнє середовище. Також збільшення видобутку вугілля швидко виснажує його запаси [1-16]. Щоб подолати цю кризу, що послідувала, вугілля (викопне паливо), що швидко виснажується, має бути повністю або частково замінено альтернативними або поновлюваними джерелами енергії [2].

Біомаса як заміна традиційному викопному паливу стає дедалі популярнішою, оскільки є поновлюваним і чистим джерелом енергії [1-16]. Біомаса - це вуглеводневий матеріал, що складається з вуглецю, водню, азоту, кисню та деякої кількості сірки. Він також містить певну кількість мінеральних речовин, які в кінцевому підсумку генерують золу. Біомасу можна розглядати як вуглецево-нейтральне джерело [1,3,4]. Термін «нейтральність» означає одночасне формування CO_2 в результаті плавки та поглинання його біомасою.

Однак, незважаючи на свою нейтральність або достатню безпеку для довкілля, біомаса має й певні недоліки, як-от: високий вміст вологи та водню, забруднені та неякісні джерела, низька енергетична густина, низька теплотворна здатність, різний склад та властивості доступних джерел тощо. Низка публікацій [1-16] підкреслили ефективність використання біомаси як заміни вугілля в металургійних процесах. Наразі проводять дослідження

доцільності використання біомаси як альтернативного джерела енергії та наявність опублікованих даних з цього питання обмежена.

Характеристики якості та вимоги, що висуваються до властивостей біомаси у зв'язку з необхідністю її застосування в металургії, обговорюються в роботі [17].

Поведінка біомаси в процесах термічної конверсії (піролізу, газифікації, згоряння) великою мірою залежить від органічних компонентів суміші та від неорганічної частини суміші (мінеральних фаз, що формують золу). Структурними інгредієнтами органічного характеру є целюлоза ($C_6H_{10}O_3$)_n, геміцелюлоза ($C_5H_8O_4$)_n і лігнін ($C_6H_9O_5$)_n або $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$. Частки цих органічних компонентів варіюються в різних типах біомаси, наприклад у деревині, траві або матеріалах тваринного походження.

Біомасу можна застосовувати в чорній металургії шляхом змішування з шихтовими матеріалами або додавання до них; шляхом газифікації з виробленням синтезованого газу і при вдуванні. За винятком газифікації, тверді продукти термічної обробки біомаси (деревне вугілля, напівдеревне вугілля і торрефіковані матеріали) більше підходять для цього процесу, ніж сира біомаса [17].

Також відомі способи змішування біомаси з вугільною шихтою для отримання біококсу [18].

Підлягають обговоренню варіанти, що передбачають пряме використання продуктів обробки біомаси шляхом вдування в доменну піч та інші металургійні агрегати. Результати досліджень у сфері вдування біомаси в доменну піч можна узагальнити таким чином. Конверсійна поведінка деревного вугілля та обпаленої біомаси є порівнянною і навіть більш ефективною, ніж поведінка порошкоподібного вугілля в умовах моделювання зони циркуляції; кисень перед фурмами зникає трохи швидше, піки CO_2 і температури дещо вищі. Відповідно, можуть бути успішно застосовані більші частинки продуктів подрібнення біомас, ніж при використанні ПВП. Це може призвести до збільшення виходу пилу, економії енергії та скорочення витрат.

Робочі параметри доменної печі великою мірою залежать від хімічного складу продуктів біомаси. ПВП можна повністю замінити деревним вугіллям; кокс може бути замінений у пропорції приблизно 1 кг/кг. З обпалених матеріалів для вдування в доменну піч може бути застосована тільки біомаса після «високого» випалу. Однак вона характеризується дуже високим вмістом вуглецю, тому може мати сильний вплив на роботу доменної печі, тому доцільно лише частково замінювати нею ПНВ, що вдувається [19].

Продукти, отримані з біомаси, можна також вдувати через фурми і в інших шахтних печах, наприклад у плавильних агрегатах-газифікаторах установок Corex і Finex, у вагранках і печах OxiCup. Крім того, їх можна вдувати в електродугові печі, наприклад, для регулювання характеристик спінювання шлаку; при цьому підвищується ефективність передачі енергії від графітових електродів до ванни рідкого металу.

Спікання - енергоємний [5-8], складний і паралельний процес, у якому необхідно враховувати низку параметрів. А невелика зміна будь-якого з параметрів впливає на якість спікання. Часткова заміна вугілля біомасою повинна підтримувати сталість з іншими параметрами, такими як продуктивність спікання, міцність спікання, утворення дрібної фракції, хімічний склад та енергетична цінність. Однак загалом вважається, що біомаса може оптимально замінити до 20 % вугілля в процесі агломерації.

У роботах [1] і [9] запропоновано перетворення на поновлювані джерела енергії, такі як біомаса, і проведено низку досліджень, що пропонують заміну коксу біомасою. Для досліджень було зібрано низку джерел біомаси. Визначалася вища теплотворна здатність. Дослідженнями [5] встановлено, що біомаса розміром 1 мм є найкращою. Надалі придатність джерел обирають виходячи з їхньої енергетичної цінності та хімічного складу. Це конкретне паливо використовується в експериментах зі спікання. Температурний профіль для біомаси, як і для коксу, досягається практично за той самий процес.

Викиди SO_x значно знижуються у випадку біомаси, але не спостерігається зниження викидів NO_x . У роботі [10] представлено результати такого ж дослідження з використанням лушпиння насіння соняшнику як заміни вугілля в процесі агломерації. Вплив процесу агломерації на навколишнє середовище був досліджений Абреу та ін. [11]. Новий метод було запропоновано в Японії [12]. Біомасу використовували в процесі, що включає рециркуляцію димових газів через шар агломерату для мінімізації втрати тепла.

Крім того, автори [13] провели експерименти зі спікання з використанням деревного вугілля як палива для вивчення характеристик спікання, в результаті яких було виявлено, що 20 % деревного вугілля з коксовим дріб'язком можуть забезпечити таку саму кількість енергії. Васильєв та ін. у роботі [3] об'єднали дані різних досліджень складу та властивостей біомаси, щоб з'ясувати переваги та обмеження біомаси.

Ян та ін., [14] і Лу та ін., [15] вивчали рівень викидів (Поліхлоровані дибензо-п-діоксини та дибензофурани), які походять з агрофабрик, у той час як Уї та ін., [16] запропонували заходи щодо зниження викидів.

У сфері виробництва агломерату протягом століть було проведено безліч досліджень і технологічних розробок, за винятком скорочення викидів CO_2 . Для зниження викидів CO_2 є безліч повідомлень про енергозберігаючі технології [20] і теоретичні дослідження [21] для отримання мінімальної енергії під час виробництва агломерату. Однак з погляду зниження викидів CO_2 без енергозбереження дослідницьких звітів [22-24] щодо конверсії типу вуглецевмісного матеріалу не так багато. Використання біомаси цікаве з погляду зниження викидів CO_2 до вуглецево-нейтрального рівня.

У патентних бюлетенях розкидані ідеї, якими можна скористатися, щодо процесу виробництва агломерату з використанням біомаси, [23], проте технічні обговорення недостатні. М. Занді та ін. [24] були проведені дослідні спікання в аглочаші, при цьому коксовий порошок був замінений сільськогосподарською сировиною на основі біомаси. При цьому проведено

заміну антрацитового вугілля і коксового порошку на деревну карбонізовану біомасу. Під час випробувань в агломераційній чаші спостерігалася тенденція до поліпшення швидкості спікання, але результати були незадовільними щодо виходу агломерату через низьку екзотермічну енергію.

Проведено дослідження впливу заміни коксового дріб'язку біовугіллям у процесі агломерації на якість одержуваного агломерату. Біовугілля отримували з деревних пелет [25]. Процес агломерації характеризувався зниженням вертикальної швидкості спікання і продуктивності в міру збільшення частки біовугілля, що замінює коксовий дріб'язок. Барабанна проба зменшувалася в міру збільшення частки біовугілля в аглошихті.

Відновлюваність агломерату, отриманого за допомогою біовугілля, виявилася вищою, ніж у агломерату, отриманого за допомогою коксового дріб'язку. У дослідженому діапазоні робочих умов заміна 25 % коксового дріб'язку біовугіллям була оптимальною для одержання агломерату необхідної якості й оптимальної продуктивності [25].

1.2 Сучасні способи карбонізації біомаси

Карбонізована біомаса (КБМ), або ж біовугілля, є відносно сучасним технологічним продуктом. Це матеріал, що характеризується високим вмістом вуглецю, який отримують із біомаси шляхом застосування низькотемпературного піролізу. Цей процес передбачає термічну обробку в закритому агрегаті без доступу кисню за температур $\approx 450-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]. Визначальною властивістю КБМ з хімічного погляду є те, що його органічна частина містить багато вуглецю, який складається здебільшого з ароматичних сполук, що характеризуються шестиатомними кільцями вуглецю, які сполучаються між собою без атомів кисню або водню, які в інших випадках є більш поширеними в органічних речовинах.

Склад і основні властивості КБМ залежать від вихідної сировини і методів, застосованих для його виробництва. КБМ в основному зберігає

структуру вихідних матеріалів, але при цьому набуває високої пористості. Для отримання максимального виходу КБМ, слід обирати такий метод виробництва, який відповідає типу вихідної біомаси, а також дотримуватися оптимальних умов процесу: швидкості нагріву, температури, часу перебування в реакторі тощо. Ці умови є вирішальними, оскільки вони можуть впливати як на фізичні, так і на хімічні властивості одержуваної КБМ [27].

Найпоширенішою технологією для виробництва КБМ є термохімічна конверсія (табл. 1.1). В процесі виробництва КБМ утворюються такі побічні продукти, як біомастило і синтез-газ, які в подальшому можуть використовуватися в енергетиці та у вигляді мастил.

Процес термічної деструкції органічних матеріалів без доступу кисню в інтервалі температур від 300 до 1000 °С називають піролізом. Цей процес вважають традиційним методом виробництва КБМ, оскільки він використовувався ще з давна [28]. В процесі піролізу лігноцелюлозні складові (целюлоза, геміцелюлоза, лігнін) піддаються процесам деполімерізації, фрагментації та крос-лінкінгу, в результаті яких утворюються продукти в різному агрегатному стані: тверді (КБМ), рідкі (біомастило) та газоподібні (CO₂, CO, H₂, вуглеводні C₁–C₂) [29].

Таблиця 1.1 – Методи термохімічної конверсії та технологічні умови

Метод		Температура, °С	Час витримки	Вихід КБМ, %	Вихід біомастила, %	Вихід синтез-газу, %
Піроліз	Повільний	300–700	1 год–1 день	35	30	35
	Швидкий	500–1000	<2 с	12	75	13
Гідротермальна карбонізація		180–300	1–16 год	50–80	5–20	2–5
Газифікація		750–900	10–20 с	10	5	85
Торрефікація		290	10–60 хв	80	0	20

Флеш-карбонізація	300–600	<30 хв	37	–	–
-------------------	---------	--------	----	---	---

Більшість біомаси складається з трьох основних компонентів: целюлози, геміцелюлози та лігніну. Ці складові перетворюються на КБМ в результаті процесів, які протікають в різних умовах за різними механізмами реакцій:

- механізм розкладання целюлози відбувається шляхом зменшення ступеню полімеризації. Цей процес може бути здійснений двома способами: 1) в результаті повільного піролізу, що включає розкладання целюлози за рахунок перебування біомаси в реакторі протягом тривалого часу та меншої швидкості нагрівання; 2) в результаті швидкого піролізу, що відбувається при високій швидкості нагрівання за рахунок швидкого випаровування, що призводить до утворення левоглюкозану ($C_6H_{10}O_5$), далі в результаті дегідратації утворюється гідроксиметилфурфурол ($C_6H_6O_3$), який може розкладатися з утворенням рідких і газоподібних продуктів, біомастила та синтез-газу відповідно. Крім того, $C_6H_6O_3$ можна проводити через реакції ароматизації, конденсації та полімеризації, щоб знову отримати КБМ;

- механізм розкладання геміцелюлози подібний до целюлози; геміцелюлоза піддається деполімеризації з утворенням олігосахаридів, що здійснюється через послідовність реакцій: декарбоксизації, деполімеризації та ароматизації з утворенням або КБМ, або сполуки, яка розкладається на синтез-газ та біомастило [30];

- механізм розкладання лігніну, на відміну від двох попередніх, є складнішим; зв'язок лігніну β -O-4 розривається, що призводить до утворення вільних радикалів, які захоплюють інші протони, як наслідок утворюються розкладені сполуки; вільні радикали переходять до інших молекул, здійснюючи поширення ланцюга [31].

Вихід КБМ в результаті піролізу залежить від типу біомаси. Температура є основною умовою робочого процесу, яка визначає ефективність продукту. Як правило, вихід КБМ зменшується, а синтез-газу збільшується, коли температура підвищується під час процесу піролізу. Піроліз може бути

швидким і повільним, залежно від швидкості нагрівання, температури, часу перебування біомаси в реакторі та тиску.

Умовами швидкого піролізу є висока швидкість нагрівання біомаси ($>100\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$) в поєднанні з коротким часом перебування біомаси в реакторі (0,5–2 с) при високих температурах і помірний температурний режим (400–600 $^{\circ}\text{C}$). Слід зазначити, що швидкий піроліз частіше використовується для виробництва саме біомастила [32]. При повільному піролізі швидкість нагрівання є досить низькою, приблизно 5–7 $^{\circ}\text{C}$ на хвилину. Перевагами повільного піролізу порівняно з іншими типами піролізу та карбонізації є більш високий вихід КБМ [33]. При повільному нагріванні, відповідно до результатів, викладених у роботі [34], вдається отримати КБМ кращої якості, ніж при використанні швидкого нагрівання біомаси. Традиційні методи піролізу потребують додаткових заходів та обладнання для відводу біомастила і синтез-газу з реактору, які мають хороші технологічні характеристики для подальшого їх використання. Таким чином, застосування методів піролізу є доцільним в тих випадках, коли всі продукти розкладання біомаси (КБМ, біомастило і синтез газ) в подальшому планується використовувати.

До сучасних методів виробництва КБМ, що досить широко досліджувалися, відносять флеш-карбонізацію, вакуумний і мікрохвильовий піроліз, газифікацію, торрефікацію, гідротермальну карбонізацію тощо.

КБМ, вироблена методом гідротермальної карбонізації, називають гідрококсом, оскільки в процес виробництва передбачає змішування біомаси з водою. Виробництво гідрококсу вважається економічно більш ефективним у порівнянні з іншими методами, оскільки процес можна виконувати за низьких температур (180–250 $^{\circ}\text{C}$). Гідролізований продукт проходить через ряд реакцій, таких як дегідратація, фрагментація та ізомеризація з утворенням проміжного продукту – $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ та його похідних. Крім того, реакція протікає через конденсацію, полімеризацію та внутрішньомолекулярну дегідратацію з утворенням вуглецю. Висока молекулярна маса та складна природа лігніну ускладнюють процес: розкладання відбувається реакціями деалкілювання та

гідролізу з утворенням фенольних продуктів (феноли, пірокатехоли, сирінголи) [35]. Компоненти лігніну, які не розчинилися в рідкій фазі, перетворюються на гідрококс. Використання такого продукту переробки біомаси у металургійних процесах може потребувати його попереднього сушіння, що призводить до додаткових витрат.

Метод газифікації використовують для виробництва синтез-газу, що містить CO , CO_2 , H_2 , CH_4 і залишки вуглеводнів у присутності агентів газифікації (кисень, пара), тоді як біовугілля, в даному випадку, є побічним продуктом. Тому, цей метод не є доцільним для виробництва КБМ у великих масштабах.

Флеш-піроліз є відносно новим різновидом швидкого піролізу. Температури від 900 до 1200 °C досягаються протягом секунд. Така швидкість нагрівання призводить до високого виробництва біомастила, але використання цього методу є досить обмеженим через жорсткі вимоги до конструкції реактора, який повинен працювати за високих температур і швидкостей нагрівання [36].

Основною технологією виробництва КБМ вважають торрефікацію, при якій нагрівання відбувається з низькою швидкістю, тому такий процес ще називають помірним піролізом. Кисень, волога та CO_2 , що присутні в біомасі, видаляються за допомогою інертного атмосферного повітря за відсутності кисню при температурі 300 °C за допомогою різних процесів розкладання. В результаті змінюються властивості біомаси, такі як крупність частинок, вміст вологи, площа поверхні, швидкість нагрівання, щільність енергії тощо [34]. На сьогоднішній день торрефікацію в лабораторних умовах можна провести за допомогою двох способів: традиційна торрефікація в конвекційній печі та торрефікація в мікрохвильовій печі.

Традиційна торрефікація проводиться в трубчастій печі з кварцовою трубкою для відводу газів, яка живиться електричної енергією. Завдяки регульованій швидкості нагріву температура реакції піддається точному контролю, але для сильнішої карбонізації потрібна більша тривалість процесу.

На відміну від попереднього методу, піроліз в мікрохвильовій печі – це процес перетворення біомаси за допомогою електромагнітного опромінення. Останнім часом мікрохвильовий піроліз привертає все більшу увагу наукової спільноти, як альтернативний метод нагрівання біомаси. Серед головних переваг такого методу виділяють: можливість безконтактного, швидкого, селективного нагрівання, швидкий старт і зупинка нагрівання, високий рівень безпеки при виробництві КБМ і можливість нагрівання біомаси зсередини, а не ззовні, як це відбувається при використанні практично всіх інших методів. Повідомляється, що КБМ, виготовлена за допомогою методу мікрохвильового піролізу має більшу площу поверхні та об'єм пор у порівнянні з іншими методами виробництва КБМ [37,38]. Крім того, мікропори КБМ є досить однорідними й чистими, тобто не є контамінованими біомастилом, що виділяється при розкладанні біомаси [39]. За цими даними можна зробити висновок, що КБМ з такими характеристиками, має великий потенціал для використання його в якості заміни коксу в металургійних процесах. Окрім того, мікрохвильовий піроліз можна провести в звичайній побутовій мікрохвильовій печі без додаткових модифікацій і устаткування для відводу синтез-газу і біомастила [40]. Таким чином, таку технологію можна вважати майже безвідходною, оскільки побічні продукти піролізу біомаси використовуються в самому процесі піролізу. Синтез-газ в мікрохвильовій печі створює безкисневе середовище, завдяки чому використання додаткового джерела азоту не потрібне.

Таким чином можна зробити висновок про доцільність використання сирової маси для отримання альтернативних видів палива, які могли б частково (а в деяких випадках і повністю) замінити викопні види палива в металургійних процесах і, зокрема, в агломераційному виробництві.

Ця робота присвячена вивченню ефективності використання біомаси як джерела палива і заміни коксового дріб'язку в агломераційному процесі.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для проведення дослідних спікань використовувалася агломераційна чаша діаметром 300 мм і висотою 500 мм. Умови проведення експерименту представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Умови спікання в аглочаші

Параметри	Режим 1	Режим 2
Маса аглошихти, кг	59	59
Вологість аглошихти, %	7	7
Висота шару аглошихти, мм	400–430*	400–430*
Витрата повітря, м ³ /хв	1,3 (підтримувалась постійною)	—
Розрідження, кПа	—	10 (підтримувалось постійним)
Час спікання, хв	35	До пікового значення температури газів, що відходять

* В залежності від виду вуглецевмісного матеріалу

Спікання проводили у двох режимах. У першому випадку (режим 1) маса і вологість агломераційної шихти, що завантажується в аглочашу, а також швидкість потоку газів, що відходять, і час спікання є постійними. Оскільки в режимі 1 масові частки вуглецевмісного матеріалу прийнято постійними, його оцінювали тільки для вивчення властивостей горіння. У другому випадку (режим 2) маса агломераційної шихти, що завантажується в аглочашу, постійна, як і в режимі 1. Однак, щоб оцінити фактичну операцію спікання, тиск всмоктування підтримувався на рівні 10 кПа, а швидкість потоку газу варіювалася залежно від проникності шару агломерату. З метою оптимізації

згоряння вуглецю змінювали вологість аглошихти і розмір частинок вуглецевмісного матеріалу.

Склад агломераційної шихти, що підлягала дослідному спіканню, показано в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Склад агломераційної шихти для дослідних спікань

Матеріал	Масова частка, %
Аглоруда	74
Вапняк	12
Повернення	14
Всього	100
Вуглецевмісний матеріал	4,0–5,0

Для змішування шихтових матеріалів використовувався барабанний змішувач. Тривалість змішування – 2 хв, після чого в шихту додавали воду. Грануляція в барабані тривала 4 хв. Вологу агломераційну шихту масою 59,0 кг (що еквівалентно 53,9 кг сухої ваги шихти) поміщають у завантажувальний пристрій, розташований на відстані 380 мм від верхньої поверхні аглочаші. Агломераційна шихта падає в аглочашу і завантажується для вирівнювання поверхні. Крім того, оскільки заздалегідь укладається постіль у кількості 2,0 кг, висота шару аглошихти з постіллю становить близько 420-450 мм залежно від властивостей вуглецевмісного матеріалу.

За режиму 1 встановлюється фіксований час спікання шихти, який відповідно до результатів досліджень [41] становив 35 хв. За режиму 2 час спікання встановлювався за такою формулою: час спікання до досягнення максимальної температури вихлопних газів + 3 хв. Потім гарячий агломерат охолоджували повітрям і руйнували під час чотириразового падіння з використанням обладнання для випробування на руйнування (падіння з висоти 2 м 4 рази). Подрібнений агломерат класифікують ситом 5 мм з виділенням придатного продукту.

Властивості вуглецевмісних матеріалів, використаних в експериментах, показані в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Властивості вуглецевмісних матеріалів, що використовуються в дослідних спіканнях

Вуглецевмісний матеріал	Вміст, %			Е*, кДж/моль	Витрата С _{н.л.} , кг/т агломерату
	Вуглець нелеткий С _{н.л.}	Леткі речовини ЛР	Зола А		
Кокс 1	86,0	1,1	12,9	128	50,5
Кокс 2	86,0	0,9	13,1	129	52,4
Кокс 3	88,0	0,7	11,3	116	53,9
Кокс 4	87,5	0,6	12,0	114	52,5
Антрацит 1	88,5	6,4	5,0	100	54,2
Антрацит 2	88,8	6,4	4,8	102	55,0
Антрацит 3	81,2	9,2	9,6	119	50,0
Бітумінозне вугілля 1	68,7	22,4	8,9	90	47,7
Бітумінозне вугілля 2	59,7	32,5	7,9	67	50,1
КБМ 1	93,1	2,8	4,2	118	98,8
КБМ 2	89,8	1,9	8,3	114	85,2
КБМ 3	65,3	32,0	2,8	104	96,7
КБМ 4	67,5	30,3	2,1	107	100,1
КБМ 5	91,7	3,2	5,1	120	109,2
КБМ 6	76,1	19,2	4,7	144	101,8
Сира біомаса	18,9	77,5	3,6	—	—
Графіт 1	76,8	4,3	18,9	162	60,4
Графіт 2	99,8	0,2	0	221	57,2

* - енергія активації при температурі 20 °С

Оскільки немає чіткого показника властивостей вуглецевмісного матеріалу, для визначення оптимального співвідношення вмісту вуглецю в агломераційній суміші у випробуваннях в аглочащі також були використані інші матеріали, відмінні від КБМ, (табл. 2.3 і 2.4).

Таблиця 2.4 - Властивості вуглецевмісних матеріалів

Вуглецевмісний матеріал	Температура займання*, °C	Питома поверхня, м2/г	Адсорбована волога, %	Щільність, г/см3	Вміст N, %	Вміст S, %
Кокс 1	454	6,5	4,2	0,77	1,22	0,58
Кокс 2	528	13,1	4,7	0,78	1,24	0,64
Антрацит 1	314	10,6	4,6	0,86	1,31	0,56
Антрацит 2	297	3,7	2,5	0,83	1,26	0,52
Антрацит 3	310	1,4	2,4	0,88	1,24	0,48
КБМ 1	327	8,9	15,1	0,42	0,83	0,06
КБМ 2	288	224,7	12,8	0,58	0,95	0,03

* метод Креурена (спостереження оптичним методом)

Крім того, незадовільні результати були отримані в дослідях з використанням сирової біомаси - вихід придатного продукту становив менше 30 %. Потім були проведені випробування в аглочащі з використанням карбонізованої біомаси (КБМ). Масова частка КБМ у шихті для стандартного стану встановлювалася на рівні 4,0 % мас. і 5,0 % мас. у разі низького виходу придатного агломерату. Крім того, добре відомо, що гранулометричний склад вуглецевмісного матеріалу суттєво впливає на процес спікання. Щоб виключити вплив крупності вуглецевмісного матеріалу, його гранулометричний склад залишався постійним. Крупність коксу [42] для

стандартних умов, яка зазвичай використовується для спікання, показана в таблиці 2.5. Крім того, щоб вивчити вплив розміру частинок КБМ на вихід агломерату, під час деяких випробувань її розмір змінювали.

Таблиця 2.5 - Гранулометричний склад коксу

Фракція, мм	Частка фракції, % мас.
4,76–2,0	24
2,0–1,0	21
1,0–0,25	35
–0,25	20

КБМ отримували з використанням модифікованої обертової печі. На рисунку 2.1 представлено принципову схему обертової печі та допоміжного обладнання. Нагрівання печі здійснювали за допомогою елементів електричного опору, розташованих між футеруванням печі з інконелю та зовнішнім кожухом печі. Для контролю температури печі використовували термопару, розташовану між футеруванням печі з інконеля і зовнішнім корпусом. Газоподібний азот вводили в задню частину печі, щоб створити безкисневе середовище всередині печі, а також видалити леткі речовини, що утворюються під час піролізу. Потім газу і диму надходили в конденсатор латунної колони для видалення вологи і масел з летких речовин. Над вихлопом конденсатора розташовувався пілотний газовий пальник для спалювання горючих газів, що не конденсуються.

Близько 30 кг кожного типу КБМ було підготовлено для випробувань як альтернативне паливо під час агломерації залізної руди.

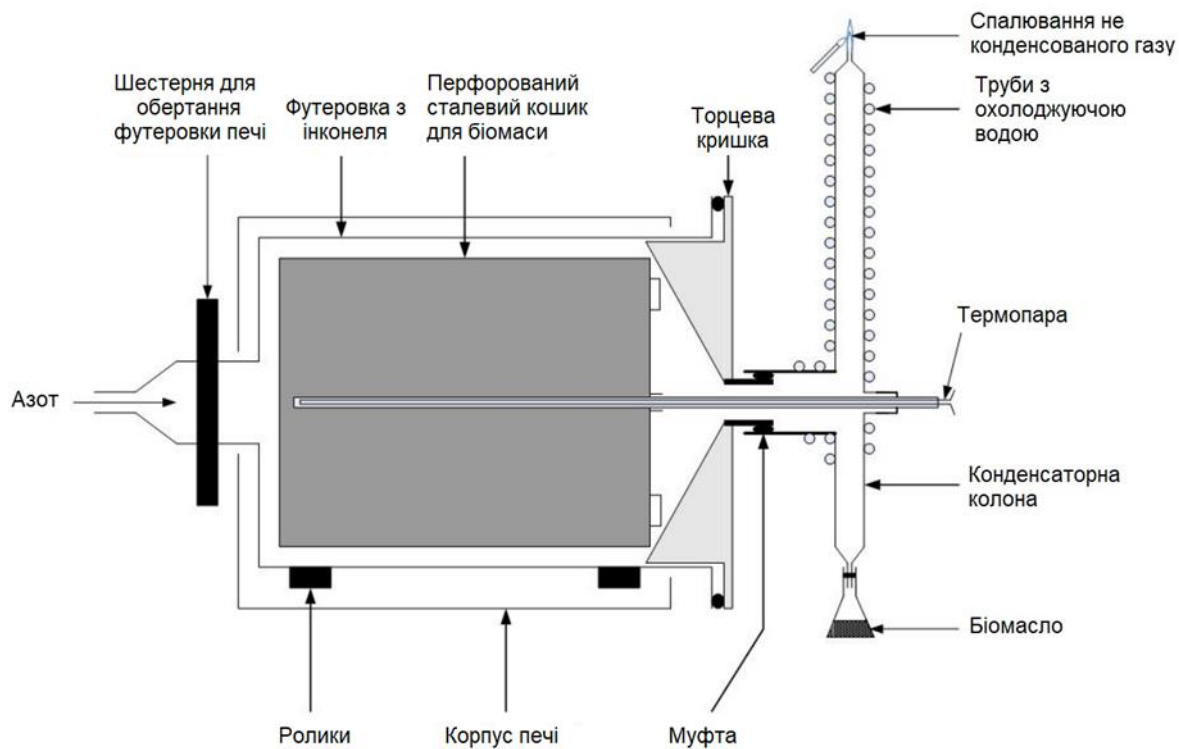


Рисунок 2.1 – Принципова схема обертової печі та допоміжного обладнання, що використовується для приготування різних видів КБМ за різних температур

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ВИДІВ ОРГАНІЧНОГО ПАЛИВА

У цьому розділі описуються результати випробувань, проведених в агломераторі, з використанням різних вуглецевмісних матеріалів, зокрема, карбонізованої біомаси (КБМ) у складі агломераційної шихти. Досліджується вплив КБМ на перебіг процесу агломерації та якість агломерату, а також обговорюється можливість зниження викидів CO₂ завдяки використанню КБМ як заміни традиційних видів твердого палива в аглопроцесі.

3.1 Грануляційні характеристики шихт з різними видами вуглецевмісних матеріалів

Грануляційні характеристики аглошихти, що містить різні види КБМ, вивчали з використанням малогабаритного огрудкувального барабана. Це здійснювали шляхом приготування низки агломераційних шихт з різною вологістю з вихідної сировини та вимірювання проникності ущільненого шару сирих гранул. Досліджували вплив вологості суміші та типу КБМ на грануляційні характеристики аглошихти.

Якість огрудкування шихт оцінювали за їхньою проникністю, яку кількісно вимірювали за допомогою Японського показника проникності (Japanese Permeability Unit - JPU), що здебільшого використовується в чорній металургії. JPU визначається за формулою [43]:

$$JPU = \frac{Q}{S} \left(\frac{H}{\Delta P} \right)^{0,6} \quad (3.1)$$

де Q - витрата повітря, м³/хв;

S - площа поперечного перерізу і висота шару відповідно, м²;

H - висота шару, мм;

ΔP - перепад тиску в шарі (мм вод. ст.).

Характеристики гранульованої аглошихти, що містить різні типи твердого палива, представлені у вигляді кривих проникності JPU, показані на рисунку 3.1.

Шихти показали схожі профілі проникності залежно від вологості суміші та досягли максимальної проникності за певного вмісту води. Оптимальний вміст води, необхідний для ефективної грануляції, становив приблизно 7,05 % для аглошихти з коксовим дріб'язком, що значно нижче, ніж для шихт з КБМ 8,45 %. Заміна коксового дріб'язку на КБМ у базовій шихті змістила криву проникності вправо і збільшила потребу у волозі для оптимального гранулювання. Однак шихти, що містять КБМ 1 і 2, показали схожу потребу у волозі для оптимального гранулювання. Це узгоджується з вимірами вологонасиченості, які показують, що всі протестовані зразки КБМ мали однакові значення вологонасиченості, що були удвічі вищими, ніж у коксового дріб'язку.

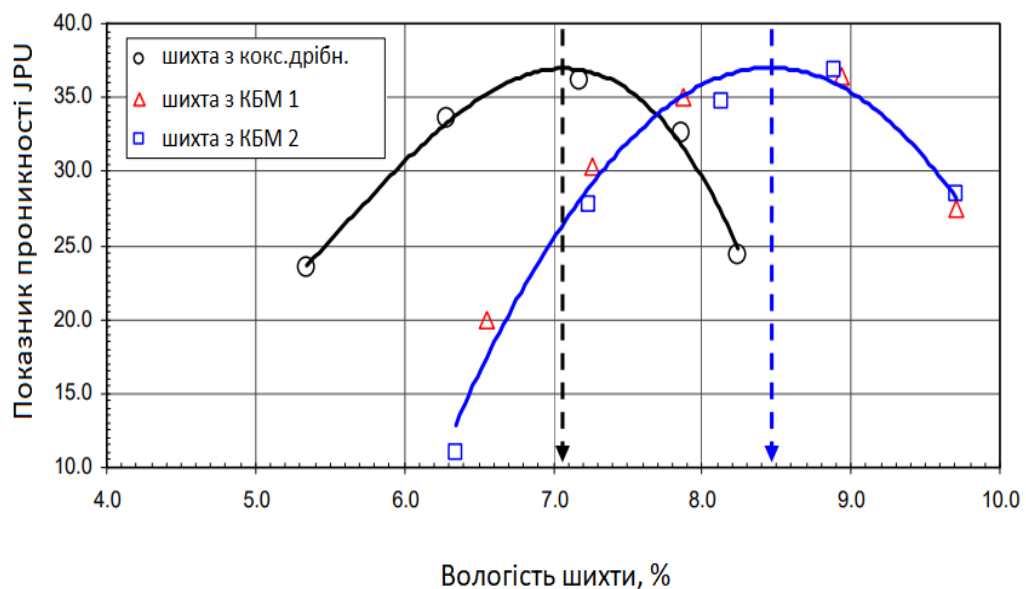


Рисунок 3.1 – Проникність, розрахована в JPU і виміряна за перепаду тиску 6 кПа в шарі сирих гранул

На рисунку 3.1 також показано, що шихти, які містять різні типи твердого палива, досягають однакової оптимальної проникності. Однак за

вищого вмісту води в шихті гранули, що містять КБМ, показали кращу проникність, у той час як шихти з коксовим дрібнотою показали кращу проникність за нижчого вмісту води в шихті. Середній розмір гранул (рис. 3.2, а) і пористість шару (рис. 3.2, б) також вимірювалися для кожної суміші залежно від вмісту води в шихті. Середній розмір гранул і пористість шару цілком порівнянні за оптимальної вологості шихти для шихт, що містять різні види твердого палива.

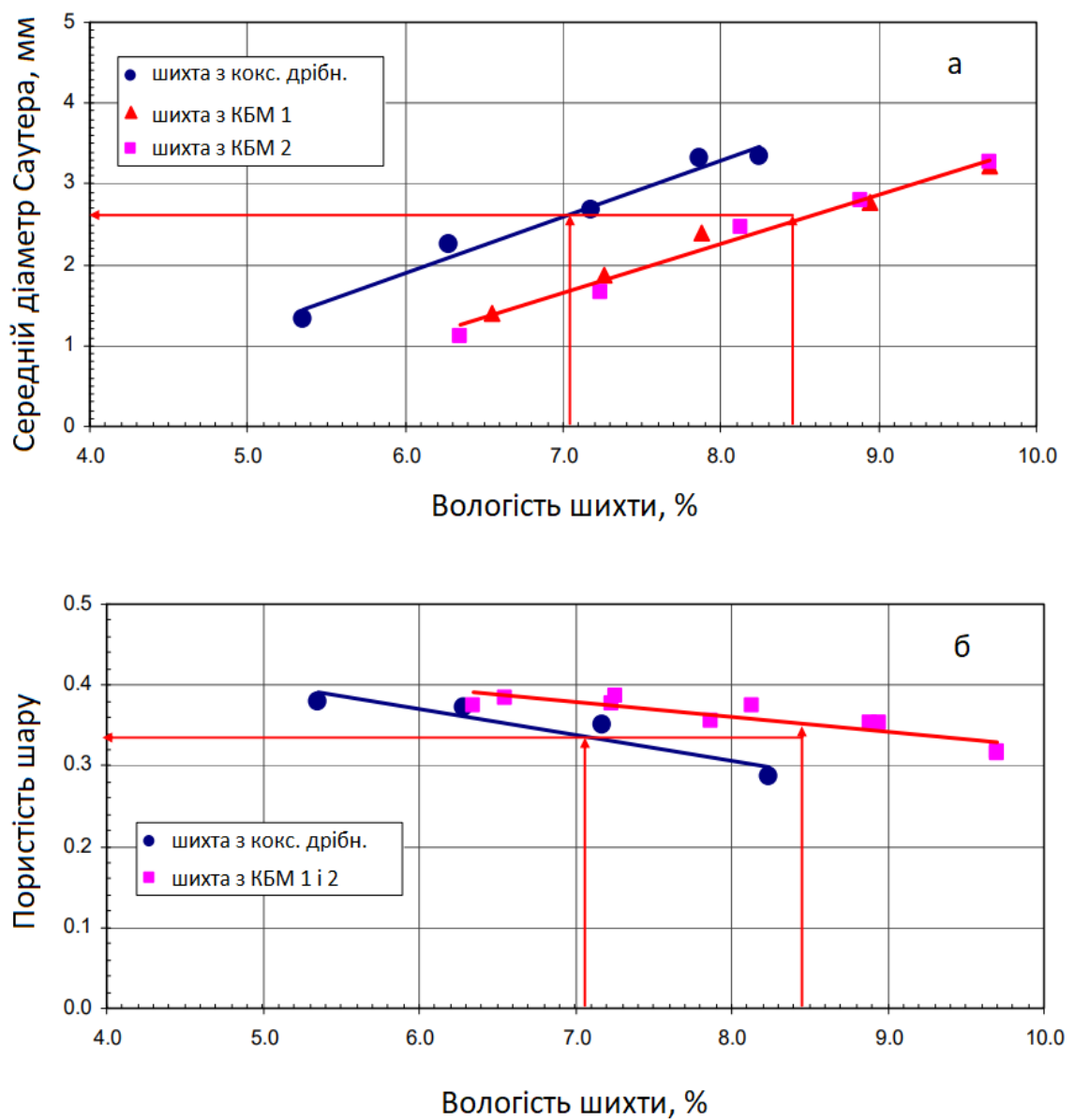


Рисунок 3.2 – Середній діаметр саутера (SMD) (а) і пористість шару (б) гранул із шихт, що містять КБМ 1 і 2, а також коксовий дрібняк

3.2 Дослідження горіння КБМ та його впливу на вихід агломерату

3.2.1 Оцінка типу вуглецевмісного матеріалу

Вихід агломерату досліджували спіканнями в аглочаші в режимі 1, який характеризувався постійною витратою повітря. Загалом вихід агломерату визначається температурним режимом у шарі та розміром частинок залізної руди. На температурний режим також впливають швидкість потоку газу і висота шару, і він здебільшого визначається теплом, що виділяється під час згоряння вуглецевмісного матеріалу. Тому важливо, щоб вся кількість тепла, що виділяється під час згоряння вуглецевмісного матеріалу, надходила в чашу. В агломераційній шихті присутні леткі речовини вуглецевмісного матеріалу, який термічно розкладається за низької температури, і карбонатного мінералу флюсу, який термічно розкладається за температури близько 800 °С. Вважається, що теплотворна здатність вуглецевмісного матеріалу і вміст загального вуглецю $C_{\text{заг}}$ в агломераційній шихті не важливі, але важливими є вміст нелеткого і леткого вуглецю. Ці значення мають бути тісно пов'язані з температурою в шарі. Вміст нелеткого вуглецю у вуглецевмісному матеріалі вимірюється за допомогою технічного аналізу і розраховується за таким рівнянням:

$$C_{\text{н.л}} = 100 - \text{ЛР} - A, \% \quad (3.2)$$

де ЛР та А – вміст відповідно летких речовин та золи, %.

Результати дослідних спікань представлено на рисунку 3.3.

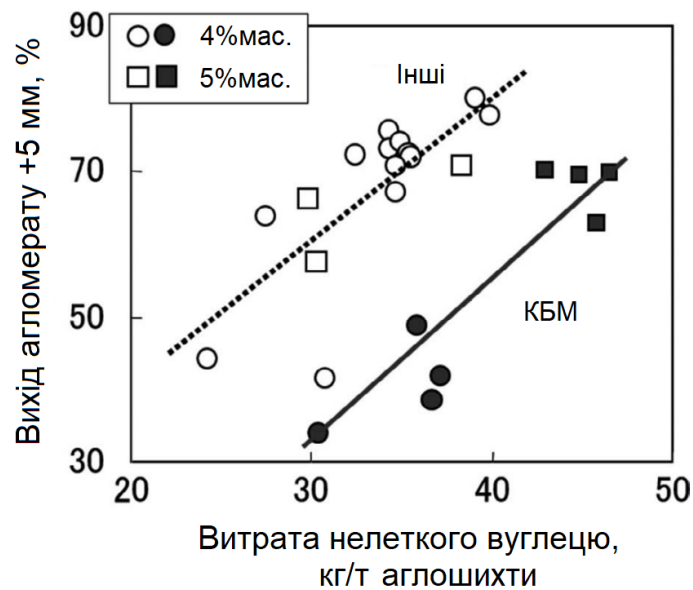


Рисунок 3.3 – Вплив витрати нелеткого вуглецю на вихід придатного агломерату

У групі вуглецевмісних матеріалів без КБМ спостерігається хороша відповідність кількості нелеткого вуглецю в агломераційній шихті виходу агломерату. У групі КБМ, навпаки, відповідність кількості нелеткого вуглецю в агломераційній шихті виходу агломерату, що спостерігається, помітно гірша. На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що нелеткий вуглець неефективно утилізується і випаровується у вихлопні газу в процесі спікання. Таким чином, важко замінити кокс рівною кількістю КБМ, якщо тільки вона не буде містити досить велику кількість нелетучого вуглецю і досить низьку кількість летких речовин. Однак вихід агломерату групи з КБМ нижчий, ніж у групи без КБМ за умови рівної кількості нелеткого вуглецю в аглошихті. Споживання нелеткого вуглецю групи КБМ набагато вище, як показано в таблиці 2.3.

Потім, використовуючи біомасу з високим вмістом нелеткого вуглецю (90 %), яка була карбонізована при високій температурі (900 °C), досліджували вплив витрати вуглецевмісних матеріалів на вихід агломерату. Результат порівняння коксу і КБМ показаний на рисунку 3.4.

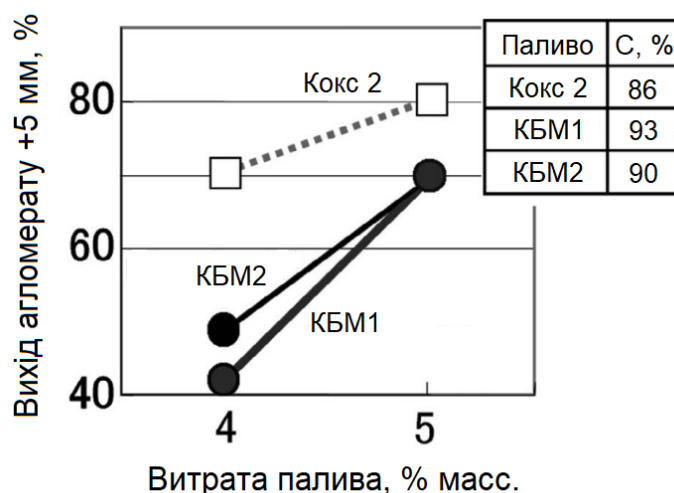


Рисунок 3.4 – Вплив витрати КБМ та коксу на вихід придатного агломерату

Вихід агломерату з КБМ значно нижчий, ніж у коксу за умови того ж рівня нелеткого вуглецю. Вихід агломерату забезпечується за рахунок збільшення витрати палива з 4 % до 5 %. Однак збільшення витрати палива, як і раніше, призводить до високого споживання нелеткого вуглецю, як показано в таблиці 2.3, а заміна коксу на КБМ призводить до значного збільшення споживання енергії.

3.2.2 Поведінка КБМ під час горіння

Зміну вмісту CO і CO₂ у газах, що відходять, за умови постійної витрати газу (1,3 нм³/хв) показано на рисунку 3.5. Дослідження показали, що швидкість згоряння КБМ вища, ніж у коксу й антрациту, а також КБМ має більш високе співвідношення CO/(CO+CO₂), ніж у коксу й антрациту у складі газів, що відходять.

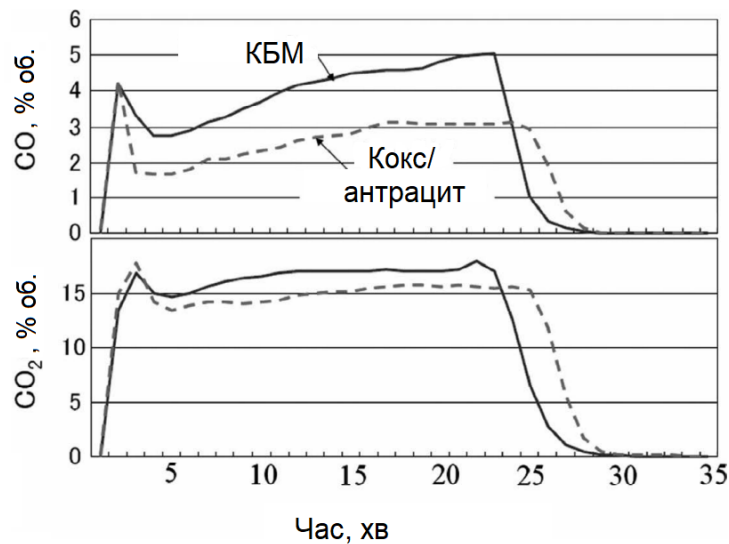


Рисунок 3.5 – Вплив KBM на концентрацію CO і CO₂ у газах, що відходять, під час спікання в аглочаші

На рисунках 3.6 і 3.7 представлено концепцію впливу вуглецевмісного матеріалу на температурний режим у шарі агломерату, характер горіння і швидкість горіння в процесі спікання. Вважається, що кисень, який подається на поверхню частинок вуглецевмісного матеріалу, піднімає гази CO і CO₂ в реакційну прикордонну плівку, що оточує частинки вуглецевмісного матеріалу, за рахунок реакції горіння з вуглецем. Обсяги газу, що проходять через шар агломерату, містять достатню кількість кисню, проте швидкість потоку газу навколо вуглецевмісного матеріалу низька і не призводить до дифузії достатньої кількості кисню в прикордонну плівку. З цієї причини, коли швидкість горіння вуглецевмісного матеріалу занадто висока, концентрація кисню всередині граничної плівки низька. Під час горіння через нестачу кисню утворюється газ, багатий на CO, і CO виділяється в зовнішню плівку. У разі неповного згорання з виділенням CO тепловиділення зменшується і температура в шарі агломерату загалом знижується.

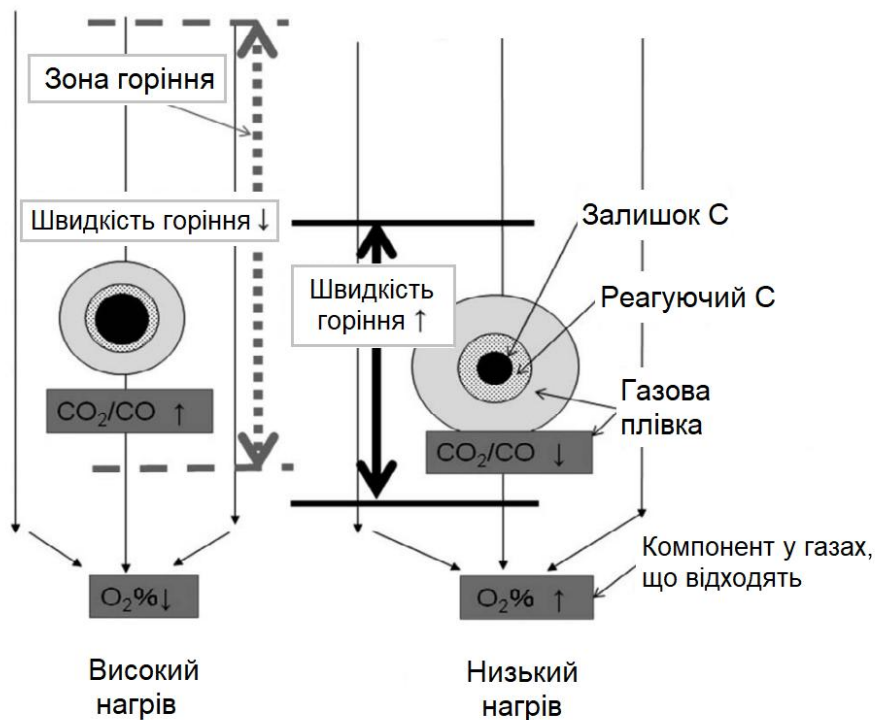


Рисунок 3.6 – Вплив швидкості горіння вуглецевмісного матеріалу на зону горіння і газову фазу в агломераційному шарі

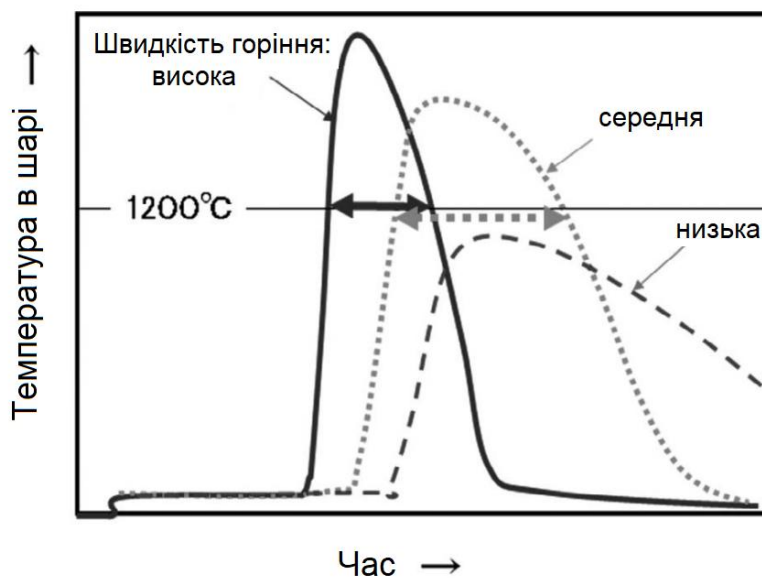


Рисунок 3.7 – Концепція теплової моделі для швидкості горіння в агломераційному шарі

Коли швидкість горіння збільшується, швидкість виділення тепла збільшується, а максимальна температура також вища на графіку температури

в шарі агломерату, як показано на рисунку 3.7. Однак, якщо припустити, що теплота згоряння вуглецевмісного матеріалу в агломераційній шихті постійна, висока швидкість горіння означає короткий час горіння, це призводить до того, що час витримки за високої температури в шарі агломерату стає коротким. Для спікання, яке здійснюється шляхом з'єднання розплавом твердих частинок, важливо забезпечити температуру плавлення і час, необхідний для переміщення розплаву. Коли швидкість горіння занадто висока, вважається, що вихід агломерату знижується через недостатній час витримки. Звичайно, за постійної витрати газу більш висока швидкість згоряння і більш низька температура займання вуглецевмісного матеріалу мають тенденцію до підвищення продуктивності спікання через брак часу спікання за рахунок збільшення швидкості фронту полум'я.

Фізичні властивості використаного вуглецевмісного матеріалу наведено в таблиці 2.4. Температура займання КБМ нижча за температуру займання коксу й аналогічна температурі антрациту. Значення енергії активації [44] під час низькотемпературного горіння (табл. 2.3) для КБМ нижче, ніж у коксу, і аналогічне значенню антрациту. Оскільки об'ємна густина КБМ найнижча, а ступінь насичення абсорбованою водою найвищий, то КБМ має вищу пористість і коефіцієнт форми. Деякі КБМ мають дуже високу питому площу поверхні, пов'язану з мікрореактивністю; інші КБМ мають таку ж питому площу поверхні, як кокс і антрацит.

Механізми впливу КБМ на вихід агломерату показані на рисунку 3.8. Оскільки КБМ є пористим матеріалом і має великий коефіцієнт форми, то швидкість згоряння частинок КБМ вища, ніж у коксу та антрациту. Потім КБМ в агломераційному шарі нагрівається до високої температури за коротший час. Таким чином, мабуть, вихід агломерату знижується за рахунок скорочення часу витримки при високій температурі реакції спікання (понад 1200 °C). Крім того, обговорюється, що зниження виходу може бути пов'язане зі зменшенням концентрації кисню в граничній плівці згоряння і збільшенням ступеня

неповного згоряння з великим виділенням CO, а також зі зменшенням виділення тепла через високу швидкість згоряння.

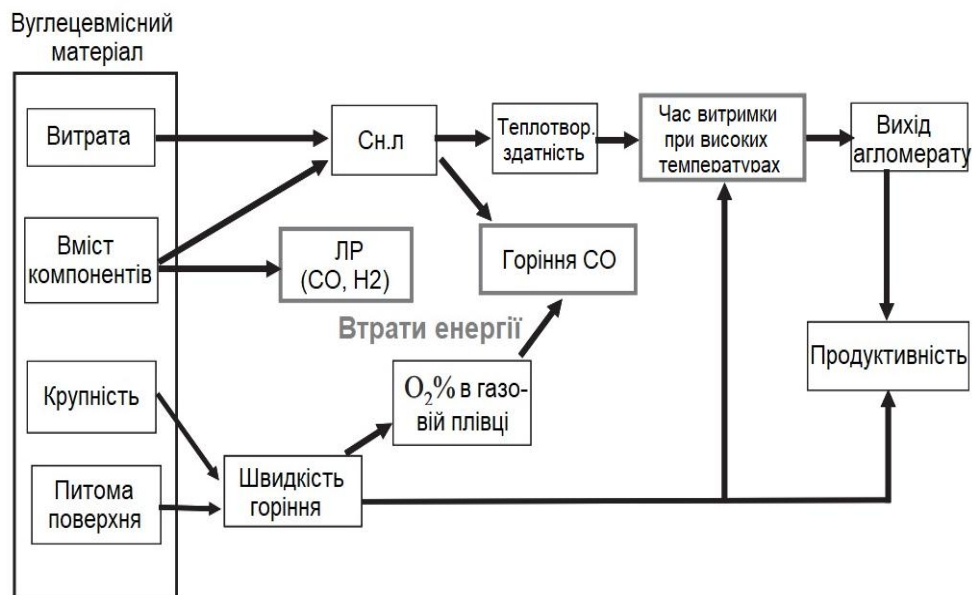


Рисунок 3.8 – Механізм впливу характеристик вуглецевмісного матеріалу на вихід агломерату та продуктивність аглопроцесу

3.2.3 Оптимальні умови згоряння КБМ

Для зниження швидкості горіння частинок КБМ проводили її дроблення до крупності 1-5 мм і збільшували вологість шихти. Результати дослідних спікань в аглочаші показані на рисунку 3.9. Масова частка вуглецевмісного матеріалу в шихті становить 4 % для коксу і 5 % для КБМ. В умовах зі звичайною крупністю коксу і масовою часткою його в шихті 4 % вихід агломерату становить 70 %. В умовах зі звичайною крупністю коксу і масовою часткою його в шихті 5 % вихід агломерату становив 80 % (на рисунку не показано). Загалом, оптимальний розмір частинок коксу становить 2-0,5 мм [45] У діапазоні результатів цих випробувань невеликий розмір частинок коксу і відсутність класу -0,5 мм є найкращим. З іншого боку, великий розмір частинок (1-5 мм) КБМ дає досить хороші результати, а вихід агломерату для КБМ 1 або 2 становить 80 %. Таким чином, КБМ розміром 1-5 мм можна замінити на кокс звичайної крупності за умови еквівалентності 5 %. Крім того,

при підвищенні вологості аглошихти (від 7 до 8 %) знижується вихід агломерату з коксом, а вихід агломерату з КБМ збільшується. Механізм поліпшення за рахунок збільшення вологості КБМ залишається неясним. Можна припустити, що поліпшення відбувається за рахунок безпосереднього придушення горіння за рахунок випаровування води, або за рахунок придушення горіння за рахунок прилипання руди до поверхні частинок КБМ під час грануляції, або за рахунок забезпечення хорошої грануляції та проникності шляхом заповнення водою пор пористої КБМ.

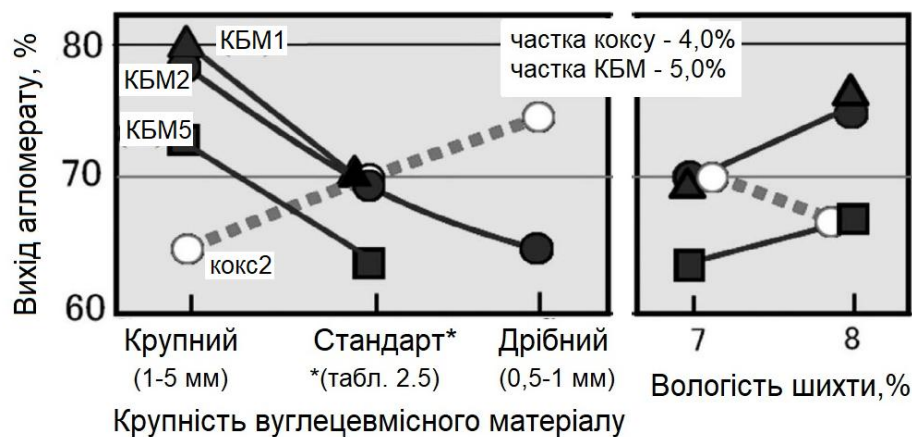


Рисунок 3.9 – Вплив крупності КБМ і вологості шихти на вихід агломерату (масова частка коксу і КБМ - 4,0 і 5,0 % відповідно)

З цього випливає, що оптимальні умови (розмір вуглецевмісного матеріалу, вологість аглошихти) для коксу, антрациту і КБМ індивідуально різні. Оскільки КБМ схильна до природного загоряння, вона повинна мати високу вологість з огляду на транспортування і тривале зберігання. Тому стан КБМ з високою вологістю не можна вважати виключно недоліком. Хоча збільшення крупності вуглецевмісного матеріалу впливає на розподіл вмісту нелеткого вуглецю по висоті в шарі, оцінка впливу вуглецевмісного матеріалу на вихід агломерату є скрутною за допомогою випробування в аглошаші з однорідним завантаженням [46]. Крім того, необхідно провести дослідні спікання в умовах мінливої витрати повітря і різної витрати КБМ в аглошихті.

3.3 Вплив КБМ на продуктивність процесу спікання

Продуктивність спікання здебільшого складається з добутку вертикальної швидкості спікання, виходу агломерату і насипної густини шару агломераційної шихти. Швидкість спікання зумовлена насамперед газопроникністю аглошихти, а також певною мірою залежить від швидкості згоряння вуглецевмісного матеріалу. Спостерігається пряма залежність між цими швидкостями - чим вища швидкість згоряння вуглецевмісного матеріалу, тим вища швидкість спікання. Раніше повідомлялося про технологію спікання, в якій в аглошихту додавали сиру біомасу [47,48]. При цьому поліпшення газопроникності шару і підвищення продуктивності аглопроцесу досягається завдяки використанню зв'язуючих під час огрудкування [47] і внаслідок формування додаткового вільного простору для газових потоків [48] після згоряння частинок палива в шарі. Потім були проведені випробування зі спікання агломераційної шихти в аглошаші з додаванням сирової сільськогосподарської біомаси (крупністю 8 мм) у режимі 2. Відносна зміна кожного показника процесу спікання відображена на рисунку 3.10. Отримані результати дослідження показали, що відносний вплив добавки сирової біомаси на насипну масу агломераційної шихти, газопроникність аглошару і вихід агломерату невеликий. При цьому, відносний вплив на газопроникність при спіканні й особливо швидкість спікання значний і зростає зі збільшенням добавки біомаси. Вважається, що велика біомаса після згоряння утворює порожнечі в агломераційному шарі, що підвищує проникність.

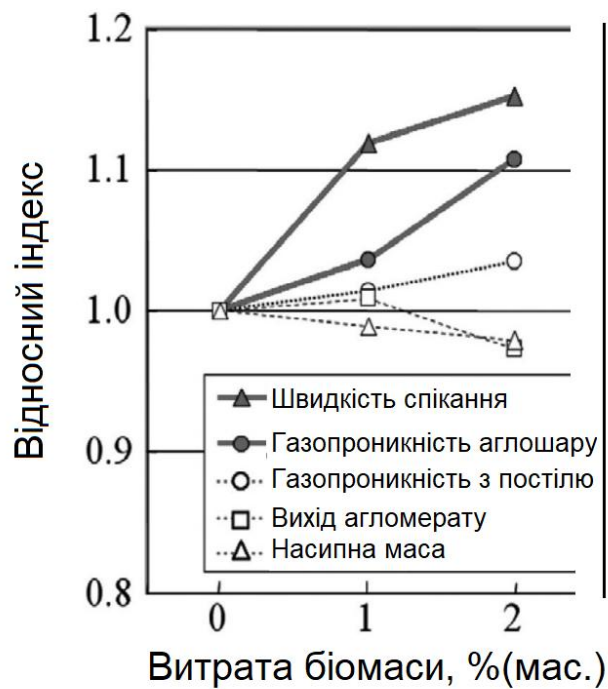


Рисунок 3.10 – Вплив додавання сирової біомаси на фактори продуктивності агломерату

Експериментальні спікання аглошихти, що містить 5 % КБМ та має вологість 8 %, в аглошаші в режимі 1 (при сталій витраті газу) підтверджують результати, отримані в [47,48]. Падіння тиску в шарі, що спікається, у випадку шихти з КБМ помітно нижче, ніж у випадку з коксом та антрацитом (рис. 3.11). Це підтверджує підвищення газопроникності шару, що спікається, за рахунок вигорання частинок КБМ. Також зменшується час досягнення зони горіння колосникової решітки (фіксується застрімким зростанням температури газів, що відходять), що свідчить про збільшення швидкості спікання при додаванні у якості палива КБМ замість коксу чи антрациту.

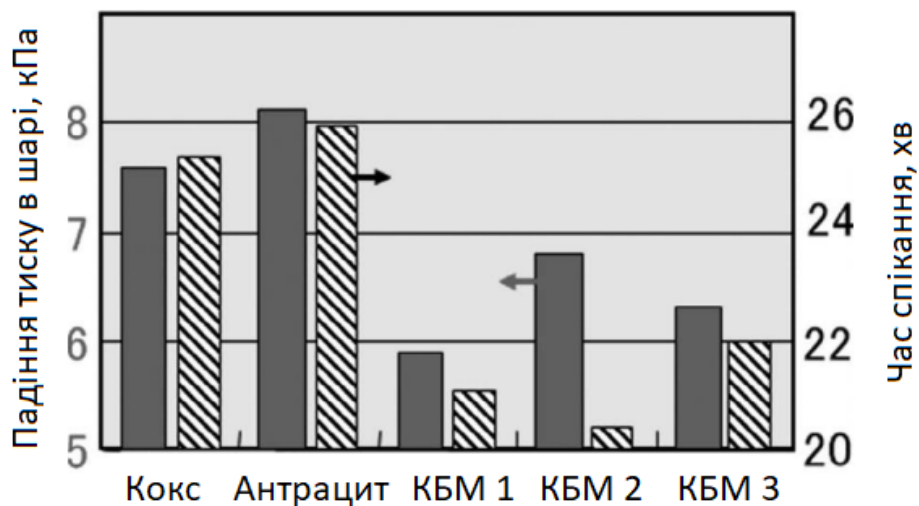


Рисунок 3.11 – Падіння тиску, точка фронту полум'я (FFP) у вихлопних газах під час випробування в тиглі спікання в режимі 1

Судячи з цих результатів, КБМ може збільшити швидкість спікання, зберігаючи при цьому вихід агломерату і підвищуючи продуктивність. Приклад результатів випробувань продуктивності з КБМ крупністю 1-5 мм за умови постійного тиску всмоктування (режим 2) показано на рисунку 3.12.

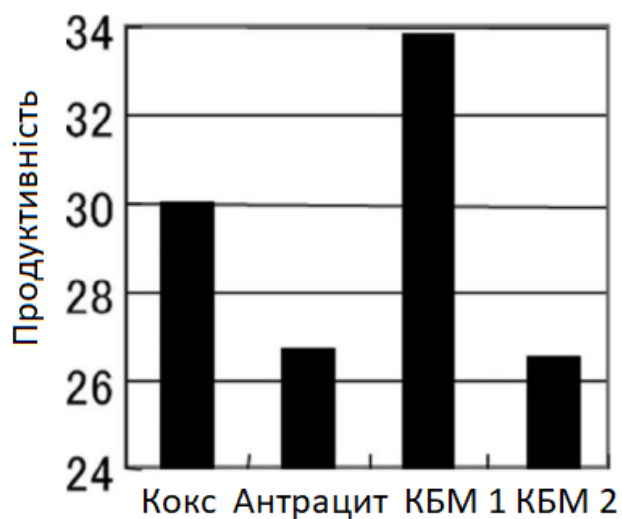


Рисунок 3.12 – Вплив КБМ на продуктивність аглопроцесу, проведеного в аглочаші в режимі 2

Продуктивність процесу спікання в разі добавки КБМ явно не вища, ніж у разі коксу або антрациту; докладний аналіз і оцінка є предметами майбутніх досліджень.

3.4 Дослідження якості агломерату

На рисунку 3.13 наведено результати випробувань якості агломерату, отриманого під час дослідних спікань у режимах 1 (за умови постійної витрати газу) і 2 (за умови постійного перепаду тиску). Для процесів спікання в режимі 1 вихід агломерату практично однаковий у всіх випадках, а в режимі 2 спостерігається дещо вищий вихід агломерату для випадку з коксом.

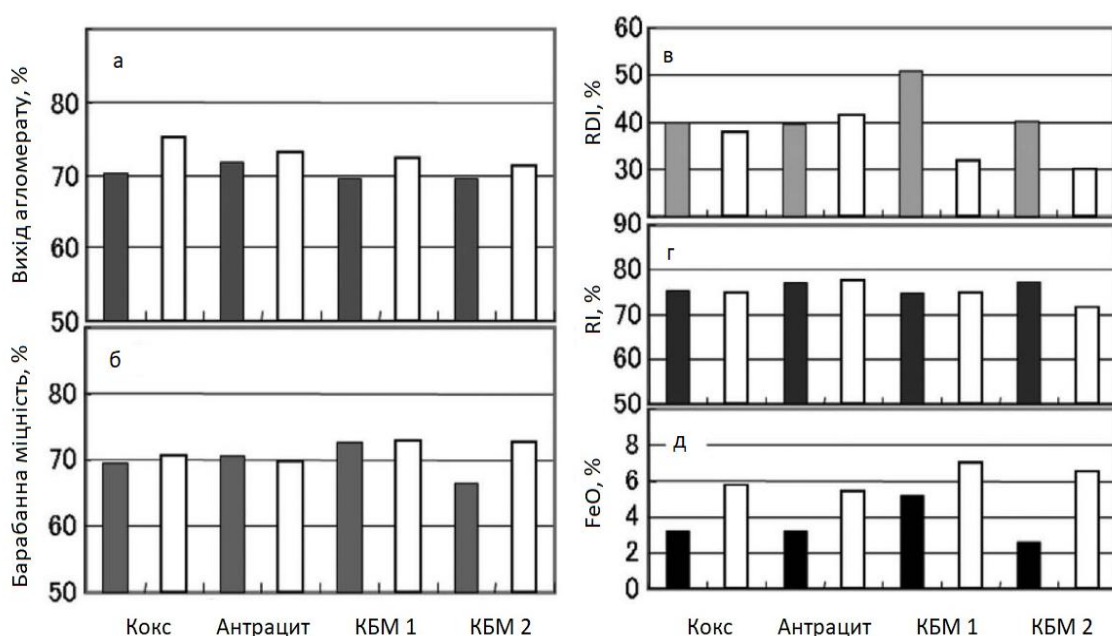


Рисунок 3.13 – Вплив вуглецевмісного матеріалу на вихід та якість агломерату:

а – вихід придатного агломерату; б – міцність при випробуванні в барабані (за виходом класу +6,3 мм); в – міцність при низькотемпературному відновленні (за виходом класу +6,3 мм); г – ступінь відновлення; вміст FeO;
 ■ – режим 1; □ – режим 2

Помітні відмінності спостерігаються за міцністю після випробування в барабані (ISO 3271), міцністю під час відновлення RDI (ISO 4696-2), відновлюваністю RI (ISO 7215) і вмістом FeO (Fe[II]).

У режимі 1 вихід агломерату забезпечується завдяки збільшенню співвідношення змішування за однакового розміру частинок вуглецевмісного матеріалу, тому КБМ має невеликий надлишок тепла і плавиться. Вважається, що вторинний гематит у разі КБМ утворюється у великих кількостях через багатий розплав за умови обмеження витрати газу в останній період. З цієї причини здається, що RDI в КБМ 1 значно погіршився. З іншого боку, в режимі 2 згоряння КБМ було оптимізовано завдяки високій вологості агломераційної шихти і збільшенню розміру частинок. Завдяки тому, що проникність покращилася, в останній період збільшується швидкість потоку газу і швидкість охолодження. Спостерігається, що FeO в агломераті збільшується, а RDI і RI зменшуються.

3.5 Оцінка екологічності процесу спікання з КБМ

Оскільки агломераційний процес є найбільшим забруднювачем довкілля в металургійній промисловості, викиди шкідливих речовин (SO_x , NO_x , пил, діоксини) суворо регламентуються. Вміст цих речовин у газах, що відходять, значною мірою визначається вибором твердого палива [42,49]. Саме тому заміні вибору вуглецевмісного матеріалу слід приділяти особливу увагу. Біомаса, отримана з відходів деревопереробної промисловості та сільського господарства, містить компоненти з низьким вмістом сірки та азоту порівняно з різними марками вугілля. У зв'язку з цим очікується, що вміст SO_x і NO_x у вихлопних газах аглофабрики вдасться знизити завдяки використанню як твердого палива КБМ замість коксу і викопного вугілля.

Деякі види лісової та сільськогосподарської біомаси мають високий вміст P і K, а також незначний вміст олій, який відрізняється від вугілля і коксу. Необхідно враховувати поведінку цих хімічних компонентів у процесі

карбонізації та спікання у вихлопних газах. Були проведені лабораторні випробування з додаванням сирової сільськогосподарської біомаси (вміст олій 0,55 % мас.) до агломераційної шихти і досліджено [41] вплив сирової біомаси на концентрацію пилу в агломераційних газах, що відходять. Крім того, були проведені дослідні спікання в аглочаші з додаванням сирової біомаси не тільки до дослідної шихти, склад якої представлений у таблиці 2.2, а й спікання в аглочаші реальної агломераційної шихти, отриманої в заводських умовах. Результати цих випробувань показано на рисунку 3.14. Навіть у разі додавання сирової біомаси в будь-яку агломераційну суміш встановлено, що концентрація пилу у вихлопних газах збільшується зі збільшенням частки додавання сирової біомаси. Оскільки під час спікання леткі компоненти сирової біомаси випаровуються, КБМ необхідно додавати в агломераційну суміш.

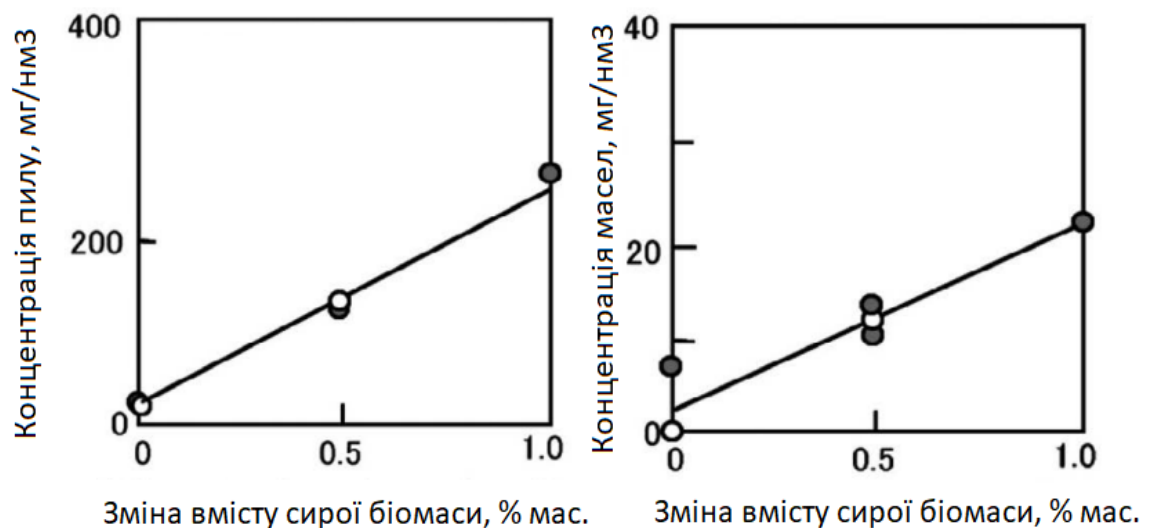


Рисунок 3.14 – Вплив додавання сирової біомаси на концентрацію пилу й олії у газах, що відходять, під час випробування в аглочаші:

- - реальна аглошихта в умовах виробництва; ○ - дослідна лабораторна аглошихта

Потім було досліджено вплив КБМ на концентрацію NO_x , SO_x , пилу і діоксинів у газах, що відходять, після спікання в аглочаші в режимі 1. Результати випробувань показано на рисунку 3.15. Концентрація NO_x і SO_x у

разі добавки КБМ значно знижується порівняно з концентрацією за умови використання в шихті коксу або антрациту. Оскільки вміст S і N у КБМ низький (табл. 2.5), концентрація SO_x і NO_x у вихлопних газах знизилася.

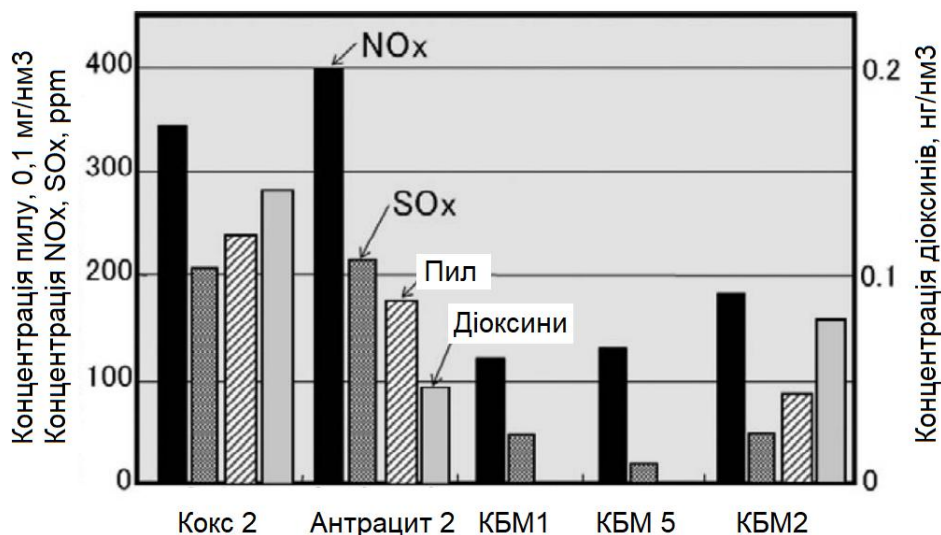


Рисунок 3.15 – Вміст шкідливих речовин у газах, що відходять при спіканні в аглочаші

Концентрація пилу під час використання КБМ 2 також знижується порівняно з використанням кока або антрациту і майже не спостерігається під час використання КБМ 1 і 5. Оскільки вміст Cl, S і N був основним фактором, що визначає концентрацію пилу у вихлопних газах, [49] зниження концентрації пилу можна також пояснити низьким вмістом N і S у КБМ. Крім того, вміст діоксину у газах, що відходять, за додавання КБМ 2 нижчий, ніж у коксу, але вищий, ніж в антрациту. Подібне спостереження відповідає попереднім висновкам [42]. Також слід зазначити, що вміст діоксину в агломераційних газах у разі КБМ 1 і 5 зовсім не спостерігається.

4 ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОТРИМАННЯ КАРБОНІЗОВАНОЇ БІОМАСИ

Як вихідна сировина для виробництва КБМ може бути використана різна органічна біомаса - матеріали рослинного походження: відходи агровиробництва, зокрема переробки кукурудзи, рисове лушпиння тощо, шкаралупа різних горіхів і кісточки плодових дерев, дрова, відходи лісозаготівельного, деревопереробного та паперового виробництв.

Для здійснення процесу карбонізації біомаси пропонується використовувати спеціальні пристрої - вуглевипалювальні печі. Спрощена схема конструкції вуглевипалювальної печі наведена на рисунку 4.1.

Процес починається з підготовки сировини, очищення її від механічних домішок (пісок, каміння тощо) та хімічних, токсичних речовин (згідно зі стандартами світових співтовариств, КБМ заведено вважати продукт, що вироблений із сировини без токсичних домішок). За необхідності сировину подрібнюють і далі транспортером направляють у приймальний бункер, з якого вона надходить далі в камеру карбонізації.

У камері карбонізації за високих температур відбувається екзотермічна реакція, тобто з вивільненням теплової енергії. Ця енергія спрямовується на попереднє сушіння сировини або на інші виробничі потреби.

Весь процес карбонізації складається з таких процесів: горіння, власне карбонізації та охолодження. У свою чергу процес власне карбонізації має такі стадії:

- сушка: температура досягає 160 °С, вологість біомаси зменшується шляхом випаровування вологи, хімічних реакцій на цьому етапі не відбувається;

- початкова карбонізація: температура збільшується до 160-280 °С. Біомаса розкладається, хімічна структура її починає змінюватися.

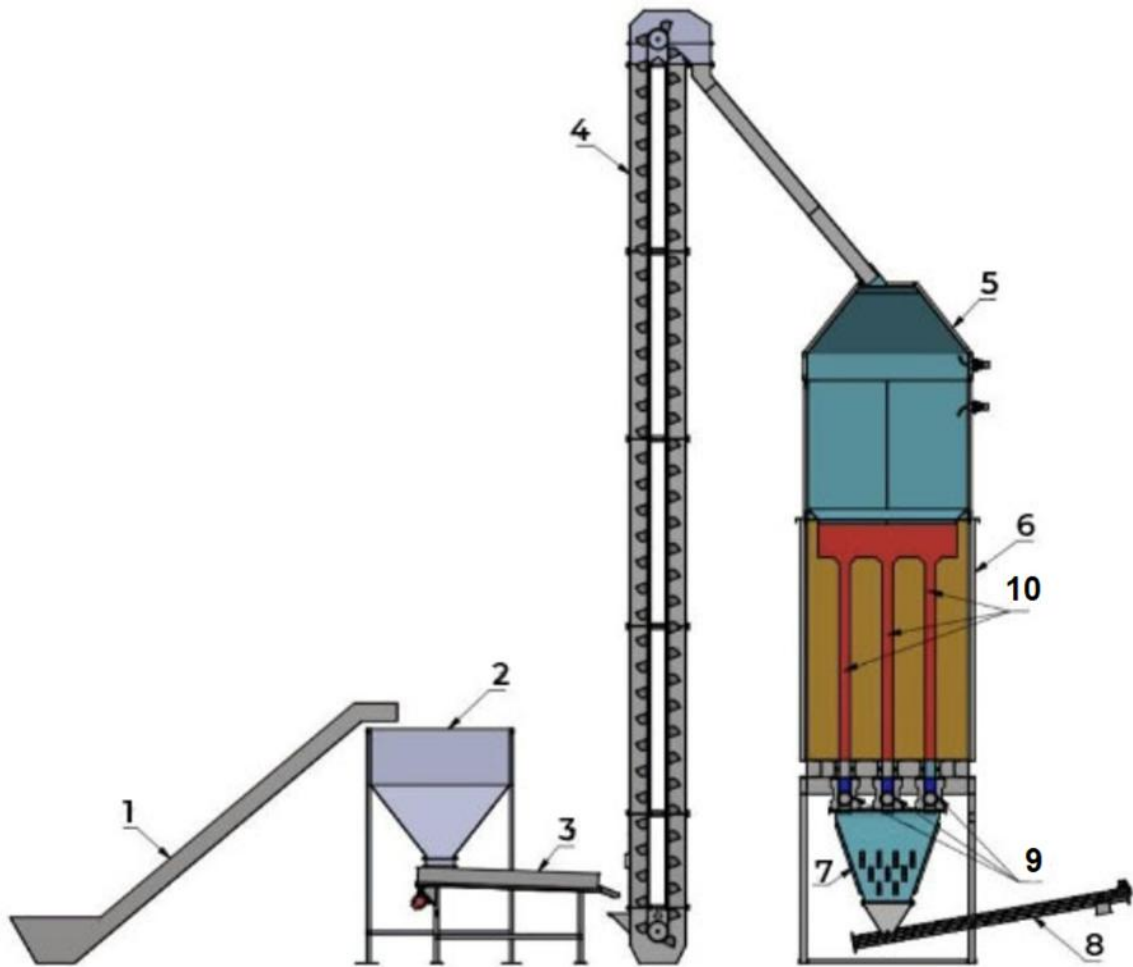


Рисунок 4.1 – Пристрій вуглевипалювальної печі:

1 - транспортер; 2 - приймальний бункер; 3 - віброживильник; 4 - норія;
 5 - бункер печі; 6 - камера карбонізації; 7 - бункер стабілізації; 8 -
 шнековий транспортер; 9 - вивантажувальні пристрої; 10 - канали для
 сировини

- власне карбонізація: температура сягає 300-650 °С, біомаса продовжує розкладатися, вивільняється велика кількість рідких продуктів, зокрема оцтова кислота, метанол, деревні смоли, що переробляються в печі, не потрапляючи в навколишнє середовище завдяки герметичності конструкції обладнання. Крім того, горючі гази (метан, етан) також генеруються в топці. Біомаса стає карбонізованою.

Біомаса, що пройшла етап карбонізації, надходить далі в бункер стабілізації і через шнековий транспортер подається на вивантаження.

Завдяки процесу карбонізації в результаті виходить унікальний пористий продукт із розміром пор від 8 до 20 нм. Практично весь вуглець з органічної біомаси трансформується в КБМ. Процес карбонізації у вуглевипалювальних печах дає можливість керування вмістом нелеткого вуглецю в КБМ від 70 до 94 %.

Таким чином, пориста структура отриманої КБМ поряд з високим вмістом нелеткого вуглецю відкриває широкі перспективи для використання її як альтернативного виду палива в багатьох металургійних процесах.

ВИСНОВКИ

Зважаючи на негативний досвід спікання аглошихт з сирою біомасою (через високу вологість, вміст шкідливих речовин, малу насипну масу тощо), продукти її карбонізації представляють більший інтерес для використання в якості замінників традиційних видів твердого палива в агломераційному процесі.

При однаковій витраті нелеткого вуглецю вихід придатного агломерату для групи КБМ помітно нижчий, ніж для групи інших видів твердого палива. Це свідчить про те, що нелеткий вуглець КБМ неефективно використовується та відходить з газами в процесі спікання. Таким чином неможливо замінити коксовий дрібняк рівною кількістю КБМ, оскільки споживання нелеткого вуглецю КБМ значно вище, ніж для коксу.

Швидкість згоряння КБМ вища, ніж у коксового дрібняку та антрациту. Співвідношення $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ у газах, що відходять, вище для КБМ, ніж для коксу та антрациту, що зумовлене високою швидкістю згоряння КБМ. При неповному згорянні з виділенням CO тепловиділення зменшується і температура в шарі, що спікається, в цілому знижується.

Через високу швидкість горіння КБМ час витримки шихти при високих температурах, достатніх для розвитку процесу рідкофазного спікання, скорочується, що призводить до зниження виходу придатного агломерату.

Температура спалахування КБМ нижче температури спалахування коксу та аналогічна температурі спалахування антрациту. Значення енергії активації для КБМ нижче, ніж у коксу та аналогічне антрациту. КБМ має більшу пористість, питому поверхню та коефіцієнт форми, що пояснює більш високу швидкість згоряння.

Зниження швидкості горіння КБМ можна досягти збільшенням її крупності до 1-5 мм та збільшенням вологості аглошихти до 8 %. За таких умов заміною 5 % КБМ 4 % коксового дрібняку можна досягти однакових значень виходу придатного агломерату.

Добавка КБМ до аглошихти дещо підвищує холодну міцність агломерату, міцність при низькотемпературному відновленні та вміст у ньому FeO у порівнянні з добавкою коксу та антрациту. Відновлюваність залишається на тому ж рівні.

Через низький вміст S і N в КБМ концентрація SO_x і NO_x в продуктах згоряння значно нижча у порівнянні з використанням коксового дрібняку чи антрациту. Концентрація пилу при використанні КБМ також значно знижується або в деяких випадках зовсім не спостерігається. Концентрація діоксинів у газах, що відходить, значною мірою залежить від типу вихідної сировини, з якої була отримана КБМ.

Для здійснення процесу карбонізації пропонується використовувати вуглевипалювальні печі, процес карбонізації в яких включає операції сушки при температурі до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, початкової карбонізації при $160\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ та власне карбонізації при $300\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кінцевим продуктом є карбонізована біомаса з розміром пор від 8 до 20 нм.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Frohlichova M., Legemza J., Findorak R., Maslejova A. Biomass as a source of energy in iron ore agglomerate production process. *Arch Metall Mater* 2014; 59(2).
2. Acma H.H., Yaman S., Kucukbayrak S. Effect of biomass on temperatures of sintering and initial deformation of lignite ash. *Fuel* 2010; 89:3063–8.
3. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview. *Fuel* 2015; 158:330–50.
4. Asadullah M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014; 29:201–15.
5. Zandi M., Paheco M.M., Fray TAT. Biomass for iron ore sintering. *Miner Eng* 2010; 23:1139–45.
6. Carvalho MMO, Cardoso M., Vakkilainen E.K. Biomass gasification for natural gas substitution in iron ore pelletizing plants. *Renew Energy* 2015; 81:566–77.
7. Zhao J.P., Loo C.E., Dukino R.D. Modelling fuel combustion in iron ore sintering. *Combust Flame* 2015; 162:1019–34.
8. Legemza J., Frohlichova M., Findorak R. The Thermo-vision measurement of temperature in the iron ore sintering process with the biomass, *Acta Metallurgica Slovaca - Conference*, 4; 2014. p. 56–65.
9. Lu L., Adam M., Kilburn M., Hapugoda S., Somerville M., Jahanshahi S., Mathieson J. Gordon. Substitution of charcoal for coke breeze in iron ore sintering. *ISIJ Int* 2013; 53(9):1607–16.
10. Ooi T.C., Thompson D., Anderson D.R., Fisher R., Fray T., Zandi M. The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. *Combust Flame* 2011; 158:979–87.

11. Abreu G.C., de Carvalho J.A., Jr., da Silva B.E.C., Pedrini R.H. Operational and environmental assessment on the use of charcoal in iron ore sinter production. *J Clean Prod* 2015; 101:387–94.
12. Min G., Xiao-hui F., Tao J., Xu-ling C., Zhi-yuan Y., Zhi-yun J. Fundamental study on iron ore sintering new process of flue gas recirculation together with using bio-char as fuel. *J Cent South Univ* 2014; 21:4109–14.
13. Ooi T.C., Aries E., Ewan B.C.R., Thompson D., Anderson D.R., Fisher R., Fray T., Tognarelli D. The study of sunflower seed husks as a fuel in the iron ore sintering process. *Miner Eng* 2008; 21:167–77.
14. Yang W., Choi S., Choi E.S., Ri D.W., Kim S. Combustion characteristics in an iron ore sintering bed evaluation of fuel substitution. *Combust Flame* 2006; 145:447–63.
15. Liu G., Zheng M., Dua B., Nie Z., Zhang B., Liu W., Li C., Hu J. Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes. *Chemosphere* 2012; 89:467–72.
16. Ooi T.C., Lu L. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering. *Chemosphere* 2011; 85:291–9.
17. Babich, A., Senk, D.: stahl u. elsen 133 (2013) No. 5, pp. 57/67.
18. Schwarz, M., Babich, A., Senk, D., Sadiku, V., Gbadebo, P. Usage of biomass in cokemaking, *Proc. Scanmetv*, Luled, Sweden, 12-15 June 2016.
19. Babich, A., Senk, D.,; Fernandez, M.: *ISU Int*, 50 (2010) No. 1, pp. 81/88
20. S. Sato, T. Kawaguchi and M. Kato: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 28 (1988), 705.
21. M. Yoshinaga: *Tetsu-to-Hagané*, 68 (1982), 2156.
22. N. Oyama, T. Iwami, M. Sato, K. Takeda, K. Nishioka and M. Shimizu: *CAMP-ISIJ*, 22 (2009), 837.
23. Example, Nippon Steel Corp.: Patent No.2003-328044.
24. M. Zandi, M. Martinez and T. Fray: *Miner., Eng.*, 23 (2010), 1139.
25. Mousa, E.A., Babich, A., Senk, D. Iron ore sintering process with biomass utilization, *Proc. METEC&2nd ESTAD*, 15-19 June 2015, Düsseldorf, Germany.

26. P. Harris, On charcoal, *Interdisciplinary Science Reviews*, 1999, Vol. 24, № 4, pp. 301-306, doi: 10.1179/030801899678966.
27. S. Pang. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals, *Biotechnology Advances*, 2019, Vol. 37, №. 4, pp. 589-597, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.11.004.
28. B. Glaser, L. Haumaier, G. Guggenberger, W. Zech, The 'Terra Preta' phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics, *The Science of Nature*, 2001, Vol. 88, № 1, pp. 37-41, doi: 10.1007/s001140000193.
29. J. Wei, C. Tu, G. Yuan, Y. Liu et al., Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar, *Environmental Pollution*, 2019, Vol. 251, № 1, pp. 56-65, doi: 10.1016/j.envpol.2019.04.128.
30. W. Mu, H. Ben, A. Ragauskas, Y. Deng, Lignin Pyrolysis Components and Upgrading—Technology Review, *BioEnergy Research*, 2013, Vol. 6, pp. 1183-1204, doi: 10.1007/s12155-013-9314-7.
31. J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, B. Gao, Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, Vol. 57, pp. 15-21, doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026.
32. Y. Wang, R. Yin, R. Liu, Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, Vol. 110, № 1, pp. 375-381, doi: 10.1016/j.jaap.2014.10.006.
33. W. J. Liu, H. Jiang, H. Q. Yu, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material, *Chemical Reviews*, 2015, Vol. 115, № 22, pp. 12251-12285, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00195.
34. U. Moralı, S. Şensöz, Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and biochar, *Fuel*, 2015, Vol. 150, pp. 672-678, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.095.

35. D. Prabakar, V. T. Manimudi, S. Suvetha K, S. Sampath et al., Advanced biohydrogen production using pretreated industrial waste: Outlook and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 96, pp. 306-324, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.08.006.

36. L. Li, J. Rowbotham, H. C. Greenwell, P. W. Dyer, *An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion, New and Future Developments in Catalysis: catalytic biomass conversion: book*, 2013, Topic 8, pp. 173-208, doi: 10.1016/B978-0-444-53878-9.00009-6.

37. S. S. Lam, H. A. Chase, Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis, *Energies*, 2012, Vol. 5, № 10, pp. 4209-4232, doi: 10.3390/en5104209.

38. J. A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernández, and J. J. Pis, Evidence of Self-Gasification during the Microwave-Induced Pyrolysis of Coffee Hulls, *Energy & Fuels*, 2007, Vol. 21, № 1, pp. 373-378, doi: 10.1021/ef060331i.

39. M. Miura, H. Kaga, A. Sakurai, T. Kakuchi et al., Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, Vol. 71, № 1, pp. 187-199, doi: 10.1016/S0165-2370(03)00087-1.

40. J. C. C. Quillope, R. B. Carpio, K. M. Gatdula, M. C. M. Detras et al., Optimization of process parameters of self-purging microwave pyrolysis of corn cob for biochar production, *Heliyon*, 2021, Vol. 7, № 11, pp. 2405-8440, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e08417.

41. T. Kawaguchi and M. Matsumura: *Tetsu-to-Hagané*, 88 (2002), 16.

42. T. Kawaguchi, M. Matsumura, E. Kasai and H. Noda: *Tetsu-toHagané*, 88 (2002), 378.

43. Lwamba E. and Garbers-Craig A.M. Article. 2008. Control of the grain size distribution of the raw material mixture in the production of iron sinter. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Volume 108*.

44. K. Murakami, K. Sugawara and T. Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, 25 (2012), 615.

45. Y. Hosotani, K. Konno, J. Shibata, T. Sato and H. Suzuki: Tetsu-toHagané, 81 (1995), 34.
46. M. Yoshinaga, S. Sato and T. Kawaguchi: Tetsu-to-Hagané, 79 (1995), S519.
47. T. Matsumura, K. Morioka and F. Noma: CAMP-ISIJ, 14 (2001), 953.
48. K. Ichikawa, T. Machida, K. Nushiro, H. Sato and K. Takeda: Tetsuto-Hagané, 92 (2006), 794.
49. T. Kawaguchi: CAMP-ISIJ, 22 (2009), 109.