

УДК 674.8.001.5

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВ

Н.В.Терещенко, Ю.А.Чурсинов, В.В.Рудковский  
Днепропетровский государственный аграрный  
университет, Институт черной металлургии  
им.З.И.Некрасова НАН Украины

В настоящее время происходит перестройка хозяйственного механизма, техническое переоборудование главных отраслей промышленности и сельского хозяйства. Сегодня как никогда остро стоит вопрос повышения эффективности производства и его качества, рационального использования материально-технических и сырьевых ресурсов. Жизнь подсказывает, что необходимо отдавать преимущество ресурсосберегающим технологиям, добиваться экономии всех используемых материалов.

Оборудование, которое используется при переработке сельскохозяйственной продукции, проходит много стадий. Это угледобывающая, флюсодобывающая, железодобывающая отрасли производства, обогащение и переработка железорудных материалов (аглофабрики и фабрики окускования), доменное, сталеплавильное, прокатное и другие производства. Все эти стадии требуют огромного количества энергозатрат в том числе затрат на производство кислорода (как атмосферного так и очищенного). А это в свою очередь требует огромных экономических затрат и создает значительные экологические проблемы. Эти экологические проблемы усложняются значительным загрязнением при таком многостадийном процессе: пыль загружаемых материалов и отходы производства, например: шлаки, загрязняющие огромные территории; выбросы газов (в том числе и СО)

в атмосферу.

С другой стороны огромные территории загрязняются лигнином - производным продуктом переработки древесины, сельскохозяйственных отходов (например, шелухи), отходов гидролизной и целлюлозобумажной промышленности. Его годовой выход по предприятиям СНГ составляет около 3 млн. т (почти 1 млн. т приходится на Украину). В отвалах нашей страны уже сегодня сосредоточилось около 4 млн. т лигнина. Несмотря на большое количество предложенных методов его переработки, в настоящее время рационально используется не более 35%. Остальная его часть выводится в отвалы, что создает серьезные экологические проблемы и наносит громадный вред окружающей среде. Вместе с тем лигнин содержит в своем составе до 50% углерода и примерно такое же количество летучих веществ, преимущественно восстановительных газов и вполне может быть использован для частичной замены топлива при разработке технологии окускования железорудного сырья. Лигнин представляет собой конденсированный полимер на основе фенилпропановой структурной единицы. Деструкция до низкомолекулярных соединений методами сжижения или гидрогенизации используемых для переработки угля, позволит получить разнообразное химическое сырье (фенолы, ароматические углеводороды и др.). Гидролизные лигнины - отходы переработки древесины, получаемые перколяцией горячего 0,5... 1% раствора серной кислоты через слой гидролизуемого материала при температуре 180...185°C и давлении до 140 кПа. Лигнины обладают хорошей пластичностью, нерастворимы в воде и в кислотах.

Гидролизный лигнин обладает значительной разветвленной внутренней поверхностью. В набухшем состоянии поверхность достигает 760...790 м<sup>2</sup>/г в сухом состоянии 5...8 м<sup>2</sup>/г. Гигроскопичность лигнина равна 110... 120 м<sup>2</sup>/г, водопоглощаемость 0,85...1,1 г/г.

При изучении вопроса возможности использования лигнина обращали внимание на наличие в нем вредных состав-

ляющих серы и фосфора, а также углерода, который может служить в качестве топлива.

Лигнины Бендерского и Запорожского гидролизного заводов характеризуются (табл.1) сравнительно невысоким содержанием серы  $S = 0,35... 0,60\%$ , фосфора  $P = 0,2... 0,3\%$  и наличием углерода  $C=26,5...27,6\%$ .

Технические лигносульфонаты - эффективное диспергирующее средство, образующееся в результате сульфирования лигнина во время сульфатной варки, обладающее связующими свойствами и пластифицирующей способностью. Лигносульфонаты обладают поверхностно-активными свойствами и способностью образовывать с водой и мелкой фракцией сухого вещества равномерные и стабильные дисперсии, содержат углерод (до  $18... 19\%$ ) и значительное количество серы (до  $6\%$ ).

**Таблица 1. Анализ углеродобразующих материалов**

Название	Технический анализ сухой массы, %			Химический состав сухой массы, %		
	Зола	Летучие, V	Влага, W	P	$C_{\text{цел}}$	S
Лигнины заводов:						
Бендерского	5,60	66,00	64,5	0,300	27,6	0,35...0,54
Запорожского	8,50	65,00	65,0	0,200	26,5	0,60
Канского	1,58	65,79	Н.Д.	Н.Д.	31,9	Н.Д.
Николаевского	6,65	Н.д.	68,00	Следы	47,5	0,39
Лигносульфонат	5...25	Н.д.	Н.Д.	0,007	18,4	5,60
Слоцкого ЦБЗ						

Кинетика выделения и состав продуктов пиролиза углеродобразующих материалов (УОМ) изучалась нами на лабораторной установке, в состав которой входят: баллон с аргоном, редуктор, силитовая печь, лодочка с навесками исследуемого материала, манометр, газовые пипетки, хроматограф «Поиск-2». Лодочку с навеской материала помещали в печь, предварительно продутую аргоном, и нагревали до температуры  $1200^{\circ}C$ . Отбор проб пиролизного газа (100 мл) осуше-

ствляли последовательно в каждую из трех пипеток при определенных температурах. Отобранный газ подавали в хроматограф и определяли содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Экспериментально установили, что при нагреве до  $1000^\circ\text{C}$  состав летучих веществ в лигнине колеблется в диапазоне:  $\text{CO}_2=6,4\dots9,3\%$ ;  $\text{CO}=11,33\dots25,5\%$ ;  $\text{H}_2=0\dots19,1\%$ ;  $\text{N}_2=38,3\dots39,4\%$ ;  $\text{CH}_4=5,3\dots9,8\%$ . Следовательно, состав исследуемых газов близок к составу восстановительных газов. В ходе эксперимента также было установлено, что содержание летучих веществ при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в лигнине Запорожского гидролизного завода составляет около  $46,5\%$  (по массе), а выход продуктов пиролиза равен  $0,41 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Следовательно, газы такого состава могут быть использованы для восстановления железорудных материалов.

В литературе охарактеризованы способы получения угля из лигнина. Изучены структура и свойства углеродных адсорбентов, получаемых скоростными методами термообработки. Получаемый уголь, по сравнению с углем медленного пиролиза, характеризуется более развитой пористой структурой и повышенной реакционной способностью.

В настоящее время одно из наиболее рациональных, технически достижимых и экономически выгодных направлений использования лигнина заключается в использовании его в качестве энергетического топлива. Это ведет к сокращению расхода первичного топлива, а также позволит решить экологическую проблему по сохранению земельных ресурсов. Лигнин - второе по распространению органическое вещество, которое может быть источником органического углерода. Лигнин содержит в своем составе до  $50\%$  углерода. Летучие вещества лигнина (в основном восстановительные газы) составляют около  $50\%$ . Поэтому лигнин можно использовать в качестве заменителя топлива.

Большой интерес представляют работы, в которых в качестве связующего органического вещества при окисковании рудных материалов предлагается лигносульфанат.

Добавка лигносульфоната (0,5...4 %) положительно сказывается на качестве окатышей. Существенным преимуществом этих исследований по сравнению с предыдущими является то, что наряду с упрощением технологии подготовки и ввода лигносульфоната в шихту получение окатышей по предлагаемому способу обеспечивает повышение качества окатышей до одинакового уровня при меньшем в 1,5... 2,0 раза расходе органического связующего в шихту. Однако прочность этих обожженных окатышей при восстановлении для фракций +10 мм не превышает 74,5 Н/окат и является явно недостаточной для условий доменной плавки.

Таким образом, следует отметить, что работы по дальнейшему исследованию возможностей использования углеродсодержащих отходов в аглодоменном производстве являются достаточно актуальными. Они позволяют не только решать вопрос о возможностях использования углеродсодержащих отходов различных производств, но и дадут возможность существенно сократить расходы дефицитного топлива и связующих добавок в металлургическом производстве.

Для выполнения исследований лигнин и железорудный концентрат сушили в нагревательной печи типа Chirana при температуре 105°C таким образом, чтобы на протяжении 3-6 часов содержание влаги (сверх 100%) этих компонентов не изменялся. Компоненты взвешивали на весах типа ВЛА-200г-М. Сухие материалы тщательно перемешивали, добавляли воду, снова перемешивали и в лабораторных условиях готовили брикеты или окатыши [1].

Сырые брикеты готовили на прессе ЦД-10 с использованием малой пресс-формы, для получения брикетов диаметром 18,2мм. Усилие прессования составляло 50000000 Н/м<sup>2</sup>.

Сырые окатыши получали в лабораторных условиях на тарельчатом грануляторе с диаметром 1м и углом наклона 40° и частотой вращения 0,223 с<sup>-1</sup> [2], используя геометрическое подобие лабораторного и реального промышленного устройства СевГОКа при масштабе моделирования 1:7,5.

После получения сырых брикетов (по 10 штук в каждом опыте) определяли их среднюю высоту, объем, массу, кажущуюся (объемную) плотность  $P_k$ :

$$P_k = \frac{m}{\pi \frac{d^2}{4} H}, \quad (1)$$

где  $m$ -масса брикета, г;  $d$ - диаметр брикета, м;  $H$ - высота брикета, м. Действительную плотность ( $P_f$ ) находили пиктометрическим методом по ГОСТ 25732-88.

Общую пористость определяли по ГОСТ 25732-88 как:

$$\eta = \frac{P_f - P_k}{P_f} 100. \quad (2)$$

Фактическую влажность брикетов определяли по ГОСТ 22772.1-77 как:

$$W_\phi = \frac{m_u - m_c}{m_u} 100, \quad (3)$$

где  $m_u$  - масса брикета, г;  $m_c$  - масса брикета после сушки, г.

Также определяли сопротивление сжатию влажных (аналогично и сухих) брикетов и окатышей путем наложения динамической нагрузки на соответствующие материалы. При этом фиксировали момент разрушения.

Далее сырые брикеты и окатыши (по 10 штук на каждый эксперимент) загружали в реакционную трубу устройства ГОСТ 21707-76, где проводили восстановление. В реакционной трубе брикеты восстанавливали в нейтральной атмосфере азота. Температуру восстановления изменяли величиной тока. График температур задавали задатчиком регулятора РУ-5-02М. Датчиком служила термopара типа ХА. Температуру фиксировали на рулонной бумаге потенциометра типа КСП. При температуре 400°C образцы выдерживали 15 минут для сушки сырых материалов, а потом продолжали восстановление.

Анализ газа при восстановлении материалов на  $O_2$

$N_2, H_2, CO, CO_2, CH_4$  проводили при помощи хроматографа типа «Поиск-2».

Для наиболее весомых экспериментов сделали химический анализ восстановленных материалов на  $Fe_{общ}$ ,  $FeO$ ,  $Fe_{мет}$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $C$ ,  $S$ .

Анализ результатов исследований проводили в оболочке Excel. В качестве фактора (X) выбрали долю лигнина в диапазоне 6...41,8% Параметром оптимизации (Y) была прочность сырых брикетов и окатышей. Определяли зависимость между ними в виде  $y=f(x)$ . При этом установили, что при увеличении доли лигнина в шихте прочность брикетов возрастает и может быть описана уравнениями (сплошная линия - первое уравнение, штриховая -второе), представленными на рис.1-3.

Были проведены исследования также брикетов, полученных с использованием концентратов (К), известняка (И), лигносульфонатов (ЛСТ) (табл.2). При этом определяли сопротивление разрушению для сырых ( $Q_c$ ), подсушенных ( $Q_n$ ) и высушенных (сушка при комнатной температуре) брикетов ( $Q_s$ ). Анализ полученных результатов показывает, что подсушенные и высушенные брикеты (табл.2) имеют высокую

**Таблица 2. Характеристики исследуемых материалов (вес в г)**

Параметры	К=120,И=30 ЛСТ=20	К=120,И=25 ЛСТ=25	К=120, ЛСТ=20	
			Сырые Подсу- шенные	Высушенные
H,см	18,455	17,955	8,770	7,800
D,см	1,820	1,820	1,820	1,820
V,см <sup>3</sup>	48,020	46,823	28,820	20,296
m, г	136,615	122,880	64,215	63,800
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,845	2,624	2,814	3,143
$Q_c$ , н/бр	50,000	71,300	90,000	-
$Q_n$ , н/бр	2280,000	-	242,500	-
$Q_s$ , н/бр	-	-	-	2811,000

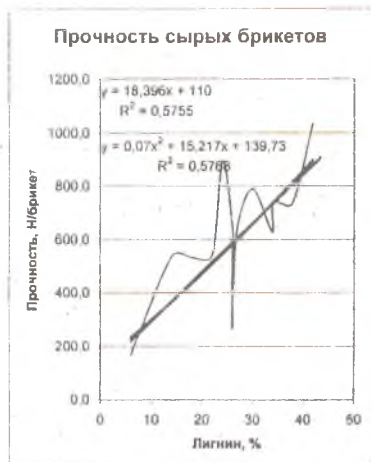


Рис.1

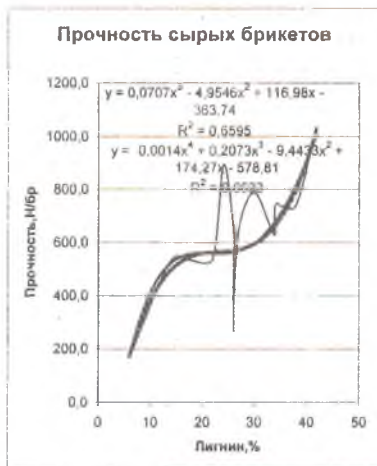


Рис.2

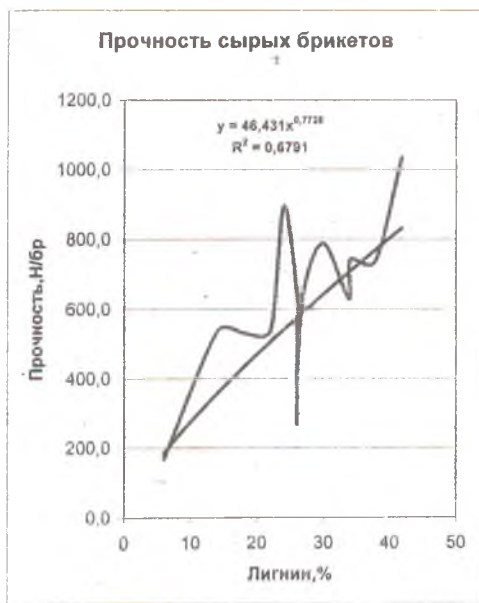


Рис.3



прочность и могут быть рекомендованы к непосредственному использованию в промышленности.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

Загрязнение окружающей среды может быть значительно уменьшено за счет применения отходов сельскохозяйственного производства в металлургии. В этом случае загрязнение территорий уменьшается за счет утилизации отходов, уменьшаются также выбросы вредных газов в атмосферу, так как при этом отпадает необходимость в агломерационном и доменном производстве. Преимуществом также является и то, что процесс восстановления ведется в нейтральной атмосфере азота без использования кислорода.

### Литература

1. Терещенко Н.В. Экспериментальные исследования по моделированию распределения шихты и газов в шахтных печах (физико-технические и технологические приложения математического моделирования)// Тезисы международной конф. по матем. моделированию.-Херсон. -1998.-С.233-234.

2. Захарченко В.Н., Терещенко Н.В. Оптимизация режима восстановления окатышей при использовании лигносульфонатов// Металлургическая и горнорудная промышленность. -1997.-№1.-С.12-14.