

Використання попередньо піролізованого технічного гідролізного лігніну як палива для агломерації залізних руд

Л. Г. Кеуш, М. М. Бойко, А. С. Коверя, О. Ю. Худяков, А. В. Рубан

Перспективним напрямком утилізації технічного гідролізного лігніну є його застосування в металургійному виробництві, в першу чергу при підготовці залізорудної сировини і доменному процесі. Значний резерв при цьому зосереджений в агломераційному процесі. Для поліпшення паливних властивостей лігніну, а також для видалення, з можливістю уловлювання, токсичних речовин, слід здійснити його попередній піроліз. Експериментально вивчено вплив технічного гідролізного лігніну різного ступеня піролізації на процес залізорудної агломерації і властивості отриманого агломерату. Вихідний лігнін піддавався попередній термічній обробці до кінцевої температури 400, 600, 800 і 1000 °С без доступу повітря. Спікання агломерату за участю піролізованого лігніну проводили на лабораторній агломераційній установці. Після спікання визначали міцність агломерату, досліджували його макроструктуру. Хімічний склад зразків агломерату досліджували методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

В результаті проведених експериментів визначена можливість заміни 25 % коксового дріб'язку лігніном, попередньо піролізованим при температурі 800 °С. За таких умов основні показники агломераційного процесу, такі як вертикальна швидкість спікання, вихід придатного продукту і питома продуктивність установки, практично не змінюються.

Спостерігається незначне зниження міцності агломерату на удар і на стирання, однак дані показники залишаються на технологічно прийнятному рівні. Слід зазначити, що при використанні лігніну в якості агломераційного палива виявляється тенденція до деякого зниження вмісту заліза в агломераті. Дослідження макроструктури агломерату показало збільшення діаметра пор при частковій заміні коксового дріб'язку лігніном, причому з підвищенням температури піролізу лігніну, обсяг пор збільшується.

Проведені дослідження підтвердили можливість вирішення актуальної екологічної проблеми утилізації технічного лігніну, шляхом застосування його в агломераційному процесі з попередньою його піролізацією. Перспективним напрямком подальших досліджень є розвиток способів підготовки технічного гідролізного лігніну до використання в залізорудній агломерації

Ключові слова: утилізація промислових відходів, технічний гідролізний лігнін, піроліз, залізорудна агломерація

1. Введение

Технический гидролизный лигнин (ТГЛ) является промышленным отходом, который образуется на предприятиях гидролизной и целлюлозно-бумажной

промышленности в результате химической переработки древесной биомассы и некондиционного сельскохозяйственного сырья. На сегодняшний день ориентировочные объемы накопления ТГЛ составляют около 70–90 млн. тонн в России [1], 5–15 млн. тонн в Украине [2], 4,3 млн. тонн в Беларуси [3]. Земельные ресурсы, отчуждаемые под гидролизные отвалы, не подлежат рекультивации, а сам ТГЛ служит источником поступления в окружающую среду разнообразных углеводородных соединений, включая токсичный фурфурол [4]. Проведенный в работе [5] анализ показал присутствие в пробах лигнина фенолов, фенантрена, метанола. Наибольшее суммарное содержание органических соединений отмечено в пробах лигнина, взятых непосредственно на производстве. В пробах складированного лигнина верхних горизонтов преобладают фенолы, нижних – метанол. Полученные результаты свидетельствуют о проникновении формальдегида и фенолов в водоносные горизонты.

Промышленные способы утилизации отходов лигнина в требуемом объеме не применяются. Определенная часть ТГЛ используется в качестве бытового топлива, наполнителя, сгорающих добавок и компонента для производства углеродных материалов, сорбентов, однако доля перерабатываемого таким образом лигнина невелика. Согласно сведениям международной организации "EUROLIGNIN", на 50 млн. тонн ТГЛ, ежегодно выделяемого из растительного сырья в мире, приходится немногим более 1 млн. тонн практически используемого лигнина [6]. Поэтому проблема переработки ТГЛ является актуальной задачей.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Возможности утилизации технического гидролизного лигнина изучаются применительно к различным технологическим процессам.

В работе [7] приведены результаты исследований применения лигнина в виде лигниносulfата для производства древесно-стружечных плит. Показано, что параметры полученных материалов сравнимы с параметрами традиционных материалов, изготовленных с применением фенолформальдегидных смол. Но остались нерешенными вопросы, связанные с очисткой технического гидролизного лигнина для возможности его применения в предложенной технологии. Сложности предварительной очистки технического лигнина, а также наличие в нем вредных веществ не позволяют в значительной мере использовать его в предложенной технологии. Вариантом преодоления соответствующих трудностей может быть применение его в других направлениях. Возможными направлениями могут быть производство наноматериалов [8], красителей [9], очистка сточных вод [10]. В работе [8] рассмотрена возможность получения наносфер из лигнина, полученного в бумажной промышленности. Предложенная технология технически проста и экономически эффективна, однако может применяться только для вновь образующегося лигнина, так как накопившийся лигнин в отвалах имеет значительное количество примесей. Кроме того, объем производства наносфер не позволит утилизировать весь образующийся лигнин. В работе [9] исследована возможность применения лигнина в текстильной и лакокрасочной промышленности, а также очистке сточных вод. Подобные

исследования представлены в работе [10], в которой рассмотрена возможность применения лигнина как сорбента для очистки сточных вод от цинка. Но остались нерешенными вопросы, связанные с очисткой сорбента после использования. Содержание вредных веществ в нем больше, чем в исходном лигнине и последующая утилизация требует дополнительных затрат.

Учитывая выше сказанное, становится очевидным, что для полноценной утилизации гидролизных отходов необходим потребитель, спрос которого будет соизмерим с объемами образования ТГЛ. Таким потребителем способна стать металлургия, где лигнин может применяться в качестве замены твердого топлива. В работах [11–13] исследовано влияния замены части твердого топлива при агломерации различными биоматериалами. В работе [11] проводились исследования влияния замены коксовой мелочи древесным углем, сосновыми и дубовыми опилками. Показано, что при использовании опилок материалов в качестве твердого топлива наблюдаются значительные колебания в параметрах процесса. Это может быть вызвано значительным содержанием летучих веществ в них и требует дополнительных исследований. В работе [12] рассмотрено влияния замены твердого топлива древесным углем, пиролизированной соломой и пеллетами из опилок на процесс агломерации. Установлено, что максимально возможно заменить древесным углем 40 % коксовой мелочи, пиролизированной соломой и пеллетами из опилок 20 и 15 % соответственно. Наблюдается значительное увеличение допустимого количества добавляемых биоматериалов с увеличением степени пиролиза. Но остался нерешенным вопрос о снижении выхода годного агломерата вследствие изменения структуры спека при использовании биоматериалов. Для этого необходимо исследовать структуру полученного агломерата с добавкой биоматериалов. Именно такой подход использован в работе [13], однако проведенные исследования микроструктуры в окрестностях пор, оставленных частицами биотоплива, показали отсутствие отличия в фазах и составах этих фаз. Возможной причиной изменения структуры агломерата при добавлении биоматериалов являются тепловые условия, которые отличаются при использовании коксовой мелочи и биоматериалов.

Введение в агломерационную шихту биоматериалов, в том числе лигнина, существенно меняет механизм и кинетику процессов спекания. В то же время, существуют проблемы, связанные с определением оптимального количества лигнина и его свойств. Недостаточно изучены вопросы влияния добавления технического гидролизного лигнина на процессы горения топлива и спекания материалов при агломерации. Все это позволяет утверждать, что целесообразным является проведение исследования, посвященного изучению влияния добавки пиролизированного ТГЛ в агломерацию на процесс спекания и свойства агломерата.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является оценка возможности частичной замены коксовой мелочи в составе агломерационной шихты предварительно пиролизированным техническим лигнином.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- экспериментально изучить влияние добавки ТГЛ различной степени пиролиза на процесс железорудной агломерации;
- изучить влияние добавки ТГЛ различной степени пиролиза на состав и свойства полученного агломерата;
- определить температурные параметры процесса пиролиза технического гидролизного лигнина для его последующего использования в агломерации.

4. Материалы и методы исследований влияния добавки лигнина на процесс агломерации

4. 1. Подготовка материалов и спекание агломерата

Для получения агломерата были использованы материалы, предоставленные ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат» (Украина). Состав железосодержащих и флюсующих компонентов агломерационной шихты приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав железосодержащих и флюсующих компонентов шихты

Материалы	Содержание, %							
	Fe _{об.}	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ППП
Железорудный концентрат	65,88	28,27	62,71	6,44	0,30	0,17	0,26	1,85
Железная руда	57,75	1,76	80,54	12,71	1,60	1,72	0,62	1,05
Известняк обычный	0,28	–	0,40	1,5	0,56	51,5	0,92	45,12
Известь	0,12	–	0,18	1,8	0,26	86,8	1,40	9,44

Исходный лигнин использовали в виде брикетов подушкообразной формы, полученных в валковом прессе [12]. Брикетыв подвергались предварительной термической обработке до разной конечной температуры (400, 600, 800 и 1000 °С) без доступа воздуха в шахтной электрической печи. Время термической выдержки при конечной температуре составляло 20 минут. После окончания пиролиза, реторту с остатком доставали из печи и тушили сухим способом. Полученный материал дробили до крупности менее 7 мм; превышение указанного предела крупности нецелесообразно, поскольку может привести к появлению локального переоплавленного пирога агломерата.

Свойства коксовой мелочи и лигнина определяли дополнительно. В экспериментах использовали технический гидролизный лигнин Запорожского гидролизно-дрожжевого завода. Технические свойства коксовой мелочи представлены в табл. 2, технический и элементный анализы исходного и пиролизированного лигнина в табл. 3.

Таблица 2

Технические свойства коксовой мелочи

Влажность, %	Зольность на сухое состояние, %		Выход летучих веществ, %		Содержание общей серы, %	Теплота сгорания кДж/кг
на рабочее состояние W^r	аналитической пробы W^a	A^d	на сухое состояние V^d	на горючее состояние V^{daf}	S_t^d	Q_b^a
1,3	0,9	11,7	3,5	3,9	0,32	27013

Таблица 3

Технический и элементный анализы исходного и пиролизированного лигнина

Наименование топлива (температура пиролиза, °C)	Влажность W^a , %	Зольность A^d , %	Выход летучих веществ V^d/V^{daf} , %	Общая сера S_t^d , %	Водород H^d , %	Углерод C^d , %	Азот N^d , %
Лигнин (исх.)	7,8	33,4	41,8/62,9	1,04	3,56	52,40	0,69
Лигнин (400)	4,1	40,1	18,7/31,2	1,00	2,10	47,87	0,67
Лигнин (600)	2,6	45,8	8,4/15,5	0,99	1,29	49,35	0,66
Лигнин (800)	2,1	50,9	3,4/6,9	1,03	0,71	46,23	0,55
Лигнин (1000)	6,7	48,9	5,7/11,1	1,07	0,61	48,66	0,45

Спекание проводили на лабораторной чашевой агломерационной установке. Параметры агломерации и состав шихты соответствовал реальной агломерационной шихте ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат». При этом учитывали увеличение тепловых потерь в лабораторной агломерационной установке по сравнению с промышленными агрегатами. Состав агломерационной шихты приведен в табл. 4. Количество пиролизированного до разных температур ТГЛ во всех опытах составляло 25 % от общего количества используемого твердого топлива. Превышение данного значения нецелесообразно, поскольку приведет к чрезмерному снижению общей калорийности твердотопливной смеси.

Таблица 4

Состав агломерационной шихты

Компоненты	Содержание, %	
	Без лигнина	С лигнином
Концентрат	46,75	46,75
Железная руда	10,5	10,5
Известь	1,5	1,5
Известняк	10,25	10,25
Коксовая мелочь	6	4,5
Пиролизированный лигнин	–	1,5
Возврат	25	25
Всего	100	100
Влага	8	8

4. 2. Методика оценки прочности агломерата и оборудование для исследования его макроструктуры и химического состава

После спекания определяли прочность агломерата на удар (выход фракции +5 мм после испытаний) и на истирание (выход фракции менее 0,5 мм после испытаний).

Исследование макроструктуры агломерата проводили с использованием инвертированного фотомикроскопа отраженного света “Neophot-21”.

Химический состав исследуемых образцов изучался методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью прецизионного анализатора EXPERT 3L. Граница обнаружения элементов за 100 с (от 12 Mg до 92 U) составляет $\leq 0,05$ %. Детектор – SDD с номинальной статистической загрузкой спектроскопического тракта 52000 с^{-1} . Разрешающая способность детектора (для $\text{K}\alpha\text{Mn}$) при номинальной загрузке не превышает 149 еВ.

5. Результаты исследований влияния добавки предварительно пиролизированного технического лигнина на процесс железорудной агломерации

В табл. 5 представлены основные результаты спеканий. При использовании лигнина, пиролизированного при температурах 400 и 600 °С, не было получено необходимое количество агломерата для определения прочностных характеристик.

На рис. 1, 2 показано влияние степени пиролиза лигнина на выход годного агломерата и вертикальную скорость спекания в сравнении с применением в качестве топлива только коксовой мелочи.

Таблица 5

Результаты спеканий с использованием лигнина разной степени пиролиза

Параметры процесса	Вид топлива				
	Коксовая мелочь	Лигнин			
Температура пиролиза, °С	1050	400	600	800	1000
Выход годного агломерата, %	69,25	41,75	37,5	66,75	51,75
Прочность на удар, %	94	–	–	90,5	77
Прочность на истирание, %	0,3	–	–	0,5	1
Вертикальная скорость спекания, мм/мин	32,78	22,31	25,2	29,5	20,29
Удельная производительность, $\text{т/м}^2 \cdot \text{ч}$	1,84	0,77	0,78	1,59	0,88

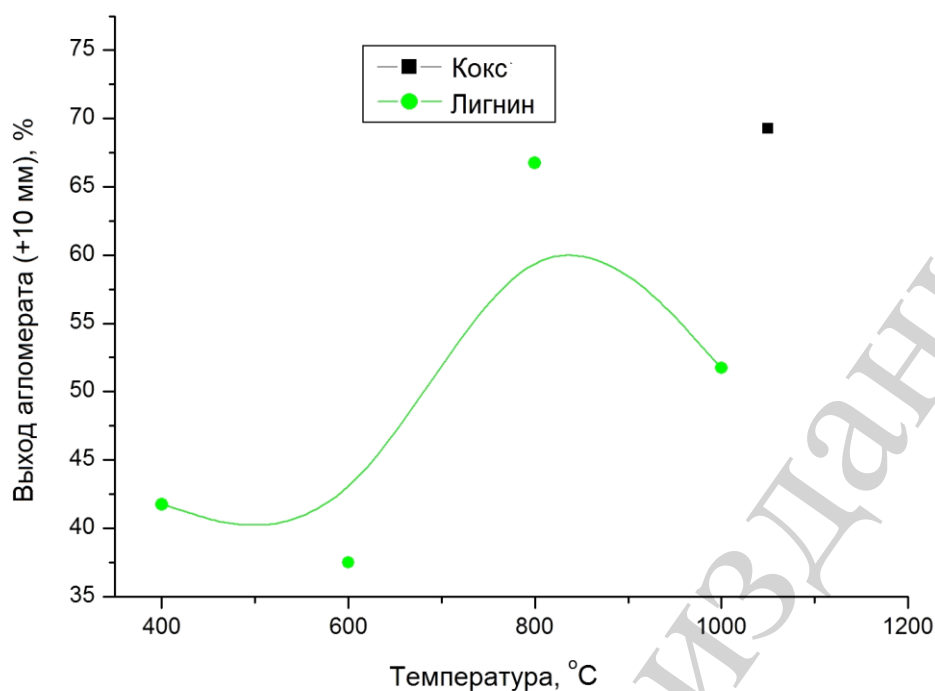


Рис. 1. Зависимость выхода годного агломерата (+10мм) от температуры пиролитического разложения лигнина

Установлено, что при использовании лигнина с температурой пиролитического разложения 400 и 600 °C, значительно снижается выход годного и качество агломерата. В свою очередь, применение предварительно пиролитически разложенного при 800 °C лигнина, позволяет получить показатели агломерационного процесса на базовом уровне. При этом прочности агломерата на удар и на истирание снижаются незначительно по сравнению с эталоном (использование исключительно коксовой мелочи). Повышение температуры пиролитического разложения до 1000 °C не приводит к улучшению параметров процесса спекания и свойств агломерата.

Макроструктуры агломератов, полученных с применением только коксовой мелочи и её смесей с ТГЛ, предварительно пиролитически разложенным до 800 и 1000 °C, показаны на рис. 3. Полученные агломераты имеют сложную структуру и в случае применения ТГЛ характеризуются увеличением диаметра пор и количества трещин.

В табл. 6 приведен элементный состав агломератов по данным рентгенофлуоресцентного анализа. На рис. 4 представлены XRF-спектры агломератов, полученных при использовании в качестве твердого топлива коксовой мелочи и её смесей с лигнином разной степени пиролитического разложения.

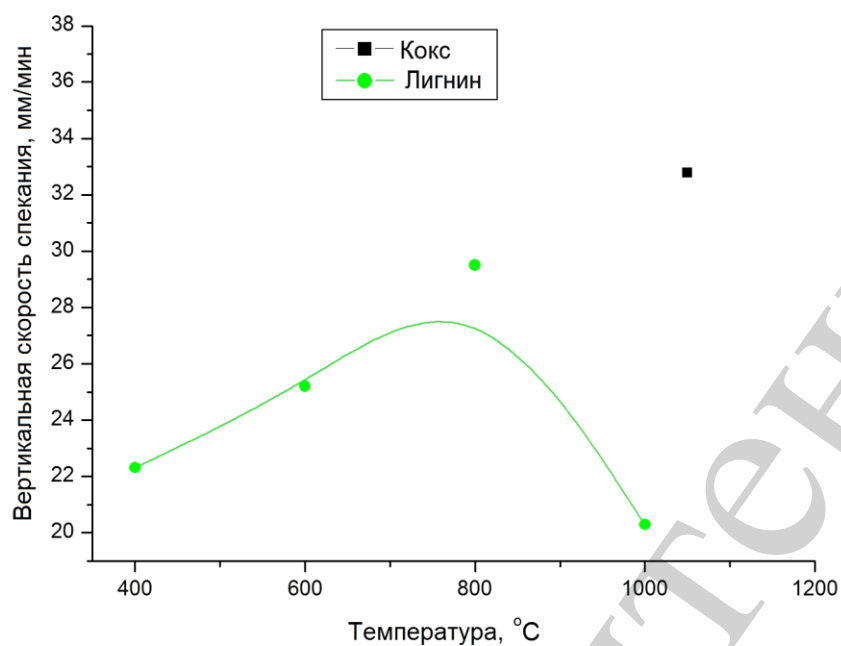


Рис. 2. Зависимость вертикальной скорости спекания от температуры пиролиза ТГЛ

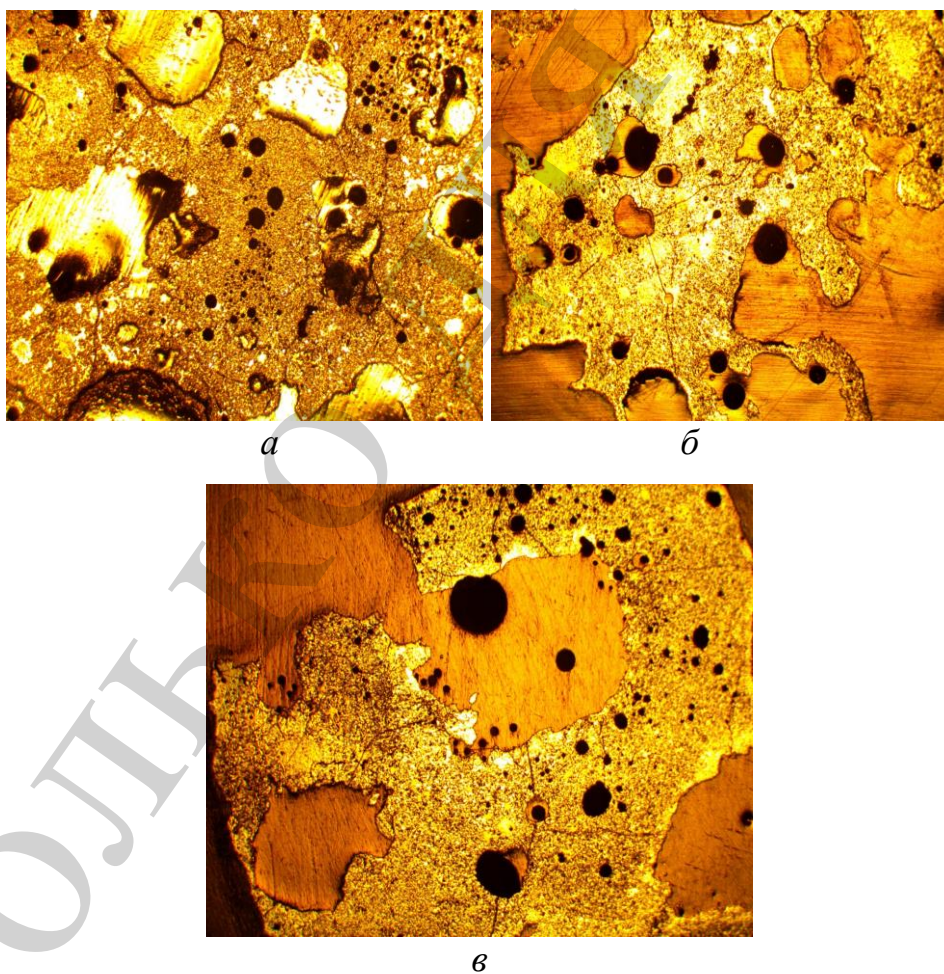


Рис. 3. Макроструктуры полученных агломератов ($\times 10$): а – с использованием коксовой мелочи; б – с добавлением лигнина, пиролизированного при 800 °C; в – с добавлением лигнина, пиролизированного при 1000 °C

Таблица 6

Элементный состав агломератов

Топливо (температура пиролиза, °С)	Основность, CaO/SiO ₂	Содержание элементов, %					
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Mn	Fe _{общ}	O _{общ}
Кокс	1,19	0,992	10,209	12,103	–	53,641	32,402
Лигнин (800)	0,86	0,703	14,848	12,715	0,12	50,001	33,449
Лигнин (1000)	0,83	0,927	13,847	11,453	0,039	51,102	33,417

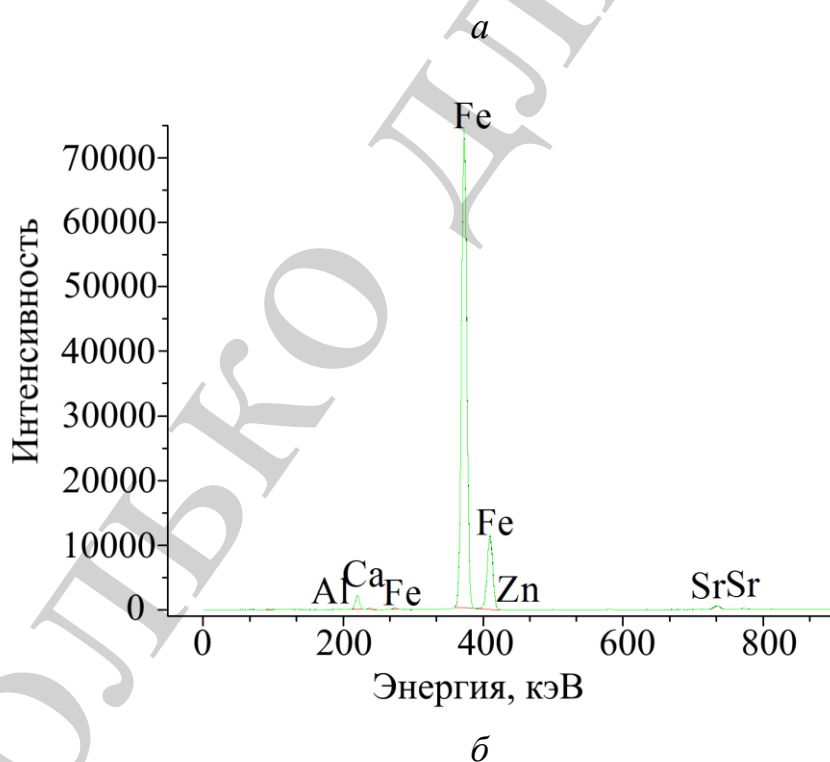
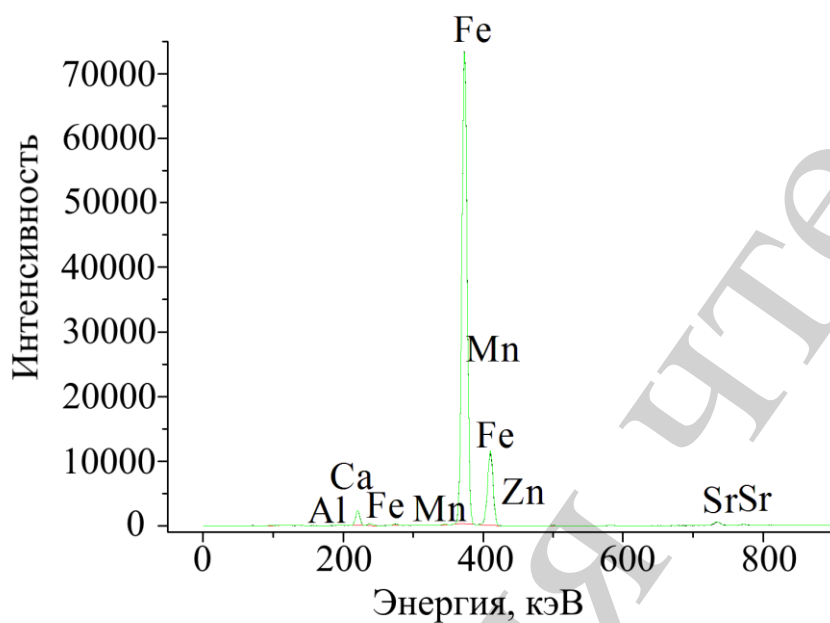
Установлено, что использование в качестве топлива ТГЛ приводит к снижению содержания железа в агломерате за счет большей зольности ТГЛ по сравнению с коксом. Следует также отметить заметное увеличение содержания кремния и снижение содержания алюминия в агломератах, полученных с использованием ТГЛ.

6. Обсуждение результатов исследования добавки пиролизированного лигнина на процесс агломерации

Проведённый технический анализ пиролизированного при разных температурах лигнина позволяют сделать вывод о том, что при температуре пиролиза до 600 °С в лигнине содержится большое количество летучих веществ. Это приводит к тому, что во время нагрева шихты такой материал сначала отдаёт летучие вещества, которые не сгорая, уносятся отходящими газами. Следует отметить, что при температуре пиролиза 600 °С наблюдается повышение вертикальной скорости спекания до 25,2 мм/мин. Но в следствие недостаточного количества теплоты поступающего в слой, процесс спекания проходит не полностью и снижается выход годного агломерата до 37,5 %. Учитывая, что ТГЛ после пиролиза при 800 °С имеет относительно низкий выход летучих веществ, данное топливо обеспечивает наилучшие параметры процесса спекания, сопоставимые с параметрами при использовании коксовой мелочи. Достигается удельная производительность агломерационной установки 1,59 т/м²·ч. В случае использования ТГЛ с температурой пиролиза 1000 °С имеет место более быстрое выгорание топлива, переоплавление слоя и, как результат, снижение вертикальной скорости спекания до 20,29 мм/мин. Это объясняется большей реакционной способностью ТГЛ после пиролиза, по сравнению с каменноугольным коксом, что согласовывается с предыдущими исследованиями [7, 8]. Процесс спекания агломерата в таких условиях проходит лучше, чем при использовании лигнина с температурой пиролиза 600 °С и выход годного составляет 51,75 %. Но в обоих случаях наблюдается низкая удельная производительность агломерационной установки 0,78 т/м²·ч при температуре пиролиза 600 °С и 0,88 т/м²·ч при 1000 °С.

При этом при увеличении температуры пиролиза с 800 до 1000 °С ТГЛ наблюдается увеличение максимального диаметра пор агломерата и их общего их количества. Это можно пояснить тем, что за счёт более высокой реакционной способности пиролизированного лигнина в месте его нахождения в слое будет иметь место более высокая температура. Это, в свою очередь, приведет к переоплавлению агломерата.

Также необходимо отметить, что размер частичек лигнина составлял до 7 мм, по сравнению с крупностью коксовой мелочи (до 3 мм). Увеличение размера частичек необходимо для достижения одинакового времени горения топлива в горизонте слоя, исходя их повышенной реакционной способности пиролизированного лигнина.



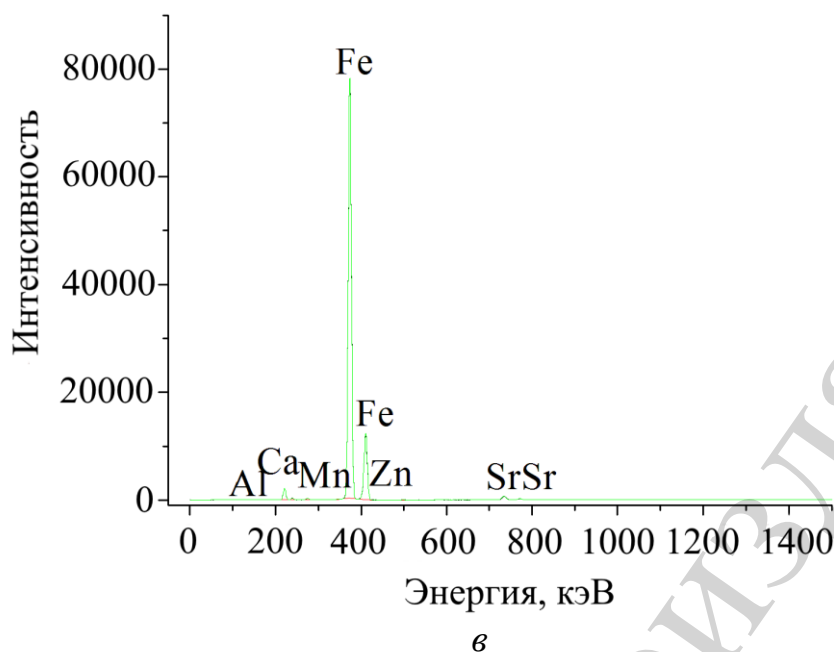


Рис. 4. XRF-спектры полученных агломератов: *а* – с использованием коксовой мелочи; *б* – с добавлением лигнина, пиролизированного при 800 °С; *в* – с добавлением лигнина, пиролизированного при 1000 °С

Стоит отметить, что применения ТГЛ с температурой пиролиза 800 °С позволяет повысить пористость агломерата с незначительным снижением его прочности. При этом с повышением температуры пиролиза лигнина среднемаксимальный диаметр пор возрастает с 4,14 мм при температуре пиролиза 800 °С до 4,87 мм при 1000 °С. При этом ожидается повышения восстановительной способности агломерата во время доменной плавки. В условиях промышленного применения лигнина, снижение содержания железа в агломерате при замене 25 % твердого топлива составит не более 0,5 %. Так как будет меньше расхода топлива по сравнению с лабораторной агломерационной установкой.

Полученные результаты согласовываются с работой [12], в которой установлено допустимое количество добавляемых в агломерационную шихту биоматериалов согласно степени, их пиролиза. Но в отличие от результатов, опубликованных в работе [12], анализ влияния степени пиролиза лигнина на агломерационный процесс позволяют утверждать следующее:

- содержащиеся в топливе летучие вещества при агломерации в полной мере не сгорают, их теплота не используется в процессе спекания, поэтому необходимо минимальное содержание летучих веществ;
- для равномерной тепловой обработки агломерируемого слоя при использовании пиролизированного лигнина необходимо достичь скорости его сгорания равной скорости сгорания коксовой мелочи.

Указанные условия достигаются за счет подбора температуры пиролиза, а также размерами частиц исходного лигнина и их плотностью.

Актуальным направлением дальнейших работ является развитие способов подготовки технического гидролизного лигнина к использованию в железорудной агломерации в качестве твёрдого топлива. Так, поскольку ТГЛ является мелкофракционным сыпучим материалом, то для его применения необходимо предварительное окускование. Окускование лигнина может быть осуществлено путем брикетирования в прессах валкового типа [14] или принудительной грануляции в фильерах [15].

7. Выводы

1. Экспериментально изучено влияние технического гидролизного лигнина, подвергнутого пиролизации при температурах 400, 600, 800 и 1000 °С, на процесс агломерации железорудных материалов и свойства полученного агломерата. Установлено, что при замене 25 % коксовой мелочи лигнином, пиролизированным при температуре 800 °С производительность агломерационного процесса остается на приемлемом уровне 1,59 т/м²·ч. При этом показатели прочности агломерата на удар и на истирание снижаются незначительно на 3,5 % и 0,2 % соответственно.

2. Исследование макроструктуры агломерата показало увеличение диаметра пор при использовании лигнина. При этом с повышением температуры пиролиза лигнина среднемаксимальный диаметр пор возрастает с 4,14 мм при температуре пиролиза 800 °С до 4,87 мм при 1000 °С.

3. В целом, выполненный комплекс исследований показывает перспективность предлагаемого направления переработки технического лигнина, посредством использования его в качестве твёрдого топлива при агломерации железных руд. Установлено, что максимальная температура пиролиза лигнина должна составлять 800 °С.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка способов использования в металлургии углеродных материалов, полученных с возобновляемого сырья», номер государственной регистрации 0117U003919.

Литература

1. Липинин А. Б. Новая технология сушки и измельчения древесных отходов // Полимерные материалы. 2010. № 12. С. 18–19.
2. Утилізація відходів полімерного та лісохімічного виробництва у дорожньому будівництві / Повзун О. І., Подкопаєв С. В., Вірич С. О., Горячева Т. В., Дорох С. Г. // Екологічна безпека. 2016. № 2 (22). С. 102–111.
3. Состояние природной среды Беларуси / ред. В. Ф. Логинов. Минск, 2014. 364 с.
4. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis / Liu Q., Wang S., Zheng Y., Luo Z., Cen K. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2008. Vol. 82, Issue 1. P. 170–177. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>

5. Гигиеническая оценка промышленных отходов с использованием альтернативных тест-моделей на примере гидролизного лигнина / Марусич Н. И., Котеленец А. И., Войтович А. М., Наджарян Л. А., Афонин В. Ю., Гомолко Т. Н., Конева И. И. // Гигиена и санитария. 2007. № 2. С. 70–71.

6. Co-ordination network for lignin – standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN) / Gosselink R. J. A., de Jong E., Guran B., Abächerli A. // Industrial Crops and Products. 2004. Vol. 20, Issue 2. P. 121–129. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.015>

7. Revin V. V., Novokuptsev N. V., Kadimaliev D. A. Preparation of Biocomposites using Sawdust and Lignosulfonate with a Culture Liquid of Levan Producer *Azotobacter vinelandii* as a Bonding Agent // BioResources. 2016. Vol. 11, Issue 2. P. 3244–3258. doi: <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3244-3258>

8. Direct Preparation of Hollow Nanospheres with Kraft Lignin: A Facile Strategy for Effective Utilization of Biomass Waste / Li H., Deng Y., Liang J., Dai Y., Li B., Ren Y. et. al. // BioResources. 2016. Vol. 11, Issue 2. P. 3073–3083. doi: <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3073-3083>

9. Immobilized Lignin Peroxidase-Like Metalloporphyrins as Reusable Catalysts in Oxidative Bleaching of Industrial Dyes / Zucca P., Neves C., Simões M., Neves M., Cocco G., Sanjust E. // Molecules. 2016. Vol. 21, Issue 7. P. 964. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules21070964>

10. Zwain H. M., Vakili M., Dahlan I. Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review // International Journal of Chemical Engineering. 2014. Vol. 2014. P. 1–13. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/347912>

11. Lesko J., Hudak J., Semanova Z. Impact of biofuel in agglomeration process on production of pollutants // Science of Sintering. 2017. Vol. 49, Issue 2. P. 159–166. doi: <https://doi.org/10.2298/sos1702159l>

12. Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels / Gan M., Fan X., Chen X., Ji Z., Lv W., Wang Y. et. al. // ISIJ International. 2012. Vol. 52, Issue 9. P. 1574–1578. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1574>

13. Mežibrický R., Fröhlichová M., Mašlejová A. Phase Composition of Iron Ore Sinters Produced with Biomass as a Substitute for the Coke Fuel / Skład Fazowy Spieków Żelaza Wytworzonych Z Dodatkiem Biomasy Jako Zamiennika Dla Koksu // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. Vol. 60, Issue 4. P. 2955–2964. doi: <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0472>

14. Брикетирование металлургического сырья. Актуальность и пути развития метода / Маймур Б. Н., Худяков А. Ю., Петренко В. И., Ващенко С. В. и др. // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2016. № 1. С. 74–81.

15. Альтернативные способы гранулирования тонкоизмельченных железорудных материалов / Худяков А. Ю., Бойко М. Н., Баюл К. В., Ващенко С. В. и др. // Черная металлургия. 2018. № 1. С. 48–53.