

На правах рукописи

Гудкова Инесса Юрьевна

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ БЕДНЫХ РУД И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук

Научный руководитель **Лемперт Давид Борисович**
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем химической
физики РАН (ИПХФ РАН).

Официальные оппоненты **Прокофьев Вадим Геннадьевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский Томский
государственный университет (НИ ТГУ).

Курбаткина Виктория Владимировна
кандидат технических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский технологический
университет Московский институт стали и сплавов
(НИТУ «МИСиС»).

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ
РАН)

Защита диссертации состоится «__» «__» 2016 г. в «__» ч. 00 мин на
заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной
макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432
г.Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН РАН и на сайте:
<http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Автореферат разослан «__» «_____» 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.092.02

к.ф-м.н



Гордополова Ирина Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время наблюдается возрастающий интерес к тем областям исследований, которые позволяют создавать энергосберегающие и экологически целесообразные технологии утилизации и переработки промышленных отходов. Это обусловлено тем, что основной задачей сегодняшнего развития становится рациональное использование ресурсов, так как природные запасы истощаются, а уровень техногенного загрязнения давно превысил все допустимые нормы. Машиностроительные и перерабатывающие предприятия располагают большим количеством таких техногенных отходов, утилизация которых связана со значительными затратами. Из разнообразных техногенных отходов особый интерес представляют металлосодержащие отходы, поскольку они накоплены в больших количествах и содержат ценные металлы. При этом металлоотходы используются в собственных процессах производства в объеме 10-15%, так как существующие методы переработки многих металлосодержащих отходов либо малоэффективны, либо дороги. Предприятия вынуждены размещать металлоотходы в шлакоотвалах, площадь которых часто превышает производственную.

В настоящее время целый ряд техногенных отходов содержит во много раз больше металла, чем исходные руды. Однако во многих случаях такие отходы не могут быть экономически эффективно переработаны традиционными методами. Существуют определенные предпосылки, что с помощью метода фильтрационного горения (ФГ) можно извлечь и вернуть ценные металлы обратно в производство. Под ФГ будем понимать процесс окисления твердого горючего при фильтрации газообразного окислителя. Этот метод может быть применен к объектам цветной и черной металлургии, что и обусловило направленность настоящих исследований, проведенных как на моделях, имитирующих реальные металлосодержащие отходы, так и на реальных производственных шламах.

Целью диссертационной работы является разработка и исследование методов извлечения ценных химических соединений из металлосодержащих отходов с использованием процесса ФГ со сверхадиабатическим режимом.

Основными научными задачами диссертационной работы являются:

- экспериментальное исследование закономерностей, имеющих место при ФГ в присутствии соединений металлов;
- разработка научных основ новых эффективных методов извлечения ценных металлов из промышленных отходов;
- исследование химических продуктов, полученных в результате ФГ.

Научная новизна. В результате проведенных исследований получены новые научные данные о поведении соединений металлов в волне ФГ. О научной новизне полученных результатов свидетельствуют также следующие факты:

- впервые метод ФГ был применен к молибден-, цинк- и хром-содержащим составам для извлечения металлосодержащих продуктов или с целью обогащения имеющегося сырья;
- впервые установлены закономерности массопереноса металлосодержащих продуктов в процессе ФГ исследованных систем;
- впервые экспериментально определены оптимальные параметры проведения процесса ФГ изученных составов с целью максимально возможного извлечения целевого продукта для каждой из исследованных систем;
- впервые исследована дисперсность молибден-, цинк- и хром-содержащих продуктов, полученных в результате ФГ в малоразмерных лабораторных реакторах-газификаторах.

Достоверность научных результатов. В работе использованы современные аттестованные точные физико-химические методы и методики: атомно-спектральный анализ, энергодисперсионная рентген-флуоресцентная спектрометрия, рентгено-фазовый анализ и др. Исследования проводились с использованием апробированных и сертифицированных приборов. Хорошая воспроизводимость экспериментальных результатов, качественное соответствие с теорией ФГ и известными литературными данными подтверждают

обоснованность и достоверность основных положений и выводов диссертации. Кроме того, достоверность научных разработок подтверждается публикациями в научных изданиях, а также участием в Международных, Всероссийских и Российских конференциях и Всероссийских симпозиумах по горению и взрыву и современной химической физике.

Практическая значимость. В ходе исследований установлено, что метод ФГ со сверхадиабатическим разогревом позволяет извлекать ценные продукты и возвращать их в производство. Это можно реализовать с меньшими затратами и экологически более оправданным способом по сравнению с традиционно используемыми методами. КПД подобных технологических процессов извлечения металлов из большинства металлосодержащих технологических отходов будет значительно превышать эффективность извлечения тех же металлов из тех же отходов традиционными методами утилизации. Кроме того, после такой обработки соответствующие отходы, уже освобожденные от значительной части токсичных элементов, будут существенно менее экологически опасны, что позволит обеспечить их безопасное захоронение или дальнейшее использование в других целях. Это особенно актуально в современных условиях при повышенном уровне загрязнения окружающей среды. Результаты проведенных исследований были использованы предприятием ЗАО НПП «Промтех» (г. Екатеринбург) для разработки новых технологий выделения соединений молибдена непосредственно в виде молибдата кальция из промышленного молибденитового концентрата. Также предприятием ЗАО НПП «Промтех» использовались результаты исследования для разработки промышленных технологий выделения триоксида молибдена из различного молибденсодержащего сырья, в том числе из техногенных отходов.

В данной работе метод ФГ был применен к следующим объектам:

- флотационные концентраты MoS_2 , содержащие 40-50% Mo;
- техногенные отходы отработанных промышленных катализаторов, допированных Co и Ni и содержащих 12% MoO_3 ;
- составы, моделирующие каламин-галмеевые породы, с 80-90% ZnO

- составы, моделирующие колчеданные руды с 3% ZnO;
- металлургические шламы, содержащие до 20% Zn и около 30% Fe;
- хромсодержащие отходы кожевенного производства с 2-3% Cr.

Степень разработанности темы. Проведенные на модельных лабораторных установках исследования показали принципиальную возможность применения метода ФГ для извлечения ценных металлов из различных промышленных отходов. Для некоторых металлосодержащих составов, модельных и реальных, экспериментально определены оптимальные технологические параметры проведения процессов с целью извлечения максимально возможного количества целевого компонента. Полученные результаты могут быть полезны при внедрении в практику переработки техногенных отходов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Возможность извлечения летучего триоксида молибдена, образующегося в окислительной зоне при фильтрационном горении Mo- содержащих систем.
2. Возможность извлечения летучих Zn- содержащих продуктов, образующихся в восстановительной зоне при фильтрационном горении Zn- содержащих систем.
3. Экологически чистый метод сжигания в фильтрационном режиме Cr- содержащих отходов кожевенной промышленности с получением зольного остатка с нетоксичным оксидом трехвалентного хрома Cr₂O₃.

Апробация работы. Представленные в работе материалы докладывались и обсуждались на ученых советах и научных конкурсах Отдела горения и взрыва ИПХФ РАН, на ученых советах ИПХФ РАН, а также на следующих Международных, Всероссийских, Российских научных конференциях и Всероссийских симпозиумах:

XIII (2005 г.) и XIV (2008 г.) Всероссийские симпозиумы по горению и взрыву (г. Черноголовка); XVII (2005 г.) и XX (2008 г.) Всероссийские симпозиумы «Современная химическая физика» (г. Туапсе); The second International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena (Sochi, 2005); The III Minsk International Colloquium on Shock Wave

Physics, Combustion, Detonation and Non-Equilibrium Processes (Minsk, 2005); Международная конференция мемориал О.И. Лейпунского «Современные проблемы химической физики» (г. Москва, 2009 г.); Всероссийская конференция с элементами школы для молодых ученых «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (г. Екатеринбург, 2009 г.); Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (г. Черноголовка, 2011 г.); XI Israeli- Russian Bi-national Workshop (Chernogolovka, 2012 г.); Первая (2007г.), Вторая (2010г.) и Третья (2013г.) конференции по фильтрационному горению (г. Черноголовка). Международная конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» (Караганда, Казахстан, 2015 г.).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 9 статьях реферируемых научных журналов, которые включены в список ВАК, и 17 тезисах докладов на Международных и Всероссийских и Российских конференциях.

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Постановка задач, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов исследования осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 37 рисунков и 16 таблиц, и состоит из введения, шести глав, основных выводов, заключения, списка литературы из 110 наименований, и 2 приложений, содержащих акты о внедрении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена тематика работы, ее актуальность и цели исследований, научная новизна, практическая ценность и основные положения, выносимые на защиту. В нем также изложена структура диссертационной работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены существующие представления о процессе ФГ и описана история возникновения

этого направления в науке о горении, начиная от зарождения идеи фильтрационного сверхадиабатического горения с минимальным расходом углеродсодержащей добавки и заканчивая различными вариантами практического использования этого метода для утилизации низкосортных топлив и горючих отходов. В обзоре также рассмотрены существующие математические модели, описывающие процесс ФГ, и традиционные способы извлечения металлов из промышленных отходов.

Во второй главе конкретизируется постановка задачи, и описываются основные методы исследования. Для анализа продуктов реакции использовали как классический количественный химический анализ и рентгенофазовый анализ, так и атомно-спектральный анализ. Помимо этого, применялся метод энергодисперсионной рентген-флуоресцентной спектromетрии. Термодинамические расчеты химических равновесий проводили с использованием коммерческой программы «Терра» на базе данных ИВТАН-ТЕРМО. Твердые образцы продуктов сгорания исследовались на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе и на оптическом микроскопе МБИ-15 в отраженном свете. Дисперсность металлсодержащих продуктов горения исследовали методом Брунауэра-Эммета-Теллера по адсорбции особо чистого азота. В этой главе также детально описана методика проведения эксперимента и приведена схема установки, представленная на рис. 1.

Поскольку почти все исследуемые образцы (кроме отработанных катализаторов, хромсодержащих образцов кожи и образцов оцинкованного железа) представляли собой мелкодисперсные порошки, их приходилось гранулировать бентонитовой глиной (ГОСТ 28177-89) (10÷20 % мас. глины) или таблетировать на прессе (без глины), в результате чего получали гранулы или таблетки заданного размера, фотографии которых приведены на рис. 2.

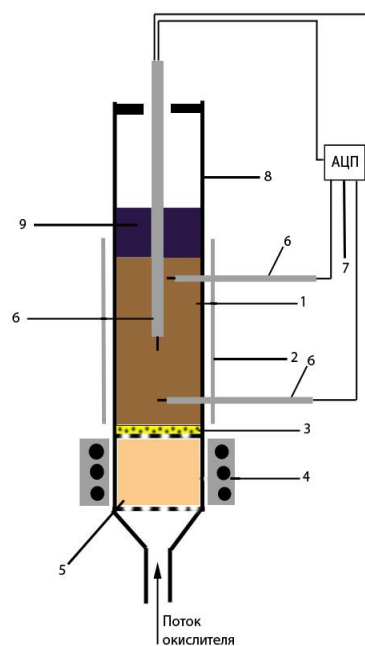


Рисунок 1. Схема модельного кварцевого реактора фильтрационного горения. 1- твердофазная шихта; 2 - теплоотражатель; 3 - воспламеняющий состав; 4 - ТЭН; 5 - нагреваемый объем с инертным наполнителем; 6 - термопары; 7 - АЦП с выводом на ПК; 8 - корпус реактора (кварцевая трубка); 9 - слой обогащаемого шлама

Твердофазной горючей шихтой служила смесь гранул или таблеток, содержащих целевой компонент, частицы инертного компонента (кварцевая крошка, шамотный кирпич ШАК (ГОСТ 8691-73)) и горючего. В качестве горючего использовали кузбасский уголь и активированный уголь марки АГ- 3 (ГОСТ 20464-75) с экспериментально определенной зольностью $3 \div 10\%$ и размерами частиц $1,3 \div 2,5$ мм, см. рис. 3. Окислитель (воздух) вводился в реактор снизу, как показано на рис. 1, со стороны нагревательного объема. При этом скорость потока окислителя контролировали расходомером и варьировали в пределах $0,01 \div 0,4$ м/с. Измерения температуры производились при помощи хромель-алюмелевых или платина-платинородиевых термопар. Регистрируемые данные фиксировались на компьютере при помощи соответствующего программного обеспечения в виде зависимости сигнала АЦП от времени.



Рисунок 2. Гранулы и таблетки: шлам комбината «Северсталь» 90%+глина 10%,
гранулы: ZnO 90%+глина 10%



Рисунок 3. Шамотный кирпич, уголь АГ-3, кварцевая крошка (1,3-2,5 мм)

Третья глава описывает применение метода ФГ к объектам цветной металлургии. Для этих исследований были выбраны образцы Алмалыкского и Каджаранского флотационных молибденитовых концентратов, содержащие 40-50% Mo, а также техногенные отходы отработанных промышленных катализаторов, допированных кобальтом и никелем, в которых содержится до 12% MoO₃. В результате проведенных экспериментов показана принципиальная возможность высокой степени извлечения соединений молибдена из таких нетрадиционных источников, как техногенные отходы.

С целью теоретического обоснования выбора управляющих параметров и предварительного изучения молибденсодержащей системы был проведен термодинамический анализ поведения соединений, содержащих молибден. По программе «Терра» в интервале температур $T=300\div 2300$ К и давлении $P = 0,1$ МПа был рассчитан состав газообразных и конденсированных продуктов для систем «MoS₂ + O₂» при разном мольном содержании кислорода. В зависимости от избытка или недостатка кислорода состав продуктов горения меняется, что видно из сравнения левой и правой частей рис. 4 (для удобства на рисунке приведены только Mo-содержащие продукты). В термодинамически равновесной

системе « $\text{MoS}_2 + \text{O}_2$ » в условиях избытка кислорода газофазный перенос образующегося MoO_3 происходит при $T > 1500^\circ\text{C}$. Однако, в реальных условиях сжигания при наличии противотока газа и конденсированной фазы, когда система далека от равновесной, вынос значительных количеств газообразных Mo_nO_{3n} может осуществляться при более низких температурах.

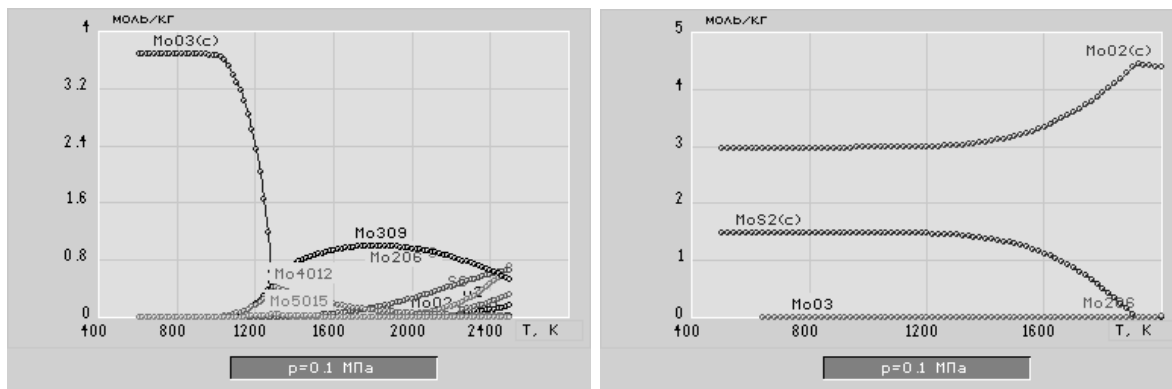


Рисунок 4. Зависимость концентрации молибденсодержащих продуктов реакции от температуры равновесного состава системы « $\text{MoS}_2 + 3,5\text{O}_2$ » (слева) и « $\text{MoS}_2 + 2\text{O}_2$ » (справа)

Сжигание образцов шихты «молибденит/глина» проводилось как в смеси с углем, так и без горючего, так как экзотермическая реакция $\text{MoS}_2 + 3,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$ имеет высокий (957 кДж/моль MoS_2) тепловой эффект. Было установлено, что увеличение скорости подачи окислителя приводит к возрастанию T_{max} в зоне горения, как видно из рис. 5. Установлено, что модифицируя состав шихты и изменяя скорость подачи окислителя, можно варьировать как условия горения системы, так и степень извлечения MoO_3 в газовую фазу из шихты. В результате сжигания шихты, содержащей молибденитовый концентрат, в режиме ФГ достигнута степень извлечения MoO_3 из шихты через газовую фазу до 25÷26 % мас. Введение в шихту 20% угля приводит к увеличению степени извлечения MoO_3 до 56÷57 % мас.

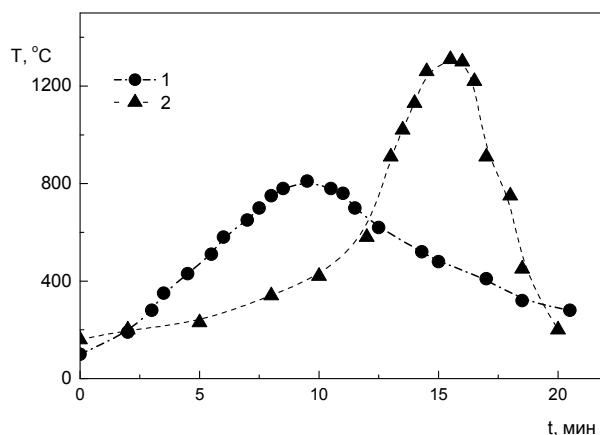


Рисунок 5. Зависимость изменения температуры от времени в ходе горения в системе «молибденит/глина». Кривая 1 для $v = 0,6$ м/с, 2 – $v = 1,0$ м/с.

В разделе 3.2 описаны экспериментальные исследования по сжиганию шихты, состоящей из отработанных Co- и Ni-катализаторов с целью извлечения MoO_3 . Проведенные исследования свидетельствуют, что:

1. Устойчивые режимы горения могут быть реализованы при содержании угля в шихте в пределах $3,0 \div 10,0\%$, тогда как при более низком содержании угля в шихте процесс горения неустойчив.
2. Уровень максимальных температур горения, достигаемых в условиях сжигания, лежит пределах $600 \div 1340^\circ\text{C}$ и зависит как от содержания угля в шихте в диапазоне $3,0 \div 10,0\%$, так и от скорости потока воздуха в диапазоне $0,2 \div 1,5$ м/с. При постоянной скорости потока воздуха возрастание содержания угля в шихте в указанном диапазоне приводит к увеличению T_{max} фронта. Также к увеличению T_{max} приводит рост скорости потока воздуха.
3. Увеличение скорости потока, как и увеличение содержания угля в шихте в диапазоне $3,0 \div 10,0\%$, приводит к возрастанию скорости фронта горения. Измеренный диапазон скорости волны горения лежит в пределах $9 \div 32$ мм/мин ($1,5 \cdot 10^{-4} \div 5,4 \cdot 10^{-4}$ м/с).
4. Экспериментально подтверждено, что в процессе сжигания образцов шихты происходит перемещение части триоксида молибдена через газовую фазу в направлении потока окислителя, и его вынос из объема шихты.

5. В исследованных режимах горения степень извлечения MoO_3 из шихты в возгон для систем с кобальтовым катализатором составила около 30%, а в случае с никелевым катализатором достигала 78%. При этом наибольшая степень извлечения достигалась при температурах $800 \div 1000^\circ\text{C}$ и скорости потока окислителя около 0,6 м/с при достаточно низком содержании угля в шихте (около 5%). Такой результат можно связать с изменением условий массопереноса: при увеличении доли угля относительно более горячей становится восстановительная зона, где триоксид молибдена восстанавливается до нелетучих продуктов MoO_2 и Mo .

В четвертой главе представлено исследование условий горения и массопереноса модельных и реальных технологических цинксодержащих составов в режиме ФГ. Эта система интересна тем, что при организации процесса ФГ с более горячей восстановительной зоной возможно образование металлического цинка за счет слабо эндотермической восстановительной реакции $\text{ZnO}_{(c)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Zn}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ с последующей транспортировкой газообразного цинка при относительно невысоких температурах (индексы с и g соответствуют конденсированному и газообразному состоянию). Были исследованы составы, моделирующие каламин-галмеевые породы, в которых содержание цинка велико, и колчеданные руды, в которых содержание цинка значительно меньше. В разделе 4.1 описаны опыты по сжиганию цинксодержащих составов, моделирующих каламин-галмеевые породы, которые содержат 80÷90% ZnO . Установлено, что устойчивые режимы горения наблюдаются при скоростях потока окислителя выше 0,1 м/с. Изменяя содержание в шихте горючего от 10 до 40% углерода можно влиять на температурный профиль волны горения и добиваться тем самым преобладания окислительных или восстановительных процессов в области максимальных температур. Для исследованных систем величины T_{max} достигают $690 \div 1300^\circ\text{C}$ и возрастают как с увеличением содержания горючего (в пределах «нормальных» волн), так и скорости потока окислителя. Наблюдаемые скорости волны горения находятся в интервале $2 \div 14$ мм/мин ($0,3 \cdot 10^{-4} \div 2,3 \cdot 10^{-4}$ м/с) и возрастают с

увеличением скорости потока окислителя. В ходе горения наблюдается изменение содержания цинка в порциях шихты в направлении потока окислителя, что подтверждает наличие массопереноса цинксодержащих продуктов горения. Степень извлечения цинксодержащих продуктов в возгон увеличивается с повышением максимальной температуры в волне горения и может достигать 34%.

Таблица 1. Состав исходных цинксодержащих компонентов шихты, моделирующей колчеданные руды

Исходная смесь	Содержание, % мас.					
	Zn в оцинков. железе	Zn, пыль	ZnO	Бентонитовая глина	Fe ₂ O ₃	Уголь
K _{ZnO} -1,6	–	–	1,6	56,4	30	12
K _{Zn} -2,4	–	2,4	–	85,6	–	12
K _{Zn} -4,6	–	4,6	–	83,4	–	12
K _{Zn} -5,5	5,5	–	–	–	–	–

В разделе 4.2 приведены результаты исследования составов, моделирующих колчеданные руды. Были изучены системы, перечисленные в табл.1 и различающиеся тем, в каком виде в системе присутствует цинксодержащий компонент. Можно утверждать, что в исследованном интервале температур горения наблюдаемый массоперенос ZnO из шихты в ходе фильтрационного горения модельных составов, содержащих в шихте ZnO, наиболее вероятно связан с транспортировкой металлического цинка как продукта восстановления или диссоциации ZnO газообразным потоком в более холодную зону. В широком интервале изменения управляющих параметров как по скорости потока окислителя (0,06÷0,50 м/с), так и по содержанию в шихте горючего (10÷60% угля) экспериментально исследовано ФГ и массоперенос цинксодержащих продуктов для модельных составов при малом содержании цинка в шихте. Для этих систем максимальные температуры в зоне горения соответствуют возможному для ФГ диапазону температур 630÷1350°C и возрастают при «нормальной» волне с увеличением содержания горючего. При малых скоростях

потока окислителя не выше 0,06 м/с газообразными кислородсодержащими продуктами ФГ исследованных систем являются СО и СО₂. С увеличением содержания угля в шихте возрастает степень извлечения оксида цинка из шихты с 3% при ZnO/C=1/3 до 11% при ZnO/C=1/10. Содержание ZnO в порциях твердого продукта различно и зависит от скорости потока окислителя. Твердые продукты горения анализировали в порциях Ф₁ - Ф₃, отобранных из сгоревшей шихты (порция Ф_w - образования со стенок реактора). Так, при слабом потоке $v = 0,29$ и $0,57$ м/с содержание ZnO в порциях сгоревшей шихты падает в направлении потока окислителя, тогда как при $v = 1,43$ м/с содержание ZnO в порциях возрастает в направлении потока окислителя, что следует из результатов, суммированных в табл.2. Эти данные указывают на наличие массопереноса цинксодержащего продукта внутри шихты. Для модельных систем, в которых исходным компонентом служила цинковая пыль, удалось извлечь 60÷100% цинка, а для систем с кровельным оцинкованным железом степень извлечения (ω) составила 93÷99%.

В разделе 4.3 описано исследование возможности повышения содержания цинка в металлургических шламах с использованием процесса ФГ. Рассмотрено выделение цинка из шламов, содержащих до 30÷40% железа, тогда как содержание цинка варьируется от 1 до 20%. Для того чтобы можно было вернуть цинк с помощью традиционных технологий, необходимо довести содержание цинка в сырье хотя бы до 15%. Для этого можно провести внутреннее перераспределение цинка - из одной части шихты в другую, обогатив эту часть, а затем передать ее на традиционные технологии утилизации. В реакторе это можно осуществить, прервав горение, пока фронт не достиг обогащаемой части шихты, в которой, в результате, окажется цинка больше, чем в исходной шихте. Эксперименты по обогащению были проведены при сжигании шлама (с 12% Zn) металлургического комбината "Северсталь". Наилучшие результаты по обогащению исходного шлама были получены при содержании 50% угля в шихте. Обогащенная часть шлама содержала до 17÷18% Zn (при 12% исходных). Также было проведено извлечение методом ФГ цинксодержащих продуктов из

бедных шламов, содержащих небольшое (около 1,0%) количество цинка. Наилучшие результаты были достигнуты при содержании угля 50÷60% и скорости потока окислителя 0,1÷0,2 м/с. При максимальной температуре в зоне горения 1035÷1265°C удалось извлечь из спекшейся части шихты 50÷70% цинка.

Таблица 2. Система «K_{ZnO}-80 + углерод + кирпич + воздух»

№	v, м/с	m ⁰ _Σ , г	ZnO/ C (МОЛ.)	C, %	T _{max} , °C	Δm, %	U, мм/ мин.	ZnO, %				ω _{ZnO} , %
								Φ _w	Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	
1	0,57	45	1/3	10	1030	11,7	14,2	3,2	24,9	25,0	25,8	11,9
2	1,43	45	1/3	10	1240	12,3	43,3	0	27,8	24,5	23,7	14,0
3	0,29	45	1/10	12	1015	11,3	5,7	0	27,4	28,9	31,9	3,1
4	0,17	40	1/10	12	800	10,5	5,3	0	5,3	8,9	9,7	5,8
5	0,29	40	1/10	15	1045	16,2	3,5	-	9,8	11,3	11,1	11,3

Пятая глава диссертации посвящена проблеме сжигания хромсодержащих образцов, которые принципиально отличны от описанных в предыдущих главах типов металлосодержащих компонентов шихты. Продукты, образующиеся в результате горения соединений молибдена и цинка, являются летучими, тогда как все возможные продукты окисления и восстановления хрома при температуре ниже 2400 К мало летучи и в процессе горения должны оставаться в зольном остатке. Поэтому рассмотрены возможности сжигания хромсодержащих систем методом ФГ с целью создания научной основы для эффективной и экологически безопасной переработки отходов кожевенного производства.

В качестве хромсодержащего компонента использовались отходы кожевенного производства, представляющие собой спрессованную волокнистую массу светлого серо-голубого цвета. Исследуемые образцы имели следующий состав (% мас.): органические вещества – 52,0; H₂O – 40,0; Cr – 2,0; S – 1,6 и сера сульфатная – 4,9. Было детально изучено горение систем с содержанием кожи в шихте от 5 до 100%.

Для интервала температур от 800 до 3500 К был рассчитан термодинамически равновесный состав газообразных и конденсированных продуктов для системы «кожа-кислород» при различном соотношении компонентов. Результаты термодинамических расчетов, где приведены только хромсодержащие компоненты, показаны на рис. 6. Анализ этих результатов позволяет сделать вывод о том, что при массовом отношении компонентов $[O_2]/[\text{кожа}] = \gamma < 1$ основным продуктом превращения хрома является твердый оксид хрома (III). Это происходит даже тогда, когда кислорода достаточно для сжигания всего углерода до CO, но еще недостаточно до сжигания до CO₂. При температуре выше 2400 К Cr₂O₃(с) превращается в газообразные CrO, CrO₂ и CrOH и, наконец, в свободный газообразный хром. Токсичный газообразный CrO₃ образуется во всем исследованном температурном интервале в незначительных количествах. Его максимальная концентрация реализуется при температуре 2800 К и составляет 0,804 ммоль на килограмм продуктов горения (при парциальном давлении паров $2 \cdot 10^{-5}$ атм). При $\gamma = 1$ Cr₂O₃(с) является основным Cr-содержащим продуктом при температурах ниже 2400 К. Однако уже при массовом отношении компонентов $\gamma > 1$, то есть с повышением относительного содержания кислорода в системе до ~70 % мас., картина радикально меняется. В этих условиях, при температурах выше 2400 К, когда исчезает конденсированный Cr₂O₃(с), наряду с образованием газообразных CrO₂ и CrO наблюдается рост содержания токсичного оксида хрома (VI) CrO₃(г), максимальная концентрация которого достигает 0,033 моль/кг при T=2400 К (давление паров при этом составляет 0,0011 атм.).

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в окислительной зоне практически весь хром сгорает до конденсированного Cr₂O₃. Содержание триоксида хрома Cr₂O₃ (г) в газовой фазе незначительно, но его доля растет с температурой, и при T \cong 1570 К она достигает 0.05% (давление при этом составляет $2 \cdot 10^{-6}$ атм.). В восстановительной зоне практически весь хром находится в виде Cr₂O₃ (с). Увеличение содержания O₂ в системе приводит к

росту доли CrO_3 (g) в хромсодержащих продуктах сгорания, однако токсичный оксида хрома (VI) появляется при температурах только выше 2300 К.

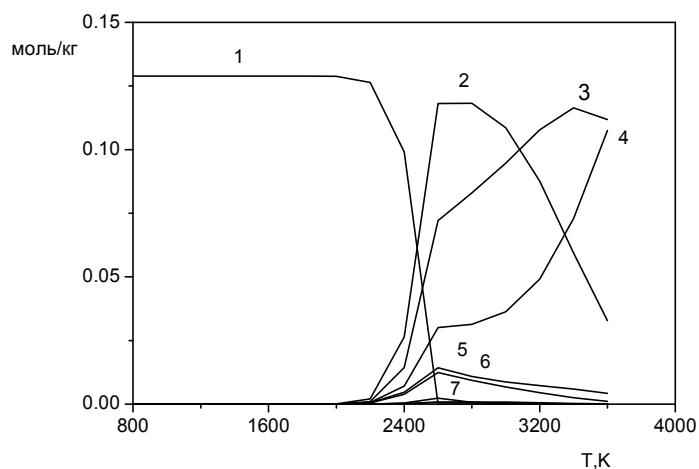


Рисунок 6. Равновесный состав хромсодержащих продуктов горения при соотношении кожа: $\text{O}_2=59:41$ при различных температурах.
 1 – $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{с})$; 2 – $\text{CrO}_2(\text{г})$; 3 – $\text{CrO}(\text{г})$; 4 – $\text{Cr}(\text{г})$; 5 – $\text{CrO}_2\text{H}(\text{г})$;
 6 – $\text{CrOH}(\text{г})$; 7 – $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{г})$

Для того чтобы найти оптимальное соотношение кожи и инертного наполнителя, была проведена серия опытов по сжиганию шихты с разным содержанием инертного компонента. В результате было установлено, что при содержании хромсодержащего компонента около 10% наблюдаются как наиболее стабильное горение, так и воспроизводимые значения максимальной температуры. Опыты по сжиганию шихты показали, что при скорости потока выше 0,20 м/с горение протекает стабильно. Однако при меньшей скорости потока, начиная с 0,16 м/с, горение затухает на отметке 2/3 высоты столба шихты, а при снижении скорости потока до $\approx 0,05$ м/с горение затухает практически сразу вследствие повышения относительной доли теплопотерь. При постоянном составе шихты увеличение скорости потока окислителя приводит к возрастанию скорости фронта горения, но существенно не влияет на максимальную температуру в зоне горения. Твердый продукт сгорания представляет собой легкий дисперсный порошок с высоким содержанием Cr_2O_3 . Поскольку использование ФГ энергетически выгодно, и для данного объекта процесс протекает с достаточно высокой скоростью, сжигание отходов кожевенного производства именно в режиме ФГ

может стать удачным способом уничтожения этих отходов, более того, оксид хрома (III) может быть возвращен в производство.

Шестая глава посвящена изучению свойств продуктов горения металлосодержащих систем. При этом основное внимание уделено исследованию достаточно высокой дисперсности твердофазных продуктов ФГ. При проведении исследований ФГ шихты, в составе которой имеются металлосодержащие соединения, весьма важны как природа этих соединений, так и поведение продуктов превращения в зоне, следующей за реакционной зоной - в зоне охлаждения. В этой зоне существуют значительные градиенты температуры в газовой фазе, приводящие к конденсации продуктов горения, что способствует процессам зарождения и роста новой твердой фазы. Можно предположить, что в условиях непрерывного процесса испарение-конденсация повышается возможность формирования высокодисперсных фаз. Поэтому была детально исследована дисперсность твердых продуктов ФГ Mo-, Zn-, Cr-содержащих систем, таких как триоксид молибдена MoO₃, оксид цинка ZnO и оксид трехвалентного хрома Cr₂O₃. Средний размер частиц d оценивался в предположении, что частицы сферичны, по формуле $d = 6/(S_{уд} \cdot \rho)$, где ρ - плотность вещества. Изучали образцы, конденсирующиеся на стенках реактора после сжигания над зоной шихты, а для систем с нелетучими продуктами сгорания, изучали образцы зольного остатка. При сжигании как MoS₂, так и промышленных катализаторов Cat_{Co} и Cat_{Ni}, оптико-микроскопические исследования продуктов сгорания, сконденсировавшихся на стенках реактора вне зоны шихты, показали их морфологическую идентичность. Эти продукты сгорания являются триоксидом молибдена MoO₃ и в проходящем свете представляют собой прозрачные кристаллы. Образование такого вида продуктов свидетельствует о том, что их зарождение и рост происходит через газовую фазу. Для них была определена величина $S_{уд}$, которая составила 22,6 м²/г. Средний размер частиц MoO₃ для кристаллических игл квадратного сечения равен ≈37 нм. Далее были исследованы продукты сгорания системы «ZnO – уголь – инертный компонент – воздух». Для изучения удельной поверхности продуктов сгорания

системы использовали фракции, осажденные вне зоны шихты в результате массопереноса через газовую фазу металлосодержащих продуктов горения. Этот порошок из бесформенных аморфных стеклообразных агрегатов белого цвета, представляет собой сростки индивидуальных частиц. $S_{уд}$ данных образцов составила ≈ 19 м²/г. Для сравнения можно отметить, что цинковая пыль, полученная сублимацией паров цинка в инертной среде имеет удельную поверхность только 1,15 м²/г, а средний размер частиц равен 730 нм.

Таблица 3. Результаты исследований дисперсности продуктов сгорания различных металлосодержащих систем

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$10^{-6} \cdot \rho$, г/м ³	d, нм	Падение температуры ΔT , град./мин.
MoO ₃	22,6	4,69	56,6	200-400
ZnO	18,9	5,66	56	100-150
Cr ₂ O ₃	37,9	5,21	30,3	300-800
Zn-пыль	1,2	7,13	732	–
ZnO (чда)	9,5	5,66	111	–

Были исследованы также образцы продуктов сгорания системы «Cr-кожа – уголь – инертный компонент – воздух». Продуктом сгорания данной системы является порошок с соединениями хрома (III), доля которых в пересчете на Cr₂O₃, составляет около 60% от массы зольного остатка, в котором также присутствуют примеси сульфатов натрия и кальция. Результаты по дисперсности продуктов сгорания различных металлосодержащих систем сведены в табл. 3, из которой можно заключить, что сжигание в режиме ФГ шихты, включающей Mo-, Zn- и Cr-содержащие соединения, сопровождается высокими температурными градиентами в газовой фазе в зоне охлаждения, что приводит к образованию твердых металлосодержащих продуктов достаточно высокой дисперсности с величиной $S_{уд}$ 20–40 м²/г, что выше дисперсности обычных технологических образцов ZnO и цинковой пыли. Таким образом, показано, что твердые Mo-, Zn-

и Cr - содержащих продукты ФГ имеют высокий уровень удельной поверхности и характеризуются средним размером частиц 30÷50 нм, что обусловлено наличием высоких температурных градиентов в газовой фазе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Показана возможность создания новых эффективных методов извлечения соединений ценных химических элементов из бедных руд и промышленных отходов на основе процессов массопереноса соединений в условиях волны фильтрационного горения и концентрации их в определенных зонах реактора.
2. Проведено исследование физико-химических процессов, имеющих место в различных реакционных зонах при фильтрационном горении металлосодержащих систем с молибденом и цинком, и показано, что эти металлы образуют в ходе сжигания металлосодержащие компоненты, способные к транспорту из зоны горения, что позволяет их извлекать в виде летучих металлов или их оксидов.
3. Экспериментально достигнута степень извлечения 56 - 57% MoO_3 для систем, содержащих молибденит, а для молибденсодержащих катализаторов – 30 - 70%. Из цинксодержащих модельных составов удалось выделить от 14 до 100% оксида цинка, а из металлургического цинксодержащего шлама 30÷70%. Удалось обогатить шлам, содержащий 12% цинка до 20% - го содержания, что позволяет вернуть такой концентрат для промышленной переработки традиционными методами.
4. Показано, что в продуктах ФГ хромсодержащих отходов кожевенного производства не образуется летучих соединений хрома, а весь хром остается в зольном остатке в виде нетоксичных соединений хрома (III), доля которых в пересчете на Cr_2O_3 составляет около 60% от массы зольного остатка.
5. При варьировании управляющих параметров процесса (состав шихты, состав и расход газообразного окислителя) экспериментально подобраны оптимальные характеристики волны горения (температура, скорость газового потока) с целью

проведения каждого процесса в устойчивом режиме с максимально возможной степенью извлечения ценных химических элементов.

6. Показано, что метод ФГ позволяет получать высокодисперсные материалы. Средняя удельная поверхность полученных твердых Mo-, Zn- и Cr-содержащих продуктов фильтрационного горения составляет $20\div 40$ м²/г, что соответствует среднему размеру частиц в диапазоне 30-50 нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ:

Статьи в реферируемых журналах:

1. Розенберг А.С., Григорян Л.А., Гудкова И.Ю., Землякова Л.Г., Лемперт Д.Б., Медведев А.С., Манелис Г.Б. Извлечение оксида молибдена из отработанных промышленных катализаторов при фильтрационном горении в сверхadiaбатическом режиме // Химическая физика. – 2006. – Т. 25. – №5. – С. 39-46.
2. Розенберг А.С., Лемперт Д.Б., Медведев А.С., Григорян Л.А., Гудкова И.Ю., Землякова Л.Г., Манелис Г.Б. Исследование условий возгонки молибденсодержащих продуктов из молибденитового концентрата при фильтрационном горении в режимах со сверхadiaбатическим разогревом // Химическая физика. - 2006. - Т. 25. - №2. - С. 50-58.
3. Розенберг А.С., Григорян Л.А., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Исследование массопереноса цинксодержащих соединений при фильтрационном горении в режиме противотока. Сообщение 2. Массоперенос при высоком содержании оксида цинка в исходной шихте // Химическая физика. - 2009. - Т. 28. - № 9. - С. 62-69.
4. Розенберг А.С., Григорян Л.А., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Исследование массопереноса цинксодержащих соединений при фильтрационном горении в режиме противотока. Сообщение 3. Массоперенос при малом содержании оксида цинка в исходной шихте // Химическая физика. – 2009. - Т. 28. - № 10. - С. 52-57.
5. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Розенберг А.С. Сжигание хромсодержащих составов в режиме фильтрационного горения // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84. - Вып.11. - С. 1769-1773.
6. Гудкова И.Ю., Берестов А.С., Лемперт Д.Б., Дюбанов В.Г., Манелис Г.Б. О возможности выделения цинка из металлургических шламов с использованием процесса фильтрационного горения // Химическая физика. - 2013. - Т. 32. - № 4. - С. 66-74.
7. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С. Дисперсность твердофазных продуктов фильтрационного горения некоторых металлсодержащих систем // Химическая физика. - 2013. - Т. 32. - № 3. - С. 44-48.
8. Гудкова И.Ю., Домашнев И.А., Колесникова А.М., Дюбанов В.Г. Извлечение цинксодержащих продуктов из металлургических шламов с малым содержанием

цинка с использованием процесса фильтрационного горения // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87. - Вып. 4. - С. 519-523.

9. Manelis G.B., Glazov S.V., Salgansky E.A., Lempert D.B., Gudkova I.Yu., Domashnev I.A., Kolesnikova A.M., Kislov V.M., Kolesnikova Yu.Yu. // Extraction of molybdenum-containing species from heavy oil residues using the filtration combustion method // International journal of heat and mass transfer.- 2016. - Т.92. - С. 744-750.

Печатные работы в трудах научных конференций:

1. Rozenberg Alexandre, Gudkova Inessa, Lempert David, Manelis George Filtration Combustion of Systems Containig Metals Forming Volatile Products // Nonequilibrium Processes. Plasma, Aerosols, and Atmospheric Phenomena. - 2005. - V.1. - P.240-246.

2. Розенберг А.С., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Термодинамические исследования химических равновесий в процессах массопереноса летучих металлсодержащих соединений // XVI Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 20 сентября - 1 октября 2004. - С.149-150.

3. Розенберг А.С., Григорян Л.А., Гудкова И.Ю., Землякова Л.Г., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Исследование массопереноса летучих металлсодержащих соединений при фильтрационном горении в режимах со сверхадиабатическим разогревом // XIII симпозиум по горению и взрыву, Черногловка, 7-11 февраля 2007. - С. 30.

4. Розенберг А.С., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Использование процессов массопереноса в режиме фильтрационного горения для извлечения некоторых металлов из различных объектов Physics of Shock waves, Combustion, Detonation and Non-Equilibrium Processes. National Academy of Sci. Belarus. Belarus. Minsk, 2005. - P.101.

5. Розенберг А.С., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Исследование особенностей извлечения редких металлов при массопереносе в режиме фильтрационного горения // XVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 18 - 29 сентября 2005. - С. 93-94.

6. Гудкова И.Ю., Григорян Л.А., Землякова Л.Г., Лемперт Д.Б., Розенберг А.С., Манелис Г.Б. Массоперенос в системе ZnO-инертный компонент-горючее-воздух при фильтрационном горении в режиме противотока // XVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 18 - 29 сентября 2005. - С.78-79.

7. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б. Исследование процесса сжигания хромсодержащих систем в режиме фильтрационного горения // «Современная химическая физика», Аннотации докладов XX Симпозиума, Туапсе, 15 - 26 сентября 2008. - С. 48.

8. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Поведение цинксодержащих продуктов в режиме фильтрационного горения // XIV Симпозиум по горению и взрыву, Черногловка, 13-17 октября 2008. - С. 52.

9. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б. Исследование процесса сжигания хромсодержащих отходов в режиме фильтрационного горения // XIV Симпозиум по горению и взрыву, Черногоровка, 13-17 октября 2008. - С. 51.
10. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С. Дисперсность твердофазных продуктов фильтрационного горения металлсодержащих систем // XIV Симпозиум по горению и взрыву, Черногоровка, 13-17 октября 2008. - С. 50.
11. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Возможности переработки металлсодержащих техногенных отходов методом фильтрационного горения // Всероссийская конференция «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов», Екатеринбург, 24-27 ноября 2009. - С. 68 - 72.
12. Lempert D., Gudkova I., Dyubanov V., Manelis G. The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials // Proceedings of the XI Israeli-Russian Bi-national Workshop, Chernogolovka, July 9-14, 2012. - P.80-88.
13. Гудкова И.Ю., Григорян Л.А., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б., Массоперенос цинксодержащих продуктов в режиме фильтрационного горения // Первая конференция по фильтрационному горению, Черногоровка, 21-24 мая 2007. - С. 40.
14. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Берестов А.С., Дюбанов В.Г. О возможности выделения цинка из металлургических шламов с использованием процесса фильтрационного горения // Вторая конференция по фильтрационному горению, Черногоровка, 11-15 октября 2010. - С. 146-152.
15. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. Фильтрационное горение как метод извлечения цинка из металлургических шламов // Третья конференция по фильтрационному горению, Черногоровка, 18-21 июня 2013. - С. 72-74.
16. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Перспективы использования процесса фильтрационного горения для извлечения металлсодержащих продуктов из нетрадиционного сырья // Сб. статей «Современные проблемы химической и радиационной физики», под ред. Ассовского И.Г., Берлина А.А., Мержанова А.Г., Москва, Черногоровка, 2009. - С. 144-146.
17. Вусихис А.С., Гудкова И.Ю., Гуляков В.С., Кудинов В.З., Лемперт Д.Б. Окислительный обжиг молибденитового концентрата методом фильтрационного горения // Международная научно-практическая конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» Караганда, Казахстан, 2015. - С. 424-429.