Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель к.х.н. Лемперт Д.Б.

Черноголовка 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 4

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ КАК МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) 16

1.1. Условия в волне фильтрационного горения 16

1.2. Традиционные методы извлечения металлов 26

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ 31

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА 38

3.1. Фильтационное горение флотационных молибденитовых концентратов 38

3.2. Переработка отработанных молибденсодержащих промышленных катализаторов 46

ГЛАВА 4. ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СОСТАВОВ МЕТОДОМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ 58

4.1. Горение цинксодержащих составов, моделирующих каламин-галмеевые породы 58

4.2. Горение составов, моделирующих колчеданные руды 69

4.3. Возможности повышения концентрации цинка при горении металлургических шламов 77

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ НЕТОКСИЧНОГО ОКСИДА ХРОМА ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА 92

ГЛАВА 6. ДИСПЕРСНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ 104

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 110

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 112

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 114

ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное) 126

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное) 128

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

c_c, c_g - теплоемкости твердого вещества и газа

D - диаметр реактора

d - размер частицы

h - высота столба шихты в реакторе

m - масса

Δm - потеря массы

N - число Авогадро

P - давление

S_{N2} - площадь поперечного сечения молекул N_2

$S_{уд}$ - удельная поверхность

T - температура

T_{max} - максимальная температура

ΔT - величина разогрева

t - время

U - скорость фронта горения

u_c, u_g - массовые потоки твердого вещества и газа

v - скорость потока

ω - степень извлечения целевого продукта

γ - отношение мольных концентраций

δ - отношение теплоемкостей потоков твердого вещества и газа

η - содержание целевого продукта

ρ - плотность

τ - время нагрева

τ_{ign} - время воспламенения

Ф - порция

ВВЕДЕНИЕ

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 можно извлечь и вернуть ценные металлы обратно в производство.

Под фильтрационным горением 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.

В установившемся режиме фильтрационного горения вследствие различия в условиях массопереноса компонентов, участвующих в процессе химического превращения, и из-за интенсивных процессов межфазного тепло- и массо-обмена в области высокой температуры при противотоке фаз происходит формирование и последующее перемещение в направлении газового потока разделенных в пространстве материальных зон. Пространственное разделение этих зон, к которым относятся зоны прогрева, пиролиза, испарения, окисления, конденсации и охлаждения, обеспечивает локализацию тех или иных веществ в определенных зонах в соответствии с их физико-химическими свойствами. Целенаправленное использование явления разделения зон при организации фильтрационного горения позволяет извлекать некоторые металлосодержащие продукты из промышленных отходов и осуществлять эти технологические процессы в энергетически низкозатратном режиме, обусловленном высоким тепловым КПД процесса фильтрационного горения. Благодаря тому, что в волне фильтрационного горения выделяющееся в химических реакциях тепло концентрируется в относительно узкой зоне, температура в ней может достигать очень высоких значений, что способствует возможности протекания с достаточно высокой скоростью ряда реакций, приводящих к образованию многих полезных продуктов. Кроме того, выделение газообразных продуктов при противотоке твердой и газовой фаз может существенно повысить степень массопереноса. В связи с этим можно предположить, что процесс фильтрационного горения может быть весьма эффективно использован для извлечения ряда металлов, которые могут образовывать относительно летучие продукты, как окисления, так и восстановления. Это обусловлено тем, что даже при низком равновесном содержании металла в газовой фазе при наличии газового потока продукты реакции будут переноситься вместе с газовой фазой, сдвигая химическое равновесие в нужную сторону.

Массоперенос различных соединений металлов в волне фильтрационного горения может быть успешно осуществлен потому, что давление насыщенных паров некоторых металлов и их соединений при температурах, характерных для реальных процессов фильтрационного горения (приблизительно от 800 до 1200 ^{o}C), достаточно велико. При этом объектами массопереноса в процессе фильтрационного горения могут стать как пары некоторых элементов (таких как цинк, кадмий, ртуть, мышьяк, селен, теллур, тантал), так и их окисленные формы (например, триоксиды молибдена и рения, оксиды мышьяка, селена, теллура и тантала). Таким образом, используя явления массопереноса, можно создавать эффективные технологии извлечения различных металлосодержащих компонентов. Более того, поскольку массоперенос относительно летучих веществ из реакционной смеси сопровождается процессами испарения и конденсации, в случае нескольких продуктов, образующихся из исходной смеси, они могут пространственно разделяться в зависимости от степени их летучести, коэффициентов адсорбции и прочих теплофизических и химических свойств. Весьма полезным в задаче обеспечения массопереноса соединений металлов в процессах фильтрационного горения является то обстоятельство, что реакционное пространство в этом случае является неоднородным не только по температуре, но и по природе газовой среды, окружающей конденсированную фазу. С одной стороны фронта горения газовая среда из-за наличия кислорода обладает свойствами окислителя, а с другой стороны фронта, поскольку в этой зоне кислород практически отсутствует, но имеется большое количество моноксида углерода и водорода (если в используемом газе была вода) - свойствами восстановителя. Такая неоднородность реакционного фронта может быть использована для оптимизации выделения соединений того или иного металла из смеси. Это означает, что процесс извлечения металлов можно сделать селективным, то есть когда из смеси соединений различных металлов выделяют в большей степени только определенный металл из всех присутствующих в шихте. Таким образом, особенности фильтрационного горения могут позволить создать новые технологии извлечения соединений

ценных металлов, как из обычных источников сырья, так и из отходов, к которым не могут быть применены традиционные методы переработки.

В настоящее время исследования фундаментальных проблем химии процессов фильтрационного горения связаны с горением углеродсодержащих систем. За рубежом такие исследования, связанные в основном с вопросами теории горения, стали проводиться лишь в последние десятилетия, тогда как в ФИХФ АН СССР уже в 70-80-е годы прошлого века были рассмотрены физические макрокинетические модели фильтрационного горения твердого топлива в режиме со сверхадиабатическим разогревом и было предположено, что этот метод может быть применен к объектам цветной и черной металлургии.

В настоящей работе метод фильтрационного горения был применен к следующим объектам:

- флотационные молибденитовые концентраты MoS_2, содержащие 40÷50% Mo;
- техногенные отходы отработанных промышленных катализаторов, допированных Co и Ni, содержащие 12% MoO_3;
- составы, моделирующие каламин - галмеевые породы, содержащие 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.

Следует отметить, что из изученных металлов, молибден не слишком распространен в природе - среди элементов периодической системы Менделеева он занимает место в четвертом десятке (0,0003% по массе в земной коре), тогда как цинк находится на 25 - ом месте, а хром на 21 - ом. Тем не менее, все эти металлы широко используются в современной промышленности. Так, например, молибден применяется для изготовления брони, стволов оружия, деталей самолетов и двигателей, паровых котлов, турбин, лезвий и прочих изделий, а также в черной металлургии (его присутствие положительно

влияет на свойства чугуна). Широкое использование молибдена обусловлено близостью структуры его кристаллической решетки и кристаллической решетки железа. Цинк широко используется в цветной металлургии, а хром - в металлургии, в кожевенном производстве и при производстве красителей. Все вышесказанное свидетельствует о практической важности проведенных исследований.

Целый ряд техногенных отходов металлургии содержит во много раз больше металла, чем исходные руды. Однако во многих случаях по тем или иным причинам такие отходы не могут быть экономически эффективно переработаны традиционными методами. Богатые и доступные мировые запасы цветных металлов истощаются, и наступает время, когда утилизировать промышленные отходы должно стать выгодно. И именно с применением метода фильтрационного горения можно надеяться на экономически оправданное извлечение ценных металлов из отходов.

Основными научными задачами диссертационной работы являются:

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

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

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 Cr_2O_3.

Основным итогом настоящей диссертации является решение конкретных задач использования метода фильтрационного горения для извлечения металлов из промышленных отходов. Все представленные результаты получены в последние десять лет и в большинстве случаев носят приоритетный характер. К наиболее важным научным и практическим достижениям можно отнести извлечение Mo, Zn и Cr из промышленных отходов. Представленные результаты докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня и опубликованы в виде статей в рецензируемых журналах, что подтверждает достоверность и надежность полученных результатов. Помимо этого, материалы работы регулярно докладывались на ученых советах и конкурсах научных работ Отдела горения и взрыва ИПХФ РАН.

Научная новизна

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

- впервые метод фильтрационного горения 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 фильтрационного горения исследованных систем;
- впервые экспериментально определены оптимальные параметры проведения процесса фильтрационного горения 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 фильтрационного горения в малоразмерных лабораторных реакторах-газификаторах.

Методология и методы исследования

В работе использовались экспериментальные методики исследования процессов фильтрационного горения. Температурные изменения фиксировались автоматически с помощью температурных датчиков (термопар). При этом продукты горения анализировались различными физико-химическими методами. Для анализа продуктов реакции использовали как классический количественный химический анализ, рентгенофазовый анализ, так и атомно-спектральный анализ. Помимо этого, применялся метод энергодисперсионной рентген-флуоресцентной спектрометрии. 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 металлосодержащих продуктов горения исследовали методом Брунауэра-Эммета-Теллера по адсорбции особо чистого азота.

Достоверность научных результатов

В работе использованы современные аттестованные точные физико-химические методы и методики. Исследования проводились с использованием апробированных и сертифицированных приборов. Хорошая воспроизводимость экспериментальных результатов, качественное соответствие с теорией фильтрационного горения и известными литературными данными подтверждают обоснованность и достоверность основных положений и выводов диссертации.

Кроме того, достоверность научных разработок подтверждается публикациями в ведущих научных изданиях, а также участием автора 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 фильтрационного горения 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.

Степень разработанности темы

Проведенные на модельных лабораторных установках исследования показали принципиальную возможность применения метода филтрационного горения для извлечения ценных металлов из различных промышленных отходов. Для некоторых металлосодержаших составовов, 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

Апробация работы

1. 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 научно-практическая конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» (г. Караганда, Казахстан, 2015г).

Публикации

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

Работа состоит из введения, шести глав и заключения. Во введении определена тематика работы, ее актуальность и цели исследований. Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены существующие представления о процессе фильтрационного горения 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. Вторая глава посвящена постановке задачи и описанию методов исследования. Третья глава описывает применение метода фильтрационного горения к объектам цветной металлургии. Для этих исследований были выбраны следующие объекты: образцы Алмалыкского и

Каджаранского флотационных молибденитовых концентратов (40÷50% Mo), техногенные отходы отработанных промышленных катализаторов, допированных кобальтом и никелем (12% MoO_3). В результате проведенных экспериментальных работ на их примере показана принципиальная возможность высокой степени извлечения соединений молибдена из таких нетрадиционных источников, как техногенные отходы. В четвертой главе представлено исследование условий горения и массопереноса модельных и реальных технологических цинксодержащих составов в режиме фильтрационного горения. Пятая глава диссертации посвящена проблеме сжигания хромсодержащих образцов, которые принципиально отличны от описанных в предыдущих главах типов металлосодержащих компонентов шихты. Действительно, образующиеся в результате горения соединения молибдена и цинка являются летучими продуктами, способными к их выносу из зоны горения, тогда как все возможные продукты окисления и восстановления хрома мало летучи и в процессе горения должны оставаться в зольном остатке. В этой главе детально рассмотрены возможности сжигания хромсодержащих систем методом фильтрационного горения с целью создания научной основы для эффективной и экологичной переработки отходов кожевенного производства. Шестая глава посвящена изучению свойств продуктов горения исследованных нами металлосодержащих систем. При этом основное внимание уделено изучению достаточно высокой дисперсности твердофазных продуктов фильтрационного горения. В заключении излагаются итоги выполненного исследования, рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Диссертация также снабжена списком использованных обозначений и списком литературы, насчитывающим 110 наименований. В приложениях А и Б представлены акты о внедрении результатов работ.

ГЛАВА 1. ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ КАК МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Условия в волне фильтрационного горения

Реакции горения имеют огромное практическое значение, поскольку большая часть энергии в современном мире производится именно при сжигании различного вида топлива. Так, например, двигатели внутреннего сгорания используют процесс горения газов или парообразных и жидких горючих и составляют энергетическую основу авиационного и автомобильного транспорта. Широко применяется процесс горения и в различных производственных целях - для организации тех или иных химических, металлургических и других процессов, нуждающихся в соответствующих температурных условиях. Знание свойств и законов горения различных веществ чрезвычайно важно, так как в настоящее время в любой области техники ставятся задачи снижения затрат и вредного воздействия на окружающую среду, решение которых невозможно без оптимизации процессов горения.

Основой процесса горения является химическое превращение, которое часто является причиной возникновения различных физических процессов, таких как перенос тепла и реагирующих веществ. Поэтому горение необходимо рассматривать как сложный физико-химический процесс [1]. Основы науки о горении, заложенные в 30-х годах XX века фундаментальными исследованиями Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк-Каменецкого, послужили той идейно-методической базой, на которой развилась теория горения горючих смесей - газов, порохов, взрывчатых веществ, безгазовых составов и прочих систем [2-4]. Каждая из таких теорий математически описывает общие физические закономерности распространения фронта экзотермических реакций в каком-либо классе систем, имеющем ярко выраженные индивидуальные характеристики, и выявляет природу физических, химических и физико-химических процессов, имеющих место при горении. К последним можно, например, отнести неоднородность плотности вещества при горении порохов и

взрывчатых веществ, отсутствие макроскопического переноса компонентов в случае безгазовых систем, или соизмеримость скоростей тепломассопереноса и сильное расширение среды в газовых пламенах.

Научный интерес к изучению фильтрационного горения начал формироваться в результате того, что этот процесс использовался в различных отраслях промышленности, и наука откликнулась на запросы практики. Еще в 1888 году Д.И. Менделеев предложил способ добычи углеводородов методом подземной газификации угля [5]. То есть, идеи утилизации тепла, выделяющегося при химическом взаимодействии элементов пористой среды с фильтрующимся окислителем, высказывались очень давно. Уже начиная с 20-х годов прошлого века, возникают проекты использования процессов фильтрационного горения с целью термического воздействия на нефтяные пласты. Этот способ и в настоящее время является основным методом интенсификации добычи высоковязкой нефти [6].

К фильтрационному горению можно отнести такие масштабные промышленные процессы, как доменная выплавка чугуна [7], обжиг и агломерация руд [8], регенерация катализаторов и добыча нефти методом внутрипластового горения [9]. Поэтому исследования в этом направлении инициировались сначала нефтяниками, металлургами и химиками-технологами, развиваясь главным образом в области технических приложений без использования уже накопленного к этому времени опыта науки о горении. Только в конце 50-х годов прошлого века началось лабораторное изучение процессов фильтрационного горения. В это же время в науку начала активно внедряться вычислительная техника, а математическое моделирование процессов горения стало основным теоретическим методом изучения этой проблемы [2].

Процессы горения в пористых телах, так называемое «беспламенное горение» [10], в течение многих десятилетий использовались в тигельных и муфельных печах, радиационных излучателях, и туннельных горелках. При этом физическая ясность в понимании этих процессов фактически

отсутствовала. Сам термин «фильтрационное горение» впервые появился в работе [1] применительно к случаю горения мелкодисперсных засыпок и более плотных пористых угольных образований, поскольку воздух в таких засыпках течет с весьма небольшими скоростями в очень тонких каналах и его течение имеет характер фильтрации. Затем этот термин стал использоваться в работах по исследованию процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) неорганических соединений [11-15]. Общая теория фильтрационного горения, как самостоятельного раздела науки о горении, была сформулирована в ходе исследований процессов СВС и установила специфические для фильтрационных систем закономерности распространения волн горения. Эти СВС процессы были обнаружены в ФИХФ АН СССР на основе научного открытия явления твердого пламени в 1967 году [16]. СВС относится к материалообразующим технологическим процессам горения, и его суть заключается в локальном инициировании смеси реагентов, в результате чего в смеси формируется распространяющаяся тепловая волна, по мере прохождения которой происходит синтез материалов производственно-технического назначения [11-15].

Фильтрационное сжигание металлических порошков в атмосфере окислителя является одним из вариантов осуществления процесса СВС. Этим способом получают ценные неорганические соединения, такие как нитриды, гидриды, фосфиды, селениды и арсениды металлов. Именно результаты первых экспериментов по горению металлов в азоте позволили сформулировать основные представления о механизме процесса СВС [13]. Принципиально важная особенность фильтрационного горения обусловлена обнаружением явления так называемого сверхадиабатического разогрева. Хотя термины «сверхадиабатический разогрев» или «сверхадиабатическое горение» могут показаться спорными, они употребляются уже много лет и вполне устоялись после того как теоретическое описание этого эффекта было дано в работе [11]. Физической причиной достижения сверхадиабатических температур в зоне реакции является перераспределение тепла в продуктах сгорания

фильтрующимся потоком газа. В результате конвективного переноса выделяющееся при химической реакции тепло локализуется лишь в некоторой части слоя, примыкающего к фронту горения, тогда как остальная часть продуктов остается практически при исходной температуре. При этом зона с максимальной температурой постоянно движется в направлении движения газа-окислителя в системе координат, где неподвижной считается твердая фаза. Другими словами, сверхадиабатический разогрев - это перегрев зоны реакции в волнах фильтрационного горения сверх адиабатической температуры сгорания, то есть величины, которая достигается, если реакция между всеми участвующими компонентами протекала бы одновременно во всем реакционном объеме [17-22].

Явление сверхадиабатического разогрева делает процесс фильтрационного горения привлекательным для ряда промышленных технологий. В литературе известны примеры успешной реализации процессов фильтрационного горения, например, для утилизации разного рода горючих отходов, низкосортных твердых топлив и агломерации металлургической шихты [23-29]. Более того, использование процесса фильтрационного горения в режимах со сверхадиабатическим разогревом может оказаться одним из перспективных путей решения ряда экологических проблем, поскольку экологические и энергетические проблемы, стоящие перед человечеством в настоящее время, тесно связаны друг с другом. Это объясняется тем, что при обычном горении многих систем из-за недостаточно высокой температуры горения при сжигании, например, органического сырья, образуется много вредных продуктов недогорания (смолы и прочие компоненты), что с одной стороны снижает эффективность использования энергии, а с другой стороны, повышает токсичность продуктов сгорания.

В ИПХФ РАН на основе методов газификации конденсированных топлив в режимах со сверхадиабатическим разогревом разработан ряд технологий переработки горючих отходов [30-39]. К ним относятся такие процессы, как газификация низкосортных углей и угольных отходов с получением

энергетического газа, переработка изношенных шин и других резинотехнических изделий с выделением металлокорда, порошка оксида цинка, нефтеподобного пиролизного масла и горючего газа. Также была изучена переработка отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением энергетического газа и пиролизных смол, утилизация нефтеотходов, обезвреживание промышленных (например, лакокрасочных) отходов, сжигание биомассы и бытовых отходов для получения энергии. Реализация и применение вышеупомянутых технологий позволяет предположить, что фильтрационное горение может стать основой для создания новых технологий извлечения металлов из техногенных отходов [40,41].

В большинстве существующих металлургических процессов, например, при доменной выплавке чугуна, выделяемая при горении энергия расходуется главным образом на достижение высоких температур, необходимых для того чтобы целевая химическая реакция восстановления оксидов железа протекала с достаточной скоростью. Энергетический КПД таких процессов весьма низок, тогда как горение в сверхадиабатическом режиме дает тепловой КПД до 90÷95% [30].

Фильтрационные системы являются, как правило, макрогетерогенными, с разделенными в пространстве горючим и окислителем. Поэтому параметры состояния позади фронта волны (фронт волны распространяется в сторону течения газа) определяются уже не только термодинамикой, но связаны как со скоростями отдельных физико-химических стадий, так и с условиями организации и проведения процесса. Наличие большого числа управляющих параметров, таких как состав фильтрующегося газа, скорость его потока, дисперсность и калорийность твердой фазы, делают этот процесс достаточно сложным для теоретического описания. Для полного понимания и эффективного использования фильтрационного горения необходимо проведение экспериментальной работы с целью изучения влияния отдельных параметров на процесс, лучшего понимания «химизма» самого процесса и

моделирования в лабораторных условиях процессов, которые в дальнейшем могут найти применение в крупномасштабных промышленных производствах.

Специфическим аспектом фильтрационного горения является фильтрация газа, выступающего не только в роли участника химической реакции, но и в качестве теплоносителя, формирующего тепловую структуру волны горения. На рис. 1.1 схематично показано, что перед зоной реакции находится пористая среда, представляющая собой смесь конденсированного топлива с инертным балластом. За фронтом горения остается пористый «скелет», состоящий из инертного балласта и конденсированных продуктов сгорания. Самоподдерживающийся процесс распространения волны горения осуществляется таким образом: выделяющееся в процессе реакции тепло переносится в менее горячие непрореагировавшие слои вещества, повышая тем самым температурный КПД реакции.

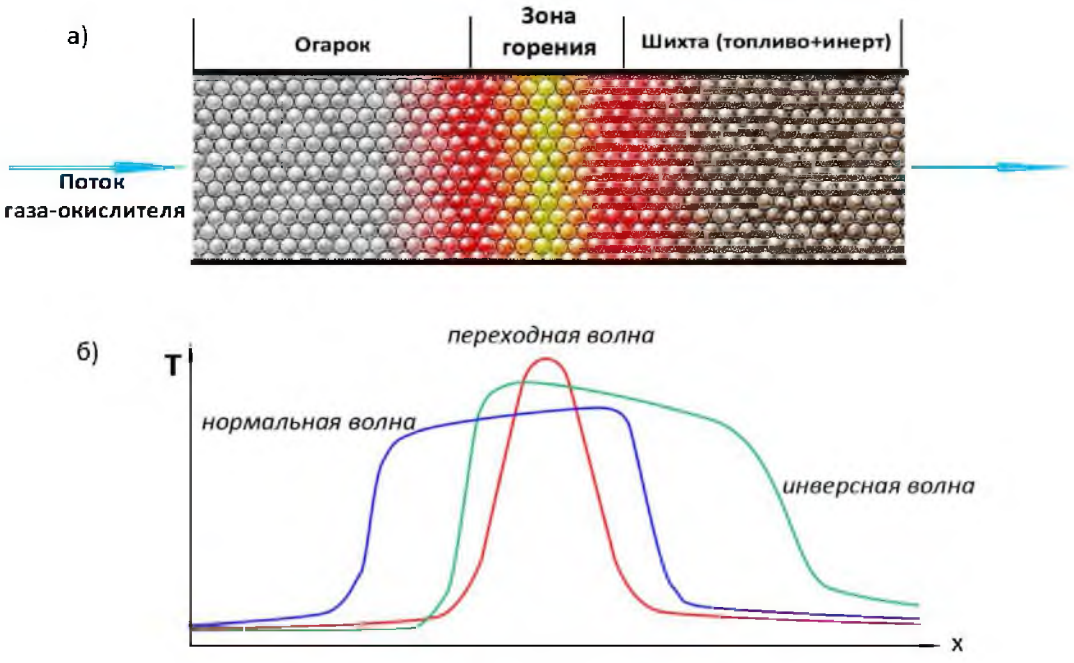


Рисунок 1.1. а) Принципиальная схема процесса фильтрационного горения. б) Температурный профиль зоны горения

Возможны различные режимы организации фильтрационного горения. Так, в зависимости от условий подвода окислителя в зону реакции, различают горение при вынужденной и естественной фильтрации [17]. В первом случае, к которому можно отнести регенерацию катализаторов, внутрипластовое горение и агломерацию руд, происходит принудительный продув газа через фронт горения. Во втором случае, характерным примером которого являются процессы СВС, фильтрационный поток возникает вследствие потребления или выделения газа в зоне реакции естественным образом. Распространение волны горения может происходить в направлении потока газа (спутное горение) и навстречу ему (встречное горение) [17]. Эффект сверхадиабатического разогрева наиболее ярко выражен в открытых системах при спутной принудительной фильтрации окислителя. В условиях противотока фаз выделяющееся тепло передается исходным реагентам за счет прямого межфазного теплообмена благодаря фильтрации. При этом накапливается столь значительное тепло, что температура во фронте реакции может значительно превышать адиабатическую температуру [42]. Согласно ранним моделям фильтрационного горения [17,18,43-45], величина разогрева ΔT определяется отношением теплоемкостей встречных потоков газа $u_g c_g$ и твердого вещества $u_c c_c$, где u_g и u_c - массовые потоки газа и твердого вещества, а c_g и c_c - теплоемкости газа и твердого вещества, соответственно. В зависимости от управляющих параметров, то есть от условий проведения процесса (например, содержания горючего в шихте), в ходе горения могут осуществляться три режима формирования пространственной структуры волны горения [43,45], связанных с величиной соотношения $\delta = u_g c_g / u_c c_c$: «нормальная» [43], «переходная» [45] и «инверсная» [43]. «Нормальная» волна реализуется при $\delta < 1$ (рисунок 1.1б), то есть, когда тепло, выделяющееся в зоне реакции, уносится из нее с твердыми продуктами реакции. В случае «инверсной» волны, когда $\delta > 1$, тепло из зоны реакции уносится с газообразными продуктами, что и определяет вид температурного профиля волны горения. Следует отметить, что «переходная» волна в ранних работах называлась точкой инверсии,

возникающей при δ=1 [43]. В области «переходной» волны горения δ близко к единице (область максимально эффективной рекуперации тепла, когда сверхадиабатический эффект проявляется наиболее сильно), и тепло, выделяющееся в зоне реакции, выносится как конденсированными, так и газообразными продуктами реакции. В этом случае температурный профиль волны горения симметричный. Максимальные значения сверхадиабатических разогревов достигаются именно в этом случае, то есть когда скорости конвективного переноса тепла и распространения фронта реакции совпадают. С двух сторон от фронта горения образуются зоны межфазного фильтрационного теплообмена. С одной стороны, газообразный окислитель нагревается при прохождении через твердый зольный остаток, а с другой стороны газообразные продукты передают тепло твердому горючему. Оптимизация этих теплообменных процессов приводит к максимальной концентрации тепловой энергии возле фронта горения [45-49]. Эту область, когда реализуется так называемая, «переходная» волна горения [49,50], нельзя считать ни чисто «нормальной», ни чисто «инверсной». Волна прогрева в этом случае распространяется по обе стороны от зоны реакции. Теплоемкость потоков фаз через фронт горения можно менять посредством регулирования состава горючего и окислителя. Благодаря эффекту концентрации тепла в зоне горения осуществляется самоподдерживающийся режим даже при малом содержании горючего в исходной смеси (хотя бы нескольких процентов углерода) [48].

Закономерности распространения волн фильтрационного горения в условиях принудительной фильтрации газа имеют свою специфику, в частности повышается роль окислителя как теплоносителя. Расход газа здесь является регулируемой величиной. Химическое и тепловое воздействие продуваемого газа в зоне реакции приводит к своеобразным макроскопическим закономерностям распространения волны горения. Фильтрационное горение является сложным макрокинетическим явлением, включающим множество одновременно протекающих физических, химических и физико-химических процессов, к которым относятся подвод газообразного окислителя, химическое

взаимодействие участников процесса и теплообмен между реагентами и продуктами. Реальный процесс фильтрационного горения характеризуется сложным тепломассообменом реагирующей многокомпонентной многофазной среды. В связи с этим следует ожидать возникновения новых моделей описания процесса, которые посредством допущений выделяют наиболее важные стадии, определяя тем самым важность той или иной стадии процесса в зависимости от цели исследования [51,52].

Основные особенности процесса фильтрационного горения, выгодно отличающие его от других процессов горения, заключаются в следующем [45]. Во-первых, этот процесс может осуществляться саморегулированно при малом содержании горючего в шихте без подвода тепла извне с высокой энергетической эффективностью. Во-вторых, в установившемся режиме горения вследствие различия в условиях массопереноса исходных и сгоревших компонентов шихты и окислителя, участвующих в процессе горения, происходит формирование зонной структуры, то есть реализуется своеобразное «хроматографическое разделение». Другими словами, в реакторе происходит автолокализация зон [47] и в соответствии с различными условиями (температура, концентрация реагентов, свойства среды) в каждой зоне происходят различные физико-химические процессы. Последнее очень важное обстоятельство позволяет извлекать целевые продукты из шихты, в том числе и металлосодержащие, и проводить несколько технологических процессов в одном реакторе.

В целом картину протекающих процессов применительно к обычно используемым для термической переработки реакторам сжигания, содержащим шихту с летучими металлосодержащими компонентами, можно представить следующим образом. При установившемся режиме горения газообразный окислитель, благодаря противоточному перемещению газового потока и шихты, предварительно нагревается за счет теплообмена с твердым зольным остатком горения, а затем горячие газообразные продукты горения отдают свое тепло исходной шихте. По мере прогрева непрореагировавшей массы шихты в

ходе ее превращения начинают осуществляться основные процессы, связанные с формированием и последовательным перемещением в направлении газового потока следующих разделенных в пространстве материальных зон. К ним относятся - зона прогрева, зона горения, включающая зоны окисления и восстановления, зона испарения (газификации) образующихся летучих продуктов и зона их конденсации (охлаждения). При этом, в зависимости от пространственной структуры волны горения, возможно изменение характера прогрева зон: так, в случае «нормальной» волны наиболее прогретой оказывается окислительная зона, а при «инверсной» волне - восстановительная зона. Движение зон в направлении потока окислителя может происходить вплоть до окончания процесса горения с конденсацией летучих металлосодержащих соединений, содержащихся в газовом потоке, вне массы шихты. Таким образом, целенаправленное использование особенностей массопереноса при протекании процесса фильтрационного горения создает потенциальные возможности для извлечения металлов и/или металлосодержащих соединений из шихты. Это может оказаться весьма эффективным по сравнению с традиционными печными методами извлечения металлов именно потому, что в условиях проведения реакции в сверхадиабатическом режиме при низких энергетических затратах достигаются очень высокие температуры в зоне горения, при которых могут протекать различные химические процессы, неосуществимые при более низких температурах. И даже если высокие температуры достигаются в узких реакционных зонах (в чем и заключается физический смысл процесса сверхадиабатического горения), то все равно, любая частица в реакторе будет определенное время пребывать в этой высокотемпературной зоне. В свете сказанного для возможности выделения металлов путем их извлечения за счет выноса газообразных продуктов исходное сырье должно содержать такие металлосодержащие продукты, которые сами или продукты их взаимодействия в результате фильтрационного горения могут испаряться (относительно летучие металлы, их оксиды или гидроксиды).

1.2. Традиционные методы извлечения металлов

Увеличение потребления редких и цветных металлов в последние годы при истощении запасов разрабатываемых месторождений ставит проблему расширения минерально-сырьевой базы металлургии. В то же время, длительное развитие отечественных добывающих отраслей по модели экстенсивного использования недр привело к образованию огромных объемов техногенных отвалов в виде всевозможных отходов металлургических, энергетических и химических отраслей, содержащих ценные компоненты [53-56]. В настоящее время в ряде промышленных районов, являющихся крупнейшими центрами размещения горно-металлургических комплексов, запасы первичного минерального сырья близки к исчерпанию, а объемы неиспользуемых техногенных отвалов постоянно возрастают. Наиболее остро необходимость вовлечения в хозяйственный оборот техногенных отвалов проявляется в промышленно развитых регионах с негативным воздействием на состояние окружающей среды, где хранилища отходов являются очагами экологического загрязнения. К таким регионам относится, прежде всего, Урал, где накоплено огромное количество промышленных отходов. При этом около 80% объема образования отходов приходится на добычу руд цветных и черных металлов, около 11% - на предприятия металлургического комплекса, 4% - на предприятия энергетических отраслей [54].

В мировой практике можно выделить три основных подхода к решению вопроса извлечения металлов из минерального и техногенного сырья [54,55]:

- механический (измельчение материала с извлечением компонентов в соответствии с их плотностью, магнитными и прочими свойствами);
- пирометаллургический (обжиг материала с разделением компонентов по температурам кипения с последующей их химической или металлургической переработкой);
- гидрометаллургический (обработка материала растворами кислот или щелочей и перевод извлекаемых компонентов в раствор с последующим извлечением целевых компонентов экстракцией или ионным обменом).

Как правило, эти подходы на практике комбинируются для достижения более высокой эффективности и комплексности использования сырья. Основными направлениями в промышленности чёрных, цветных и редких металлов были и остаются разработка методов селективного извлечения целевых компонентов, что в области гидрометаллургической переработки приводит к созданию более избирательных экстрагентов, оказывающихся значительно сложными по химическому составу и, соответственно, более дорогостоящими. В металлосодержащих отходах общее количество металлической составляющей в виде оксидов, сульфидов, карбонатов обычно составляет не менее 20%, и поэтому по сумме металлов такое сырье является богатым. В этой связи по разрабатываемой технологии выделения металлов, переведенных в раствор, при вскрытии минерального сырья и его разделении производство оказывается рентабельным.

Рассмотрим в качестве примера извлечение цинка [54,55], который относится к тяжелым цветным металлам. Мировое производство цинка согласно данным Международной группы по изучению свинца и цинка (International Lead and Zinc Study Group) составляет 13,026 млн. тонн за 2011 год. При этом основное потребление цинка распределяется следующим образом: оцинкованные стали - 36%, производство латуни и бронзы - 26%, фасонное литье - 26%, химические товары - 6,5 % [55]. Запасы цинка в земной коре значительны. Месторождения этого металла имеются в 70 странах мира, при этом крупнейшие запасы цинковых руд находятся в России, Австралии, Казахстане и Китае. В полиметаллических рудах содержание Zn составляет 0,5÷12 %. Дальнейшее пополнение сырьевой базы цветной металлургии возможно путем освоения новых источников сырья за счет использования сырья более низкой кондиции. Так, в начале прошлого века перерабатывались руды с 5% Zn, тогда как сейчас кондиционными принято считать руды с 0,5÷1,0% Zn. Эта тенденция ухудшения качества сырья будет только развиваться. Поэтому все большее значение будет приобретать использование вторичного сырья для получения цветных металлов. Для цинка вторичным

сырьем является цинковый лом и отходы предприятий черной и цветной металлургии, из которых его извлекают пиро - или гидрометаллургическими методами. При пирометаллургическом методе восстановление оксида цинка до металла углеродом и CO происходит при температурах 1000÷1100°C, а температура кипения получаемого цинка составляет 906°C. При этом выделяется газообразный цинк и происходит его возгонка (дистилляция):

$ZnO + C \Leftrightarrow Zn_g + CO$

$ZnO + CO \Leftrightarrow Zn_g + CO_2$.

Конденсацией паров можно получить жидкий и твердый цинк. В металл при этом переходит до 93% цинка, содержащегося в сырье. При этом используется высокопроизводительное оборудование непрерывного действия, можно перерабатывать низкокачественное сырье, но требуется большой расход кокса (до 25% массы агломерата). Полученный этим методом цинк требует дальнейшего рафинирования. Также следует отметить, что пирометаллургическим методом в настоящее время получают около 15% используемого цинка.

Гидрометаллургическим методом перерабатывается до 85% цинксодержащего сырья [54]. Основой этого метода является выщелачивание оксида цинка разбавленной серной кислотой из предварительно обожженного концентрата (огарка)

$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$.

Цинк из раствора выделяют путем электролитического восстановления в ходе реакции

$ZnSO_4 + H_2O = Zn + H_2SO_4 + 0{,}5\ O_2$.

При этом на катоде получают цинк высших марок, тогда как на аноде регенерируется серная кислота. Обжиг перед выщелачиванием необходим для того, чтобы перевести в оксиды сульфиды металлов, так как в огарке должно быть минимальное количество сульфидной серы.

Молибден тоже является индустриально необходимым металлом, который относится к редким элементам (0,0003% по массе в земной коре) [55] и

встречается в природе только в виде соединений. Известно около двух десятков его минералов, среди которых наиболее важны молибденит MoS_2 и повеллит $CaMoO_4$. Промышленное значение имеет только молибденит [54]. Более 60% запасов молибдена и около 70% его добычи приходится на медно-молибден-порфировые месторождения. Несмотря на дороговизну и незначительное содержание в земной коре, молибден широко используется в промышленном производстве, что вызывает возрастающий спрос на него в самых различных областях применения. Этот металл используется в черной металлургии для легирования сталей и чугунов, применяется при изготовлении оборудования химической, нефтеперерабатывающей и стекольной промышленности, в электротехнике, электронике, в электровакуумных приборах и колбах мощных источников света. Молибденовые сплавы используют для изготовления различных деталей самолетов, ракет и космических аппаратов. Имеется постоянный спрос (десятки тысяч тонн, как в нашей стране, так и за рубежом) на дисульфид молибдена, который используется в качестве присадки в высококачественные автомобильные масла. Промышленные руды содержат 0,05÷2% Mo. Особый интерес представляет молибденит MoS_2, на долю которого приходится 98% мировой добычи и разведанных запасов молибдена, который добывается из медно-молибденовых руд. С целью извлечения молибдена и его соединений полученные концентраты подвергают окислительному обжигу [54]. Данный способ широко распространен, но является сложным многостадийным процессом. К его основным недостаткам можно отнести необходимость создания жестких температурных режимов для предотвращения спекания шихты, большие энергетические затраты, низкую степень извлечения целевого продукта и необходимость повторного обогащения. Дальнейшая переработка после окислительного обжига, целью которой является очистка полученного MoO_3 от примесей других металлов, может быть осуществлена пирометаллургически ("возгонка" MoO_3) или гидрометаллургически (выщелачивание). Выбор метода определяется требованиями к качеству получаемого MoO_3 и составом зольного остатка. Из

новых гидрометаллургических методов переработки молибденовых концентратов можно отметить метод кислотного разложения азотной кислотой. К недостаткам гидрометаллургических методов относятся сложное аппаратное оформление и необходимость нейтрализации использованных растворов.

В связи с вышесказанным следует отметить, что создание новых методов переработки промышленных отходов на основе фильтрационного горения со сверхадиабатическим разогревом, которые позволят проводить процесс при меньших затратах энергии несомненно является актуальной и практически значимой задачей. Более того, решение этой задачи требует расширения знания о природе горения, что относится к фундаментальной науке.

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом настоящего исследования является метод фильтрационного горения металлосодержащих систем, а предметом изучения - процессы массопереноса металлосодержащих продуктов в ходе горения. Целью исследования является создание теоретических основ новой технологии извлечения ценных химических соединений из металлосодержащих отходов методом ФГ в сверхадиабатическом режиме, проведение термодинамических расчетов с точки зрения изучения возможности выделения металлов в результате осуществления фильтрационного горения и экспериментальная реализация таких процессов в лабораторных условиях на примере сжигания молибден- [57,58], цинк - [59,60] и хромсодержащих систем [61]. Эксперименты проводили как на реальных объектах - образцах металлургических шламов [69-75], молибденитовых концентратах [57], отработанных промышленных катализаторах [58] и отходах кожевенного производства [61], так и на модельных системах, которые представляли собой приготовленные смеси состава, аналогичного определенным металлосодержащим породам [62-69].

Выделение металлов или их металлосодержащих продуктов при фильтрационном горении в режимах со сверхадиабатическим разогревом представляет интерес, поскольку является одной из наиболее важных задач новой энерго- и ресурсосберегающей технологии, направленной на извлечение целевого продукта с заметно меньшими энергетическими затратами [30]. В настоящее время известно много примеров фильтрационного горения: от подземных пламен и тления до промышленных приложений, таких как агломерация руд, переработка мусора и газификация угля [8, 32-39].

Проведенный анализ данных по испарению и сублимации для соединений металлов, содержащихся в периодической системе, их оксидов и хлоридов, при температурах до 1500°С и давлениях более 10 мм рт. ст. показал, что круг объектов, которые можно исследовать, достаточно широк [47]. К ним относятся

металлы: As, Bi, Cd, Se, Te, Zn, оксиды таких металлов как As, Bi, Cd, Mo, Pb, Re, Sb, Se, Te, и W, а также хлориды и оксихлориды большинства металлов.

Следует отметить, что существуют два принципиально отличных типа металлосодержащих систем, различающихся по способу извлечения из них целевого продукта [70]. К первому типу относятся металлосодержащие системы, образующие в ходе сжигания легколетучие металлосодержащие компоненты, которые смогут быть транспортированы из зоны горения, что позволит извлекать их в виде летучих соединений металлов. В диссертации для этого типа систем проведены исследования возможности выделения таких металлов как молибден и цинк из техногенных отходов и бедных руд. Для другого типа металлосодержащих систем характерно то, что практически все возможные металлосодержащие продукты окисления и восстановления мало летучи и в процессе горения должны оставаться в зольном остатке. К ним относятся изученные в данной работе хромсодержащие системы [61]. Однако, следует отметить, что такая классификация металлосодержащей шихты не является строгой. Так, весь молибден после сжигания шихты можно оставить в зольном остатке, связав его в низколетучие молибдаты, например, молибдат кальция $CaMoO_4$ [54].

Варьируя содержание кислорода в окислителе и содержание горючего в шихте, можно управлять типом тепловой структуры волны и реализовывать процесс с так называемой «нормальной» или «инверсной» волной горения. При «инверсной» волне относительно высокая температура имеет место в восстановительной зоне. Таким образом, если в шихте есть соединения металлов, восстановленные формы которых относительно летучи (например, Cd или Zn), то по мере протекания реакций восстановления летучие продукты будут выноситься из шихты газообразными продуктами сгорания. При «нормальной» волне, когда относительно высокая температура устанавливается в окислительной зоне, будет наблюдаться окисление молибдена до триоксида и переход его в газовую фазу. Потоком газа соединения молибдена будут снова выноситься в восстановительную зону впереди фронта горения, где будут

восстанавливаться и конденсироваться в исходном горючем, которое поступит во фронт горения. Таким образом, соединения молибдена циркулируют и накапливаются во фронте горения до такой концентрации, когда они не будут успевать испаряться за время пребывания во фронте горения. Тогда в зольном остатке появится молибден в виде MoO_3. Более детально явление массопереноса металлосодержащих продуктов при фильтрационном горении металлосодержащих соединений в сверхадиабатическом режиме описано в работе [67].

Рисунок 2.1. Экспериментальная установка.

Экспериментальные исследования проводили на установке [57], представляющей собой модельный кварцевый реактор-газификатор вертикального типа диаметром 15, 20 или 30 мм, фотография которого представлена на рис. 2.1, а принципиальная схема представлена на рис. 2.4. 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. 2.2.

Заметим, что если порошки не гранулировать, то процесс фильтрации окислителя будет затруднен вплоть до затухания горения. Твердофазной горючей шихтой служила смесь гранул или таблеток, содержащих целевой компонент, частицы инертного компонента (шамотный кирпич, ГОСТ 8691-73, кварц) и горючего. В качестве горючего использовали кузбасский уголь и активированный уголь марки АГ- 3 (ГОСТ 20464-75) с экспериментально определенной зольностью 3÷10% и размерами частиц 1,3÷2,5 мм (рис. 2.3).

Рисунок 2.2. Гранулы и таблетки: шлам комбината «Северсталь» 90%+глина 10%, гранулы: ZnO 90%+глина 10%

Окислитель (воздух) вводился в реактор снизу со стороны нагревательного объема. При этом скорость потока окислителя контролировали расходомером и варьировали в пределах 0,01÷0,4 м/с. Температуру в ходе горения шихты измеряли системой датчиков, расположенных как на разной высоте столба шихты внутри реактора, так и на внешней стенке реактора. Регистрация температуры производилась 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 2.3. Шамотный кирпич, уголь АГ-3, кварцевая крошка (1,3-2,5 мм)

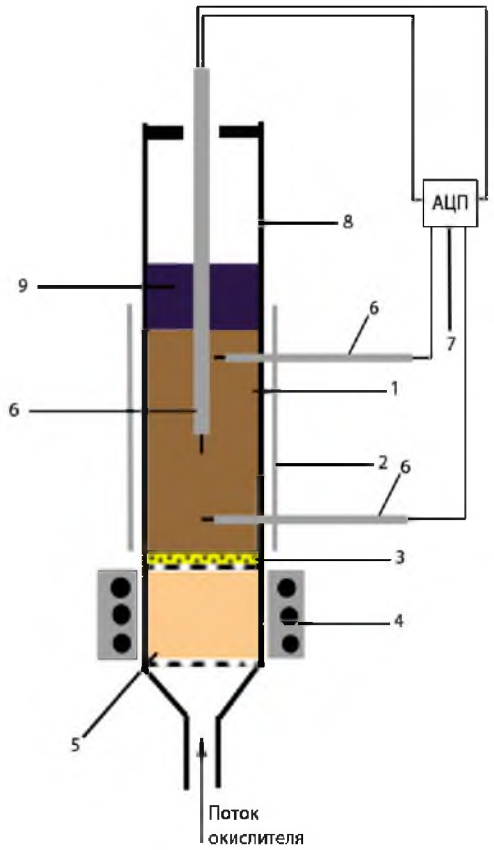


Рисунок 2.4. Схема модельного кварцевого реактора фильтрационного горения. 1 - твердофазная шихта; 2 - теплоотражатель; 3 - воспламеняющий состав; 4 - ТЭН; 5 - нагреваемый объем с инертным наполнителем; 6 - термопары; 7 - АЦП с выводом на ПК; 8 - корпус реактора (кварцевая трубка); 9 - слой обогащаемого шлама

Эксперименты по сжиганию проводились в следующем режиме. При установившемся потоке окислителя включали нагревательный элемент для начального инициирования процесса горения. Воспламеняющий состав в виде легко воспламеняющейся смеси опилок и угля загорался через ≈ 4÷6 минут при достижении температуры нагревателя ≈550÷600°С. После воспламенения горючего внешний нагрев отключался, и дальнейший процесс горения смеси происходил уже исключительно за счет внутренних тепловых ресурсов

системы. При этом измерялось время полного сгорания горючего и изменения температуры в различных зонах реактора. По окончании процесса горения и охлаждения реактора отбирали пробы твердых продуктов сгорания для химического анализа. Пробы отбирали как с поверхности стенок реактора (выше шихты), так и на разной высоте столба шихты. Твердофазные продукты горения шихты разделяли на порции Φ_i, как схематически показано на рис. 2.5, для химического анализа. При этом порция Φ_w содержала образования со стенок реактора.

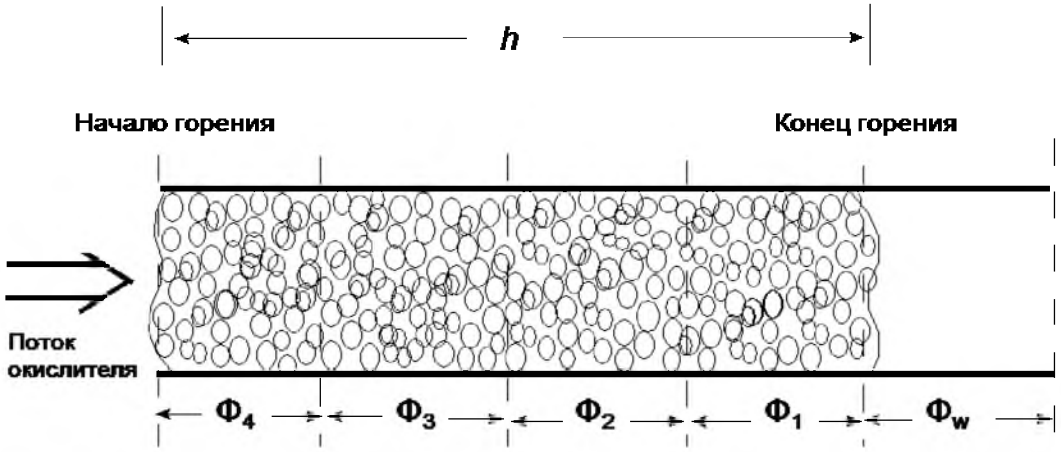


Рисунок 2.5. Схема разделения твердых продуктов сгорания на порции

Для анализа продуктов реакции использовали как классический количественный химический, так и рентгенофазовый анализ [76-78]. Помимо этого, продукты сгорания исследовали на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss Leo Supra 25 с приставкой Inka и методом энергодисперсионной рентген - флуоресцентной спектрометрии на приборе «Х-Арт» Аналитического центра ИПХФ РАН. Все термодинамические расчеты химических равновесий проводили с использованием программы «Терра» на базе данных ИВТАН-ТЕРМО [79], которая позволяет рассчитывать состав и свойства равновесного состояния многокомпонентных систем. При этих расчетах состав конденсированных и газообразных продуктов сканировали через 50÷100°С в температурном интервале Т =500÷2000°С при заданном

давлении (чаще всего 0,1 МПа =1,02 атм.). Твердые исходные образцы и продукты сгорания наблюдали в отраженном свете на микроскопе МБИ-15. Атомно-спектральный анализ проводили в Аналитическом сертификационном испытательном центре ИПТМ РАН. Дисперсность металлсодержащих продуктов горения исследовали методом Брунауэра-Эммета-Теллера по адсорбции особо чистого азота на установке по определению удельной поверхности. При этом удельную поверхность $S_{уд}$ ($м^2/г$) рассчитывали по уравнению:

$$S_{уд} = S_{N2} \cdot N \cdot n_V / m_o,$$

где $S_{N2} = 1{,}62 \cdot 10^{-19}$ $м^2$ - площадь поперечного сечения молекул азота, $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль - число Авогадро, m_o - вес исследуемого образца в граммах, n_V - количество молей молекул азота, адсорбированных в монослое. Средний размер частиц d оценивался как $d = 6/(S_{уд} \cdot \rho)$, где ρ - плотность, то есть в предположении, что частицы сферичны [80].

Поскольку все эксперименты проводились в кварцевых реакторах небольшого диаметра, в ходе экспериментов имели место боковые теплопотери. Поэтому стала очевидной необходимость изготовления более совершенной теплозащиты реактора. Это подтверждалось присутствием несгоревшего угля у стенок реактора, что обусловлено теплопотерями через стенки. Таким образом, высокие температуры достигались лишь в центральной зоне реактора, тогда как около стенок температура была ниже, что отрицательно сказывалось на прогреве шихты и, как следствие, на выходе целевого продукта. Для решения данной проблемы был установлен теплозащитный «кожух», представляющий собой кварцевую толстостенную трубку с толщиной стенки около 4 мм, закрытую с верхнего торца асбестовым кольцом. Между кварцевой трубкой и реактором был проложен слой базальтового волокна, известного своими теплозащитными свойствами. Теплоизоляция стенок реактора позволила добиться более равномерного прогрева объёма шихты по сечению реактора, что способствовало более полному сгоранию горючего.

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

3.1. Фильтационное горение флотационных молибденитовых концентратов

Как было отмечено во Введении, молибден относится к редким элементам и, несмотря на его дороговизну и незначительное содержание в земной коре, широко используется в промышленном производстве. Поэтому разработка методов его регенерации из промышленных отходов является актуальной, практически значимой задачей.

Молибденовые концентраты Алмалыкского горно-металлургического комбината (Армения) и сырье Каджаранского медно-молибденового месторождения (Узбекистан) содержат 40÷50% молибдена в виде молибденита MoS_2. В предыдущей главе было упомянуто, что традиционные методы переработки молибденсодержащего сырья являются достаточно сложными и дорогостоящими, тогда как метод фильтрационного горения со сверхдиабатическим разогревом позволяет извлекать летучие соединения с высокой эффективностью и без использования внешних источников энергии [30]. Поэтому создание технологии переработки молибденсодержащих материалов, базирующейся на методе фильтрационного горения, позволило бы извлекать молибден из различных видов сырья. В этом случае для переработки можно использовать как традиционное (концентраты, используемые в существующих схемах), так и некондиционное сырье (концентраты, переработка которых традиционными методами невозможна или неэффективна, отходы различных производств).

Использование метода фильтрационного горения открывает перспективы эффективной переработки отходов металлургических производств в дорогостоящий продукт с низкими энергозатратами [30]. Этот метод позволяет произвести интенсивный нагрев исходного материала до высоких температур, обеспечивающий окисление сульфидов молибдена и сопутствующих компонентов (при использовании молибденовых концентратов), сублимацию

оксидов молибдена в легко транспортируемый нагретый газ, что позволит относительно просто произвести последующее отделение триоксида.

В концентрате каджаранского сырья содержится 47,9% Mo (или 79,8% MoS_2). Он представляет собой дисперсный порошок черного цвета со средним размером частиц ≈14,0 мкм и удельной поверхностью $S_{уд}$ = 0,45 $м^2/г$ [57]. Помимо молибдена в каджаранском концентрате содержится 7,0 % SiO_2, 0,03% P, 0,04% Sn, и до 0,7% Cu. В связи с тем, что образцы каджаранского концентрата представляют собой дисперсные порошки, для прохождения газообразного окислителя через слой шихты была проведена грануляция смеси 80,0% молибденита с 20,0% бентонитовой глины [57]. В результате были получены гранулы «молибденит/глина», в которых содержание Mo составило 40,1%. Для исследований использовали фракцию «молибденит/глина» с характерным линейным размером гранул 1,3÷2,5 мм. В качестве дополнительного горючего (MoS_2 сам является горючим материалом) в некоторых опытах использовали порошкообразные фракции кузбасского угля с таким же характерным размером частиц.

С целью теоретического обоснования выбора значений управляющих параметров процесса сжигания и предварительного изучения молибденсодержащей системы был проведен термодинамический анализ поведения соединений, содержащих молибден [58]. Стоит отметить, что эти расчёты были необходимы лишь для составления общих представлений о качественном составе системы в заданном диапазоне температур при варьировании состава. Они не являются моделированием процесса фильтрационного горения, поскольку сам принцип фильтрационного горения подразумевает противоток газообразных продуктов горения и конденсированной фазы, который позволяет реализовывать химические процессы, которые при тех же температурах в закрытой системе давали бы весьма низкое равновесное давление продуктов реакции.

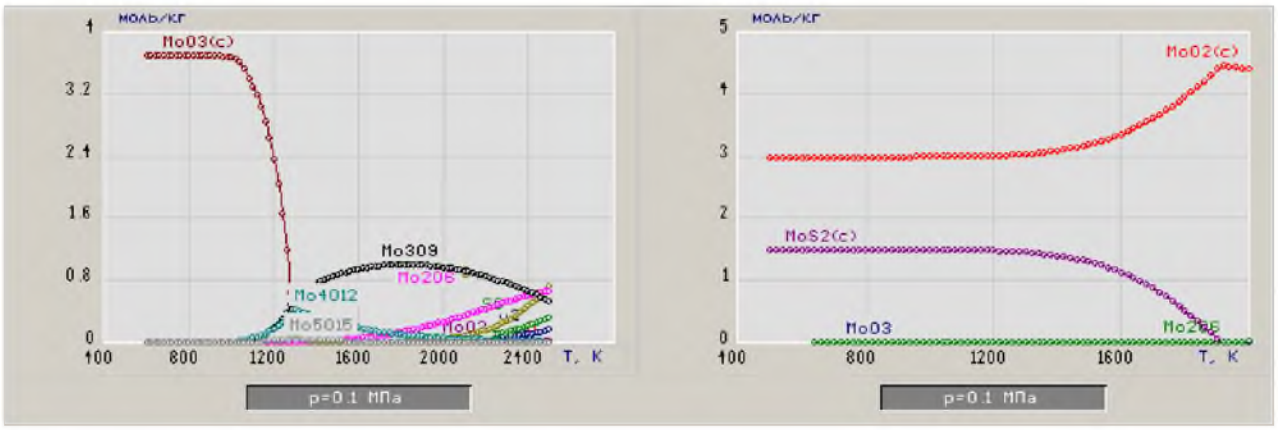


Рисунок 3.1. Зависимость концентрации молибденсодержащих продуктов реакции от температуры равновесного состава системы «MoS_2 +3,5O_2» (слева) и «MoS_2 +2O_2» (справа)»

По программе термохимического расчета химических равновесий «Терра» в интервале температур T=300÷2300 K и давлении P=0,1 МПа был рассчитан термодинамический состав газообразных и конденсированных продуктов для систем «MoS_2 + O_2» при разном относительном мольном содержании кислорода (для удобства на рисунках приведены только Mo-содержащие продукты) [58]. В условиях избытка кислорода основными продуктами являются MoO_3(c), Mo_2O_6(g), MoO_3(g), Mo_3O_9(g), MoO_3(g), и SO_2(g) (индексы c и g означают конденсированное и газообразное состояние, соответственно). Состав продуктов соответствует стехиометрии реакции:

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 = MoO_3 + 2\ SO_2$$

при $[O_2]/[MoS_2] \geq 3{,}5$, начиная с T=200 K до температур T <1450 K триоксид молибдена находится в конденсированном состоянии MoO_3(c). При T >1450K $MoO_{3(c)}$ начинает переходить в газообразное состояние, что сопровождается образованием газообразных Mo_nO_{3n} как следует из данных, представленных на левой части рис. 3.1. При недостатке окислителя по отношению к MoS_2 качественный состав продуктов меняется, что иллюстрируется правой частью

рисунка 3.1. В этом случае до температуры 1300 K в продуктах реакции присутствуют MoS_2(c), MoO_2(c) и SO_2(g) в соответствии с уравнением

$$MoS_2 + 2O_2 = MoO_2 + SO_2.$$

С повышением температуры в диапазоне 1300÷1900 K происходит окисление MoS_2 по реакции

$$MoS_2 + SO_2 = MoO_2 + 2S.$$

При дальнейшем повышении температуры до 1900÷2400 K происходят реакции

$$2MoO_2 + 2SO_2 = Mo_2O_6 + 2SO + 2S,$$

$$SO_2 + S = 2SO.$$

Таким образом, с точки зрения термодинамически равновесной системы для $[O_2]/[MoS_2] \geq 3,5$ газофазный перенос образующегося при горении MoO_3 происходит при T>1500K. Однако, как уже было указано выше, в реальных условиях сжигания при наличии противотока газа и конденсированной фазы, когда система далека от равновесной, вынос значительных количеств Mo_nO_{3n} (g) может существенно сместиться в сторону низких температур.

Сжигание образцов шихты «молибденит/глина» проводилось как в смеси с углем, так и без горючего, поскольку экзотермическая реакция

$$MoS_2 + 3,5O_2 = MoO_3 + 2\ SO_2$$

имеет высокий тепловой эффект, составляющий 957 кДж/моль MoS_2 [54]. Воспламенение образцов молибденит/глина наблюдалось сразу после возгорания воспламеняющего состава. Было установлено, что увеличение скорости подачи окислителя приводит к возрастанию максимальной температуры T_{max} в зоне горения, которая меняется от 810 °C при v = 0,55 м/с до 1310 °C при v = 1,05 м/с, как показано на рис. 3.2. При прочих равных условиях, время достижения максимальной температуры увеличилось с ростом скорости потока газа.

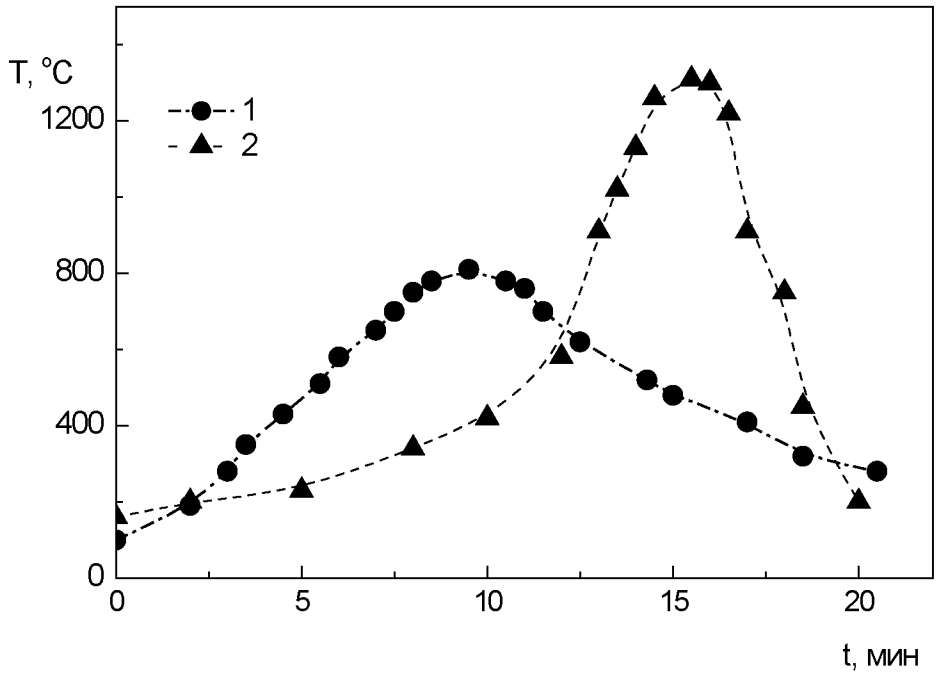


Рисунок 3.2. Зависимость изменения температуры от времени в ходе горения в системе «молибденит/глина». Кривая 1 для v = 0,55 м/с, 2 – v =1,05 м/с.

Проанализируем результаты опытов при постоянном потоке окислителя и разных составах шихты. Для этого сравним опыты, где исходный состав «молибденит/глина» (кривая 2 рис. 3.3) меняется следующим образом: добавляется инертный компонент (кривая 1 рис. 3.3), добавляется уголь (кривая 3 рис. 3.3). Видно, что максимальные температуры фронта горения образуют следующую последовательность: $T_{max}(2)<T_{max}(3)<T_{max}(1)$, а время достижения максимальной температуры $t(2) < t(1) < t(3)$. Поскольку термопара не всегда располагается точно в центре столба шихты, а по техническим причинам (процесс равномерной засыпки не так прост) может сдвигаться на 10÷15 мм к верхнему или нижнему торцу столба шихты, значение скорости фронта горения, рассчитываемое делением значения высоты столба шихты до действительного расположения термопары на время достижения максимальной температуры, может изменяться. При этом погрешность определения скорости фронта горения составляет $(1,5÷2,5)\cdot10^{-4}$ м/с. Поэтому отклонение значений

скорости продвижения фронта горения, а значит, и времени, за которое достигается максимальная температура фронта от ожидаемых значений, можно отнести к погрешности определения [57].

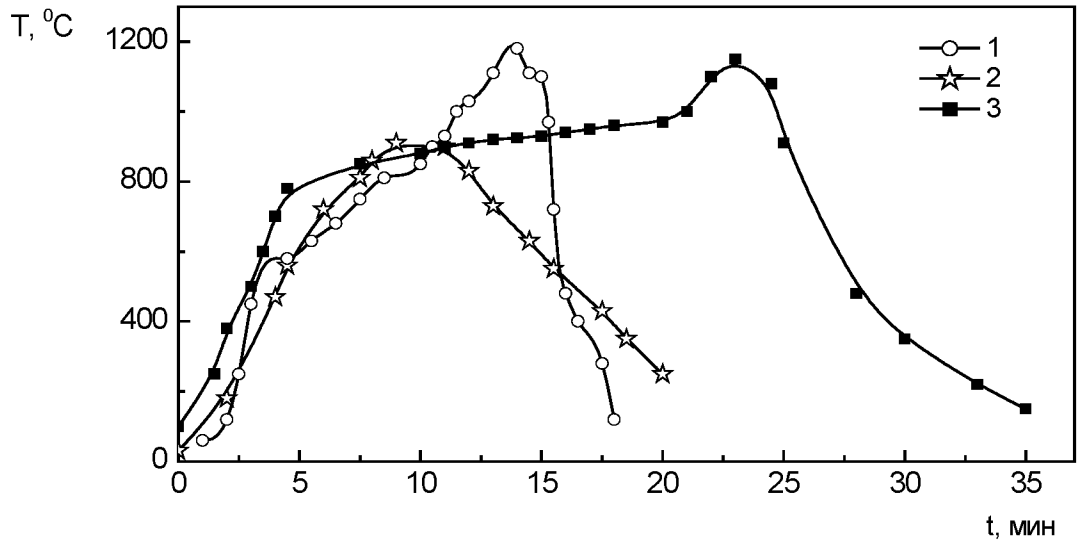


Рисунок 3.3. Зависимость изменения температуры от времени в ходе горения «системы молибденит/глина»: 1 - добавляется инертный компонент, 2 - молибденит/глина (без угля и инертного компонента), 3 - добавляется уголь

Продукты горения анализировали в порциях $Ф_1$ - $Ф_4$, отобранных из сгоревшей шихты. Кроме того, анализировали и белый кристаллический порошок со стенок реактора $Ф_w$. В исходных гранулах «молибденит/глина» содержание Mo составляло 40,1 масс. %, что соответствует содержанию 66,8% MoS_2 или 60,0% MoO_3. Для шихты состава «молибденит/глина (80%) + C (20%)» содержание MoS_2 составляло 53,4%, а в шихте (с учетом зольности используемого здесь угля ≈20%) максимальное содержание MoO_3 ≈54%. Результаты анализа шихты [57] приведены в табл. 3.1, из которой следует, что среднее значение содержания триоксида молибдена в порции продукта составляет 24 %. Это обусловлено частичным расходованием MoO_3 за счет массопереноса (испарение - конденсация MoO_3) из объема шихты. Об этом

свидетельствует и наблюдаемое уменьшение содержания MoO_3 в порциях продукта в направлении потока окислителя. Из порции $Ф_1$ испарение MoO_3 наиболее вероятно, что также указывает на его сублимацию вне зоны шихты. Если считать, что в ходе горения окисление MoS_2 в MoO_3 происходит полностью, из зоны шихты в результате массопереноса уносится около 56÷57%.

Таблица 3.1. Результаты анализа твердых продуктов сжигания состава «молибденит/глина (80%) + С (20%)», отобранных с разной высоты реактора, и степень извлечения молибдена

Порция	Содержание MoO_3 в порции η_{MoO3}, %	ω - степень извлечения MoO_3 в возгон, %
$Ф_1$	21,0	61,0
$Ф_2$	22,0	59,0
$Ф_3$	26,0	52,0
$Ф_4$	27,0	50,0
ω для каждой порции продукта рассчитывается по формуле: $\omega=100\%-\eta_{MoO3}/\eta_{MoO3исх.}100\%$		

Таблица 3.2. Результаты анализа твердых продуктов сжигания состава «молибденит/глина», отобранных с разной высоты реактора

Порция	Содержание MoO_3 в порции η_{MoO3}, %	ω - степень извлечения MoO_3 в возгон, %
$Ф_1$	44,0	27,0
$Ф_2$	46,0	23,0
$Ф_3$	44,0	27,0
$Ф_4$	43,0	28,0

При «безуглеродном» сжигании «молибденита/глины» при тех же условиях [57] и системе отбора проб, которые приведены в табл. 3.2, средняя степень извлечения молибдена в возгон достигает 25÷26%. Анализ сублимата, собранного вне зоны шихты Φ_w, показал, что он содержит MoO_3.

Таким образом, модифицируя состав шихты и изменяя скорость подачи окислителя, можно варьировать как условия горения системы, содержащей MoS_2, так и степень извлечения MoO_3 в газовую фазу из шихты. Однако следует отметить, что используемая методика имеет ряд недостатков, которые можно отнести к техническим. Так, в ходе процесса горения в зоне максимального разогрева шихты за счет довольно высоких температур, достигающих 1000°С и выше, могут образовываться спекшиеся конгломераты частиц. Также, в ходе горения, могут образовываться пустоты, в которые обваливается шихта, что нарушает равномерное продвижение фронта горения. Эти факторы довольно сильно зависят от выбора управляющих параметров процесса. Так, например, варьированием скорости потока окислителя, процентного соотношения горючего и инертного материала можно влиять не только на температуру и скорость горения, но и добиваться прохождения процесса горения таким образом, чтобы фронт горения распространялся равномерно, чтобы шихта не спекалась. Определение оптимальных условий горения необходимо для проведения процесса таким образом, чтобы обеспечить максимально возможный выход целевого продукта. То есть, необходимо уделить особое внимание экспериментальному определению управляющих параметров с целью оптимизации процесса фильтрационного горения.

Суммируя результаты проведенных исследований, можно констатировать, что в результате сжигания шихты, содержащей молибденитовый концентрат, в режиме фильтрационного горения степень извлечения оксида молибдена из шихты через газовую фазу составила 25÷26 % мас. Введение в шихту небольших количеств угля приводит к увеличению

степени извлечения MoO_3 в газовую фазу из зоны шихты. Достигнутая степень извлечения триоксида молибдена составила 56÷57%.

3.2. Переработка отработанных молибденсодержащих промышленных катализаторов

В данном параграфе рассмотрены результаты переработки отработанных промышленных катализаторов, содержащих триоксид молибдена, в режиме фильтрационного горения. Для этого были исследованы образцы катализаторов окисления и изомеризации парафинов, содержащие 12% MoO_3 и допированные никелем или кобальтом [58]. Задача исследования заключалась в экспериментальном определении оптимальных параметров процесса сжигания в режиме фильтрационного горения и степени извлечения MoO_3 из шихты в возгон. В случае, когда молибденсодержащее сырье не содержит потенциально горючих компонентов (например, таких как MoS_2), его сжигание осуществляется при добавлении углеродсодержащего топлива. Горение системы «углерод-молибденсодержащее сырье» можно рассматривать, как горение смесей углерода с инертным материалом при наличии параллельно протекающих высокотемпературных процессов взаимодействия соединений молибдена с продуктами горения угля, к которым относятся CO_2 и CO. Следует отметить, что молибден окисляется в окислительной зоне до триоксида молибдена и переходит в газовую фазу. С потоком газа соединения молибдена снова выносятся в восстановительную зону впереди фронта горения. Там они восстанавливаются и конденсируются, а затем снова поступают во фронт горения. Так соединения молибдена циркулируют и накапливаются во фронте горения до тех пор, пока они не будут успевать испариться за время пребывания во фронте горения, в результате чего они окажутся в зольном остатке. Уже при температурах 400÷600°C при наличии в газовой фазе CO или в присутствии в шихте углерода возможна реакция восстановления MoO_3 до MoO_2, а при температурах 800÷900°C - реакция восстановления MoO_2 до Mo.

Нами были изучены два типа образцов, содержащих MoO_3: гранулированный катализатор, допированный кобальтом (далее Cat_{Co}) и гранулированный катализатор, допированный никелем (Cat_{Ni}), химический состав которых представлен в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Состав исходных образцов катализаторов

Катализатор	Содержание, % мас.							
	Co	Ni	MoO_3	C	O	Al	Si	Fe, V
Cat_{Co}	2,5	–	11,0	–	–	–	–	–
Cat_{Ni}	–	2,5	12,2	2,7	35,9	46,6	2,9	<1,4

Оптико-микроскопические наблюдения показали, что гранулы катализатора в отраженном свете представляют собой цилиндрические пористые частицы серо-голубого для Cat_{Co} и бежевого для Cat_{Ni} цвета диаметром ≈1,5 мм и длиной до 5÷7 мм. В работе использовали фракции гранул длиной 1,3÷2,5 мм, их насыпная плотность 0,75÷0,78 г/см^3. В качестве горючего были отобраны образцы кузбасского угля такого же размера частиц 1,3÷2,5 мм. Насыпная плотность этих фракций угля составляла 0,68÷0,72 г/см^3, тогда как их зольность была ≈20 % мас. Шихту для сжигания готовили в виде предварительно тщательно перемешанных механических смесей частиц катализатора и горючего.

При исследовании сгорания образцов Cat_{Co} было обнаружено, что в процессе прогрева шихты еще до начала зажигания наблюдается выделение паров воды, которое усиливается в ходе горения. После воспламенения процесс горения протекает стабильно, а зона горения, определяемая как наиболее яркая область, достаточно узкая - с шириной 7÷10 мм. Эволюция температурного профиля в зоне горения представлена на рис. 3.4 (в этом случае термопара находилась в центре объема шихты на высоте ≈130 мм). Из рисунка видно, что при постоянной скорости потока окислителя увеличение содержания горючего

(углерода) в шихте от 3,0 до 10% приводит к возрастанию максимальной температуры T_{max} в зоне горения [58].

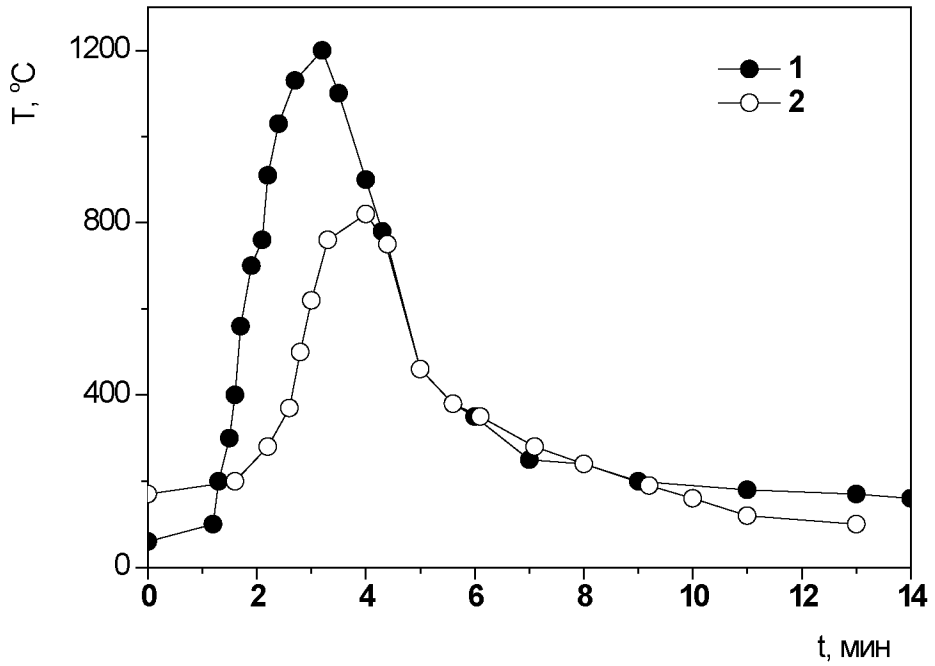


Рисунок 3.4. Влияние содержания углерода в шихте на форму температурной зависимости для системы «Cat_{Co} +C + воздух» при v = 0,6 м/с. Содержание углерода: 1 –10 %мас.; 2 – 7,5 % мас.

Как и в случае системы «Cat_{Co} + C + воздух», процесс горения системы «Cat_{Ni} + C + воздух» сопровождается выделением паров воды, некоторое количество которой всегда присутствует, если специально не сушить шихту непосредственно перед экспериментом. После воспламенения процесс горения протекает стабильно при условии, что содержание углерода в шихте выше 3%. Ниже этой величины процесс горения неустойчив и плохо воспроизводим. На рис. 3.5(а) представлены температурные профили волны горения при разном содержании углерода в шихте. Было установлено, что увеличение доли углерода в шихте (вплоть до 10%) приводит к практически линейному возрастанию T_{max}, как показано на рисунке 3.5(б) [58]. Максимально достигнутые T_{max} не превышали 1340°C при содержании углерода в шихте 10%

и скорости потока окислителя v =0,55 м/с. При постоянном содержании углерода (6,6%) с увеличением скорости потока газообразного окислителя T_{max} практически постоянна в исследованном интервале скоростей и составляет 1150±50°С.

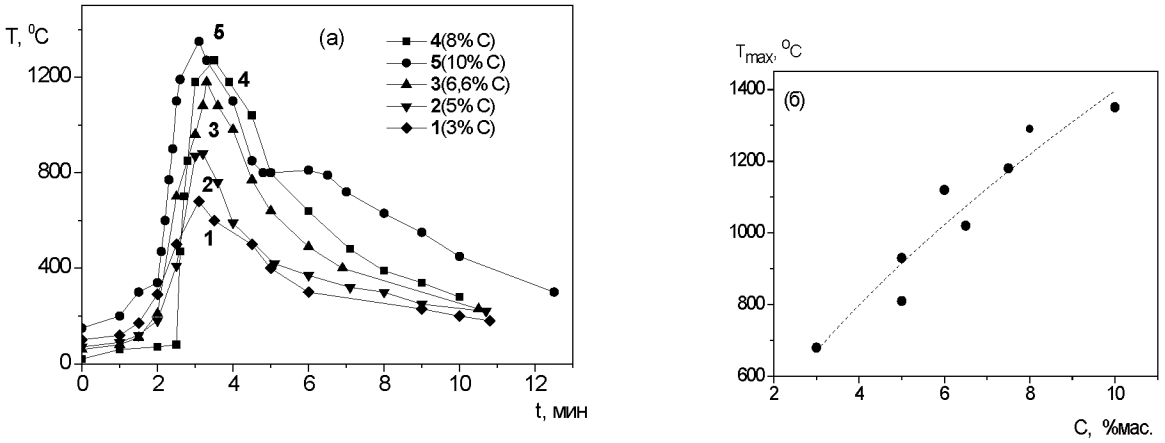


Рисунок 3.5. (а) «Система Cat_{Ni} + С + воздух». Влияние содержания углерода в шихте на форму температурной зависимости при скорости потока воздуха 0,55 м/с. Содержание углерода, % мас.: 1 - 3%; 2 - 5%; 3 - 6,75%; 4 - 8%; 5 -10%. (б) - Зависимость T_{max} от содержания горючего в шихте

С увеличением скорости потока окислителя средняя скорость волны горения U при постоянном содержании горючего в шихте возрастает практически линейно, (см. рис. 3.6), изменяясь от 10 мм/мин при v=0,27 м/с до 32 мм/мин при v=1,37 м/с, что характерно для фильтрационного режима горения. Скорость U приведена в мм/мин для наглядности, так как высота столба шихты почти во всех зкспериментах составляет не более 100÷150 мм. Так же линейно она возрастает при постоянной скорости потока окислителя с увеличением содержания углерода в шихте, как показано на рис. 3.7. Это можно объяснить недогоранием, так как при полном сгорании с увеличением содержания углерода скорость фронта горения не должна возрастать.

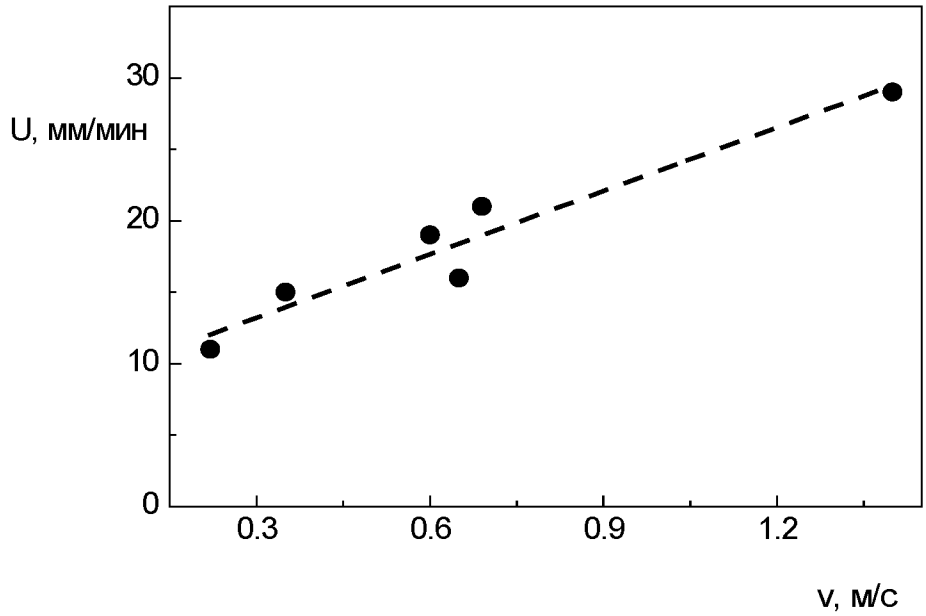


Рисунок 3.6. Зависимость средней скорости волны горения в системе «Cat_{Ni} +C + воздух» от скорости потока газообразного окислителя при содержании углерода 6,6 % мас. Штриховая линия является линейной аппроксимацией зависимости

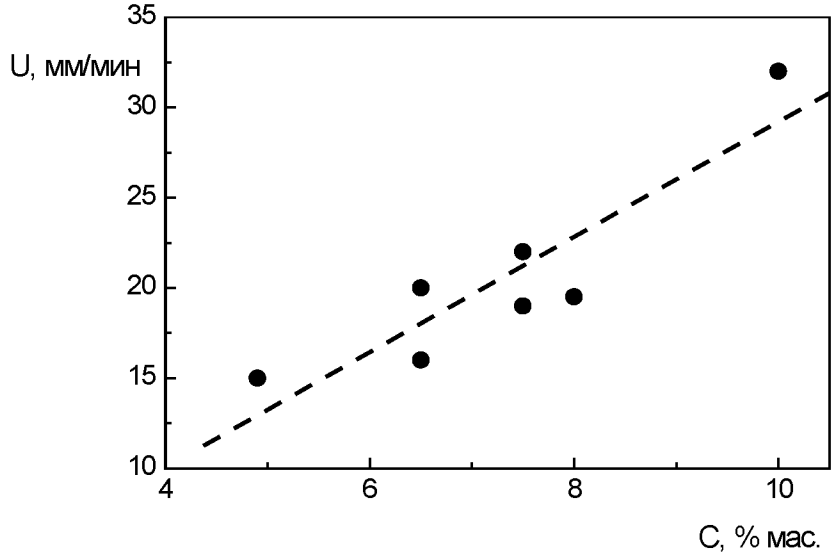


Рисунок 3.7. Изменение скорости волны горения в системе «Cat_{Ni} + C + воздух» от содержания горючего в шихте при v = 0,65 м/с

Следует отметить, что немонотонность зависимости параметров от содержания углерода в шихте делает неоднозначным любое воздействие на вид волны горения. Это связано с тем, что характеристики волны горения в

значительной степени зависят от типа ее тепловой структуры [81]. Чем меньше горючего материала в составе шихты, тем меньше температура при «нормальной» волне горения и, напротив, тем больше температура, если волна «инверсная». При использовании воздуха в качестве окислителя зависимость максимальной температуры в зоне горения от содержания углерода носит немонотонный характер. Максимум на этой зависимости находится в области содержания углерода 17-25% [81].

Твердые продукты горения системы «Cat_{Co} + C + воздух» были проанализированы в порциях $Ф_1$ - $Ф_3$, отобранных из шихты. Кроме того, анализировали кристаллический порошок, собранный со стенок реактора ($Ф_w$). Результаты этого анализа приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Результаты анализа образцов продуктов сжигания «Cat_{Co} - C - воздух»

Содержание, %		v, м/с	T_{max}, °C	Содержание MoO_3 в порциях, η_{MoO3}, %						ω_{MoO3}, %
Cat_{Co}	C			$Ф_w^{\#}$	$Ф_w$*	$Ф_1$	$Ф_2$	$Ф_3$	$Ф_{ср}$	
90,0	10,0	0,48	1200		29,9	9,9	9,9	6,8	8,9	19,2
92,5	7,5	0,55	880	53,5	75,0	8,1	8,5	5,8	7,5	32,3
90,0	10,0	0,33	1220	63,8	52,3	7,7	7,1	4,6	8,2	25,3

Из анализа полученных данных можно сделать ряд выводов. Во-первых, содержание MoO_3 в различных порциях зольного остатка каждого из опытов не постоянно и возрастает в направлении потока окислителя. Во-вторых, средняя величина содержания MoO_3, в целом, ниже исходного значения, что указывает на извлечение MoO_3 в возгон. В-третьих, содержание MoO_3 в пробах, взятых со стенок реактора вне массы шихты ($Ф_w$* - налет белого цвета и $Ф_w^{\#}$ - налет серого цвета) выше 50%. Тот факт, что продукт возгона не содержит 100% MoO_3, связан, по-видимому, с захватыванием пылеобразных частиц из шихты потоком окислителя.

Следует особо отметить, что на степень извлечения оказывает влияние температура, которая в нашем случае управляющим параметром не является, но зависит от состава шихты, то есть, от содержания в ней угля. Так, при v = 0,55 м/с и T_{max} = 880°С в системе «92,5% Cat_{Co} + 7,5% С» степень извлечения MoO_3 составляет 32,3%. Более подробно эти вопросы были рассмотрены для системы «Cat_{Ni} +С + воздух» [58].

Таблица 3.5. Результаты анализа образцов твердых продуктов сжигания «Cat_{Ni} - С - воздух» при постоянной скорости потока окислителя v ≈0,6 м/с (v = 0,8м/с для опыта № 6)

№ опыта	Содержание, %		T_{max}, °С	Содержание MoO_3 в порциях, η_{MoO3}, %					ω_{MoO3}, %
	Cat_{Ni}	С		Φ_w	Φ_1	Φ_2	Φ_3	$\Phi_{ср}$	
1	90,0	10,0	1340		11,6		11,5	11,1	1,9
2	92,5	7,5	1175		8,6	9,3	8,1	8,6	23,7
3	93,0	7,0	1010		10,4	10,0	4,4	7,9	29,6
4	92,0	8,0	1280	37,6	10,5		1,8	7,9	29,8
5	93.5	6,5	890		5,5	6,2	1,2	4,4	60,8
6	93,9	6,1	1120	44,2	9,7	6,7	0,3	8,2	27,4
7	93,5	6,5	>900		5,6	6,7	5,7	5,9	47,3
8	95,0	5,0	950					2,6	77,3
9	95,0	5,0	860					2,5	78,0
10	95,0	5,0	815					2,6	77,1

Продукты горения системы «Cat_{Ni} + С + воздух», как и аналогичной системы с Cat_{Co}, анализировали в порциях Φ_1 - Φ_3, отобранных из шихты после горения. Исследовался и белый кристаллический порошок со стенок реактора Φ_w. Результаты анализа приведены в табл. 3.5. Нужно отметить, что в опытах № 9 и № 10 повторно сжигался продукт предыдущих опытов № 8 и № 9, соответственно). Согласно этим данным, можно говорить о том, что при прочих равных условиях максимальная степень извлечения MoO_3 в возгон (более 70%) достигается при достаточно низком содержании горючего в шихте, что следует из рис. 3.8, на котором показано влияние содержания углерода в шихте на

степень извлечения MoO_3. Этот максимум соответствует температурам в зоне горения в диапазоне 800÷1000°С. Такой результат является достаточно неожиданным. Возможно, он связан с изменением условий массопереноса и перераспределением реакционных зон, в частности, зон окисления и восстановления. При увеличении доли угля в шихте режим горения переходит от «нормальной волны» к «инверсной», то есть более горячей оказывается восстановительная зона, где оксиды молибдена восстановятся до нелетучего металла [58]. Нельзя исключать и изменения структуры частиц катализатора при высоких температурах горения.

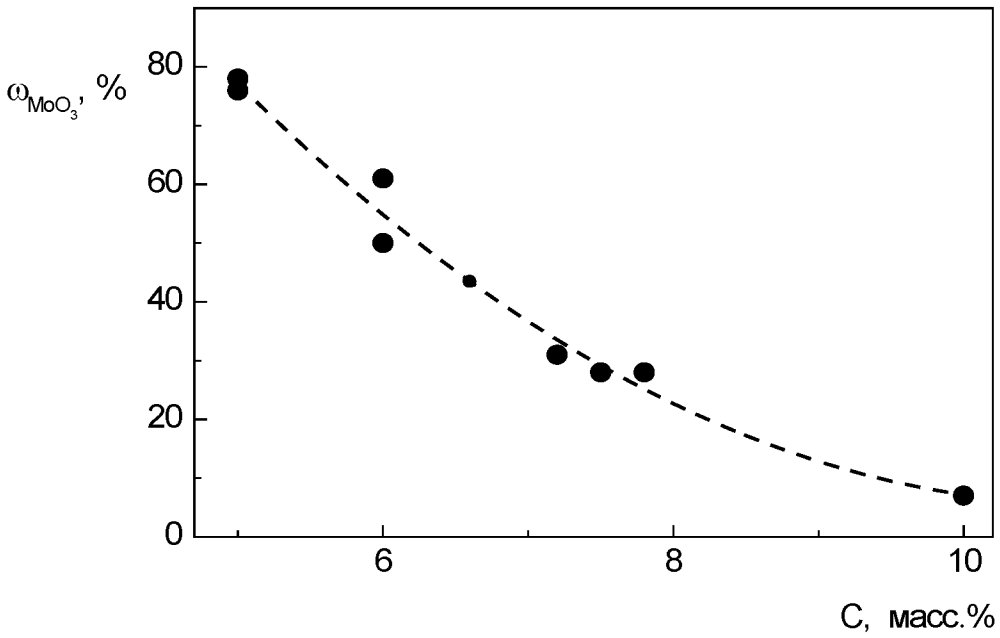


Рисунок 3.8. Система «Cat_{Ni} + C + воздух». Влияние содержания углерода в шихте на степень извлечения MoO_3 из шихты в возгон при v = 0,6 м/с

Увеличение скорости потока окислителя при фиксированном содержании горючего в шихте (6,1% угля) приводит к повышению T_{max} до 1120°С и уменьшению ω_{MoO3} до ≈27 %. Как уже предполагалось ранее, обеднение содержания MoO_3 в налете на стенках реактора (<100%) вне массы шихты (Φ_w) связано, вероятнее всего, с уносом мелкодисперсных (пылевых) частиц из исходной шихты потоком окислителя.

Химическим анализом продуктов в зоне формирования налета темно-серого цвета на поверхности реактора вне массы шихты никель не обнаружен. Однако отметим, что в принципе, возможен перенос газовым потоком летучего карбонила никеля, который может образоваться в результате взаимодействия никеля с CO (температура кипения $Ni(CO)_4$ равна 43°C, поэтому, даже образовавшись, он улетит с потоком окислителя) [82]. Установлено, что содержание MoO_3 в различных порциях шихты после процесса сжигания непостоянно и увеличивается в направлении потока окислителя. Характер этого изменения показан на рис. 3.9, на котором приведена гистограмма изменения содержания MoO_3 в различных порциях шихты.

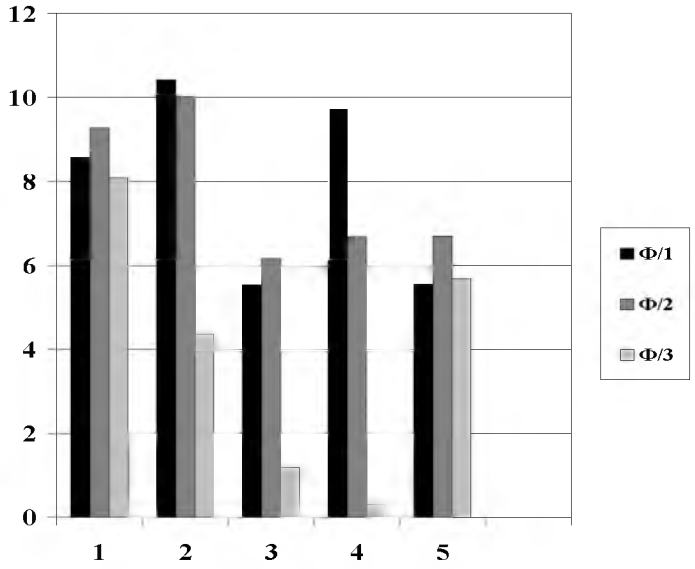


Рисунок 3.9. Система «Cat_{Ni} + C + воздух». Гистограмма изменения содержания MoO_3 в порциях шихты после процесса сжигания: 1 - 7,5 % мас. C; 2 - 7,0 % мас.; 3 - 6,6 % мас; 4 - 6,1 % мас.; 5 - 6,5 % мас. Порция $Ф_1$ - на выходе из зоны шихты. Содержание MoO_3в исходной шихте $Ф_{исх}$= 11,3%.

По завершении процесса горения на всех участках содержание молибдена в шихте ниже начального. При этом содержание молибдена возрастает по мере приближения к выходу потока из массы шихты. Это указывает на наличие массопереноса целевого продукта с потоком

газообразного окислителя. В прогретой окислительной зоне образуется летучий продукт, а попав в восстановительную зону, MoO_3 восстанавливается до нелетучих продуктов (MoO_2, Mo).

Изучение продуктов при сжигании Co- и Ni- катализаторов показало [58], что в ходе горения в зоне выше блока шихты наряду с образованием паров воды на стенках реактора наблюдается формирование белого налета, который выше переходит в темно-серый. Исследование продукта, извлеченного со стенок реактора (рис.3.11) после проведения процесса горения, показало, что он представляет собой белый (в большой массе слегка желтоватый) кристаллический порошок, состоящий из иглоподобных частиц длиной от 50 мкм до 2000 мкм и толщиной 10÷20 мкм, прозрачных в проходящем свете, см. рис. 3.10.

Рисунок 3.10. Фотография продуктов, сконденсировавшихся на стенках реактора вне зоны шихты: слева - в неполяризованном свете, справа - в проходящем поляризованном свете.

Реакция частиц исследуемого образца на поляризацию проходящего света в скрещенных поляроидах, как следует из рис. 3.10, указывает на наличие кристаллической структуры. Большее количество таких частиц наблюдается в реакторе выше шихты. Однако и в самой шихте в результате сжигания в

пространстве между гранулами катализатора и на стенках реактора наблюдается образование белого налета.

Рисунок 3.11. MoO_3 -продукт сгорания системы «Cat_{Ni} 95%+уголь 5%»

В заключение следует отметить, что в результате переработки шихты в режиме фильтрационного горения со сверхадиабатическим разогревом происходит, по-видимому, изменение состава исходных частиц катализатора за счет массопереноса MoO_3. При этом, как показали оптические наблюдения, внешние характеристики (габитус) частиц катализатора не меняются, однако после сжигания на поверхности частиц наблюдается белый налет, предположительно MoO_3, который образуется на поверхности данной частицы в результате массопереноса. Для подтверждения предположения об обогащении триоксидом молибдена поверхности гранул катализатора были проведены специальные опыты [58]. Суть опытов заключалась в том, что навеска наиболее представительных частиц зольного остатка и контрольный образец исходных частиц катализатора были обработаны в течение 1 часа 25% - ым водным раствором аммиака (без растворения гранулы) и затем был проведен химический анализ раствора на содержание молибдена. Результаты этих опытов позволяют сделать вывод, что после проведения процесса сжигания шихты поверхность частиц катализатора обогащена триоксидом молибдена, содержание которого в растворе в два раза выше, чем в исходных образцах.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования [58] по сжиганию шихты, состоящей из отработанных Co- и Ni- катализаторов с целью извлечения MoO_3 свидетельствуют, что:

1. Устойчивые режимы горения могут быть реализованы при содержании угля в шихте в пределах 3,0÷10,0%. При более низком содержании угля в шихте процесс горения неустойчив.
2. Уровень максимальных температур горения, достигаемых в условиях сжигания, лежит пределах 600÷1340°С и зависит как от содержания угля в шихте в диапазоне 3,0÷10,0%, так и от скорости потока воздуха в диапазоне 0,2÷1,5 м/с. При постоянной скорости потока воздуха возрастание содержания угля в шихте в указанном диапазоне приводит к увеличению максимальной температуры фронта. Также к увеличению T_{max} приводит рост скорости потока воздуха.
3. Увеличение скорости потока воздуха, как и увеличение содержания угля в шихте в диапазоне 3,0÷10,0%, приводит к возрастанию скорости волны горения. Измеренный диапазон скорости волны горения лежит в пределах 9÷32 мм/мин ($1{,}5 \cdot 10^{-4} \div 5{,}4 \cdot 10^{-4}$ м/с).
4. Экспериментально подтверждено, что в процессе сжигания исследованных образцов шихты происходит перемещение части триоксида молибдена через газовую фазу в направлении потока окислителя и его вынос из объема шихты. Также возможно, что вынос триоксида молибдена из шихты частично обусловлен механическим выносом с потоком окислителя.
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÷1000 °С 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.

ГЛАВА 4. ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СОСТАВОВ МЕТОДОМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

4.1. Горение цинксодержащих составов, моделирующих каламин-галмеевые породы

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований условий горения цинксодержащих составов и массопереноса цинксодержащих продуктов в режиме фильтрационного горения. Интерес к проведению этих исследований связан с тем, что при организации процесса в режиме фильтрационного горения с более горячей восстановительной зоной (то есть в «инверсной» волне) возможно образование металлического цинка за счет слабо эндотермической (66 кДж/моль [83]) восстановительной реакции

$$ZnO_{(c)} + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$$

с последующей транспортировкой газообразного цинка при относительно невысоких температурах. Температура его кипения при атмосферном давлении 906°С, а равновесное давление 0,01 МПа достигается уже при 720°С. Ранее [84] было показано, что восстановление в изотермических условиях ZnO-содержащей шихты потоком CO + N_2 позволяет достичь 95% - ого выхода цинка в возгон.

Каламин-галмеевые породы содержат 80÷90% ZnO. Было изучено два типа Zn- содержащих образцов модельных составов шихты с большим содержанием цинка [59]. В качестве источника цинка использовали ZnO марки «чда», в качестве инертных компонентов красный и шамотный кирпич, а также кварцевую крошку, которые различаются по своим теплофизическим характеристикам. Горючим материалом служили кузбасский уголь и активированный уголь марки АГ- 3. Экспериментально определенная зольность активированного угля составляла 10%, а этой партии кузбасского угля - 3%. Все твердые компоненты использовали в виде частиц с размером 1,3÷2,5 мм. При этом насыпная плотность этих фракций составляла 0,7÷0,8 г/см^3.

Образцы цинксодержащих компонентов ($К_{Zn}$) готовили в виде гранул размером 1,3÷2,5 мм из смеси ZnO с бентонитовой глиной (ZnO/Г) с содержанием ZnO 80 ($К_{ZnO}$- 80) и 90% ($К_{ZnO}$- 90). Смеси $К_{ZnO}$- 80 и $К_{ZnO}$- 90 отчасти моделируют составы природных каламин-галмеевых пород. Отметим, что химический анализ исходной смеси $К_{ZnO}$- 80 показал содержание в ней ZnO в количестве, близком к рассчетному (78±2,0%), что позволило в дальнейшем использовать расчетные значения содержания ZnO в смеси. Для сжигания использовали системы «S_1 ($К_{ZnO}$-80 + горючее (уголь) + инертный компонент + окислитель (воздух))» и «S_2 ($К_{ZnO}$- 90 + горючее (уголь) + инертный компонент + окислитель (воздух))». Содержание оксида цинка в шихте варьировали в пределах 1,8÷27%. Сжигание осуществляли в модельном реакторе вертикального типа, принципиальная схема которого приведена на рис. 2.3. Скорость потока окислителя v определяли расходомером и варьировали в пределах 0,01÷2,0 м/с. После установления потока окислителя включали внешний нагревательный элемент для начального инициирования процесса горения.

Количественный химический анализ проводили как для исходной шихты, так и для продукта сжигания и возогнанных продуктов превращения, осаждающихся на внутренних стенках реактора. Для установления распределения цинка по зонам анализу подвергались все продукты сгорания, которые, как показано на рис. 2.3, были разделены на 3÷4 порции по высоте столба шихты (порции $Ф_1$ - $Ф_4$), и возогнанный продукт превращения (порция $Ф_w$). Растворение проб осуществляли соляной кислотой, а содержание цинка определяли титриметрическим методом с применением комплексона III [76, 77]. Для количественного определения свободного цинка в присутствии его оксида была применена специально разработанная методика, которая предусматривает предварительную обработку исследуемого образца трехвалентным железом. При этом металлический цинк окисляется и образуется эквивалентное количество двухвалентного железа, которое в дальнейшем определяли титрованием бихроматом. Микроскопические

наблюдения проводили в отраженном и проходящем свете на приборе МБС- 1 при увеличении от х16 до х56.

Перед осуществлением опытов по сгоранию для системы «ZnO + C + O_2 + N_2» была проведена оценка термодинамически равновесного состава газообразных и конденсированных продуктов. Состав газообразных и конденсированных продуктов при атмосферном давлении и при разном относительном мольном содержании компонентов был рассчитан в интервале температур от 400 до 2000°С. На рис. 4.1 представлены результаты этих термодинамических расчетов (азот на рисунках не указан). В системе «ZnO - N_2» в отсутствие кислорода, как следует из данных рис. 4.1(а), заметное исчезновение фазы ZnO(c) наблюдается лишь при температурах выше 1550°С при малом содержании ZnO(g), что указывает на распад по реакции ZnO(g) = Zn(g) + 0,5O_2(g). Введение в систему дополнительно углерода и воздуха («ZnO + C + воздух»), что иллюстрируется рисунком 4.1(б), приводит к расширению спектра продуктов превращения. Так, при температурах выше 400°С основными продуктами являются ZnO(c), ZnO(g), C(c), CO_2(g), CO(g) и Zn(g), хотя во всем температурном интервале содержание ZnO(g) чрезвычайно мало. При этом до температур порядка 800°С протекают процессы

$$C(c) + O_2(g) = CO_2(g) \quad (1)$$

$$C(c) + CO_2(g) = 2CO(g) \quad (2)$$

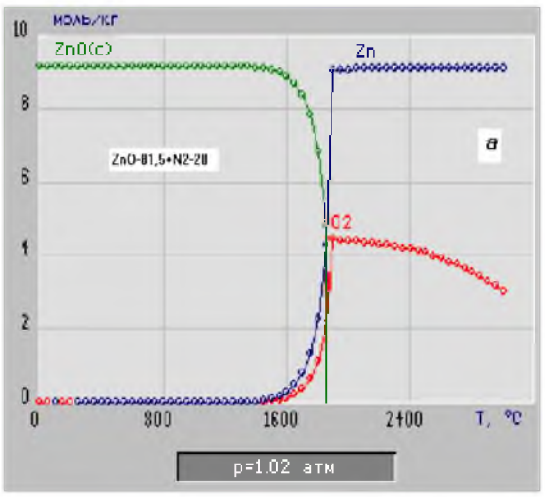
$$2C(c) + O_2(g) = 2CO(g) \quad (3)$$

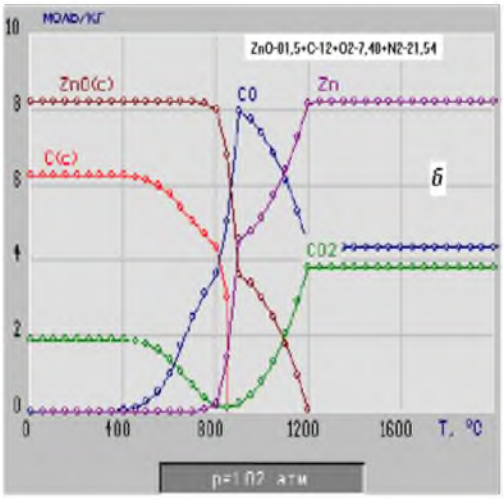
тогда как при более высоких температурах состав продуктов соответствует стехиометрии реакции

$$ZnO(c) + C(c) = Zn(g) + CO(g) \quad (4).$$

Часть ZnO(c) при Т ≥880°С в основном восстанавливается по реакции

$$ZnO(c) + CO(g) = Zn(g) + CO_2(g) \quad (5).$$





а *б*

Рисунок 4.1. Термодинамически равновесный состав для систем:

а) «ZnO: N_2 (1:1)»; б) «ZnO : C : воздух (1:1:1)»

Было проведено сканирование равновесных составов в системе «ZnO + C + O_2» при разном соотношении $\gamma=[O_2]/[C]$. На рис. 4.2 представлены составы продуктов с содержанием Zn(g) выше 0,1 моль/кг. Из их сравнения можно видеть, что существует достаточно обширная область значений γ, в которой температуры образования Zn(g) лежат ниже 1000°C. Таким образом, восстановление оксида цинка до металлического цинка возможно в области температур ниже 1000°C и связано с реакциями (4) и (5).

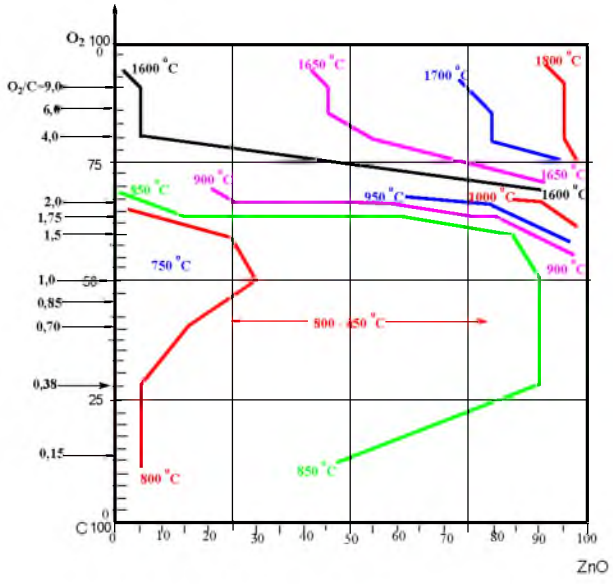


Рисунок 4.2. Изотермы составов с содержанием Zn(g) выше 0,1 моль/кг при разном отношении $\gamma=[O_2]/[C]$

Рассмотрим вначале особенности горения системы «$К_{ZnO}$- 80 + уголь + инертный компонент + воздух», которую мы обозначим как систему S_1. В ней после воспламенения процесс горения протекает стабильно. Зона горения яркая и имеет ширину ~ 10÷15 мм. Результаты опытов по сжиганию данной шихты суммированы в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Система «S_1: $К_{ZnO}$- 80 + углерод + кирпич + воздух»

№	v, м/с	m^{o}_{Σ}, г	ZnO/C моль/моль	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	3,24	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	1/3	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	11,4	11,1	11,3

Очевидно, что на процесс горения влияет содержание углерода в шихте и скорость потока окислителя. Так, с возрастанием содержания углерода с 12 до 15% максимальная температура T_{max} повышается от 800 до 1045°С. А увеличение скорости потока окислителя с 0,57 до 1,43 м/с приводит к подъему температуры с 1030 до 1240°С и, соответственно, возрастает скорость фронта горения U от 14 до 43 мм/мин ($2{,}3\cdot10^{-4}\div7{,}2\cdot10^{-4}$ м/с). U(мм/мин) рассчитывали по формуле $U = h_m/(\tau_m - \tau_{ign})$, где h_m - высота расположения термопары в шихте относительно запала, τ_m - время достижения максимальной температуры T_{max} в зоне горения, а τ_{ign} - время воспламенения. Температурные профили волн горения при различных значениях управляющих параметров сжигания представлены на рис. 4.3. Из их анализа можно заключить, что кривые 1 и 2 соответствуют «нормальной» волне горения, кривые 3 и 4 соответствуют «переходной», а кривая 5 уже больше соответствует так называемой «инверсной» волне. Максимальная температура в зоне горения была около 1000°С. Следует отметить, что одной из возможных причин появления «зубца» на кривой 5 рис. 4.3 при Т=650°С, может быть образование прогаров в процессе горения и сваливания шихты в образующиеся прогары. Например, если

частицы угля скапливаются в одном месте, то это приводит к резкому подъему температуры, а при их выгорании образуются полости, в которые «сваливаются» остальные компоненты шихты. Прогары могут возникать даже при такой исходной смеси, когда частицы горючего равномерно распределены в шихте [85].

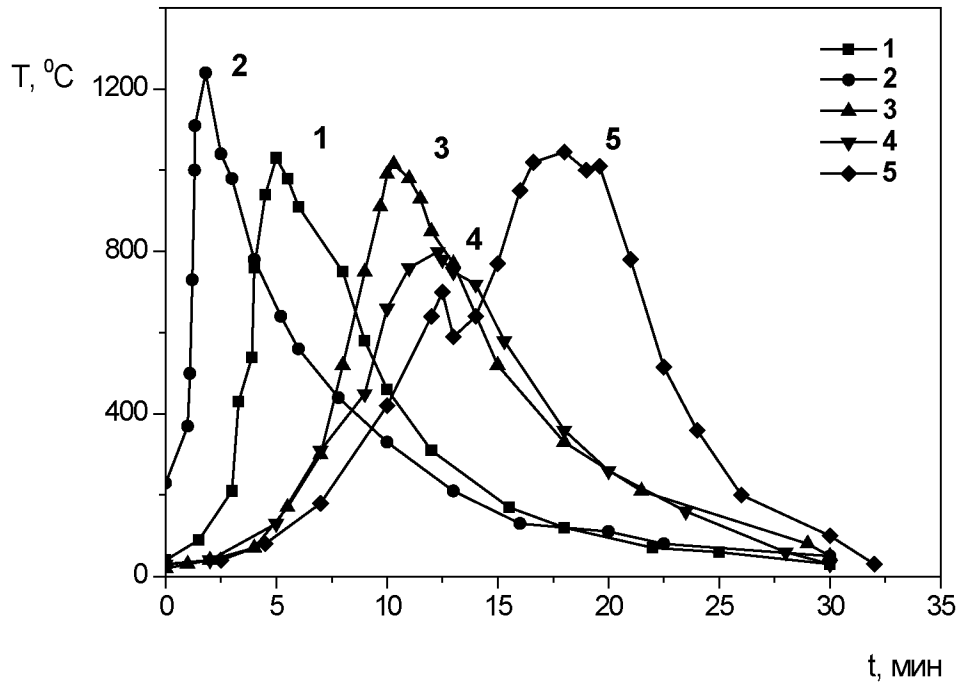


Рисунок 4.3. Влияние содержания в шихте углерода и скорости потока окислителя на температурный профиль волны горения для системы «S_1: K_{ZnO}-80 + углерод + кирпич + воздух». 1 – опыт №1, 10% С, v = 0,57 м /с; 2 – опыт №2, 10% С, v = 1,43 м /с; 3 – опыт №3, 12% С, v = 0,29 м /с; 4 – опыт №4, 12% С, v = 0,17 м /с; 5 – опыт №5, 15% С, v = 0,29 м /с

Перейдем к изучению продуктов сгорания системы S_1. На стенках реактора в зоне шихты и над столбом шихты наблюдается формирование белого налета с желтоватым оттенком, который с удалением от зоны шихты переходит в темно-серый, а еще выше - в темно-коричневый. Частицы самой шихты так же покрываются в процессе горения белым налетом. Результаты химического анализа этого налета (опыт № 1, Φ_w), показали присутствие в нем

ZnO в количестве около 3% (остальное - механически перенесенная с потоком окислителя мелкая фракция шихты).

После проведения процесса сжигания содержание ZnO в порциях шихты различно и зависит от скорости потока воздуха. Так, при слабом потоке v = 0,57 м/с содержание ZnO в порциях падает в направлении потока окислителя ($Ф_3$ = 25,8% $Ф_2$ = 25,1%, $Ф_1$ = 24,9%) (опыт №1); при потоке v = 0,29м/с, соответственно $Ф_3$ = 31,9%, $Ф_2$ = 28,9%, $Ф_1$ = 27,4% (опыт №3). Тогда как при большем потоке **v**= 1,43 м/с содержание ZnO возрастает в направлении потока окислителя: $Ф_3$ = 23,7%, $Ф_2$ = 24,5%, $Ф_1$ = 27,8% (опыт №2). Эти данные указывают на наличие массопереноса цинксодержащего продукта внутри шихты в процессе горения. Отметим, что согласно данным химического анализа в продуктах сгорания не обнаружено присутствия свободного цинка.

Степень извлечения цинксодержащих продуктов горения в возгон определялась по формуле $\omega_{ZnO} = ((M_{исх} - M)/M_{исх})100\%$,

где M - общее содержание ZnO в шихте после сжигания, а $M_{исх}$ - начальное содержание ZnO в шихте. Степень извлечения ZnO в возгон возрастает с повышением T_{max} в волне горения, то есть, с ростом потока окислителя и процентного содержания углерода (с ω_{ZnO} = 3,1% при отношении ZnO/C равном 1/3 до 11,3% при ZnO/C равном 1/10 при v= 0,29 м/с). В данной серии опытов степень извлечения ZnO составила от 3% до 15%. При этом наибольшее значение ω_{ZnO} (14%) получено при v=1,43 м/с и 10% углерода. При этом T_{max} = 1240°C, что следует из данных приведенных в табл.4.1. Таким образом видно, что изменяя управляющие параметры процесса горения (содержание горючего и скорость потока окислителя), можно влиять на температурный профиль волны горения и добиваться тем самым преобладания окислительных или восстановительных процессов в области зоны с высокой максимальной температурой T_{max} = 800÷1240°C.

Перейдем к исследованию горения системы «S_2: $К_{ZnO}$- 90 + уголь + инертный компонент + воздух». Эта система была изучена наиболее полно, как следует из табл. 4.2, в которой представлены результаты проведенных опытов.

Таблица 4.2. Система «S_2:$К_{ZnO}$- 90 + углерод + кирпич + воздух»

№	Диам. р-ра, D, мм	v, м·/с	m^{o}_{Σ}, г	C, %	T_{max}, °C	Δm, %	U, мм /мин	Результаты химического анализа ZnO, %				ω_{ZnO}, %
								$Ф_w$	$Ф_1$	$Ф_2$	$Ф_3$	
1	15	0,6	40	10	1095	12,2	7,3		7,5	7,1	8,5	
2	15	0,1	40	10	960	10,3	2,2	2,5	5,2	6,0	7,7	2,9
3	15	2,0	40	15	1165	24,3	11,0	25,1	13,8	8,8	7,2	22,6
5	15	0,6	40	10	1070	11,3	5,2		8,3	4,2	5,6	20,1
6	15	1,8	40	10	1085	11,2	13,8	3,1	6,1	6,6	3,9	21,7
7	15	1,6	40	20	1060	20,7	7,5	88,1	22,5	14,4	12,9	6,3
9	15	1,7	40	20	855	22,4	8,3					
10	15	1,7	40	20	1115	20,6	11,7					
11	15	1,7	40	20	1165	20,1	8,7					
14	15	1,7	40	25	1020	26,8	6,4		21,4	19,8	15,8	16,8
15	15	1,7	40	25	1080	26,5	11,6					
17	15	1,6	40	15	1100	16,5	11,6		10,3	10,8	5,17	33,7
18	30	0,4	80	15	1045	16,0	14,0					
19	30	0,4	80	15	1095							
20	30	0,4	80	15	1090	16,2	13,6					
23	30	0,4	80	15	1075	15,2	7,8	59,5				
24	30	0,4	80	15	1115	14,2	12,6					
25	30	0,4	80	15	1145	15,3	13,0					
26	30	0,01	80	15	1033	14,6						
27	30	0,02	80	15	855							
28	30	0,05	80	30	650							
29	30	0,05	80	40	920	38,5						
30	15	0,2	40	40	1085	35,0						
31	10	0,4	20	40	950							
33	10	1,3	14	40	1250	24,0		86,1		56,4		
Пропущенные номера опытов – неудачные опыты; в опытах № 20, 23, 24, 26 и 33 использовался уголь марки АГ-3, в остальных – кузбасский												

Следует особо отметить, что когда скорость потока окислителя снижали до 0,01 м/с, то возгорание не началось даже через 40 минут после включения нагрева. Устойчивый режим горения для данной системы наблюдается при скорости потока окислителя выше 0,1 м/с. При таком потоке инициирование процесса горения происходило через 20 минут, о чем свидетельствуют результаты опыта №2.

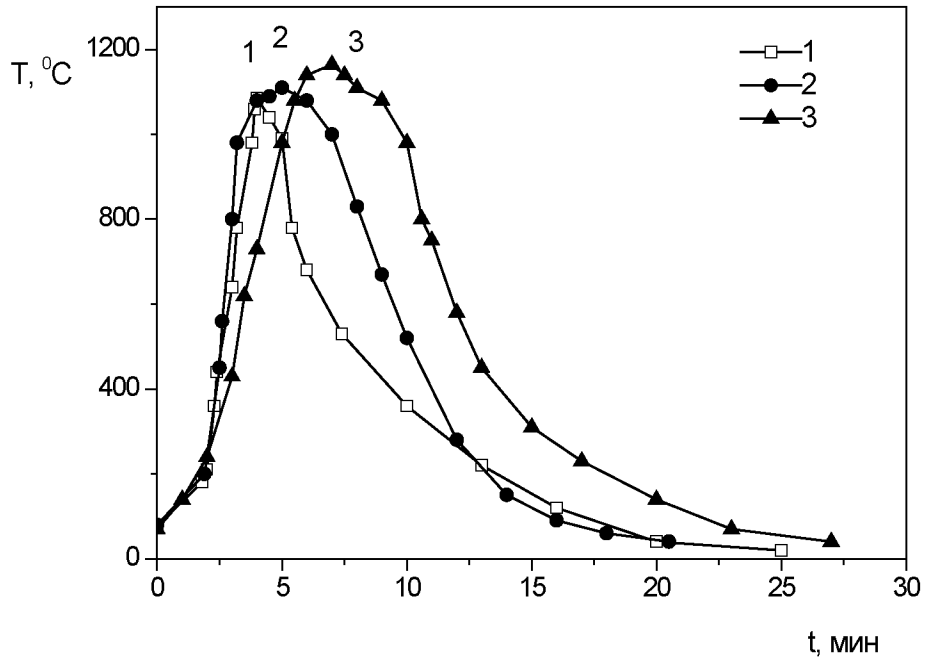


Рисунок 4.4. Система «S_2: K_{ZnO}- 90 + углерод + кирпич + воздух». Влияние на температурный профиль волны горения содержания в шихте углерода при постоянной скорости потока окислителя v = 1,8 м/с: 1– опыт №6, T_{max}=1085°С при 10% углерода; 2– опыт №17, T_{max}=1100°С при 15% углерода; 3– опыт №11, T_{max}=1165°С при 20% углерода

Температурные профили в зоне горения представлены на рис. 4.4. Можно видеть, что увеличение содержания горючего в шихте от 10 до 20% ведет к возрастанию максимальной температуры в зоне волны горения, что согласуется с теорией и результатами других экспериментов. Так при постоянной скорости потока воздуха равной 1,7 м/с, T_{max}=1085°С при 10% углерода, T_{max}=1100°С при 15% углерода и T_{max}=1165°С при 20% углерода. При сжигании этой системы, как и в случае системы S_1, были получены температурные профили, соответствующие «нормальной» волне горения, и кривые, близкие к «переходной» (сверхадиабатической) структуре волны горения с максимальной температурой в зоне горения около 1000°С (960°С для опыта №2 и 1100°С для опыта №17).

Было установлено, что скорость потока окислителя v мало влияет на величину T_{max}, но оказывает влияние на скорость волны горения U. Так, при постоянном содержании горючего, равного 10% углерода, скорость волны горения линейно возрастает с увеличением скорости потока окислителя: от 2 до 14 мм/мин ($0{,}3\cdot10^{-4}$-$2{,}3\cdot10^{-4}$ м/с) в интервале значений v от 0,1 до 1,8 м/с, соответственно. При 15% содержании углерода в шихте профиль волны горения является симметричным с T_{max} = 1100°С при потоке воздуха v = 1,6 м/с. Такие условия можно считать оптимальными для данной системы. Следует также отметить, что наблюдается хорошая воспроизводимость опытов по температуре T_{max} и скорости волны горения U при использовании реакторов с различным диаметром при равном содержании угля, что следует из опытов № 3 (диаметр реактора 15 мм) и № 18 (диаметр реактора 30 мм), результаты которых приведены в табл. 4.2.

Продукты сгорания системы S_2 анализировали, отбирая порции $Ф_1$, $Ф_2$ и $Ф_3$ из шихты, и налет со стенок реактора $Ф_w$. Результаты химического анализа позволяют говорить о том, что цинксодержащий продукт в результате сгорания выносится из шихты с летучими компонентами за ее пределы. В частности, анализ образцов опыта № 2 показал, что из шихты в этих условиях уходит в возгон 2,9 % ZnO. Максимальное значение ω_{ZnO} в этой серии экспериментов составило 33,7% (в этом опыте в полтора раза выше поток окислителя, чем в опыте №2, однако выше и исходное содержание ZnO, которое составляло 10,2% против 6,1% в опыте №2) при потоке окислителя 1,6 м/с и массовой доле угля 15%.

С ростом максимальной температуры в зоне реакции доля извлечения цинка в возгон увеличивается. Содержание ZnO в порциях шихты после сжигания меняется, и, так же, как для системы S_1, зависит от скорости потока окислителя. Так, при небольшом потоке окислителя содержание ZnO в шихте уменьшается в направлении потока окислителя: при v = 0,1 м/с в порции $Ф_1$ доля оксида цинка составляет 5,2%, в порции $Ф_2$ - 6,0%, в порции $Ф_3$ - 7,7%, что следует из результатов опыта №2.

При большей скорости потока окислителя содержание ZnO в порциях шихты увеличивается в направлении потока окислителя: при v = 2,0 м/с в $Ф_3$ = 7,2%, в $Ф_2$ = 8,8%, в $Ф_1$ = 13,8%, как следует из опыта № 3, и $Ф_3$ = 12,9 %, $Ф_2$ = 14,4%, $Ф_1$ = 22,5% в опыте № 7. Это можно объяснить тем, что вместе с потоком окислителя уносится дополнительное количество оксида цинка. Большее содержание ZnO наблюдалось на стенках реактора в зоне нахождения шихты. В некоторых порциях содержание ZnO сильно превышает расчетное значение, а на стенках реактора ($Ф_w$) было обнаружено до 60÷90% ZnO (опыты № 7, № 23, № 33) (следует отметить, что найденное количество цинка составляет 60÷90% не от исходного количества в шихте, а от количества, содержащегося во взятой пробе на анализ, что позволяет лишь констатировать факт того, что налет на стенках содержит, в основном, оксид цинка). Наблюдаемое в ходе горения изменение содержания ZnO в порциях шихты в направлении потока окислителя указывает на массоперенос цинксодержащих продуктов горения. Подчеркнем, что металлический цинк в результате сжигания данной шихты в продуктах не был обнаружен.

Таким образом, в исследованном интервале температур 650÷1250°С наблюдается массоперенос ZnO из шихты при фильтрационном горении модельных составов, содержащих в качестве компонента шихты ZnO. Наиболее вероятно, что массоперенос ZnO связан с транспортировкой образующегося в ходе горения металлического цинка (как относительно летучего компонента) газообразным потоком в более холодную зону и его последующим окислением. Образование металлического цинка может быть результатом как восстановления ZnO оксидом углерода, так и результатом диссоциации ZnO при высоких температурах. Действительно, в газовой фазе при высоких температурах оксид цинка диссоциирует и находится в равновесии с газообразным цинком и кислородом $ZnO(g) \leftrightarrow Zn(g) + 0{,}5O_2(g)$, при температурах выше 1000°С газовая фаза состоит в основном из 33,33% O_2 и 66,66% Zn(g), а содержание ZnO(г) <0,01% от мольной концентрации свободного газообразного цинка [86].

В результате проведенных исследований было установлено, что устойчивые режимы горения наблюдаются при скоростях потока окислителя выше 0,1 м/с. Изменяя содержание в шихте горючего (10÷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÷1300°С и возрастают как с увеличением содержания горючего (в пределах «нормальных» волн), так и скорости потока окислителя. Для всех исследованных образцов наблюдаемые скорости волны горения находятся в интервале 2÷14 мм/мин ($0{,}3\cdot10^{-4}$÷$2{,}3\cdot10^{-4}$ 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 протекание процесса массопереноса цинксодержащих продуктов горения. Степень извлечения цинксодержащих продуктов в возгон увеличивается с повышением максимальной температуры в волне горения и может достигать 34% [69].

4.2. Горение составов, моделирующих колчеданные руды

В предыдущем параграфе исследовалось фильтрационное горение для модельных составов шихты с относительно высоким содержанием оксида цинка, достигающим 10÷20% [59]. Однако колчеданные руды зачастую характеризуются низким содержанием оксида цинка, не превышающим 1÷4%, поэтому необходимо выяснить специфику выделения цинка из подобных составов. Можно предположить, что при более низком содержании цинксодержащего компонента в исходной шихте будет возможно увеличение степени извлечения цинксодержащих продуктов в возгон.

В данном параграфе представлено экспериментальное исследование характеристик горения и массопереноса металлосодержащих продуктов в

режиме фильтрационного горения модельных составов при малом содержании цинка в исходной шихте. Для этого было изучено несколько образцов составов шихты с малым содержанием цинка [60]. Состав цинксодержащих образцов шихты приведен в табл. 4.3. Отметим, что смесь $К_{ZnO}$- 1,6 отчасти моделирует состав природных колчеданных руд. Образцы $К_{Zn}$- 2,4 и $К_{Zn}$- 5,5 содержат в качестве компонента шихты металлический цинк, в частности, образец $К_{Zn}$- 5,5 представлял собой техногенный продукт - кровельное оцинкованное железо в виде пластинок размером 1,3÷2,5 мм и толщиной 0,5 мм.

В качестве цинксодержащих компонентов шихты использовали гранулированные образцы $К_{ZnO}$- 1,6÷$К_{Zn}$ - 4,6, которые готовили следующим образом. Сначала тщательно смешивали в виде порошков уголь и бентонитовую глину с оксидом цинка марки «чда» и Fe_2O_3 марки «чда» в случае смеси $К_{ZnO}$- 1,6, и порошки цинковой пыли с бентонитовой глиной для $К_{Zn}$- 2,4 и $К_{Zn}$- 4,6. Затем, добавляя дистиллированную воду до получения тестообразной массы, заполняли этой массой отверстия в плексигласовых формах. Из них выдавливали кусочки смеси и скатывали их в шарики, которые затем сушили при Т = 150°С. После приготовления средний размер гранул смеси составлял 2÷4 мм.

Таблица 4.3. Состав исходных цинксодержащих компонентов шихты

Исходная смесь	Содержание, % мас.					
	Zn в оцинкован-ном железе	Zn, пыль	ZnO	Бентонитовая глина	Fe_2O_3	Уголь
$К_{ZnO}$ - 1,6			1,6	56,4	30	12
$К_{Zn}$- 2,4		2,4		85,6		12
$К_{Zn}$- 4,6		4,6		83,4		12
$К_{Zn}$- 5,5	5,5					

В качестве горючего при сжигании полученных смесей использовали уголь марки АГ-3, а инертными компонентами служили красный и шамотный кирпич, а также кварцевая крошка. Все твердые компоненты использовали в

виде частиц с типичным размером 1,3÷2,5 мм. Составы сжигаемой шихты включали следующие ингредиенты: цинксодержащая смесь + горючее (уголь) в случае смесей с K_{ZnO}- 1,6, K_{Zn}- 2,4 и K_{Zn}- 4,6 (далее обозначаемые как системы S_3, S_4 и S_5), соответственно, и исходная смесь K_{Zn}- 5,5 +горючее (уголь) + инертный компонент (система S_6). Для систем S_3 – S_5 содержание в шихте цинксодержащего компонента составляло 1,5÷2% Zn, тогда как для системы S_6 содержание цинка было несколько выше (2÷4%).

Сжигание систем осуществляли в модельном кварцевом реакторе вертикального типа, принципиальная схема которого описана во второй главе. Скорость потока окислителя v определяли расходомером и варьировали в пределах 0,01÷1,80 м/с. Для установления степени распределения цинка по зонам фильтрационного горения в реакторе количественный химический анализ, как и ранее, проводили для разных порций $Ф_1$ - $Ф_3$ твердых продуктов сжигания и возогнанных продуктов превращения $Ф_w$, осажденных на внутренних стенках реактора. Растворение проб осуществляли соляной кислотой, а содержание цинка определяли титриметрическим методом с применением комплексона III [76,77]. Одновременно количественно определяли содержание металлического цинка в присутствии оксида цинка по описанной ранее методике [78].

Рассмотрим особенности горения системы S_3, которая моделирует составы природных колчеданных руд. При её сжигании использовались небольшие навески шихты и, соответственно, небольшой реактор диаметром 10 мм. Возгорание запала начиналось через 5÷6 минут при T =500°C, а горение протекало быстро. При этом наблюдался очень яркий и широкий фронт горения (30÷40 мм) с высокой, около 1300°C, температурой. С увеличением скорости потока окислителя скорость волны горения и температура в зоне горения возрастают. Так при постоянном содержании горючего (40 % угля) и скорости потока окислителя v = 0,22 м/с скорость фронта горения U составляет 4,4 мм/мин (0,7м/с), а T_{max} = 1200°C, тогда как при v= 0,48 м/с величина T_{max} >1300°C и U = 14 мм/мин (2,3м/с).

После проведения реации на стенках реактора образовывался белый налет. Его присутствие наблюдалось как в зоне шихты, так и на стенках реактора над шихтой. Сами гранулы S_3 тоже покрывались белым налетом. Более того, на небольшом участке на стенках реактора над столбом шихты образовывался зеркальный налет. Вокруг термопары шихта спекалась из-за высокой температуры в зоне реакции. Оптико-микроскопические наблюдения сгоревшей шихты показали присутствие оплавленных темно-серых включений, возникших, по-видимому, за счет высоких температур в волне горения. Химический анализ сгоревшей шихты показал, что степень извлечения цинксодержащих продуктов горения в возгон достаточно высока и возрастает с увеличением потока окислителя. Так, при постоянном содержании горючего (40 % углерода) и скорости потока окислителя v = 0,22 м/с, величина ω_{ZnO} составила 38%, а при v = 0,48 м/с увеличилась до 79%. Возможно, это связано с тем, что чем больше поток, тем сильнее вместе с потоком летит мелкодисперсный оксид цинка. Образования металлического цинка в продуктах сгорания не наблюдалось.

Рассмотрим теперь особенности горения системы S_4, которую исследовали с целью возможности получения металлического цинка в продуктах сгорания. В этом случае горение протекало при высоких температурах 1110÷1350°С, а суммарные результаты экспериментов приведены в табл. 4.4. Из табл. 4.4. следует, что с увеличением скорости потока окислителя при постоянном содержании угля в шихте происходит рост температуры в зоне горения и рост скорости горения. На рис. 4.5 для системы S_4 показана зависимость скорости распространения волны горения от скорости потока окислителя при постоянном содержании углерода в шихте, равном 20%. Можно видеть, что скорость горения линейно возрастает с ростом скорости потока воздуха.

Таблица 4.4. Система «S_4: K_{Zn}- 2,4 + уголь + воздух»

№ опыта	Скорость потока v, м/с	$m^o_{гр}$, %	m^o_C, %	T_{max} °C	Δm, %	Скорость фронта горения U, мм/мин
1	0,26	60	40	1200	46,3	5,0
2	0,38	60	40	>1300	48	17,5
3	0,54	80	20	>1300	9,6	16,7
4	0,38	80	20	>1300	30	12,0
5	0,26	80	20	-	31	-
6	0,21	60	20	1350	17	5,3
7	0,22	60	20	1110	28	8,3
8	0,22	60	20	1130	29	6,0

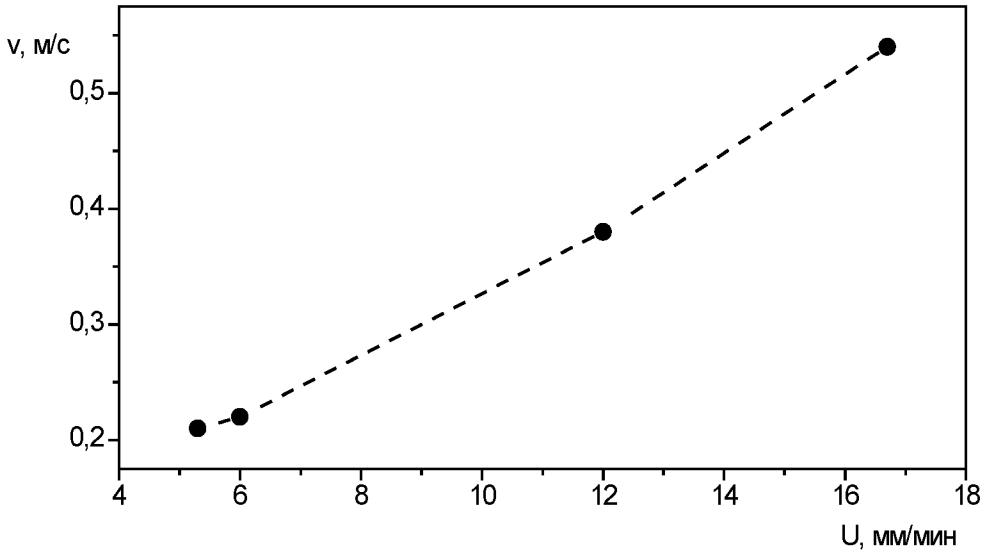


Рисунок 4.5. Влияние скорости потока окислителя в системе «S_4 (K_{Zn}- 2,4 + уголь + воздух)» на скорость волны горения при постоянном содержании углерода в шихте (20% углерода, опыты № № 3,4,6,8 и табл. 4.4)

Следует отметить, что данная зависимость специфична для конкретной рассматриваемой системы и нет оснований утверждать, что она реализуется при переходе к другим системам. Также нужно особо отметить, что в образцах сгоревшей шихты Zn-содержащих продуктов не было обнаружено. Это обстоятельство позволяет говорить о том, что степень возгонки составляет ≈100%.

Для исследования горения системы S_5 использовали реактор с диаметром 20 мм, а характеристики результатов сжигания приведены в табл. 4.5. Отметим, что при проведении опыта №4 для уменьшения уровня теплопотерь со стенок реактора использовали дополнительный внешний нагрев, который охватывал весь столб шихты и включался в момент возгорания. Температура на внешних стенках реактора соответствовала температуре воспламеняющего состава и составляла 600÷700°С.

Таблица 4.5. Система «S_5: K_{Zn}-4,6+ уголь + кварц + воздух»

№	v, м/с	$m^{o}_{гранул}$, %	$m^{o}_{угля}$, %	T_{max}, °С	Δm, %	U, мм/мин	Содержание ZnO в гранулах, %	Содержание ZnO в твердом продукте, %	ω_{ZnO}, %
1	0,22	60	20	1133	6,0	10,0	4,6	1,86	36,6
2	0,43	60	10	1230	16,7	9,0	4,6	1,9 (гранула)	63,0 (из гранул)
3	0,22	60	10	1020	23,0	5,6	4,6	1,5	58,5
4	0,06	40	60	935	51,0	1,4	4,6	2,4	35,7

Весьма существенно, что в сгоревшей шихте сферическая форма гранул исходного цинксодержащего компонента не изменилась, что позволило механически отделить его от остальной массы шихты. Так в опыте № 1 анализ гранул, отделенных после сжигания из всей массы шихты, показал отсутствие в них цинка, в то время как в оставшейся части сгоревшей шихты содержание цинка составило 1,86% ZnO. В опыте № 2 анализ гранул показал присутствие 1,9% ZnO, что существенно ниже их содержания в исходных цинксодержащих

гранулах (4.6% ZnO). На основании полученных данных химического анализа можно говорить, что в опыте № 1 степень извлечения путем возгонки из гранул достигла 100%, а в опыте № 2 - 63%. В опыте № 3 во всей массе сгоревшей шихте обнаружено 1,5% ZnO, а вынос цинксодержащих продуктов из всей массы шихты в возгон в виде ZnO составил 58,5% при небольшом потоке окислителя v = 0,22 м/с и 10% угля. Это можно объяснить тем, что эффективность извлечения зависит от того, попала ли конкретная гранула в зону эффективного горения (вероятность того, что конкретная гранула не будет прогрета до средней температуры в данном сечении реактора тем больше, чем меньше радиус реактора).

В заключение этого раздела рассмотрим систему «S_6 ($К_{Zn}$- 5,5 + уголь+ воздух)». В этом случае опыты были проведены при малых скоростях потока окислителя, а данные по сжиганию приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Система «S_6: $К_{Zn}$- 5,5 + уголь + воздух»

№	v, м·/с	$m^o_{гранул}$, %	$m^o_{угля}$, %	T_{max}, °C	Δm, %	U, мм/мин	Содержание ZnO в твердом продукте, %			ω_{ZnO}, %
							$Ф_w$	$Ф_1$	$Ф_2$	
1	0,22	60	20	>1300	14,0	6,7	40,2	0,04		93,3
2	0,22	60	20	>1300	15,7	7,5				
3	0,06	60	20	890	15,0	1,5				
4	0,06	30	60	1000	59,0	1,4				
5	0,06	40	60	895	42,0	1,7		0	0,1	99,0
6	0,06	40	60	1160	45,0	-				
7	0,06	40	60	>1200	40,0	1,4				
8	0,06	40	60	855	53,0	0,7				
9	0,06	40	60	630	48,0	0,7				
10	0,06	60	40	790	38,0	1,9		4,8	3,8	28,0
11	0,16	60	40	940	36,0	4,9				32,0
14	0,06	60	40	980	37,6	2,7		3,2	5,8	49,0

Отметим, что в опытах №№ 1 - 3 в качестве инертного компонента шихты использовали 20% красного кирпича, а опыте № 4 – 10%. В опытах №№ 5 - 14 сжигание шихты проведено без добавления инертного компонента. Кроме этого в опытах №№ 6 - 8, 10, 11 и 14 для компенсации теплопотерь со стенок реактора использовали дополнительный внешний нагрев шихты.

Степень извлечения цинксодержащих продуктов горения в возгон в данной серии экспериментов достигает 93÷99% и увеличивается с уменьшением скорости потока окислителя при возрастании содержания горючего, что демонстрируется опытами № 1 и № 5. Наиболее подробно были исследованы продукты сгорания опыта № 11. В этом случае вся сгоревшая шихта была разделена на три порции: $Ф_1$, $Ф_2$ и $Ф_3$, а из каждой порции были отобраны по три образца пластинок обработанной жести и проведен анализ на цинк. Кроме того, определяли содержание цинка в оставшейся шихте после отбора проб из каждой порции и в смыве со стенок реактора. Это позволило полностью свести баланс содержания цинка в сгоревшей шихте. Степень возгонки для опыта № 11 составила 32%.

Суммируя результаты проведенных экспериментов, можно утверждать, что в исследованном интервале температур горения наблюдаемый массоперенос ZnO из шихты в ходе фильтрационного горения модельных составов, содержащих в шихте в качестве компонента ZnO, наиболее вероятно, связан с транспортировкой металлического цинка, как продукта восстановления или диссоциации ZnO, газообразным потоком в более холодную зону. Таким образом, в широком интервале изменения управляющих параметров процесса горения как по скорости потока окислителя 0,06÷0,54 м/с, так и по содержанию в шихте горючего 10÷60% углерода, экспериментально исследовано фильтрационное горение и массоперенос цинксодержащих продуктов для модельных составов при малом содержании цинка в исходной шихте. Для исследованных систем максимальные температуры в зоне горения соответствуют возможному для фильтрационного горения диапазону температур 630÷1350°С и возрастают при «нормальной» волне с увеличением

содержания горючего. Очевидно, что при малых скоростях потока окислителя, не превышающих 0,06 м/с, газообразными кислородсодержащими продуктами фильтрационного горения исследованных систем являются CO и CO_2.

Результаты проведенного масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов, отобранных в ходе горения на выходе из реактора в опыте № 9, позволяют говорить о том, что в газообразных продуктах сгорания находится 12,4 % CO_2, 3,05 % CO и 83,56 % N_2, то есть отношение $[CO_2]/[CO]$ = 4,07. Как и следовало ожидать для «инверсной» волны, кислорода в продуктах сгорания не обнаружено, то есть в процессе горения не наблюдается проскока кислорода через шихту, и он расходуется полностью.

Экспериментально установлено, что в ходе горения содержащийся в исходных гранулах цинк возгоняется из гранул, причем при малых скоростях потока окислителя практически полностью. Кроме этого продемонстрировано, что при малом содержании цинка степень извлечения цинксодержащих продуктов горения в возгон может достигать 100%.

4.3. Возможности повышения концентрации цинка при горении металлургических шламов

Данный параграф описывает выделение цинка из металлургических шламов, которые содержат до 30÷40% железа и от 1 до 20% цинка. Таких шламов в России накоплено много миллионов тонн, но большинство из них не может быть переработано экономически целесообразно традиционными методами. Для того, чтобы можно было вернуть цинк с помощью традиционных технологий по его выделению, необходимо довести содержание цинка в сырье хотя бы до 15%. Поэтому, чтобы такое сырье (менее 15% Zn) довести до состояния, пригодного к утилизации, надо провести внутреннее перераспределение в сырье и если удастся из, например, половины объема сырья цинк транспортировать в другую половину, и эти обе части будут

пространственно разграничены хотя бы приблизительно, то это означает, что можно вторую (обогащенную) зону просто отделить от первой (обедненной) и предать на традиционные технологии утилизации. Чтобы это реализовать, следует изучить процесс массопереноса цинка в процессе фильтрационного горения, когда при извлечении цинка из одной части сырья происходит обогащение им другой части. Поскольку основной задачей исследования, описываемого в данном параграфе, является именно получение концентрата цинка, а не извлечение цинка из шихты, то при экспериментальном проведении фильтрационного горения продув прекращали, когда фронт горения еще не успевал достичь верхних порций шихты. В хвостовую часть шихты засыпали практически ту же смесь, что была во всем начальном реакционном объеме, но без горючего. Таким образом, эта хвостовая часть должна обогащаться соединениями цинка, выделяющимися из горячих реакционных зон.

В настоящем параграфе описано исследование образцов металлургических шламов разного происхождения, и, следовательно, разного химического состава, характеристики которых даны в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Химический состав металлургических шламов (основные элементы)

Материал	Содержание, % мас.									
	C	Pb	S	P	Fe	Zn	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3
Смесь шламов комбината «Северсталь»	4,7				39,2	1,1	3,6	2,3		4,5
Электросталеплавильный шлам комбината «Северсталь»			1,1	0,1	27,7	16,9	8,4	12,7	8,5	
Электросталеплавильный шлам комбината «Серп и Молот»	1,5		0,4	0,1	36,8	3,9	3,7	12,2	2,6	
Шлам комбината «Северсталь»		1,1			28,1	12,1				

Для того, чтобы представить, какие продукты будут образовываться в исследуемой системе в процессе горения, предварительно был проведен термодинамический анализ [79] продуктов реакции в различных зонах, окислительной и восстановительной. Результаты термодинамического анализа для одного из исследуемых образцов (образец № 4) приведены на рис. 4.6. Как уже отмечалось выше, рассматривая термодинамику, мы пренебрегаем процессами, связанными с наличием газового потока над неподвижной шихтой. Поэтому полученные данные не являются моделью процесса, а лишь помогают проанализировать, какие продукты могут быть на данном срезе шихты. Анализ проводили при атмосферном давлении, варьируя температуру и массовую долю кислорода. Для рассмотрения интересен цинк, дающий летучие соединения, которые могут быть извлечены из смеси, и железо, присутствующее в системе в значительном количестве, которое в любом случае останется в реакторе после сгорания, так как все его продукты нелетучи. Заметим, что соотношение Zn/Fe в образцах до сжигания и в продуктах горения в разных участках сгоревшей шихты использовали для того, чтобы судить, имеет ли место массоперенос цинка в направлении движения фронта горения.

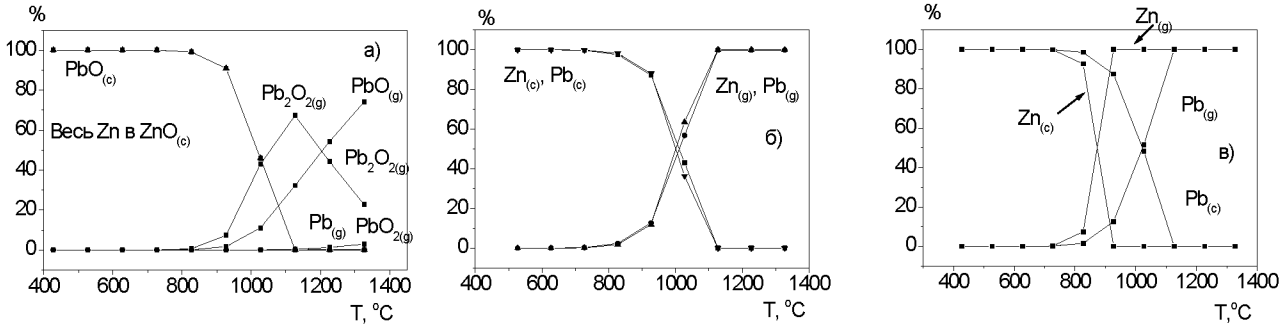


Рисунок 4.6. Состав основных соединений, содержащих Zn, в продуктах реакции. а) в окислительной среде, где есть избыток кислорода, б) в восстановительной среде, где большая часть углерода в виде CO, в) в восстановительной среде, где большая часть углерода в виде свободного углерода

На рис. 4.6(а) видно, что в окислительной зоне весь цинк находится в виде конденсированного ZnO и, следовательно, возможность его извлечения из смеси очень низка, так как он практически не летуч при температурах до ≈1300 °С (давление паров над ZnO становится заметным около 898°С, а возгоняется он при 1700°С). При изменении состава газовой среды в сторону увеличения содержания CO и углерода, начиная с определенной температуры, соединения цинка начинают восстанавливаться до свободного металла, который легче переходит в газовую фазу (давление паров цинка при 1200 K составляет $2 \cdot 10^{-5}$ МПа, при 1300 K - 10^{-4} МПа). При этом увеличение избытка угля относительно кислорода (рис. 4.6б и 4.6в) существенно снижает величину температуры, при которой большая доля цинка уже находится в виде Zn(g) (в сравнении с рис. 4.6а), и, следовательно, облегчает процесс выделения цинка.

Что касается железа, то, как и следовало ожидать, все продукты его содержащие - конденсированные соединения. В окислительной зоне практически все железо находится в наивысшей степени окисления Fe_2O_3 и только при 1600 K около 20% железа находится в виде конденсированного Fe_3O_4. По мере повышения восстановительного потенциала среды, как показано на рис. 4.7(а), появляются Fe_3O_4, Fe, и FeO, а при избытке углерода уже при температуре выше 700÷800°С единственным продуктом становится карбид, что можно увидеть на рис. 4.7(б). Эти термодинамические расчеты для статической системы хотя и не могут однозначно моделировать процесс с противотоком компонентов, но позволяют с высокой вероятностью утверждать, что из указанного вида металлургического шлама можно извлечь цинк, если будет обеспечена относительно высокая температура в восстановительной зоне.

Экспериментальные исследования по извлечению цинка из металлургических шламов осуществлялись по методике, описанной ранее для других цинксодержащих составов. Скорость потока окислителя в данной серии опытов варьировали в диапазоне 0,09÷0,40 м/с. Все приведенные образцы шламов имели порошкообразную консистенцию, поэтому для подготовки к

процессу сжигания они, во многих случаях, были подвержены грануляции. Образцы шламов смешивали с бентонитовой глиной в пропорции 90:10 и получали гранулы заданного размера 1,3÷2,5 мм. Также проводили эксперименты с образцами шлама, таблетированными с помощью пресса, то есть без глины. В качестве горючего во всех опытах использовали активированный уголь.

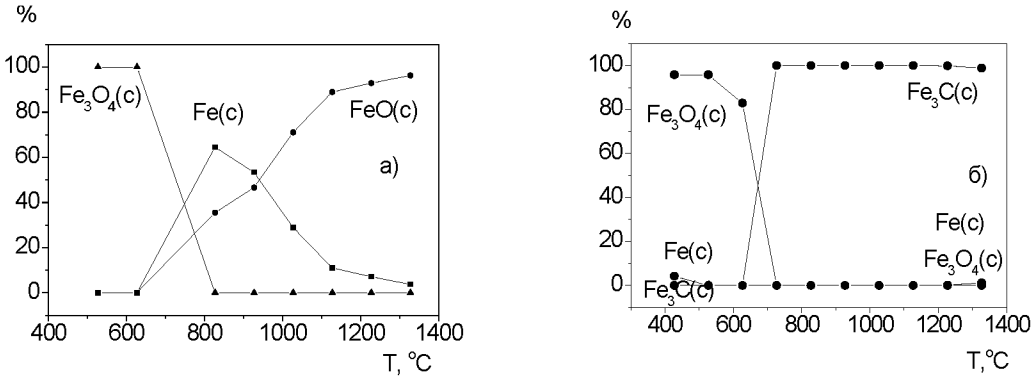


Рис.4.7. Состав основных соединений, содержащих железо, в продуктах реакции. а) в восстановительной среде, где большая часть углерода в виде CO, б) в восстановительной среде, где большая часть углерода в виде свободного углерода

Сначала были проведены эксперименты по переработке в режиме фильтрационного горения шлама с низким, около 1%, содержанием цинка при разных значениях управляющих параметров реакции, таких как скорость потока окислителя и доля горючего в шихте. При этом измеряли соотношение Zn/Fe в образцах до сжигания и в продуктах горения в разных участках сгоревшей шихты. Поскольку Fe-содержащие продукты горения не являются летучими в данном интервале температур, то по изменению соотношения Zn/Fe делались выводы о том, имеет ли место массоперенос цинка по направлению движения фронта горения. Следует сразу отметить, что для данной системы соотношение Zn/Fe почти не изменилось.

Далее перешли к сжиганию шлама с содержанием цинка 3,85%. Сгоревшая шихта в этом случае представляла собой смесь из гранул, которые визуально не

изменились, то есть сохранили форму и цвет, и гранул, которые спеклись между собой и с частицами угля и изменили свой цвет. Такое различие может означать, что часть шихты оказалась в зоне, в которой температура не достигла максимального значения вследствие неравномерности фронта горения из-за прогаров. После сжигания соотношение Zn/Fe в образце, взятом из спекшейся части продукта, упало почти в два раза. Относительное количество цинка в этом образце, отобранном из сгоревшей шихты, стало меньше, то есть часть цинка продиффундировала из гранул в виде летучих продуктов. Из полученных данных видно, что выход целевого продукта для всех исследованных систем довольно низкий. Даже в тех опытах, где максимальная температура в зоне горения достигала высоких значений (до 1800°С) при скорости потока 0,4 м/с, значение величины отношения Zn/Fe уменьшилось от 0,53 в исходной шихте до 0,39 в продукте. Возможно, причиной этого является то, что летучие Zn-содержащие продукты реакции не успевали продиффундировать из гранул, в составе которых присутствует глина, поскольку последняя «обжигается» при высоких температурах и препятствует быстрому выходу цинка из шихты. Следует также отметить, что в малых реакторах (в нашем случае, диаметром 20÷30 мм) почти всегда возле стенок температура не очень высока, что несомненно, сказывается на величине выхода продукта.

В заключение мы перешли к исследованию шихты, содержащей шлам с 16,9% Zn. Были получены экспериментальные кривые - температурные профили волны горения при постоянном составе шихты (соотношение гранул и горючего 1/1), и различных скоростях потока окислителя. С повышением скорости потока окислителя от 0,14 до 0,21 м/с при постоянном составе шихты возрастает максимальная температура в зоне горения, от 1005 до 1210°С, соответственно. В опытах, где температура превышала 1200°С, в составе сгоревшей шихты присутствовали белые игольчатые кристаллы, предположительно, оксида цинка ZnO. На электронном микроскопе было видно, что кристаллы имеют длину около 1000 мкм и толщину 10÷20 мкм. Отношение Zn/Fe в исходной шихте составляло 0,53, тогда как в спекшейся

части огарка это соотношение равнялось 0,35. Это же отношение в продукте из неспекшейся шихты составило Zn/Fe = 0,47, а в продукте, собранном со стенок реактора, Zn/Fe=1,20. Для другого опыта соотношение Zn/Fe в спекшейся части продукта равнялось 0,34. Следует отметить, что в зольном остатке присутствовали гранулы двух видов: спекшиеся - побывавшие во фронте горения и гранулы, визуально не изменившиеся - оказавшиеся в пристеночной области, где температура не достигала своего максимального значения. Гранулы отбирались для анализа выборочно, поэтому результаты анализа нельзя считать строго количественными. Однако, полученные данные позволяют говорить о том, что с повышением температуры (а максимальная температура в зоне горения в процессе проведения этих экспериментов была достаточно высокой - выше 1200°С), отношение Zn/Fe становилось меньше на 30%. Таким образом, при воздействии на процесс варьированием управляющих параметров, например, скоростью потока окислителя, можно добиться увеличения соотношения Zn/Fe и, следовательно, массовой доли цинка в порциях шихты, расположенных ближе к выходу из реактора, с одновременным понижением его содержания в других порциях. Степень обогащения цинком верхней части шихты в реакторе можно регулировать температурой процесса. Для оптимизации процесса необходимо проводить процесс фильтрационного горения в «инверсном» режиме, когда более прогретой оказывается зона, где в газовой фазе преобладают газы-восстановители. В «нормальном» режиме тоже присутствуют восстановители, но только в той области, где относительно низкая температура для восстановления ZnO.

Из всех исследованных шламов наиболее полно был изучен металлургический шлам электродуговой печи комбината «Северсталь», обозначенный в табл. 4.7 как образец № 4 и содержащий достаточно большое количество железа - около 30% и около 12% цинка. Исходный шлам подвергался таблетированию на прессе без участия глины, а таблетки имели диаметр 5 мм. Для экспериментов в реактор над столбом шихты насыпали слой исходного шлама высотой 15 мм, который находился в холодной зоне и должен

был служить «адсорбентом» Zn-содержащих продуктов, возгоняющихся из шихты и перемещающихся по ходу волны горения к выходу из реактора. Были проведены две серии экспериментов по переработке данного шлама: с варьированием состава шихты при постоянной скорости потока окислителя и с варьированием скорости потока окислителя при постоянном составе шихты.

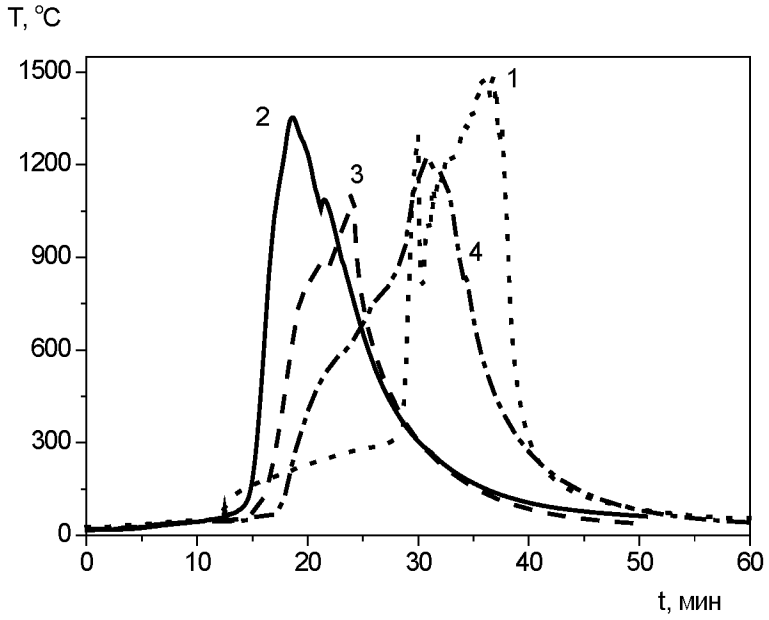


Рисунок 4.8. Температурные профили волн горения при постоянной скорости потока окислителя. Максимальные температуры горения указаны в скобках.
1 - 10% угля (T_{max}=1485°C); 2 - 30% угля (T_{max}=1355°C);
3 - 40% угля (T_{max}=1110°C); 4 - 50% угля (T_{max}=1225°C).

На рис. 4.8 представлены температурные профили волн горения систем с содержанием угля от 10 до 50 массовых процентов при фиксированной скорости потока окислителя равной 0,1 м/с. Известно, что если газообразным окислителем является воздух, то так называемый сверхадиабатический режим (когда почти все выделяющееся тепло сосредотачивается в узкой зоне) устанавливается именно при содержании угля при 17÷20% [81, 87].

После сжигания из реактора извлекали верхний слой обогащаемого шлама, анализ которого проводили по двум различным методикам. Первая

представляла собой классический количественный химический анализ на железо и цинк. Во втором случае образцы подвергались рентгенофазовому анализу на те же элементы [88, 89]. Результаты анализа продуктов горения систем с переменным составом шихты приведены в табл. 4.8. Относительные стандартные отклонения этих методов анализа не превышают 2,5%.

Таблица 4.8. Результаты анализа продуктов горения систем с переменным составом шихты

Образец	Zn, % (хим. анализ)	Zn, % РФА	Fe, % (хим. анализ)	Fe, % РФА	T_{max}, °C
Исходный шлам	13,8	11,9	29,1	30,4	-
Ф 10% угля	14,3	12,0	29,6	31,3	1485
Ф 20% угля	13,1	12,7	33,4	30,1	-
Ф 30% угля	14,8	15,7	33,8	28,5	1355
Ф 40% угля	18,8	15,2	-	33,3	1110
Ф 50% угля	19,5	16,9	-	32,5	1225
Данные для порции Ф верхней части шихты (обогащенный исходный шлам)					

Анализируя полученную информацию о количестве цинка в обогащаемом шламе, можно отметить увеличение степени обогащения шлама с увеличением массовой доли угля в шихте. Наилучшие результаты по обогащению исходного шлама, находящегося в верхней части реактора, как следует их данных табл. 4.8, достигаются при 50% угля в шихте. При этом шлам обогащается цинком с исходных 12 до 18÷19%, что свидетельствует об извлечении 25÷30% цинксодержащих соединений из таблеток шлама.

Таблица 4.9. Результаты количественного анализа обогащаемой части шихты (продуктов горения систем с постоянным составом шихты при различных скоростях потока окислителя).

Образец	v, м/с	Zn, %	Fe,%	T,°C
Исходный шлам		12.9	30.4	
Обогащаемый верхний слой шихты	0,1	15,8	31,3	1045
	0,1	16,9	30,2	1225
	0,1*	17,1	30,1	1120
	0,1*	17,0	32,1	1245
	0,2	14,2	26,7	1040
	0,1*	17,8	32,6	1245
	0,14	16,5	30,1	-
	0,29	14,5	30,6	1170
	0,17*	15,7	28,3	1280
	0,28	15,7	28,5	1115

Так как эти результаты были получены при содержании угля в шихте 50% (при таком составе шихты в обогащаемом слое получили около 20% Zn), то в следующей серии экспериментов зафиксировали именно этот состав шихты, а варьировали скорость потока окислителя, чтобы найти ее оптимальное значение. При этом скорость потока окислителя варьировали в диапазоне 0,1÷0,28 м/с. Были получены следующие температурные профили волн горения для серии экспериментов с варьированием скорости потока окислителя (в скобках приведена максимальная температура горения) 1 - 0,1 м/с (1245°C); 2 - 0,2 м/с (1245°C); 3 - 0,17м/с (1170°C); 4 - 0,28 м/с (1115°C). Результаты анализа этих экспериментов приведены в табл. 4.9 (символ * означает, что в эксперименте использовался защитный кожух) и на рис. 4.9.

Можно отметить, что наибольший эффект по обогащению шлама достигается при средних значениях из приведённого выше интервала скорости потока окислителя, то есть, при 0,1÷0,14 м/с. При высоких скоростях потока преимущество более высокой температуры горения нивелируется. Это происходит потому, что когда скорость движения волны горения более

высокая, таблетки шлама находятся в разогретом состоянии меньшее время, что отрицательно влияет как на процесс восстановления оксида цинка, так и на полноту выхода свободного цинка путем его диффузии изнутри таблетки наружу. Низкие же скорости потока окислителя при наличии теплопотерь не позволяют достигнуть высокой температуры, что в свою очередь не способствует увеличению выхода реакции восстановления ZnO.

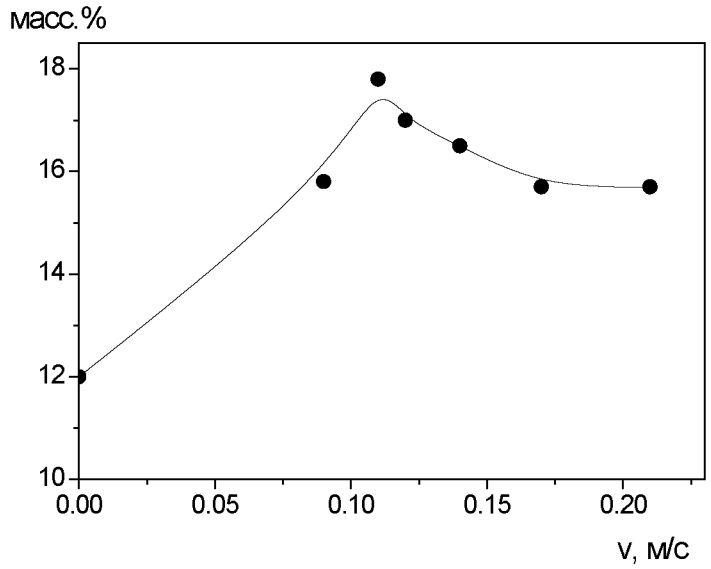


Рисунок 4.9. Зависимость массовой доли Zn в обогащаемом шламе от величины потока v окислителя при фиксированном составе шихты (уголь:шлам = 1:1)

В нескольких опытах был использован защитный «кожух», устройство которого описано в главе 2. Однако, существенного влияния на максимальную температуру в зоне горения присутствие данного «кожуха» не оказало (табл. 4.9, расход окислителя 0,1* и 0,17* - со звездочкой – использовался «кожух»). Также следует отметить, что ввиду значительной разницы в температуре между центральной частью реактора и стенками (около 800°С), происходит конденсация цинксодержащих продуктов на стенках реактора до их выхода в обогащаемый шлам. Химический анализ показал, что доля цинксодержащих соединений в порции, собранной со стенок реактора, составляет ~20%.

На основании проведенных исследований, описанных в данном параграфе, экспериментально показано, что в процессе фильтрационного горения цинк выделяется из реакционной смеси и обогащает верхнюю, ещё не прореагировавшую, часть шихты. Для повышения доли извлечения цинка необходимо поддерживать процесс фильтрационного горения в «инверсном» режиме, когда более прогретой оказывается зона, где в газовой фазе преобладают газы-восстановители. Использование фильтрационного горения позволило обогатить исходный шлам до содержания в нем 20% цинка при начальном его содержании 12%. Найдены условия устойчивого горения для каждой из рассмотренных систем, содержащих металлургический шлам и подобраны оптимальные параметры проведения процесса сжигания цинксодержащей шихты всех рассмотренных составов. Проведенные эксперименты позволяют полагать, что метод фильтрационного горения может стать одним из промышленных способов обогащения металлургических шламов для последующего извлечения из них цинка известными промышленными методами.

Также было изучено извлечение цинксодержащих продуктов из бедных металлургических шламов с малым (≈1,0 % Zn) содержанием цинка. Среди отходов металлургического производства довольно много бедных шламов, в составе которых различные цветные металлы представлены в небольших количествах, что делает их извлечение традиционными способами чрезвычайно невыгодным. Метод фильтрационного горения, в силу своих особенностей, отличается низкими энергозатратами [30] и может быть применен к таким объектам. Были проведены исследования по сжиганию металлургического шлама комбината «Северсталь» следующего состава (% мас.): 1,0 - Zn; 39,2 - Fe; 3,6 - CaO; 2,3 - MgO; 4,5 - Al_2O_3. Шлам представлял собой дисперсный порошок с удельной поверхностью $S_{уд}$=19,0 $м^2/г$, поэтому для проведения сжигания в фильтрационном режиме его необходимо было гранулировать. Шлам подвергали грануляции и таблетированию без использования глины в качестве связующего. При помощи пресса получили таблетки диаметром около

5 мм и высотой 6÷7 мм. Удельная нагрузка прессования составляла 4670 кг/см^2. Пористость таблеток составляла 3÷5%. Путем просеивания влажного шлама через сито получали гранулы определенного размера 1,3÷2,5 мм. Скорость потока воздуха регулировали в пределах 0,1÷0,2 м/с. Эксперименты проводились в вышеописанном кварцевом модельном реакторе.

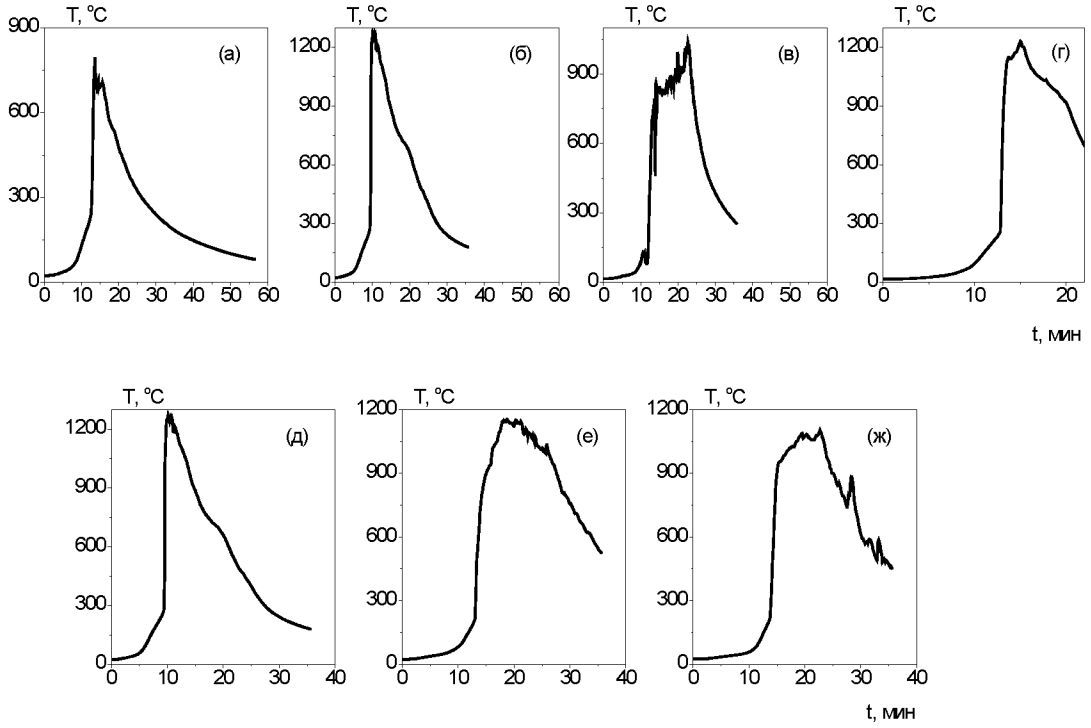


Рисунок 4.10. Температурные профили волны горения для системы «(таблетки или гранулы шлама) + уголь + воздух» при разных значениях управляющих параметров. Панели а - ж соответствуют опытам №№ 1 - 7 таблицы 4.10, соответственно

Была проведена серия опытов по сжиганию, результаты которых представлены в табл. 4.10, а экспериментальные кривые представлены на рис. 4.10 (а - ж). Результаты анализа продуктов реакции показывают, что в процессе сжигания удалось извлечь из шлама 50÷70 % мас. цинка от его первоначального содержания. Это позволяет говорить о том, что извлечение цинка таким способом возможно. Наилучшие результаты были достигнуты в опытах №№ 3 -

5 (табл. 4.10). При сжигании шихты с 60 % мас. угля при потоке окислителя 0,12 м/с (табл. 4.10, опыт № 3) максимальная температура в зоне горения достигала 1035°С (рис. 4.10(в)).

Таблица 4.10. Система: «(таблетки шлама и гранулы шлама) + уголь + воздух»

№	№ обр	Хар - ка образца исход - го шлама	Хар - ка образца пробы продукта для анализа	m_C, %	v, л/мин	v*, м/с	T_{max}, °С	U, мм/мин	Δm*, %	A_x, %	A_c,
	1	исходный шлам								0,89	1,00
1	2	гранулы	не из спека	10	5	0,12	795	1,3		0,99	
	3		из спека							0,93	
2	4	гранулы	не из спека	50	5	0,12	1100			1,09	
	5		из спека							0,82	
3	8	гранулы	не из спека	60	5	0,12	1035	0,8	69	0,66	0,96
	9		из спека							0,26	0,42
4	10	гранулы	не из спека	50	8	0,20	1265	2,5	63	0,79	1,02
	11		из спека							0,48	0,80
5	12	таблетки	не из спека	50	8	0,20	1230	1,3	61	0,68	0,82
	13		из спека							0,47	0,74
	14		со стенок реактора								1,48
6	15	таблетки	не из спека	50	4	0,10	1155	1,1			1,01
	16		из спека								0,83
	17		со стенок реактора								2,10
7	18	таблетки	не из спека	50	5	0,12	1100	0,9	64		0,78
	19		из спека								0,74
	20		со стенок реактора								2,46

- с учетом зольности угля 10% (Δm – потеря массы шихты после сжигания), m_C-содержание углерода, T_{max} – максимальная температура в зоне горения, v-скорость потока окислителя, v-скорость потока окислителя с учетом размера диаметра реактора, U - скорость фронта горения, A_x –содержание Zn по данным химического анализа, A_c –содержание цинка в анализируемом образце относительно его содержания в исходном шламе.

Содержание цинка в образце, взятом после сжигания из спекшейся части шихты, составило 0,26 % мас., тогда как в исходном шламе цинка было 0,89%. В этом опыте исследуемый шлам представлял собой гранулы размером 1,3÷2,5 мм. При сжигании шихты с 50 % угля при потоке 0,2 м/с (табл.4.10, опыт № 4) максимальная температура в зоне горения достигала 1265°С (рис. 4.10 (г)).

Содержание цинка в образце, взятом после сжигания из спекшейся части шихты, составило 0,48%, то есть почти в 2 раза ниже, чем в исходном. В этом опыте исследуемый шлам так же представлял собой гранулы.

Похожий результат был достигнут и при сжигании таблеток, размер которых превышал размер гранул (6÷7 мм против 1,3÷2,5 мм), а остальные параметры процесса были аналогичны параметрам опыта №4 (табл.4.10, опыт № 5). Максимальная температура в зоне горения достигала 1230°С (рис.4.10 (д)). Содержание цинка в образце, взятом после сжигания из спекшейся части шихты, составило 0,47%. Наилучшие результаты по доле извлеченного цинка получены при высоком содержании угля в шихте (50÷60 %) и одновременно при скорости потока воздуха 0,12÷0,20 м/с и довольно высоких максимальных температурах (выше 1000°С) в зоне горения.

Таким образом, эксперименты по сжиганию металлургических шламов, содержащих небольшое (около 1,0%) количество цинка, методом фильтрационного горения показали, что извлечение цинка данным способом возможно. Наилучшие результаты достигнуты при содержании угля в шихте 50÷60% и скорости потока окислителя 0,12÷0,20 м/с. Максимальная температура в зоне горения достигала 1035÷1265°С. При этих значениях управляющих параметров удалось извлечь из спекшейся части шихты 50÷70 % цинка [90]. Однако, следует отметить, что извлечение цинка из шихты с таким небольшим его содержанием (1%) не может быть экономически целесообразным и вряд ли может стать промышленным методом для извлечения такого недорогого металла, как цинк.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ НЕТОКСИЧНОГО ОКСИДА ХРОМА ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

В предыдущих главах рассматривалось, в основном, горение систем, содержащих металлы, образующие относительно летучие продукты. Однако применение фильтрационного горения может стать полезным и для извлечения ценных продуктов, когда металлосодержащие соединения остаются в зольном остатке. В качестве такого объекта были выбраны отходы кожевенной промышленности, содержащие до 2% хрома. Сжигание подобных отходов в обычных условиях протекает очень медленно (процесс близок к тлению). Из-за низкой калорийности сжигаемого объекта (высокое содержание воды и других негорючих материалов) этот процесс реализуется при невысокой температуре, следовательно, с относительно низкой скоростью и выделением большого количества продуктов неполного сгорания кожи, что сильно загрязняет окружающую среду.

Переработка отходов такого рода методом фильтрационного горения может привести к высокой степени сгорания органической части отходов, что позволит резко снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Кроме этого можно будет обойтись без дополнительного источника энергии, или, в крайнем случае, снизить энергозатраты, как это было предложено при использовании фильтрационного горения для сжигания отходов различных низкокалорийных органических материалов [35,87] таких как лигнин, низкокалорийные сланцы и другие топлива, и отходы медицинской деятельности.

Исходные смеси, содержащие хром, будучи подвергнуты процессу фильтрационного горения, должны образовать малолетучий оксид хрома (III), который останется в золе. Можно ожидать, что при горении хромсодержащих отходов кожевенной промышленности в сверхадиабатическом режиме образцы

будут сгорать более полно, чем при обычном горении, и за счет того, что золошлаковые продукты газификации проходят через высокотемпературную окислительную зону, практически свободны от остатков углерода и недогоревших органических веществ. В золе останется продукт с более высоким содержанием хрома, который может быть возвращен в производство.

Для решения этой задачи исследовалось сжигание образцов шихты, содержащей хром в виде хромсодержащих отходов кожевенного производства [61]. Было изучено фильтрационное горение шихты, состоящей из хромсодержащего и инертного компонентов в потоке газообразного окислителя, которым служил воздух. Важной особенностью такой системы являлось то, что она не нуждается в добавлении дополнительно горючего, так как кожа сама по себе является горючим материалом.

В качестве хромсодержащего компонента использовались отходы кожевенного производства, представляющие собой спрессованную волокнистую массу светлого серо-голубого цвета (рис. 5.1).

Рисунок 5.1. Фотография исходного образца кожи

Исследуемые образцы кожи имели следующий состав в массовых процентах: органические вещества - 52,0; H_2O - 40,0; Cr - 2,0; S - 1,6 и сера сульфатная - 4,9. На основании литературных данных и учитывая коллагеновую основу кожи, её элементный состав можно представить, как $Cr_{0,043}S_{0,04}Na_{0,043}C_{3,26}O_{1,78}N_{1,54}H_{5,5}$ (далее этот состав будем называть «кожа») [91, 92]. При подготовке шихты кожу измельчали, просеивали и отбирали фракцию с линейным размером частиц 1,3÷2,5 мм. После этого продукт равномерно смешивали с инертным материалом, в качестве которого использовали частицы

шамотного (ШЛ-1,3) или красного кирпича размером 1,3÷2,5 мм. Сжигание проводили в модельных реакторах вертикального типа, подробное описание которых приведено во второй главе. В качестве запала использовали смесь из угля и древесных опилок. Окислитель подавался снизу и скорость его потока v контролировали газовым расходомером и варьировали в пределах от 0,05 до 0,6 м/с. Температуру в реакционной зоне контролировали хромель-алюмелевыми термопарами, которые устанавливались на высоте 15, 65 и 110 мм вдоль столба шихты при его общей высоте 140 мм. Воспламенение начиналось по достижении температуры 550÷600°С. Как только шихта загоралась, внешний источник нагрева отключали. Были детально изучены системы с содержанием кожи от 5 до 100% в шихте.

Перед началом экспериментов в интервале температур от 800 до 3500 K с шагом 200 K при давлении 0,1 МПа был рассчитан термодинамически равновесный состав газообразных и конденсированных продуктов для системы «кожа + O_2» при различном соотношении компонентов. Расчеты равновесного состава продуктов горения проводили с помощью программы «Terra» [79].

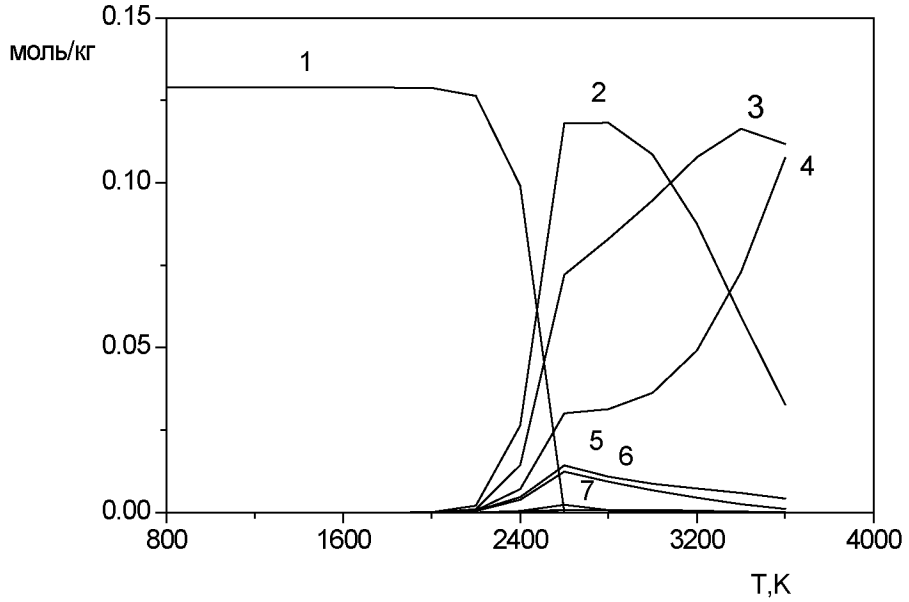


Рисунок 5.2. Равновесный состав хромсодержащих продуктов горения при соотношении кожа: O_2 = 59:41 при различных температурах. 1 - Cr_2O_3(c); 2 - CrO_2(g); 3 - CrO(g); 4 - Cr(g); 5 - CrO_2H(g); 6 - CrOH(g); 7 - Cr_2O_3(g)

Результаты термодинамических расчетов показаны на рисунке 5.2. Для удобства приведены только хромсодержащие компоненты, так как их доля относительно других соединений относительно мала, а интерес в данной работе представляют именно они. Анализ этих результатов позволяет сделать вывод о том, что при массовом отношении компонентов $[O_2]$/[кожа] <1 основным продуктом превращения хрома является твердый ($T_{пл}$ =2435°C) оксид хрома (III) Cr_2O_3(c). Это происходит даже тогда, когда кислорода достаточно для сжигания всего углерода до CO, но еще недостаточно до сжигания до CO_2. При температуре выше 2400 K Cr_2O_3(c) превращается в газообразные CrO, CrO_2 и CrOH и, наконец, в свободный газообразный хром. Токсичный газообразный CrO_3 образуется во всем исследованном температурном интервале в незначительных количествах. Его максимальная концентрация реализуется при температуре 2800 K и составляет 0,804 ммоль на килограмм продуктов горения (при парциальном давлении паров $2 \cdot 10^{-5}$ атм).

При отношении $[O_2]$/[кожа] = 1, как показано на рис. 5.3, конденсированный Cr_2O_3(c) является основным Cr- содержащим продуктом при температурах ниже 2400 K. При 2400 K максимальная его концентрация достигает 0,08 моль/кг, но уже при 2600 K $Cr_2O_{3(c)}$ исчезает, а в продуктах появляются CrO_2(g), CrO(g), $Cr_{(g)}$ и CrO_2H(g). При этом токсичный CrO_3(g) образуется в количестве 0,0045 моль/кг при давлении паров $1,3 \cdot 10^{-4}$ атм.

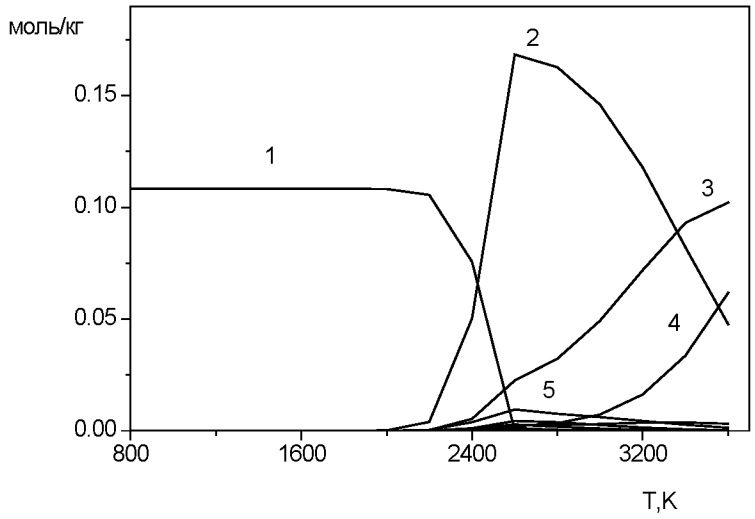


Рисунок 5.3. Равновесный состав хромсодержащих продуктов горения при соотношении кожа: O_2 = 50: 50.
1 - Cr_2O_3(g); 2 - CrO_2(g); 3 - CrO(g); 4 - Cr(g); 5 - CrO_2H(g)

Однако уже при массовом отношении компонентов [O_2]/[кожа]> 1, то есть с повышением относительного содержания кислорода в системе до ≈70 %мас. (кожа (31) + O_2 (69), картина радикально меняется, что можно увидеть на рис. 5.4. В этих условиях при температурах выше 2400 K, когда исчезает конденсированный Cr_2O_3(c), наряду с образованием газообразных CrO_2 и CrO наблюдается рост содержания токсичного оксида хрома (VI) $CrO_{3(g)}$, максимальная концентрация которого достигает 0,033 моль/кг при T=2400 K (давление паров при этом составляет 0,0011 атм.). Условия образования CrO_3(g) важно знать для создания технологии сжигания подобных отходов, так как выброс соединений шестивалентного хрома в окружающую среду недопустим из-за чрезвычайно высокой его токсичности.

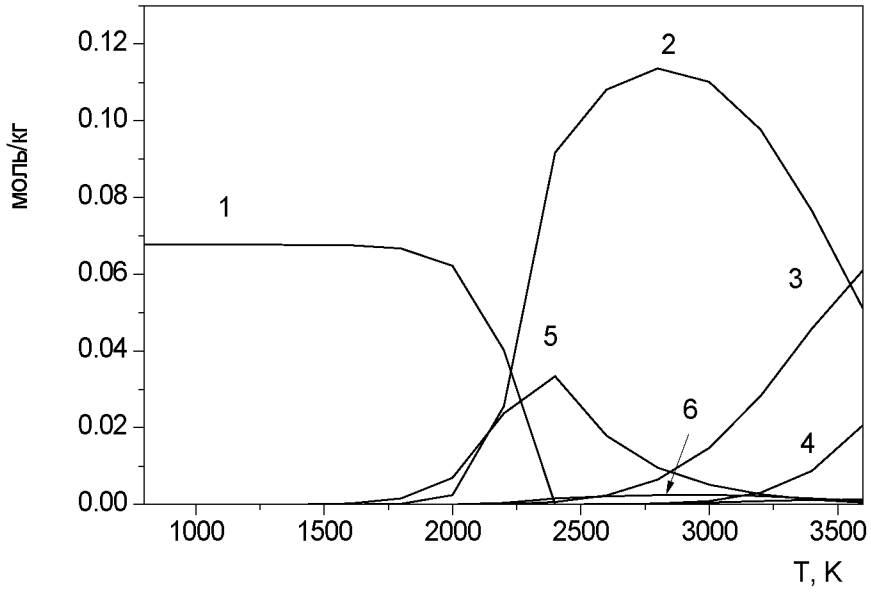


Рисунок 5.4. Равновесный состав хромсодержащих продуктов горения при соотношении кожа: O_2 = 31:69.

1- Cr_2O_3(c); 2 - CrO_2(g); 3 - Cr_3O(g); 4 - Cr(g); 5 - CrO_3(g); 6 – CrO_3H(g)

Таким образом, проведенный термодинамический анализ показывает, что в окислительной зоне практически весь хром сгорает до конденсированного Cr_2O_3. Газообразного триоксида хрома крайне мало, но его доля растет с температурой, и при T≈1570 K она достигает 0,05% (давление паров при этом составляет $2 \cdot 10^{-6}$ атм.). В восстановительной зоне практически весь хром находится в виде Cr_2O_3(c). Увеличение содержания O_2 в системе приводит к росту доли CrO_3(g) в хромсодержащих продуктах сгорания, как показано на рис. 5.5, однако токсичный оксида хрома (VI) появляется при температурах только выше 2300 K.

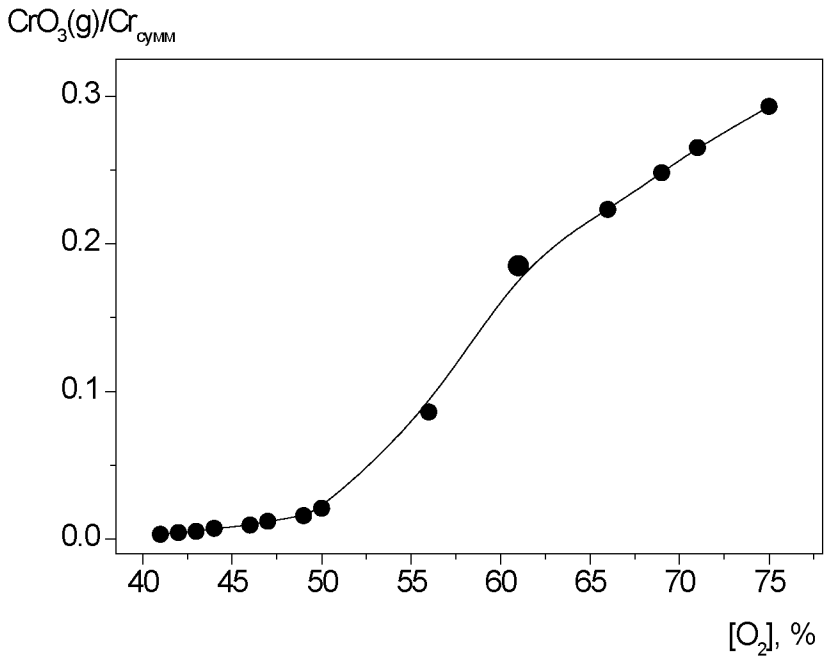


Рисунок 5.5. Доля хрома, окисленного при 2400-2800 K до $CrO_3(g)$, как функция доли кислорода в исходной смеси. $CrO_3(g)/Cr_{сумм}$ – отношение мольного количества $CrO_3(g)$ к общему содержанию хрома в системе.

Опираясь на проведенные расчеты, можно сделать вывод, что для системы «кожа + O_2» при малом относительном содержании кислорода, не превышающем 40 %мас., и температурах ниже 2400 K оксид хрома (III) является единственным хромсодержащим продуктом. После проведенных термодинамических оценок, было экспериментально исследовано фильтрационное горение хромсодержащих систем с различным процентным содержанием кожи по отношению к инертному материалу [61]. Из рис. 5.6, где приведены температурные профили волны фильтрационного горения, следует, что горение системы «хромсодержащий компонент (кожа) + инертный компонент (кирпич) + окислитель (воздух)» может осуществляться в отсутствие дополнительного горючего. Введение в систему угля (рис. 5.6, кривая 1) приводит к повышению максимальной температуры горения T_{max} до 1250°C. Эта температура значительно выше температуры 1060°C, которая реализуется при отсутствии угля. Отметим, что для данного типа шихты, в которой

продукты окисления и восстановления нелетучи, не имеет большого значения, какая реализуется волна, «нормальная» или «инверсная» [49, 51]).

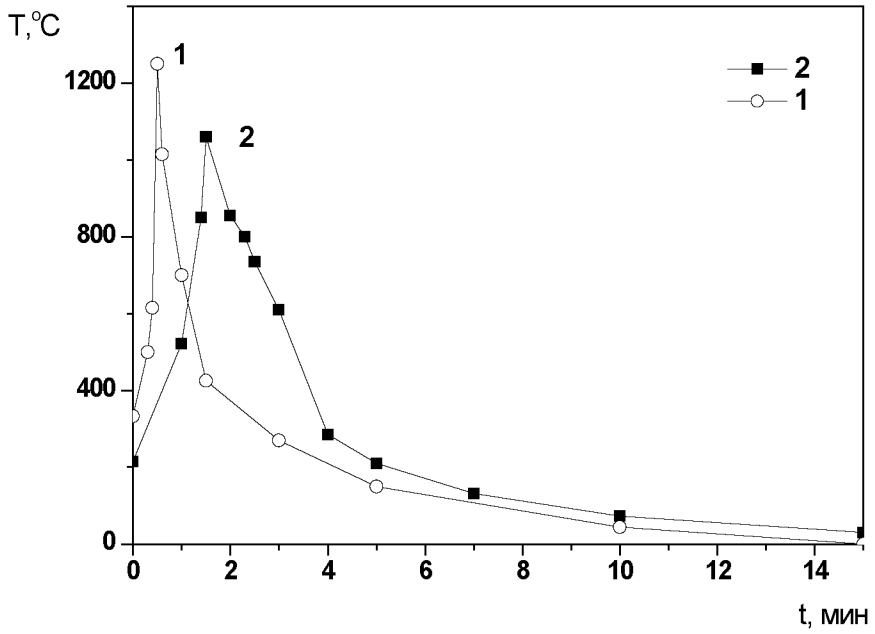


Рисунок 5.6. Температурные профили волны фильтрационного горения при скорости потока окислителя 0,7 м/с. 1 - «кожа (60%)+инертный компонент (30%)+уголь (10%)», 2- «кожа (70%)+инертный компонент (30%)»

Нужно особо обратить внимание на то, что для данной системы особое внимание пришлось уделить определению оптимальных параметров горения. Вследствие существенного различия в плотности кожи и инертного компонента нужно было с особой тщательностью добиваться равномерного распределения компонентов шихты и оптимального их соотношения, чтобы избежать неравномерности фрона горения. Следует отметить, что даже при небольших потоках окислителя происходило неравномерное горение кожи. При этом наблюдалось образование пустот в шихте с последующим провалом несгоревшей шихты в эти пустоты, что отражалось появлением зубцов на термограммах волны горения. Образование такого рода пустот в шихте связано с образованием прогаров при выгорании горючего.

Для того, чтобы найти оптимальное соотношение кожи и инертного наполнителя была проведена серия опытов по сжиганию шихты с разным содержанием инертного компонента. В результате этой серии опытов было установлено, что при содержании хромсодержащего компонента около 10% наблюдаются как наиболее стабильное горение без образования провалов, так и воспроизводимые значения максимальной температуры T_{max}.

Суммарно, 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 0,05 м/с горение затухает, практически, сразу вследствие теплопотерь. Увеличение содержания кожи от 10 до 40% при скорости потока окислителя 0,2 м/с не приводит к возрастанию максимальной температуры T_{max} в зоне горения. В частности, при 10% - ом содержании хромсодержащего компонента в шихте T_{max} составляет 810°С (кривая 1 на рис. 5.7), при 30%-ом содержании - 670°С (кривая 2 на рис. 5.7), а при 40% - ом содержании - 570 °С (кривая 3 на рис. 5.7). Объяснить это можно тем, что T_{max} достигается при оптимальном соотношении горючего и инертного компонента, а когда инертного компонента мало, горение перестает быть фильтрационным.

Было установлено, что в условиях постоянства состава шихты увеличение скорости потока окислителя существенно не влияет на максимальную температуру в зоне горения. Так, например, при 10% - ом содержании хромсодержащего компонента в шихте T_{max} составляет 810°С при v = 0,21; 820 °С при 0,28; 790°С при 0,35 и 880°С при 0,42 м/с. Отметим, что при относительно больших потоках окислителя (0,35÷0,45 м/с) наблюдалось снижение температур горения по сравнению с опытами с устойчивым горением при скорости потока 0,2 м/с и содержании хромсодержащего компонента 10%. Вероятно, в этих случаях достигается кинетический предел, в продуктах появляется кислород и начинается снижение температуры.

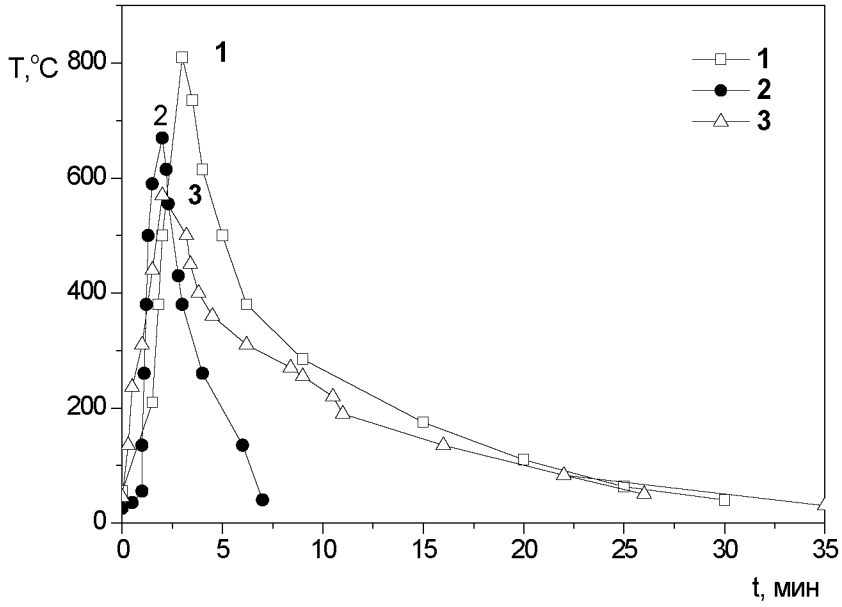


Рисунок 5.7. Температурные профили волны фильтрационного горения при скорости потока окислителя 0,2 м/с. Содержание кожи, %: 1 - 10; 2 - 30; 3 - 40

В условиях 60÷70% - го содержания хромсодержащего компонента и потока окислителя 0,6÷0,7 м/с наблюдались высокие, выше 1000°С, значения максимальной температуры T_{max}. Однако при этом горение не было равномерным, так как реализовывался перекос фронта горения и даже одновременное горение всего столба шихты.

Хотя скорость потока газообразного окислителя не сильно влияет на максимальную температуру, она достаточно сильно влияет на скорость волны горения. Так, при постоянном составе шихты, содержавшей 10% хромсодержащего компонента, скорость волны горения возрастает с 20 до 106 мм/мин при изменении скорости потока от 0,2 до 0,45 м/с.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение доли кожи в шихте при постоянстве скорости потока окислителя не приводит к увеличению максимальной температуры в зоне горения, но при постоянном составе шихты увеличение скорости потока окислителя существенно не влияет

на максимальную температуру в зоне горения, а приводит только к возрастанию скорости волны горения. Скорость волны горения в данной системе не очень точно определяется из-за образования прогаров. Проведенные оптические наблюдения показали, что продукт сгорания представляет собой легкий дисперсный порошок зеленоватого цвета в отраженном свете. Этот порошок представляет собой агломераты, состоящие из прозрачных иглообразных частиц толщиной менее 1мкм и длиной 20 - 30 мкм. Его удельная поверхность весьма велика и составляет 38м^2/г. Исходя из этой величины и плотности Cr_2O_3, легко рассчитать, что средний диаметр игл порядка ~ 0,2 мкм.

Суммируя результаты проведенного исследования можно констатировать, что экспериментально найдены условия стабильного горения хромсодержащих систем в фильтрационном режиме и показано, что увеличение содержания кожи в шихте в диапазоне 10 - 60% при постоянстве скорости потока окислителя не приводит к возрастанию максимальной температуры в зоне горения, что противоречит теории и может быть связано с отклонением от оптимальных параметров горения для данной системы. Также установлено, что при постоянном составе шихты увеличение скорости потока окислителя приводит к возрастанию скорости волны горения, но существенно не влияет на максимальную температуру в зоне горения. Твердый продукт сгорания представляет собой легкий, дисперсный порошок с соединениями хрома (III), доля которых в пересчете на Cr_2O_3, составляет около 60% от массы зольного остатка (рис. 5.8).

Поскольку использование фильтрационного горения энергетически выгодно, и для данного объекта процесс протекает с хорошей скоростью, то сжигание отходов кожевенного производства именно в режиме фильтрационного горения может стать удачным способом уничтожения этих отходов, более того, при этом оксид хрома (III) может быть возвращен в производство [61,70,71].

Рисунок 5.8. Cr_2O_3- продукт сгорания кожи

ГЛАВА 6. ДИСПЕРСНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

При проведении исследований фильтрационного горения 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. Для нее характерны градиенты температуры в газовой фазе, сопровождающиеся конденсацией продуктов горения, что способствует процессам зарождения и роста новой твердой фазы [93, 94]. Можно предположить, что в условиях непрерывного процесса испарение - конденсация повышается возможность формирования высокодисперсных фаз. Для того, чтобы изучить возможность и особенности таких превращений, была изучена дисперсность продуктов фильтрационного горения некоторых металлсодержащих систем [61]. В частности, исследовались следующие системы:

- гранулированные образцы флотационных молибденитовых концентратов MoS_2, содержащих 40 - 50% молибдена, рассмотренные в разделе 3.1;
- техногенные отходы отработавших промышленных катализаторов, допированных кобальтом Cat_{Co} или никелем Cat_{Ni} и содержащих оксид молибдена в количестве около 11,5%, рассмотренные в разделе 3.2;
- модельные составы гранулированных образцов цинксодержащей шихты, рассмотренные в четвертой главе;
- техногенные отходы кожевенного производства, в составе которых содержится примерно 2% хрома, рассмотренные в пятой главе;

Сжигание всех этих образцов проводили в режиме фильтрационного горения в условиях противотока твердого горючего с газообразным окислителем [95], как было детально описано во второй главе. После этого дисперсность металлосодержащих продуктов горения исследовали методом Брунауэра-

Эммета-Теллера [80] по адсорбции азота. Дисперсность $S_{уд}$ ($м^2/г$) рассчитывалась по формуле $S_{уд} = S_{N2} \cdot N \cdot n_V / m_o$, где $S_{N2} = 1{,}62 \cdot 10^{-19}$ $м^2$ - площадь поперечного сечения молекул N_2, $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль - число Авогадро, m_o - вес исследуемого образца в граммах, n_V - количество молей N_2, адсорбированных в монослое. Соответственно, средний размер частиц d, оценивался в предположении, что частицы сферичны, по формуле $d = 6/(S_{уд} \cdot \rho)$, где ρ- плотность вещества.

Для исследования дисперсности и проведения оптико-микроскопических наблюдений в случае систем, где существенная доля металлосодержащих продуктов подвергается процессам испарения и конденсации, изучали образцы, конденсирующиеся на стенках реактора после сжигания над зоной шихты. В случае систем, где металлосодержащие продукты сгорания практически нелетучи, изучали образцы зольного остатка. Кроме этого, для контроля уровня дисперсности была изучена величина удельной поверхности известных дисперсных технологических образцов, таких как цинковая пыль и ZnO.

Падение температуры в процессе фильтрационного горения после прохождения температурного максимума определяли из экспериментальных зависимостей температурных профилей волны горения, типичные представители которых приведены на рис. 6.1 и 6.2. Сначала были исследованы продукты сгорания систем «MoS_2 (молибденит) + воздух» и «MoO_3 + катализатор + уголь + воздух».

Как показали проведенные ранее исследования, описанные в разделе 3.2, сжигание молибденитовой шихты можно проводить без добавки горючего за счет высокого теплового эффекта горения MoS_2 в кислороде. Однако, в случае шихты с молибденсодержащими катализаторами сжигание осуществляется в присутствии угля. Типичная картина температурного профиля в зоне горения приведена на рис. 6.1 для двух различных концентраций. Из рисунка следует, что с ростом концентрации угля скорость изменения температуры увеличивается. Действительно, при большем содержании угля на начальном участке температура падает на 400°С за 1 минуту (кривая 1), тогда как при

меньшем содержании угля падение температуры уменьшается вдвое до 200°С за 1 минуту (кривая 2).

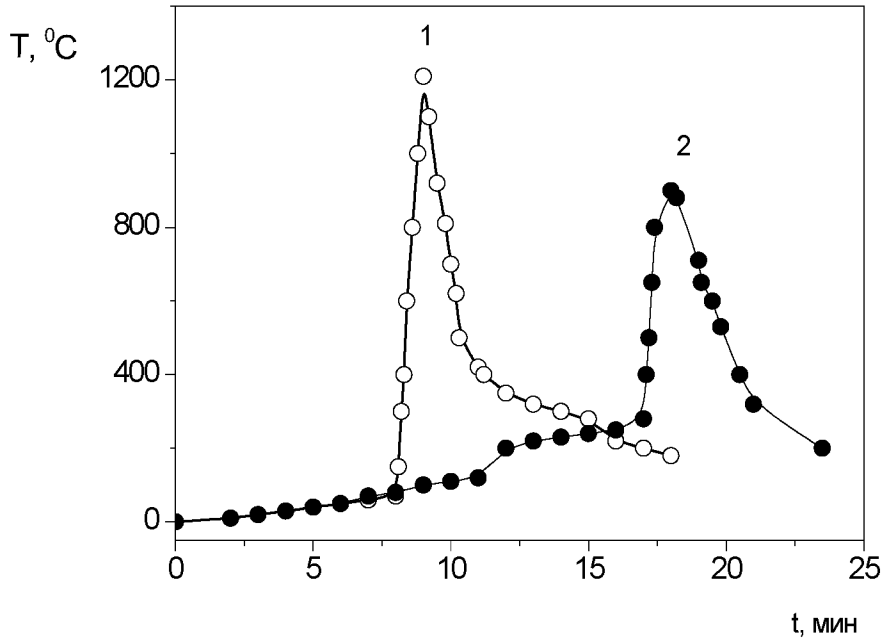


Рисунок 6.1. Система «Cat_{Co} + С». Типичный температурный профиль в зоне горения при скорости потока воздуха 1.0 м/с. 1 - содержание углерода 10% % мас.; 2 - 7,5 % мас.

Как для молибденита MoS_2, так и для 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 MoO_3 и в проходящем свете представляют собой прозрачные иглы. Образование такого вида продуктов свидетельствует о том, что их зарождение и рост происходит через газовую фазу [96-110]. Для них была определена величина удельной поверхности, которая составила 22,6 $м^2/г$. Соответственно, средний размер частиц MoO_3 в предположении, что это шары, при ρ_{MoO3} = $4{,}69 \cdot 10^{-6}$ $г/м^3$ равняется 56,6 нм. Если же это иглы квадратного сечения, то их средняя толщина, если считать длину кристалла значительно больше толщины, равна примерно 37 нм.

Далее были исследованы продукты сгорания системы «ZnO + уголь + инертный компонент + воздух». В этом случае из анализа температурных профилей волны горения следует, что с ростом концентрации угля максимально достижимая температура растет, однако после прохождения максимума падает с различной скоростью, которая уменьшается для больших концентраций угля.

Для изучения удельной поверхности продуктов сгорания системы «ZnO + уголь + инертный компонент + воздух» использовали фракции, осажденные вне зоны шихты в результате массопереноса через газовую фазу металлсодержащих продуктов горения. Этот порошок состоял из бесформенных аморфных стеклообразных агрегатов белого цвета, представляющих собой сростки индивидуальных частиц. Величина удельной поверхности данных образцов составила 19 $м^2/г$. Если принять плотность продукта равной $5{,}66 \cdot 10^{-6}$ $г/м^3$, как у ZnO, то средний размер частиц составит ≈56 нм.

Для того, чтобы сравнить дисперсность продуктов фильтрационного горения с дисперсностью известных промышленных образцов была определена удельная поверхность последних. В частности, для сравнения использовался образец промышленной цинковой пыли, полученной сублимацией паров цинка в инертной среде. Он представляет собой порошок серого цвета в отраженном свете, состоящий из агломератов непрозрачных частиц и имеет удельную поверхность $S_{уд} = 1{,}15$ $м^2/г$. Средний размер его частиц равен 730 нм при $\rho_{Zn} = 7{,}13 \cdot 10^{-6}$ $г/м^3$. Также для сравнения использовались образцы оксида цинка марки чда, которые представляли собой мелкие образования белого цвета в отраженном свете, состоящие в основном из агломератов частиц, непрозрачных в проходящем свете. Их удельная поверхность составила $S_{уд} = 9{,}5$ $м^2/г$, а средний размер частиц 110 нм при $\rho_{ZnO} = 5{,}66 \cdot 10^{-6}$ $г/м^3$.

Были исследованы также образцы продуктов сгорания системы «Cr + кожа + уголь + инертный компонент + воздух». Характерная картина температурного профиля волны горения этой системы приведена на рис. 6.2, из которого видно, что наблюдается весьма быстрое падение температуры на

начальных участках кривых после прохождения температурного максимума. Для кривых 1 и 2 падение температуры составляет 800°С за 1 минуту и 300°С за 1 минуту, соответственно.

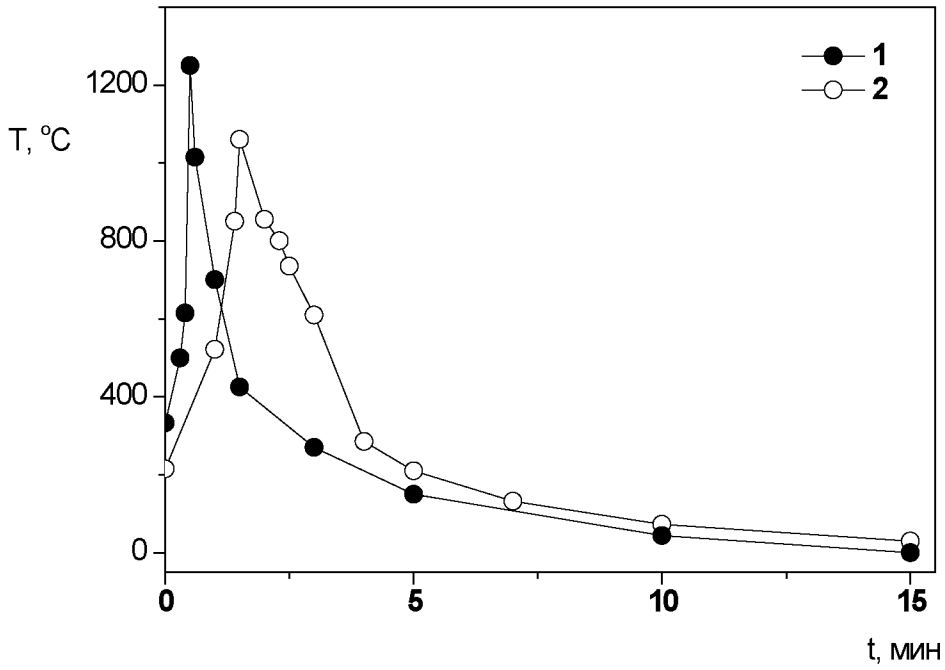


Рисунок 6.2. Температурные профили волны фильтрационного горения при скорости потока окислителя 0,7 м/с. 1 - «кожа 60% + инертный компонент 30% +уголь 10%», 2 - «кожа 70% + инертный компонент 30%»

Конденсированным продуктом сгорания данной системы является порошок, состоящий, в основном, из оксида хрома Cr_2O_3 с примесями сульфатов натрия и кальция.

Результаты проведенных исследований дисперсности продуктов сгорания различных металлосодержащих систем сведены в табл. 6.1. Из анализа полученных данных можно заключить, что сжигание в режиме фильтрационного горения шихты, включающей Mo-, Zn- и Cr- содержащие соединения, сопровождается высокими температурными градиентами в газовой фазе в зоне охлаждения, что позволяет, в зависимости от условий проведения процесса горения, получать твердые металлосодержащие продукты достаточно

высокой дисперсности. При этом уровень удельной поверхности исследованных образцов составляет 20÷40 $м^2/г$, что выше дисперсности обычных технологических образцов ZnO и цинковой пыли.

Таким образом, исследованная дисперсность твердых металлосодержащих продуктов фильтрационного горения показала, что Mo-, Zn-, Cr-содержащие продукты переработки металлосодержащих систем методом фильтрационного горения имеют высокий уровень удельной поверхности и характеризуются средним размером частиц 30÷60 нм (в предположении, что это сферы). Это обусловлено, наличием высоких температурных градиентов в газовой фазе, приводящих к закалке продуктов превращения в области охлаждения [95].

Таблица 6.1. 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 за одну минуту ΔT,°C
MoO_3	22,6	4,69	56,6	200-400
ZnO	18,9	5,66	56	100-150
Cr_2O_3	37,9	5,21	30,3	300-800
Zn-пыль	1,15	7,13	732	–
ZnO (чда)	9,5	5,66	111	–

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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 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 MoO_3 для систем, содержащих молибденит, 56 - 57%, 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 в нем цинка, что позволяет вернуть такой концентрат для промышленной переработки традиционными методами.
4. Показано, что в продуктах фильтрационного горения хромсодержащих отходов кожевенного производства не образуется летучих соединений хрома, а весь хром остается в зольном остатке в виде 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 соответствующие 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 фильтрационного горения позволяет получать высокодисперсные материалы. Средняя удельная поверхность полученных твердых Mo-, Zn- и Cr-содержащих продуктов фильтрационного горения составляет 20÷40 $м^2/г$, что соответствует среднему размеру частиц приблизительно 30-50 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным достижением представленной диссертации является то, что удалось продемонстрировать возможность и эффективность использования фильтрационного горения для извлечения металлов из разнообразных технологических отходов. Этот процесс характеризуется значительно меньшими энергетическими затратами, чем традиционные технологии за счет высокого термического КПД фильтрационного горения. Плодотворность такого подхода проявилась в реализации модельных экспериментов, в которых было осуществлено извлечение таких металлов как цинк, молибден и хром из целого ряда промышленных отходов. Определение зависимости параметров извлечения от условий проведения процесса горения позволило корректировать условия в нужном направлении, добиваясь максимального эффекта. Благодаря этому были получены новые научные результаты, отвечающие мировому уровню. Эти результаты будут особенно полезны при внедрении методов фильтрационного горения в практику переработки промышленных отходов.

В заключение хочу отметить большую роль, которую сыграл в моей научной деятельности мой первый научный руководитель, безвременно ушедший Розенберг Александр Самуилович, с которым начиналась работа над диссертацией. Я глубоко признательна научному руководителю Лемперту Давиду Борисовичу, при поддержке которого работа была продолжена, а также всем сотрудникам лаборатории термодинамики высокотемпературных процессов за интерес к работе и стимулирующие дискуссии. Благодарю Глазова Сергея Владимировича за чрезвычайно полезные замечания, консультации и обсуждение хода работы, Домашнева Игоря Анатольевича и Колесникову Александру Михайловну за высокий профессионализм, оперативность и плодотворное сотрудничество при получении и обсуждении аналитических результатов, а Журава Алексея Ильича за техническую поддержку. Мне также

хочется с благодарностью за постановку задачи диссертации и внимание к проблеме фильтрационного горения вспомнить недавно ушедшего от нас Манелиса Георгия Борисовича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитрин А.Н. Физика горения и взрыва. - М.: Изд-во Московского университета, 1957. - 424 с.
2. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. - М.: Наука, 1980. - 478с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - 2-е изд. -М.: Наука, 1967. - 491с.
4. Семенов Н.Н. Избранные труды: в 4 т. - Т.2. Горение и взрыв. - М.: Наука, 2005. - 706 с.
5. Менделеев Д.И. Где строить нефтяные заводы? / Приложение к журналу Русского физико-химического общества. - СПб: Типография В. Демакова, 1881 / Менделеев Д.И.- Сочинения. - Л.: Литературное наследство, 1939. - Т.1. - 29 с.
6. Антониади Д.Г., Гапоненко А.М., Вартумян Г.Т., Стрельцова Ю. Г. Современные технологии интенсификации добычи высоковязкой нефти и оценка эффективности их применения. - Краснодар: Изд-ий Дом: Юг, 2011. - 420 с.
7. Полтавец В.В. Доменное производство. - М.: Металлургия, 1981. - 416 с.
8. Бабушкин Н.М., Тимофеев В.Н. Анализ процесса горения топлива в слое агломерационной шихты: сб. науч. тр. / ВНИИМТ. - Свердловск, 1962. -№7. - С.16 - 46.
9. Киселев О.В., Матрос Ю.Ш., Чумакова Н.А. Явление распространения теплового фронта в слое катализатора: сб. науч. тр. / Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. - Сиб. отд. Новосибирск: Наука, 1988. - С. 145-203.
10. Равич М. Б. Поверхностное беспламенное горение. - М.: АН СССР, 1949. – 354 с.

11. Мержанов А.Г., Бровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Докл. АН СССР. - 1972. - Т. 204. - №2. - С. 366-369.
12. Мержанов А.Г. Проблемы горения в химической технологии и металлургии // Успехи химии. - 1976. - Т. 45.- Вып. 5.- С. 827-848.
13. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл АН СССР. - 1972. - Т. 206. -№ 4. - С. 905-908.
14. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Вестник АН СССР. -1976.- № 10. - С. 76-84.
15. Мержанов А.Г. Проблемы технологического горения // «Процессы горения в химической технологии и металлургии»: сб. науч. тр.- Черноголовка, 1975. - С. 5-28.
16. Мержанов А.Г., Шкиро В. М., Боровинская И.П. Авт. Свид. № 255221. - 1967. - Бюлл. изобр. № 10 (1971).
17. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продувке газа // Докл. АН СССР. -1978. -Т. 241. - №1. - С.72-75.
18. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С., Шкадинский К.Г. К теории фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. -1980. - Т. 16. - №1. - С. 36-41.
19. Боресков Г.К., Киселев О. В., Матрос Ю.Ш. Оценки основных характеристик фронта экзотермической реакции в неподвижном слое катализатора // Докл. АН СССР. - 1979. - Т. 248. -№2. - С. 406-408.
20. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш. Распространение фронта горения газовой смеси в зернистом слое катализатора // Физика горения и взрыва. -1980. -Т. 16. - №2. - С. 25-30.
21. Бабкин В.С., Дробышевич В.И., Лаевский Ю.М., Потытняков С.И. О механизме распространения волн горения в пористой среде при фильтрации газа // Докл. АН СССР. -1982. -Т. 265. -№5. - С. 1157-1161.

22. Бабкин В.С., Дробышевич В.И., Лаевский Ю.М., Потытняков С.И. Фильтрационное горение газов // Физика горения и взрыва. -1983. - Т. 19. - №2. - С. 17-26.
23. Chu C. The Vaporization-condensation Phenomenon in a Linear Heat Wave // Society of Petroleum Engeneers Journal. - 1965. - Vol. 5-. No3. - P. 196-210.
24. Prato M. The heat efficiency of thermal recovery process // Journal Petroleum Technology. -1969. -Vol. 21. - No 3. - P. 323-330.
25. Voice E. W. & Wild R. Importance of Heat Transfer fnd Combustion in Sintering // Iron Coal Trade Review. - 1957. - Vol.175. - P. 841-850.
26. Liu Zhu-lin, Chen Zi-lin,Tang Le-yun. Experimental Study on Optimization of Sintering Technology// Iron & Steel. - 2006. – No 41(5). - P.15-19.
27. Kiselev O.V., Yu.Sh. Matros, N.A. Chumakova, Phenomenon of thermal front propagation in catalyst layer, in: Propagation of Thermal Waves in Heterogeneous Media (in Russian). - Novosibirsk. - Nauka.-1988. - P. 145-203.
28. Merzhanov A.G., and Borovinskaya I.P. // Combust. Sci. Technol.-1975. - P. 195-201.
29. Novozhilov B.V. Non-linear SHS phenomena: Experiment, theory, numerical modeling // Pure & Appl. Chem. - Vol. 64. - No 7. - 1992. - P. 955-964.
30. Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Фурсов В.П. Энерготехнологии сжигания на основе явления сверхадиабатических разогревов // Химия в интересах устойчивого развития. -2000. -Т.8.- С. 537-545.
31. Bernstein L.A., Perevezentsev A.N., Rivkis L.A., Semenov A.A., Safronov B.V., Chukanov A.P., Polianczyk E.V., Manelis G.B., Glazov S.V., Revelsky I.A., Brodsky E.S., Kapinus E.N. Study of JET soft housekeeping waste treatment by plasma arc centrifuge combustion and gasification in countercurrent regime // Fusion science and technology. - 2010. - Vol. 58. - P. 625-657.
32. Манелис Г.Б., Фурсов В.П., Стесик Л.Н., Яковлева Г.С., Глазов С.В., Полианчик Е.В., Альков Н.Г. Патент РФ № 2116570. Способ переработки отходов, содержащих углеводороды. 25.09.1996 - 27.07.1998.

33. Глазов С.В., Манелис Г.Б., Стесик Л.Н., Фурсов В.П., Яковлева Г.С. Экологически чистая переработка горючих отходов металлургического производства // Машиностроитель. - 1996.- № 1.- С. 26-28.
34. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А., Жолудев А.Ф. Фильтрационное горение древесного угля с полиэтиленом // Химическая физика. - 2010. - Т. 29. - № 11. - С. 63-68.
35. Кислов В.М., Глазов С.В., Червонная Н.А., Патронова Л.И., Салганская М.В., Манелис Г.Б. Газификация биомассы в режиме фильтрационного горения со сверхадиабатическим разогревом // Химия твердого топлива. - 2008. - № 3. - С. 9-14.
36. Манелис Г.Б., Фурсов В.П., Полианчик Е.В. Патент №2152561. Способ переработки конденсированных горючих. 22.01.1998.
37. Манелис Г.Б., Фурсов В.П., Полианчик Е.В. Патент №2150045. Способ переработки горючих твёрдых бытовых отходов. 22.01.1998.
38. Манелис Г.Б., Фурсов В.П., Стесик Л.Н., Яковлева Г.С., Глазов Е.В. Полианчик Е.В., Альков Н.Г. Патент №2116570. Способ переработки отходов, содержащих углеводороды. 25.09.1996.
39. Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Фурсов В.П., Червонный А.Д., Альков Н.Г., Рафеев В.А., В.В. Черемисин В.В., Юданов А.А. Патент №2062284. Способ переработки горючих отходов типа изношенных шин или подобных резиновых отходов. 23.06.1994.
40. Лемперт Д.Б., Розенберг А.С., Манелис Г.Б. Извлечение из отходов некоторых металлов методом фильтрационного горения в сверхадиабатическом режиме // Ecological Chemistry, Book of proceedings, latest advances. Chishinau. Moldova. -2005. - P.613-617
41. Манелис Г.Б., Карабасов Ю.С., Лемперт Д.Б., Медведев А.С., Розенберг А.С., Полианчик Е.В., Григорян Л.А. Патент РФ 2278185. Способ извлечения соединений металлов при термической переработке металлсодержащего сырья. 20.06.2006.
42. Манелис Г.Б. Сверхадиабатика // Природа. - 1996.- №3-4. - С.43.

43. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. - Новосибирск: Наука, Сиб. отделение. - 1988. - С. 9-52.

44. Aldushin A.P., Rumanov I. E., Matkowsky B. J. Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave // Combustion and Flame. - 1999. - No 118. - P.76–90.

45. Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение системы «углерод - инертный материал» в режиме со сверхадиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. - 2008. - Т. 44. - № 3. - С. 30-38.

46. Алдушин А.П. Теория фильтрационного горения: Дис. д-ра физ.-мат. наук. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1982. -363с.

47. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А. Автоволновые процессы при фильтрационном горении в противоточных системах // Успехи химии. -2012. -Т.81. - С. 855.

48. Амелин И.И., Волкова Н.Н., Жирнов А.А., Алексеев А.П., Жолудев А.Ф., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б. Нижний концентрационный предел фильтрационного горения углерода // Химическая физика. - 2010.-Т. 29. -№3. - С.76-82.

49. Салганский Е.А. Типы структур волны фильтрационного горения при газификации твердого горючего // Ежегодник ИПХФ РАН. -2004. - Т.1. - С.132-134.

50. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В., Салганская М.В. Типы структуры волны фильтрационного горения при газификации твердого горючего // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: сб. докл. Всероссийской конф. - Москва. -24 -27 июня 2002. - С.339.

51. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б. // УМН. -1971.- Т.26. - № 2.- С.158.

52. Шкадинский К.Г., Ивлева Т.П., Степанов Б.В. Вычислительный эксперимент в теории фильтрационного горения. // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах: сб. докл. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 263.

53. Леонтьев Л. И., Брянцева О. С., Дюбанов В. Г. Использование сырьевого потенциала техногенных металлургических ресурсов в условиях модернизации цинковой отрасли // Экономика региона. -2012. - №4. - С.166-175.

54. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1991. - 431с.

55. Марченко Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов: учебное пособие / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. -Красноярск: ИПК СФУ, 2009. - 388 с. (УМКД № 1821/1003-2008, ISBN 978-5-7638-1608-2)

56. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. - М.: Металлургия, 1967. -368с.

57. 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 сверхадиабатическим разогревом // Химическая физика. -2006. -Т. 25. - № 2. - С. 50-58.

58. 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 сверхадиабатическом режиме // Химическая физика. -2006. - Т. 25. -№5. - С. 39-46.

59. 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.

60. 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.
61. 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.
62. 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: тез. докл. - Черноголовка, 7-11 февраля 2005. - С. 30.
63. 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. - Vol.1. - P. 240-246.
64. Розенберг А.С., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Термодинамические исследования химических равновесий в процессах массопереноса летучих металлсодержащих соединений // XYI Симпозиум «Современная химическая физика»: тез. докл. -Туапсе, 20 сентября - 1октября 2004. - С. 149-150.
65. 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: тез. докл. - Черноголовка, 7-11 февраля 2007. - С. 30.
66. 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. -2005. - Belarus. - Minsk. - P.101.

67. Розенберг А.С., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Исследование особенностей извлечения редких металлов при массопереносе в режиме фильтрационного горения // XYII Симпозиум «Современная химическая физика»: тез. докл. - Туапсе, 18 - 29 сентября 2005, С.93-94.
68. 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 // XYII Симпозиум «Современная химическая физика»: тез. докл. -Туапсе, 18 - 29 сентября 2005. - С.78-79.
69. 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: тез. докл. - Черноголовка, 13-17 октября 2008. - С. 52.
70. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б. Исследование процесса сжигания хромсодержащих систем в режиме фильтрационного горения // XX Симпозиум «Современная химическая физика»: аннотац. докл. - Туапсе, 15-26 сентября 2008. - С.48.
71. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б. Исследование процесса сжигания хромсодержащих отходов в режиме фильтрационного горения // XIV Симпозиум по горению и взрыву: тез. докл. - Черноголовка, 13-17 октября 2008. - С. 51.
72. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Перспективы использования процесса фильтрационного горения для извлечения металлсодержащих продуктов из нетрадиционного сырья // Международная конференция «Современные проблемы химической и радиационной физики», Мемориал О.И. Лейпунского: тез. докл. - Москва, 25-29 августа 2009. - С. 144-146.
73. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. Возможности переработки металлсодержащих техногенных отходов методом фильтрационного горения

// Всероссийская конференция с элементами школы для молодых ученых «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов»: тезисы докладов. - Екатеринбург, 24-27 ноября 2009. - С. 68-72.

74. Берестов А.С., Гудкова И.Ю. Исследование физико-химических процессов при фильтрационном горении металлургических шламов, содержащих железо и цинк // Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики»: тезисы докладов. - Черноголовка, 21-23 июня 2011. - С. 73.
75. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. // Перспективы использования процесса фильтрационного горения для извлечения металлсодержащих продуктов из нетрадиционного сырья / Космический вызов XXI века; под. ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Г.Б. Манелиса, А.Г. Мержанова. - М: TORUS PRESS, 2011. -Т.4. - С. 296-299.
76. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. -М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 300 с.
77. Пришбил П.Р. Комплексоны в аналитической химии. - М.: Иностр. лит., 1960. -580 с.
78. Шверценбфах Г., Фляшка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. - 360 с.
79. Trusov B.G. Program System Terra For Simulation Phase and Chemical Equilibrium. The XIVth International Symposium on Chemical Thermodynamics, St-Petersburg, Russia, 2-5 July 2002. - P. 483.
80. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1970. - 407 с.
81. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В., Салганская М.В., Манелис Г.Б. Модель паровоздушной газификации твердого горючего в фильтрационном режиме // Физика горения и взрыва. -2006. -Т.42. -№1. - С. 65-
82. Смирнов В.И. Металлургия никеля. Металлургиздат. -1947.

83. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. - М.: Изд. «Большая советская энциклопедия», 1992. -Т.3. - 641 с.

84. Согласнова С.И., Розенберг А.С., Лемперт Д.Б. Исследование массопереноса цинксодержащих соединений при фильтрационном горении в режиме противотока. Сообщение 1. Массоперенос в системе ZnO – инертный компонент при фильтрации // Химическая физика. - 2009. - Т. 28. - №7. - С. 64-69.

85. Алдушин А. П., Браверман Б.Ш. Проблема Саффмана - Тейлора в фильтрационном горении // Химическая физика. - 2010. -Т. 29.- № 10. - С. 47-51.

86. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. - М.: Металлургия. -1986. - 344 с.

87. Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б. Фильтрационное горение системы «углерод - инертный материал» в режиме со сверхадиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. -2008. - Т. 44.- № 3. - С. 30-38.

88. Порай - Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. - Т.2. - Издательство МГУ, 1960. - 632 с.

89. Ляпиков Н.С. Физико-химические методы анализа. - М.: Химия, 1974. -536 с.

90. 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.

91. Страхов И.П., Аронина Ю.Н., Гайдарова Л.П. Химия и технология кожи и меха. - М.: Легкая индустрия, 1970. -632с.

92. Страхов И.П. Химия и технология кожи и меха. - М.: Легкопромиздат, 1985. - 490 с.

93. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 671с.

94. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Т.3. Образование кристаллов. - М.: Наука, 1980. - 403с.

95. Гудкова И.Ю., Розенберг А.С. Дисперсность твердофазных продуктов фильтрационного горения металлсодержащих систем // XIV Симпозиум по горению и взрыву: тез. докл. -Черноголовка, 13-17 октября 2008. - С. 50.

96. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А., Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б. Фильтрационное горение влажного топлива // Химическая физика. - 2008. - Т. 27. -№ 1. - С. 20-25.

97. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. - 2000. - Т. 69. - С. 995-1008.

98. Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J., Edwards P.P. Metal nanoparticles and their assemblies // Chem. Soc. Rev. - 2000. - Vol. 29. - P. 27-35.

99. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. - 2000.- Т. 69. - С. 899-923.

100. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - С. 203-240.

101. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - С. 167-171.

102. Klabunde Ed. K. J. Nanoscale Materials in Chemistry. John Willis and Sons Inc. - 2001. - P. 9.

103. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - С. 915-933.

104. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л., Хрустов Е.Н. Регулирование свойств наноразмерных металлооксидных порошков путем введения диспергирующих добавок. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. -2008. - № 1. - С. 35-40.

105. Хрустов Е.Н., Лёвина В.В., Рыжонков Д.И., Дзидзигури Э.Л. Свойства наноразмерных Mo-Al_2O_3 керметов, полученных химическим методом // Перспективные материалы. -2007. -№ 3.- С. 68-71.

106. Хрустов Е.Н., Левина В.В., Рыжонков Д.И., Дзидзигури Э.Л. Получение нанопорошков W-Al_2O_3 керметов химическим методом // Российские нанотехнологии. -2007. -Т. 2. -№ 3-4. -С. 120-123.

107. Конюхов Ю.В., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Хрустов Е.Н. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь-гель методом // Физика и химия обработки материалов. - 2005. -№ 4. - С. 77-80.

108. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: Учебное пособие // Международный университет природы, общества и человека "Дубна". Филиал «Угреша». - М.:, 2007. - 125 с.

109. Молчанов В.И. Юсупов Т.С. // Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. - М.: Недра, 1981. - 161 с.

110. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

Закрытое акционерное общество
Научно-производственное предприятие «Промтех»

620026, Россия, г. Екатеринбург, ул. Восточная, 92, офис 3
тел/факс: /343/232-91-70, , 254-34-19,
эл. почта: gvs49@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Директор
_____ В. С. Гуляков
"30" апреля 2013г.

М.П.

АКТ внедрения результатов работ
по Договору №161/12 от « 1» декабря 2012 г «Исследования взаимодействия молибденита с различными соединениями щелочных и щелочноземельных металлов в процессе фильтрационного горения»

ЗАО НПП «Промтех» (г.Екатеринбург) в качестве Заказчика принял научно-техническую исследовательскую работу «Исследования взаимодействия молибденита с различными соединениями щелочных и щелочноземельных металлов в процессе фильтрационного горения», исполнителем которой являлся ИПХФ РАН (согласно Договора № 161/12 от « 1» декабря 2012 г на создание научно-технической продукции. Руководитель работ от ИПХФ РАН зав.лабораторией Д.Б.Лемперт, стоимость работ пятьсот тысяч рублей).

В рамках указанной работы в ИПХФ РАН было

а) экспериментально установлено, что при проведении сжигания смеси молибденитовый концентрат с известняком практически весь молибден остается в огарке, в основном, в виде молибдата кальция.

б) в условиях лабораторного эксперимента (узкий реактор диаметром ~ 30мм) не достигается достаточная полнота сгорания молибденита – примерно 30% исходной серы остается в огарке в виде несгоревшего молибденита.

в) изучен температурный рельеф по сечению реактора при фильтрационном горении,

г) подтвержден факт наличия значительных пристеночных эффектов, которые приводят к возникновению и развитию газодинамической неустойчивости плоского фронта волны горения.

д) сделан вывод о том, что следует ожидать значительного повышения температуры при масштабном переходе от небольших лабораторных установок к установкам промышленного масштаба. Т.е. те физико-химические процессы, которые не могут полностью реализоваться на лабораторной установке малого масштаба, в промышленной установке окажутся устойчивыми в связи с более высоким уровнем температуры реактора большого масштаба.

Результаты этих исследований, проведенных в ИПХФ РАН, были использованы предприятием ЗАО НПП «Промтех» для разработки новых промышленных технологий выделения соединений молибдена непосредственно в виде молибдата кальция из обычного молибденсодержащего сырья (промышленный концентрат молибденита) отходов.

Научный сотрудник, к.т.н. /Кудинов Д.З./

Инженер-исследователь /Анциферова Н.С./

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)

Закрытое акционерное общество
Научно-производственное предприятие «Промтех»

620026, Россия, г. Екатеринбург, ул. Восточная, 92, офис 3
тел/факс: /343/232-91-70, , 254-34-19,
эл. почта: gvs49@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Директор
_____ В. С. Гуляков
"03" июня 2011г.

М.П.

АКТ внедрения результатов работ
по Договору №1/2010 от 01 марта 2010 «Исследования процессов извлечения молибдена из техногенных отходов и некондиционных концентратов »

В рамках выполнения госконтракта № 7487 р/10494 от 01.03.2010 ЗАО НПП «Промтех» (г.Екатеринбург) в качестве Заказчика принял научно-техническую исследовательскую работу «Исследования процессов извлечения молибдена из техногенных отходов и некондиционных концентратов », исполнителем которой являлся ИПХФ РАН (согласно Договора №1/2010 от 01 марта 2010 на создание научно-технической продукции. Руководитель работ от ИПХФ РАН зав.лабораторией Д.Б.Лемперт, стоимость работ триста тысяч рублей).

В рамках указанной работы в ИПХФ РАН был проведен

а) анализ исходных молибденсодержащих материалов из уральского региона,

б) изучен механизм фильтрационного горения систем, содержащих образцы, предоставленные предприятием ЗАО НПП «Промтех» Исполнителю.

в) Был проведен выбор оптимальных параметров процесса фильтрационного горения молибденсодержащих систем.

Результаты этих исследований, проведенных в ИПХФ РАН, были использованы предприятием ЗАО НПП «Промтех» для разработки новых промышленных технологий выделения соединений молибдена в виде триоксида молибдена из различного молибденсодержащего сырья, в том числе из техногенных отходов.

Научный сотрудник, к.т.н. /Кудинов Д.З./

Инженер-исследователь /Анциферова Н.С./