



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004123873/02, 05.08.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.08.2004

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2006

(45) Опубликовано: 20.06.2006 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2079051 C1, 10.05.1997. RU 2034060
C1, 30.04.1995. RU 2231841 C1, 27.06.2004.
WO 93/17280 A1, 02.09.1993. WO 90/10826 A1,
20.09.1990. US 4732091A, 22.03.1988.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-
т Акад. Семенова, 1, ИПХФ РАН

(72) Автор(ы):

Манелис Георгий Борисович (RU),
Карабасов Юрий Сергеевич (RU),
Медведев Александр Сергеевич (RU),
Лемперт Давид Борисович (RU),
Розенберг Александр Самуилович (RU),
Полианчик Евгений Викторович (RU),
Григорян Левон Амазаспович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт проблем химической физики
Российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU)(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки руд, концентратов, отвальных кеков металлургической переработки природного и техногенного сырья, а также углеводородных металлосодержащих композитов (например, кожи, резины и т.п.) путем извлечения металлов в летучие соединения при термической обработке в режиме сверхadiaбатического фильтрационного горения. В таком режиме можно достигать высоких температур горения в узкой реакционной зоне, чего невозможно достигнуть в режиме обычного горения. Шихту, представляющую собой механическую смесь твердых компонентов, в том числе металлосодержащего сырья, твердого горючего и инертного негорящего наполнителя, загружают в реактор, в котором в противотоке газообразного окислителя, например воздуха,

сквозь материал загрузки организован нагрев шихты в режиме фильтрационного горения с последовательным пребыванием загруженной шихты в зонах нагревания, возгонки летучих соединений, горения (окисления) и конденсации летучих. Массовое отношение расхода газообразного окислителя к расходу твердого горючего шихты, загружаемой в реактор, и скорость потока газообразного окислителя регулируют таким образом, чтобы максимальная температура в зоне горения достигала предписанного значения, находящегося в пределах 850-1500°C. Применение способа позволяет с высоким выходом и низкими энергозатратами извлекать некоторые металлы, например молибден, вольфрам, цинк или их соединения из различных видов техногенного сырья и бедных руд. 4 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)*C22B 34/34* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004123873/02, 05.08.2004**(24) Effective date for property rights: **05.08.2004**(43) Application published: **10.02.2006**(45) Date of publication: **20.06.2006 Bull. 17**

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka,
pr-t Akad. Semenova, 1, IPKhF RAN**

(72) Inventor(s):

**Manelis Georgij Borisovich (RU),
Karabasov Jurij Sergeevich (RU),
Medvedev Aleksandr Sergeevich (RU),
Lempert David Borisovich (RU),
Rozenberg Aleksandr Samuilovich (RU),
Polianchik Evgenij Viktorovich (RU),
Grigorjan Levon Amazaspovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut problem khimicheskoy fiziki
Rossijskoj akademii nauk (IPKhF RAN) (RU)**

(54) METHOD FOR RECOVERY OF METAL COMPOUNDS FROM THERMAL REPROCESSING OF METAL-CONTAINING RAW MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy, in particular reprocessing of natural and technical raw materials, as well as hydrocarbon metal-containing composites such as skin, rubber, etc.

SUBSTANCE: claimed method includes metal recovery into volatile compounds under thermal treatment in superadiabatic seepage burning regime under high temperature in narrow reaction zone. Batch which represents mechanical mixture of solid components including metal-containing raw materials, solid fuel and inert incombustible filler is fed into reactor, wherein batch is heated in countercurrent of gaseous oxidant (e.g., air) through feeding material. Heating is carried out in seepage burning regime, and

charged batch is sequentially passed through heating zone, volatile compound sublimation zone, burning (oxidizing) zone and volatile compound condensation zone, Mass ratio of gaseous oxidative agent consumption to fuel in reactor batch solid fuel consumption, as well as flow rate of gaseous oxidative agent are controlled in such a manner that maximum temperature in burning zone achieves desired value, namely 850-1500°C. Method of present invention makes it possible to recover such metals as molybdenum, tungsten, zinc and/or compounds thereof from various technical raw materials and low-grade ores.

EFFECT: method of high yield and decreased energy consumption.

5 cl, 1 tbl, 12 ex

Изобретение относится к способу переработки руд, концентратов, отвальных кеков металлургической переработки природного и техногенного сырья, а также углеводородных металлосодержащих композитов (например, кожи, резины и т. п.) путем извлечения металлов в летучие соединения при термической обработке. Сущность изобретения: шихту, представляющую собой механическую смесь твердых компонентов, в том числе: металлосодержащего сырья, твердого горючего и инертного негорящего наполнителя, загружают в реактор, в котором в противотоке газообразного окислителя, например воздуха, сквозь материал загрузки организован нагрев шихты в режиме фильтрационного горения с последовательным пребыванием загруженной шихты в зонах нагревания, возгонки летучих соединений, горения (окисления) и конденсации летучих. Массовое отношение расхода газообразного окислителя к расходу твердого горючего шихты, загружаемой в реактор, и скорость потока газообразного окислителя регулируются таким образом, чтобы максимальная температура в зоне горения достигала предписанного значения, находящегося в пределах 850-1500°C.

Извлечение металлов (в особенности редких металлов) и их соединений из металлосодержащего сырья путем их окислительной переработки является широко распространенным способом, но представляет собой достаточно сложный, многостадийный процесс (см. патенты US 6149883, US 2003086864). Сложность в известных технологических способах извлечения целевых продуктов возгонкой, в частности окислительный обжиг в печах, заключается (см. патенты US 4523948, RU 2106420, RU 2191840) в необходимости создания достаточно жестких температурных режимов, предотвращения спекания шихты. С другой стороны, для этих способов характерна неполнота извлечения целевого продукта и необходимость его доизвлечения, чаще всего гидрометаллургическими способами (см. патент US 4551312). Кроме того, эти технологические способы связаны с большими энергетическими затратами (например, обжиговые печи, электропечи).

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ переработки бытовых отходов, описанный в патенте RU 2079051 (БИ №13, 1997), согласно которому шихту, включающую твердые бытовые отходы, содержащую горючие компоненты, в смеси с твердым негорючим материалом, пиролизуют в реакторе с последующим горением (газификацией углеродистых остатков пиролиза шихты) в режиме противотока газообразного окислителя. При этом температуру в зоне горения поддерживают в пределах 700-1400°C, а неконденсирующиеся на выходе из реактора газы, имеющие высокую теплотворную способность, используются как топливо.

Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения целевого продукта в процессе переработки металлосодержащей шихты с высокой энергетической эффективностью и без использования внешних источников тепла.

Технический результат достигается способом извлечения соединений металлов из твердого металлосодержащего сырья, включающим получение шихты, содержащей твердый горючий компонент и проницаемой для газообразного окислителя, нагрев шихты до температуры окисления, подачу газообразного окислителя, проведение процесса горения, возгонку легколетучих металлосодержащих компонентов, последующую конденсацию возгона и извлечение целевого продукта, согласно изобретению долю твердого горючего компонента в шихте поддерживают в пределах от 3 до 15 мас.%, процесс проводят в режиме фильтрационного горения путем продувки газообразного окислителя через слой шихты, прошедшей высокотемпературную обработку, и выведения из реактора газообразных продуктов горения через слой загруженной в реактор свежей шихты.

В общем случае термическая обработка шихты организована таким образом, что по мере протекания газа сквозь загруженную массу шихты последовательно в направлении газового потока окислителя сквозь материал загрузки осуществляются следующие основные процессы, связанные с формированием следующих зон: нагревания, испарения летучих металлосодержащих соединений, содержащихся в исходной шихте, горения (окисления), конденсации металлосодержащих соединений за зоной горения и охлаждения.

Зона испарения может быть шире зоны горения, так как в процессе горения могут одновременно происходить и испарение летучих металлсодержащих соединений как из исходной шихты, так и из продуктов горения. Эти зоны продвигаются в ходе процесса через слой шихты в направлении потока газа вплоть до выхода из массы шихты и конденсации целевого продукта вне массы шихты.

Приводимая здесь классификация зон достаточно условна. Эти зоны можно было бы определить иначе, например, исходя из температуры в шихте, из состава реагентов и т.п. Однако при любом выборе обозначений благодаря противоточному перемещению газового потока и загрузки шихты, сохраняется общая черта, заключающаяся в том, что газообразный окислитель предварительно нагревается за счет теплообмена с твердым остатком горения, а затем горячие газообразные продукты горения отдают свое тепло непрореагировавшей шихте.

В качестве газообразного окислителя используется кислород, воздух и их смеси с кислородом, дымовые кислородсодержащие газы (преимущественно в смеси с воздухом). При этом массовая доля газообразного окислителя " a_{ox} ", массовая доля негорючего материала шихты " v_{uf} " и массовая доля горючего материала шихты " c_f " выбираются таким образом, чтобы выполнялось соотношение $0,2 \leq a_{ox} v_{uf} / c_f \leq 4,4$.

В ряде случаев для улучшения условий извлечения из шихты некоторых металлсодержащих продуктов, например, снижения температур возгонки, целесообразнее их извлекать в виде гидроксидов, в частности вольфрама в виде его гидроксида (за счет реакции паров воды с оксидом вольфрама), и вводить в состав газообразного кислородсодержащего окислителя, подаваемого в реактор при температуре около 100°C , воду. Количество воды выбирают таким образом, чтобы выполнялось соотношение $0,016 \leq a_{H_2O}(1-c_M)/c_M \leq 7,5$, где a_{H_2O} - массовая доля паров воды в газообразном окислителе, c_M - массовая доля извлекаемого целевого металлсодержащего продукта шихты.

С целью улучшения протекания газообразного окислителя через слой шихты порошкообразное дисперсное сырье перед формированием шихты предварительно гранулируется с неорганическим связующим (например, бентонитовой глиной) с последующим нагреванием при температурах $100-300^\circ\text{C}$. В тех случаях, когда металлсодержащее сырье содержит само по себе достаточно большое по сравнению с целевым компонентом количество твердого инертного негорючего материала с достаточно большими размерами частиц, сырье можно перерабатывать без предварительной подготовки.

В качестве дополнительного компонента к металлсодержащему сырью, содержащему частицы малых размеров, в шихту вводится инертный твердый негорючий материал, представляющий собой огнеупорные частицы (например, кирпич, шамот и т.п.), состав которых не меняется в ходе горения. Это позволяет в процессе переработки обеспечить регулировку максимальной температуры в реакторе и достаточную газопроницаемость загруженной в реактор массы, предотвращая спекание перерабатываемой шихты.

При формировании шихты для организации и поддержания процесса горения в качестве добавки используется твердое топливо в количестве, соответствующем содержанию твердого горючего компонента 3-15 мас.% в массе загружаемой в реактор шихты. В качестве таких добавок могут быть использованы любые органические материалы, содержащие углерод, например угольная или торфяная крошка, древесные отходы и т.п.

В ряде случаев, когда металлсодержащее сырье является горючим, в качестве твердого горючего используется само металлсодержащее сырье, способное к самоподдерживающемуся горению в потоке газообразного окислителя, например, молибденитовые концентраты (содержащие горючий сульфид молибдена), углеводородные отходы кожевенных производств и др.

Массовое отношение расхода газообразного кислородсодержащего окислителя к расходу твердого горючего компонента шихты, загружаемой в реактор, и массовое отношение доли твердого горючего компонента к твердому остатку горения (золы),

которое зависит от конкретного состава шихты, регулируются таким образом, чтобы максимальная температура в зоне горения составляла 600-1300°C, а температуры конденсирующегося металлсодержащего продукта на выходе из массы прореагировавшей шихты были достаточными для ее наиболее полной конденсации.

5 Инициирование процесса горения перерабатываемой шихты в реакторе осуществляется путем воспламенения ограниченной части объема реактора (например, в его нижней части со стороны вдуваемого окислителя), в частности, посредством поджигания запала, например, смеси угольной крошки и древесных опилок. Воспламенение может быть осуществлено, например, путем подачи в реактор предварительно подогретого от
10 внешнего источника потока газообразного кислородсодержащего окислителя не менее чем до 500°C. Подачу прогретого окислителя ведут в течение промежутка времени, достаточного для формирования зоны горения, которая образуется со стороны подачи газообразного окислителя, после чего подогрев может быть отключен и термическая обработка шихты осуществляется за счет самоорганизации процесса горения.

15 Процесс горения протекает стабильно без использования внешних источников тепла при условии, что отношение массы сгорающего в зоне горения твердого горючего компонента шихты к массе твердых продуктов, в зависимости от конкретного состава шихты, не ниже 0,02-0,04. В случае, когда это отношение ниже, после инициирования температура в зоне горения падает, и процесс затухает. Увеличение упомянутого отношения до определенного
20 предела, зависящего от конкретного состава шихты, приводит к повышению максимальной температуры в зоне горения, но выше этого предела максимальная температура начинает уменьшаться, несмотря на увеличение массы твердого горючего компонента, что связано со снижением количества тепла, накапливаемого твердыми продуктами в зоне горения, за счет теплообмена с газовым потоком.

25 Теплообмен материала шихты с газовым потоком позволяет предварительно прогревать несгоревшую часть шихты и, таким образом, повышать ее температуру по сравнению с разогревом, достижимым за счет сгорания твердого горючего. Зона возгонки летучих металлсодержащих соединений может формироваться раньше формирования зоны горения.

30 В ходе горения в слое шихты, противоположном месту подачи газообразного окислителя, происходит обогащение ее целевым продуктом. При этом в целом содержание целевого продукта в шихте после сгорания ниже его исходного содержания, что свидетельствует о выносе целевого продукта из зоны шихты в возгон. Отбор целевого продукта производится на выходе из слоя шихты противоположном месту подачи
35 газообразного окислителя. Отбирается часть шихты, обогащенная целевым продуктом, с отношением " d_{en} " содержания обогащенного целевого продукта к содержанию исходного извлекаемого целевого продукта в шихте $d_{en} \geq 1,05$ или/и отбирается целевой продукт конденсации газа на выходе за слоем шихты противоположном месту подачи газообразного окислителя. Возможно также выделение целевого продукта (возгона соединений металлов)
40 из потока газа, где соединения металлов присутствуют в виде паров или пылевых частиц. Соединения металлов могут быть выделены из газа в известных устройствах, например, в барботажном скруббере или электрофилтре.

Примеры. В ходе лабораторных экспериментов в цилиндрическом реакторе вертикального типа проведено горение образцов шихты, представленных в таблице,
45 содержащих гранулированные молибденитовые концентраты (1-3), гранулированные молибденсодержащие кобальтовые катализаторы (4,5), гранулированные молибденсодержащие никелевые катализаторы (6-8), гранулированные вольфрамитовые кеки (9,10), оксид цинка на угле (11), оксид цинка на шамоте (12). Гранулированные образцы металлсодержащего сырья с размером частиц 1,3-2,5 мм достаточно однородно
50 перемешивали, за исключением опыта 3, с частицами угля размером 1,3-2,5 мм в количествах, указанных в таблице.

Приготовленные смеси образцов шихты загружали в реактор над слоем инициатора воспламенения (~1/50 от объема шихты), представляющего собой ~1:1 массовую смесь

угля и древесных опилок. Зажигание инициатора проводилось путем подачи в реактор горячего (500-600°C) воздуха от внешнего источника нагрева в течение нескольких минут. После установления процесса горения внешний источник тепла отключался и в реактор подавался воздух при комнатной температуре. Процесс горения протекал устойчиво. В

5 всех случаях, приведенных в таблице, максимальная температура в зоне горения превышала 850°C и в зависимости от условий эксперимента составляла 880-1280°C.

В ходе горения в опытах 1-8 наблюдался белый налет на стенках реактора на выходе за слоем шихты противоположном месту подачи газообразного окислителя, который представлял собой кристаллические частицы MoO_3 . Степень извлечения целевого

10 продукта в возгон ω рассчитывали по следующему уравнению $\omega = 100(\phi_{\text{исх}} - \phi) / \phi_{\text{исх}}$ (%), где $\phi_{\text{исх}}$ - содержание целевого продукта в исходной шихте (%), ω - содержание целевого продукта в шихте после сжигания (%). Во всех случаях, приведенных в таблице, степень извлечения целевого продукта в возгон выше 10% и в зависимости от параметров опыта составляла 19,2-77,3% в случае MoO_3 (опыты 1-8) и 11,1-31,1% в случае WO_3 (опыты 9,

15 10). Вовлечение в процесс горения паров воды (опыт 10) за счет введения в шихту предварительно увлажненного при комнатной температуре потока окислителя приводит к заметному возрастанию степени извлечения WO_3 в возгон. В случае ZnO (опыты 11, 12) на выходе за слоем шихты противоположном месту подачи газообразного окислителя на

20 стенках реактора наблюдалось формирование кристаллического цинка в виде цинкового зеркала и белого налета, содержащего оксид цинка. Степень извлечения цинка в возгон составляла 82-92%.

Таблица								
Параметры процесса горения и количество извлеченного металла при сжигании металлосодержащих смесей.								
№	Сырье	С, мас.%	Г, мас.%	И, мас.%	v, м ³ /ч	u, м/ч	T _{макс} , °C	ω, мас.%
1	МоКГ	42,6	20	37,4	1,08	0,26	1030	56,5
2	МоКГ	24,5	9,0	66,5	1,44	0,18	1180	40,3
3	МоКГ	53,4	-	46,6	1,37	0,23	1170	25,9
4	КСо/МоО ₃ Г	10,0	10	80,0	0,72	2,04	1220	25,3
5	КСо/МоО ₃ Г	10,2	7,5	82,3	1,20	1,8	880	19,2
6	КNi/МоО ₃ Г	10,4	8,0	81,6	1,40	1,04	1280	29,8
7	КNi/МоО ₃ Г	10,6	6,5	82,9	1,71	1,46	1120	47,3
8	КNi/МоО ₃ Г	10,7	5,0	84,3	1,37	1,19	950	77,3
9	WKT	2,6	20	77,4	1,55	0,9	1100	11,1
10	WKF	2,9	9,6	87,5	0,76*	0,32	1060	31,1
11	ZnO/C	0,7	16,3	83,0	0,16	0,57	930	82,5
12	ZnO/Ш	0,6	7,0	92,4	0,26	0,6	920	92,0

МоКГ - молибденитовый концентрат (гранулированный), КСо/МоО₃Г - катализатор Со/МоО₃ (гранулированный), КNi/МоО₃Г - катализатор Ni/МоО₃ (гранулированный), WKF - вольфрамитовый кек (гранулированный), ZnO/C - оксид цинка на угле, ZnO/Ш - оксид цинка на шамоте, С - количество летучего компонента в шихте, Г - количество горючего в шихте, И - количество инертного разбавителя в шихте, V - скорость потока окислителя через слой шихты, u - скорость горения, T_{макс} - максимальная температура в зоне горения, ω - степень извлечения летучего компонента в возгон; * - с парами H₂O.

Формула изобретения

1. Способ извлечения соединений металлов из твердого металлосодержащего сырья, включающий получение шихты, содержащей твердый горючий компонент и проницаемой для газообразного окислителя, нагрев шихты до температуры окисления, проведение

45 процесса горения, возгонку легколетучих металлосодержащих компонентов, последующую конденсацию возгона и извлечение целевого продукта, отличающийся тем, что долю твердого горючего компонента в шихте поддерживают в пределах от 3 до 15 мас.%, процесс проводят в режиме фильтрационного горения путем продувки газообразного окислителя через слой шихты, прошедшей высокотемпературную обработку, и выведения

50 из реактора газообразных продуктов горения через слой загруженной в реактор свежей шихты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве твердого горючего используются уголь, кокс, торф, древесина, иные твердые углеродсодержащие материалы,

металлсодержащие горючие соединения.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в состав газообразного окислителя вводят пары воды.

5 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что целевой продукт извлекают из части шихты, обогащенной в процессе горения и в которой сконденсировались возгоны металлов или их соединений.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что целевой продукт извлекают в виде возгонов металлов или их соединений из потока газа, выводимого из реактора, в барботажном скруббере.

10

15

20

25

30

35

40

45

50