

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



РЯЗАНОВ Андрей Геннадьевич

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРОВОЛНОВОГО
ПРОКАЛИВАНИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

2.6.2 (05.16.02) Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор

Михайлов Геннадий Георгиевич

Челябинск 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Переработка цинкового сырья с галогенидами в условиях гидрометаллургического производства цинка	10
1.1.1 Влияние галогенидов на производство цинка	10
1.1.2 Цинковое сырье и промежуточные продукты с галогенами	12
1.1.3 Методы удаления галогенидов	16
1.2 Теория и методы микроволнового нагрева	35
1.2.1 Теоретические основы микроволнового нагрева	35
1.2.2 Изучение методов микроволнового нагрева	43
Выводы по главе 1 и постановка задачи.....	47
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 Опытно-лабораторная установка	50
2.2 Характеристика опытных образцов	53
2.2.1 Химический состав	53
2.2.2 Минеральный состав	54
2.2.3 Гранулометрический состав	55
2.2.4 Дифференциальный термический анализ	56
2.2.5 Рациональный состав вельц-окиси.....	57
2.2.6 Диэлектрические свойства цинксодержащих материалов	58
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	62
3.1 Исследования микроволнового нагрева цинксодержащих материалов..	62
3.1.1 Изучение селективного нагрева хлорида цинка в модельной смеси под действием электромагнитного излучения	62
3.1.2 Исследование нагрева цинксодержащей модельной смеси под действием электромагнитного излучения	72
3.1.3 Исследование нагрева вельц-окиси под действием электромагнитного излучения	78

3.2 Термодинамическое моделирование удаления галогенидов при нагреве цинксодержащих материалов.....	101
3.2.1 Методическое описание термодинамического моделирования.....	101
3.2.2 Результаты термодинамического моделирования системы Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na.....	102
Выводы по разделу 3.2	108
3.3 Исследование эффективности удаления галогенидов при микроволновом прокаливании	108
3.3.1 Влияние мощности, длительности, исходной массы и влажности на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащей модельной смеси	108
3.3.2 Влияние длительности и температуры на эффективность удаления галогенидов из вельц-окиси	117
3.3.3 Кинетика удаления хлоридов из вельц-окиси.....	128
3.3.4 Кинетические закономерности процесса удаления хлора из вельц-окиси и расчет энергии активации	131
Выводы по разделу 3.3	138
3.4 Техничко-экономические основы микроволнового прокаливания вельц-окиси	139
3.4.1 Технологическая схема микроволнового прокаливания вельц-окиси	139
3.4.2 Рекомендации по применению метода микроволнового прокаливания	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Последствия стремительного развития глобальной экономики, истощение природных ресурсов и разработка новых подходов к защите окружающей среды приводит к необходимости перерабатывать вторичное и техногенное сырье для получения высококачественного цинка. Объем мирового производства цинка превышает 13,5 млн. тонн. В России за 2019 г. произведено 207 тыс. тонн цинка и цинковых сплавов на его основе. Доля цинка и цинковых сплавов, произведенного из вторичного цинксодержащего сырья, составила 12 % от общего выпуска цинка. Увеличение доли производства цинка из вторичного сырья позволяет обеспечить улучшение экологической ситуации в мире.

На практике самым распространённым способом переработки вторичного цинксодержащего сырья остается вельцевание. В вельц-процессе доступным для переработки цинксодержащим сырьем являются пыли и шлаки сталеплавильных и медеплавильных предприятий, цинковые кеки, изгари и шламы заводов химической и металлургической промышленности. Целевым продуктом переработки вельцевания является вельц-окись. Вельц-окись, в основном, состоит из оксидов цинка, свинца, меди и железа; присутствуют сульфаты и сульфиды указанных металлов. Характерной особенностью вельц-окиси является наличие хлоридов и фторидов. В условиях гидрометаллургического производства цинка ввод хлоридов и фторидов в цинксодержащие сульфатные растворы строго ограничен. Критическое повышение концентрации хлорид-иона и фторид-иона в цинковом электролите оказывает негативное воздействие на процессы электролиза цинка, вплоть до полной остановки производства.

Для удаления хлоридов и фторидов используются методы отмывки и прокаливания. Принцип отмывки основан на переводе хлоридов и фторидов из твердого продукта в раствор, при этом оксидные соединения цинка и свинца остаются в целевом продукте. Прокаливание вельц-окиси основано на отделении галогенидов от оксидов за счет разности температур кипения веществ. Хлориды и фториды

испаряются и уносятся вместе с отходящими газами. Температура прокалики поддерживается на уровне 750–1100 °С и создается за счет сжигания природного газа.

Развитие техники обеспечило наличие новых методов для нагрева материалов. Одним из таких методов является нагрев за счет воздействия электромагнитного излучения сверхвысокой частоты (ЭМИ СВЧ). Указанный метод нагрева является уникальным и обладает рядом особенностей, таких как: высокая скорость нагрева; передача электромагнитной энергии, а не тепла; селективный нагрев веществ и материалов; объемный нагрев материалов, без нагрева массивных конструкций печи; отсутствие углекислого газа CO_2 в отходящих газах. Изучение метода нагрева и прокаливания вельц-окиси за счет воздействия электромагнитного излучения СВЧ является перспективной научно-технической задачей.

Степень разработанности темы исследования

Изучение методов удаления хлоридов и фторидов из цинксодержащих продуктов и растворов ведется на протяжении всего периода существования технологии вельцевания. Особое место при разработке процессов удаления галогенидов из вельц-окиси занимает исследование процессов прокаливания. Главным образом, исследования процессов прокаливания посвящены эффективности удаления хлоридов и фторидов при изменении температуры с выявлением кинетических характеристик. Среди исследований следует выделить работы Козлова П.А., Ивакина Д.А., Динцис Н.П., Алкацева М.И., Мамяченкова С.В., Моркали М.Х. (Morcali M.H.), Илиева П. (Iliev P).

Применительно к низкотемпературному нагреву материалов за счет воздействия электромагнитного излучения сверхвысокой частоты в большей степени реализованы исследования в пищевой, деревообрабатывающей, фармацевтической и нефтехимической промышленности. Исследованию высокотемпературного нагрева электромагнитным излучением сверхвысокой частоты посвящены работы по спеканию порошковых материалов (керамических и металлических), производству стекла и восстановлению металлов. Среди исследований следует выделить работы Рыбакова К.И., Семенова В.Е., Кумара П.

(Kumar P.), Шармы А.К. (Sharma A.K.), Архангельского Ю.С., Бычкова И.В., Анзулевича А.П.

Цель

Исследование процессов нагрева и прокаливания цинксодержащих материалов для удаления хлоридов методом воздействия электромагнитным излучением сверхвысокой частоты.

Задачи

1. Проанализировать современное состояние вопроса о методах удаления галогенидов из цинксодержащих материалов.

2. Разработать и собрать лабораторную установку для прокаливания цинксодержащих материалов электромагнитным излучением СВЧ с отводом газообразных продуктов.

3. Исследовать химический и минеральный составы вельц-окиси, полученной путем вельцевания цинксодержащего сырья.

4. Определить электродинамические параметры цинксодержащих материалов в диапазоне рабочих частот электромагнитного излучения экспериментальной установки.

5. Исследовать процессы нагрева и кинетические характеристики нагрева цинксодержащих материалов под действием электромагнитного излучения СВЧ при изменении технологических параметров.

6. Оценить влияние технологических параметров процесса прокаливания электромагнитным излучением СВЧ на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих продуктов.

7. Разработать технические рекомендации применения процесса прокаливания цинксодержащих материалов электромагнитным излучением СВЧ для удаления галогенидов.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Разработана принципиальная схема и выполнена сборка лабораторной установки для прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ с одновременным отводом образующихся газообразных продуктов.

2. Определены частотные зависимости электродинамических параметров цинксодержащих веществ. Установлено, что самая высокая диэлектрическая проницаемость характерна для хлорида цинка.

3. Экспериментально установлено, что хлорид цинка имеет большую восприимчивость к ЭМИ СВЧ, чем оксид цинка. Удельная скорость нагрева хлорида цинка составляет 33 °C/с, при воздействии ЭМИ СВЧ на оксид цинка нагрев не происходит в изученных условиях.

4. Подтверждена возможность нагрева цинксодержащих материалов методом воздействия ЭМИ СВЧ. Образец вельц-окси массой 30 грамм нагревается до 1000 °C за 164 секунды, средняя скорость нагрева составляет 6,1 °C/с.

5. Экспериментально изучено влияние технологических параметров прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих материалов. В вельц-окси, прокаленной при температуре 1000 °C и длительности 600 с, остаточное содержание хлорид-иона и фторид-иона составляет 0,04 и 0,01 мас.%, соответственно.

6. Установлены кинетические зависимости процесса удаления хлоридов из вельц-окси при микроволновом прокаливании. Кинетические закономерности описываются уравнением Яндера, которое соответствует протеканию процесса в диффузионном режиме. Установлено кинетическое уравнение, кажущаяся энергия активации процесса составила 66,3 кДж/моль.

Практическая значимость работы

Объемный нагрев цинксодержащего материала под действием ЭМИ СВЧ без прямого нагрева конструкции печи обеспечивает большую энергоэффективность процесса. Ускоренный нагрев цинксодержащих материалов с галогенидами позволяет увеличить объем производства цинка из вторичного цинкового сырья при эквивалентной передаче энергии на прокаливание. Исключение выбросов углекислого газа CO₂ позволит прокаливать цинксодержащие материалы без дополнительных выбросов.

Предложен уникальный способ прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ для удаления галогенидов.

На основании результатов лабораторных исследований обосновано и рекомендовано к практическому использованию внедрение нового экологичного и энергоэффективного способа прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ для удаления галогенидов.

Методология и методы исследования

В экспериментальных исследованиях использована разработанная на базе кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» лабораторная установка для прокаливания цинксодержащих материалов электромагнитным излучением сверхвысокой частоты с одновременным отводом образующихся газообразных продуктов. Исследования выполнены с применением метода математического планирования эксперимента.

Термодинамический анализ химических превращений в цинксодержащих материалах при нагреве выполнен с использованием прикладных компьютерных программ термодинамического моделирования HSC Chemistry, TERRA.

Статистическая обработка и представление результатов выполнены с использованием программных средств обработки данных MS Excel, Statgraphics.

Для анализа состава исходных материалов и продуктов лабораторных исследований использованы растровый электронный микроскоп Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument, порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV и термический анализатор Q-1500D.

Положения, выносимые на защиту

1. Конструкция и действующая лабораторная установка для прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ.
2. Результаты определения частотных зависимостей электродинамических параметров цинксодержащих материалов.
3. Кинетические характеристики нагрева цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ.

4. Результаты эффективности удаления хлоридов из цинксодержащих материалов в зависимости от параметров процесса прокаливания под действием ЭМИ СВЧ.

5. Результаты материальных и тепловых балансов нагрева и прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечивается надёжностью исходных данных, применением современных методов физико-химического исследования процессов и материалов, соответствием полученных результатов известным теоретическим закономерностям и данным по изучаемой тематике других исследователей, а также ответственным подходом автора к выполнению исследований и обработке первичных данных.

Результаты работ по теме исследований представлены на шести международных и двух вузовских научно-практических конференциях. По теме диссертации опубликовано семь работ, включая пять в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе Scopus.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направления исследований, постановка задач, разработка и сборка лабораторной установки, выполнение лабораторных исследований, анализ и обработка результатов, выявление закономерностей, апробация результатов исследований и подготовка текста диссертации.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору Михайлову Геннадию Георгиевичу, кандидату химических наук, доценту Сенину Анатолию Владимировичу, коллективу кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» ЮУрГУ, специалистам АО «ЧЦЗ» и руководству завода за помощь в работе над диссертацией.

Настоящая работа посвящается моей семье Рязановых.

Спасибо Вам за веру в меня и за оказанную поддержку!

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Переработка цинкового сырья с галогенидами в условиях гидрометаллургического производства цинка

1.1.1 Влияние галогенидов на производство цинка

Электролиз цинка из сульфатных цинковых растворов является наиболее распространённым способом получения металлического цинка, включая цинк качества Special-High-Grade с содержанием цинка 99,995 мас. %. Качество технологического процесса электролиза зависит от множества параметров. Температура электролиза и удельная плотность тока влияют на показатель выхода по току и, как следствие, на расход электроэнергии [1; 2].

Химический состав нейтрального очищенного раствора сульфата цинка, подаваемого на электролиз, оказывает наиболее значимое влияние на постоянство качества катодного цинка. Концентрация примесей в растворе оказывает влияние на электроды и качество катодного цинка в процессе протекания побочных электрохимических реакций [3–5]. Примеси, в основном, оказывают влияние на удельный расход электроэнергии вследствие протекания побочных реакций. Примеси с электрохимическим потенциалом больше, чем у цинка, могут восстанавливаться на катоде, что оказывает влияние на коррозию цинка. Примеси увеличивают плотность раствора и увеличивают сопротивление электролита, тем самым вызывают потери электроэнергии на нагрев [6–8].

В электролизе цинка применяется свинцово-серебряный анод, который при взаимодействии с галогенидами, в основном с хлорид-ионом, разрушается [9]. Для защиты анода в раствор электролита добавляется марганец, который в процессе электролиза покрывает анод «марганцевым шламом» и выполняет роль защитной поверхности. Тем не менее, хлорид-ион окисляется на поверхности анода и попадает в атмосферу, что значительно влияет на условия работы в зале электролиза [2; 10; 11]. Процессы, протекающие при окислении марганец-иона из

электролита в марганцевый шлам (MnO_2), требуют затрат электрической энергии.

Фторид-ион F^- , также как и хлорид-ион Cl^- , приводит к разрушению свинцового анода [2; 11], но более пагубно оказывает влияние на алюминиевый катод. Влияние фторид-иона заключается в разрушении оксидной (Al_2O_3) пленки-матрицы алюминиевого катода [12–16]. Разрушение пленки протекает по химической реакции взаимодействия фторид-аниона с твердым оксидом алюминия, и получением растворимого фторида алюминия [17; 18]. Результат разрушения пленки проявляется в кардинальном увеличении сцепления осажденного цинка с алюминиевым катодом, что проявляется в эффекте «трудной сдирки». Предполагается, что эффект «трудной сдирки» заключается во взаимном растворении Zn в Al и образовании взаимных твердых растворов на границах слоев алюминия и осаждаемого цинка. Аналогичный эффект наблюдается для гальванических покрытий и в процессах горячего оцинкования стали, где на поверхности взаимодействия образуется интерметаллид железо-цинк $FeZn_3$ [19].

При возникновении эффекта «трудной сдирки» исключается возможность работы автоматических катодосдирочных машин. Возможна сдирка с применением ручного труда, но в большинстве случаев осажденный цинк с эффектом «трудной сдирки» направляют на растворение в серной кислоте. Таким образом, попадание фторид-иона в растворы технологического цикла приводит к снижению, а в некоторых случаях, к полной остановке выпуска продукции.

В работе [16] отмечено, что сдирка цинка с матриц становится практически невозможной после достижения концентрации фторид-иона примерно 0,01 М (190 мг/дм^3). Практика работы цинковых производств показывает, что при концентрации ионов F^- в электролите более 50 мг/дм^3 доля катодов, направляемых на растворение цинка достигает 35 %. Наиболее оптимальным является концентрация фторид-иона до 20 мг/дм^3 .

Основным источником фторидов и хлоридов принято считать вторичное цинковое сырье. Вторичное сырье от процесса горячего оцинкования (изгарь, гартцинк) чаще всего загрязнено хлоридами ввиду использования хлорида аммония в процессе оцинкования. Пыль электродуговых печей включает примеси

хлоридов и фторидов, содержание хлорид-иона составляет 1,8 мас. % и фторид-иона 0,078 мас. % [20]. Пыли медеплавильных предприятий и свинцовых предприятий также содержат хлориды и фториды.

Снижение концентрации фторид-иона и хлорид-иона в растворах, направляемых на электролиз, является актуальной научно-технической задачей в условиях переработки вторичного цинкового сырья.

1.1.2 Цинковое сырье и промежуточные продукты с галогенами

Последствия стремительного развития глобальной экономики [21], истощение природных ресурсов и загрязнение окружающей среды приводит к вовлечению вторичных ресурсов в производство цинка, а также к поиску новых способов увеличения эффективности переработки вторичного цинка [22]. Поисковые исследования новых технологий переработки цинксодержащего техногенного сырья активно ведутся в мире и в Российской Федерации [2; 23–26]. В качестве вторичного цинкового сырья можно выделить основные:

- гартцинк и изгарь от горячего оцинкования;
- пыли электродуговых сталеплавильных печей, полученные от переработки оцинкованного черного лома [26];
- пыли медеплавильного производства [27];
- пыли свинцового производства;
- остатки и отходы предприятий химического сектора.

Особенно стоит выделить пыли электродуговых печей, которые производятся в значительных масштабах и в настоящий момент перерабатываются ограничено. В мире в электродуговых печах получают более 430 млн т/год стали, вместе со сталью образуется около 7,1 млн тонн цинксодержащей пыли, 15–18 кг на одну тонну стали ЭДП. Мировая переработка пыли составляет около 2,85 млн. тонн. В странах Европейского союза перерабатывается наибольшая часть образующейся пыли – 98 %, в Японии – 80 %, в Северной Америке – 65 % [28].

Различный уровень переработки, возможно, связан с различным уровнем использования оцинкованной продукции, содержанием цинка в пыли и, как следствие, с экономической целесообразностью переработки пыли электродуговых печей.

В цинковой промышленности для переработки указанного сырья чаще всего используют процесс вельцевания [24; 29; 30]. В мире насчитывается более 49 вельц-печей, которые перерабатывают 2,3 млн. тонн пыли ЭДП [28]. В отечественной промышленности обособленная переработка пыли началась в 2019 г. в ООО «Глобал Стил Даст-Р», Нижний Тагил, в 2017–2018 гг. в ООО ПКФ "Проминдустрия", Челябинская область, также неоднократно проведены промышленные испытания в АО «ЧЦЗ», Челябинск. В результате переработки образуется клинкер (железистый шлак) и вельц-окись, представляющая собой смесь оксидов цинка и свинца с примесями металлов (Cd, Ni, Cu) и галогенов (Cl, F).

Существует множество процессов, помимо вельц-процесса, которые могут быть отнесены к процессам переработки пыли ЭДП. Гидрометаллургические процессы не были признаны приемлемыми по причине технических затруднений, связанных с присутствием феррита цинка, галогенидов и щелочных металлов. Также, как вельц-процесс, имеются другие технологии, основанные на пирометаллургическом восстановлении[31]:

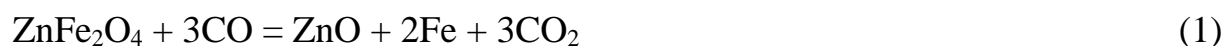
- печь с вращающейся подиной;
- многоподовая печь;
- низкошахтная печь;
- печь Оксикупола (Охусир);
- плавка в электрической печи с погружением плазмы;
- факельная плавка;
- индукционная печь PIZO.

Все вышеперечисленные технологии могут быть применены для извлечения цинка, но экономически менее привлекательны, чем вельц-процесс [28].

Технология вельц-процесса за счет возгонки тяжелых металлов (цинка,

свинца, кадмия и т. д.) и их соединений позволяет отделить их от инертных, в данных условиях, соединений элементов, таких как железо, кремний, кальций, натрий, медь, калий и магний. В процессе вельцевания хлориды, чаще всего, концентрируются в вельц-окиси, что увеличивает их содержание в целевом продукте. Фториды могут частично распределяться в клинкер, но большая часть поступает в вельц-окись. Также, по технологии вельцевания осуществляется переработка цинкового кека после нейтрального выщелачивания. Цинковый кек практически не содержит хлоридов и фторидов [32; 33]. Поэтому совместная переработка цинкового кека и пыли электродуговых печей может позволить снизить содержание хлоридов и фторидов в вельц-окиси [34–37].

Температура внутри печи регулируется при помощи расхода воздуха и расхода топлива (включая твердое), она может достигать 1250 °С за счет реакции догорания монооксида углерода (CO) и окисления металлического цинка в свободной зоне печи [38]. Ферриты цинка ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) и оксид цинка (ZnO) легко восстанавливаются в вельц-процессе при температуре ниже 900 °С в соответствии с реакцией (1):



Оксид цинка восстанавливается согласно реакции (2):



Типичные химические составы пыли ЭДП (Таблица 1) и вельц-окиси (Таблица 2), получаемой от переработки указанной пыли, представлены в таблицах ниже [38; 39]. Вельц-окись, в основном, состоит из оксидов и хлоридов металлов.

Таблица 1 – Химический состав пыли ЭДП

Элемент	мас. %	Элемент	мас. %
Zn	17 – 32	Cl	0,1 – 4,0
Pb	0,1 – 3,0	F	0,1 – 1,5
FeO	23 – 45	S	0,2 – 1,0
CaO	3,5 – 15,0	Na ₂ O + K ₂ O	2,0 – 19,0
MgO	1,7 – 9,0	C	3,23
SiO ₂	1,0 – 8,0	–	–

Таблица 2 – Химический состав вельц-окси

Элемент	мас. %	Элемент	мас. %
Zn	55 – 65	Cl	0,1 – 6,4
Pb	2,3 – 5,5	F	0,1 – 0,5
FeO	2,1 – 5,4	S	0,2 – 1,0
CaO	1,2 – 4,0	Na ₂ O	0,3 – 3,1
MgO	0,2 – 0,5	K ₂ O	0,05 – 3,9
SiO ₂	0,2 – 1,5	C	0,7 – 1,0

Вельц-окись является обогащенным по цинку сырьём, что удобно для дальнейшей переработки в условиях гидрометаллургического производства цинка [40]. Однако, из-за возгонки значительного количества галогенов и перехода их в вельц-окись [41], дальнейшая прямая переработка вельц-окси ограничена. Концентрация хлора и фтора в растворе должна быть на уровне – не выше 300 мг/дм³, фтора – 30 мг/дм³. При выщелачивании цинксодержащих продуктов с содержанием хлорид-иона и фторид-иона 0,14 и 0,22 мас. %, соответственно, и 100 %-ом извлечении примесей в раствор, в сернокислотном растворе ожидается увеличение концентрации хлорид-иона на 140 мг/дм³ и фторид-иона на 212 мг/дм³ [42]. В практике, для обеспечения балансов ввода-вывода примесей, необходимое содержание хлорид-иона и фторид-иона в вельц-окси должно быть не более 0,06 мас. % и 0,01 мас. %, соответственно.

При 100 %-ом уровне переработки цинксодержащей пыли 7,1 млн. тонн, будет образовываться порядка 2,195 млн. тонн вельц-окси с содержанием цинка

55 мас. %. Из указанной вельц-окиси, при самом низком извлечении цинка 90 %, можно получить около 1,09 млн. тонн металлического цинка, что составляет 7 % от мирового потребления. Учитывая существующий объем переработки пыли ЭДП 2,3 млн. тонн потенциально можно дополнительно получить ежегодно около 737 тыс. тонн цинка.

1.1.3 Методы удаления галогенидов

Мировые производители цинка используют методы переработки вельц-окиси совместно с обжигом сульфидных цинковых концентратов на стадии окислительного обжига (Рисунок 1). Обжиг вельц-окиси с галогенами и концентратом осуществляют в печах кипящего (псевдооживленного) слоя при температуре 950–1000 °С. При таких температурах хлориды и фториды улетучиваются как низкокипящие примеси, целевой продукт в виде окиси цинка выгружается вместе с цинковым огарком. Учитывая, что от цинкового концентрата образуется газообразный продукт с содержанием диоксида серы, то дополнительно к газообразному продукту добавляются хлориды и фториды металлов. Наличие фторидов и хлоридов металлов приводит к необходимости их очистки на мокрых стадиях улавливания пыли.

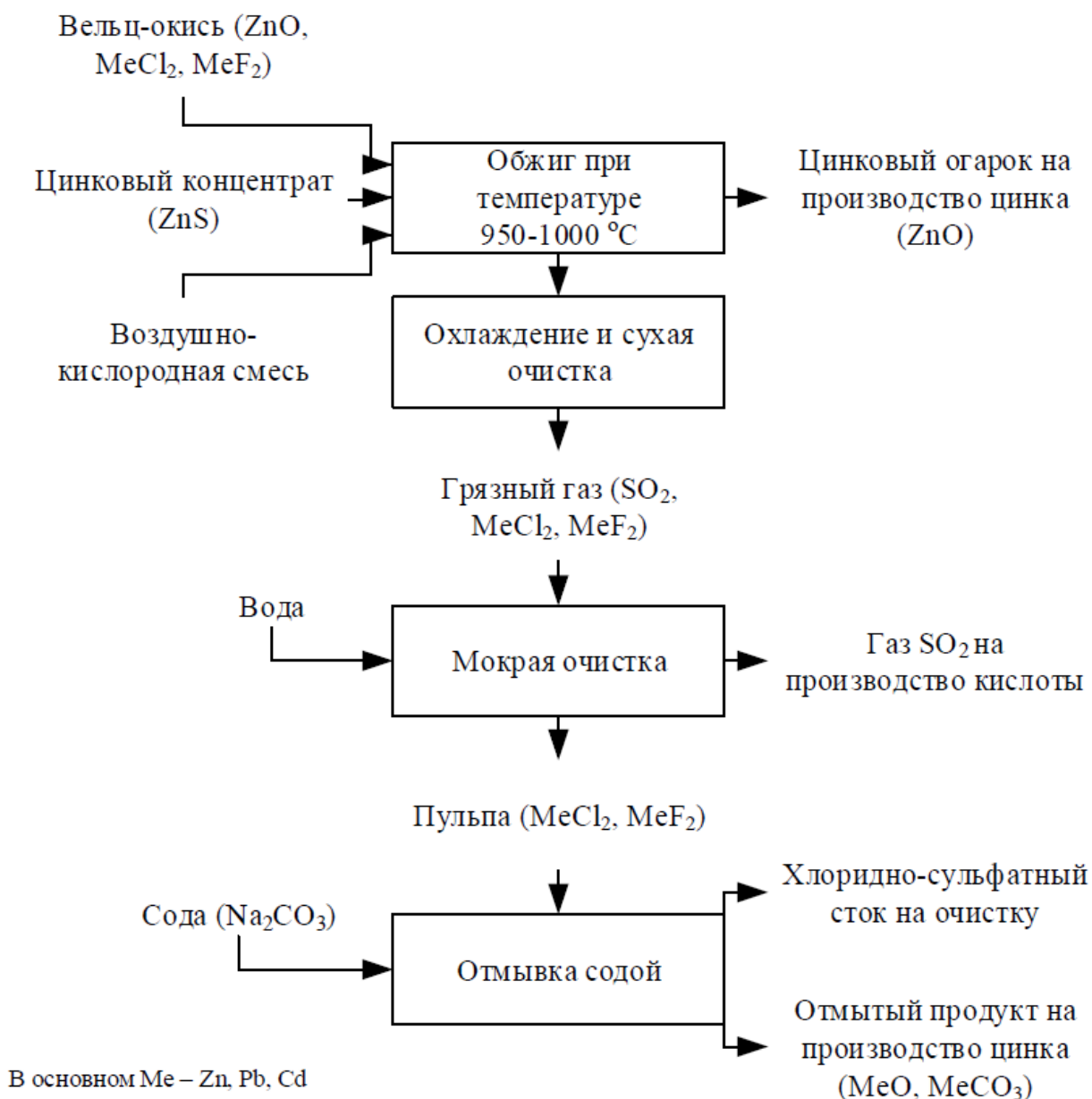


Рисунок 1 – Технологическая схема загрузки вельц-оксида совместно с цинковым концентратом

Использование метода совместного обжига с цинковыми концентратами возможно [43; 44], но ограничено наличием оборудования и его мощности.

Предприятия, использующие вельц-процесс для переработки пыли электродуговых печей, подвергают вельц-окись окислительной прокалке при температуре $600-700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов, что позволяет удалить $70-90\%$ хлора и фтора, окислить сульфидную серу, органические продукты пиролиза кокса, металлические цинк и кадмий [38]. Также, исследования по окислительной прокалке вельц-оксида, полученной на цинковых предприятиях, проводили при температуре $500-900\text{ }^\circ\text{C}$ [45]. Повышение температуры прокаливания

интенсифицирует процесс удаления хлоридов и фторидов, для этих целей выполнено большое количество исследований процесса прокаливания при температурах 750–1100 °С специалистами АО «ЧЦЗ» [46–48].

На производственной площадке АО «Челябинский цинковый завод» в 2010 г. запущена в эксплуатацию первая прокалочная печь, в 2018 г. осуществлен запуск второй прокалочной печи. Процесс прокаливания осуществляется во вращающейся трубчатой печи длиной 40 метров и диаметром 2,5 метра. В печах осуществляется переработка вельц-окиси, полученной от вельцевания цинкового кека, полупродуктов цинкового производства, пыли медного производства и изгари.

Основной задачей, поставленной в АО «ЧЦЗ», является получение вельц-окиси с содержанием хлорид-иона и фторид-иона на уровне не более 0,06 и 0,01 мас. % соответственно. Для пирометаллургической обработки вельц-окись первоначально гранулируют на тарельчатом грануляторе (Рисунок 4). Прокаливание осуществляют при 750–1100 °С в зависимости от содержания галогенидов в исходном продукте. Обычно при таких температурах достигается степень очистки от хлора 95,2–95,7 % и от фтора 60,6–76,3 % [48]. Такая степень очистки обеспечивает содержания хлорид-иона и фторид-иона 0,06 мас. % и 0,01 мас. %.

Очистка от хлоридов и фторидов основывается на разности температур кипения галогенидов (примесь) и оксидов (целевой продукт). Температура поддерживается за счёт сжигания природного газа на горелке, установленной в нижней части печи. Верхний предел температуры (до 1100 °С) ограничен возможностью спекания материала и подплавлением. При повышении температуры увеличивается размер гранул до 20–30 мм. Гранулы представляют собой сферические и прочные агломераты. Также, на стенках печи образуются и накапливаются кольцевые настывы. В некоторых случаях настывы распадаются, что приводит к выходу спеченной вельц-окиси размером до 150 мм. Исследователями установлено, что спекание материала начинается при температурах от 1150 °С. Причины спекания:

– повышенное содержание оксидов кремния и железа (кремнезем с оксидом

железа (II) образует легкоплавкие соединения – фаялиты с температурой плавления около 1100 °С);

– повышенное содержание свинца, олова (свинец и олово образуют легкоплавкие оксиды PbO и SnO с температурами плавления 887 °С и 1042 °С, соответственно).

Также в результате детальных исследований [49] определено образование твердого раствора Zn-Pb-O, эвтектика ZnO–PbO [50] находится при температуре 870 °С (Рисунок 2).

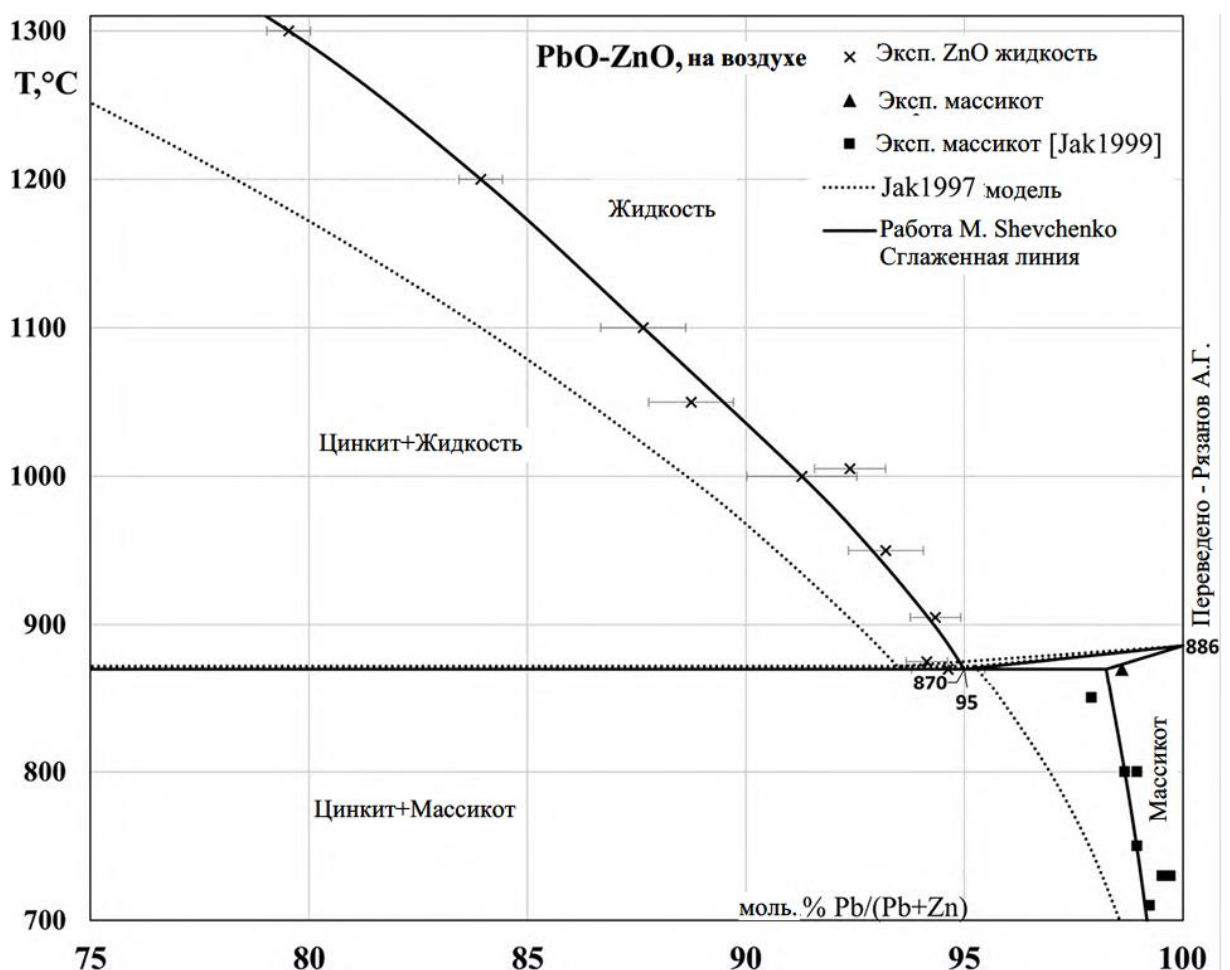


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма PbO–ZnO на воздухе (часть с высоким содержанием PbO) [50]

При этом, в исследованиях [50] также указывается, что возможны тройные легкоплавкие соединения в системе ZnO–PbO–SiO₂ при температурах выше 700 °С (Рисунок 3).

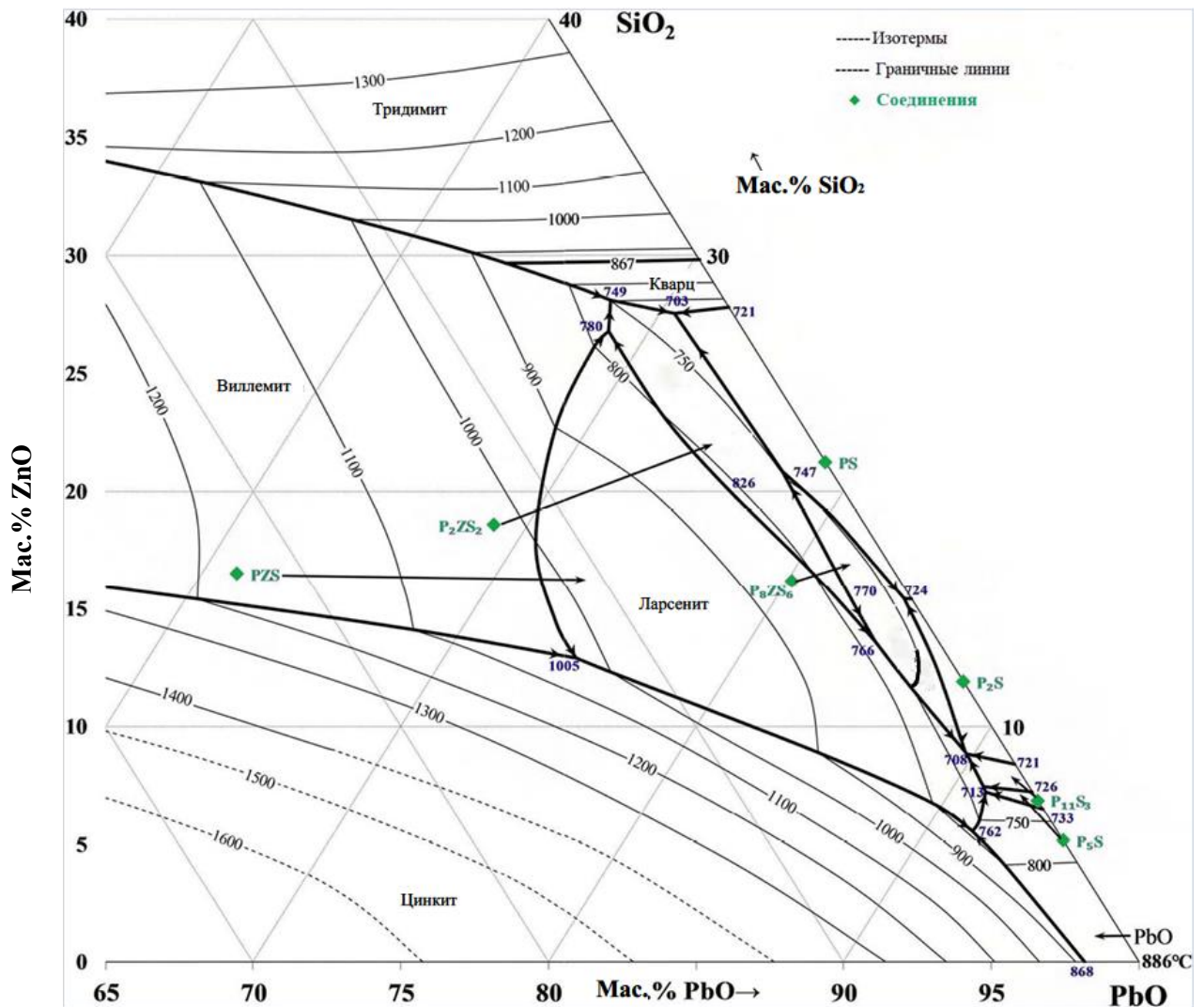


Рисунок 3 – Проекция ликвидуса системы PbO-ZnO-SiO_2 на воздухе, детализирована с низкими содержаниями ZnO и SiO_2 в мас.%. (Z – цинкит, $W = \text{Z}_2\text{S}$ – виллемит, S – тридимит $< 1465^\circ\text{C}$, $L = \text{PZS}$ – ларсенит, $M = \text{P}_2\text{ZS}_2$ – Pb-Zn мелилит, P_8ZS_6 – барисилит).

Изотермы и граничные линии представлены в соответствии с экспериментальными и расчетными данными [50]

Учитывая, что легкоплавкие соединения образуются при более высоких содержаниях оксидов свинца и оксидов кремния, чем их содержание в вельц-окси, можно предполагать, что оксиды свинца и кремния конгломерируются и выступают жидкой матрицей для твердых частиц цинкита. После охлаждения продукта прокаливания образуются твердые гранулы, которые требуют тщательного измельчения. Процессы добавления веществ, которые могли бы перевести оксид свинца и оксид кремния в более тугоплавкие соединения и при этом не оказывали бы отрицательного влияния на цинковое производство, до настоящего времени не изучены.

Использование методов пирометаллургического нагрева не исключает последующего применения водных растворов для очистки продуктов прокаливания ввиду образования вторичных возгонов с высококонцентрированным содержанием хлорида и фторида (Рисунок 4).

Кроме хлоридов и фторидов во вторичных возгонах находится значительное количество цинка и свинца, которые могут быть извлечены. По данным авторов [48] во вторичных возгонах содержится цинка 18,82 мас. %, свинца – 31,23 мас. %, хлора – 6,72 мас. %, фтора – 0,11 мас. %. Отмывку вторичных возгонов рекомендовано проводить при $pH = 8,5-9,5$ и температуре $70-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом уменьшается объем получаемых растворов в 15–20 раз по сравнению с аналогичной отмывкой исходной вельц-окси [51].

Предложено отмывать вторичные возгоны в водном растворе карбоната и сульфата натрия в 2 стадии при $Ж:Т=7:1$ и температуре $75-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. На обеих стадиях концентрация карбоната натрия в исходном растворе составляла $67-72\text{ г/дм}^3$, сульфата натрия $8-13\text{ г/дм}^3$. Отмывку на первой стадии ведут до $pH = 8,0-8,5$, на второй – до $pH = 8,5-9,0$. В результате удалось извлечь в раствор 98,9 % хлорид-иона и 92,5 % фторид-иона [52].

На Алмалыкском цинковом заводе (АО «Алмалыкский ГМК») предварительную обработку вельц-окси в обжиговом отделении осуществляют в печах ВХЗ-45. Печь представляет собой многоподовую печь с механическим перегреванием. Прокаливание ведут при $650-700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако прокаливание пылевидного материала в указанной печи приводит к усиленному пылевыносу, что приводит к значительно высокому выходу вторичных возгонов [1]. Целесообразно прокаливание пылевидных материалов выполнять с предварительной грануляцией, как в АО «ЧЦЗ». Для улавливания вторичных возгонов применяют фильтр УРФМ-Ш.

Кроме того, отмечается [53] реализация высокопроизводительных печей ФС для прокаливания гранулированных шлаковозгонов. Печи разработаны специалистами ВНИИЦветмета. Печь ФС – это шахта высотой до 5 м с подом $3,2\text{ м}^2$, для теплоизоляции применен шамотный кирпич.

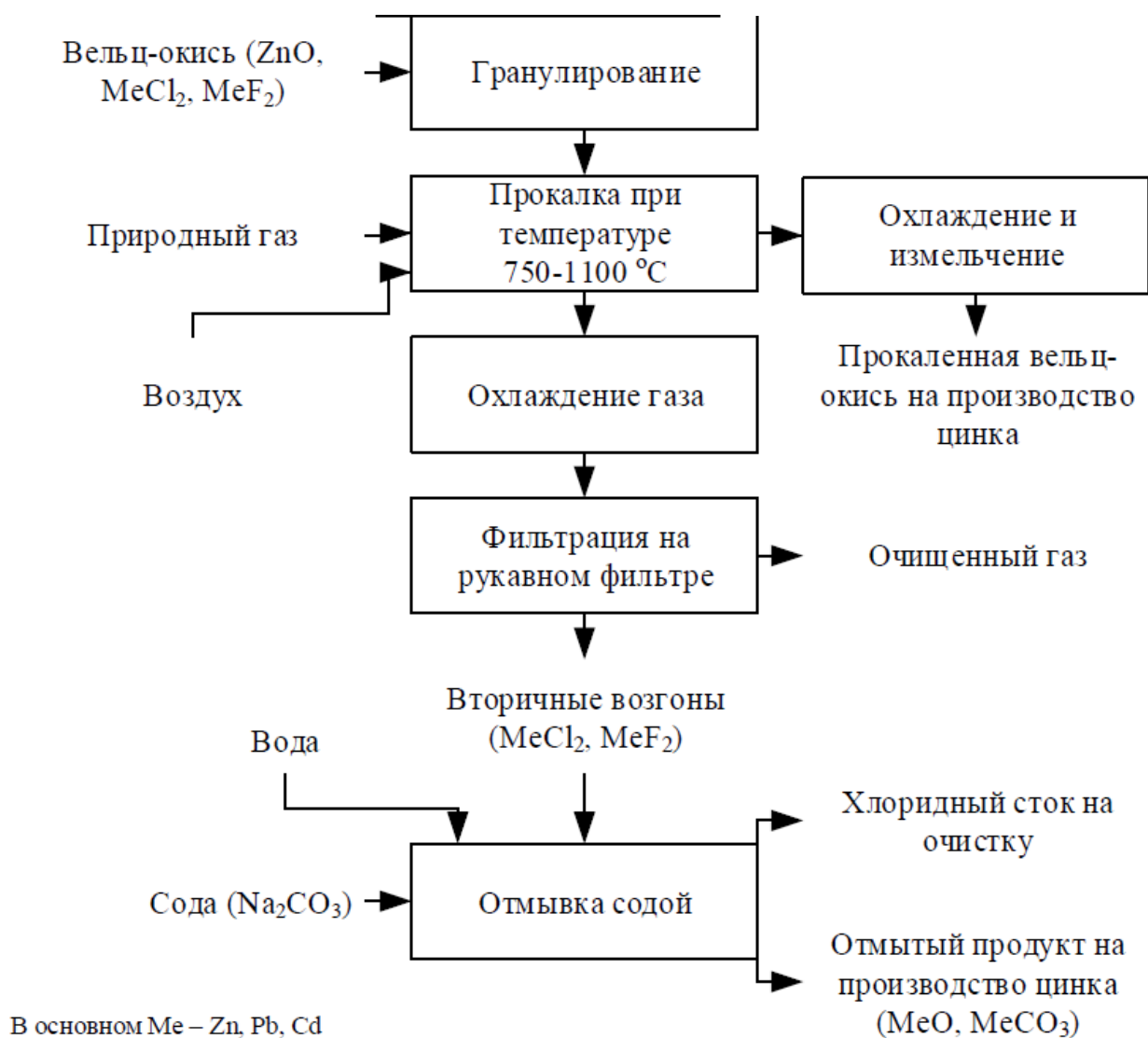


Рисунок 4 – Технологическая схема прокаливания вельц-оксида [48]

Нижняя часть – подина, – изготовлена из жаропрочного листа толщиной 12 мм, уклон в сторону разгрузки 10°. Нагрев обрабатываемого материала осуществляют конвективным способом от продуктов сгорания мазута. Прокаливание ведут при 650–700 °С. При содержании в исходных гранулах 0,05 мас.% фтора и 0,25 мас.% хлора в прокаленных гранулах остается этих компонентов соответственно 0,01 и 0,05 мас.%.

Разработаны и используются гидрометаллургические способы удаления галогенов из вельц-оксида. Гидрометаллургические методы могут очистить продукцию до необходимых требований содержания хлоридов и фторидов, что позволяет получать дополнительный катодный цинк электролизом из очищенной вельц-оксида.

В работе [54] отмывку проводили водным раствором кальцинированной соды с концентрацией 100 г/дм^3 . В вельц-окиси содержание хлорид-иона и фторид-иона составляло 0,8 и 0,037 мас. %, соответственно, длительность 3 часа, плотность пульпы 20 % и температура $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Указанные режимы позволили снизить содержание хлорид-иона до 0,022 мас. % и фторид-иона до 0,009 мас. % Изменение длительности отмывки при разных содержаниях твердого в пульпе оказывает влияние на качество отмывки и содержание хлора и фтора в отмытой вельц-окиси. При плотности 20 % и увеличении длительности отмывки с 1 до 3 часов содержание хлора и фтора уменьшается с 0,06 до 0,022 мас. % и с 0,011 до 0,009 мас. %, соответственно. Повышение плотности до 40 % при длительности 3 часа увеличивает содержание хлора и фтора до 0,048 и 0,011 мас. %, соответственно. Повышение концентрации кальцинированной соды в водном растворе уменьшает содержание хлора и фтора в отмытом продукте. При плотности пульпы 20 % и длительности отмывки 3 часа, изменение концентрации соды с 50 до 200 г/дм^3 приводит к снижениям содержания хлора с 0,03 до 0,02 мас. % и фтора с 0,012 до 0,007 мас. %. Повышение плотности пульпы до 40 % не приводит к должной степени отмывки фтора (менее 0,01 мас. %) при концентрациях кальцинированной соды в растворе 50–200 г/дм^3 .

Оценено влияние одностадийной и двухстадийной отмывки раствором карбоната натрия (Рисунок 5) на содержание галогенов и щелочноземельных металлов (Na+K) в отмытом продукте (Таблица 3). Максимальная степень отмывки более 97 % и 81 % достигается за 3 часа при концентрации соды 200 г/дм^3 . При тех же параметрах, после двух стадий обработки удается лишь повысить степень извлечения фтора с 81 до 83,8 %, однако при этом значительно увеличивается содержание остаточного натрия в конечном продукте с 1,44 до 3,68 мас. %, который неблагоприятно сказывается на плотности растворов и сопротивлении электролита в процессе электролиза цинка [54].

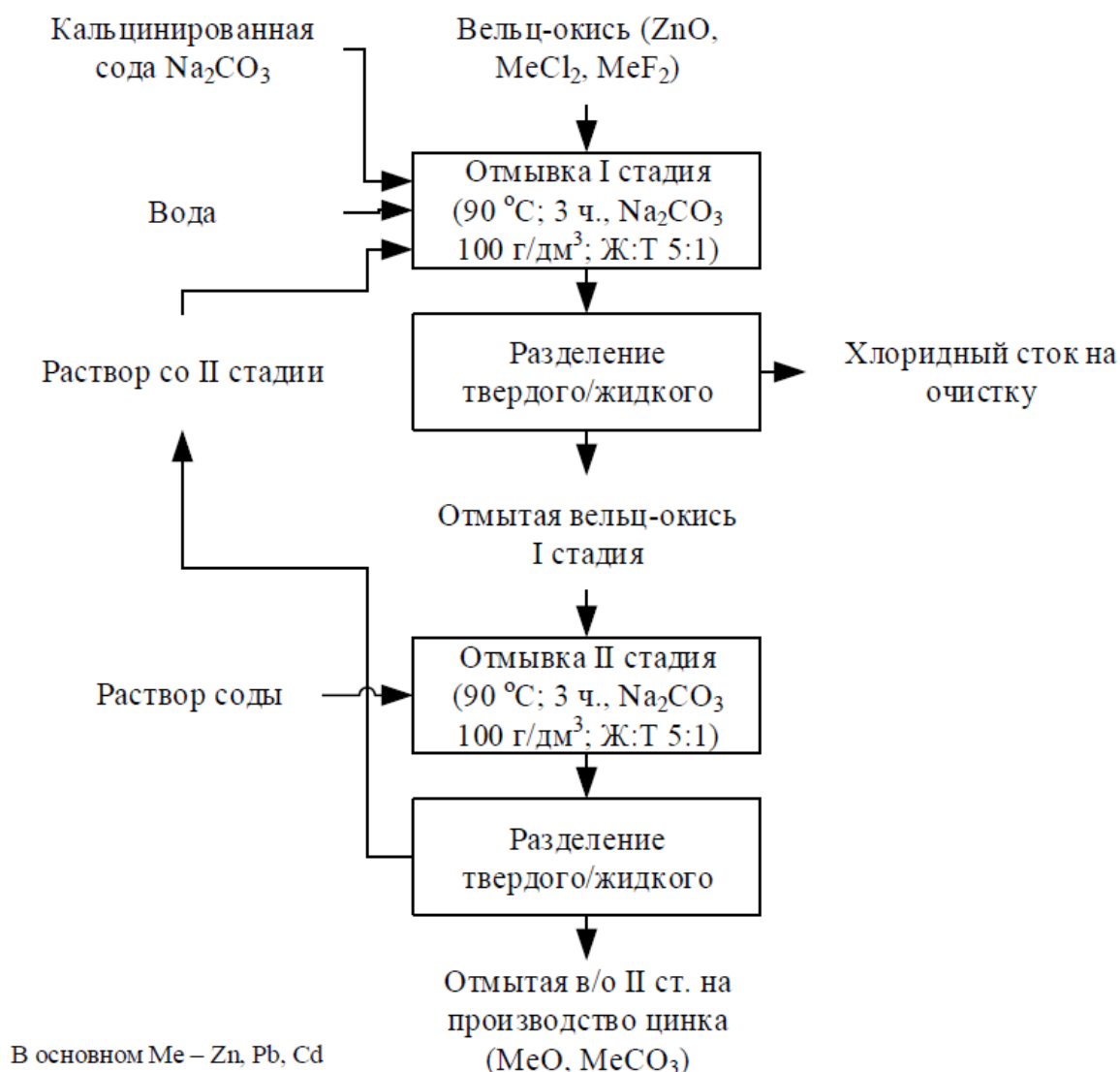


Рисунок 5 – Технологическая схема исследовательской отмывки [54]

По результатам исследований сделан вывод, что одностадийная атмосферная обработка предпочтительней, так как позволяет снизить содержание хлора до 0,1 мас. % и фтора до 0,01 мас. %, что достаточно для использования полученной вельц-окси при электролитическом получении цинка. Однако, следует отметить, что при повышении содержания хлорид-иона и фторид-иона в исходной вельц-окси использование двухстадийной схемы будет более оптимально.

Таблица 3 – Результаты отмывки с одной или двумя стадиями

Число стадий	Ж:Т	Na ₂ CO ₃ , г/л	Длительность, ч	Содержание примесей в отмывной окиси, мас. %				Степень отмывки, %	
				Na	К	Cl	F, %	Cl	F
Одна	2,5 : 1	100	3	1,42	0,11	0,062	0,018	92,3	47,1
Одна	5 : 1	100	3	1,26	0,07	0,034	0,014	95,8	58,8
Одна	2,5 : 1	100	1	1,61	0,06	0,090	0,012	88,8	67,6
Одна	2,5 : 1	100	2	1,4	0,04	0,074	0,011	90,8	70,3
Одна	2,5 : 1	100	3	1,31	0,04	0,048	0,011	94,0	70,3
Одна	5 : 1	100	1	1,02	0,034	0,060	0,011	92,5	70,3
Одна	5 : 1	100	2	1,12	0,03	0,022	0,010	97,3	73,0
Одна	5 : 1	100	3	1,2	0,03	0,022	0,009	97,3	75,7
Одна	2,5 : 1	50	3	1,14	0,04	0,057	0,016	92,9	56,8
Одна	2,5 : 1	200	3	2,02	0,05	0,045	0,011	94,4	70,3
Одна	5 : 1	50	3	1,0	0,02	0,030	0,012	96,3	67,6
Одна	5 : 1	200	3	1,44	0,03	0,020	0,007	97,5	81,1
Одна	10 : 3	50	3	0,94	0,022	0,034	0,012	95,8	67,6
Одна	10 : 3	100	3	1,04	0,025	0,023	0,009	97,1	75,7
Одна	10 : 3	200	3	1,29	0,027	0,023	0,007	97,1	81,1
Две	2,5 : 1	100	3+3	3,08	0,033	0,025	0,011	96,9	70,3
Две	5 : 1	100	3+3	3,66	0,03	0,025	0,010	96,9	73,0
Две	2,5 : 1	200	3+3	5,24	0,033	0,018	0,010	97,8	73,0
Две	5 : 1	200	3+3	3,68	0,046	0,020	0,006	97,5	83,8

Авторами [55] проведены исследования для повышения эффективности отмывки вельц-окиси с большим содержанием хлора 4,25 мас. % и фтора 0,25 мас. %. Указанные содержания хлора чаще всего встречаются после вельцевания пыли электродуговых печей. Первая отмывка проведена карбонатом натрия при температуре 70 °С, длительности 30–60 минут и отношении Ж:Т = 5:1. Процесс вели при водородном показателе 9, корректировка рН осуществляется бикарбонатом натрия. После первой отмывки полученный осадок перемешивают повторно для второй отмывки горячей водой при температуре 70 °С, длительности не менее 30 минут и Ж:Т = 5:1. После двукратной отмывки фильтруют осадок и направляют на извлечение цинка (Рисунок б). Осветленный раствор, полученный от второй стадии, направляют на приготовление раствора первой стадии. В результате содержание хлора и фтора в очищенной вельц-окиси при указанных условиях составляет 0,05 мас. % и 0,1 мас. %, соответственно. Содержание хлора вполне допустимо для применения в гидрометаллургических растворах, но содержание фтора в 10 раз больше допустимых условий.

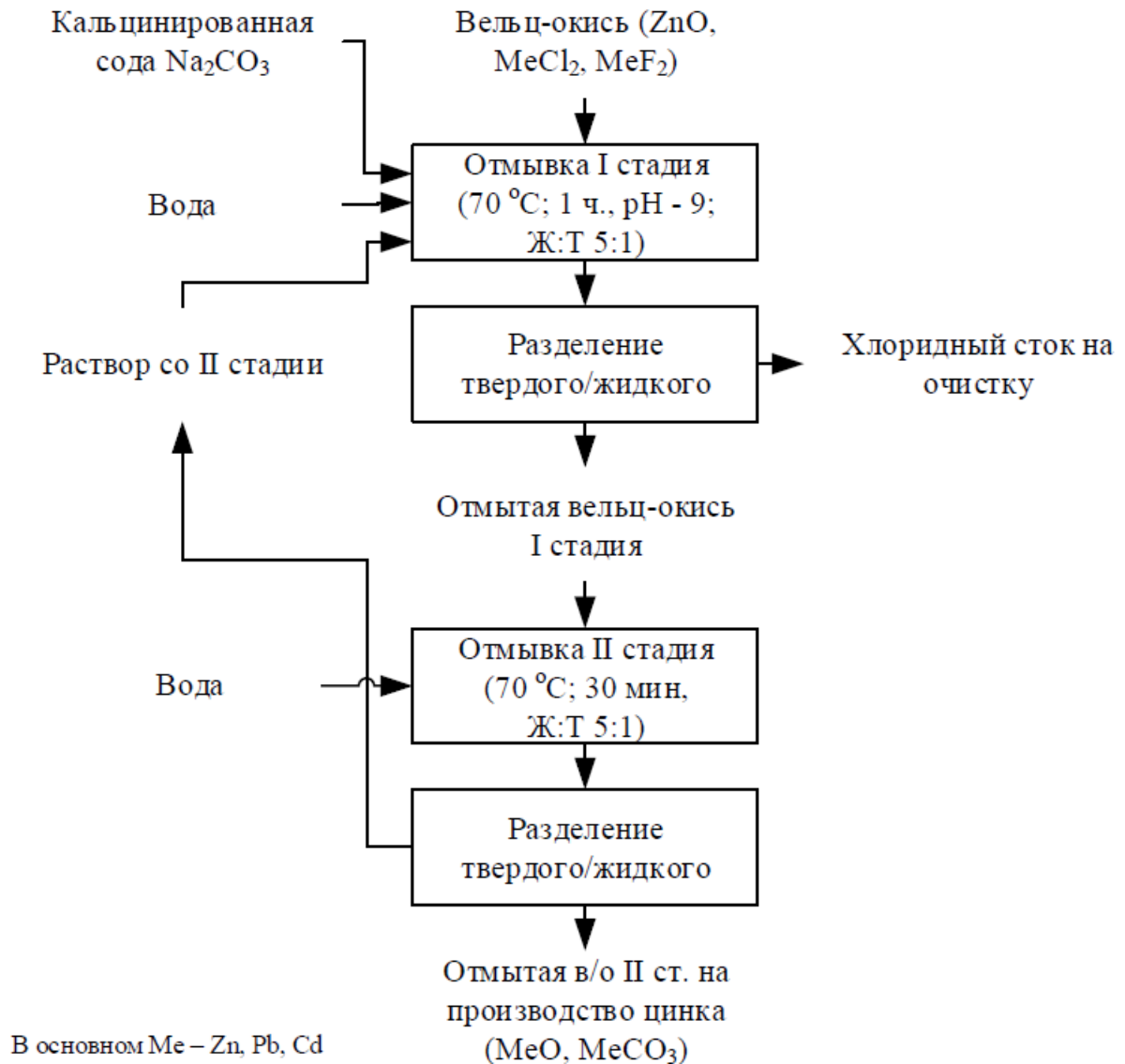


Рисунок 6 – Технологическая схема отмывки вельц-окси пыли ЭДП [55]

В растворах цинкового производства после выщелачивания вельц-окси с большим содержанием фтора увеличивается содержание фторид-иона. Если содержание фтора в вельц-окси около 0,01 мас. %, то, ориентировочно, в сульфатном цинковом растворе увеличится концентрация фторид-иона на 100 мг/дм^3 . Учитывая, что на стадии карбонатной отмывки не удастся обеспечить качество вельц-окси по фторид-иону, то проведены дополнительные исследования вывода фторид-иона из цинковых электролитов. В работе [56] выполнены исследования очистки сульфатного цинкового раствора от фторид-ионов (Рисунок 7). Данный способ заключается в выщелачивании отмытой с помощью соды вельц-окси в растворе серной кислоты при $\text{pH}=2$, температуре

60 °С, Ж:Т = 4:1 в присутствии сульфата алюминия в концентрации 70 г/дм³. Показано, что количество сульфата алюминия относительно количества фтора в исходном растворе определяет эффективность очистки, оптимальное отношение 4 к 1. В полученном растворе снижают кислотность до рН = 4,6 с целью осаждения фторида алюминия. В результате осаждения извлекли более 92 % фтора при потерях цинка менее 2 %. Конечное содержание фтора в растворе составляет менее 20 мг/л, что является вполне допустимым.

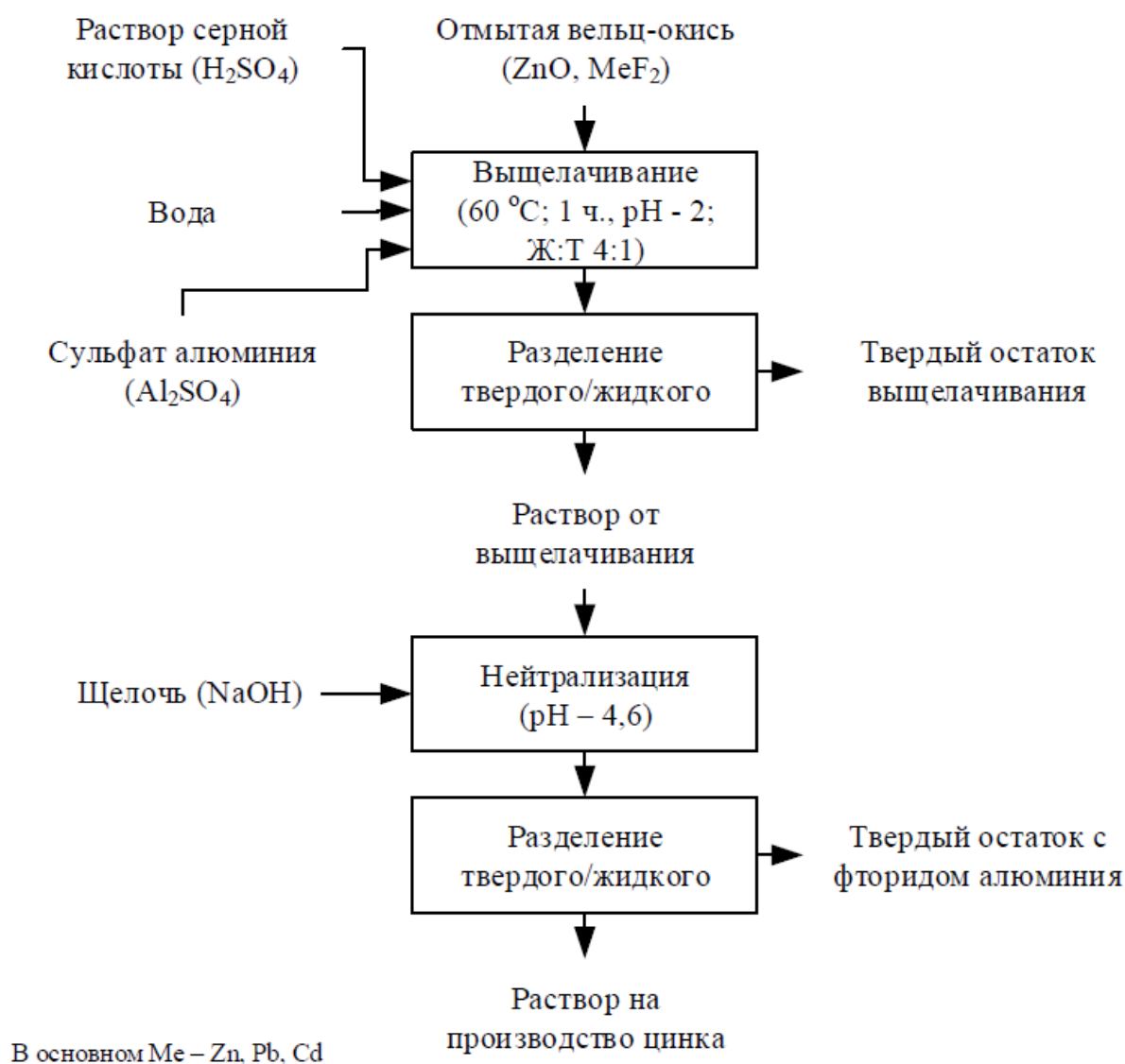


Рисунок 7 – Схема переработки вельц-окиси с извлечением фтора из сульфатного цинкового раствора [56]

Комбинирование метода отмывки от хлора с использованием кальцинированной соды и метода переработки вельц-окиси с осаждением

фторидно-алюминатных комплексов является необходимым для доведения продукции до требований, предъявленных в гидрометаллургическом производстве цинка [57]. Исходную вельц-окись отмывают с применением кальцинированной соды, растворенной в воде (Рисунок 8), при температуре 65–75 °С, $pH = 8-10$.

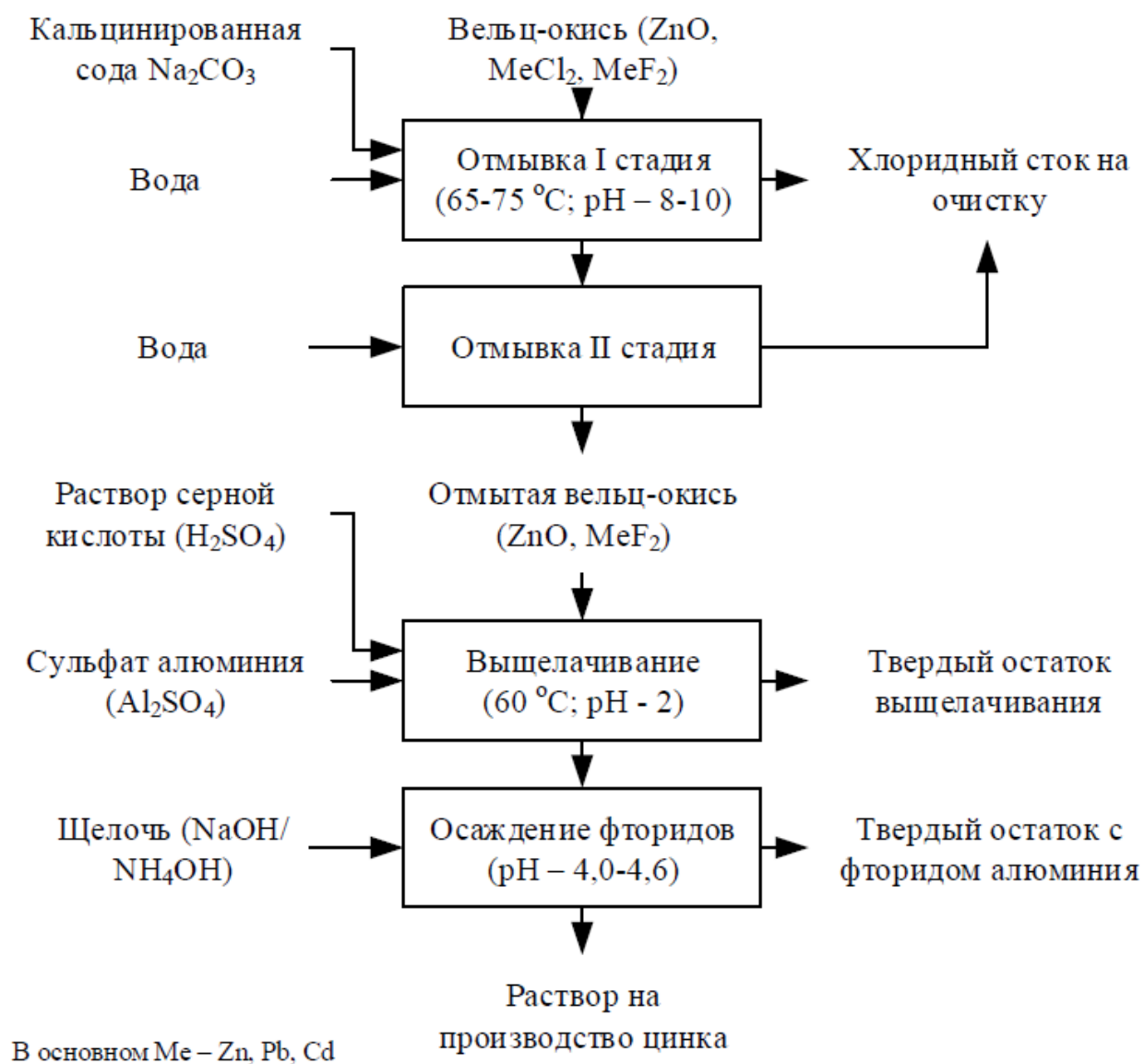


Рисунок 8 – Технологическая схема переработки вельц-окиси, комбинированной с удалением фторид-иона [57]

После очистки с использованием кальцинированной соды вельц-окись выщелачивают в водном растворе серной кислоты при $pH = 2$ и температуре 60 °С, с добавлением сульфата алюминия. Во время выщелачивания большая часть фторидов, находящихся в вельц-окиси, переходит в водный раствор. Для вывода

фторид-иона разработан способ, который заключается в образовании хорошо растворимых алюминиево-фтористых комплексов AlF_n^{3-n} и в последующем их выводе путём нейтрализации гидроксидом натрия по реакциям (3)–(6):



Для вывода фторида алюминия в виде комплексов повысили *pH* раствора до 4,0–4,6 в зависимости от состава раствора, при этом константа растворимости фторида алюминия уменьшилось до более низких значений, чем соответствующие комплексы с Zn^{2+} [58]. После осаждения фторида алюминия и последующих методов очистки цинковых растворов (гидролитическая и цементационная очистки) раствор подвергают электролизу для получения катодного цинка [59].

Проводятся исследования по поиску новых сорбентов для осаждения фторид-ионов из цинковых растворов. Очистка цинковых растворов с применением акагенита позволяет удалить фторид-ион из раствора с начальной концентрацией фторид-иона 111,4 мг/дм³ [60].

Начиная с 2009 года, предприятие Польши ZGH "Bolesław" S.A. начало переработку цинксодержащих оксидных материалов, полученных на дочерней компании BoleslawRecycling, с применением высокотемпературных автоклавов. В вельц-процессе перерабатывают пыль электродуговых печей, которая содержит цинк 15–35 мас. %, железо 20–38 мас. %, свинец 2–6 мас. %, и остаток, полученный в ходе выщелачивания огарка цинкового концентрата [44]. Для переработки добавляют известняк в качестве флюса и восстановитель в виде антрацита или коксовой мелочи в количестве 30–35 % от сухой массы. Переработка осуществляется в шести вельц-печах длиной 40 метров и диаметром 2,6 метра производительностью 80 тонн в сутки. Целевым продуктом переработки пыли электродуговых печей является «сырая» вельц-окись, в которой содержится, мас. %: 57–63 Zn; 4,5–5,8 Pb; 5,5–7,5 Cl; 0,15–0,25 F; 4,8–5,8 K₂O; 1–2,5 Fe; 0,5–2

SiO₂. Полученная вельц-окись направляется на участок автоклавной отмывки вельц-окиси.

Для повышения объемов переработки пыли ЭДП в 2013 г. ZGH "Bolesław" S.A. реализован участок автоклавной отмывки вельц-окиси. Вельц-окись, отмываемая в автоклаве, направляется на процесс нейтрального выщелачивания [43; 44; 61]. Участок автоклавной отмывки вельц-окиси укомплектован двумя автоклавами объёмом 150 м³ каждый, оборудование поставлено с ранее закрытого завода Datteln (Германия).

Специалисты компании ZGH "Boleslaw" [43] дали краткое описание процесса автоклавной отмывки вельц-окиси (Рисунок 9), основные этапы.

Этап 1 – предварительная отмывка вельц-окиси осуществляется непрерывно в реакторе, в который добавляют технологическую воду, вельц-окись и раствор кальцинированной соды. Процесс ведут при атмосферных условиях с целью удаления основной части хлора. Большая часть фтора остается в твердом продукте. По представленным выше исследованиям невозможность отмывки вельц-окиси от фтора при атмосферных условиях также подтверждается при промышленной отмывке вельц-окиси, полученной от пыли электродуговых печей.

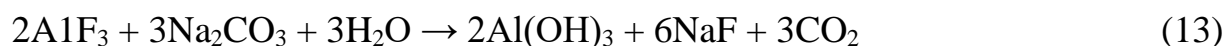
В процессе отмывки протекают следующие химические реакции (7)–(9):



Этап 2 – противоточная промывка. Сгущение отмытой от хлора пульпы вельц-окиси (после предварительной промывки) с целью противоточной промывки. Нижний слив из сгустителя направляется на фильтрацию, а верхний слив, содержащий часть удаленных хлоридов и фторидов, направляется на переработку сточных вод.

Этап 3 – фильтрация отмытой от хлора пульпы вельц-окиси осуществляется на вакуумном барабанном фильтре, где также имеется возможность промывки кека. Для повышения эффективности промывки используется свежая технологическая вода.

Этап 4 – процесс отмывки под давлением осуществляют в горизонтальном автоклаве из четырех секций. Цель процесса заключается в доочистке от фтора и хлора до необходимых требований. При повышенных температурах соединения CaF_2 , MgF_2 и AlF_3 вступают в реакцию с кальцинированной содой. Расход кальцинированной соды составляет 150 кг/т вельц-окиси. Основные реакции, протекающие при автоклавной отмывке (10)–(13):



Этап 5 – фильтрация пульпы автоклавной отмывки осуществляется на горизонтальном вакуумном ленточном фильтре, где кек также дополнительно промывается водой.

Этап 6 – выщелачивание после удаления хлора и фтора проводят водным раствором серной кислоты, который получен в процессе электролиза цинка. В промышленности данный раствор указывается как отработанный электролит.

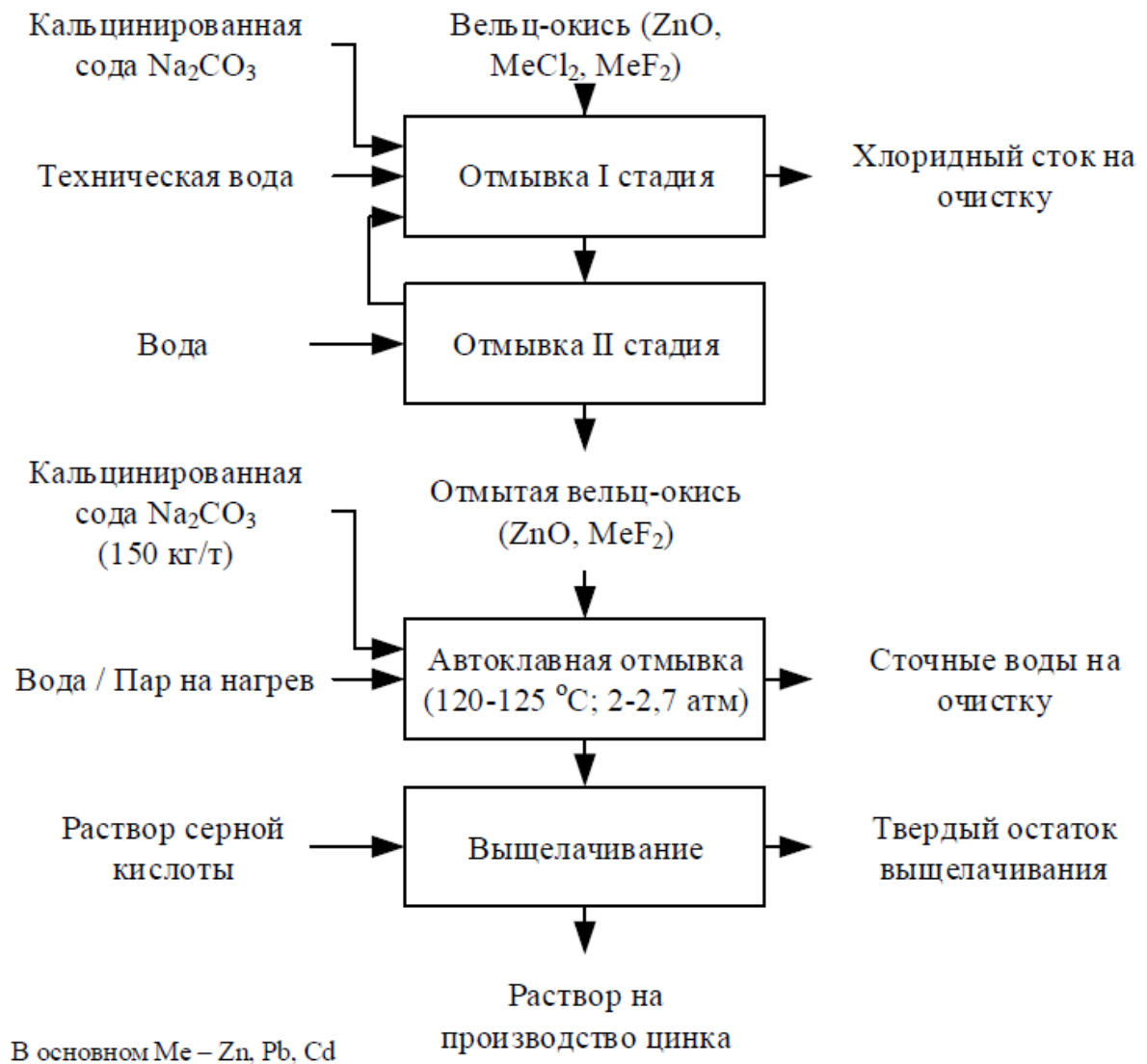


Рисунок 9 - Технологическая схема автоклавной отмывки [44]

При использовании автоклавной отмывки и при увеличении переработки вельц-окиси с 1000 тонн в месяц до 2000–2300 тонн в месяц концентрация фтора в цинковом электролите увеличилась с 7 до 20 мг/дм³. Концентрация фтора в электролите на уровне 20 мг/дм³ является допустимой для гидрометаллургической технологии производства цинка с целью исключения эффекта «трудной сдирки». Опыт эксплуатации автоклавной технологии показал, что содержание фтора при изменении режимов может изменяться в пределах 0,006–0,014 мас. % Специалисты компании ZGH «Boleslaw» регламентируют содержания фтора менее 0,01 мас. % и хлора менее 0,005 мас. %.

Существует метод прямого сернокислотного выщелачивания вельц-оксида (Рисунок 10) с повышенными содержаниями галогенов и последующей жидкостной экстракцией для селективного извлечения катионов цинка. Реэкстракция цинка осуществляется раствором серной кислоты, который в дальнейшем направляется на электролиз цинка [62].

Лидером в разработках экстракционного метода извлечения цинка является Técnicas Reunidas, S.A., Испания [63]. Компанией разработан модифицированный процесс ZincEX (ModificationZincProcess – MZP), который используется для переработки широкого спектра вторичных цинковых материалов [64]. В процессе используется выщелачивание при атмосферном давлении в серной кислоте, и удаление железа и алюминия путем осаждения гидроксидов, а затем осуществляется жидкостная экстракция цинка с использованием Д2ЭГФК (ди-2-этилгексил фосфорная кислота). При этом галогены остаются в первичном водном растворе. Насыщенную органическую фазу промывают водой и насыщенным электролитом для удаления следов совместно экстрагированных и физически захваченных примесей. Очищенная органическая фаза реэкстрагируется отработанным электролитом для получения электролита высокой чистоты без галогенов, пригодного для качественного электролиза цинка.

Модифицированный процесс ZincEX эксплуатируется в настоящий момент на Akita (Dowa) в Японии, на Portovesme (Gleencore) в Италии [62], на ScorpionZinc (Vedanta) в Намибии [65] и на Mooresboro (American Zinc Products) в США [66]. В Намибии осуществляется переработка окисленной руды, на остальных площадках перерабатывают вельц-окись от пыли электродуговых печей.

Преимущества, указанные для MZP][67–69]:

- высокая эффективность очистки от галогенидов и магния;
- получение электролита для получения цинка SHG;
- обеспечение экологически безопасной работы;
- обеспечение экономии энергии в процессе электролиза цинка, так как при использовании более качественного электролита, полученного в процессе экстракции, на электролизной ванне устанавливается пониженное напряжение;

– при том же уровне производства технология требует более низких затрат электроэнергии, так как для получения чистого электролита не нужна цементационная очистка раствора цинковой пылью.

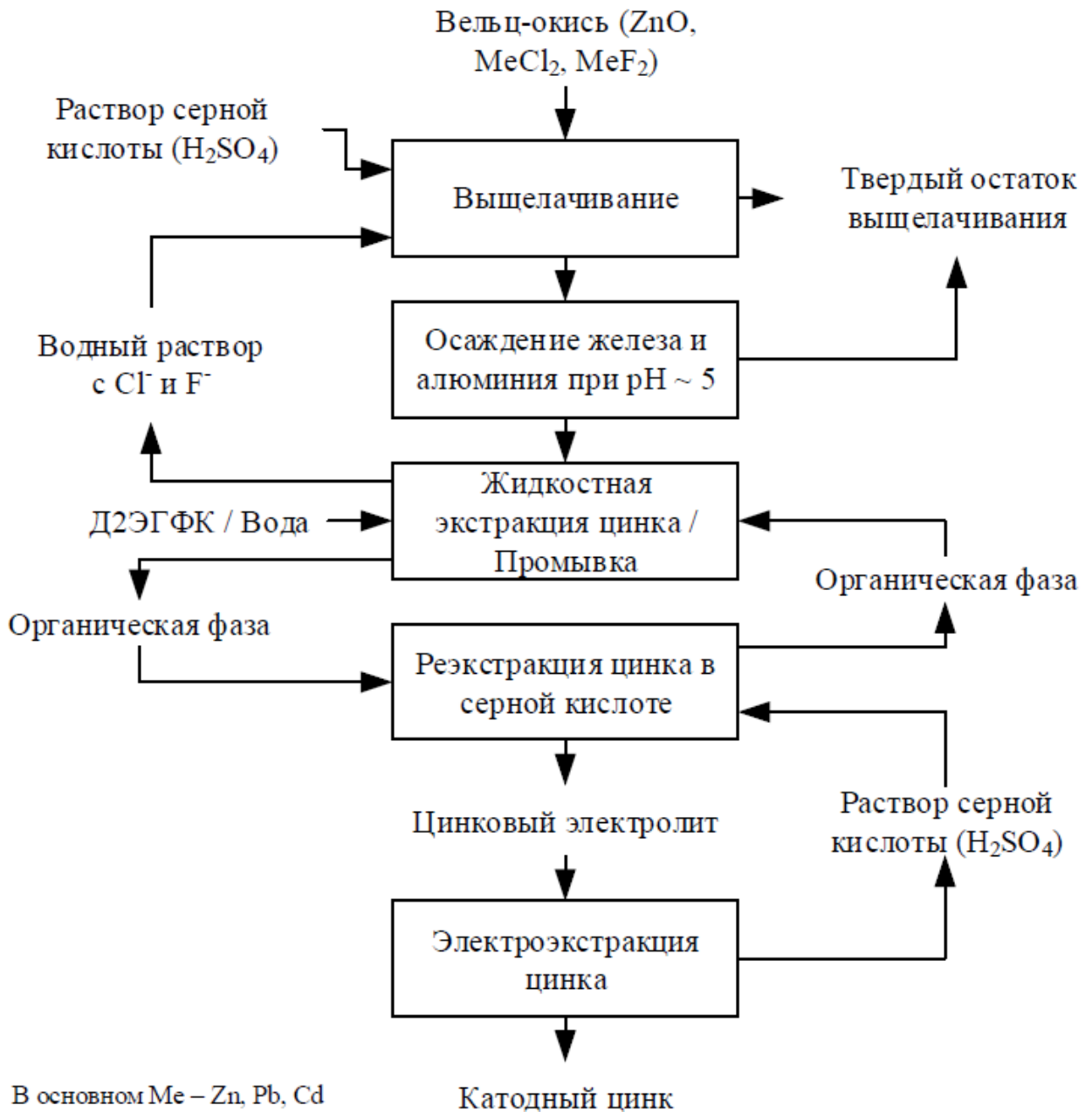


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема экстракции цинка Д2ЭГФК из вельц-окиси пыли ЭДП

1.2 Теория и методы микроволнового нагрева

1.2.1 Теоретические основы микроволнового нагрева

Микроволновое излучение (СВЧ-излучение) – электромагнитное излучение, которое включает в себя дециметровый, сантиметровый и миллиметровый диапазоны радиоволн, частоты микроволнового излучения находятся в диапазоне от 300 МГц до 300 ГГц [70]. Магнетрон является одним из источников микроволнового излучения, который питается высокочастотным трансформатором. Рисунок 11 отображает устройство магнетрона. Цилиндрический катод 1 эмитирует электроны со всей поверхности и создает замкнутый электронный поток, который движется с переменной скоростью в кольцевом зазоре 5 между катодом и замедляющей системой – анодом. Замедляющая система магнетрона представляет собой цепочку объёмных резонаторов 2, размещенных в корпусе анодного блока 3 и связанных с кольцевым зазором через отверстия (щели) 4. Этот зазор является пространством взаимодействия электронов с микроволновым полем, энергия которого выводится через отверстие 6. Резонаторы сегментарно, через один сегмент, соединены между собой кольцевыми проводниками – связками 7 [71].

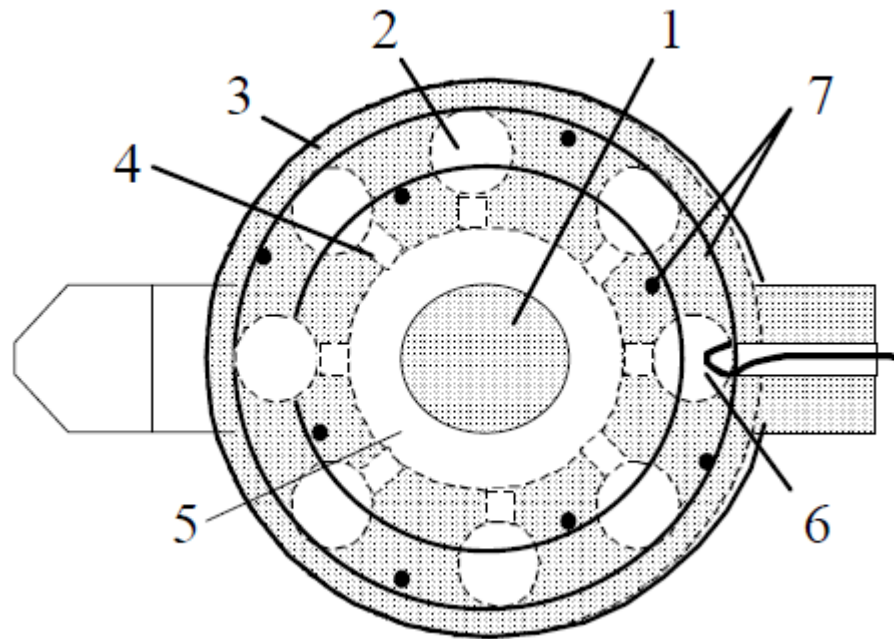


Рисунок 11 – Устройство магнетрона [72]

Для питания магнетрона микроволновой печи традиционно применяется выпрямленное высокое напряжение, получаемое из сетевого при помощи повышающего трансформатора – трансформатора микроволновой печи.

На выходе трансформатора, на его анодной обмотке переменное напряжение величиной около 2200 вольт складывается с напряжением на проходном конденсаторе удвоителя, емкостью 1 мкф, и подается на анод магнетрона уже в форме пульсирующего напряжения частотой 50 Гц, величиной порядка 4000–4500 вольт – этого достаточно для нормальной работы магнетрона, который является мощным электронным прибором.

Разным материалам свойственна разная электрическая проводимость. Металлы проводят электрический ток, полупроводники (кремний, селен, германий) имеют низкую проводимость. В диэлектриках отсутствуют заряды, которые могут перемещаться и создавать ток. Под воздействием на диэлектрик внешнего электрического поля происходит поляризация, которая бывает нескольких типов:

1. Электронная поляризация – возникает при упругом смещении или деформации электронных оболочек атомов или ионов (внешний вид диэлектрика

без внешнего поля рисунок 12а и с ним рисунок 13а);

2. Атомная (ионная) поляризация – обусловлена упругим смещением атомов или ионов (внешний вид диэлектрика без внешнего поля рисунок 12б и с ним рисунок 13б);

3. Дипольная (ориентационная) поляризация – возникает при наличии постоянных диполей, которые получают преимущественную ориентацию (внешний вид диэлектрика без внешнего поля рисунок 12в и с ним рисунок 13в);

4. Поверхностная поляризация – локальные области с различными сопротивлениями, которые могут образовать слои объемного заряда (внешний вид диэлектрика без внешнего поля рисунок 12г и с ним рисунок 13г).

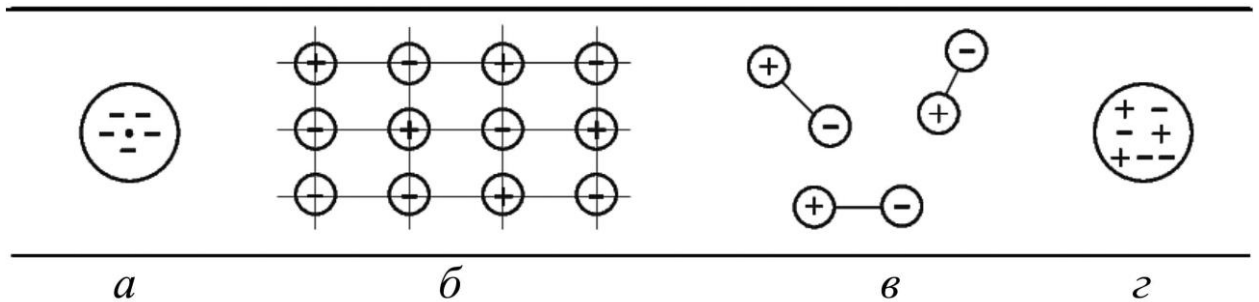


Рисунок 12 – Диэлектрики без внешнего поля [73]

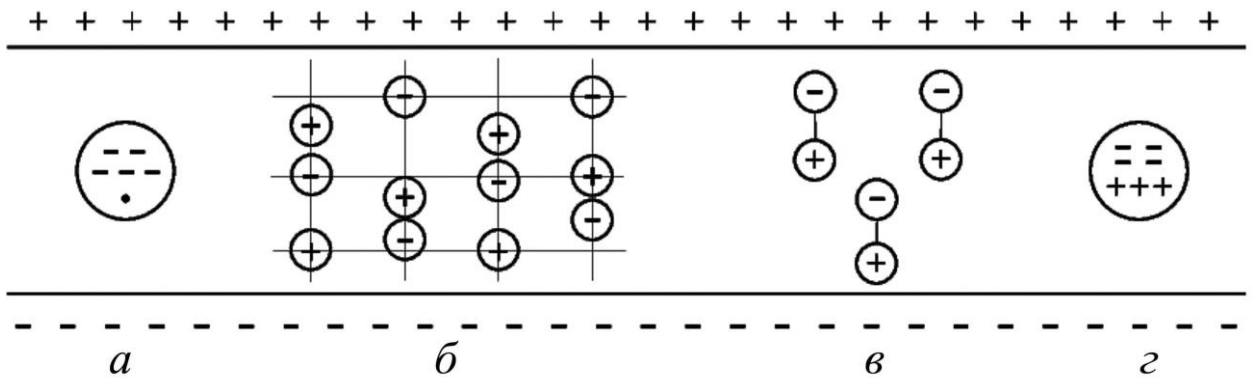


Рисунок 13 – Поляризация диэлектриков [73]

Общая поляризация определяется по сумме вкладов различных видов поляризации, по формуле (14):

$$P = P_o + P_a + P_d + P_i \quad (14)$$

где P_o – электронная поляризация;

P_a – атомная поляризация;

P_d – дипольная поляризация молекул;

P_i – поверхностная поляризация.

При воздействии электромагнитного поля сверхвысокой частоты на твердые материалы до конца не установлено, какая поляризация оказывает ключевую роль в нагреве. Тем не менее, общей мерой поляризационного отклика материала на внешнее электрическое поле является действительная диэлектрическая проницаемость (ε'). При переменном электрическом поле диэлектрический отклик материала следует за изменениями поля с некоторой задержкой. Комплексная диэлектрическая проницаемость (ε) определяет отклик материала на внешнее поле, с учетом мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' , которая изменяется при увеличении отставания диэлектрического отклика [74; 75]. Значения комплексной диэлектрической проницаемости (15) зависят от частоты поля и вычисляются по формуле (15):

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (15)$$

Поляризация связана с переносом заряда внутри материала. Движение зарядов есть электрический ток, который конвертируется в тепловую энергию [76]. Способность материала поляризоваться и нагреваться описывается тангенсом угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) определяется по формуле (16):

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (16)$$

Можно заключить, что диэлектрическая проницаемость – это мера способности материала поглощать микроволновую энергию при прохождении

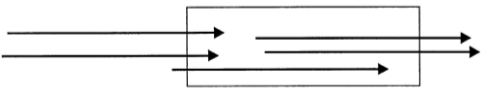
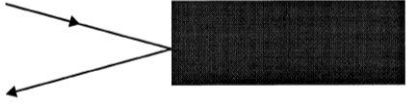
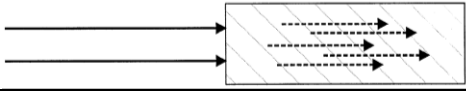
через него электромагнитного излучения. Тангенс угла диэлектрических потерь – это коэффициент, описывающий количество подводимой микроволновой энергии, которая конвертируется в материале в тепловую энергию. Материал с высоким тангенсом угла диэлектрических потерь легко нагревается микроволновой энергией. Значения действительной и мнимой проницаемости и, как следствие, тангенс угла диэлектрических потерь материалов значительно зависит от факторов:

- частота электромагнитного поля;
- температура материала.

Частота электромагнитного поля оказывает влияние на длительность релаксации, что влияет на указанные величины. Изменение температуры материала приводит к изменению внутренней структуры образца, включая кристаллическую, что может оказывать влияние на уровень поляризации [77; 78].

В основном, материалы по типу взаимодействия с электромагнитным полем сверхвысокой частоты разделяются на несколько типов (Таблица 4).

Таблица 4 – Типы взаимодействия материалов с полем СВЧ [78; 79]

Внешний вид поля	Тип материала	Характеристики
	Прозрачный	Слабопоглощающий материал, не нагревается
	Непрозрачный	Не нагревается, отражает СВЧ
	Поглощающий	Нагревается, восприимчив к СВЧ.

К отражающим чаще всего относят металлы. Диэлектрические потери в слабопоглощающих материалах обусловлены слабыми смещениями связанных носителей заряда в таких процессах, как колебания решетки и переориентация диполей. Материалы, которые менее восприимчивы к СВЧ: чистые оксиды (Al_2O_3 , BeO , ZnO , SiO_2), также нитриды (AlN , Si_3N_4).

Напротив, обратный процесс с сильными колебаниями решетки и

переориентацией диполей встречается у карбида кремния, угольных материалов и воды. Но даже для слабопоглощающих материалов возможно обеспечить поглощение за счет концентрированного электромагнитного излучения и/или повышения температуры до уровня 0,4–0,5 от температуры плавления материала [75; 80].

Диэлектрические проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь описывают природу материала, а взаимодействие материалов с электромагнитным полем сверхвысокой частоты можно описать двумя параметрами: удельной поглощенной мощностью P , Вт/м³, и глубиной проникновения микроволн D , м. Они определяют равномерность нагрева материала. Величина P рассчитывается по уравнению (17).

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2 \quad (17)$$

где, σ – электропроводность материала, Ом⁻¹ м⁻¹;

E – напряженность электрического поля, В/м;

f – частота электромагнитного излучения, Гц;

ε' – действительная диэлектрическая проницаемость;

ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м;

$\tan \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Поглощенная микроволновая энергия в материале преобразуется в тепло и приводит к повышению температуры материала [75; 81]. Скорость изменения температуры может быть рассчитана по формуле (18):

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2}{\rho C_p} \quad (18)$$

где T – температура, К;

t – время, с;

ρ – плотность материала, кг/м³;

C_p – теплоемкость, Дж/(кг·К).

Глубина проникновения D определяет расстояние от поверхности материала, при котором падающая мощность снижается наполовину. Глубина проникновения характеризует равномерность нагрева материала. Глубину (глубину скин-слоя) проникновения можно рассчитать по формуле (19):

$$D = \frac{3\lambda_0}{8,686\pi \tan \delta \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}\right)^{1/2}} = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\varepsilon'} (\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1)^{1/2}} \quad (19)$$

где c – скорость света в вакууме, м/с;

λ_0 – длина падающей волны.

Физический смысл глубины скин-слоя заключается в том, что она показывает, на какой глубине амплитуда волны уменьшится в $e = 2,72$ раз.

Как видно из формулы (19), чем больше значения тангенса угла потерь и действительной диэлектрической проницаемости, тем меньше глубина проникновения для определенной длины волны. Низкие значения частоты электромагнитной волны и диэлектрической проницаемости материала будут приводить к объемному разогреву материала, а при увеличении значений этих параметров будет наблюдаться обратная зависимость.

Проникновение микроволн в объем материала зависит от магнитной и диэлектрической проницаемости, частоты излучения, объема, температуры, мощности и размера частиц.

При поглощении энергии электромагнитного поля СВЧ во всем объеме изделия отсутствует механизм передачи тепла за счет теплопроводности, как в случае нагрева конвективным потоком тепла или теплопроводностью. Схематическое изображение двух методов нагрева представлено на рисунке 14.

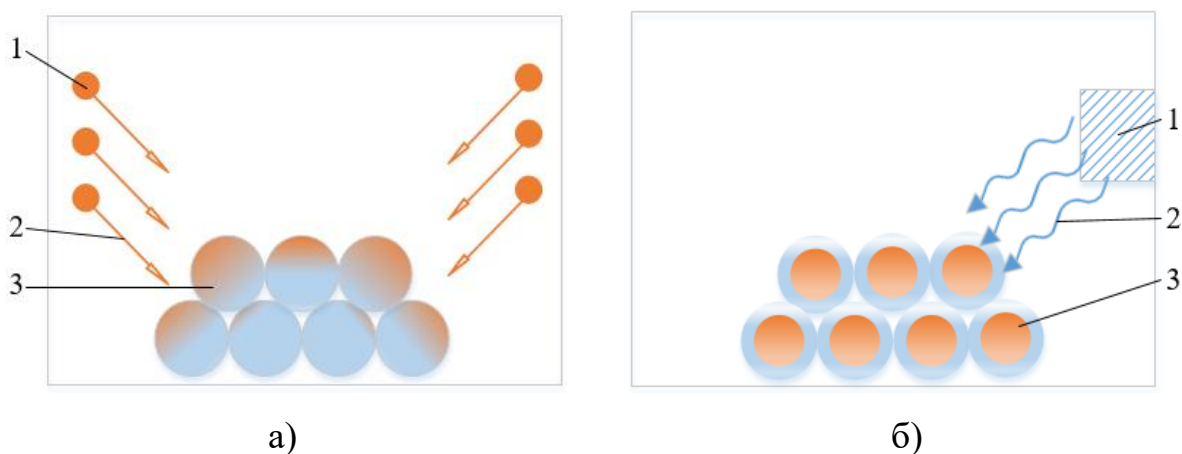


Рисунок 14 – Механизм нагрева образцов: а) – конвективный нагрев, где 1 – источник тепла (нагреватель); 2 – конвективный поток; 3 – образец; б) – нагрев от электромагнитного поля СВЧ, где 1 – источник испускания электромагнитной волны; 2 – электромагнитная волна; 3 – образец нагретый электромагнитным полем СВЧ

При нагреве внешней поверхности материала излучением и конвекцией от потока газа прогрев центральной части материала осуществляется от поверхности до центра образца, в основном за счет теплопроводности. Нагрев в поле СВЧ исключает градиенты за счет воздействия на материал во всем его объеме. Мощность электромагнитного излучения СВЧ может практически полностью использоваться на нагрев только обрабатываемого материала, без нагрева массивных конструкций традиционных печей. Таким образом, механизм нагрева в электромагнитном поле СВЧ приводит к высокой скорости нагрева. Скорость нагрева является наиболее важным фактором во многих технологических процессах. Высокие скорости нагрева приводят к существенной экономии ресурсов, включая энергетические [82; 83].

Микроволновый нагрев уникален и предполагает ряд преимуществ по сравнению с обычным нагревом, например:

- бесконтактный нагрев;
- нагрев за счет преобразования электромагнитной энергии в тепловую без стадий теплообмена и теплопередачи;
- быстрый нагрев;
- селективный нагрев материала;
- быстрый пуск и остановка;

- нагрев начинается в объеме материала;
- более высокий уровень безопасности и автоматизации;
- электромагнитная волна может транспортироваться от источника к образцу через полую немагнитную металлическую трубку (волновод);
- отсутствие прямых выбросов продуктов сгорания топлива CO_2 .

1.2.2 Изучение методов микроволнового нагрева

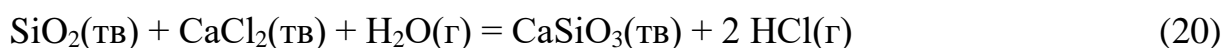
Практика применения нагрева электромагнитным полем сверхвысокой частоты широко изучена в пищевой промышленности, агропромышленности и нефтехимии [84–88]. Применение микроволнового нагрева в металлургической промышленности в широких масштабах не наблюдается, вероятнее всего, по причине устоявшихся технологических процессов [89–94]. Тем не менее, в последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к применению электромагнитного поля сверхвысокой частоты в металлургических процессах [95–103].

Проведены исследования по воздействию ЭМП СВЧ в методе извлечения никеля из латеритных руд в процессе сегрегации. Этот процесс представляет собой сложный парофазный процесс, в котором хлорид кальция обычно добавляют в качестве хлорирующего агента, а углерод добавляют в качестве восстановителя. Практически во всех исследованиях сегрегации никеля, выполненных до настоящего времени, основным источником тепла была электрическая энергия в нагревателях электрического сопротивления. В исследованиях авторов [104] микроволновый нагрев, который является относительно новым источником энергии в добывающей металлургии, был применен к процессу сегрегации для переработки никельсодержащих силикатных латеритных руд.

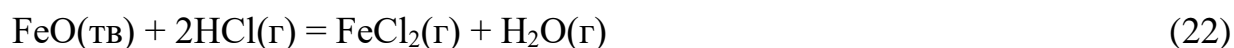
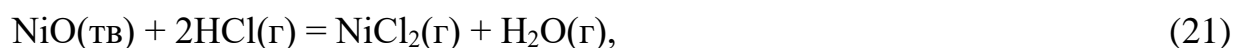
Процесс сегрегации идет следующим образом: руда нагревается с хлорирующим веществом и восстановителем в виде углеродистого материала. Металлические оксиды взаимодействовали с хлорирующим веществом и

образовывали газовую фазу, состоящую из испарившихся хлоридов металлов, которые впоследствии восстанавливались на углеродистой поверхности. Таким образом, металл, полученный на восстановителе, легче выделялся по сравнению с выделением его из руды. В связи с тем, что никель отделялся быстрее, чем железо, имелась возможность получать ферроникель высокого качества.

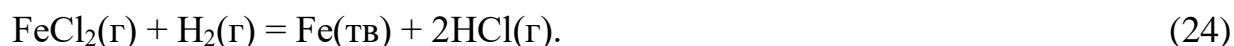
Образование хлорирующего агента осуществляется по реакции (20):



Формирование и испарение хлоридов металлов осуществляется по реакциям (21-22):



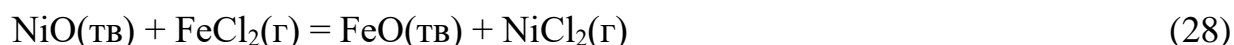
Восстановление хлоридов металлов осуществляется по реакциям (23)–(24):



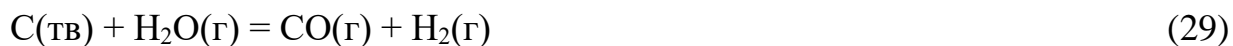
Побочные процессы протекают по следующим реакциям (25)–(26):



Обменные процессы протекают по следующим реакциям (27)–(28):



Образование водорода происходит по следующей реакции (29):



Исследования проводили в микроволновой печи с мощностью и частотой водоохлаждаемого магнетрона 1100 Вт и 2,45 ГГц. Потребляемая мощность печи составляла 3700 Вт. В качестве исходных образцов руды использовался образец следующего состава, мас. %: 31,6 SiO₂; 2,3 Al₂O₃; 0,5 CaO; 16,3 MgO; 19,7 Fe; 0,99 Cr; 2,44 Ni; 0,15 Co.

Микроволновое воздействие обеспечивало быстрый внутренний нагрев до температур процесса 900–1200 °С. Установлено, что характеристики нагрева сильно зависят от физических и химических свойств образца. Морфология частиц ферроникеля после обработки была аналогична той, которая наблюдалась в обычном процессе сегрегации. Однако частицы ферроникеля были распределены неравномерно; это было связано с высоким температурным градиентом в микроволновых образцах. Также установлено, что содержание ферроникеля в процессе микроволновой сегрегации выше, чем в обычном процессе сегрегации. Но при этом максимальное извлечение никеля в процессе микроволновой сегрегации было низким (около 40 %) при мощности 900 Вт и длительности 40 минут; это было связано с неравномерным распределением температуры при микроволновом нагреве. Исключить неравномерный нагрев можно конструкцией печи со специальным волноводом.

Микроволновый нагрев был оценен в процессе агломерации карбонатной марганцевой руды [105]. По мнению авторов, переработка карбонатной руды по традиционным схемам очень энергоемкий процесс. Для интенсификации процесса нагрева в образцы, которые обрабатывались в микроволновой печи, добавляли прокаленную марганцевую руду, состоящую из MnO и Mn₃O₄, ввиду наличия у нее свойств повышенного поглощения микроволн и повышенного преобразования поглощённой микроволновой энергии в тепловую энергию. Для сравнения с традиционным методом параллельно выполняли нагрев в печи сопротивления. Температура печи сопротивления составляла 1200 °С.

В первые 10 минут, по сравнению с микроволновым нагревом, печь сопротивления превосходила по скорости, но в последствии скорость прокаливания в микроволновой печи резко увеличилась. Длительность микроволнового прокаливания составила 27 минут с потерей массы в 33,6 % с получением качественного агломерата (спеченного материала), в печи сопротивления за 38 минут и с потерей массы 31,4 % прочный агломерат не был получен.

Авторы [106] изучили процесс восстановления цинка из пыли электродуговых печей, с применением микроволнового нагрева. Исследования проводили в микроволновой печи с частотой магнетрона 2,45 ГГц и мощностью 1,1 кВт. Камера печи представляла собой кварцевую трубку. Тигель был изготовлен из глинозёма. Опыт проводили в инертной атмосфере без участия кислорода. Для исследований использовали образец пыли составом, мас. %: 1,5 С; 23,50 Fe; 35,76 Zn; 0,47 Cr; 5,93 CaO; 1,07 MgO; 3,99 MnO; 3,13 SiO₂; 3,21 K₂O; 2,15 Pb; 1,96 Cl. Для протекания восстановительных процессов к пыли добавляли восстановитель в виде графита в количестве 15 % от массы пыли, стехиометрическое отношение 1,1. Графит и пыль тщательно перемешивали и прессовали в форме таблеток.

При нагреве образца до 950 °С, при мощности 1,1 кВт и длительности процесса 20 минут было снижено содержание цинка с 35,76 до 2,21 мас. %, что соответствовало извлечению цинка 93,21 %.

В вышеуказанных методах для нагрева образцов использовались углеродсодержащий компонент или прокаленная марганцевая руда, данные реагенты были добавлены как реагенты, которые поглощают микроволновую энергию и выделяют её в виде тепловой.

Эффективность микроволнового нагревания зависит от свойств материалов. При микроволновой обработке температура металлических порошков алюминия может за 6 минут достигать 577 °С, а меди за 7 минут 228 °С. Полупроводники сульфид железа и сульфид свинца за 7 минут нагреваются до 1019 °С и 956 °С, соответственно. Графит за 4 минуты нагревается до 1300 °С. Галогениды – хлорид

калия за 3 минуты нагревается до 31 °С, хлорид натрия за 7 минут до 83 °С. Магнетит за 3 минуты нагревается до 1258 °С.

Во время экспериментов [77] по спеканию диоксида циркония были приведены сравнительные данные между традиционным спеканием и спеканием при помощи микроволновой энергии. При равном времени обработки с помощью микроволновой энергии удалось достичь более высоких результатов, плотность от теоретической при низких температурах была выше примерно на 10 % и достигалась за значительно меньшее время обработки. При одинаковой плотности образцы, спеченные в микроволновом поле, имели кристаллы меньшего размера.

Также микроволновая обработка использовалась для спекания нанокристаллических порошков. В работах, посвященных спеканию нанопорошков гидроксилпатита, было установлено, что за 5 минут обработки образцы достигали плотности 95 % от теоретической, а за 15 минут – 98 %.

В основном, все преимущества микроволнового нагрева заключаются в повышенной скорости нагрева за счёт мгновенного поглощения микроволнового излучения.

Выводы по главе 1 и постановка задачи

Нехватка рудных запасов, увеличение потребления цинка и объема производства до 13,5 млн. тонн цинка в год ведут к увеличению доли перерабатываемого вторичного цинксодержащего и техногенного сырья. Пыли электродуговых печей, шлаки и пыли медеплавильных и свинцовых предприятий являются перспективными источниками металлического цинка. Потенциально, дополнительное вовлечение не перерабатываемого в настоящий момент в мире сырья в виде только пыли ЭДП может позволить, по прогнозным оценкам, дополнительно производить около 737 тыс. тонн цинка в год.

Наиболее эффективным методом переработки указанного сырья является вельц-процесс, с получением целевого продукта вельц-оксида. Вместе с целевым

продуктом поступает значительное количество примесей в виде хлоридов и фторидов. Хлориды и фториды оказывают пагубное воздействие на процесс электролиза цинка, с риском полной остановки производства. Чтобы исключить остановку производства, вовлекаемое в гидрометаллургическую переработку сырье с хлоридами и фторидами предварительно обрабатывают для снижения хлора и фтора до 0,06 мас.% и 0,01 мас.% соответственно. В промышленности широко используются следующие методы: отмывка водным раствором щелочи; пирометаллургическое прокаливание.

Использование метода отмывки ограничивается образованием большого количества стока водных растворов и необходимостью применять несколько стадий, включая использование стадии отмывки в автоклаве при высоких давлениях и температурах. Пирометаллургические методы со сжиганием природного газа приводят к необходимости нагревать всю вельц-окись и массивные конструкции промышленных печей, а также ограничены конвективным методом передачи тепла. Как известно такой метод имеет низкую энергоэффективность и имеет выбросы продуктов сгорания (CO_2).

Анализ технической литературы показал наличие новых перспективных методов нагрева материалов, таких как микроволновой нагрев. Вещества с поглощающим типом поляризуются и нагреваются за счет воздействия электромагнитного поля сверхвысокой частоты в диапазоне частот около 2450 МГц. Учитывая, что вельц-окись является продуктом, состоящим из множества веществ, нагрев отдельных компонентов может проходить селективно. Удаление примесей в ходе микроволнового нагрева осуществляется из-за разности температур испарения хлоридов и фторидов (примеси) и оксидов (целевого продукта).

Цель работы: Исследование процессов нагрева и прокаливания цинксодержащих материалов для удаления хлоридов методом воздействия электромагнитным излучением сверхвысокой частоты (ЭМИ СВЧ).

Для достижения поставленной цели предполагается решить следующие задачи:

1. Проанализировать современное состояние вопроса о методах удаления галогенидов из цинксодержащих материалов.
2. Разработать и собрать лабораторную установку для прокаливания цинксодержащих материалов электромагнитным излучением СВЧ с отводом газообразных продуктов.
3. Исследовать химический и минеральный составы вельц-окиси, полученной путем вельцевания цинксодержащего сырья.
4. Определить электродинамические параметры цинксодержащих материалов в диапазоне рабочих частот электромагнитного излучения экспериментальной установки.
5. Исследовать процессы нагрева и кинетические характеристики нагрева цинксодержащих материалов под действием электромагнитного излучения СВЧ при изменении технологических параметров.
6. Оценить влияние технологических параметров процесса прокаливания электромагнитным излучением СВЧ на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих продуктов.
7. Разработать технические рекомендации применения процесса прокаливания цинксодержащих материалов электромагнитным излучением СВЧ для удаления галогенидов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Опытнo-лабораторная установка

Для проведения исследований по микроволновому нагреву разработана принципиальная схема установки с нагревом материалов под действием ЭМИ СВЧ [107]. Выполнена сборка и наладка опытнo-лабораторной установки. Опытнo-лабораторная установка представляет собой следующие основные единицы оборудования, комплектующие и материалы:

- микроволновая печь;
- модуль автоматического управления на базе персонального компьютера, микроконтроллера Arduino и термопары типа хромель-алюмель;
- тигель для образцов на основе слабопоглощающего корунда;
- огнеупорный материал из каолиновой ваты;
- газоотводная система;
- емкость для улавливания пыли и очистки газов путём сорбции в водном растворе;
- санитарный скруббер на водной основе;
- эксгаустер для отвода отходящего газа из камеры нагрева;
- система дополнительного охлаждения.

Характеристики установки:

- потребляемая мощность 1400 Вт;
- рабочая частота 2450 МГц;
- объем камеры 28 л;

Аппаратурная схема разработанной опытнo-лабораторной установки представлена на рисунке 15.

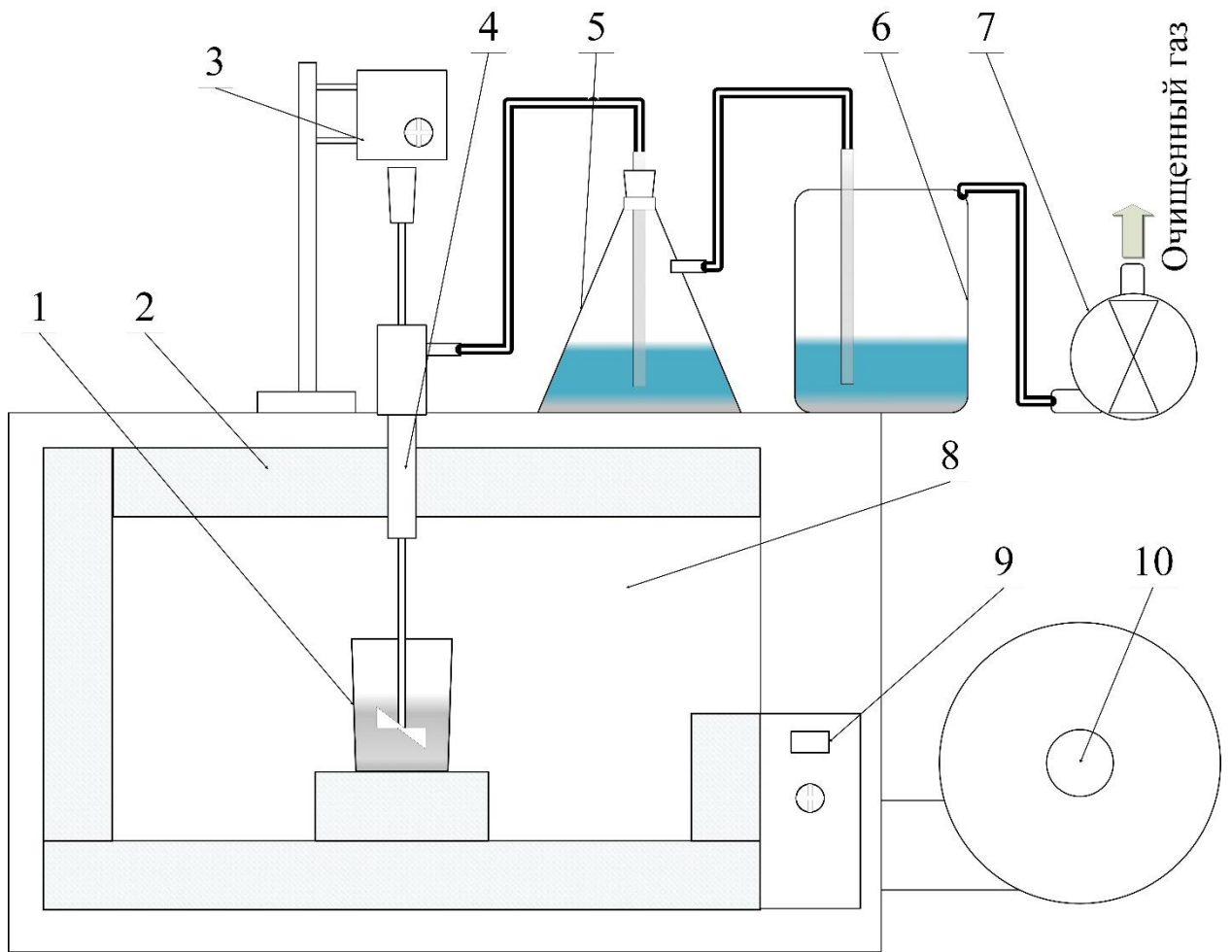


Рисунок 15 – Аппаратурная схема опытно-лабораторной установки

Для управления печью к контроллеру (9) опытно-лабораторной установки подключили модуль автоматического управления на базе логической схемы (Рисунок 16), который включает:

- ПК под управлением операционной системы Linux;
- плату с микроконтроллером Arduino и соответствующей обвязкой (усилитель сигнала термопары, датчик температуры холодного спая, LCD-дисплей для отображения параметров), являющуюся PID-регулятором;
- силовой элемент (тиристорный регулятор с обвязкой, оптически отвязанный от малосигнальной схемы), установленный в разрыв силового высоковольтного трансформатора, получающий сигналы управления от Arduino [108].

Описание процесса: на персональном компьютере задавали необходимую температуру образца, длительность прокаливания и скорость нагрева; на

микроконтроллер с ПК поступало задание с указанными исходными параметрами. Микроволновый нагрев образца осуществлялся в тигле (1), для сохранения тепла использовали теплоизоляционный материал (2), состоящий из каолиновой ваты; образующийся газ отводили за счёт создания тяги эксгаустером (7) по газоотводному тракту (4); предварительное улавливание пыли и очистка газов осуществляли в скруббере на водной основе (5), санитарное улавливание осуществляли во втором скруббере (6), для интенсификации процесса можно применять перемешивание с помощью мешалки и системы перемешивания (3). В исследованиях на месте мешалки устанавливали термопару типа хромель-алюмель. Для сохранения магнетрона в работоспособном состоянии использовали дополнительное воздушное охлаждение (10).

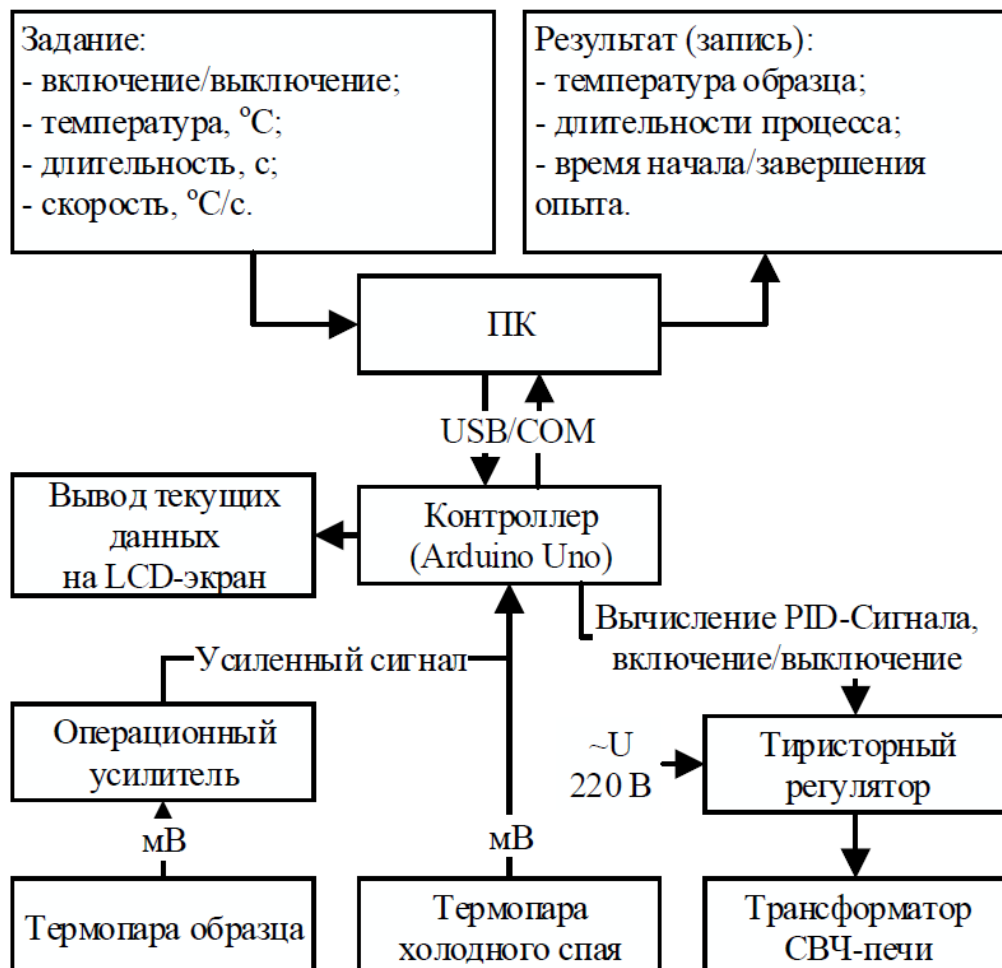


Рисунок 16 – Логическая схема управления опытно-лабораторной установкой

2.2 Характеристика опытных образцов

В качестве исследуемого образца представлен промышленный продукт – вельц-окись, полученная на предприятии производства цинка. Вельц-окись произведена путём вельцевания цинкового кека – промежуточного продукта, оставшегося после выщелачивания цинкового огарка, и вторичного цинкового сырья: пыли медеплавильных предприятий, шлаков и цинковой изгари.

2.2.1 Химический состав

Химический состав вельц-окиси определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионной приставки EDS Oxford INCAХ-max 80, установленной на электронном сканирующем микроскопе Jeol JSM-7001F.

Результаты анализа химического состава исходного материала представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав исходного материала

Наименование элемента	Zn	Pb	Cl	F	Fe	In	Cd	Cu	As
Содержание, мас.%	58,29	11,76	0,97	0,021	3,15	0,030	0,83	0,69	0,31
Наименование элемента	S	C	Si	Na	Al	K	Ca	Mn	O
Содержание, мас.%	2,84	0,63	0,57	0,18	0,94	0,31	0,21	0,14	18,13

Образец представляет собой материал, состоящий, преимущественно, из цинка и свинца. В образце имеются примеси хлора и фтора, представленные преимущественно в виде солей – хлоридов и фторидов металлов. Сера может быть представлена в виде сульфидов и сульфатов металлов.

2.2.2 Минеральный состав

Исследование минерального состава проведено методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV на излучении $\text{CuK}\alpha$. Рентгенограмма вельц-окиси представлена на рисунке 17.

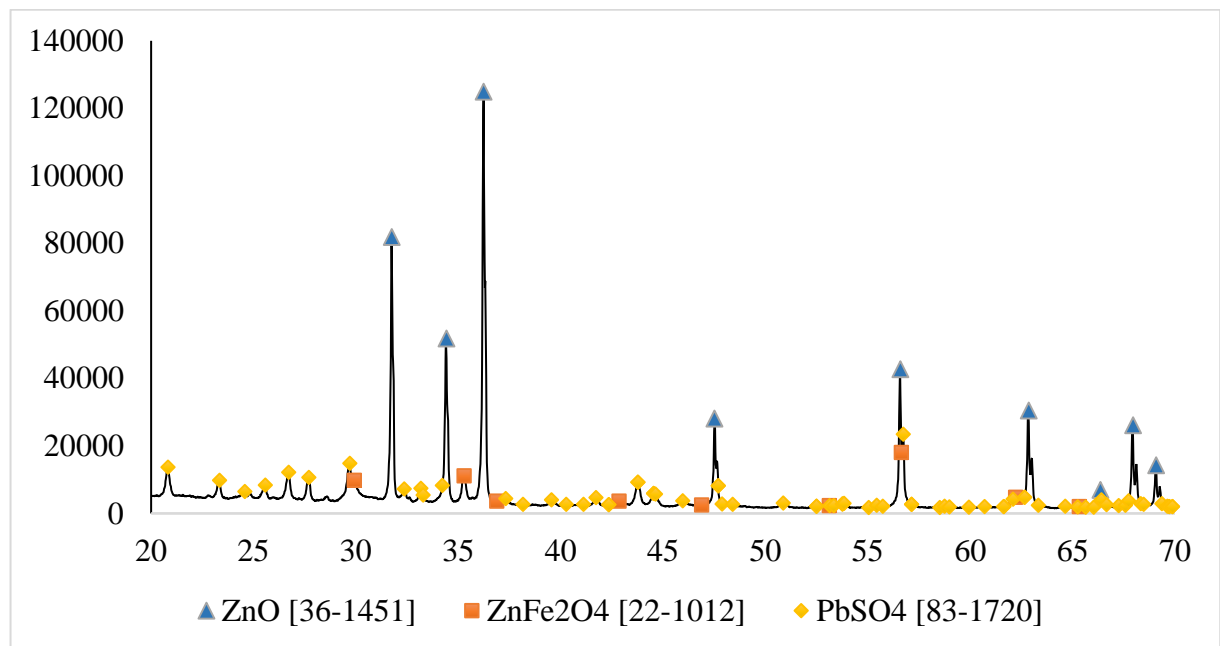


Рисунок 17 – Рентгенограмма образца вельц-окиси

Рентгенофазовый анализ образца вельц-окиси позволяет выделить три основные (доминирующие) минеральные фазы: цинкит ZnO , англезит PbSO_4 и франклинит ZnFe_2O_4 [49].

Результаты расчёта минерального состава, полученного с использованием метода Ритвильда, представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Содержание фаз в образце вельц-окиси

Фаза	Формула	Содержание, мас. %
Цинкит	ZnO	79,2
Англезит	PbSO_4	11,3
Франклинит	ZnFe_2O_4	9,5

Сравнивая результат рентгенофазового анализа и химический состав можно сделать вывод, что образец не описывается исключительно указанными

доминирующими фазами. Из анализа технической литературы определены допустимые в вельц-окиси минералы. В таблице 7 представлены минеральные вещества, которые могут присутствовать в составе вельц-окиси.

Таблица 7 – Минералы вельц-окиси

Автор	Morcali M. H.[38]	Ma A.Y.[109]	Bingjie J.[110]	Прочие
Элементный анализ, мас. %	Zn 66,24; Pb 5,55; Cl 4,99 прочее 23,22	Zn 50,1 Pb 10,63 Fe 3,45 Cl 1,3 F 0,43 прочее 34,09	Zn 30,84 Pb 41,41 As 3,64 Cl 0,397 F 0,298 прочее 23,415	Zn 63,30- 64,05 Pb 8,33-9,86 Fe 1,6-2,32 Cl 0,63-1,01 прочее 22,76-26,14
Минералы	¹ ZnO; ² Zn ₄ Na(OH) ₆ (SO ₄)Clx 6H ₂ O; ³ PbCl ₂ ; ⁴ Pb ₄ O ₂ Cl ₄ ; ⁵ PbO ₂	¹ ZnO; ⁶ PbOHCl; ⁷ K ₂ Pb(SO ₄) ₂ ; Pb(ClO ₃) ₂ ; ⁸ Fe ₂ O ₃ ;	¹ ZnO; ⁹ Zn(OH) ₂ ; ZnF ₂ ; Pb ₂ O ₃ ; PbF ₂ ¹⁰ PbSO ₄ PbClF ¹¹ Pb ₃ O ₄ Pb ₂ SO ₄ F ₂	¹ ZnO; ¹² PbS; ¹⁰ PbSO ₄ ; ³ PbCl ₂ ; ¹³ Fe ₃ O ₄ ; ¹⁴ CuCl

¹цинкит; ²гордаит; ³коттунит; ⁴мендипит; ⁵платтнерит; ⁶лаурионит; ⁷пальмиерит; ⁸гематит; ⁹ашоверит; ¹⁰англезит; ¹¹сурик; ¹²галенит; ¹³магнетит; ¹⁴эрнохальцит

2.2.3 Гранулометрический состав

Для измерения гранулометрических характеристик использовали анализатор размера частиц Microtrac S 3500. Результаты определения гранулометрического состава представлены в таблице 8.

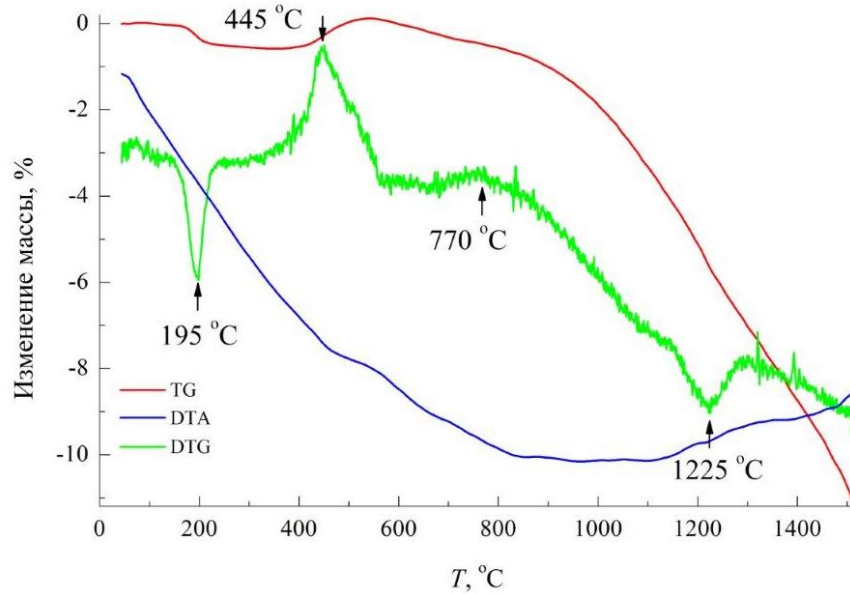
Таблица 8 – Гранулометрический состав

Параметр	Значение параметра для размера частиц, мкм						
	менее 0,15	0,15...0,5	0,5...1,5	1,5...2,5	2,5...4,5	4,5...5,5	5,5...10,0
Доля, мас. %	0,01	10,88	20,50	22,59	29,79	10,33	5,90
Суммой, мас. %	0,01	10,89	31,38	53,97	83,76	94,10	100,00

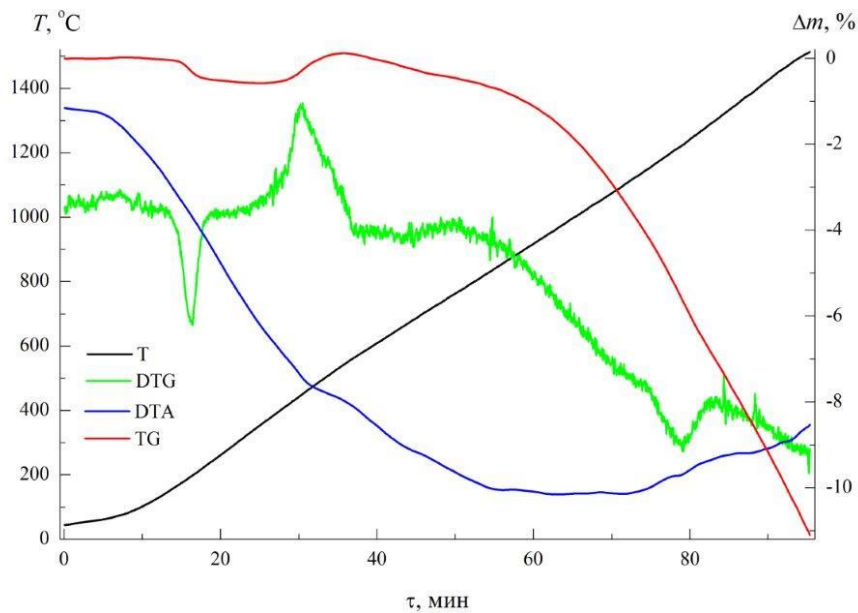
Медианный размер частиц составил 2,5 мкм. Образец представлен очень мелкими частицами порошка. Наличие очень мелких частиц позволяет заключить о возможности пропустить ЭМИ СВЧ на всю глубину исследуемого материала.

2.2.4 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ выполнен на дериватографе Q-1500D, температура нагрева до 1500 °С, атмосфера – воздух. Дериватограмма нагрева образца вельц-оксида в зависимости от температуры и времени нагрева представлены на рисунках 18.



а) зависимость от температуры



б) зависимость от времени

Рисунок 18– Дериватограмма нагрева образца вельц-оксида, исходная масса образца 0,9 грамм [49]

При температуре 600 °С начиналась интенсивная потеря массы образца, при том, что температура кипения хлоридов цинка и свинца еще не достигнута. Указанное объясняется разложением гидроксидов ($Zn(OH)_2$; $Pb(OH)_2$) и гидроксохлоридов и оксихлоридов свинца ($PbOHCl$; $Pb_4O_2Cl_4$; $Pb(ClO_3)_2$). При температуре выше 700 °С наблюдалась наибольшая потеря массы образца, что связано с началом удаления хлоридов свинца и цинка. Общая потеря массы составила 11 мас. % при нагреве до 1500 °С.

2.2.5 Рациональный состав вельц-окиси

Учитывая, что результат рентгенофазового анализа не позволил количественно определить состав всех минералов в вельц-окиси выполнен расчёт рационального состава, результат представлен в таблице 9. Минеральный состав вельц-окиси определён на основе химического анализа и информации из технической литературы [111].

Таблица 9 – Рациональный состав вельц-окиси

Минерал	Элемент, мас.%												Сумма	
	Zn	Pb	Cd	Cl	F	Fe	Si	O	S	In	K+Na	Прочее		
ZnO	51,76							12,66						64,41
Zn ₂ SiO ₄	0,69						0,09	0,34						1,12
ZnCl ₂	0,42			0,46										0,88
ZnF ₂	0,02				0,01									0,04
ZnSO ₄	0,23							0,23	0,11					0,57
ZnS	3,34								1,64					4,99
ZnFe ₂ O ₄	1,81					3,10		1,78						6,69
PbO		3,59						0,28						3,87
Pb ₂ SiO ₄		1,28					0,09	0,20						1,57
PbCl ₂		0,15		0,05										0,20
PbF ₂		0,04			0,007									0,05
PbSO ₄		6,70						2,07	1,04					9,80
PbS		0,32							0,05					0,37
CdO			0,75					0,11						0,85
CdCl ₂			0,08	0,05										0,14
SiO ₂							0,40	0,45						0,85
Fe ₂ O ₃						0,05		0,02						0,07
In ₂ O ₃								0,002		0,009				0,01
InCl ₃				0,01						0,02				0,03
NaCl				0,12							0,08			0,20
KCl				0,28							0,31			0,59
Прочее									0,00			2,71		2,71
Сумма	58,29	12,08	0,83	0,97	0,02	3,15	0,57	18,13	2,84	0,03	0,39	2,71		100,00

В вельц-оксида цинк представлен преимущественно в форме оксида цинка, имеются незначительные следы феррита цинка и сульфида цинка. Свинец преимущественно представлен сульфатом свинца, в меньшем количестве представлен в форме оксида свинца и силиката свинца.

При нагревании (прокалке) вельц-оксида до 1100 °С происходит разделение материала. Разделение материала определяется разностью температур кипения веществ. Низкокипящие вещества, такие как хлориды, фториды и некоторые сульфиды переходят в газовую фазу, и при отводе газа могут быть отделены от неиспаряющихся веществ. Неиспаряющиеся вещества – это оксиды и силикаты. Основная задача прокаливания заключается в получении вельц-оксида, соответствующего требованиям гидрометаллургического производства цинка по содержанию хлоридов (содержание хлора – не более 0,06 мас. %) и фторидов (содержание фтора – не более 0,01 мас. %). Вельц-окись обычно загружают на прокалку во влажном состоянии, влажность составляет 8–10 мас. %.

Продуктами прокаливания являются возгоны (вторичные возгоны) и прокаленная вельц-окись [48]. Вельц-окись после прокаливания представляет собой, в основном, оксиды цинка, оксиды цинка-свинца, ферриты цинка и силикаты цинка и свинца. Основными веществами во вторичных возгонах являются оксид цинка, хлорид цинка, хлорид свинца, сульфат свинца, оксиды и хлориды кадмия.

2.2.6 Диэлектрические свойства цинксодержащих материалов

Для определения оптимальных параметров технологии микроволнового нагрева необходимо определить электродинамические параметры исследуемых материалов таких как диэлектрическая и магнитная проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

За счёт того, что исследуемые образцы в виде порошка, то при заполнении пространства между внешним и внутренним проводником отрезка коаксиальной

линии уменьшается вероятность появления пустот, которые могут повлиять на измеренные параметры. Исследуемый материал в коаксиальной линии с двух сторон зажимался полистироловыми кольцами (пенопласт) шириной 2 мм.

Исследование диэлектрической проницаемости осуществлялось на однопортовом векторном рефлектометре СВАН 180-02 (Рисунок 19). Диапазон измерения частот ЭМП составил от 2 ГГц до 3 ГГц. Поскольку диэлектрическая и магнитная проницаемость пенопласта в исследуемом диапазоне частот имеют значения $\epsilon \sim 1,1$ и $\mu \sim 1$, то их влиянием при дальнейших расчётах можно пренебречь.

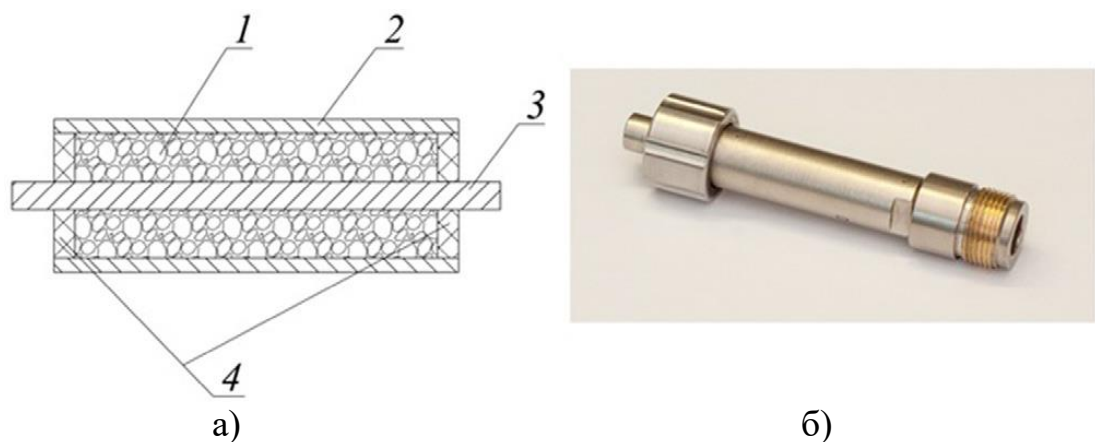


Рисунок 19 – а) эскиз коаксиальной линии; 1 - исследуемый образец материала; 2 - внешний проводник; 3 - внутренний проводник; 4 - пенопластовые кольца; б) отрезок коаксиальной линии

При измерениях использовалась коаксиальная линия передачи длиной 75 мм. Исследуемый образец располагался по всей длине коаксиальной линии.

На основе выполненных измерений получим частотные зависимости электродинамических параметров образцов материала: диэлектрическую и магнитной проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь.

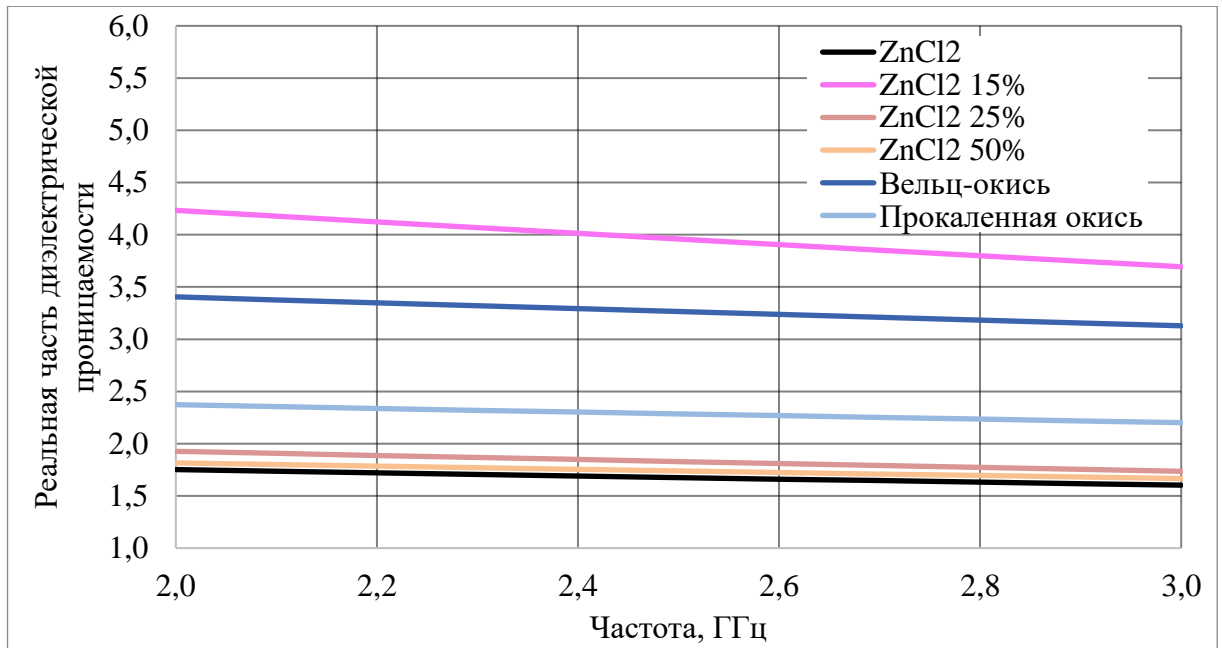


Рисунок 20 – Частотная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости

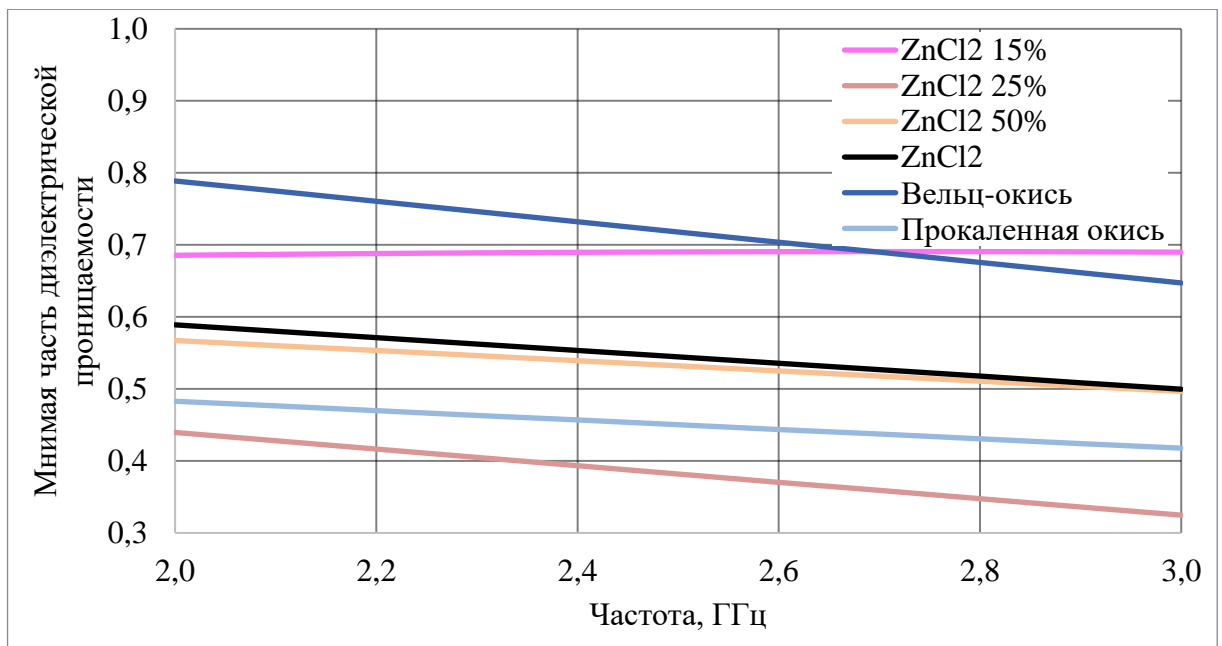


Рисунок 21 – Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости

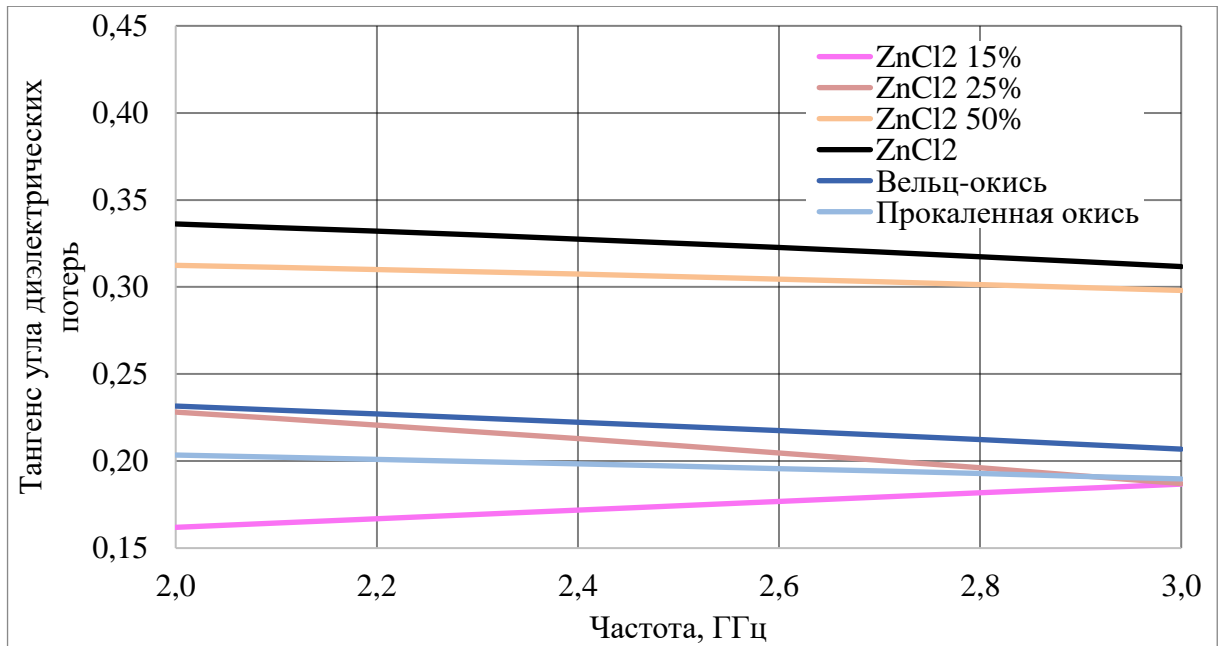


Рисунок 22 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь

Результаты замеров диэлектрической проницаемости образцов разного состава при частоте ЭМП 2,4 ГГц представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты замеров диэлектрической проницаемости

Наименование образца	Вид проницаемости		Тангенс угла диэлектрических потерь
	Тип диэлектрической		
	Реальная	Мнимая	
15% ZnCl ₂ – ZnO	4,01	0,69	0,17
25% ZnCl ₂ - ZnO	1,85	0,39	0,21
50% ZnCl ₂ - ZnO	1,75	0,54	0,31
100% ZnCl ₂	1,69	0,55	0,33
Сырая вельц-окись	3,29	0,73	0,22
Прокалённая окись	2,30	0,46	0,20

Установлено, что самая высокая диэлектрическая проницаемость характерна для хлорида цинка. В смесях, с уменьшением доли хлорида цинка, диэлектрическая проницаемость уменьшается [112].

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследования микроволнового нагрева цинксодержащих материалов

3.1.1 Изучение селективного нагрева хлорида цинка в модельной смеси под действием электромагнитного излучения

Вельц-окись состоит из различных веществ, которые обладают различными физическими свойствами, включая диэлектрические. В вельц-окиси встречаются преимущественно оксиды цинка и свинца, хлорид цинка; они обычно находятся на уровне 1–2 мас.%. В первом приближении известно, что хлориды поглощают больше электромагнитной энергии, чем оксиды цинка. Селективный нагрев исключительно хлорида цинка представляется целесообразным, с точки зрения расхода энергетических затрат.

Настоящий эксперимент выполнен с целью оценки возможности селективного нагрева хлорида цинка в цинксодержащем продукте в электромагнитном поле сверхвысокой частоты [112].

3.1.1.1 Материалы и оборудование

Для исследований готовили модельную цинксодержащую смесь, состоящую из оксида цинка ZnO качества ЧДА по ГОСТ 10262 и хлорида цинка $ZnCl_2$ качества ЧДА по ГОСТ 4529. Долю хлорида в смеси задавали на основании плана эксперимента и изменяли от 0 до 100 мас. %.

Исследования проводили на микроволновой установке, описанной в главе 2. Образцы загружали в корундовый тигель, геометрические размеры конусообразного тигля: диаметр верха и низа 20 и 10 мм, соответственно, высота 15 мм. Тигель размещали на площадку перевернутого тигля из корундового материала (Рисунок 23).

Химический состав образцов после микроволнового прокаливания в электромагнитном поле определяли с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument.

3.1.1.2 Методика эксперимента

Подготовка образца осуществлялась путём смешивания определенного количества порошков оксида цинка и хлорида цинка. Гомогенность достигали путем истирания в алундовой ступке. Количество материала определялось планом эксперимента. После истирания образец помещали в тигель. Фиксировали массу тигля и образца.

Тигель с образцом загружали в микроволновую лабораторную печь, схема расположения образца представлена на рисунке 23. Печь выставляли на заданную опытом длительность, закрывали дверцу печи и начинали процесс микроволнового прокаливания. Осуществляли визуальный контроль образца. Контролировали начало кипения хлорида цинка, которое определяли визуально по образованию дыма белого оттенка. Включали аспирацию печи, фиксировали общую продолжительность. Визуально контролировали завершение испарения хлорида цинка по уменьшению дымовыделения.

Отходящий газ, проходящий через аспирационную трубу, очищался в двух скрубберах на водной основе и через дымосос направлялся в атмосферу. По истечению длительности опыта отключали микроволновое излучение, отключали аспирацию и образец охлаждали на воздухе. Фиксировали массу образца после опыта.

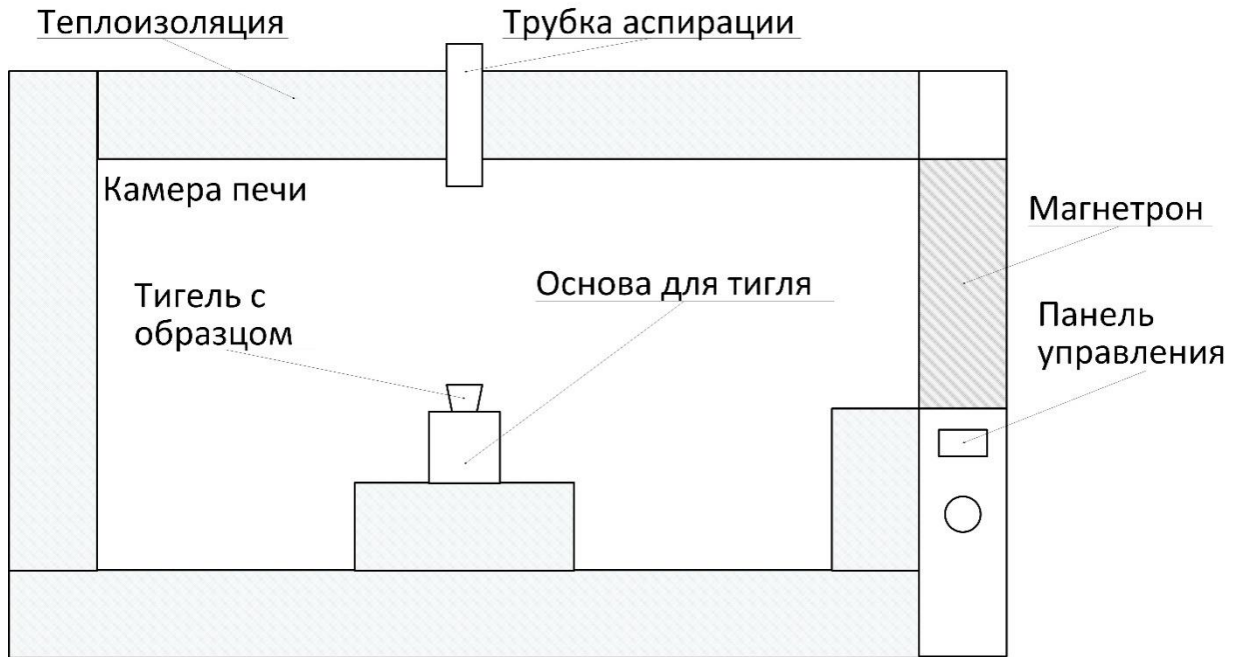


Рисунок 23 – Схема размещения образца в микроволновой лабораторной печи

Убыль массы W образца после прокаливания и эффективность удаления хлорида цинка W_{Cl} рассчитывали по уравнениям (30) и (31). Удельную скорость нагрева материала, с учетом начала кипения хлорида цинка при температуре $732\text{ }^{\circ}\text{C}$ и исходной массы образца, рассчитывали по уравнению (32).

$$W = \frac{(m_{\text{тигля и образца до}} - m_{\text{тигля и обр. после}})}{(m_{\text{тигля и образца до}} - m_{\text{тигля}})} \cdot 100\% \quad (30)$$

$$W_{Cl} = \frac{(m_{ZnCl_2 \text{ до}} - C_{ZnCl_2 \text{ PCMA}} \times m_{\text{образца после}})}{m_{ZnCl_2 \text{ до}}} \cdot 100\% \quad (31)$$

$$V_{Gas} = \frac{T_{\text{кипения ZnCl}_2}}{t_{\text{кипения}} \cdot m_{\text{образца до}}} \cdot 100\% \quad (32)$$

План эксперимента представлен в таблице 11.

Таблица 11 – План эксперимента

Наименование опыта	Доля ZnCl ₂	Доля ZnO	Масса образца
	%	%	г
ZnCl ₂ -100%	100	0	1,31
ZnCl ₂ -100%	100	0	1,29
ZnCl ₂ -75%	75	25	1,00
ZnCl ₂ -50%	50	50	1,01
ZnCl ₂ -25%	25	75	0,95
ZnCl ₂ -25%	25	75	0,9
ZnCl ₂ -15%	15	85	3
ZnCl ₂ -15%	15	85	3,53
ZnCl ₂ -15%	15	85	4
ZnO-100%	0	100	0,6
ZnO-100%	0	100	0,65

3.1.1.3 Результаты селективного нагрева

Результаты эксперимента представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты опытов

Наименование опыта	Начало кипения	Конец кипения	Масса образца после	Содержание Cl
	сек	сек	г	мас. %
ZnCl ₂ -100%	17	93	0	–
ZnCl ₂ -100%	17	80	0	–
ZnCl ₂ -75%	23	120	0,2	1,13
ZnCl ₂ -50%	27	136	0,4	0,04
ZnCl ₂ -25%	48	177	0,65	0,08
ZnCl ₂ -25%	48	190	0,65	0,07
ZnCl ₂ -15%	40	233	2,49	0,04
ZnCl ₂ -15%	45	180	2,99	н/о
ZnCl ₂ -15%	35	270	3,24	н/о
ZnO-100%	0	0	0,6	н/д
ZnO-100%	0	0	0,65	н/д

Результаты расчётов эффективности удаления хлоридов и удельной скорости нагрева представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Расчётные результаты эксперимента

Наименование опыта	Убыль массы, %	Эффективность удаления, %	Удельная скорость нагрева, °C/(с·г)
ZnCl ₂ -100%	100,0	100,0	32,9
ZnCl ₂ -100%	100,0	100,0	33,4
ZnCl ₂ -75%	80,0	98,8	31,8
ZnCl ₂ -50%	60,4	99,9	26,8
ZnCl ₂ -25%	31,6	99,2	16,1
ZnCl ₂ -25%	27,8	99,2	16,9
ZnCl ₂ -15%	17,0	99,1	6,1
ZnCl ₂ -15%	15,3	100,0	4,6
ZnCl ₂ -15%	19,0	100,0	5,2
ZnO-100%	0,0	–	–
ZnO-100%	0,0	–	–

3.1.1.4 Обсуждение результатов селективного нагрева

Степень возгонки линейно возрастает (Рисунок 24) при повышении содержания хлорида цинка в исходной смеси. Данный факт, с учётом 100 %-ой эффективности удаления хлорида цинка, указывает на достижение приемлемых температур, обеспечивающих перевод хлорида цинка в газообразное состояние, с последующим удалением его по аспирационной системе.

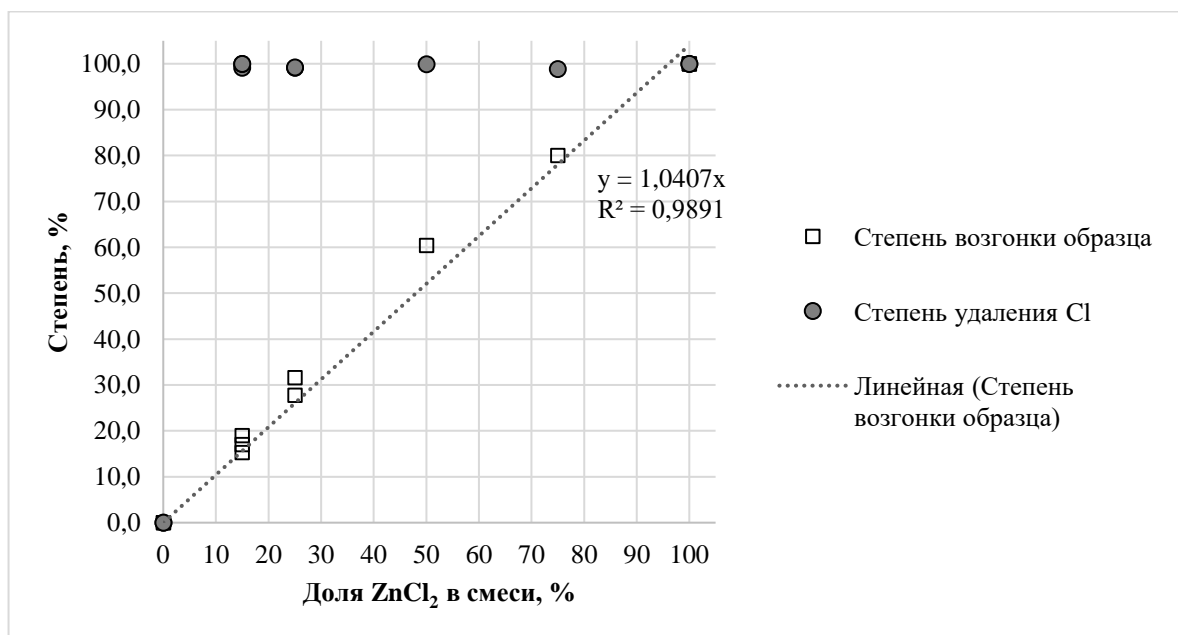


Рисунок 24 – Степень возгонки образца и степень удаления хлорида цинка

Наблюдается несколько большая убыль массы, чем содержание хлорида цинка в исходной смеси. Данный факт объясняется совместным уносом оксида цинка вместе частицами хлорида цинка.

На графике (Рисунок 25) представлена зависимость удельной скорости нагрева образца в зависимости от доли хлорида цинка в смеси.

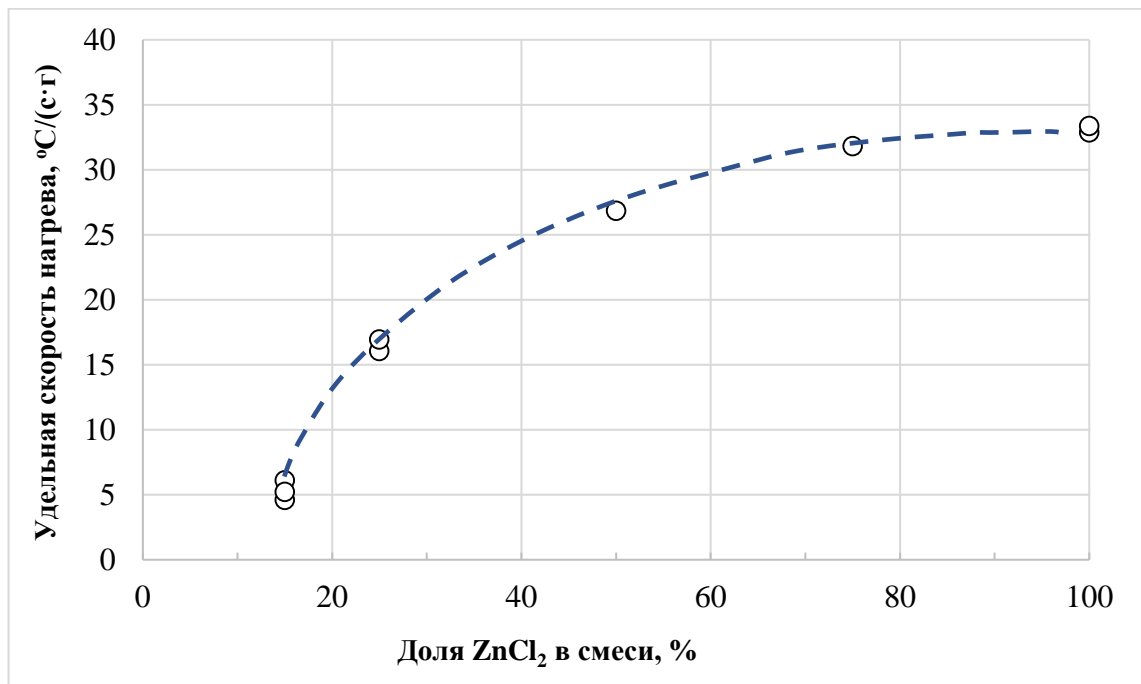


Рисунок 25 – Удельная скорость нагрева образца в зависимости от доли хлорида цинка в смеси

При увеличении доли хлорида цинка в исходной смеси удельная скорость нагрева образца увеличивается. Настоящее показывает, что хлорид цинка обладает большей микроволновой восприимчивостью, чем оксид цинка. При уменьшении исходной доли хлорида цинка и, наоборот, при увеличении доли оксида цинка, уменьшается скорость нагрева. Часть тепловой энергии, преобразуемой из электромагнитной волны СВЧ в частицах хлорида цинка, передается окружающим его частицами оксида цинка. Подтверждается селективный нагрев хлорида цинка в смеси «хлорид цинка – оксид цинка». При воздействии электромагнитного поля СВЧ на чистый оксид цинка нагрев образца не осуществлялся. В конце экспериментов, по тактильным ощущениям, образец оксида цинка имел температуру, равную температуре в лаборатории.

3.1.1.5 Начально-краевая задача нагрева микроволнами

При процессе нагрева предположили, что материал состоит из двух фаз: твердой и газообразной, минуя жидкую фазу. Пусть $\Omega \subset R^3$ - ограниченная область, $\partial\Omega$ - гладкая граница, T - критическая температура.

Рассмотрим микроволновый процесс нагрева по формулам (33), (34). Допустим, что σ и k зависят от фазы, т. е.

$$\sigma(x, \theta) = \begin{cases} \sigma_s(x, \theta) \\ \sigma_l(x, \theta) \end{cases}, \quad (33)$$

$$k(x, \theta) = \begin{cases} k_s(x, \theta) \\ k_l(x, \theta) \end{cases} \quad (34)$$

где σ – проводимость среды;

k – волновое число.

В системе уравнений Максвелла с $\sigma(x, t)$ вместо $\sigma_n(x, t)$ среда определяется тремя материальными функциями: диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(x)$, магнитной проницаемостью $\mu(x)$ и электрической проводимостью $\sigma(x, t)$.

Среда называется проводящей, если $\sigma(x, t) \neq 0$. В противном случае она называется непроводящей.

Процесс нагрева материала с помощью электромагнитных волн высокой частоты, т.е. выше 2 ГГц, можно описать с помощью двухфазовой модели Стефана, приведенной в источнике [113].

Начально-краевая постановка двухфазовой задачи Стефана [114; 115] осуществляется по формулам (35)–(40):

$$\varepsilon(x) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma(x, t) \vec{E} = \nabla \times \vec{H}, \quad (35)$$

$$\mu(x) \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \nabla \times \vec{E} = 0, \quad (36)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \nabla [k(x, T) \nabla T] = \sigma(x, T) |E|^2, \quad (37)$$

$$\vec{n} \times \vec{E}(x, t) = \vec{n} \times \vec{G}(x, t), \quad (38)$$

$$T_v = \nabla T \cdot \vec{v}, \quad (39)$$

$$E(x, 0) = E_0(x), \quad H(x, 0) = H_0(x), \quad T(x, 0) = T_0(x) \quad (40)$$

Раскрывая выражение в уравнении (37) под оператором ∇ , получили:

$$\nabla[k(x, T)\nabla T] = \frac{\partial}{\partial x} [k(x, T)\nabla T] = \frac{\partial k(x, T)}{\partial x} \nabla T + k(x, T) \nabla \frac{\partial T}{\partial x} \quad (41)$$

Преобразуя оператор $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$, получим уравнение (42):

$$\frac{\partial k(x, T)}{\partial x} \nabla T + k(x, T) \nabla \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial k(x, T)}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + k(x, T) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (42)$$

В итоге, уравнение (37) можно переписать в виде уравнения (43):

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial k(x, T)}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} - k(x, T) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \sigma(x, T) |E|^2 \quad (43)$$

Приняли, что $k(x, T) = const$, тогда уравнение (37) принимает вид уравнений (44)–(45):

$$\frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \sigma(x, T) |E|^2 \quad (44)$$

$$\sigma(x, T) = \frac{2\pi}{\lambda} tg(\delta)\varepsilon \quad (45)$$

Для учёта массы нагреваемого вещества, ввели уравнение теплопроводности (46):

$$c(x)\rho(x) \frac{\partial \theta}{\partial t} - div(k(x)\nabla\theta) = q(x, t) \quad (46)$$

Уравнение (46) дополняет решение и учитывает массу и объём вещества

через плотность, которая входит в уравнение.

Решение уравнения (44) можно записать в виде уравнения (47):

$$T = T_0 e^{-\alpha t} \cos\left(\sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{k}} x\right) \quad (47)$$

На основе полученных значений реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости выполнили расчет скорости нагрева исследуемых материалов.

Скорость нагрева рассчитали, как производную температуры материала от времени, по формуле (48):

$$\vartheta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (48)$$

где температурная зависимость описывается формулой (46).

Получили зависимость скорости нагрева материала от температуры, в виде формулы (49):

$$\vartheta = \frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha T_0 e^{-\alpha t} \cos\left(\sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{k}} x\right) \quad (49)$$

На основе полученного решения построили график (Рисунок 26) зависимости удельной скорости нагрева и сравнили полученную теоретическую зависимость с экспериментальными значениями.

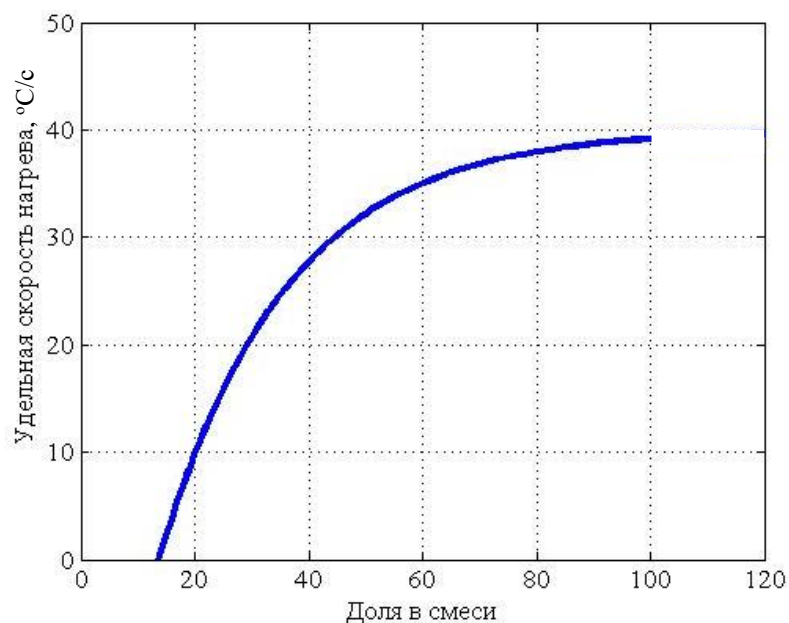


Рисунок 26 – Теоретическая зависимость удельной скорости нагрева от доли вещества в смеси ZnO-ZnCl₂ (ось абсцисс – содержание ZnCl₂ мас.%)

Из полученных теоретических (Рисунок 26) и экспериментальных (Рисунок 25) зависимостей видно, что полученные зависимости имеют количественное и качественное совпадение.

Выводы по разделу 3.1.1.

Эффективность удаления хлорида цинка из цинксодержащей смеси составила 100 %. Наблюдался совместный унос частиц оксида цинка с парами хлорида цинка из цинксодержащей смеси оксид цинка-хлорид цинка.

Удельная скорость нагрева чистого хлорида цинка составила, в среднем, 33 °C/(с·г). Увеличение доли оксида цинка в смеси понижает скорость нагрева. Чистый оксид цинка не нагревался.

Подтверждена селективность нагрева хлорида цинка в цинксодержащей смеси «хлорид цинка – оксид цинка». На основе начально-краевой двухфазовой задачи Стефана предложена математическая модель нагрева исследуемых материалов с помощью электромагнитных волн. Получены теоретические и экспериментальные зависимости удельной скорости нагрева от времени.

3.1.2 Исследование нагрева цинксодержащей модельной смеси под действием электромагнитного излучения

Целью эксперимента является изучение воздействия электромагнитного поля сверхвысокой частоты на нагрев смесей цинксодержащих материалов, состоящих из оксида цинка, хлорида цинка и хлорида свинца [116].

3.1.2.1 Материалы и оборудование

Цинксодержащие смеси готовили из следующих материалов: оксид цинка ZnO качества ЧДА по ГОСТ 10262; хлорид цинка $ZnCl_2$ качества ЧДА по ГОСТ 4529. В качестве дополнительного вещества, присущего вельц-окиси, добавляли хлорид свинца (II) $PbCl_2$ качества ИМП по международному стандарту CAS 7758-95-4. Долю каждого хлорида в смеси задавали на основании данных о содержании хлорид-ионов в вельц-окиси вельц-печей (Таблица 9).

Нагрев цинксодержащего продукта электромагнитным полем сверхвысокой частоты проводили с использованием модернизированной микроволновой печи, описание печи представлено в главе 2. Нагрев проводили при постоянной мощности 1400 Вт.

Химический состав образцов определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument.

3.1.2.2 Методика проведения эксперимента

Модельный состав приготовили из оксида цинка, хлорида цинка и хлорида свинца путем смешения и истирания в алундовой ступке для создания гомогенной смеси. Модельную смесь загружали в микроволновую печь (Рисунок 45). Для контроля температуры образца в ходе нагрева применяли термопару типа «КХА».

Термопару дополнительно помещали в металлический кожух для защиты от воздействия электромагнитного излучения СВЧ.

Расчет материальных балансов выполняли на основании результатов анализа химического состава образцов до и после микроволнового прокаливания. Для расчета теплового баланса нагрева цинксодержащих смесей использовали справочные данные по теплоемкости и массе веществ и данные о температурах нагрева материалов в экспериментальной установке.

На рисунке 27 представлена приближенная к реальности тепловая модель нагрева цинксодержащей смеси, цветовые градиенты на рисунке отображают визуальный характер нагрева.

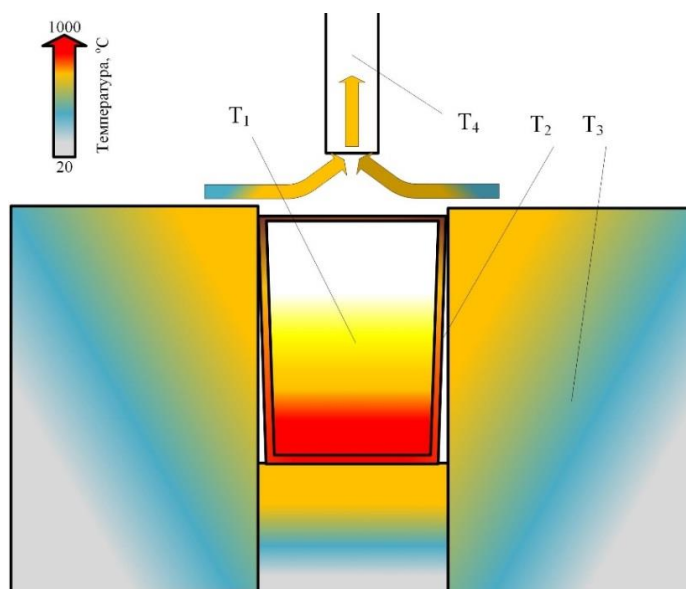


Рисунок 27 – Приближенная температурная модель нагрева составных частей и материалов в экспериментальной установке (T_1 – температура образца, T_2 – температура тигля, T_3 – температура теплоизоляции, T_4 – температура отходящего газа)

3.1.2.3 Влияние электромагнитного поля СВЧ на нагрев образцов

Выполнено измерение температуры в двух образцах, отличающихся содержанием хлорида цинка: образец № 1 – 0,99 мас. % $ZnCl_2$; образец № 2 – 2,38 мас. % $ZnCl_2$. Концентрация хлорида свинца 0,53 мас. % в обоих образцах, остальное – оксид цинка. Зависимости температуры нагрева образцов от времени представлены на рисунке 28.

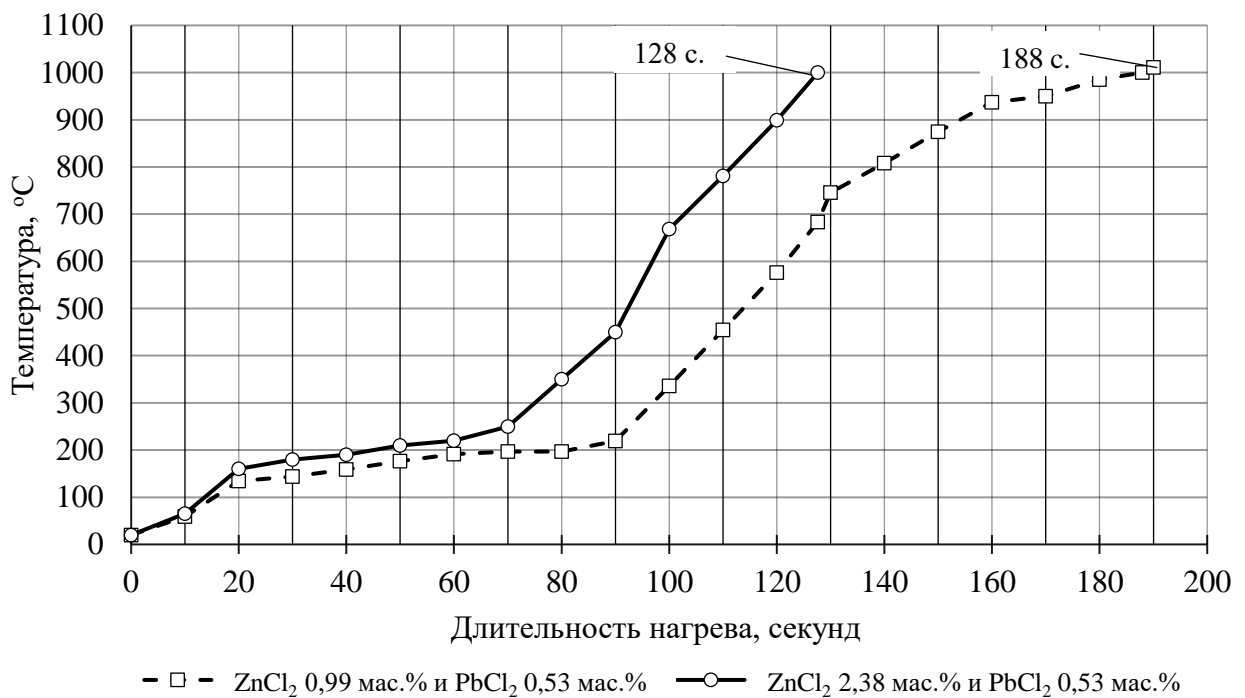


Рисунок 28 – Температура образцов в зависимости от длительности нагрева электромагнитным излучением СВЧ

Температурные зависимости имеют одинаковый характер для разных образцов. При этом начало интенсивного нагрева образца № 1 с меньшим содержанием хлорида цинка начинается на 30 секунд позже, чем образца № 2 с большим содержанием хлорида цинка. На интервале интенсивного увеличения температуры от 300 до 800 °C разница между линиями нагрева образцов № 1 и № 2 сохраняется на уровне 30 секунд.

По результатам контроля температуры рассчитана средняя скорость нагрева образцов цинксодержащих смесей до температуры 1000 °C: образец № 1 – 5,3 °C/с; образец № 2 – 7,8 °C/с. Образец № 2 с большим содержанием хлорида цинка имеет

более высокую скорость нагрева. Хлорид цинка имеет большую степень преобразования энергии электромагнитной волны СВЧ в тепловую энергию, поэтому, чем больше хлорида цинка в смеси, тем более интенсивно нагревается образец.

3.1.2.4 Материальный баланс процесса прокаливания цинксодержащих смесей

В таблице 14 и таблице 15 приведены результаты расчёта материальных балансов на основании экспериментальных опытных данных о прокатке образцов № 1 (0,99 мас. % $ZnCl_2$) и №2 (2,38 мас. % $ZnCl_2$). Длительность прокатки каждого образца составила 600 секунд.

Таблица 14 – Материальный баланс СВЧ-прокаливания образца № 1

Наименование	Ед. изм.	Знач.	Масса, г				Содержание Cl, %
			Zn	Pb	Cl	O	
ЗАГРУЖЕНО:							
ZnO	г	19,64	15,78	-	-	3,86	-
ZnCl ₂	г	0,19	0,09	-	0,10	-	-
PbCl ₂	г	0,11	-	0,08	0,03	-	-
Итого загружено	г	19,94	15,87	0,08	0,13	3,86	0,65
ПОЛУЧЕНО:							
Прокаленный продукт, в т.ч.:	г	19,13	15,35	0,02	0,01	3,76	0,04
- ZnO	г	19,10	15,35	-	-	3,76	-
- ZnCl ₂	г	0,0	0,0	-	0,0	-	-
- PbCl ₂	г	0,03	-	0,02	0,01	-	-
Возгоны, в т.ч.:	г	0,81	0,52	0,06	0,12	0,11	15,12
- ZnO (пылеунос)	г	0,54	0,43	-	-	0,11	-
- ZnCl ₂	г	0,19	0,09	-	0,10	-	-
- PbCl ₂	г	0,08	-	0,06	0,02	-	-
Итого получено	г	19,94	15,87	0,08	0,13	3,86	-

Таблица 15 – Материальный баланс СВЧ-прокаливания образца № 2

Наименование	Ед. изм.	Знач.	Масса, г				Содержание Cl, %
			Zn	Pb	Cl	O	
ЗАГРУЖЕНО:							
ZnO	г	19,32	15,52	-	-	3,80	-
ZnCl ₂	г	0,48	0,23	-	0,25	-	-
PbCl ₂	г	0,11	-	0,08	0,03	-	-
Итого загружено	г	19,91	15,75	0,08	0,28	3,80	1,37

Продолжение таблицы 15

ПОЛУЧЕНО:							
Прокаленный продукт в т.ч.:	г	18,65	14,95	0,03	0,01	3,66	0,05
- ZnO	г	18,61	14,95	-	-	3,66	-
- ZnCl ₂	г	0,0	0,0	-	0,0	-	-
- PbCl ₂	г	0,04	-	0,03	0,01	-	-
Возгоны в т.ч.:	г	1,26	0,80	0,05	0,27	0,14	21,15
- ZnO (пылеунос)	г	0,71	0,57	-	-	0,14	-
- ZnCl ₂	г	0,48	0,23	-	0,25	-	-
- PbCl ₂	г	0,07	-	0,05	0,02	-	-
Итого получено		19,91	15,75	0,08	0,28	3,80	-

Концентрация хлорид-иона в прокаленных образцах составила менее 0,05 мас. %.

3.1.2.5 Тепловой баланс нагрева цинксодержащих материалов

Расчет теплового баланса нагрева цинксодержащих смесей электромагнитным полем СВЧ позволяет определить ключевые параметры микроволнового процесса: выходную мощность микроволн и коэффициент полезного действия. Выходная мощность микроволновой печи – это энергия, которая поглощается из электромагнитного поля СВЧ и преобразуется в тепловую энергию. В исследованиях с цинксодержащими смесями энергия расходуется на процессы прокаливания (нагрев оксида и хлоридов, плавление и испарение хлоридов); на нагрев тигля; на нагрев теплоизоляционного материала; на нагрев аспирационного газа.

Коэффициент полезного действия рассчитывали по уравнению (50):

$$\eta = \frac{P}{P_{\text{печи}}} \quad (50)$$

где $P_{\text{печи}}$ – установленная мощность микроволновой печи, Вт;

P – выходная мощность микроволновой печи, Вт.

Результаты расчёта теплового баланса нагрева для образцов цинксодержащих смесей № 1 и № 2 приведены в таблице 16 и в таблице 17, соответственно.

Таблица 16 – Тепловой баланс для образца № 1 (содержит 0,99 мас. % $ZnCl_2$)

ПРИХОД	Мощность, Вт	РАСХОД	Мощность, Вт	Доля, %
Выходная мощность. Поглощение электромагнитной волны СВЧ и её преобразование в тепловую энергию	834	Тепло на процесс прокалки	76	9,1
		Потери на нагрев тигля	596	71,5
		Потери на нагрев теплоизоляции	31	3,7
		Потери тепла с отходящим газом	131	15,7
Итого приход	834	Итого расход	834	100,0

Таблица 17 – Тепловой баланс для образца № 2 (содержит 2,38 мас. % $ZnCl_2$)

ПРИХОД	Мощность, Вт	РАСХОД	Мощность, Вт	Доля, %
Выходная мощность. Поглощение электромагнитной волны СВЧ и её преобразование в тепловую энергию	902	Тепло на процесс прокалки	115	12,7
		Потери на нагрев тигля	686	76,1
		Потери на нагрев теплоизоляции	36	4,0
		Потери тепла с отходящим газом	65	7,2
Итого приход	902	Итого расход	902	100,0

Из результатов расчетов тепловых балансов следует, что образец № 2, содержащий большее количество хлорида цинка, имеет больший выход мощности. Также это подтверждается более интенсивным нагревом образца № 2. Коэффициенты полезного действия преобразования энергии электромагнитного поля в тепловую имеют следующие значения: для образца № 1 – 60 %; для образца № 2 – 64%.

Выводы по разделу 3.1.2

В лабораторных условиях исследованы процессы нагрева электромагнитным полем сверхвысокой частоты образцов цинксодержащих смесей системы $\text{ZnO}-\text{ZnCl}_2-\text{PbCl}_2$, содержащих 0,99 и 2,53 мас. % ZnCl_2 . Средняя скорость нагрева составила 5,3 и 7,8 °C/с, соответственно.

По результатам экспериментальных исследований выполнены расчеты материального и теплового балансов. Установлено, что при длительности прокаливания 600 секунд в прокаленных продуктах остаточное содержание хлорид-иона составило менее 0,05 мас.%. Коэффициент полезного действия установки по преобразованию энергии электромагнитного поля в тепловую энергию составил 60–64 %.

3.1.3 Исследование нагрева вельц-окиси под действием электромагнитного излучения

3.1.3.1 Методика проведения исследования

Эксперименты по изучению динамики нагрева вельц-окиси проводили на модернизированной опытно-экспериментальной установке, описанной в главе 2. Температуру замеряли при помощи термопары типа хромель-алюмель ТХА Метран-241. Запись температуры проводили с использованием микроконтроллера Arduino, который конвертировал аналоговый сигнал термопары в цифровой и транслировал данные на персональный компьютер. На персональном компьютере данные сохранялись в файл с параметрами «температура–время».

Химические составы исходного материала вельц-окиси и обработанного продукта определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument.

В качестве исходного материала использовали промышленный образец

вельц-окиси. Химический состав исследуемого образца вельц-окиси представлен в таблице 18. Влажность вельц-окиси замеряли гравиметрическим методом, влажность вельц-окиси составила 0,48 мас. %.

Таблица 18 – Химический состав вельц-окиси (основные компоненты)

Компонент	Zn	Pb	Fe	Cd	Cl	S _s	S _{so4}	SiO ₂
Содержание, мас.%	58,28	11,58	3,32	0,75	0,93	2,69	1,73	1,23

Образец вельц-окиси загружали в корундовый тигель, геометрические размеры конусообразного тигля: диаметр верха и низа 57 и 31 мм, соответственно, высота 72 мм, толщина стенки 3,5 мм. Тигель размещали в теплоизоляционную «постель» (Рисунок 29).



Рисунок 29 – Подготовка образца к эксперименту (слева – образец в тигле, справа – тигель в постели внутри микроволновой установки)

Тигель с образцом загружали в печь по схеме на рисунке 30, в программе на персональном компьютере устанавливали температуру в соответствии с планом эксперимента, и начинали процесс микроволнового нагрева. В начале процесса включали аспирацию печи. По ходу процесса осуществляли визуальный контроль образца.

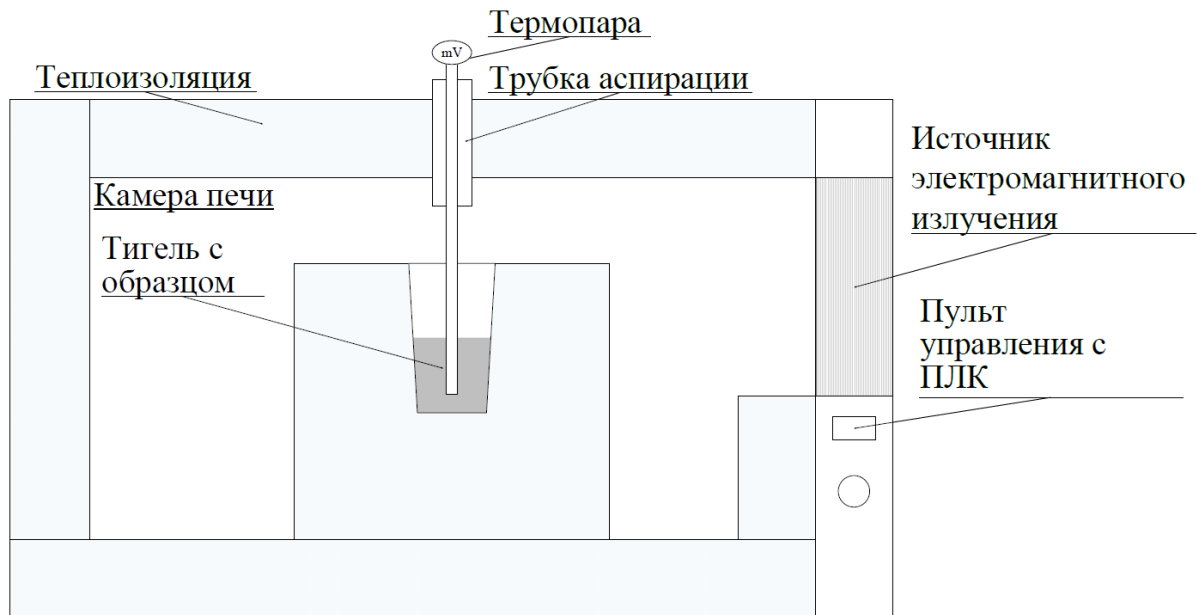


Рисунок 30 – Схема размещения образца в лабораторной печи

После достижения установленной температуры процесс заканчивали. Архив данных «температура–время» с установки микроволнового прокаливания и результаты химического анализа были использованы для обработки и представления информации в графическом виде.

3.1.3.2 Математическая модель материально-теплового баланса нагрева вельц-окси

Нагрев вельц-окси при воздействии электромагнитного излучения описывается законом Джоуля-Ленца по уравнению (51):

$$P = \sigma |E|^2 \quad (51)$$

где P – поглощенная мощность, Вт/м³;

σ – электропроводность материала, Ом⁻¹ м⁻¹;

E – напряженность электрического поля, В/м.

Интерпретация закона Джоуля-Ленца: мощность тепла, выделяемого в единице объёма среды при протекании электрического тока, равна произведению плотности электрического тока на величину напряженности электрического поля.

Вставляя в уравнение (51) уравнение электропроводности для

диэлектрических материалов получаем уравнение (52):

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2 \quad (52)$$

где f – частота электромагнитного излучения, Гц;

ε' – действительная диэлектрическая проницаемость;

ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м;

$\tan \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Как видно из уравнения (52), поглощенная мощность зависит от частоты электромагнитного излучения, напряженности электрического поля и диэлектрических свойств материала. Необходимо отметить, что диэлектрические свойства материала зависят от частоты электромагнитного излучения и температуры материала. Учитывая, что в нашей установке не изменялись частота электромагнитного излучения и напряженность электрического поля, то ключевым параметром, влияющим на поглощенную мощность, оказывали диэлектрические свойства материала, включая температуру материала.

Поглощенная микроволновая энергия в материале преобразуется в тепловую энергию, индикатором которой может служить повышение температуры материала. В случае идеальной системы, без потерь, изменение температуры материала будет описываться уравнением (53):

$$\Delta T = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2}{m C_p} V t \quad (53)$$

где T – температура, К;

t – время, с;

V – объём материала, м³;

m – масса материала, кг;

C_p – теплоемкость, Дж/(кг·К).

В нашей установке при нагреве возникали тепловые потери на нагрев тигля и теплоизоляционного материала (минеральной ваты). Кроме указанных, тепловые потери приходились на процессы разложения сульфатов и на плавление, и испарение галогенидов.

Для определения количества поглощенной мощности исследуемым материалом составили уравнение теплового баланса (54):

$$Q_{об} = Q_{в/о} + Q_{в/в} + Q_{газ} + Q_H + Q_C + Q_{сw} + Q_{тс} + Q_r \quad (54)$$

где $Q_{об}$ – общее количество тепла, преобразованное из электромагнитной энергии в тепловую, кДж;

$Q_{в/о}$ – количества тепла на нагрев вельц-окиси, кДж;

$Q_{в/в}$ – количество тепла на нагрев возгонов, кДж;

$Q_{газ}$ – количество тепла с отходящими газами, кДж;

Q_H – количество тепла на химические реакции, кДж;

Q_C – количество тепла, переданного тиглю, кДж;

$Q_{сw}$ – количество тепла, переданного минеральной вате, кДж;

$Q_{тс}$ – количество тепла, переданного термопаре, кДж;

Q_r – потери тепла от поверхности образца, кДж.

Количество теплоты на нагрев вельц-окиси, рассчитывали по уравнению (55):

$$Q_{в/о} = C_{в/о}^{\phi} \cdot T_{в/о}^{\phi} \cdot m_{в/о}^{\phi} - C_{в/о}^H \cdot T_{в/о}^H \cdot m_{в/о}^H \quad (55)$$

где $C_{в/о}^H$ и $C_{в/о}^{\phi}$ – удельная теплоемкость вельц-окиси в начале и конце процесса, кДж/(г · К);

$T_{в/о}^H$ и $T_{в/о}^{\phi}$ – температура вельц-окиси в начале и при завершении процесса, К;

$m_{в/о}^H$ и $m_{в/о}^{\phi}$ – масса вельц-окиси в начале и в конце («финиш») процесса, г.

Удельную теплоемкость вельц-окиси определяли по содержанию основных веществ в вельц-окиси и по значениям удельных теплоемкостей веществ по справочным данным. Расчет теплоемкости веществ с учётом коэффициентов зависимостей теплоемкостей от температуры выполняли по уравнению (56)

$$C_i(T) = A + BT \cdot 10^{-3} + CT^{-2} \cdot 10^{-5} + DT^2 \cdot 10^{-6} + ET^{-3} \cdot 10^8 + FT^3 \cdot 10^{-9} \quad (56)$$

Удельную теплоемкость вельц-окиси рассчитывали по уравнению (57)

$$C_{в/о} = \sum_i w_i \cdot C_i(T) \quad (57)$$

где, C_i – удельная теплоемкость вещества i , кДж/(г·К);

w_i – массовое содержание вещества i , мас. %;

В ходе проведенных экспериментов выполняли контроль массы вельц-окиси. По усредненным значениям потери массы и данным об усредненном химическом составе выполнен расчёт материального баланса для расчётов теплового баланса нагрева вельц-окиси (Таблица 19). В расчете материального баланса принято допущение о содержании хлорид-иона и фторид-иона в прокаленной окиси 0,06 и 0,01 мас. %, соответственно.

По результатам экспериментов для расчёта теплового баланса нагрева вельц-окиси приняты следующие параметры:

- выход прокаленной окиси от исходной: 93,27 %;
- выход возгонов от исходной окиси: 5,40 %;
- выход отходящих газов от исходной окиси: 1,33 %.

Таблица 19 – Материальный баланс нагрева вельц-окиси

Наименование	Кол-во		Zn	Pb	Fe	Cd	Cl	F	S	SiO ₂	Прочее
	г	%	г	г	г	г	г	г	г	г	г
ПРИХОД:											
Вельц-окись:	30,00	100	17,48	3,47	1,00	0,23	0,28	0,009	0,81	0,37	6,36
ZnO	20,14	67,13	16,18	-	-	-	-	-	-	-	3,96
ZnCl ₂	0,27	0,89	0,13	-	-	-	0,14	-	-	-	-
ZnF ₂	0,012	0,04	0,008	-	-	-	-	0,005	-	-	-
ZnFe ₂ O ₄	1,07	3,58	0,29	-	0,50	-	-	-	-	-	0,29
PbO	1,48	4,92	-	1,37	-	-	-	-	-	-	0,11
PbCl ₂	0,11	0,36	-	0,08	-	-	0,03	-	-	-	-
PbF ₂	0,03	0,10	-	0,025	-	-	-	0,005	-	-	-
PbSO ₄	1,91	6,36	-	1,31	-	-	-	-	0,20	-	0,40
CdO	0,21	0,69	-	-	-	0,18	-	-	-	-	0,03
CdCl ₂	0,07	0,24	-	-	-	0,04	0,03	-	-	-	-
SiO ₂	0,37	1,23	-	-	-	-	-	-	-	0,37	-
Прочее	4,19	13,98	0,87	0,69	0,50	-	0,08	-	0,61	-	1,44
Влажность (H ₂ O)	0,14	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14
Итого приход	30,00		17,48	3,47	1,00	0,23	0,28	0,009	0,81	0,37	6,36

Продолжение таблицы 19

РАСХОД:												
Прокаленная вельц-окись:	27,98	100	16,87	3,18	0,98	0,15	0,02	0,0028	0,66	0,36	5,76	
ZnO	19,57	69,95	15,72	-	-	-	-	-	-	-	-	3,85
ZnCl ₂	0,016	0,06	0,01	-	-	-	0,008	-	-	-	-	-
ZnF ₂	0,004	0,01	0,002	-	-	-	-	0,0014	-	-	-	-
ZnFe ₂ O ₄	1,06	3,79	0,29	-	0,49	-	-	-	-	-	-	0,28
PbO	2,02	7,23	-	1,88	-	-	-	-	-	-	-	0,15
PbCl ₂	0,007	0,02	-	0,005	-	-	0,002	-	-	-	-	-
PbF ₂	0,009	0,03	-	0,008	-	-	-	0,0014	-	-	-	-
PbSO ₄	0,95	3,41	-	0,65	-	-	-	-	0,10	-	-	0,20
CdO	0,17	0,60	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	0,02
CdCl ₂	0,004	0,02	-	-	-	0,003	0,002	-	-	-	-	-
SiO ₂	0,36	1,30	-	-	-	-	-	-	-	0,36	-	-
Прочее	3,80	13,58	0,84	0,64	0,49	-	0,01	-	0,56	-	-	1,27
Влажность (H ₂ O)	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Возгоны:	1,62	100	0,62	0,29	0,01	0,08	0,26	0,006	0,06	0,00	0,29	
ZnO	0,57	35,10	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11
ZnCl ₂	0,25	15,47	0,12	-	-	-	0,13	-	-	-	-	-
ZnF ₂	0,01	0,52	0,01	-	-	-	-	0,003	-	-	-	-
ZnFe ₂ O ₄	0,02	0,97	0,004	-	0,007	-	-	-	-	-	-	0,004
PbO	0,049	3,00	-	0,045	-	-	-	-	-	-	-	0,003
PbCl ₂	0,10	6,31	-	0,08	-	-	0,03	-	-	-	-	-
PbF ₂	0,02	1,24	-	0,02	-	-	-	0,003	-	-	-	-
PbSO ₄	0,14	8,82	-	0,10	-	-	-	-	0,02	-	-	0,03
CdO	0,039	2,40	-	-	-	0,034	-	-	-	-	-	0,005
CdCl ₂	0,07	4,16	-	-	-	0,04	0,03	-	-	-	-	-
SiO ₂	0,005	0,30	-	-	-	-	-	-	-	0,005	-	-
Прочее	0,35	21,72	0,03	0,06	0,01	-	0,08	-	0,05	-	-	0,13
Влажность (H ₂ O)	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Отходящие газы:	0,40	100,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,31	
SO ₂	0,17	42,87	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	0,09
O ₂	0,09	21,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09
H ₂ O	0,14	35,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14
Итого расход	30,00		17,48	3,47	1,00	0,23	0,28	0,009	0,81	0,37	6,36	

В таблицах 20-21 представлены результаты расчета удельных теплоемкостей вельц-окиси при температурах 25 °С и 1000 °С, соответственно.

Теплоемкость прочих веществ рассчитывали, как среднее всех перечисленных веществ.

Таблица 20 – Расчёт удельной теплоемкости вельц-оксида при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Наименование вещества i	Содержание i	Коэффициенты зависимостей теплоемкости						C_i , Дж/(г · К)
	мас. %	A	B	C	D	E	F	25 °C
ZnO	67,13	0,585	0,048	-0,092	0,01572			0,497
ZnCl ₂	0,89	0,499	0,154	-0,019	-0,00071			0,523
ZnF ₂	0,04	0,660	0,155	-0,063	-0,00004			0,635
ZnFe ₂ O ₄	3,58	0,787	0,030	-0,201				0,569
PbO	4,92	0,202	0,058	-0,013	-0,00006			0,205
PbCl ₂	0,36	0,248	0,099	-0,001	0,00325			0,277
PbF ₂	0,10	0,241	0,164	0,005	-0,00058			0,295
PbSO ₄	6,36	-1,925	5,279	2,084	-3,40670	-0,34	0,56	0,431
CdO	0,69	0,380	0,045	-0,042				0,346
CdCl ₂	0,24	0,470	-0,010	-0,053				0,407
SiO ₂	1,23	0,967	-0,001	-0,237	0,470			0,741
H ₂ O	0,48	10,37	-25,77	-1,086	30,46278			4,177
Прочее	13,98							0,430
Итого	100,00							0,490

Таблица 21 – Расчёт удельной теплоемкости вельц-оксида при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Наименование вещества i	Содержание i	Коэффициенты зависимостей теплоемкости				C_i , Дж/(г · К)
	мас. %	A	B	C	D	1000 °C
ZnO	69,95	0,585	0,048	-0,092	0,01572	0,666
ZnCl ₂	0,06	0,734				0,734
ZnF ₂	0,01	0,967				0,967
ZnFe ₂ O ₄	3,79	0,787	0,030	-0,201		0,813
PbO	7,23	0,291				0,291
PbCl ₂	0,02	0,399				0,399
PbF ₂	0,03	0,445				0,445
PbSO ₄	3,41	0,811				0,811
CdO	0,60	0,380	0,045	-0,042		0,435
CdCl ₂	0,02	0,606				0,606
SiO ₂	1,30	1,211	0,022	-0,687	-0,0002	1,196
Прочее	13,58					0,564
Итого	100,00					0,641

Количество теплоты, уходящие с возгонами, рассчитывали по уравнению (58):

$$Q_{в/в} = C_{возг} \cdot T_{возг} \cdot m_{возг} \quad (58)$$

где $C_{возг}$ – удельная теплоемкость возгонов, кДж/(г·К);

$T_{возг}$ – температура возгонов, К;

$m_{возг}$ – масса возгонов, г.

Удельную теплоемкость возгонов определяли по содержанию основных веществ в возгонах и значениям их удельных теплоемкостей по справочным данным. Теплоемкости веществ с учётом коэффициентов зависимостей от температуры рассчитывали по уравнению (56). Удельную теплоемкость вельц-окси рассчитывали по уравнению (57).

В таблице 22 представлен результат расчёта удельной теплоемкости возгонов. Теплоемкость прочих веществ рассчитывали как среднее по представленным веществам. Температура возгонов принята как среднее значение температур кипения хлорида цинка 732 °С и хлорида свинца 950 °С, что составило 841 °С (1114 К).

Таблица 22 – Расчёт удельной теплоемкости возгонов

Наименование вещества i	Содержание e_i мас.%	Коэффициенты зависимостей теплоемкости				C_i , Дж/ (г · К) 841 °С
		A	B	C	D	
ZnO	35,10	0,585	0,0480	-0,092	0,01572	0,650
ZnCl ₂	15,47	0,452	0,0059	-0,032	-0,00153	0,454
ZnF ₂	0,52	0,602	0,0003	-0,130	-0,00003	0,592
ZnFe ₂ O ₄	0,97	0,787	0,0304	-0,201		0,813
PbO	3,00	0,291				0,291
PbCl ₂	6,31	0,209	0,0001	-0,009	-0,00001	0,208
PbF ₂	1,24	0,237	0,00003	-0,034		0,235
PbSO ₄	8,82	0,811				0,811
CdO	2,40	0,380	0,0454	-0,042		0,427
CdCl ₂	4,16	0,339	0,0004	-0,020	-0,00004	0,338
SiO ₂	0,30	1,211	0,0222	-0,687	-0,00022	1,180
Прочее	21,72					0,434
Итого	100,00					0,528

Количество теплоты, уходящее из вельц-окси с выделяющимися газами, рассчитывали по уравнению (59):

$$Q_{\text{газ}} = C_{SO_2} \cdot T_{SO_2} \cdot m_{SO_2} + C_{O_2} \cdot T_{O_2} \cdot m_{O_2} + C_{H_2O} \cdot T_{SO_2} \cdot m_{H_2O} \quad (59)$$

где C – удельная теплоемкость сернистого ангидрида, кислорода и паров воды, кДж/ (г·К);

T – температура сернистого ангидрида, кислорода и паров воды, К;

m – масса сернистого ангидрида, кислорода и паров воды, г.

Расчет удельной теплоемкости сернистого ангидрида, кислорода и паров воды был выполнен с учётом коэффициентов зависимостей от температуры по уравнению (56). Температура сернистого ангидрида и кислорода принята равной температуре возгонов – 841 °С, температура паров воды принята равной 100 °С (тепловой эффект на кипение воды рассчитывали отдельно ниже). В таблице 23 представлен результат расчёта удельной теплоемкости веществ в отходящем газе.

Таблица 23 – Расчет удельной теплоемкости веществ в газовой фазе

Наименование вещества i	Содержание i	Коэффициенты зависимостей теплоемкости				$T, ^\circ\text{C}$	$C_i, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$
	мас. %	A	B	C	D		
SO ₂	42,87	0,455	0,581	0,001	-0,045	841	1,122
O ₂	21,41	29,79	7,910	-6,194	-2,204	841	35,370
H ₂ O	35,72	1,577	0,693	0,071	0,020	100	1,890

В процессе нагрева вельц-окиси осуществлялся процесс фазового перехода из твердого в жидкое состояние и из жидкого в газообразное для хлоридов и фторидов металлов. Кроме того, протекала реакция разложения сульфата свинца (60) с выделением сернистого ангидрида и кислорода.



Тепловые эффекты фазового перехода и химических реакций, которые поглощались при нагреве рассчитывали по закону Г.И. Гесса, уравнение (61):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum v_i \Delta_f H_T^0(i) \quad (61)$$

где, $\Delta_r H_T^0$ – тепловой эффект реакции при постоянном давлении системы, кДж/г;

v_i – стехиометрический коэффициент при веществе в уравнении химической реакции;

$\Delta_f H_T^0$ – теплота образования вещества, кДж / г.

Протекающие фазовые переходы и их тепловые эффекты представлены в таблице 24. Расчет удельного теплового эффекта реакций фазового перехода на один грамм вельц-окиси выполнен по уравнению (62).

$$\Delta_r H_{B/O}^o = \sum w_i \Delta_r H_i^o \quad (62)$$

где $\Delta_r H_{B/O}^o$ – удельный тепловой эффект реакции вельц-окиси при постоянном давлении системы, кДж/г;

w_i – доля вещества, участвующего в реакции, мас. %;

$\Delta_f H_i^o$ – тепловой эффект реакции образования вещества, кДж/г.

Таблица 24 – Расчет тепловых эффектов фазовых переходов

Фазовый переход (реакция) веществ i А → В	Доля от исходного, %	Тепловой эффект реакции, кДж/г
ZnCl ₂ твердое → ZnCl ₂ жидкое	0,89	0,075
ZnCl ₂ жидкое → ZnCl ₂ газ	0,84	0,875
ZnF ₂ твердое → ZnF ₂ жидкое	0,04	0,40
ZnF ₂ жидкое → ZnF ₂ газ	0,03	1,79
PbCl ₂ твердое → PbCl ₂ жидкое	0,36	0,09
PbCl ₂ жидкое → PbCl ₂ газ	0,34	0,46
PbF ₂ твердое → PbF ₂ жидкое	0,10	0,05
PbF ₂ жидкое → PbF ₂ газ	0,07	0,65
CdCl ₂ твердое → CdCl ₂ жидкое	0,24	0,17
CdCl ₂ жидкое → CdCl ₂ газ	0,22	0,66
H ₂ O жидкое → H ₂ O газ	0,48	2,26
PbSO ₄ → PbO + SO ₂ + ½ O ₂	3,18	-2,58

Удельный тепловой эффект реакций фазового перехода в одном грамме вельц-окиси – 0,024 кДж/г.

Количество теплоты, переданной тиглю, зависит от вида применяемого тигля, его массы и массы загруженной вельц-окиси. Количество теплоты, переданной керамическому тиглю, рассчитывали по уравнению (63):

$$Q_C = (C_K \cdot T_K^{\phi} - C_K \cdot T_K^{\eta}) \cdot m_K \quad (63)$$

где, C_K – удельная теплоемкость керамического тигля, кДж/(г · К);

T_K^{η} и T_K^{ϕ} – температура керамического тигля в начале и при завершении процесса, К;

m_K – масса керамического тигля, г.

По справочным данным теплоемкость керамического тигля, состоящего из корунда, составляет 0,849 и 1,273 Дж/(г·К) соответственно при температуре 25 и 1000 °С [117].

Температура тигля при завершении процесса равна температуре материала прокаленной вельц-окси при учёте коэффициента теплопередачи и степени заполнения тигля вельц-окисью. Температуру тигля рассчитывали по уравнению (64):

$$T_{\kappa}^{\phi} = T_{\epsilon/o}^{\phi} \cdot a_1 \cdot b \quad (64)$$

где, a_1 и b – коэффициент теплопередачи и коэффициент степени заполнения вельц-окси в тигле.

Объём теплоты, переданный минеральной вате зависит от вида применяемой минеральной ваты, её массы и температуры керамического тигля. Количество теплоты переданной минеральной вате рассчитывали по уравнению (65):

$$Q_{CW} = (C_{\text{МВ}} \cdot T_{\text{МВ}}^{\phi} - C_{\text{МВ}} \cdot T_{\text{МВ}}^{\text{н}}) \cdot m_{\text{МВ}} \quad (65)$$

где, $C_{\text{МВ}}$ – удельная теплоемкость минеральной ваты, кДж/(г·К);

$T_{\text{МВ}}^{\text{н}}$ и $T_{\text{МВ}}^{\phi}$ – средняя температура минеральной ваты в начале и при завершении процесса, К;

$m_{\text{МВ}}$ – масса минеральной ваты, г.

По справочным данным теплоемкость минеральной ваты, состоящей из каолина, составляет 1,130 Дж/(г·К).

Температура минеральной ваты при завершении процесса равно произведению температуры керамического тигля при завершении и коэффициента теплопередачи (66).

$$T_{\text{МВ}}^{\phi} = T_{\kappa}^{\phi} \cdot a_2 \quad (66)$$

где, a_2 – коэффициент теплопередачи от керамического тигля минеральной вате.

Количество теплоты, переданное термопаре, зависит от температуры, массы и теплоемкости термопары. Количество теплоты, переданной термопаре рассчитывали по уравнению (67):

$$Q_{TC} = (C_{TC} \cdot T_{TC}^{\phi} - C_{TC} \cdot T_{TC}^n) \cdot m_{TC} \quad (67)$$

где, C_{TC} – удельная теплоемкость стальной термопары, кДж/(г·К);
 T_{TC}^n и T_{TC}^{ϕ} – температура термопары в начале и при завершении процесса, К;
 m_{TC} – масса термопары, г.

Принимаем, что термопара состоит только из стали марки Ст08, опуская наличие проволоки термопары хромель-алюмель. Удельная теплоемкость стали марки Ст08 при комнатной температуре и температуре 1000 °С составляет 0,481 Дж/(г·К) и 0,657 Дж/(г·К), соответственно. Учитывая, что термопара частично погружена в образец вельц-оксида, массу термопары принимаем 20 г.

Потери тепла от поверхности образца обычно обусловлены конвективной и лучистой теплопередачей. Конвективная теплопередача описывает процесс передачи энергии от поверхности к воздуху. Учитывая, что воздухообмен поверхности образца вельц-оксида минимален в расчете пренебрегли конвективной передачей. Лучистая теплопередача зависит от температуры поверхности образца, степени черноты поверхности и площади контакта с воздухом. Коэффициент теплопередачи лучеиспусканием от вельц-оксида в камеру печи в общем случае определяли по уравнению (68).

$$\alpha_L = C_{Pr} \cdot \frac{\left[\left(\frac{T_{В/о}^{\phi}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{ср}}{100} \right)^4 \right]}{T_{В/о}^{\phi} - T_{ср}} \quad (68)$$

где, C_{Pr} – приведенный коэффициент излучения, Вт / (м² · К);

$T_{В/о}^{\phi}$ и $T_{ср}$ – температура вельц-оксида и средняя температура за время нагрева материала, К;

Среднее значение температуры вельц-оксида рассчитывали по уравнению (69).

$$T_{cp} = \frac{1}{2} (T_{в/о}^{\phi} + T_{в/о}^H) = \frac{1}{2} (1273 + 298) = 785,5 \text{ К} \quad (69)$$

Приведенный коэффициент излучения учитывает степень черноты материала и константу излучения абсолютно черного материала, рассчитывали по уравнению (70).

$$C_{Пр} = C_o \cdot \varepsilon_{в/о} \quad (70)$$

где, C_o – константа излучения абсолютно черного материала, Вт / (м² · К);

$\varepsilon_{в/о}$ – степень черноты вельц-окиси.

Константа излучения абсолютно черного материала 5,67 Вт/(м²·К). Принимаем степень черноты для вельц-окиси 0,5. Расчёт приведенного коэффициента излучения вельц-окиси выполнили по уравнению (71):

$$C_{Пр} = 5,67 \cdot 0,5 = 2,835 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (71)$$

Расчет по формуле (68) коэффициента лучистой теплопередачи для образца вельц-окиси, нагретого до температуры 1000 °С выполнили по уравнению (72):

$$\alpha_L = 2,835 \cdot \frac{\left[\left(\frac{1273}{100} \right)^4 - \left(\frac{785,5}{100} \right)^4 \right]}{1273 - 785,5} = 130,6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (72)$$

Потерю тепла от поверхности образца вельц-окиси рассчитывали по уравнению (73):

$$Q_r = \frac{S_{пов} \cdot 10^{-6} \cdot \left(T_{\frac{в}{о}}^{\phi} - T_o \right) \cdot \alpha_L \cdot \tau}{1000} \quad (73)$$

где, Q_r – тепло от поверхности образца вельц-окиси, кДж

$S_{пов}$ – площадь поверхности вельц-окиси, мм²;

10^{-6} – коэффициент пересчета из мм² в м²;

T_o – температура окружающей среды, К (298 К);

τ – длительность нагрева вельц-окиси, с;

1000 – коэффициент пересчета из Дж в кДж.

3.1.3.3 Экспериментальные результаты нагрева вельц-окси

Эксперименты по нагреву вельц-окси проводили в опытно-лабораторной микроволновой установке. С использованием программного обеспечения устанавливали температуру 1000 °С, при которой программируемый логический контроллер (ПЛК) выключал электропитание на источник электромагнитного излучения. Обобщенный план эксперимента представлен в таблице 25.

Таблица 25 – План эксперимента нагрева вельц-окси

№ опыта	Установленная температура, °С	Мощность установки, Вт	Масса образца, г
Опыт №1	1000	1400	10
Опыт №2			15
Опыт №3			30
Опыт №4			60
Опыт №5			90
Опыт №6			120

Для оценки воздействия электромагнитного излучения на нагрев термопары проведены три эксперимента, отдельных от плана. Результаты при длительности воздействия электромагнитного излучения 200, 400 и 600 секунд не показали изменение температуры на термопаре. Температура термопары оставалась равной комнатной температуре 25 °С. Для исключения повреждения магнетрона от испущенного электромагнитного излучения в камеру печи устанавливался поглотитель в виде образца вельц-окси. Поглотитель располагали на достаточно удаленном расстоянии от термопары, чтобы исключить нагрев термопары конвекцией и лучеиспусканием.

На рисунках 31-32 представлены температурные зависимости нагрева вельц-окси в зависимости от длительности воздействия электромагнитного излучения, при мощности установки 1400 Вт. На рисунках 33-34 представлены образцы после завершения нагрева вельц-окси.

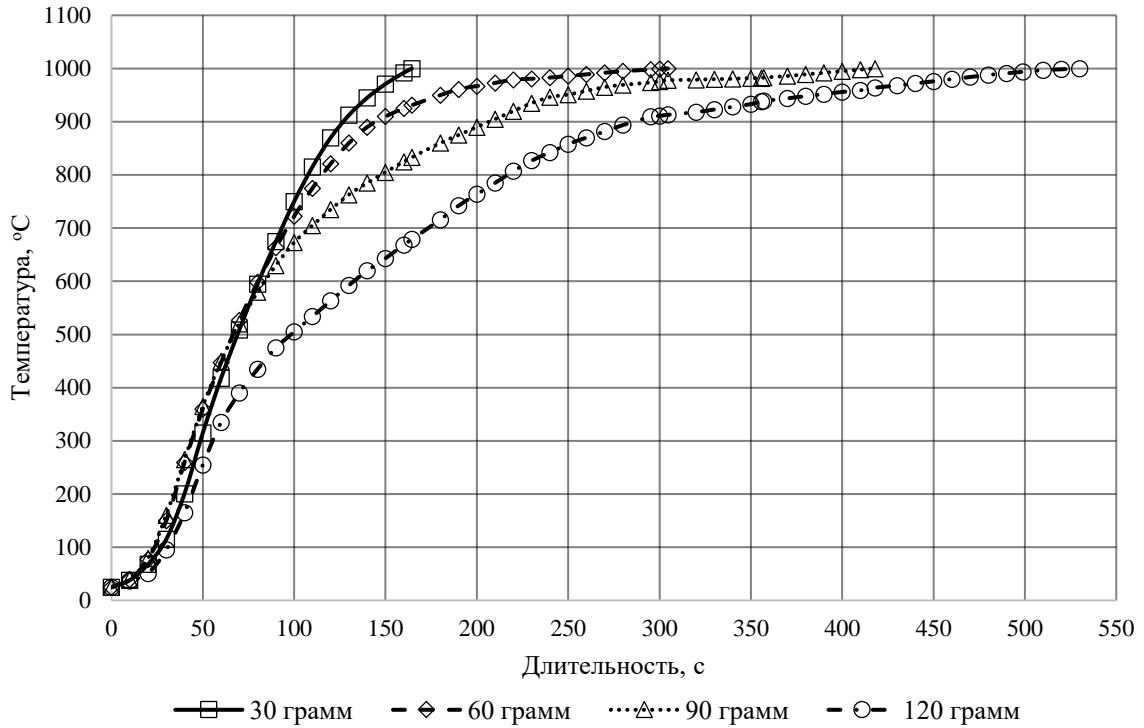


Рисунок 31 – Динамика нагрева вельц-окиси, образцы 30, 60, 90 и 120 г

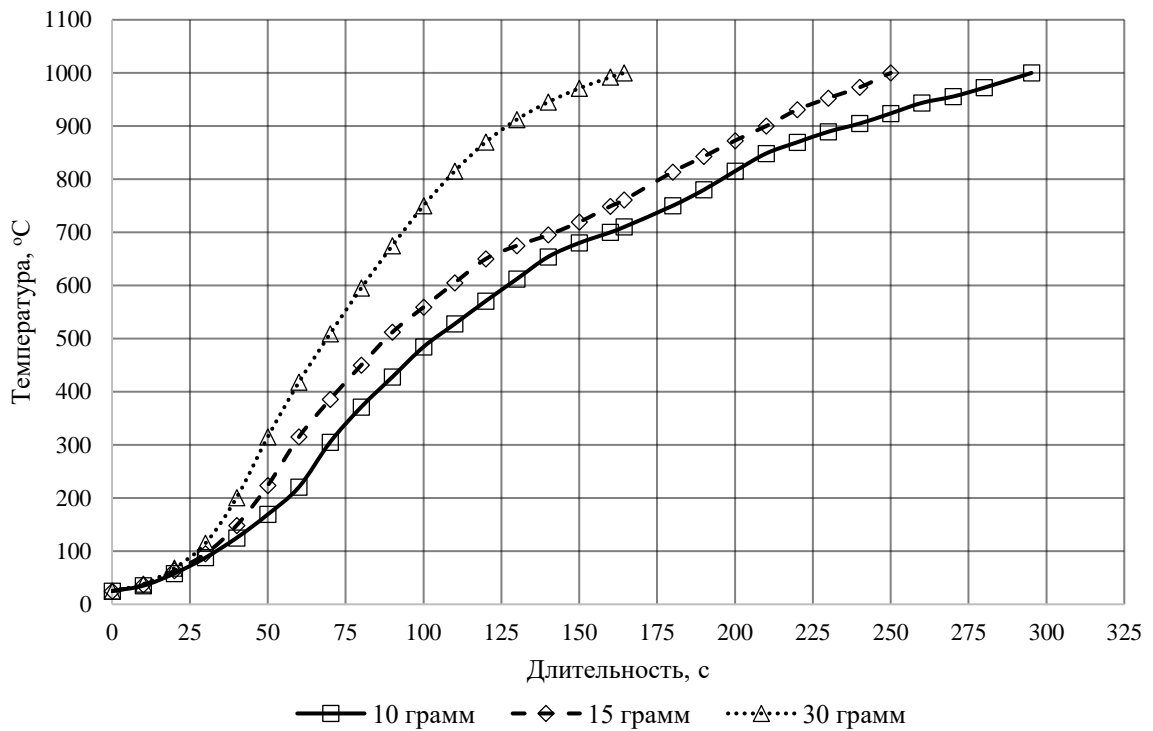


Рисунок 32 – Динамика нагрева вельц-окиси, образцы 10, 15 и 30 г.

В таблице 26 представлены результаты длительности нагрева вельц-окиси в зависимости от массы нагреваемого образца.

Таблица 26 – Длительность нагрева вельц-окиси

№ опыта	Установленная температура, °С	Мощность установки, Вт	Масса образца, г	Длительность, с
Опыт №1	1000	1 400	10	295
Опыт №2			15	250
Опыт №3			30	164
Опыт №4			60	305
Опыт №5			90	418
Опыт №6			120	530

При сравнении результатов нагрева вельц-окиси отмечено, что длительность нагрева образцов массой 60, 90 и 120 грамм больше, чем у образца массой 30 грамм. Чем больше масса образца, тем больше энергии необходимо, чтобы нагреть вельц-окись. Образцы массой 10 и 15 грамм нагреваются дольше образца 30 грамм ввиду большего количества передачи энергии керамическому тиглю и за счет теплопотерь излучением.

Проанализировав графики нагрева от длительности можно заметить, что скорость нагрева имеет максимумы и минимумы при повышении температуры. Рассчитали скорость нагрева вельц-окиси дифференцируя температуру по времени. Зависимость скорости нагрева от температуры и массы образца представлены на рисунках 35-36.



Рисунок 33 – Тигель с образцом после завершения процесса нагрева



Рисунок 34 – Образец вельц-окиси после нагрева
(после не длительного охлаждения)

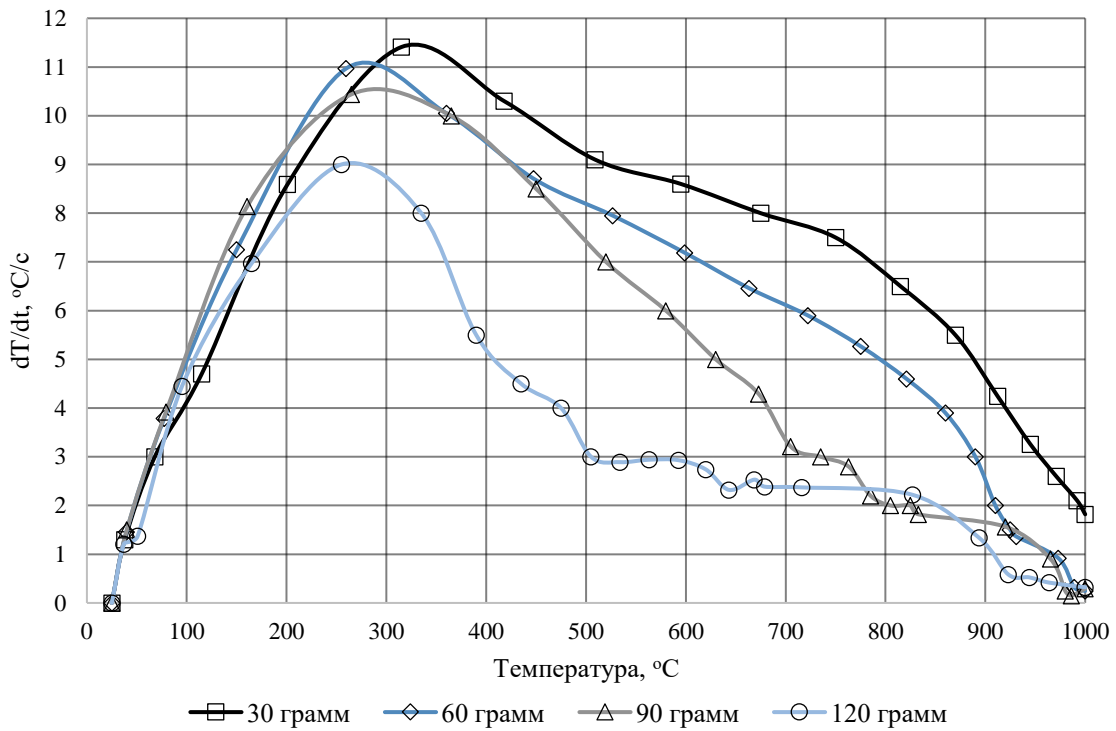


Рисунок 35 – Скорость нагрева вельц-окси, образцы 30, 60, 90 и 120 г

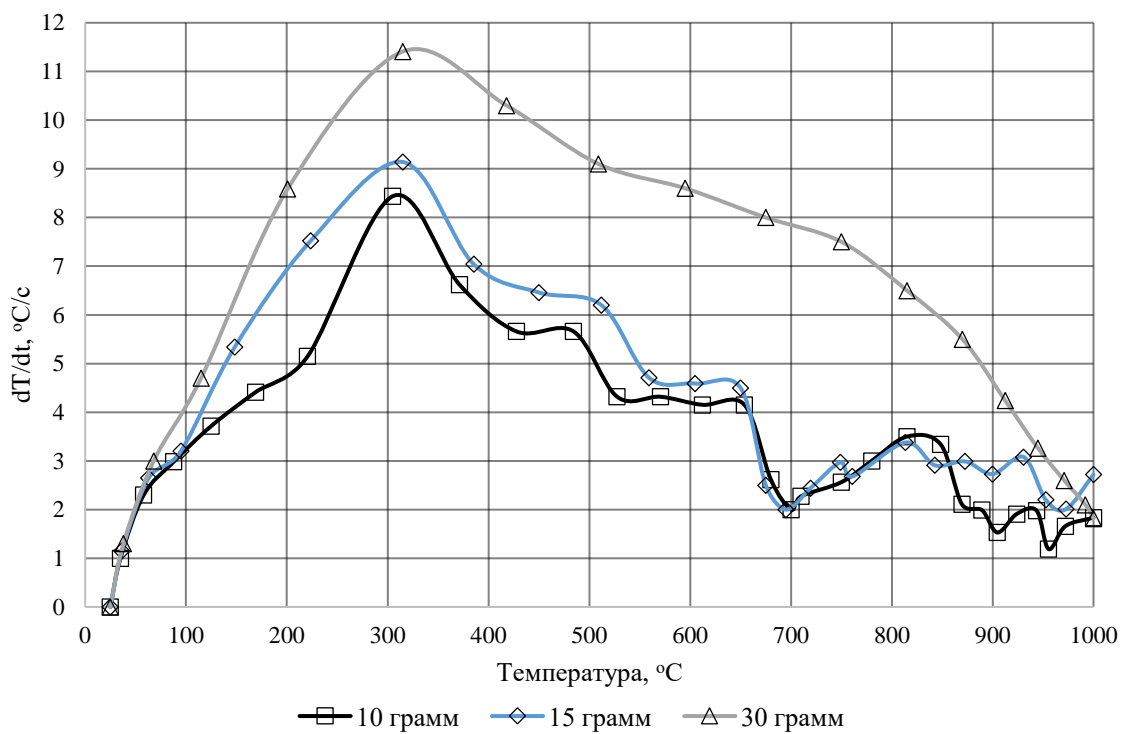


Рисунок 36 – Скорость нагрева вельц-окси, образцы 10, 15 и 30 г

Максимальная скорость нагрева в плане эксперимента по нагреву вельц-окси получена у образца массой 30 грамм, скорость составила 12 °C/с. Как отмечалось ранее, ключевым веществом, способствующим нагреву вельц-окси, являются хлориды металла, в диапазоне температур от 25 до 300 °C от электромагнитного излучения нагреваются хлориды металлов. По достижению температуры 300 °C хлориды металлов кондуктивной теплопередачей нагревают присутствующие оксиды и сульфаты металлов. При увеличении температуры оксиды и сульфаты металлов начинают поглощать электромагнитное излучение и выделять тепловую энергию.

Ранее отмечалось, что диэлектрическая проницаемость зависит от температуры – чем выше температура, тем больше электромагнитное поглощение. Скорость нагрева вельц-окси начинает уменьшаться из-за протекающих химических реакций удаления хлоридов, разложения сульфатов и теплопотерь на нагрев керамики и минеральной ваты, потерь излучением, а также изменения диэлектрических свойств.

3.1.3.4 Тепловой баланс нагрева вельц-окси

В традиционных методах нагрева передача тепла чаще всего осуществляется конвективной и лучистой теплопередачей от источника до материала. В качестве источника используют продукты сгорания топлива или электронагреватели. В отличие от традиционной передачи тепла в микроволновом нагреве тепло генерируется внутри образца. На рисунке 37 представлена схема передачи энергии и её распределение по потерям и на полезные процессы.

Нагрев вельц-окси необходим для протекания процессов удаления хлоридов. Целесообразно определить, сколько тепловой энергии генерируется в вельц-окси из электромагнитного излучения. С использованием математической модели определили количество тепла, преобразованного из ЭМИ, а именно:

– полезную тепловую энергию;

- тепловые потери на нагрев тигля, минеральной ваты и термодпары;
- тепловые потери излучением.

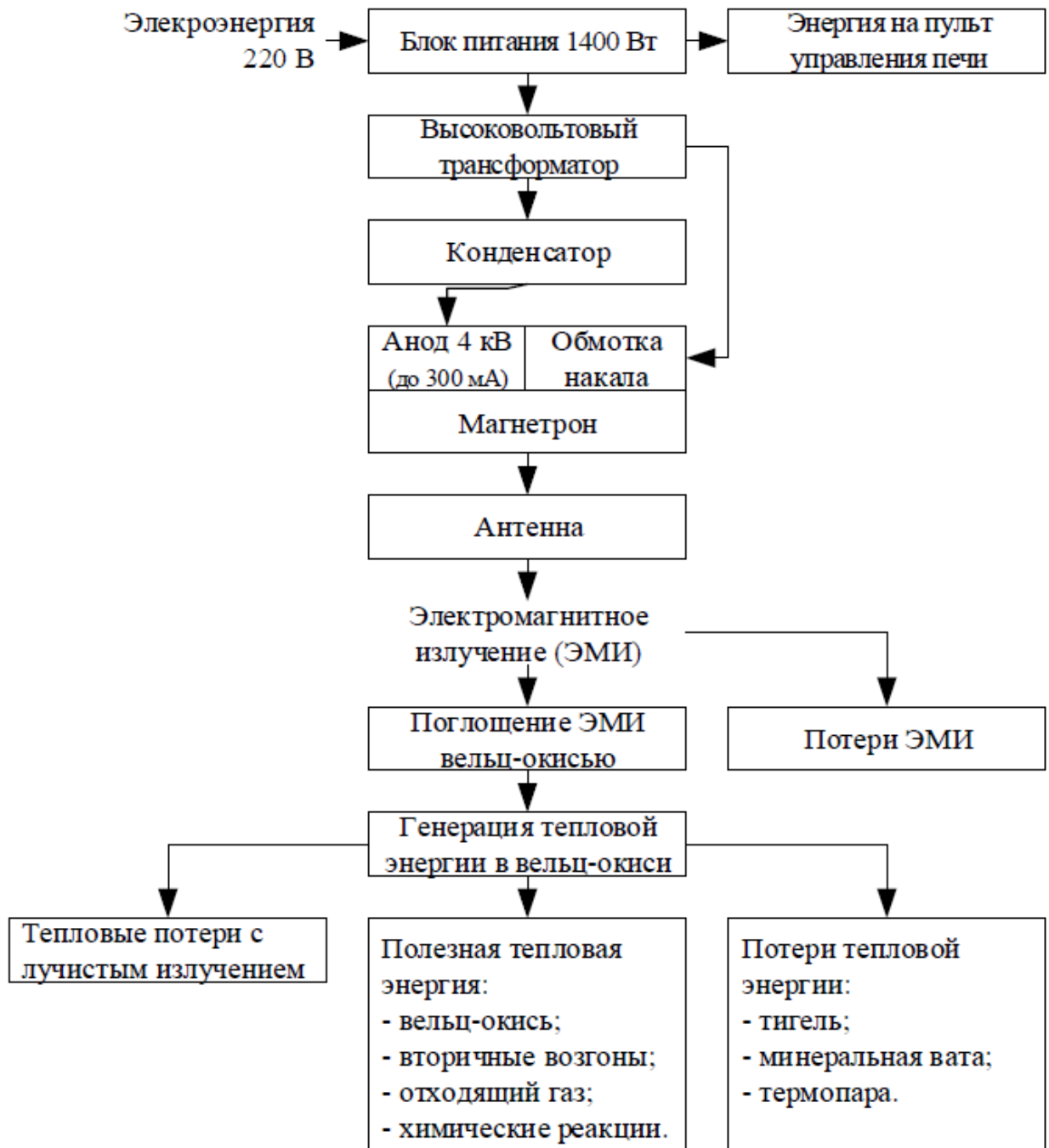


Рисунок 37 – Схема передачи электроэнергии на нагрев вельц-окиси

В таблице 27 представлены результаты расчета теплового баланса нагрева образца вельц-окиси массой 30 грамм.

Таблица 27 – Тепловой баланс нагрева образца вельц-окси массой 30 г.

ПРИХОД		РАСХОД				
Наименование	Вт	Наименование	Вт	%	%	
Мощность микроволновой установки	1400	Генерация ЭМИ	Потери энергии на трансформаторе и магнетроне	480,0	34,3	37,0
			Рассеивание ЭМИ	28,0	2,0	
			Прочее	10,0	0,7	
		Тепловые процессы	Тепло на нагрев вельц-окси	112,4	8,0	10,4
			Тепло с возгонами	5,8	0,4	
			Тепло с отходящими газами	22,4	1,6	
			Тепло на химические реакции	4,3	0,3	
			Потери тепла с лучистым излучением	91,3	6,5	
		Тепловые потери	Потери тепла с тиглем	483,8	34,6	46,1
			Потери тепла с минеральной ватой	77,4	5,5	
Потери тепла с термопарой	84,5		6,0			
	1400		1400,0	100,0	100,0	

В камеру печи с магнетрона излучилось порядка 910 Вт (65,0 %), рассеивание электромагнитного излучения составило 28 Вт (2,0 %), на тепловые потери пришлось 645,7 Вт (46,1 %), на тепловые процессы прокаливания вельц-окси осталось 236,3 Вт (16,9 %). Очевидно, что при увеличении масштаба печи доля тепловых потерь будет уменьшаться.

Выходная мощность микроволновой печи – это энергия, которая поглощается из электромагнитного излучения и преобразуется в тепловую энергию. Выходная мощность ($P_{\text{выход}}$) микроволновой печи для нагрева вельц-окси массой 30 грамм равна сумме энергии процессов на прокаливание ($Q_{\text{прокал}}$) и энергии на тепловые потери ($Q_{\text{т.п.}}$), определяли по формуле (74).

$$P_{\text{выход}} = Q_{\text{прокал}} + Q_{\text{т.п.}} = 645,7 + 236,3 = 882 \text{ Вт} \quad (74)$$

Коэффициент полезного действия рассчитывали по уравнению (75):

$$\eta = \frac{P_{\text{выход}}}{P_{\text{печи}}} \quad (75)$$

где $P_{\text{печи}}$ – установленная мощность микроволновой печи

Коэффициент полезного действия для вельц-окиси определяли по формуле (76):

$$\eta = \frac{882}{1400} = 63\% \quad (76)$$

Выводы по разделу 3.1.3

В соответствии с поставленной целью исследований подготовлен план эксперимента и проведены опытно-лабораторные исследования микроволнового нагрева вельц-окиси при условии изменения исходной массы образца. Температуру контролировали с помощью термопары типа хромель-алюмель. При воздействии электромагнитного излучения нагрев термопары при «холостых» опытах, без образцов, не зафиксирован.

При проведении исследований воздействия электромагнитного излучения установлена высокая скорость нагрева вельц-окиси. Образец массой 30 грамм нагрелся до 1000 °С до 164 секунды, средняя скорость нагрева составила 6,1 °С/с. Профиль динамики нагрева показал, что максимальная скорость повышения температуры у вельц-окиси находится в районе 300 °С, для образца 30 грамм она составила 11,4 °С/с.

Изучение динамики нагрева вельц-окиси при изменении исходной массы образца показало одинаковый характер нагрева образцов. При этом образцы массой более и менее 30 грамм нагревались медленнее. При увеличении массы образца более 30 грамм увеличиваются теплопотери, и образец нагревается медленнее. При массе образца менее 30 грамм генерируемое в вельц-окиси тепло в большей степени расходуется на нагрев тигля, термопары и минеральной ваты.

По результатам проведённых экспериментов подготовлена математическая модель нагрева вельц-окиси. Разработана схема распределения энергии в микроволновой установке. Выполнен расчет теплового баланса нагрева вельц-окиси при воздействии электромагнитного излучения. Результат расчёта для

образца массой 30 грамм показал, что энергетический коэффициент полезного действия составляет 63 %, включая 16,9 % на процессы прокаливания и 46,1 % на тепловые потери. Очевидно, что при увеличении масштаба установки энергия будет распределяться в большей степени на процессы прокаливания, тем самым уменьшится доля тепловых потерь.

3.2 Термодинамическое моделирование удаления галогенидов при нагреве цинксодержащих материалов

По справочным данным известно, что хлориды и фториды металлов испаряются в газовую фазу при нагреве. Для описания физико-химических процессов удаления галогенидов выполним термодинамическое моделирование многокомпонентной системы Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na [49].

3.2.1 Методическое описание термодинамического моделирования

Расчеты выполнены в модуле Equilibrium Module программного обеспечения HSC Chemistry, справочные данные от 2018 года.

В таблицах 28-29 представлены исходные данные для расчёта многокомпонентной термодинамической системы Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na. Количество моль компонентов взяты по результатам расчёта рационального состава вельц-окси, общее количество 100 кг. Количество воздуха, пара и природного газа взяты согласно справочным данным (воздух 2000 нм³/т; природный газ 90 м³/т; пар 10 м³/т) для ведения процесса прокаливания вельц-окси, количество воздуха, пара и газа приведены к 100 кг вельц-окси. Диапазон изменения температур 25–1300 °С. Давление 1 бар (750 мм.рт.ст). Традиционная температура прокаливания 1100 °С.

Таблица 28 – Состав твердой фазы исходной системы по веществам

Компонент	Исходное количество, кмоль	Концентрация, мас. %
ZnO	0,7915	81,2153
Zn ₂ SiO ₄	0,005	0,5130
ZnCl ₂	0,0065	0,6670
ZnF ₂	0,0004	0,0410
ZnSO ₄	0,0035	0,3591
ZnS	0,0512	5,2536
ZnFe ₂ O ₄	0,0278	2,8525
PbO	0,0173	1,7751
Pb ₂ SiO ₄	0,0031	0,3181
PbCl ₂	0,0007	0,0718
PbF ₂	0,0002	0,0205
PbSO ₄	0,0323	3,3143
PbS	0,0016	0,1642
NaCl	0,0034	0,3489
KCl	0,0079	0,8106
Fe ₂ O ₃	0,0004	0,0410
SiO ₂	0,0142	1,4571
In ₂ O ₃	0,00004	0,0041
InCl ₃	0,00013	0,0133
CdO	0,0067	0,6875
CdCl ₂	0,0007	0,0718

Таблица 29 – Состав газовой фазы исходной системы по веществам

Компонент	Исходное количество, кмоль	Концентрация, об. %
N ₂ (г)	7,0536	75,2384
O ₂ (г)	1,875	20
CH ₄ (г)	0,4018	4,2859
H ₂ O(г)	0,0446	0,4757

3.2.2 Результаты термодинамического моделирования системы Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na

На рисунках 38-41 представлены результаты термодинамического моделирования состава газа в объемных единицах (нм³) в зависимости от температуры системы, а на рисунках 42-44 – для конденсированной фазы.

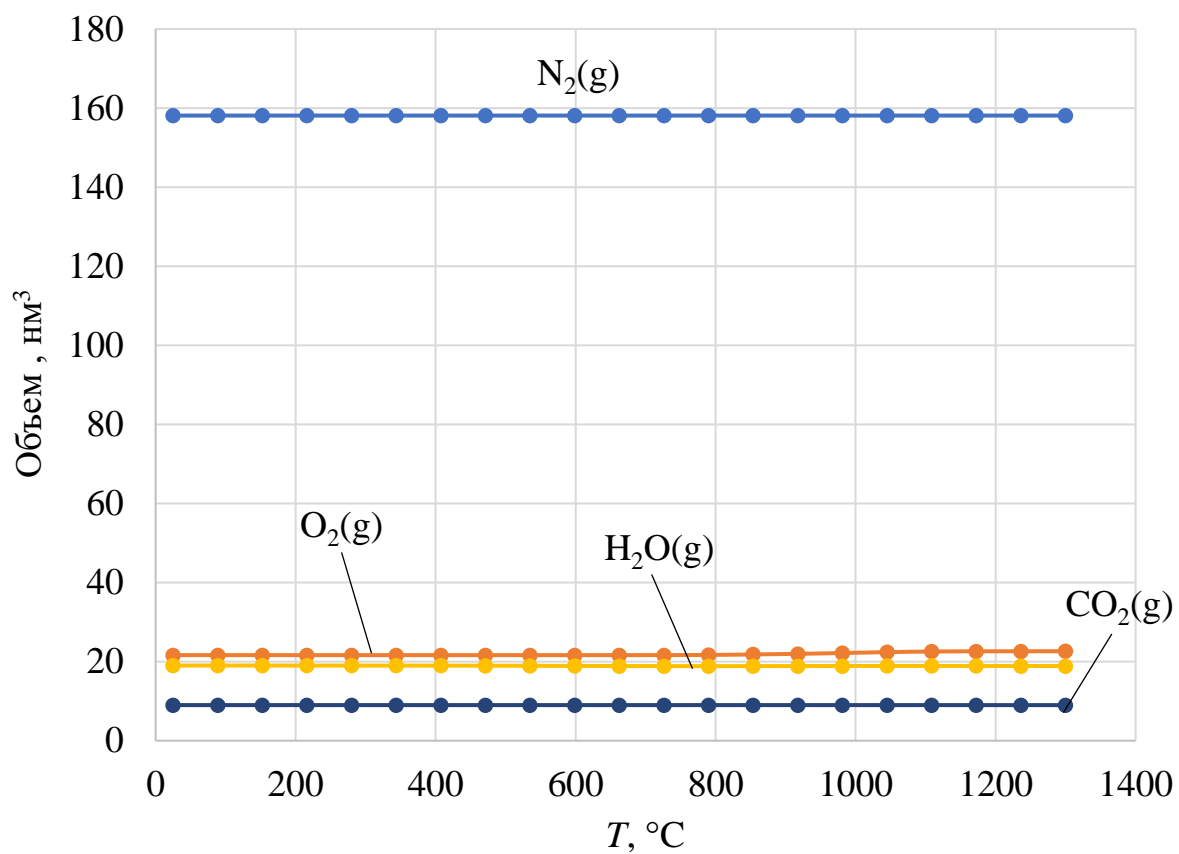


Рисунок 38 – Изменение состава газовой фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

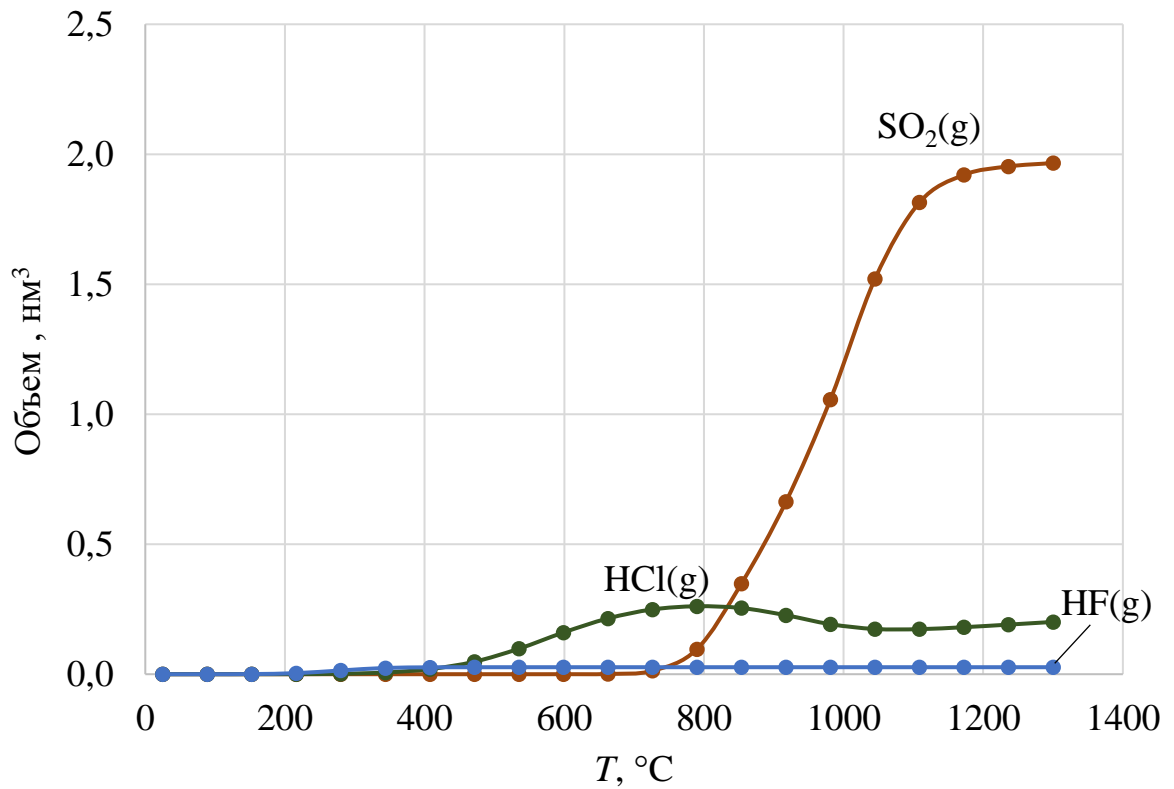


Рисунок 39 – Изменение состава газовой фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

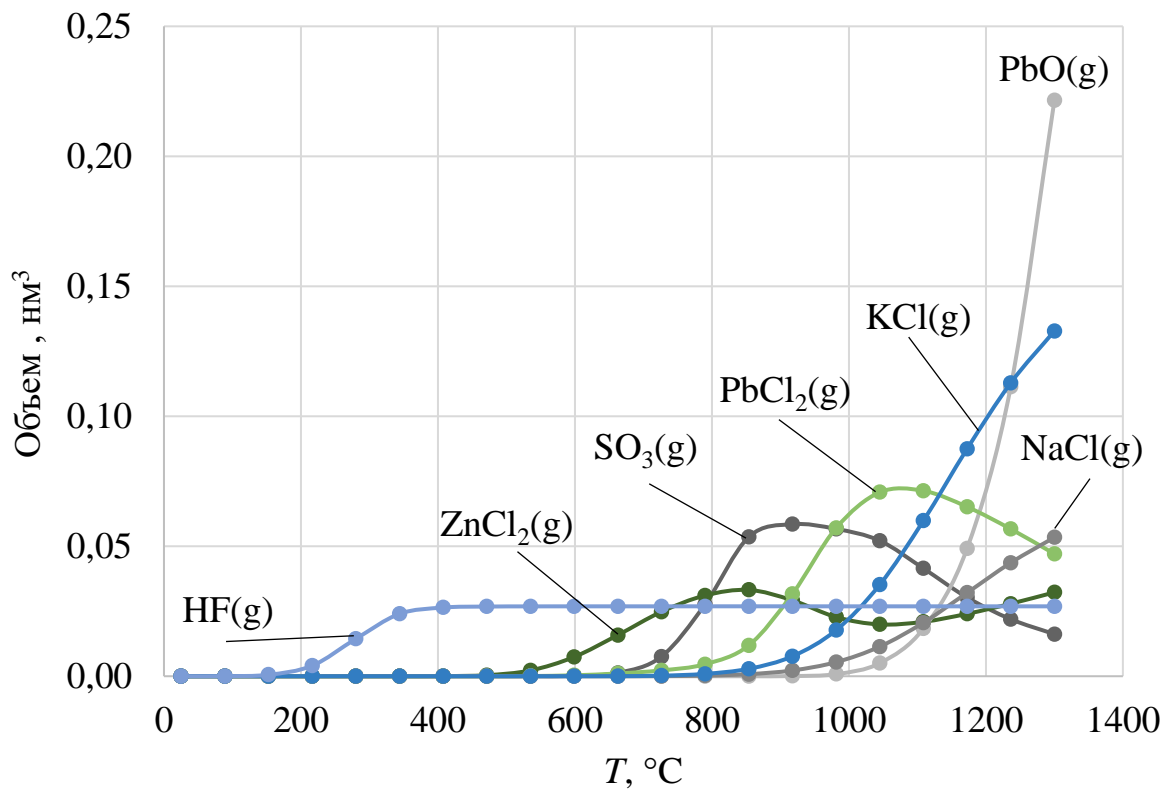


Рисунок 40 – Изменение состава газовой фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

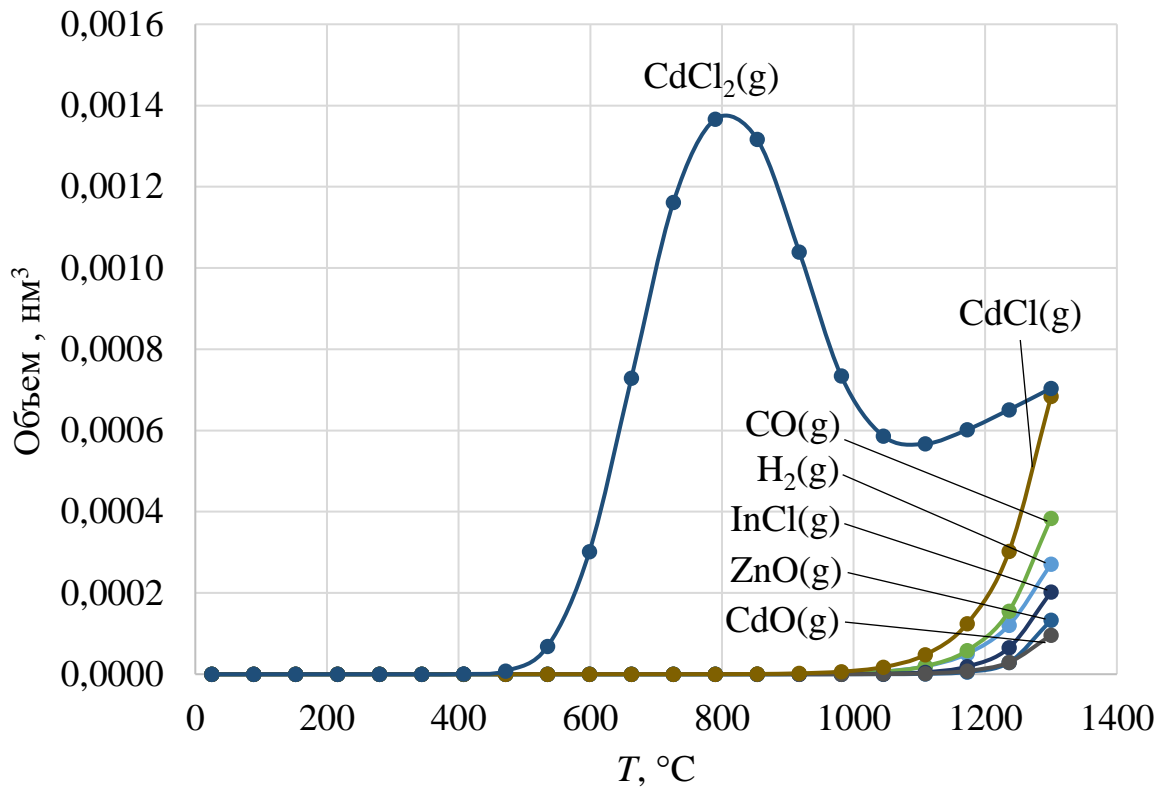


Рисунок 41 – Изменение состава газовой фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

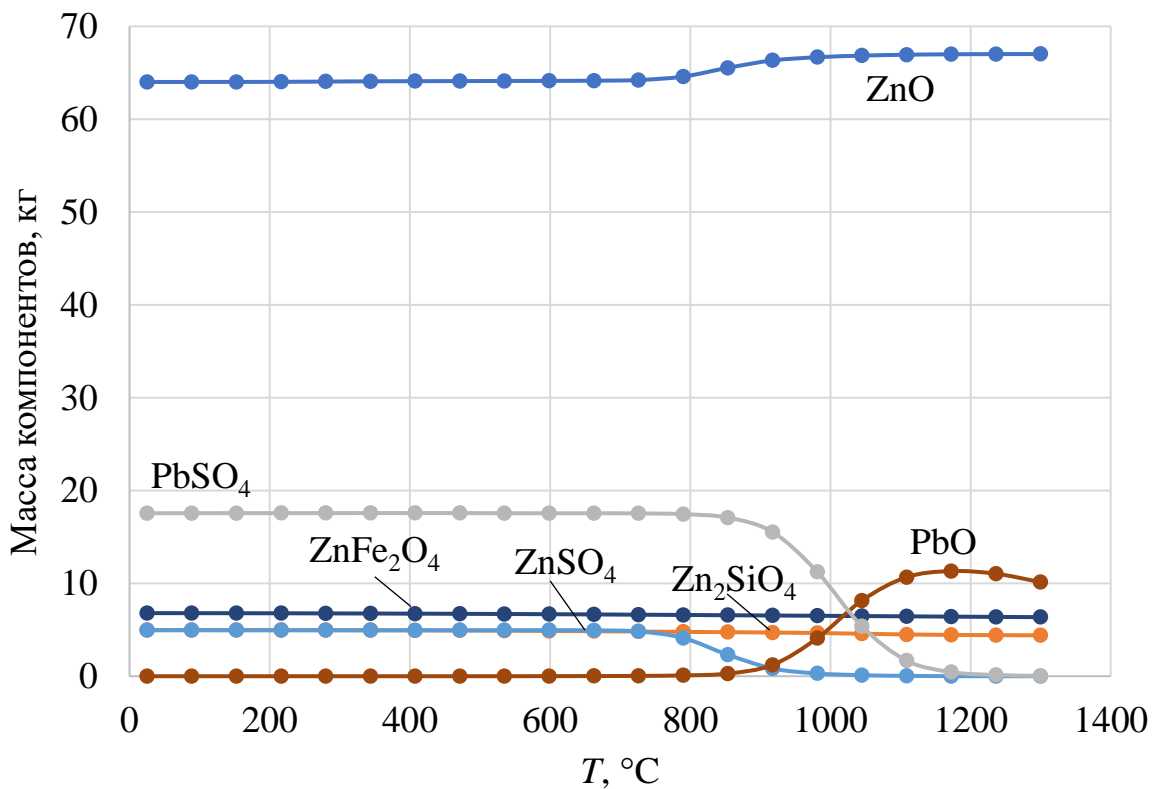


Рисунок 42 – Изменение состава конденсированной фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

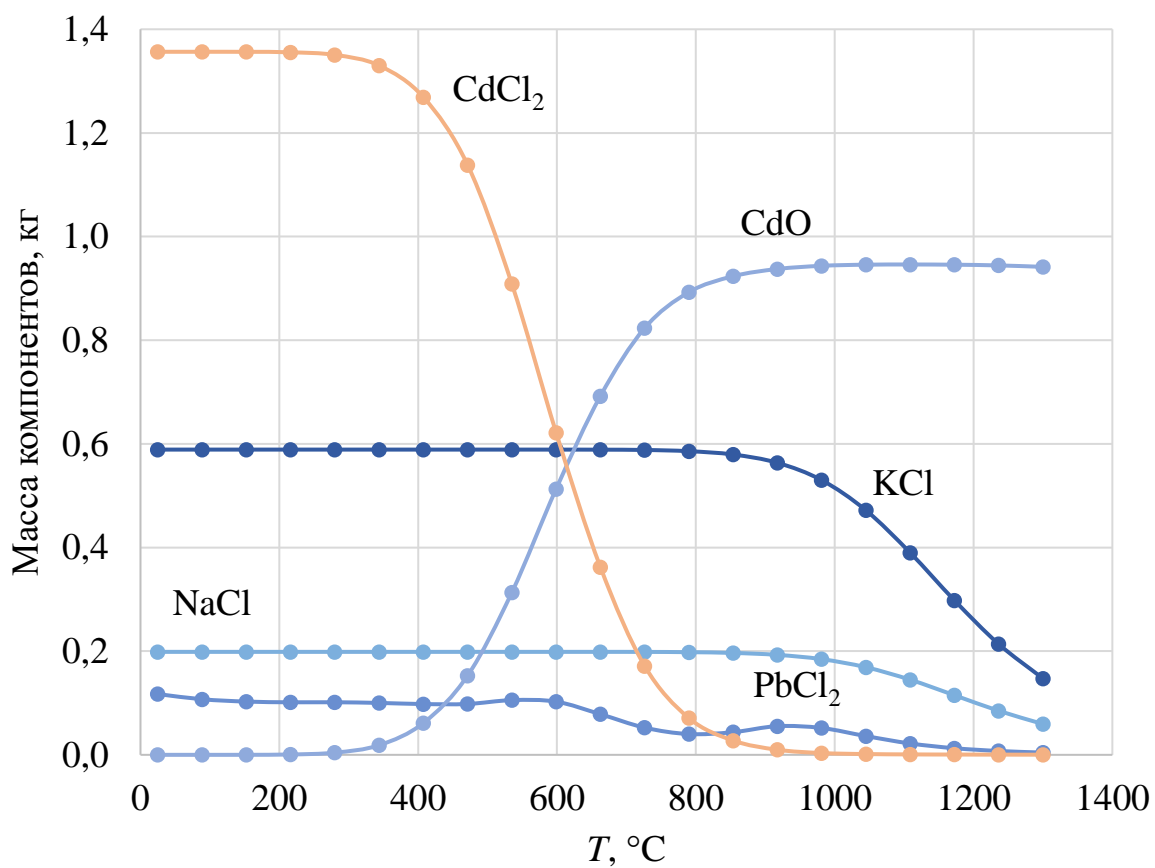


Рисунок 43 – Изменение состава конденсированной фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

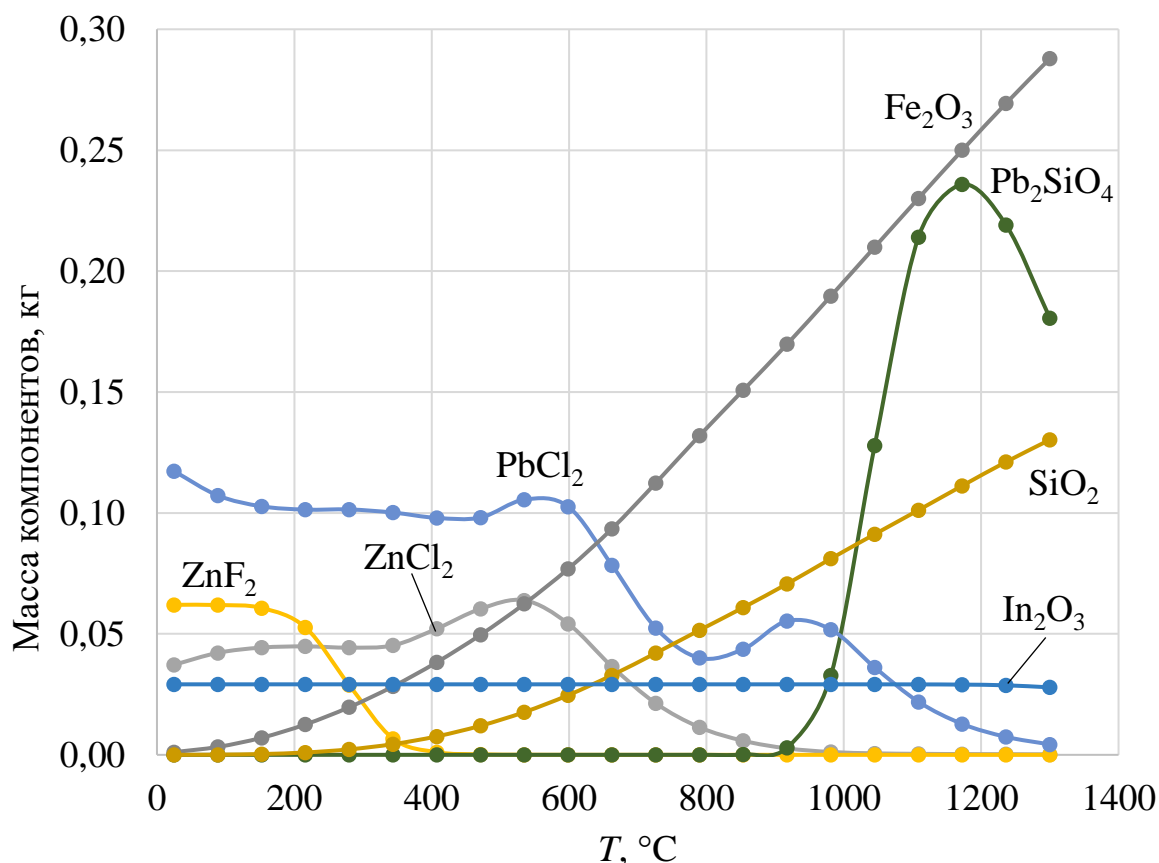


Рисунок 44 – Изменение состава конденсированной фазы в системе Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na в зависимости от температуры

При нагреве выше 800 °C сульфаты цинка и свинца полностью распадаются на конденсированные оксиды цинка и свинца и на газообразный оксид серы (II) SO₂. При нагреве свыше 400 °C полностью испаряется фторид цинка (масса фторида цинка в конденсированной части снижается до нуля).

Хлорид кадмия взаимодействует с водой в интервале температур 300–800 °C, превращаясь в оксид кадмия. Меньшее количество хлорида кадмия испаряется, что сопровождается увеличением количества газообразного хлорида кадмия.

По мере нагрева масса хлорида цинка в твердой фазе уменьшается до нуля в интервале температур 500–900 °C, масса хлорида свинца – в интервале температур 600–1300 °C.

Уменьшение массы вещества в конденсированной части системы сопровождается синхронным увеличением количества соответствующего вещества в газовой фазе. Феррит и силикат цинка остаются в неизменном количестве в твердой фазе.

Выводы по разделу 3.2

Выполнен термодинамический анализ окислительной прокалики вельц-оксида. Установлено, что хлориды цинка и свинца практически полностью переходят в газовую фазу. По мере нагрева масса хлорида цинка в конденсированной фазе уменьшается практически до нуля в интервале температур 500–900 °С, масса хлорида свинца – в интервале температур 600–1300 °С. Остаточная расчетная концентрация хлоридов в конденсированном вельц-оксиде составляет менее 0,03 мас. %.

3.3 Исследование эффективности удаления галогенидов при микроволновом прокаливании

3.3.1 Влияние мощности, длительности, исходной массы и влажности на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащей модельной смеси

Процесс микроволнового прокаливания, как любой другой процесс, может изменяться в зависимости от условий и технологических параметров. Изменение мощности электромагнитного излучения, исходной массы образца, продолжительности нагрева и исходной влажности образца могут оказать влияние на эффективность удаления хлорида цинка.

Целью эксперимента является первичное изучение влияния технологических параметров на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих модельных смесей с использованием метода прокаливания электромагнитным полем сверхвысокой частоты [118].

3.3.1.1 Материалы и оборудование

Для исследований готовили модельную цинксодержащую смесь, состоящую из оксида цинка ZnO качества ЧДА по ГОСТ 10262 и хлорида цинка $ZnCl_2$ качества ЧДА по ГОСТ 4529. В качестве дополнительного вещества, присущего вельц-окси, добавляли хлорид свинца (II) $PbCl_2$ качества ИМП по международному стандарту CAS 7758-95-4. Долю каждого хлорида в смеси задавали на основании данных о содержании хлорид-ионов в вельц-окси вельц-печей, и изменяли в диапазоне от 0,57 до 1,37 мас. %.

Прокаливание электромагнитным полем сверхвысокой частоты проводили с использованием микроволновой печи. Прокаливание цинксодержащих продуктов осуществляли в корундовом тигле, расположенном в нижней части по центру камеры (Рисунок 45).

Химический состав образцов после микроволнового прокаливания в электромагнитном поле определяли с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument.

3.3.1.2 Методика проведения эксперимента

Модельную смесь (образец) из оксида цинка, хлорида цинка и хлорида свинца готовили с содержанием хлоридов в диапазоне содержаний 0,99–2,38 мас. % $ZnCl_2$; 0,22–0,53 мас. % $PbCl_2$; остальное ZnO .

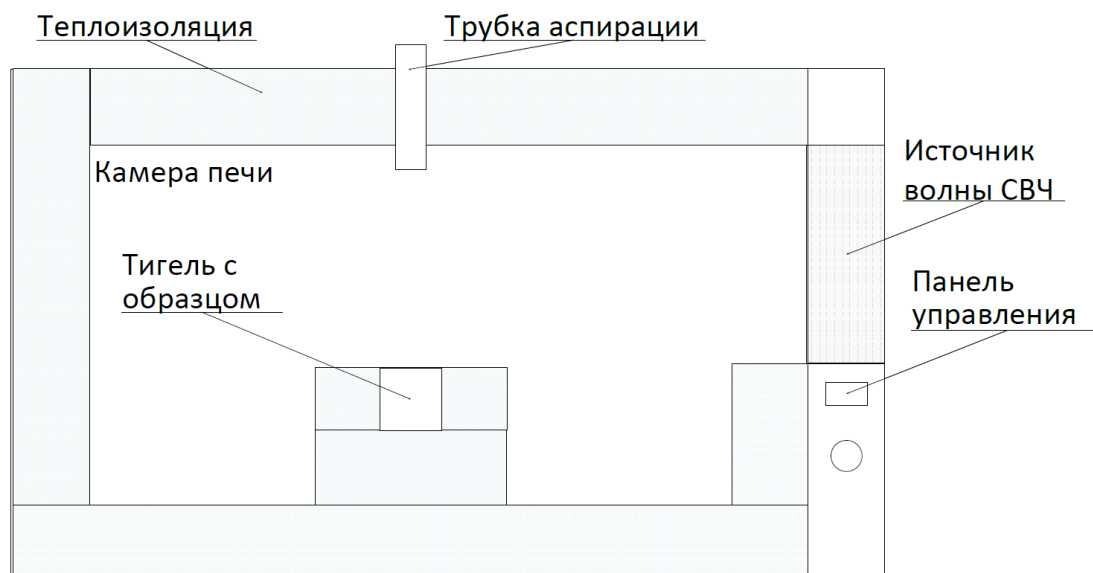


Рисунок 45 – Схема расположения образца в печи при прокаливании

Образец и тигель помещали в микроволновую печь. В качестве изучаемых технологических параметров приняты факторы:

- мощность, потребляемая микроволновой печью M , Вт;
- исходная масса образца m , г;
- длительность микроволнового прокаливания t , с;
- исходная влажность образца B , мас. %.

В качестве параметра оптимизации принят показатель эффективности удаления хлорид-иона. Эффективность удаления хлорид-иона рассчитывали по уравнению (77), как средневзвешенное значение из 5 опытов с разными комбинациями исходных содержаний хлорида цинка (0,99–2,38 мас. %) и хлорида свинца (0,22–0,53 мас. %):

$$W_{Cl} = \left(\frac{\%Cl_{исх.} \cdot m_{исх.} - \%Cl_{кон.} \cdot m_{кон.}}{\%Cl_{исх.} \cdot m_{исх.}} \right) \cdot 100\% \quad (77)$$

где $\%Cl_{исх.}$ и $\%Cl_{кон.}$ – концентрация хлорид-иона в образце до и после прокаливания, соответственно;

$m_{исх.}$ и $m_{кон.}$ – масса смеси и образца после прокаливания, соответственно.

Для изучения влияния факторов использован метод математического планирования полного факторного эксперимента 2^4 , параметр оптимизации – эффективность удаления хлорид-иона из цинксодержащей модельной смеси.

Условия проведения экспериментов приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Условия проведения экспериментов

Наименование фактора	Длительность	Масса образца	Мощность	Влажность
Символ	t	m	M	B
Единица измерения	с	г	Вт	%
Код	x_1	x_2	x_3	x_4
Основной уровень (0)	375	12,5	1170	7,5
Интервал варьирования	225	7,5	230	7,5
Верхний уровень (+1)	600	20,0	1400	15,0
Нижний уровень (-1)	150	5,0	940	0

3.3.1.3 Результаты и обсуждение

В таблице 31 матрица планирования представлена в натуральном масштабе совместно с результатом определения параметра оптимизации – эффективностью удаления хлорид-иона.

Таблица 31 – Матрица планирования в натуральном масштабе

План	Номер опыта	Факторы				Эффективность удаления хлорид-иона, %	
		t, c	$m, г$	$M, Вт$	$B, \%$	эксперимент	расчет
Код		x_1	x_2	x_3	x_4		
Опыты плана 2^4	1	600	20	1400	15	93,9	99,3
	2	150	20	1400	15	58,1	59,3
	3	600	5	1400	15	64,5	61,1
	4	150	5	1400	15	19,2	21,1
	5	600	20	940	15	78,3	80,7
	6	150	20	940	15	44,4	40,7
	7	600	5	940	15	49,2	42,5
	8	150	5	940	15	2,7	2,5
	9	600	20	1400	0	95,1	99,3
	10	150	20	1400	0	69,6	59,3
	11	600	5	1400	0	60,1	61,1
	12	150	5	1400	0	20,0	21,1
	13	600	20	940	0	90,0	80,7
	14	150	20	940	0	30,0	40,7
	15	600	5	940	0	35,0	42,5
	16	150	5	940	0	3,6	2,5
Основной уровень	17	375	12,5	1170	7,5	58,3	50,9
	18	375	12,5	1170	7,5	55,3	50,9
	19	375	12,5	1170	7,5	49,9	50,9

Получено математическое уравнение (78) взаимосвязи (в кодовом масштабе) между факторами и параметром оптимизации в исследуемом диапазоне изменения факторов:

$$W_{Cl} = 50,9 + 20,0 \cdot x_1 + 19,1 \cdot x_2 + 9,2 \cdot x_3 \quad (78)$$

Оценка значимости коэффициента фактора влажности x_4 не показала статистически значимого влияния на параметр оптимизации. Все остальные коэффициенты статистически значимы. Линейная модель адекватна по критериям Стьюдента и Фишера. График проверки адекватности модели приведен на рисунке 46.

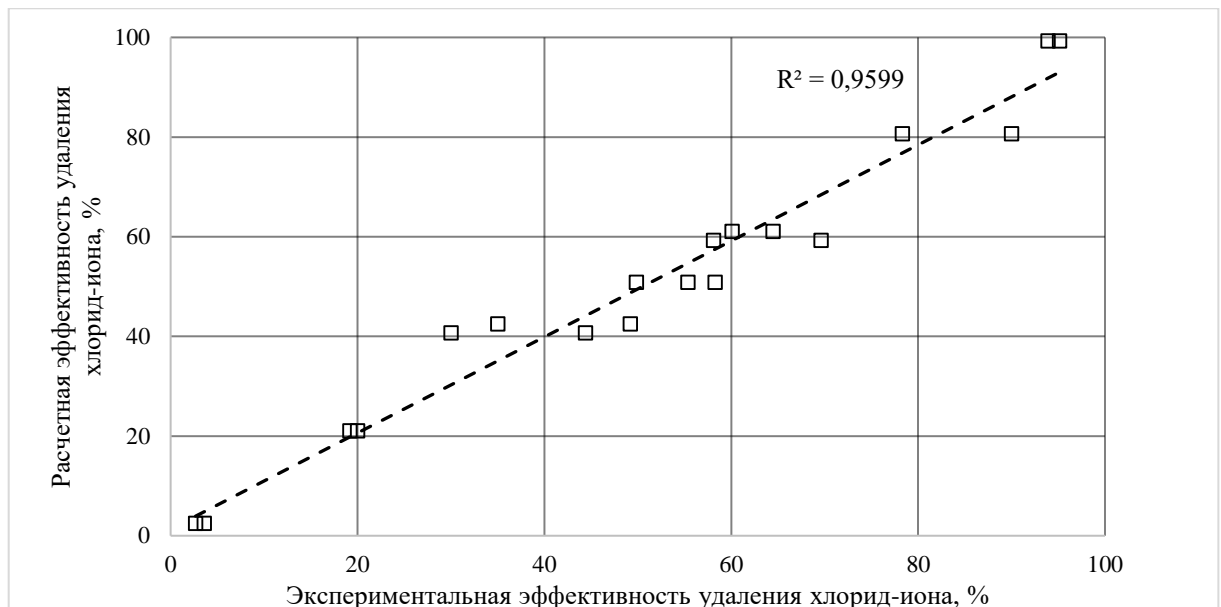


Рисунок 46 – Графическая проверка взаимосвязи между экспериментальными и расчетными значениями эффективности удаления хлорид-иона

Все три значимых коэффициента уравнения (35) положительные, то есть увеличение значения каждого фактора способствует более эффективному удалению хлорид-ионов. Длительность процесса микроволнового прокаливания и исходная масса образца примерно одинаковы по своему влиянию. В два раза меньше на эффективность удаления хлорид-ионов, по сравнению с другими факторами, оказывает мощность микроволнового излучения.

Для прогнозирования результатов прокаливания уравнение (78) можно

привести от кодового к натуральному масштабу факторов в соответствии с уравнением (79):

$$x = \frac{A_{\text{действ.}} - A_{\text{осн.уровень}}}{\Delta A} \quad (79)$$

где $A_{\text{действ.}}$ – действительное значение фактора;
 $A_{\text{осн.уровень}}$ – значение фактора на основном уровне;
 ΔA – интервал варьирования фактора.

Например, необходимо оценить эффективность удаления хлорид-ионов при следующих значениях факторов: длительность 500 с; масса исходного образца 9 г; мощность 1300 Вт. Расчетная формула будет иметь вид:

$$W_{\text{Cl}} = 50,9 + 20,0 \frac{500 - 375}{225} + 19,1 \frac{9 - 12,5}{7,5} + 9,2 \frac{1300 - 1170}{230} = 58,3\% \quad (80)$$

На рисунке 47 представлены результаты влияния длительности процесса микроволнового прокаливания и мощности микроволновой печи на эффективность удаления хлорид-иона при постоянном значении исходной массы образца 20 г.

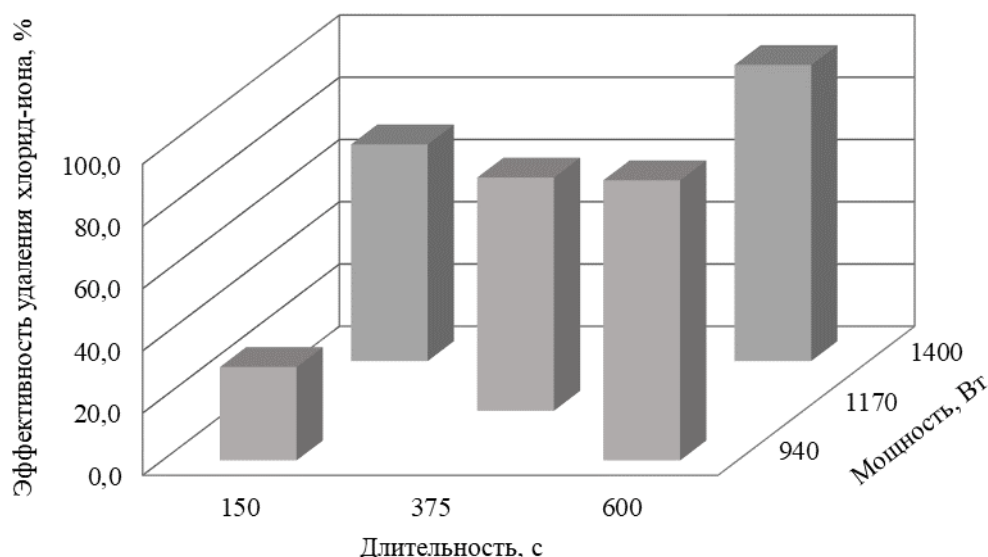


Рисунок 47 – Влияние длительности нагрева и мощности излучения на эффективность удаления хлорид-иона при исходной массе образца 20 г

Представлены влияния указанных факторов при исходной массе образцов 10 г в таблице 32 и 20 г в таблице 33.

Таблица 32 – Влияние длительности и мощности на эффективность удаления, %, хлорид-ионов из образцов массой 10 г

Мощность, Вт	Длительность, с			
	150	320	480	600
800	9,5	24,7	38,9	49,6
1000	17,6	32,7	47,0	57,6
1200	25,7	40,8	55,0	65,7
1400	33,7	48,9	63,1	73,8

Таблица 33 – Влияние длительности и мощности на эффективность удаления, %, хлорид-ионов из образцов массой 20 г

Мощность, Вт	Длительность, с			
	150	320	480	600
800	35,0	50,1	64,4	75,0
1000	43,1	58,2	72,4	83,1
1200	51,1	66,3	80,5	91,2
1400	59,2	74,3	88,6	99,3

Увеличение мощности печи с 800 до 1400 Вт повышает эффективность удаления хлорид-иона при длительности 600 секунд и исходной массе образца 20 г с 75 до 99,3 %. Повышение мощности печи увеличивает скорость поглощения микроволновой энергии и, как следствие, увеличивает скорость изменения температуры, которая интенсифицирует процесс удаления хлоридов цинка и свинца в газовую фазу. Уменьшение времени до 150 секунд и уменьшение мощности печи до 800 Вт снижает эффективность удаления хлорид-иона с 99,3 до 35 %. При указанных факторах образец не успевает разогреться до температур, обеспечивающих удаление хлорид-иона. Продолжительности процесса недостаточно, чтобы все хлориды удалились из образца.

Таблица 34 – Влияние мощности на эффективность удаления, %, хлорид-иона при изменении исходной массы образца (длительность 600 с)

Масса, г	Мощность, Вт			
	800	1000	1200	1400
5	36,8	44,9	53,0	61,1
10	49,6	57,6	65,7	73,8
15	62,3	70,4	78,4	86,5
20	75,0	83,1	91,2	99,3

Таблица 35 – Влияние длительности на эффективность удаления, %, хлорид-иона при изменении исходной массы образца. (мощность 1400 Вт)

Масса, г	Длительность, с			
	150	320	480	600
5	21,0	36,1	50,4	61,1
10	33,7	48,9	63,1	73,8
15	46,5	61,6	75,8	86,5
20	59,2	74,3	88,6	99,3

Отдельно можно отметить уменьшение эффективности удаления хлорид-иона при уменьшении исходной массы образца. Изменение массы образца с 20 до 5 грамм, при постоянных показателях длительности 600 секунд и мощности 1400 Вт, уменьшает эффективность удаления хлорид-иона с 99,3 до 61,1 %. Аналогичная закономерность наблюдалась и при других вариациях длительности и мощности.

Указанная закономерность объясняется двумя предположениями. Во-первых, изменяется объём образца и при указанной частоте 2450 МГц (длина волны 12 см) энергия электромагнитной волны, поглощается образцом в меньшем количестве и, как следствие, приводит к меньшему нагреву образца. Во-вторых, тепло, выделяемое образцом за счёт поглощения микроволновой энергии, передается в большей части тиглю и окружающей воздушной среде.

В изученном диапазоне изменения параметров оптимальны следующие факторы микроволнового прокаливания цинксодержащих продуктов:

- мощность, потребляемая микроволновой печью 1400 Вт;
- исходная масса образца 20 г;
- длительность микроволнового прокаливания 600 с.

Влажность в диапазоне от 0 до 15 % не является значимым фактором в процессе микроволнового прокаливания изученных цинксодержащих материалах.

Выводы по разделу 3.3.1

В лабораторных условиях исследован процесс прокаливания цинксодержащих материалов (аналог вельц-окси) электромагнитным полем сверхвысокой частоты с применением метода математического планирования экспериментов. В качестве параметров изучено влияние мощности микроволнового излучения, длительности процесса прокаливания, исходной массы образца и влажности на эффективность удаления хлорид-иона из цинксодержащего продукта. Установлено, что значимыми параметрами являются мощность микроволнового излучения, длительность прокаливания и исходная масса образца.

В изученном диапазоне параметров установлено, что увеличение длительности прокаливания, исходной массы образца и мощности микроволнового излучения улучшают эффективность удаления хлорид-ионов из исходного материала. Оптимальные параметры процесса: мощность микроволновой печи 1400 Вт; длительность процесса прокаливания 600 секунд; исходная масса образца 20 грамм. В целевом продукте после микроволнового прокаливания содержание хлорид-иона составило 0,05 мас. %.

3.3.2 Влияние длительности и температуры на эффективность удаления галогенидов из вельц-окиси

3.3.2.1 Методика проведения исследования

Эксперименты по изучению кинетики удаления хлоридов из вельц-окиси проводили на модернизированной опытно-экспериментальной установке. Температуру замеряли при помощи термопары типа хромель-алюмель ТХА Метран-241. Запись температуры проводили с использованием микроконтроллера Arduino, который конвертировал аналоговый сигнал термопары в цифровой и транслировал данные на персональный компьютер. На персональном компьютере данные сохранялись в файл с параметрами «температура–время».

Химические составы исходного материала вельц-окиси и обработанного продукта определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument.

В качестве исходного материала исследований использовали промышленный образец вельц-окиси. Химический состав исследуемого образца вельц-окиси представлен в таблице 36. Влажность вельц-окиси замеряли гравиметрическим методом, влажность вельц-окиси составила 0,48 %.

Таблица 36 – Химический состав вельц-окиси (основные компоненты)

Компонент	Zn	Pb	Fe	Cd	Cl	F
Содержание, мас.%	58,3	11,8	3,1	0,8	0,97	0,067

Образец с вельц-окисью загружали в корундовый тигель, геометрические размеры конусообразного тигля: диаметр верха и низа 57 и 31 мм, соответственно, высота 72 мм, толщина стенки 3,5 мм. Тигель размещали в теплоизоляционную «постель» (Рисунок 48).



Рисунок 48 – Теплоизоляционная постель во время эксперимента

Тигель с образцом загружали в печь по схеме на рисунке 49, в программе на персональном компьютере устанавливали температуру и продолжительность выдержки в соответствии с планом эксперимента, и начинали процесс микроволнового нагрева. В начале процесса включали аспирацию печи. По ходу процесса осуществляли визуальный контроль образца.

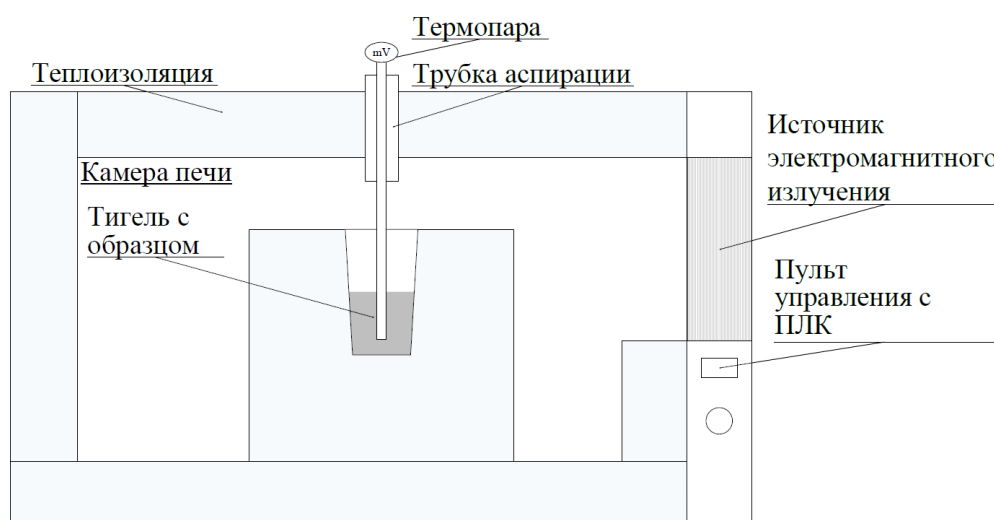


Рисунок 49 – Схема размещения образца в лабораторной печи

После достижения установленной температуры контроллер переходил в режим поддержания температуры и начинал отсчет длительности выдержки. По завершению установленной длительности контроллер выключал питание на магнетрон, процесс заканчивали. Образец выгружали из печи, взвешивали и готовили для выполнения химического анализа.

Результаты химического анализа и записи данных температуры использовали для обработки, представления информации в графическом виде и расчетов для достижения цели исследования.

3.3.2.2 Нагрев и выдержка вельц-окиси при фиксированной температуре

Нагрев вельц-окиси под воздействием электромагнитного излучения описывается законом Джоуля-Ленца. При наложении электромагнитного излучения образец поглощает энергию и преобразует её в тепловую энергию.

Все эксперименты по нагреву и прокаливанию вельц-окиси проводили в опытно-лабораторной микроволновой установке. План экспериментов представлен в таблице 37. Исходная масса образца – 30 грамм, мощность микроволновой установки – 1400 Вт.

Таблица 37 – План экспериментов по кинетике удаления хлоридов

№ опыта	Установленная температура, °С	Длительность, с
Опыт №1	600	150
Опыт №2		300
Опыт №3		450
Опыт №4		600
Опыт №5	700	150
Опыт №6		300
Опыт №7		450
Опыт №8		600
Опыт №9	800	150
Опыт №10		300
Опыт №11		450
Опыт №12		600
Опыт №13	900	150
Опыт №14		300
Опыт №15		450
Опыт №16		600
Опыт №17	1000	150
Опыт №18		300
Опыт №19		450
Опыт №20		600

На рисунке 50 представлены температурные зависимости нагрева вельц-окиси с последующей выдержкой длительностью 600 секунд. Длительность нагрева вельц-окиси до установленной температуры представлена в таблице 38.

Таблица 38 – Длительность нагрева вельц-окиси

№ опыта	Установленная температура, °С	Длительность нагрева до температуры, с
Опыт №4	600	80
Опыт №8	700	100
Опыт №12	800	115
Опыт №16	900	130
Опыт №20	1000	164

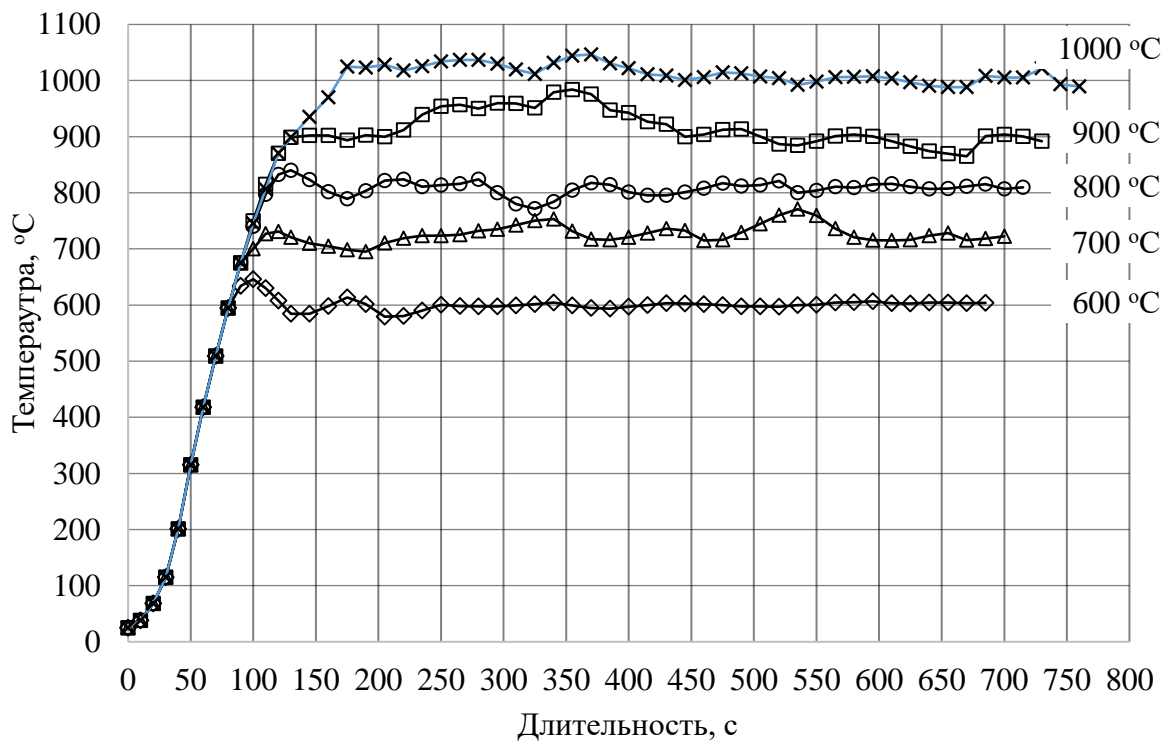


Рисунок 50 – Нагрев образцов вельц-окиси с последующей выдержкой при установленной температуре

Для всех линий нагрева вельц-окиси характерен пик при достижении установленной температуры. Данное обстоятельство вызвано незначительным перегревом образца ввиду высокой скорости нагрева и задержкой передачи энергии от вельц-окиси к термопаре.

Видно, что линия выдержки при температуре 600 °С наиболее стабильна, что говорит об отсутствии тепловых эффектов от химических реакций разложения,

возгонки, горения, которые при данной температуре не получают заметного развития. Кроме того, как известно, тепловые потери при температуре 600 °С являются незначительным из-за низких потерь теплоты излучением. Проанализируем данные о температурах образцов, сведенных в таблице 39.

Таблица 39 – Сводные данные по температурам образцов

Наименование показателя	Фактические значения температур образцов для установленных температур нагрева, °С				
	600	700	800	900	1000
Минимальное значение	579	695	772	865	988
Максимальное значение	646	771	840	984	1097
Среднее значение	602	726	809	917	1029
Отклонение (±)	33	38	34	59	54

В образцах 700 С и 800 °С отклонения составляют 34–38 °С, что, в целом, повторяет образец для температуры 600 °С, который имеет отклонение в 33 °С. Тем не менее, если рассмотреть линии выдержки для температур 700 и 800 °С, то можно отметить характерные повышения и снижения температур. Для образцов с температурами 900 и 1000 °С имеются четко выраженные повышения температуры после выдержки до 200 и 300 секунд, соответственно. Данный факт можно объяснить горением сульфидов цинка и свинца, которые протекают экзотермически, с выделением тепла. Все изменения температуры являются результатом эндо- или экзотермических эффектов процессов плавления и кипения галогенидов, диссоциации сульфатов и горения сульфидов, а также тепловыми потерями через теплоизоляцию и поверхность образца.

Фотографии образцов сразу после завершения процесса и кратковременного охлаждения представлены на рисунках 51-52. В ходе исследований зафиксировано, что образцы при температуре 600 °С за все время обработки имеют характерные по длительности участки с различной степенью прогрева образца. Для контроля степени прогрева введена условная величина (параметр), поделенная на 4 вида:

- 0 – образец не нагрелся;
- 25 – образец обработан на 25 %;
- 50 – образец обработан на 50 %;

100 – образец обработан на 100 %.

Результаты степени прогрева представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Степень прогрева образцов вельц-окси

Продолжительность выдержки, с	Параметр степени прогрева образцов, %, для установленных температур нагрева, °С				
	600	700	800	900	1000
150	25,0	25,0	25,0	50,0	50,0
300	25,0	50,0	50,0	100,0	100,0
450	25,0	50,0	100,0	100,0	100,0
600	50,0	50,0	100,0	100,0	100,0



Рисунок 51 – Тигель с образцом вельц-окси в конце процесса нагрева



Рисунок 52 – Образцы вельц-окиси после нагрева и кратковременного охлаждения

Видно, что весь объём образца был обработан на 100 % при длительности выдержки более 450 секунд при температурах более 800 °С и 300 секунд при температурах 900 и 1000 °С.

Указанная тенденция объясняется последовательностью нагрева компонентов шихты. Сначала нагреваются хлориды, после тепло передается оксидам и при достижении определенной температуры оксиды начинают поглощать электромагнитное излучение и преобразовывать его в тепло. Образцы с короткой длительностью прокалики имеют низкую степень обработки.

3.3.2.3 Удаление хлора из вельц-окиси при изменении температуры и длительности выдержки

Из результатов термодинамического моделирования известно, что при повышении температуры хлориды испаряются и переходят в газовую фазу. Исследования с разной длительностью нагрева проведены на модельных составах $ZnO-ZnCl_2-PbCl_2$. Установлено, что при увеличении длительности нагрева увеличивается степень удаления хлоридов из вельц-окиси [119].

Исследования по удалению хлоридов из вельц-окиси при разных температурах и длительности выдержки при нагреве проводили в опытно-лабораторной микроволновой установке. План эксперимента представлен в таблице 37. Для изучения степени удаления хлоридов контролировали исходную массу влажного образца (m_{sW}), массу образца после прокаливания (m_f) и химический состав прокаленного образца. Массу сухого образца (m_s) рассчитывали по уравнению (81):

$$m_s = m_{sW} \cdot (100 - W)/100 \quad (81)$$

где, W – влажность вельц-окиси, %.

Степень удаления хлора ($DeCl$) рассчитывали по уравнению (82):

$$DeCl = \frac{m_s \cdot \%Cl_s - m_f \cdot \%Cl_f}{m_s \cdot \%Cl_s} \cdot 100\% \quad (82)$$

где, $\%Cl_f$ и $\%Cl_s$ – содержание хлорид-иона в прокаленном и исходном материале, соответственно.

В таблице 41 представлены результаты прокаливании вельц-окиси. На рисунке 53 представлены результаты удаления хлора в графическом виде.

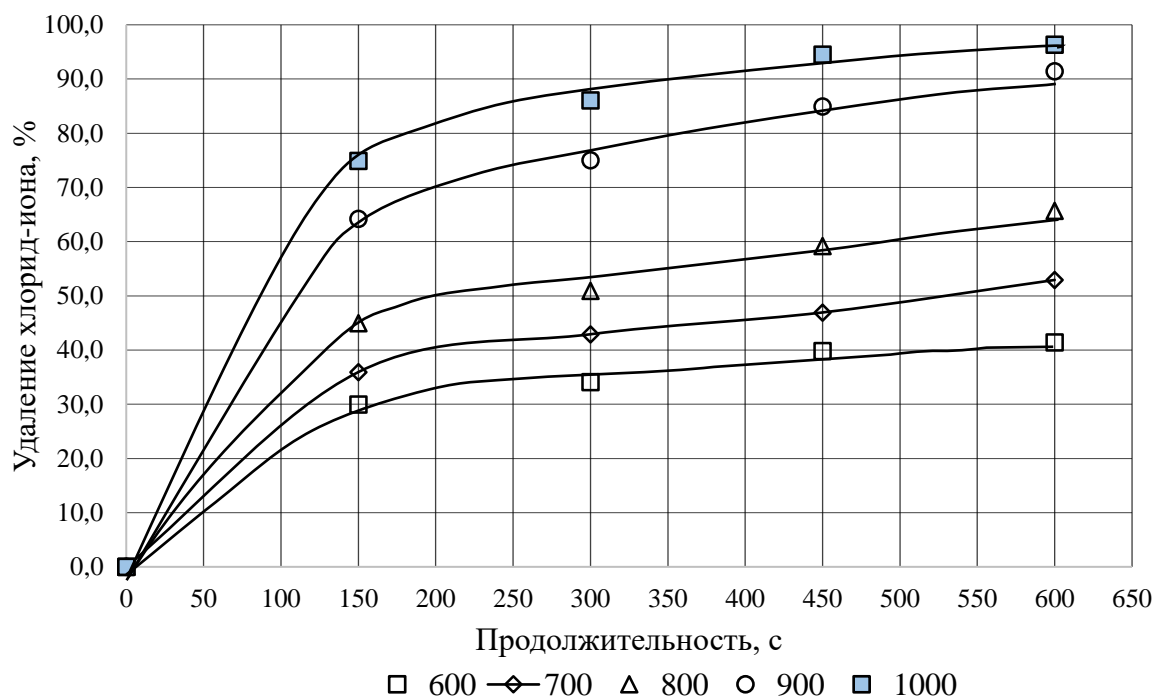


Рисунок 53 – Степень удаления хлорид-иона при изменении длительности и температуры нагрева

Таблица 41 – Результаты прокаливания вельц-оксида (удаление хлора)

№ опыта	Температура, °С	Длительность, с	Масса образца, г			%Cl _f , мас. %	DeCl, %
			влажный	сухой	прокаленный		
Опыт №1	600	150	30,2	30,0	29,1	0,70	30,0
Опыт №2		300	30,5	30,3	29,3	0,66	34,1
Опыт №3		450	30,1	30,0	28,8	0,61	39,8
Опыт №4		600	30,0	29,8	28,7	0,59	41,4
Опыт №5	700	150	30,0	29,8	28,8	0,64	35,9
Опыт №6		300	30,1	29,9	28,7	0,58	42,9
Опыт №7		450	30,1	29,9	28,6	0,54	46,9
Опыт №8		600	30,4	30,2	28,7	0,48	52,9
Опыт №9	800	150	30,0	29,8	28,4	0,56	45,0
Опыт №10		300	30,2	30,0	28,4	0,50	50,9
Опыт №11		450	30,0	29,8	28,2	0,42	59,2
Опыт №12		600	30,1	29,9	28,1	0,36	65,7
Опыт №13	900	150	30,1	29,9	28,1	0,37	64,2
Опыт №14		300	30,3	30,1	27,7	0,26	75,0
Опыт №15		450	30,0	29,8	27,1	0,16	85,0
Опыт №16		600	30,1	30,0	27,1	0,09	91,4
Опыт №17	1000	150	30,0	29,8	27,4	0,27	74,9
Опыт №18		300	30,0	29,8	27,0	0,15	86,0
Опыт №19		450	30,0	29,8	26,6	0,06	94,5
Опыт №20		600	30,0	29,8	26,4	0,04	96,4

При температуре 600 °С и длительности 150 секунд содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,70 мас. %, при увеличении длительности до 600 секунд содержание хлора уменьшается до 0,59 мас. %. При температуре 600 °С еще не достигнута температура кипения хлоридов, но при этом все хлориды должны расплавиться (Таблица 42), и начинается их постепенное испарение. Учитывая, что электромагнитное излучение в начальный момент времени локализуется на хлоридах, то возможно, что данные вещества нагреваются до большей температуры, чем было зафиксировано во всем объеме образца.

Таблица 42 – Температура плавления и кипения основных веществ (при н.у.)

Наименование параметра	Вещество		
	ZnCl ₂	PbCl ₂	CdCl ₂
Температура плавления, °С	318	498	564
Температура кипения, °С	732	950	964

При температуре 700 °С и длительности 150 секунд содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,64 мас. %, при увеличении длительности до 600 секунд содержание хлора уменьшилось до 0,45 мас.%. При температуре 700 °С начинается интенсивное испарение хлоридов цинка. При температуре 700 °С и длительности 600 секунд степень удаления хлора из вельц-оксида составило 52,9 %.

При температуре 800 °С и длительности 150 секунд содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,56 мас. %, при увеличении длительности до 600 секунд содержание хлора уменьшается до 0,36 мас.%. При сравнении с результатами обработки при температуре 700 °С видно незначительное уменьшение содержания хлора в прокаленном продукте. Для сравнения, при длительности 600 секунд и при температурах 700 и 800 °С степень удаления хлора составила 52,9 и 65,7 %, абсолютный прирост степени удаления 12,8 %.

При температуре 900 °С и длительности 150 секунд содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,37 мас. %, при увеличении длительности до 600 секунд содержание хлора уменьшается до 0,09 мас. %. При указанных экспериментах было замечено повышение температуры до 984 °С (Таблица 39) за счет протекания экзотермических реакций горения сульфидов. При температуре 984 °С все хлориды нагреты выше температуры своего кипения. Хлориды металлов расплавляются, переходят в газообразное состояние, «отщепляются» от зерен оксидов, продвигаясь через плотную часть порошка и постепенно удаляются из всего объёма образца. Степень удаления хлора при температуре 900 °С и длительности 600 секунд составила 91,4 %.

При температуре 1000 °С и длительности 150 секунд содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,27 мас. %, при увеличении длительности до 600 секунд уменьшается содержание хлора до 0,04 мас. %. Уже при длительности 450 секунд содержание хлора достигает 0,06 мас. %. При указанных экспериментах температура достигала 1097 °С (Таблица 39) за счет протекания экзотермических реакций горения сульфидов. Хлориды металлов находятся в области выше температуры их кипения. Повышение температуры интенсифицирует процессы плавления и испарения хлоридов, и, как следствие, интенсифицирует удаление

хлора из вельц-оксида. Хлориды в образце расплавляются, переходят в газообразное состояние, отщепляются от присутствующих оксидов, продвигаются через слой плотного порошка вельц-оксида, удаляются из всего объема вельц-оксида. Степень удаления хлора при температуре 1000 °С и длительности 450 и 600 секунд составила 94,5 и 96,4 %.

3.3.2.4 Удаление фтора из вельц-оксида при изменении температуры и длительности выдержки

В таблице 43 представлены результаты удаления фторид-иона из вельц-оксида при изменении температуры прокалывания и постоянной длительности выдержки 600 секунд. Для определения фторид-иона в прокаленной вельц-оксида использован высокочувствительный потенциометрический метод определения фторид-иона с использованием фторид-селективного электрода с предварительной пробоподготовкой.

Степень удаления фторид-иона (DeF) рассчитывали аналогично уравнению степени удаления хлорид-иона.

Таблица 43 – Результаты прокалывания вельц-оксида (удаление фтора)

№ опыта	Температура, °С	Длительность, с	Масса образца, г			%F _f , мас, %	DeF, %
			влажный	сухой	прокаленный		
Опыт №4	600	600	30,0	29,8	28,7	0,062	11,1
Опыт №8	700	600	30,4	30,2	28,7	0,038	46,1
Опыт №12	800	600	30,1	29,9	28,1	0,031	56,6
Опыт №16	900	600	30,1	30,0	27,1	0,014	81,1
Опыт №20	1000	600	30,0	29,8	26,4	0,01	92,0

На рисунке 54 результаты удаления фтора при микроволновом прокалывании представлены в графическом виде.

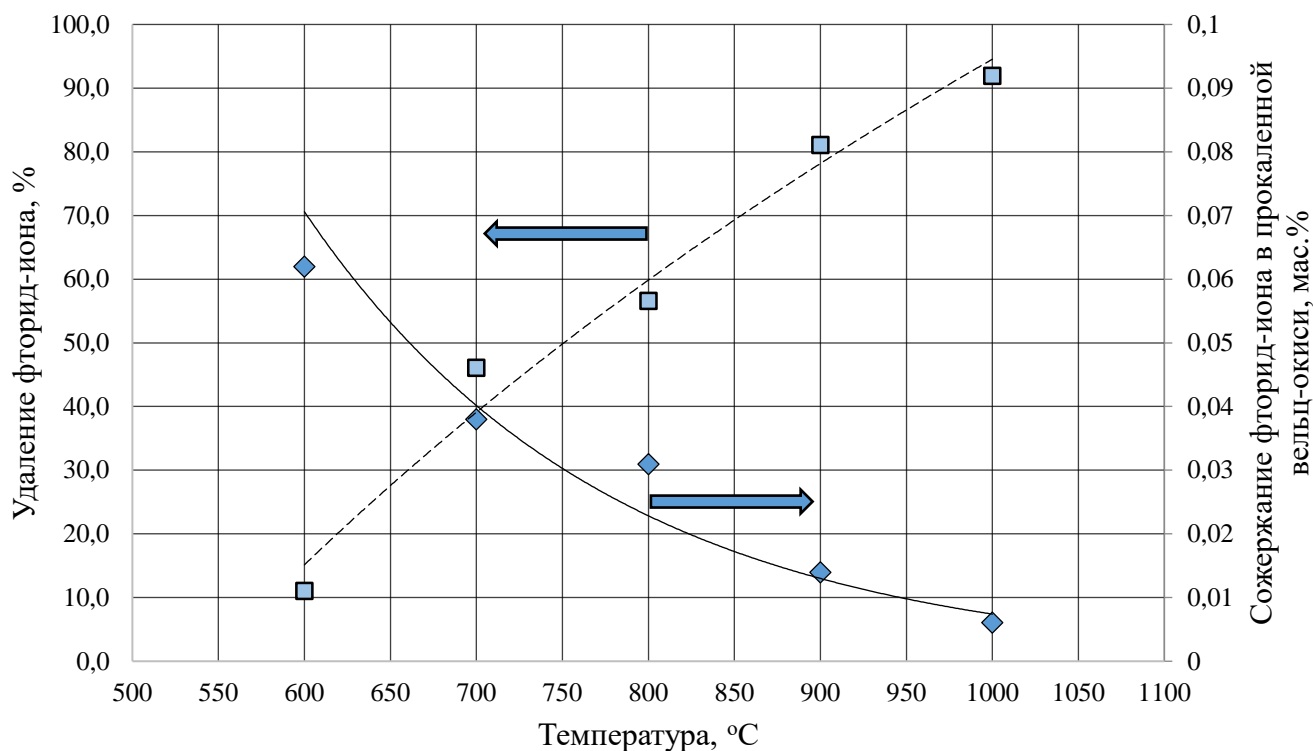


Рисунок 54 – Степень удаления фторид-иона из вельц-окиси при изменении температуры

Зависимость степени удаления фторид-иона от температуры нагрева имеет схожий характер с зависимостью степени удаления хлорид-иона – при увеличении температуры плавно уменьшается содержание фторид-иона в прокаленной вельц-окиси. При температуре 600 °С и выдержке 600 секунд содержание фторид-иона в прокаленной окиси составило 0,062 мас. %, при увеличении температуры до 1000 °С содержание фторид-иона уменьшается до 0,01 мас. %.

Тенденция уменьшения содержания фторид-иона в образце при повышении температуры определяется достижением температур кипения фторидов в вельц-окиси.

3.3.3 Кинетика удаления хлоридов из вельц-окиси

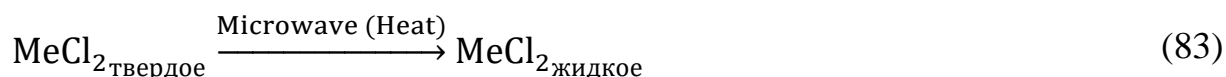
Возможность удаления хлоридов при повышении температуры была описана в результатах термодинамического моделирования. При повышении температуры равновесное содержание хлора в вельц-окиси уменьшается. Используем

кинетический метод физико-химического анализа для рассмотрения металлургического процесса прокаливания вельц-оксида с целью удаления хлоридов в возгоны. Процесс прокаливания вельц-оксида относится к топохимическим реакциям, протекающим на границе раздела фаз «твердая фаза – газовая фаза», скорость процесса зависит от состояния и размера поверхности раздела фаз.

Основными кинетическими стадиями процесса микроволнового прокаливания вельц-оксида являются следующие:

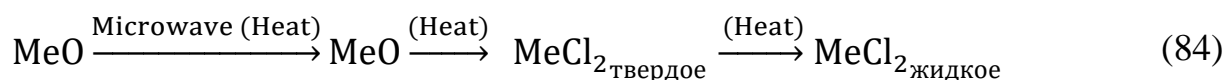
1. Поглощение хлоридами электромагнитного излучения, преобразование в тепловую энергию, кристаллохимическое превращение, заключающиеся в плавлении хлоридов.
2. Фазовое превращение – переход хлоридов из жидкого в газообразное агрегатное состояние.
3. Образование адсорбированных молекул газа.
4. Десорбция молекул газа и их движение (диффузия) из области реакции в газовый поток.

Первая стадия при плавлении хлоридов может быть представлена схемой:



где Me – Zn, Cd, Pb

Учитывая, что при повышении температуры (ориентировочно выше 300 °С) происходит поглощение электромагнитной энергии и присутствующими в вельц-оксида оксидами металлов, то схему механизма превращений при температурах выше 300 °С можно представить следующим образом:



Данная схема описывает порядок передачи тепла, не описывая химические превращения.

В целом общая схема первой стадии может быть представлена как:



На этой стадии образуются вещества в жидком состоянии.

Вторая стадия – физическое превращение из жидкого в газообразное агрегатное состояние. Данная стадия протекает за счет гетерофазных флуктуаций, с образованием жидкого состояния и постепенного его увеличения. Определяющими кинетическими факторами для этой стадии являются:

- реакционная активность исходного материала, зависящая от количества хлоридов и размера зерна;
- температура.

Данная стадия может быть представлена схемой:



Тепловая энергия на осуществление реакции поступает от микроволнового излучения и по механизму теплопроводности от оксидов.

Третья стадия – адсорбция газообразного хлорида на поверхности хлоридов и оксидов металлов. Эта стадия может быть представлена схемой:



На четвертой стадии процесса область десорбции сопрягается с диффузионными явлениями в пористом слое твердого материала вельц-окиси. Обычно данная стадия, осуществляется в одном из режимов: в кинетическом, в диффузионном или промежуточном (переходном).

Представим кинетику процесса удаления хлора из вельц-окиси в характеристиках изменения скорости процесса $V = d(\text{DeCl})/dt$ во времени при фиксированных температурах (Рисунок 55). Как видно, процесс удаления хлора из вельц-окиси можно разделить на два характерных периода.

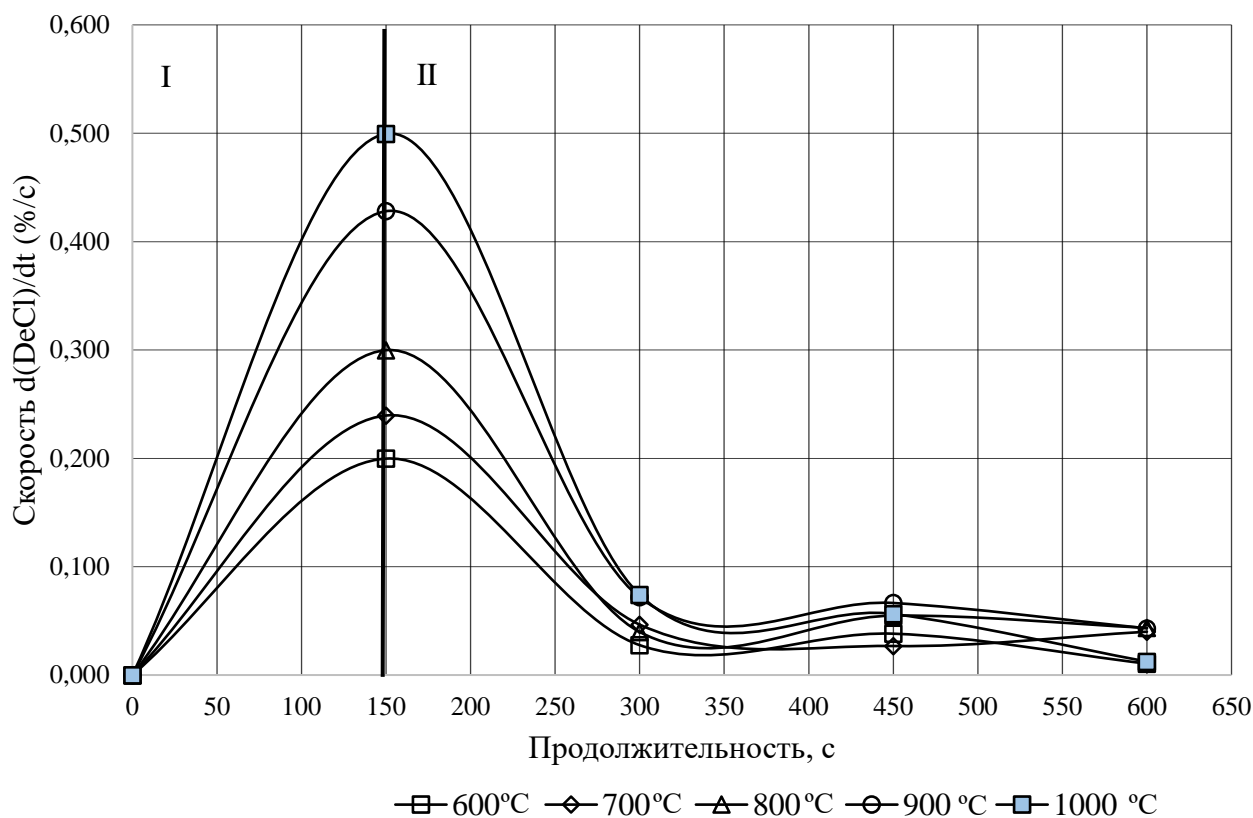


Рисунок 55 – Кинетика процесса удаления хлора из вельц-оксида

Первый период (I) – индукционный период с возрастающей скоростью процесса. Высокая скорость удаления хлоридов связана с первоочередным поглощением электромагнитной энергии и нагревом именно хлоридов, с последующими физическими превращениями плавления и испарения хлоридов.

Второй период (II) – период замедления процесса. Уменьшение скорости связано с уменьшением количества хлоридов и усложняющимися механизмами десорбции и диффузии молекул хлоридов через спеченные продукты прокаливания.

3.3.4 Кинетические закономерности процесса удаления хлора из вельц-оксида и расчет энергии активации

Рассмотрены несколько известных кинетических выражений для определения режима процесса:

1) функция Мак-Кевана $F(\text{МК})$, описывающая кинетику гетерогенного

зарождения новой фазы (88):

$$F(\text{МК}) \equiv 1 - \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}} = k_{\text{МК}} \cdot t \quad (88)$$

В указанной модели предполагается быстрое и сплошное зародышеобразование и последующее увеличение границы раздела и продвижение её в объем старой фазы.

2) функция Яндера $F(Ya)$, описывающая кинетику процесса в диффузионном режиме (89):

$$F(Ya) \equiv \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}}\right)^2 = k_{Ya} \cdot t \quad (89)$$

3) функция Гистлинга-Браунштейна $F(GB)$, описывающая кинетику топохимических реакций (90):

$$F(GB) \equiv 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{DeCl}{100} - \left(1 - \frac{DeCl}{100}\right)^{2/3} = k_{GB} \cdot t \quad (90)$$

Проверили применимость указанных кинетических уравнений. Для упрощения интерпретации результатов введём условные обозначения:

- $F(\text{МК})$ – уравнение Мак-Кевана;
- $F(Ya)$ – уравнение Яндера;
- $F(GB)$ – уравнение Гистлинга-Браунштейна.

Вычислили значения для указанных в экспериментах моментов времени. Результаты вычислений представили в таблице 44 и графически в координатах $F(\text{МК})-t$ (Рисунок 56), $F(Ya)-t$ (Рисунок 57) и $F(GB)-t$ (Рисунок 58).

Таблица 44 – Результаты расчётов

$T, ^\circ\text{C}$	Условное обозначение функции F	Значение функции F для длительности $t, \text{с}, 10^3$				Корреляция R^2	Уравнение линии
		150	300	450	600		
600	МК	111,9	129,8	155,8	163,2	0,92	$F = (0,33 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}t$
	Ya	12,5	16,8	24,3	26,6	0,97	$F = (0,050 \pm 0,011) \cdot 10^{-3}t$
	GB	11,6	15,4	21,7	23,7	0,97	$F = (0,047 \pm 0,013) \cdot 10^{-3}t$
700	МК	137,9	170,4	190,4	222,1	0,94	$F = (0,43 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}t$
	Ya	19,0	29,1	36,2	49,3	0,99	$F = (0,085 \pm 0,013) \cdot 10^{-3}t$
	GB	17,3	25,7	31,6	42,0	0,98	$F = (0,074 \pm 0,013) \cdot 10^{-3}t$
800	МК	180,6	211,3	258,1	300,0	0,95	$F = (0,57 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}t$
	Ya	32,6	44,7	66,6	90,0	0,99	$F = (0,152 \pm 0,017) \cdot 10^{-3}t$
	GB	28,7	38,4	55,2	72,0	0,99	$F = (0,124 \pm 0,018) \cdot 10^{-3}t$
900	МК	290,0	369,9	468,2	559,0	0,96	$F = (1,04 \pm 0,27) \cdot 10^{-3}t$
	Ya	84,1	136,8	219,3	312,5	0,99	$F = (0,504 \pm 0,035) \cdot 10^{-3}t$
	GB	67,9	103,1	150,8	196,0	0,99	$F = (0,336 \pm 0,031) \cdot 10^{-3}t$
1000	МК	369,4	481,2	619,4	668,3	0,96	$F = (1,30 \pm 0,39) \cdot 10^{-3}t$
	Ya	136,4	231,5	383,7	446,6	0,99	$F = (0,786 \pm 0,073) \cdot 10^{-3}t$
	GB	102,8	157,3	225,2	247,6	0,98	$F = (0,463 \pm 0,087) \cdot 10^{-3}t$

Рассмотрели графические результаты и проанализировали на линейность согласно уравнениям кинетических закономерностей.

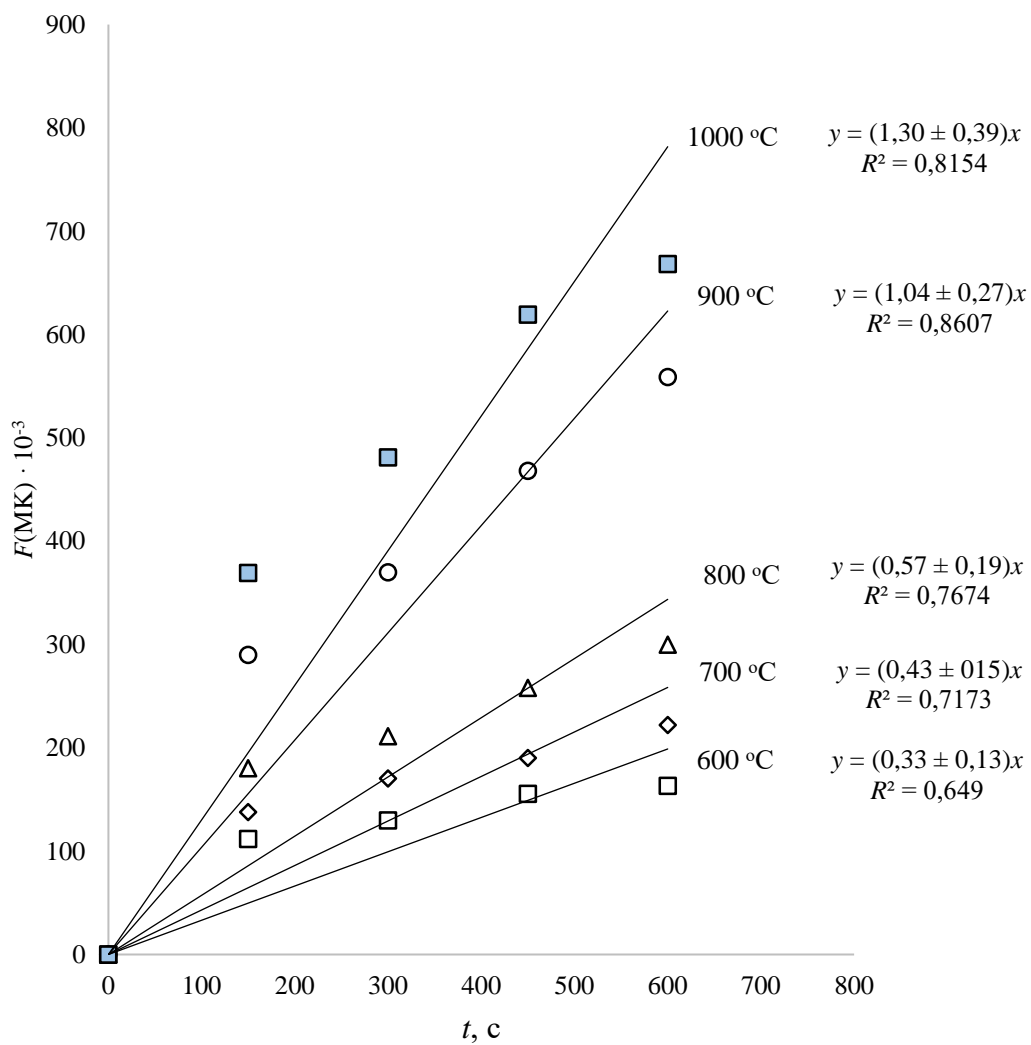


Рисунок 56 – Экспериментальные результаты по кинетике удаления хлоридов из вельц-оксида, обработанные по модели Мак-Кевана

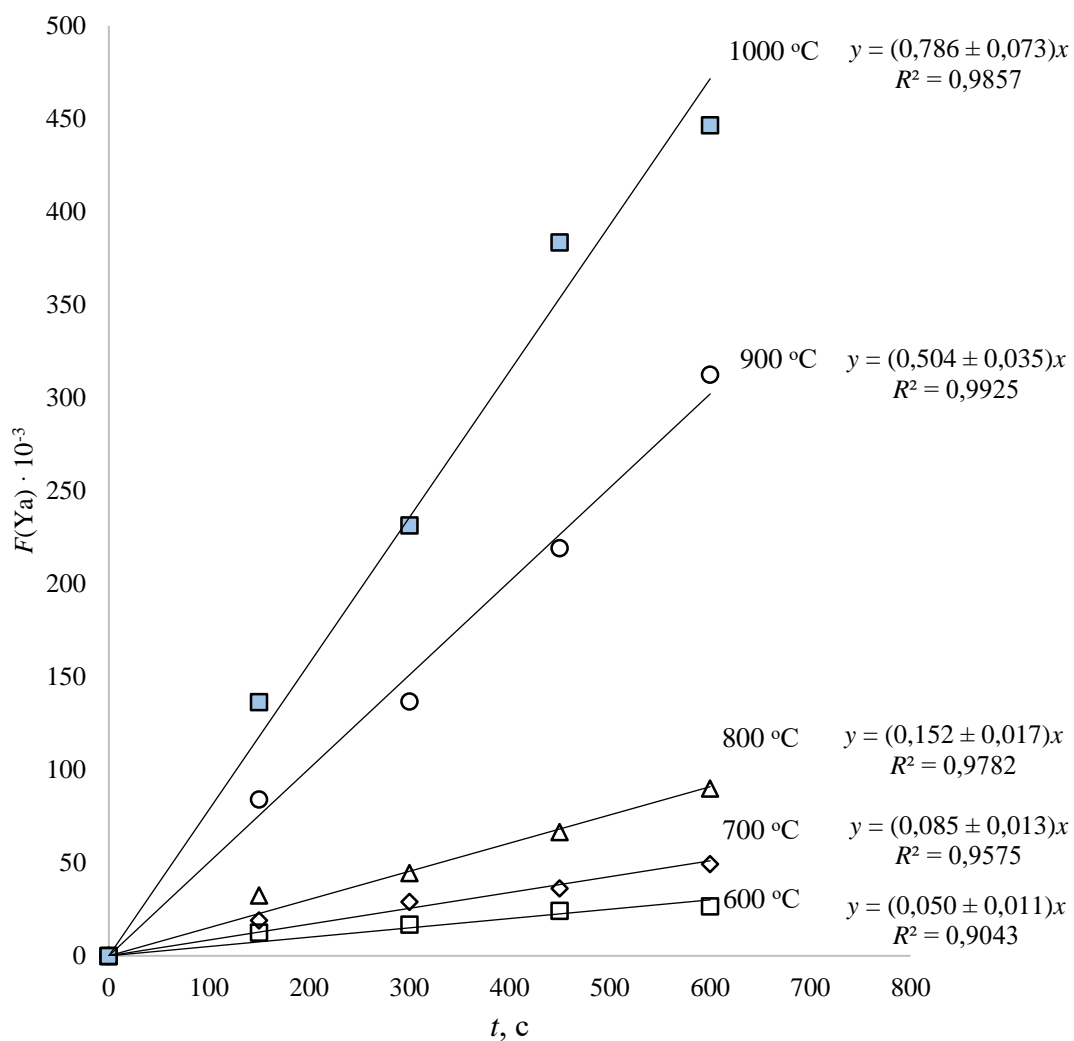


Рисунок 57 – Экспериментальные результаты по кинетике удаления хлоридов из вельц-окси, обработанные по модели Яндера

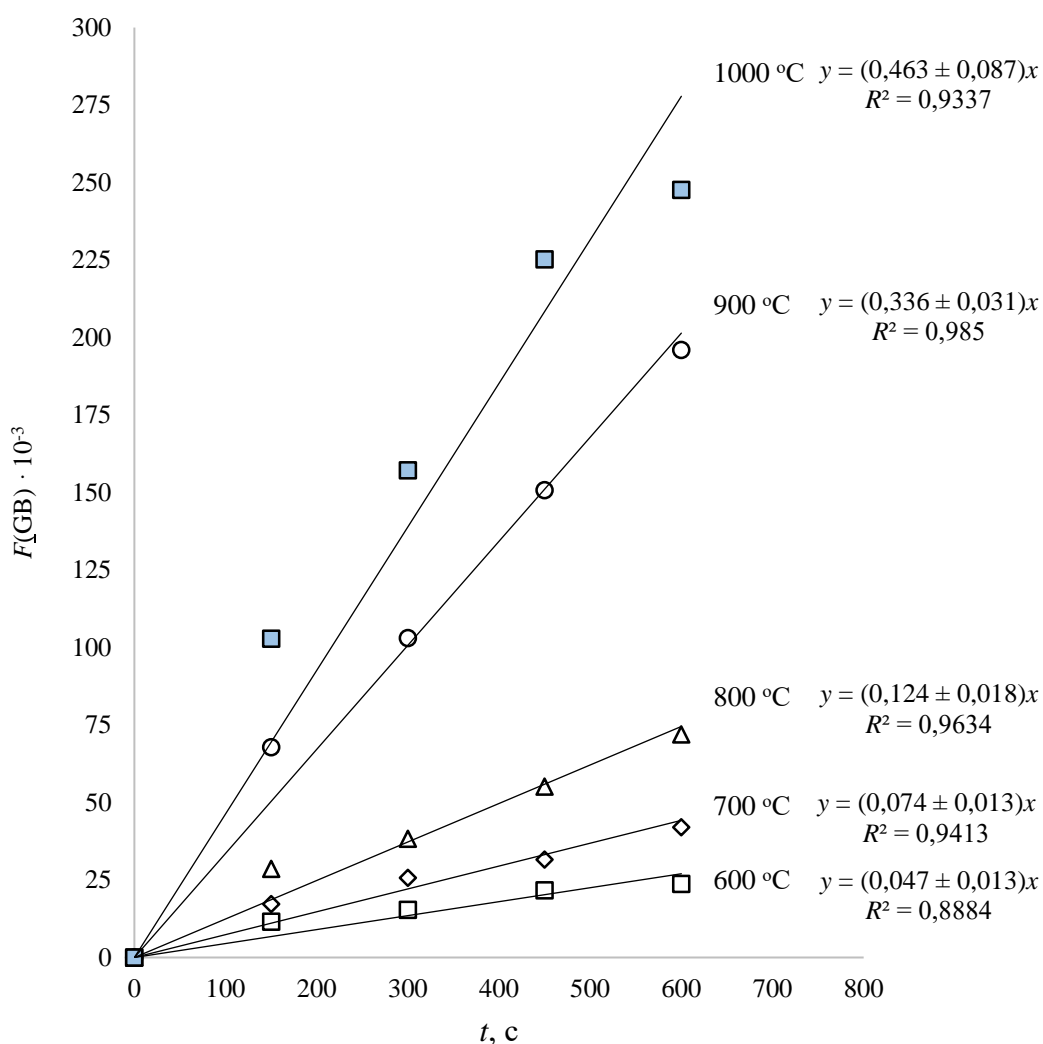


Рисунок 58 – Экспериментальные результаты по кинетике удаления хлоридов из вельц-окси, обработанные по модели Гистлинга-Браунштейна

Результаты расчётов по уравнениям Мак-Кевана и Гистлинга-Браунштейна не прямолинейны и поэтому не описывают процесс удаления хлора из вельц-окси при микроволновой обработке. Требуемая уравнениями линейность наиболее справедлива для зависимости $F(Ya)-t$. Следовательно, можно полагать, что результаты соответствуют модели Яндера. На рисунке 57 указаны уравнения прямых линий и коэффициенты корреляции уравнений, наиболее приближенные к единице.

Как известно, уравнение Яндера характеризует процесс в диффузионном режиме, поэтому можно заключить, что в процессе удаления хлора из вельц-окси при нагреве от микроволнового излучения лимитирующим является удаление хлора через плотный слой продуктов прокаливания. Рекомендуется при реализации

технологии использовать механизмы, обновляющие реакционную поверхность порошка – перемешивание, промежуточное измельчение продуктов прокаливания, создание псевдооживленного слоя, и так далее.

Для оценки влияния температуры на константу скорости процесса удаления хлоридов из вельц-оксида использовали уравнение Аррениуса (91).

$$\lg k = -\frac{E_A}{2,3RT} + \text{const.} \quad (91)$$

Для вычисления кажущейся энергии активации E_A использовали графический метод, построили график зависимости $\lg k$ от $1/T$. Рассчитали данные по указанной зависимости и представили в таблице 45.

Таблица 45 – Константы уравнения Яндера

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$K(\text{Ya}), \cdot 10^3$	k	$\lg k$
600	873	0,001145	0,050	0,000050	-4,3002
700	973	0,001028	0,085	0,000085	-4,0696
800	1073	0,000932	0,152	0,000152	-3,8196
900	1173	0,000853	0,504	0,000504	-3,2980
1000	1273	0,000786	0,786	0,000786	-3,1046

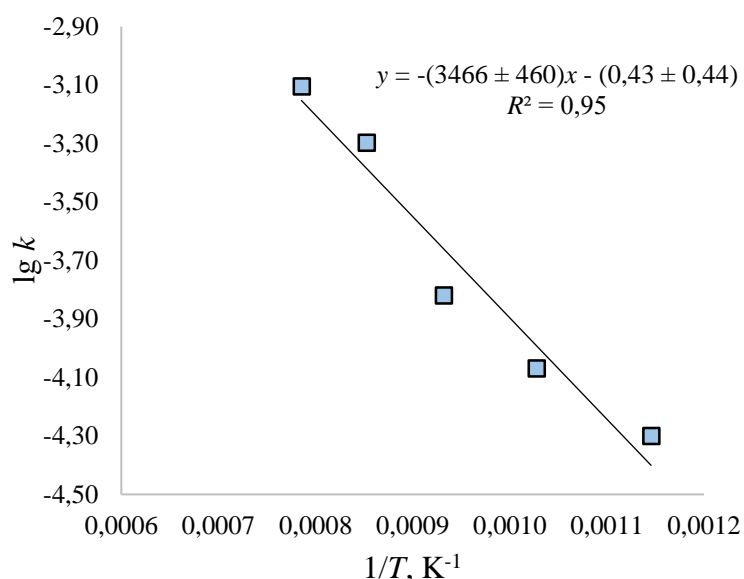


Рисунок 59 – Зависимость скорости удаления хлора из вельц-оксида от температуры (в координатах Аррениуса)

Уравнение линейной зависимости (92)

$$\lg k = -\frac{3466}{T} - 0,43 \quad (92)$$

Угловой коэффициент полученной линейной зависимости связан со значением кажущейся энергией активации (93)–(94).

$$E_A = 2,3 \cdot 3466 R \quad (93)$$

где R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К).

$$E_A = 2,3 \cdot 3466 \cdot 8,314 \approx 66277 \text{ Дж/моль} \quad (94)$$

С учетом погрешности определения углового коэффициента наклона линии окончательное значение кажущейся энергии активации E_A процесса удаления хлора из вельц-оксида при нагреве от электромагнитного излучения составило $(66,3 \pm 8,8)$ кДж/моль.

Обобщенное кинетическое уравнение, связывающее степень удаления хлорид-ионов из вельц-оксида с длительностью микроволновой обработки и температурой нагрева, имеет вид уравнения (95):

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}}\right)^2 = 10^{\left(\frac{-3466}{T} - 0,43\right)} \cdot t \quad (95)$$

Выводы по разделу 3.3

В соответствии с поставленной целью исследований сформирован план эксперимента и проведены опытно-лабораторные исследования удаления хлоридов из вельц-оксида при микроволновом нагреве при изменении температуры и длительности нагрева. Эксперименты проводили на опытно-лабораторной микроволновой установке. Химический состав образцов определяли на энергодисперсионном анализаторе Oxford Instrument.

При проведении исследований удаления хлоридов из вельц-оксида под воздействием электромагнитного излучения установлено, что с увеличением

температуры и длительности выдержки уменьшается содержание хлора в прокаленном продукте. В вельц-окиси, прокаленной при температурах 900 и 1000 °С с длительностью выдержки 600 секунд, остаточное содержание хлорид-иона составляет 0,09 и 0,04 мас. %, соответственно.

Изучение кинетики удаления хлора из вельц-окиси при нагреве под воздействием электромагнитного излучения показало наличие двух периодов нагрева с разной скоростью нагрева. Первый период характеризуется быстрым нагревом хлоридов и, соответственно, значительным удалением хлоридов в возгоны. Второй период характеризуется уменьшением скорости нагрева и замедлением процесса удаления хлоридов, что можно объяснить трудностями диффузионного удаления хлоридов через пористую структуру образца.

Установлены кинетические зависимости процесса удаления хлоридов из вельц-окиси при микроволновом нагреве. Рассмотрена применимость уравнений Мак-Кевана, Яндера и Гистлинга-Браунштейна для описания процесса. Наиболее адекватным оказалось уравнение Яндера, которое соответствует протеканию процесса в диффузионном режиме. Установлено кинетическое уравнение процесса удаления хлоридов из вельц-окиси при микроволновом нагреве. Кажущаяся энергия активации процесса составила 66,3 кДж/моль.

3.4 Техничко-экономические основы микроволнового прокаливани вельц-окиси

3.4.1 Технологическая схема микроволнового прокаливани вельц-окиси

При прокаливани вельц-окиси основная задача состоит в удалении галогенидов металлов из цинксодержащего материала. В микроволновом прокаливани технологическую схему (Рисунок 60) можно разделить на три потока:

– первый поток – основной технологический, состоит в приёме вельц-окиси

в промежуточный бункер, загрузке вельц-окиси в микроволновую печь, обработке вельц-окиси при температуре 900–1000 °С, охлаждении и измельчении прокаленной вельц-окиси, транспортировке вельц-окиси в бункер хранения готовой продукции;

– второй поток – энергетический, включает: подвод электрической энергии от электрических сетей или трансформаторной подстанции, распределение электрической энергии на управление печью, на накал обмотки магнетрона и на образование высоковольтного напряжения в трансформаторе, подачу электроэнергии с высоким значения напряжения на магнетрон, генерацию электромагнитного излучения на магнетроне, подачу электромагнитного излучения в камеру печи;

– третий поток – вспомогательный технологический, состоит в регулируемой подачи воздуха в камеру печи, улавливании выделяющихся газообразных продуктов (галогениды металлов), транспортировке воздуха с газообразными продуктами по газоходу, охлаждении воздуха и конденсации газообразных продуктов в твердые частицы галогенидов, улавливании твердых частиц из газозооной смеси. Для очистки газа от твердых частиц можно применять мокрый скруббер с рабочим раствором на основе кальцинированной соды.

Для автоматического управления технологическим процессом микроволнового прокаливания предусматривается стандартная система с тремя уровнями:

– первый уровень (полевой) – получение технологических параметров от датчиков, измерителей и управляющих сигналов на исполнительные механизмы. В состав данного уровня по технологической схеме входят: детектор уровня мощности, датчик температуры вельц-окиси в трех зонах, датчик температуры отходящего газа, детектор уровня запыленности отходящего газа до и после очистки газа, широтно-импульсный модулятор подачи электроэнергии на высоковольтный трансформатор, частотный преобразователь питателя вельц-окиси, частотный преобразователь линии обработки вельц-окиси.

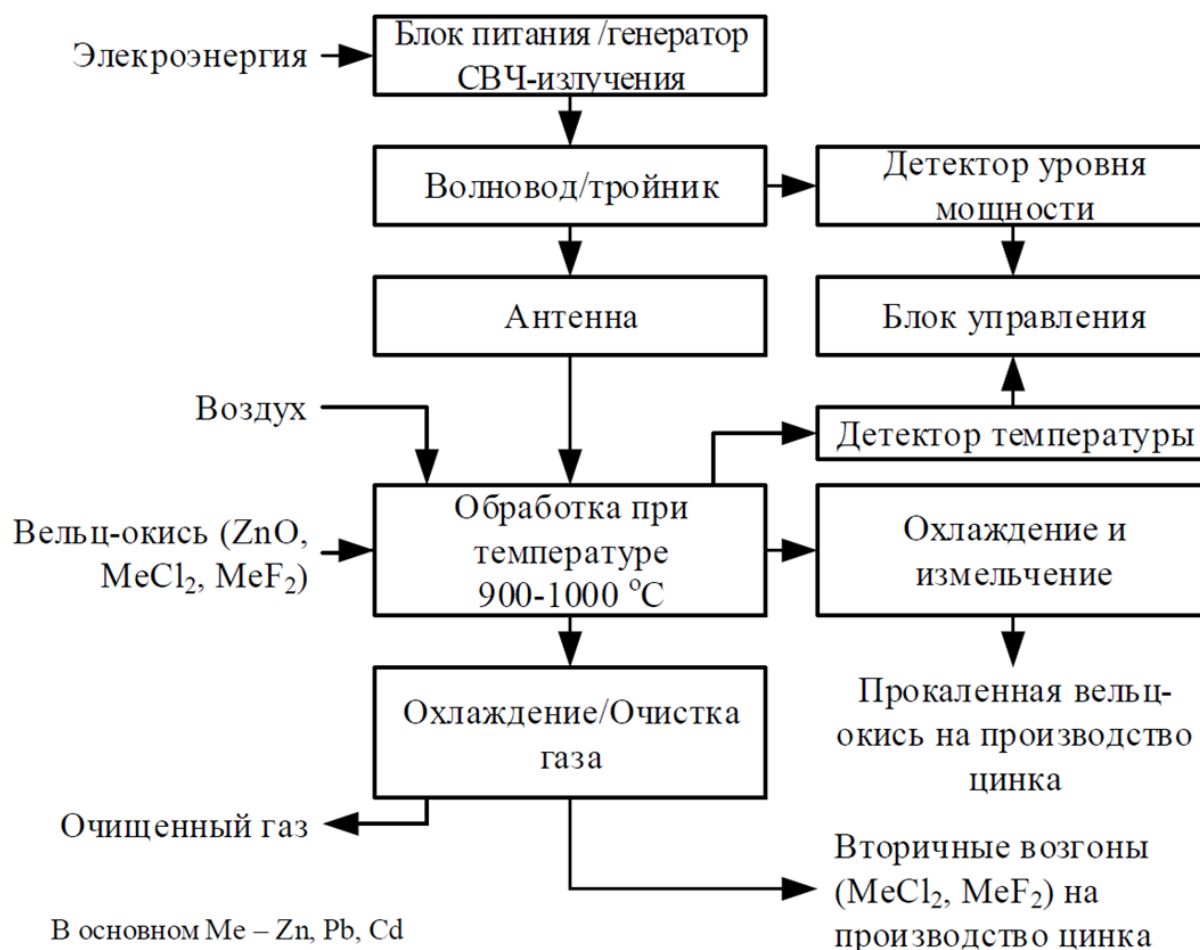


Рисунок 60 – Технологическая схема микроволнового прокаливания

– второй уровень (контроллерный) – приём информации от полевого уровня, обработка и подача управляющего сигнала на исполнительные органы. В состав данного уровня входят программируемые логические контроллеры (ПЛК), работающие по разработанной программе с определенной логикой управления.

– третий уровень (диспетчерский) – сбор, хранение и визуализация технологических параметров процесса.

Разработали ключевые конструкторские характеристики микроволновой печи на основе результатов опытно-лабораторных исследований (Таблица 46).

Таблица 46 – Результаты опытно-лабораторных исследований

Наименование показателя	Значение
Масса вельц-окиси, г	30
Насыпная плотность вельц-окиси, г/см ³	2,12

Продолжение таблицы 4б

Содержание хлора в исходном образце, мас. %:	0,97
Выход прокаленной вельц-окси, %	93,3
Выход вторичных возгонов, %	5,4
Выход отходящих газов, %	1,3
Содержание хлора в прокаленной вельц-окси, мас. %	0,04
Температура выдержки при прокаливании, °С	1000
Длительность нагрева вельц-окси, с	164
Длительность выдержки вельц-окси, с	600
Мощность установки, Вт	1400

За основу промышленной микроволновой печи можно взять ленточную агломерационную машину [120]. Таким образом, микроволновая печь будет представлять собой замкнутую цепь движущихся паллет, перемещающихся по специально установленным рельсам. Паллета представляет собой прямоугольную платформу с закрытым дном и открытым верхом. Камеру микроволновой печи необходимо разделять на несколько секций, чтобы обеспечивать лучшую управляемость печью. В каждую секцию устанавливается комплект магнетронов с направлением электромагнитного излучения в сторону обрабатываемого материала. Избыточная тепловая энергия магнетронов забирается по водоохлаждаемому контуру.

Контроль температуры осуществляется инфракрасной спектрометрией, установленной в каждой секции микроволновой печи. Подвод воздуха осуществляется промышленным дымососом в каждую секцию непосредственно над паллетой с одной стороны печи. С другой стороны печи подведена вытяжная система для отвода образующихся газообразных продуктов. Вытяжная система через систему очистки газов подключена к дымососу. Система очистки газов представляет собой полый скруббер для улавливания вторичных возгонов. Можно применять скруббер мокрого типа с сорбционным водным раствором на основе кальцинированной соды.

Предлагается камеру нагрева разделить на 5 секций, в каждой секции

установить магнетроны общей мощностью 5 МВт. Камеры выдержки температуры разделить аналогично на 5 секций, в каждой секции для поддержания температуры установить магнетроны общей мощностью 1 МВт. Общая максимальная мощность установки составит 30 МВт, производительность установки по массе обрабатываемой вельц-оксида составит около 8 тонн в час.

В таблице 47 сведены ключевые конструкционные характеристики предлагаемой печи.

Таблица 47 – Конструкционные характеристики печи

Наименование	Значение
Производительность, т/час	8
Толщина слоя вельц-оксида, см	5
Глубина паллеты, см	10
Ширина паллеты, см	40
Длина паллеты, см	20
Расстояние между паллетами, см	5
Длина конвейера и цепи, м	40 / 85

На рисунке 61 изображен вариант аппаратной схемы промышленной печи для микроволнового прокаливания.

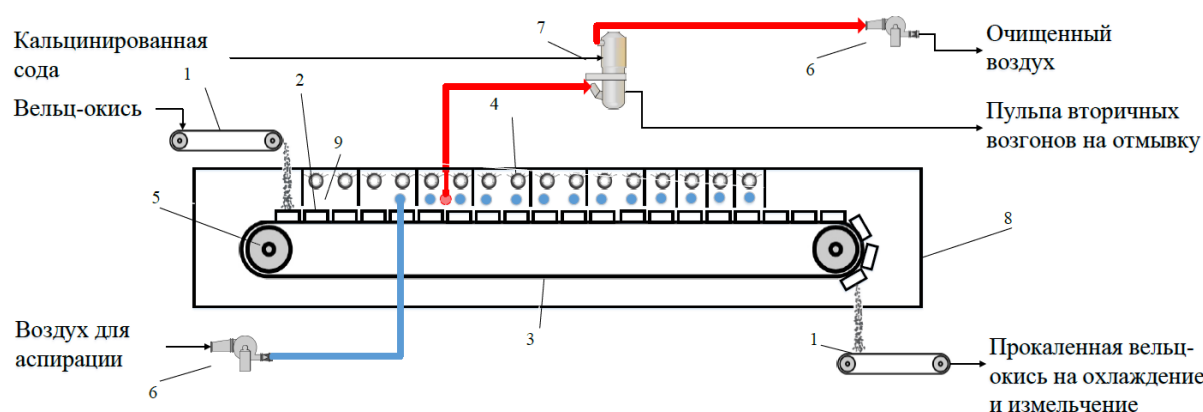


Рисунок 61 – Аппаратурная схема микроволновой печи для прокаливания вельц-оксида (1 – питатель загрузки вельц-оксида и приема прокаленной вельц-оксида, 2 – паллета, 3 – конвейер цепной на рельсах, 4 – магнетроны, 5 – привод, 6 – дымососы подачи воздуха и аспирации, скруббер улавливания вторичных возгонов, 8 – корпус печи; 9 – секция печи)

3.4.2 Рекомендации по применению метода микроволнового прокаливания

Метод микроволнового прокаливания вельц-окиси является пирометаллургическим способом обработки материала, для оценки возможности его развития и применения сравним данный метод с существующими технологиями удаления галогенидов из цинксодержащих материалов.

В сравнении с водной-содовой отмывкой можно выделить следующие преимущества пирометаллургического прокаливания [47]:

- окисление сульфидной серы и органических продуктов пиролиза, что за счёт экзотермических реакций повышает энергоэффективность процесса;

- доокисление железа из вюстита FeO в гематит Fe_2O_3 и магнетит Fe_3O_4 для снижения расхода реагентов после высокотемпературного выщелачивания прокаленного материала;

- доокисление оксида мышьяка (III) As_2O_3 и оксида сурьмы (III) Sb_2O_3 из хорошо растворимых в серной кислоте соединений в малорастворимые оксид мышьяка (V) As_2O_5 и оксид сурьмы (V) Sb_2O_5 ;

- снижение до 20 раз объёма сточных вод, содержащих хлориды щелочноземельных металлов (NaCl , KCl), с возможностью их выпаривания, получением обессоленной воды и солей вышеуказанных металлов.

По сравнению с прокаливанием, использующим для нагрева природный газ, можно выделить следующие преимущества микроволнового метода прокаливания, использующим электрическую энергию для обеспечения температуры:

- высокоскоростной нагрев обрабатываемых материалов, в микроволновом методе скорость достигает $8,5\text{--}11,4\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ по сравнению со скоростью нагрева конвективной теплопередачей $0,14\text{--}0,28\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$;

- отсутствие прямых выбросов выхлопных газов от сжигания природного газа. Как следствие, отсутствие добавочного «углеродного следа», повышающего углеродный налог на металлический цинк;

- более высокая энергоэффективность процесса за счёт селективного воздействия электромагнитного излучения непосредственно на обрабатываемый материал.

Стратегические планы стран европейского союза подразумевают нулевой выброс углекислого газа к 2050 году. Для достижения цели стратегии еврокомиссия разработала экологический план EU Green Deal, предполагающий снижение к 2030 году атмосферных выбросов на 55 % к уровню 1990 года. План предполагает введение трансграничного углеродного налога (Carbon Border Adjustment Mechanism, CBAM) на импорт продукции в страны ЕС.

Механизм углеродного налога непосредственно будет влиять на поставку отечественной продукции в страны Европы. В Российской Федерации разработана собственная стратегия по нулевому выбросу углерода к 2050 году. Но также, после введения европейского углеродного налога, в правительстве РФ приступили к разработке национального варианта механизма дополнительного налогообложения. На настоящий момент налоговые издержки на 1 тонну углекислого газа оцениваются в районе 50–60 евро. Но учитывая, что цель стратегии подразумевает нулевой выброс углекислого газа, прогнозируется увеличение налоговых издержек до 100–120 евро за 1 тонну углекислого газа CO₂.

Принимая во внимание вводимые трансграничные углеродные налоги и их прогнозируемое увеличение, а также, при условии получения электрической энергии с помощью атомной и зеленой энергетик, метод микроволнового прокаливания цинксодержащих материалов становится привлекательным не только с технической точки зрения, а также с экономической. Тем не менее, перед промышленным использованием метода микроволнового прокаливания необходимо проведение углубленных пилотных испытаний рекомендованных конструкций печи, с определением стоимости владения электротехнического оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты свидетельствуют о достижении цели диссертационной работы по исследованию процессов нагрева и прокаливания цинксодержащих материалов для удаления хлоридов методом воздействия электромагнитным излучением сверхвысокой частоты.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Выполнен анализ литературных данных по теме исследования, включая методы удаления галогенидов из цинксодержащих материалов. Показано, что хлориды и фториды в вельц-окиси оказывают пагубное воздействие на процесс электролиза цинка, с риском полной остановки производства. Установлено, что основным источником галогенидов в вельц-окиси является вторичное цинковое сырье, доля использования которого в цинковом производстве увеличивается. Очистку вельц-окиси от галогенидов проводят двумя основными методами: отмывкой водным раствором щелочи и пирометаллургическим прокаливанием. Использование метода отмывки ограничивается образованием большего количества стока водных растворов и необходимостью применять несколько стадий обработки с использованием большого количества оборудования. Пирометаллургические методы со сжиганием природного газа приводят к необходимости нагревать всю вельц-окись и массивные конструкции промышленных печей, что снижает энергоэффективность процесса. Кроме того, сжигание природного газа приводит к образованию выхлопных газов. Анализ технической литературы показал наличие новых перспективных методов нагрева материалов, одним из таких методов является микроволновой нагрев.

2. Разработана и создана опытно-лабораторная установка для нагрева материалов под действием электромагнитного излучения сверхвысокой частоты. Установка имеет возможность проводить процессы высокоскоростного прокаливания цинксодержащих материалов с отводом образующихся газообразных продуктов.

3. Изучены химический и минеральный составы промышленной вельц-окси. Определены электродинамические параметры цинксодержащих материалов в диапазоне частот 2–3 ГГц.

4. Выполнен термодинамический анализ химических и фазовых превращений в вельц-окси при нагреве. Установлено, что в результате нагрева галогениды практически полностью переходят в газовую фазу в следующих интервалах температур: фторид цинка при 200–400 °С; хлорид цинка при 500–900 °С; хлорид свинца при 600–1300 °С.

5.1. Экспериментально подтверждена возможность селективного нагрева хлорида цинка в модельных смесях с оксидом цинка под действием электромагнитного излучения СВЧ, с переводом хлорида цинка в газовую фазу.

5.2. Экспериментально определены характеристики нагрева модельных цинксодержащих смесей и вельц-окси под действием электромагнитного излучения СВЧ. Установлено, что максимальная скорость нагрева образца в пределах 8,5–11,4 °С/с достигается во время нагрева при температуре 300 °С. Нагрев до 1000 °С занимает от 150 до 450 секунд при варьировании массы образца от 10 до 120 грамм. Показано, что для конкретного типа установки существует оптимальная масса образца (20–30 грамм), при которой интенсивность нагрева имеет максимальные характеристики.

5.3. Выполнены расчеты теплового баланса нагрева вельц-окси под действием электромагнитного излучения СВЧ. Установлено, что энергетический коэффициент полезного действия установки составляет 63 %, включая 16,9 % на процессы прокаливания и 46,1 % на тепловые потери.

6.1. Экспериментально, методом математического планирования эксперимента, определено влияние мощности микроволнового излучения, длительности прокаливания, исходной массы образца на эффективность удаления хлорид-иона из цинксодержащей модельной смеси (аналог вельц-окси). Установлено, что оптимальными параметрами процесса являются мощность печи 1400 Вт; длительность прокаливания 600 секунд; исходная масса образца 20 грамм. Остаточное содержание хлорид-иона после прокаливания составило менее 0,05 мас. %.

6.2. Экспериментально выполнено исследование кинетических характеристик удаления хлорид-иона из вельц-окиси при нагреве. Показано, что экспериментальные результаты соответствуют модели Яндера, описывающей кинетику процесса в диффузионном режиме. Получено кинетическое уравнение, связывающее степень удаления хлорид-иона с температурой и длительностью прокалики, кажущаяся энергия активации процесса составила 66,3 кДж/моль.

6.3. Установлено, что при температуре 1000 °С и выдержке 600 с остаточное содержание хлорид-иона в прокаленной вельц-окиси составляет 0,04 мас. %, что соответствует степени удаления хлорид-иона 96,4 %.

6.4. Экспериментально определена зависимость степени удаления фторид-иона из вельц-окиси при прокалке в интервале температур от 600 до 1000 °С при изотермической выдержке образца в течение 600 с. Установлено, что остаточное содержание фторид-иона в прокаленной вельц-окиси может быть снижено до 0,01 мас. %, что соответствует степени удаления фторид-иона 92 %.

7. На основании результатов экспериментальных исследований предложена технологическая схема прокалки вельц-окиси под действием электромагнитного излучения СВЧ, которая может быть реализована после проведения длительных пилотных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Снурников, А.П. Гидрометаллургия цинка / А.П. Снурников. – Москва: Metallurgy, 1981. – 384 с.
2. Кляйн, С.Э. Извлечение цинка из рудного сырья: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 550500 - Metallurgy и специальностям металлургического профиля / С.Э. Кляйн, П.А. Козлов, С.С. Набойченко; ред. П.А. Козлов, С.С. Набойченко. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 491 с.
3. Venkateswaran, K. V. Electrowinning of zinc - effect of metallic impurities and addition agents / K. V. Venkateswaran, G.N. Srinivasan, V. Nandakumar // Bulletin of Electrochemistry. – 1996. – Vol. 12. – № 5-6. – P. 349-351.
4. Nicol, M. Effect of halides in the electrowinning of zinc. II. Corrosion of lead-silver anodes / M. Nicol [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 173. – P. 178-191.
5. Sorour, N. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation) / N. Sorour [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 171. – P. 320-332.
6. Колесников, А.В. Влияние пиридина на показатели электролиза цинка при различной плотности тока / А.В. Колесников, П.А. Козлов // Metallurg. – 2019. – Т. 12. – С. 72-77.
7. Колесников, А.В. Исследование фактора присутствия органических веществ на электролизе цинка / А.В. Колесников, Е.И. Агеенко // Академическая наука - проблемы и достижения. – 2019. – С. 95-98.
8. Колесников, А.В. Исследование и разработка процессов получения высококачественного цинка из сырья с повышенным содержанием кобальта и никеля: диссертация ... доктора технических наук: 05.16.02: защищена в 2006 г., утв. в 2006 г. / А.В. Колесников. – Ур. гос. техн. ун-т, 2006. – 341 с.
9. Салин, А.А. Электролиз сернокислого цинка / А.А. Салин, М.Е. Сыроешкин. – М.: Metallurgy, 1959. – 184 с.
10. Lashgari, M. Lead-silver anode degradation during zinc electrorecovery process:

- Chloride effect and localized damage / M. Lashgari, F. Hosseini // *Journal of Chemistry*. – 2013.
11. Liu, H. Effect of impurities in recycling water on Pb-Ag anode passivation in zinc electrowinning process / H. Liu [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – Vol. 21. – № 7. – P. 1665-1672.
 12. Han, J.S. Electrochemical evaluation of the adherence of zinc to aluminum cathodes / J.S. Han, T.J. O’Keefe // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – Vol. 53. – № 3. – P. 231-238.
 13. Gandiaga Nestor De, G. Nuevas utilizations de los productos complejos de zn y pb recuperados a partir de los polvos residuales de las acerías / G. Gandiaga Nestor De. – 1996.
 14. Ye, G. Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching / G. Ye, J. White, L.Y. Wei // *Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference*. – 1999. – Vol. 2. – P. 1503-1510.
 15. Xue, T. Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte / T. Xue [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry* 1991 21:3. – 1991. – Vol. 21. – № 3. – P. 238-246.
 16. Han, J.S. The degradation of aluminium cathodes by fluoride ion during zinc electrowinning / J.S. Han, T.J. O’Keefe // *Journal of Applied Electrochemistry* 1992 22:7. – 1992. – Vol. 22. – № 7. – P. 606-612.
 17. Buarzaiga, M. An investigation of the failure mechanisms of aluminum cathodes in zinc electrowinning cells: Doctoral dissertation / M. Buarzaiga. – Vancouver: University of British Columbia, 1999.
 18. Рябухин, Е.А. Исследование фторидной коррозии алюминиевых матриц в условиях электроэкстракции цинка. Магистерская диссертация. / Е.А. Рябухин. – Екатеринбург: УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2018. – 63 с.
 19. Cook, D.C. Zinc-iron phases formed on galvanized steel / D.C. Cook, R.S. Tuszynski, H.E. Townsend // *Hyperfine Interactions* 1990 54:1. – 1990. – Vol. 54. – № 1. – P. 781-785.
 20. Ryazanov, A.G. The Effect of Temperature and Roasting Time on the Conversion of

- Zinc Ferrite to Zinc Oxide in the Electric Arc Furnace Dust / A.G. Ryazanov, A. V. Senin, N.A. Kornilov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 969. – № 1. – P. 012040.
21. Bernhardt, D. Mineral commodity summaries 2020 / D. Bernhardt, F.R. James // U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. – 2020.
 22. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году» // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Москва. – 2020. – С. 494.
 23. Ryazanov, A.G. Zinc ferrite decomposition by sodium carbonate and calcium oxide at roasting of steelmaking dust / A.G. Ryazanov, A.V. Senin, O.V. Khmeleva // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946 MSF.
 24. Паньшин, А.М. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» / А.М. Паньшин [и др.] // Экология и промышленность России. – 2014. – Т. 0. – № 11. – С. 4-6.
 25. Иванович, Т.А. Оценка влияния новых технологий на изменение цепочек создания стоимости при переработке цинксодержащего техногенного сырья / Т.А. Иванович, Б.О. Сергеевна, Д.В. Григорьевич // Экономика региона. – 2014. – № 4.
 26. Сергеевна, Б.О. Воспроизводство сырьевой базы цинка на основе рециклинга техногенного сырья / Б.О. Сергеевна [и др.] // Экономика региона. – 2013. – № 2 (34).
 27. Morales, A. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization / A. Morales [et al.] // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 105. – № 1-2. – P. 148-154.
 28. Piret, N.L. EAF dust processing: rotary hearth a potential substitute for the Waelz Kiln? / N.L. Piret // World Metall Erzmetall. – 2012. – Vol. 5. – № 65. – P. 306.
 29. Lin, X. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust / X. Lin [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 149. – P. 1079-1100.
 30. Grudinsky, P.I. Copper Smelter Dust Is a Promising Material for the Recovery of Nonferrous Metals by the Waelz Process / P.I. Grudinsky, V.G. Dyubanov, P.A.

- Kozlov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2019. – Vol. 10. – № 2. – P. 496-501.
31. Тарасов, А.В. *Металлургическая переработка вторичного цинкового сырья* / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев. – Москва: Гинцветмет, 2004. – 219 с.
 32. Ивакин, Д.А. *Исследование и разработка усовершенствованной технологии вельцевания цинковых кеков, обеспечивающей повышение извлечения цинка, свинца, индия и серебра в возгоны: диссертация кандидата технических наук: 05.16.02 : защищена в 2002 г. : утв. 2002 г.* / Д.А. Ивакин. – Челябинск, 2002. – 116 с.
 33. Grudinsky, P. *Study of Sulphatizing Roasting Process Using Iron Sulphates for the Treatment of Zinc Leach Residue* / P. Grudinsky, E. Podjelnikova, V. Dyubanov // *Materials Science Forum*. – 2020. – Vol. 989. – P. 448-455.
 34. Antrekowitsch, J. *Handbook of Recycling: State of the Art for Practitioners, Analysts and Scientists* / J. Antrekowitsch, E. Worrell, M.A. Reuter // Elsevier. – 2014. – Vol. 9. – P. 113-123.
 35. Nakajima, K. *Substance Flow Analysis of Zinc Associated with Iron and Steel Cycle in Japan, and Environmental Assessment of EAF Dust Recycling Process* / K. Nakajima [et al.] // *ISIJ International*. – 2008. – Vol. 48. – № 10. – P. 1478-1483.
 36. Gandiaga Nestor De, G. *Nuevas utilizaciones de los productos complejos de zn y pb recuperados a partir de los polvos residuales de las acerías : Doctoral Thesis* / G. Gandiaga Nestor De. – Bilbao: Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea, 1996.
 37. Козлов, П.А. *Разработка экологичной технологии переработки пылей электродуговых печей совместно с известковым шламом очистки сточных вод цинковых предприятий* / П.А. Козлов, Д.А. Ивакин, Ю.В. Решетников // *Цветные металлы*. – 2015. – Т. 5. – С. 71-75.
 38. Morcali, M.H. *Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace* / M.H. Morcali [et al.] // *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. – 2012. – Vol. 48. – № 2. – P. 173-184.
 39. Gamroth, M. *SDHL waelz technology: state of the art for recycling of zinccontaining*

- residues / M. Gamroth, K. Mager // Proceedings LEAD-ZINC. – 2010. – P. 861.
40. Паньшин, А.М. Фазовый состав продуктов вельцевания цинксодержащих пылей черной металлургии / А.М. Паньшин [и др.] // Цветные металлы. – 2013. – Т. 8. – № 848. – С. 51-54.
41. Паньшин, А.М. Кинетический анализ возгонки галогенидов в трубчатых печах / А.М. Паньшин [и др.] // Цветные металлы. – 2013. – Т. 8. – № 848. – С. 45-47.
42. Martins, J.M.A. Comparison of oxidative roasting and alkaline leaching for removing chloride and fluoride from brass ashes / J.M.A. Martins [et al.] // Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 202. – P. 105619.
43. Selke, A. Working Experience on the New WOX Washing and Leaching Plant at ZGH Boleslaw S.A., Poland / A. Selke [et al.] // Minerals, Metals and Materials Series. – 2017. – № 9783319521312. – P. 661-668.
44. Śmieszek, Z. Metallurgy of non-ferrous metals in Poland / Z. Śmieszek, J. Czernecki, T. Sak // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2017. – Vol. 52. – № 2. – P. 221-234.
45. Динцис, Н.П. О прокалке вельц-оксида / Н.П. Динцис [и др.] // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1979. – Т. 22. – С. 36-40.
46. Паньшин, А.М. Создание технологии прокалки вельц-оксида с использованием крупногабаритной трубчатой печи / А.М. Паньшин [и др.] // Цветные металлы. – 2010. – Т. 5. – С. 45-48.
47. Degtyarev, A.M. Mastering of technology of waelz-oxide calcination in pipe rotary furnace / A.M. Degtyarev [et al.] // Tsvetnye Metally. – 2015. – Vol. 2015. – № 5. – P. 31-35.
48. Asadulin, R.R. Waelz oxide calcination process adopted by chelyabinsk zinc plant / R.R. Asadulin, A.E. Pavlyuk, O. V. Belyakov // Tsvetnye Metally. – 2020. – Vol. 2020. – № 5. – P. 43-50.
49. Ryazanov, A.G. The Study of the Melting of Waelz Oxide with an Increase in the Temperature of the Calcination Process / A.G. Ryazanov, A.V. Senin, V.D. Nasonov // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 705-710.
50. Shevchenko, M. Experimental liquidus study of the binary PbO-ZnO and ternary PbO-ZnO-SiO₂ systems / M. Shevchenko, E. Jak // Ceramics International. – 2019.

- Vol. 45. – № 6. – P. 6795-6803.
51. Reshetnikov, Y. V. Mastering of leaching technology of calcined Waelz-oxide / Y. V. Reshetnikov [et al.] // *Tsvetnye Metally*. – 2015. – Vol. 2015. – № 5. – P. 36-40.
52. Казанбаев, Л.А. Патент 2316607 RU, МПК С22В 7/02, С22В 19. Способ удаления хлора и фтора из пылевидных цинксодержащих материалов свинцово-цинкового производства / Л.А. Казанбаев [и др.]. – 2008.
53. Шевцов, Б.И. Внедрение грануляции вельц-окиси на Ачисайском металлургическом заводе / Б.И. Шевцов [и др.] // *Цветные металлы*. – 1970. – № 10. – С. 18-20.
54. Iliev, P. Purification of zinc containing waelz oxides from chlorine and fluorine / P. Iliev [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2017. – Vol. 52. – № 2. – P. 252-257.
55. Patent EP 0773301 A1, Hydrometallurgical treatment for the purification of Waelz oxides through lixiviation with sodium carbonate. – 1996.
56. Antuñano, N. Fluoride removal from Double Leached Waelz Oxide leach solutions as alternative feeds to Zinc Calcine leaching liquors in the electrolytic zinc production process / N. Antuñano, J.F. Cambra, P.L. Arias // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 161. – P. 65-70.
57. Menad, N. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust / N. Menad [et al.] // *Waste Management*. – 2003. – Vol. 23. – № 6. – P. 483-491.
58. Козлов, П.А. Разработка экологичной технологии переработки цинковых концентратов с повышенным содержанием кремнезема и комплексным извлечением ценных компонентов: автореферат дис. доктора технических наук: 05.16.03: защищена в 1998 г., утв. 1998 г. / П.А. Козлов. – 1998.
59. Koleini, S.M.J. Pilot plant scale leaching of zinc from Angouran plantflotation thickener overflow using sulfuric acid / S.M.J. Koleini, S. Moradi // *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.* – 2004. – Vol. 2. – P. 229-232.
60. Mamyachenkov, S. V. Choosing sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions / S. V. Mamyachenkov [et al.] // *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy)*. – 2020. – № 4. – P. 7-15.

61. Krupka, D. The Boleslaw Electrolytic Zinc Plant / D. Krupka, B. Ochab, J. Miernik // *Lead-Zinc 2000*. – 2000. – P. 277-286.
62. Nyberg, J. Challenges for non-ferrous industry—less waste and recovering more metals / J. Nyberg // *World of Metallurgy*. – 2019. – Vol. 72. – № 3. – P. 158-166.
63. Информация с сайта компании Técnicas Reunidas S. A. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.tecnicasreunidas.es/> (дата обращения: 21.02.2021).
64. Díaz, G. Modified Zincex process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment / G. Díaz, D. Martín // *Resources, Conservation and Recycling*. – 1994. – Vol. 10. – № 1-2. – P. 43-57.
65. Moats, M.S. A review of the modified zincex® process from skorpion to horsehead / M.S. Moats, W.J. Cashwell, A. Staley // *2014 SME Annual Meeting and Exhibit, SME 2014: Leadership in Uncertain Times*. – 2014. – P. 499-502.
66. Информация с сайта компании American Zinc Products [Электронный ресурс]. – URL: <https://americanzincproducts.com/what-we-do/> (дата обращения: 20.04.2021).
67. Directive, I.E. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Textiles Industry / I.E. Directive, I.P. Prevention. – 2010. – Vol. 1. – № December 2019. – P. 1242.
68. Cole, P.M. Zinc solvent extraction in the process industries / P.M. Cole, K.C. Sole // <http://dx.doi.org/10.1080/08827500306897>. – 2010. – Vol. 24. – № 2. – P. 91-137.
69. Diad, G. Improving zinc smelter profitability. Is secondary zinc the solution? Use zincex™ solvent extraction / G. Diad [et al.] // *Pb-Zn 2010*. – 2010. – P. 637-641.
70. Рычков, Ю.М. Электронные приборы сверхвысоких частот / Ю.М. Рычков. – Гродно: ГрГУ, 2002. – 13 с.
71. Бастрон, А.В. Эффективные режимы предпосевной обработки семян рыжика в электромагнитном поле сверхвысокой частоты / А.В. Бастрон, А.В. Исаев, А.В. Мещеряков // *Вестник АПК Ставрополя*. – 2019. – Т. 1. – С. 4-7.
72. Соколова, Ж.М. Приборы и устройства СВЧ, КВЧ и ГВЧ диапазонов / Ж.М. Соколова. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2012. – 283 с.
73. Райтманн, Ф. Прикладная теория дифференциальных уравнений в частных

- производных / Ф. Райтманн. – Санкт-Петербург: С.-Петерб. ун-т, 2019. – 204 с.
74. Рыбаков, К.И. Эффекты воздействия электромагнитного поля в процессах высокотемпературной микроволновой обработки материалов: диссертация доктора физико-математических наук: 01.04.03: защищена в 2013 г.: утв. 2013 г. / К.И. Рыбаков. – Нижний Новгород, 2013. – 300 с.
75. Bykov, Y. V. High-temperature microwave processing of materials / Y. V Bykov, K.I. Rybakov, V.E. Semenov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – Vol. 34. – № 13. – P. R55.
76. Э.А., Г. Химические аспекты развития технологии СВЧ. II. Применение микроволнового излучения в химии / Г. Э.А. [и др.] // *История и педагогика естествознания*. – 2016. – № 3. – С. 33-37.
77. Ванецев, А.С. Спекание оксидных порошков с использованием микроволнового воздействия / А.С. Ванецев // *Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов*. – 2011. – С. 131.
78. Mishra, R.R. Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing / R.R. Mishra, A.K. Sharma // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – Vol. 81. – P. 78-97.
79. Haque, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review / K.E. Haque // *International Journal of Mineral Processing*. – 1999. – Vol. 57. – № 1. – P. 1-24.
80. Bykov, Y. V. High temperature processing of materials using millimeter-wave radiation / Y. V. Bykov [et al.] // *3rd International Kharkov Symposium "Physics and Engineering of Millimeter and Submillimeter Waves", MSMW 1998 - Symposium Proceedings*. – 1998. – Vol. 1. – P. 130-135.
81. Павлович, К.В. Установка для концентрированного равномерного нагрева объектов СВЧ излучением / К.В. Павлович, Л.Г. Николаевна, К.Н. Анатольевна // *Омский научный вестник*. – 2012. – № 1 (107).
82. Singh, S. Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review / S. Singh [et al.] //

- <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.952028>. – 2014. – Vol. 30. – № 1. – P. 1-29.
83. Upadhyaya, A. Microwave sintering of W–Ni–Fe alloy / A. Upadhyaya, S.K. Tiwari, P. Mishra // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 56. – № 1. – P. 5-8.
84. Каримов, О.Х. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов / О.Х. Каримов [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – Т. 4. – № 4. – С. 801-805.
85. Иванов, А.Н. Переработка отходов содового производства с применением СВЧ излучения / А.Н. Иванов, О.Х. Каримов, А.А. Исламутдинова // *Вестник молодого ученого УГНТУ*. – 2015. – № 1. – С. 38-41.
86. Полищук, Т.С. Использование микроволнового излучения в нефтехимии / Т.С. Полищук, Г.В. Череватюк, О.В. Патрушева // *Молодой ученый*. – 2017. – № 136. – С. Т.1. 23-27.
87. Rybakov, K.I. Microwave sintering: Fundamentals and modeling / K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E. V. Krikun // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – № 4. – P. 1003-1020.
88. Lu, K. Sintering of nanoceramics / K. Lu // <http://dx.doi.org/10.1179/174328008X254358>. – 2013. – Vol. 53. – № 1. – P. 21-38.
89. Buchelnikov, V.D. Heating of Metallic Powders by Microwaves: Experiment and Theory / V.D. Buchelnikov [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 11. – P. 104.
90. Ye, L. Preparation of core-shell iron ore-biochar composite pellets for microwave reduction / L. Ye [et al.] // *Powder Technology*. – 2018. – Vol. 338. – P. 365-375.
91. Anzulevich, A.P. Optimal microwave heating of biochar containing iron ore pellets / A.P. Anzulevich [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1461. – № 1. – P. 12-17.
92. Anzulevich, A.. Calculation of Effective Permittivity and Permeability for Iron Ore–Biochar–Bentonite Binder Powders Mixture. Shape Memory Alloys / A.. Anzulevich [et al.] // *SMA*. – 2018. – Vol. 9. – P. 136-139.
93. Anzulevich, A.P. Core-shell biochar-bearing iron ore powder model for calculation of effective electrodynamic parameters / A.P. Anzulevich [et al.] // *Journal of*

- Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1092. – № 1. – P. 1-4.
94. Ye, L. Use of Biochar for Sustainable Ferrous Metallurgy / L. Ye [et al.] // JOM 2019 71:11. – 2019. – Vol. 71. – № 11. – P. 3931-3940.
95. Sun, J. Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies / J. Sun, W. Wang, Q. Yue // Materials 2016, Vol. 9, Page 231. – 2016. – Vol. 9. – № 4. – P. 231.
96. Kumar, G. Investigation on Microwave Joining of Mild Steel Plates at 2.45 GHz and Joint Characterization / G. Kumar [et al.] // Lecture Notes in Mechanical Engineering. – 2021. – P. 127-136.
97. Vanetsev, A.S. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides / A.S. Vanetsev, Y.D. Tretyakov // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 76. – № 5. – P. 397-413.
98. Al-Harabsheh, M. Microwave-assisted leaching—a review / M. Al-Harabsheh, S.W. Kingman // Hydrometallurgy. – 2004. – Vol. 73. – P. 189-203.
99. Халифа, А.А. Повышение эффективности карботермического восстановления красного шлама при обработке микроволнами / А.А. Халифа [и др.] // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2021. – Т. 25. – № 2. – С. 264-279.
100. Ushakov, A.O. Research of the effects of microwave radiation on uranium oxides in air and reducing atmospheres / A.O. Ushakov, O.A. Ozherelyev // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika. – 2020. – Vol. 64. – № 2-2. – P. 125-130.
101. Pickles, C.A. Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 – Review of fundamentals / C.A. Pickles // Minerals Engineering. – 2009. – Vol. 22. – № 13. – P. 1102-1111.
102. Ye, Q. Microwave-Assisted Reduction of Electric Arc Furnace Dust with Biochar: An Examination of Transition of Heating Mechanism / Q. Ye [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – № 10. – P. 9515-9524.
103. Chen, G. Investigation on microwave carbothermal reduction behavior of low-grade pyrolusite / G. Chen [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9. – № 4. – P. 7862-7869.
104. Ma, J. Microwave segregation process for nickeliferous silicate laterites / J. Ma,

- C.A. Pickles // *Canadian metallurgical quarterly*. – 2013. – Vol. 42. – № 3. – P. 313-325.
105. Amankwah, R.K. Microwave calcination and sintering of manganese carbonate ore / R.K. Amankwah, C.A. Pickles // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2005. – Vol. 44. – № 2. – P. 239-248.
106. Omran, M. Selective Zinc Removal from Electric Arc Furnace (EAF) Dust by Using Microwave Heating / M. Omran, T. Fabritius, E.-P. Heikkinen // *Journal of Sustainable Metallurgy* 2019 5:3. – 2019. – Vol. 5. – № 3. – P. 331-340.
107. Рязанов, А.Г. Микроволновая обработка материалов на базе модельной смеси $ZnCl_2-PbCl_2-ZnO$ / А.Г. Рязанов [и др.] // *Научный поиск: материалы тринадцатой научной конференции аспирантов и докторантов*. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2021. – С. 53-56.
108. Рязанов, А.Г. Модернизация микроволновой печи для процесса прокаливания цинксодержащих продуктов с программным управлением / А.Г. Рязанов, А.В. Сенин, А.В. Шунайлов // *Сборник трудов конференции Сагиновские чтения №13, посвященную 30-летию независимости Республики Казахстан – 17-18 июня 2021 г.* – 2021.
109. Ma, A.Y. Dielectric Properties and Temperature Increase of Zinc Oxide Dust Derived from Volatilization in Rotary Kilns / A.Y. Ma [et al.] // <http://dx.doi.org/10.1080/08327823.2014.11689869>. – 2016. – Vol. 48. – № 1. – P. 25-34.
110. Bingjie, J. Removal of Fluoride and Chloride from Zinc Oxide Dust / J. Bingjie, Z. Yuhui, H. Shihong. – 2017.
111. Казанбаев, Л.А. Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья : диссертация доктора технических наук: 05.16.02: защищена в 2002 г. : утв. 2002 г. / Л.А. Казанбаев. – Челябинск, 2005. – 300 с.
112. Ryazanov, A.G. Purification of Zinc Oxide from Chlorides Using Microwave Radiation / A.G. Ryazanov, A.V. Senin, D.M. Galimov // *Key Engineering Materials*. – 2021. – Vol. 887. – P. 172-177.
113. Райтман, Ф. Прикладная теория дифференциальных уравнений в частных

- производных: учебное пособие / Ф. Райтман. – СПб: С.-Петербург. ун-та, 2019. – 204 с.
114. Мейрманов, А.М. Задача Стефана / А.М. Мейрманов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 239 с.
115. Вабищевич, П.Н. Вычислительная теплопередача / П.Н. Вабищевич, А.А. Самарский. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.
116. Рязанов, А.Г. Исследование процесса воздействия электромагнитного поля СВЧ на нагрев цинксодержащих продуктов / А.Г. Рязанов [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 5-17.
117. Дортман, Н.Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика / Н.Б. Дортман. – М.:Недра, 1984. – 455 с.
118. Рязанов, А.Г. Эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих продуктов в зависимости от параметров прокаливания электромагнитным полем СВЧ / А.Г. Рязанов [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 18-29.
119. Рязанов, А.Г. Кинетика процесса удаления хлоридов из вельц-окиси при нагреве под действием электромагнитного излучения / А.Г. Рязанов [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21. – № 3. – С. 20-30.
120. Senin, A.V. Effect of charge fractional composition and the coke amount on the parameters of manganese ore agglomeration / A.V. Senin, A.G. Ryazanov, D.L. Zhuravlev // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 945-951.