

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ ИЗ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ПРОКАЛИВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ СВЧ

А.Г. Рязанов, Г.Г. Михайлов, А.В. Сенин, Д.И. Соколов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Мировое производство и потребление цинка постепенно приводит к увеличению его рециклинга. Железистые и медистые пыли от переработки оцинкованного и латунного лома являются одним из основных источников вторичного цинка. Применение технологии вельцевания позволяет вовлекать указанные источники в производство металлического цинка. Вельц-окись является продуктом вельцевания цинксоодержащей шихты. Для использования вельц-окиси в технологии производства цинка необходимо выполнить предварительное удаление хлоридов. Нагрев и прокаливание цинксоодержащих продуктов электромагнитным полем сверхвысокой частоты является перспективным методом для использования в металлургии. В лабораторных условиях исследовано влияние технологических параметров прокаливания в электромагнитном поле сверхвысокой частоты на эффективность удаления хлорид-иона из цинксоодержащего продукта. Исследования проводились с применением метода математического планирования экспериментов. Для проведения исследований использовалась лабораторная микроволновая печь с аспирацией для улавливания образующих возгонов и специальной теплоизоляции. Подтверждена возможность прокаливания цинксоодержащих продуктов при воздействии электромагнитного поля сверхвысокой частоты. В ходе исследований были выявлены зависимости исходной массы образца, мощности излучения электромагнитного поля СВЧ и длительности прокаливания на эффективность удаления хлорид-иона из цинксоодержащего продукта. Для наглядного отображения результаты проведенных исследований представлены в виде графиков и таблиц зависимости изменений мощности, длительности прокаливания и исходной массы на эффективность удаления хлорид-иона из цинксоодержащего продукта. При мощности микроволновой печи 1400 Вт, длительности процесса прокаливания 600 с и исходной массе образца 20 г показана возможность удаления хлоридов из цинксоодержащего продукта до их остаточного содержания 0,05 мас. %.

Ключевые слова: микроволновое прокаливание, нагрев, цинксоодержащие продукты, вельц-окись, математическое моделирование, хлориды.

Введение

Цинк – один из самых применяемых металлов в мире после железа, алюминия и меди. Город Челябинск является единственным источником металлического цинка в Российской Федерации из рудного сырья. Мировое производство цинка за 2019 год составило около 13 500 тыс. т [1, 2]. Цинк на 70–80 % извлекается из рудного сырья – цинковых концентратов, на 20–30 % приходится извлечение цинка из вторичного цинкового сырья. Вторичное цинковое сырье представляет собой изгарь, гартцинк, пыль медеплавильных предприятий и пыль сталелитейных предприятий [3–5]. Образующийся цинковый кек на цинковых заводах, работающих по классической схеме – обжиг, выщелачивание, очистка,

электролиз, – тоже можно отнести к вторичному источнику цинка [6, 7].

Первичная переработка вторичного цинкового сырья может осуществляться в вельц-печи, с использованием углеродсодержащего материала как восстановителя и как источника тепловой энергии [8]. Продуктом переработки вторичного сырья в вельц-печи является вельц-окись. Вельц-окись в основном состоит из оксида цинка, феррита цинка, сульфата свинца и хлоридов цинка и свинца. Обычно на практике содержание хлорид-иона находится на уровне 1 %, а цинка и свинца – 57 и 12 % соответственно [9]. Авторами [10] выполнен минералогический анализ вельц-окиси, который показал, что хлорид-ион распределяется между хлоридом цинка (1,37 %) и

хлоридом свинца (1,01 %) [10]. Содержание хлорид-иона изменяется в зависимости от загружаемой в вельц-печь шихты и поэтому не является фиксированным параметром в промышленности. Прямое выщелачивание вельц-оксида в гидрометаллургических растворах цинкового производства ограничено присутствием в ней галогенов – хлорид- и фторид-ионов. Галогены нарушают электрохимический процесс извлечения цинка. Фториды разрушают на алюминиевом катоде тонкую пленку оксида алюминия, которая приводит к образованию цинк-алюминиевого сплава на границе осаждения и как следствие – приводит к эффекту «трудной сдирки» [11, 12]. Хлориды взаимодействуют со свинцовым анодом, постепенно разрушая его [13]. Также хлориды разряжаются на аноде с образованием газообразного хлора Cl_2 .

Для удаления хлоридов и фторидов применяется метод отмывки в растворе кальцинированной соды и пирометаллургический метод прокаливания. Принцип отмывки основан на взаимодействии хлоридов и фторидов металлов с кальцинированной содой с целью разделения компонентов на легко растворимые в воде вещества, такие как хлорид и фторид натрия, и нерастворимые в воде карбонаты и гидроксиды тяжелых металлов [14]. Регулируемыми параметрами являются содержание кальцинированной соды в исходном растворе, соотношение твердого к жидкому в начале процесса отмывки и температура процесса отмывки. Для повышения качества удаления галогенов применяется технология отмывки в автоклавном реакторе при температурах 120–130 °С [15]. Пирометаллургический метод прокаливания вельц-оксида осуществляется преимущественно во вращающихся печах. Температура прокаливания изменяется в интервале 750–1100 °С, высокие температуры достигаются за счет горения природного газа [9, 16]. Принцип очистки основан на разности температур кипения галогенов и оксидов тяжелых металлов [17].

Используемые технологические процессы отмывки и прокаливания позволяют достигать необходимых показателей по содержанию хлоридов и фторидов в очищенном продукте (хлорид-ион не более 0,06 мас. % и фторид-ион не более 0,01 мас. %) в зависимости от содержания галогенов в очищаемом сырье. Пирометаллургический метод прокаливания имеет преимущество в возможности перера-

ботки материалов с более широким исходным диапазоном содержания галогенов и меньшим количеством образующихся растворов, которые в последующем необходимо перерабатывать. Отмывка в растворе кальцинированной соды может быть адаптирована с применением любой баковой аппаратуры, при наличии источников тепла, но ограничена более узким исходным диапазоном содержания галогенов в очищаемом сырье.

Нагрев в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (СВЧ) является одним из перспективных методов нагрева материалов, имеющих многочисленные приложения в различных областях техники [18–21]. Применение метода нагрева в электромагнитном поле СВЧ заключается в объемном поглощении электромагнитной энергии в большинстве материалов. При поглощении происходит преобразование электромагнитного поля в тепловую энергию. Тепловая энергия выделяется за счет свойств материалов диэлектрических потерь, которые возникают при поляризации зарядов в микроволновом поле. Поляризация складывается из электронной, атомной, дипольной и поверхностной. Величина поляризации определяет комплексную диэлектрическую проницаемость и его слагаемые: действительную и мнимую проницаемость. В свою очередь указанные слагаемые определяют тангенс угла диэлектрических потерь. Расчетные формулы имеют вид:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''; \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (2)$$

где ε – комплексная диэлектрическая проницаемость; ε' – действительная диэлектрическая проницаемость; ε'' – мнимая диэлектрическая проницаемость; $\tan \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Величина тангенса угла диэлектрических потерь позволяет оценивать возможность преобразования поглощенной при поляризации энергии электромагнитного поля в тепловую энергию. Увеличение тангенса угла повышает возможность преобразования микроволновой энергии в тепловую энергию. Диэлектрическая проницаемость зависит от интенсивности и частоты поля, а также от температуры материала [22, 23].

При поглощении энергии электромагнитного поля СВЧ во всем объеме изделия отсутствует механизм передачи тепла за счет теп-

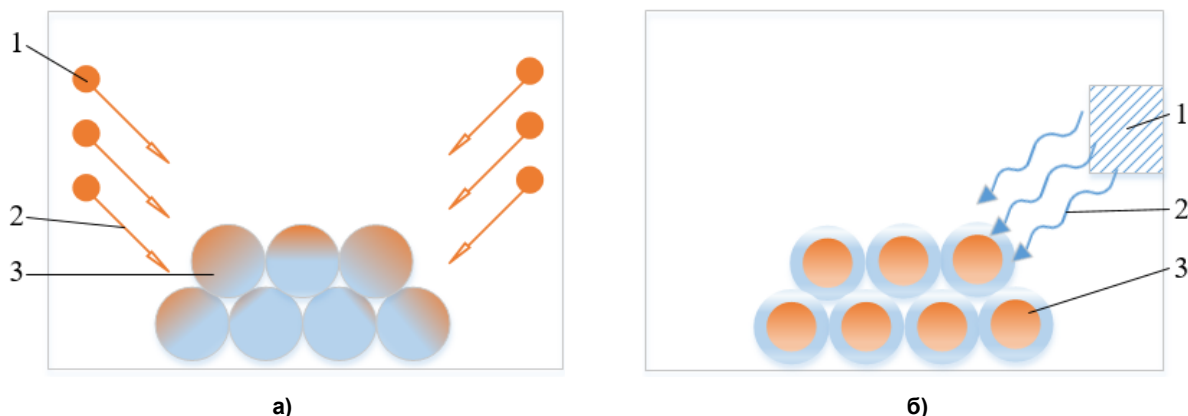


Рис. 1. Механизм нагрева образцов: а – конвективный нагрев, где 1 – источник тепла (нагреватель), 2 – конвективный поток, 3 – образец; б – нагрев от электромагнитного поля СВЧ, где 1 – источник испускания электромагнитной волны, 2 – электромагнитная волна, 3 – образец, нагретый электромагнитным полем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

лопроводности, как в случае нагрева конвективным потоком тепла. Схематическое изображение двух методов нагрева представлено на рис. 1.

При конвективном потоке нагрев материала осуществляется от источника тепла до поверхности и далее от поверхности до центра образца. Нагрев в поле СВЧ, в сравнении с конвекционным нагревом, исключает градиенты взаимодействия между источником тепла до центра образца за счет воздействия на образец материала в 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 на-

грева приводят к существенной экономии ресурсов, включая энергетические [23, 24].

Целью работы является изучение влияния технологических параметров на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих продуктов с использованием метода прокаливания электромагнитным полем сверхвысокой частоты.

Материалы и оборудование

Для исследований готовили модельную цинксодержащую смесь, состоящую из оксида цинка ZnO качества ЧДА по ГОСТ 10262 и хлорида цинка (II) ZnCl₂ качества ЧДА по ГОСТ 4529. В качестве дополнительного вещества, присущего вельц-окиси, добавляли хлорид свинца (II) PbCl₂ качества ИМП по CAS 7758-95-4. Долю каждого хлорида в смеси задавали на основании данных о содержании хлорид-ионов в вельц-окиси вельц-печей [9, 16] и изменяли в диапазоне от 0,57 до 1,37 мас. %.

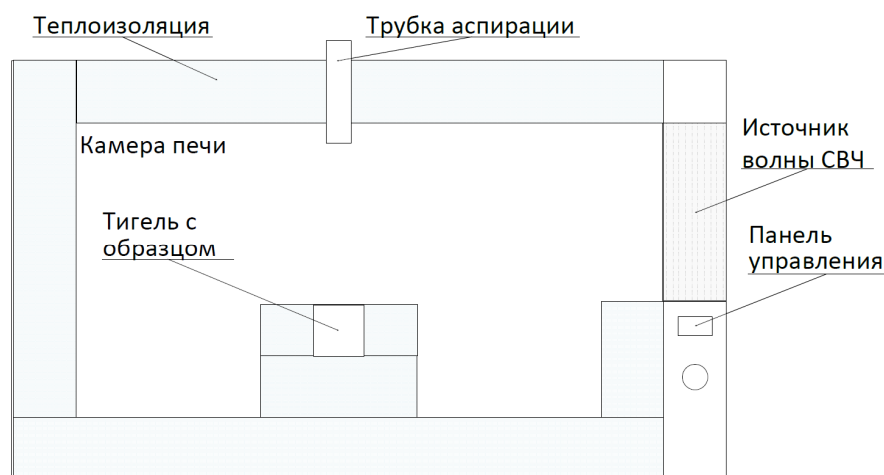


Рис. 2. Схема расположения образца в печи при прокаливании

Прокаливание электромагнитным полем сверхвысокой частоты проводили с использованием микроволновой печи Samsung с потребляемой мощностью 1400 Вт, рабочей частотой 2450 МГц и объемом камеры 28 л. Для сохранения тепловой энергии внутри печи объем камеры был футерован стекловолокном. Прокаливание цинксодержащих продуктов осуществляли в корундовом тигле, расположенном в нижней части по центру камеры (рис. 2). Корундовый тигель выбран как огнеупорный материал, который имеет слабое поглощение электромагнитной волны СВЧ.

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

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 .

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 рассчитывалась по уравнению (3) 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. %).

$$W_{Cl} = \left(\frac{\%Cl_{исх} \cdot m_{исх} - \%Cl_{кон} \cdot m_{кон}}{\%Cl_{исх} \cdot m_{исх}} \right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где $\%Cl_{исх}$ и $\%Cl_{кон}$ – концентрация хлорид-иона в образце до и после прокаливания соответственно; $m_{исх}$ и $m_{кон}$ – масса модельной смеси и масса 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 табл. 1, определены по предварительным результатам ранее выполненных исследований [25].

Результаты и обсуждение

В табл. 2 матрица планирования представлена в натуральном масштабе совместно с результатом определения параметра оптимизации – эффективностью удаления хлорид-иона.

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

$$W_{Cl} = 50,9 + 20,0 \cdot x_1 + 19,1 \cdot x_2 + 9,2 \cdot x_3. \quad (4)$$

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 рис. 3.

Все три значимых коэффициента уравнения (4) положительные, то есть увеличение значения каждого фактора способствует более эффективному удалению хлорид-ионов. Длительность процесса микроволнового прокали-

Таблица 1

Условия проведения экспериментов

Факторы	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

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

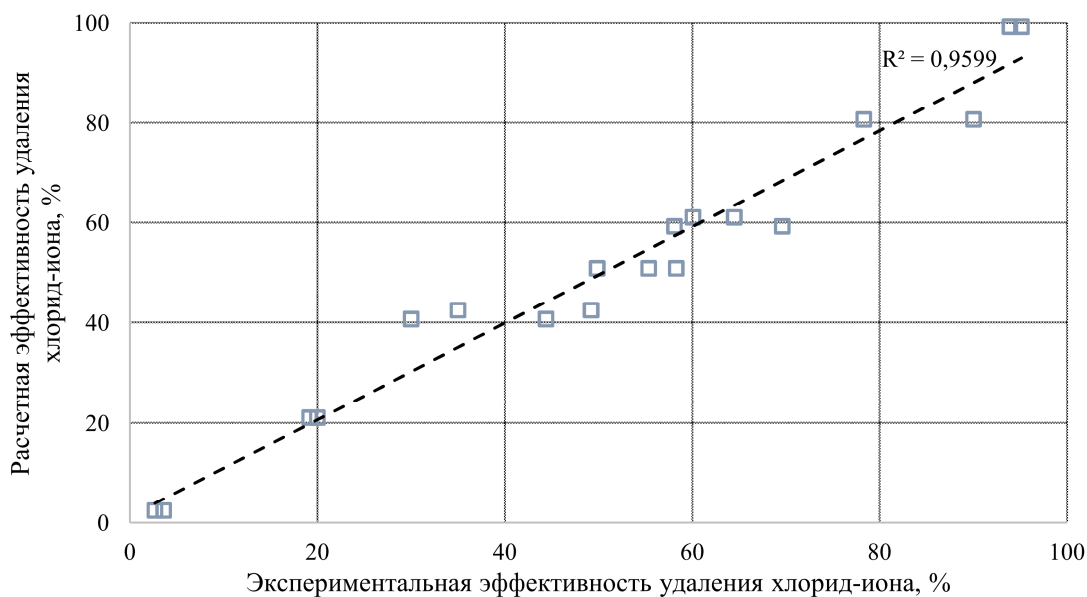


Рис. 3. Графическая проверка взаимосвязи между экспериментальными и расчетными значениями эффективности удаления хлорид-иона

вания 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 (4) можно привести от ко-

дового к натуральному масштабу факторов в соответствии с уравнением:

$$x = \frac{A_{\text{действ}} - A_{\text{осн.уровень}}}{\Delta A}, \tag{5}$$

где $A_{\text{действ}}$ – действительное значение фактора; $A_{\text{осн.уровень}}$ – значение фактора на основ-

ном 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:

$$W_{Cl} = 50,9 + 20,0 \frac{500 - 375}{225} + 19,1 \frac{9 - 12,5}{7,5} + 9,2 \frac{1300 - 1170}{230} = 58,3 \%. \quad (6)$$

На рис. 4 представлены результаты влияния длительности процесса микроволнового

прокаливания и мощности микроволновой печи на эффективность удаления хлорид-иона при постоянном значении исходной массы образца 20 г.

В табл. 3 представлены влияния указанных факторов при исходной массе образцов 10 г (табл. 3а) и 20 г (табл. 3б)

Увеличение мощности печи с 800 до 1400 Вт повышает эффективность удаления хлорид-иона при длительности 600 с и исходной массе образца 20 г с 75 до 99,3 % (табл. 4). Повышение мощности печи увеличивает скорость поглощения микроволновой энергии и,

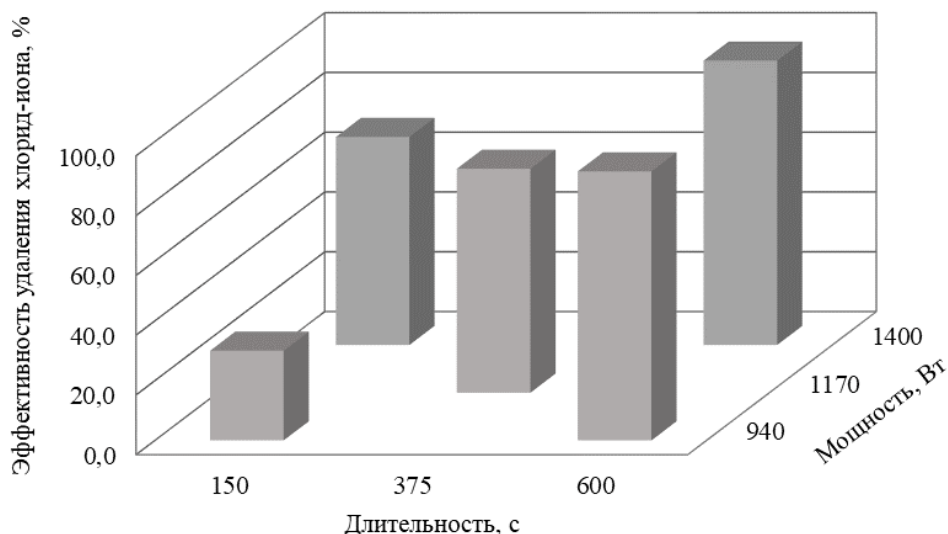


Рис. 4. Влияние длительности нагрева и мощности излучения на эффективность удаления хлорид-иона при исходной массе образца 20 г

Таблица 3

Влияние длительности и мощности на эффективность удаления хлорид-ионов из образцов массой 10 и 20 г

а – исходная масса 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

б – исходная масса 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

Таблица 4

Влияние длительности (а) и мощности (б) на эффективность удаления хлорид-иона при изменении исходной массы образца

а – постоянная 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

б – постоянная 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

Материальный баланс

№	Наименование	Ед. изм.	Знач.	Масса, г				Содержание Cl, %
				Zn	Pb	Cl	O	
ЗАГРУЖЕНО:								
1	ZnO	г	19,31	15,52	–	–	3,80	–
2	ZnCl ₂	г	0,47	0,23	–	0,25	–	–
3	PbCl ₂	г	0,10	–	0,08	0,03	–	–
Итого загружено		г	19,89	15,74	0,08	0,27	3,80	1,37
ПОЛУЧЕНО:								
1	Прокаленный продукт в т. ч.:	г	18,65	14,95	0,03	0,01	3,66	0,05
	ZnO	г	–	14,95	–	–	3,66	–
	ZnCl ₂	г	–	0	–	–	–	–
	PbCl ₂	г	–	–	0,03	0,01	–	–
2	Возгоны в т. ч.:	г	1,24	0,79	0,05	0,26	0,14	21,15
	ZnO (пылеунос)	г	0,70	0,56	–	–	0,14	–
	ZnCl ₂	г	0,47	0,23	–	0,25	–	–
	PbCl ₂	г	0,06	–	0,05	0,02	–	–
Итого получено		г	19,89	15,74	0,08	0,27	3,80	–

как следствие, увеличивает скорость изменения температуры, которая интенсифицирует процесс удаления хлоридов цинка и свинца в газовую фазу. Уменьшение времени до 150 с 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 могли удалиться из образца.

Отдельно можно отметить уменьшение эффективности удаления хлорид-иона при уменьшении исходной массы образца. Изменение массы образца с 20 до 5 г, при постоянных длительности 600 с и мощности 1400 Вт, уменьшает эффективность удаления хлорид-иона с 99,3 до 61,1 %. Аналогичная закономерность наблюдается 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 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 табл. 5 представлены результаты расчета материального баланса по экспериментальным данным о процессе прокаливания цинксодержащей смеси электромагнитным полем сверхвысокой частоты с вышеуказанными оптимальными параметрами. Исходное содержание хлорида цинка – 2,38 мас. % и хлорида свинца – 0,53 мас. %.

Содержание хлорид-иона в прокаленном продукте составило 0,05 % и в возгонах расчетным путем получено содержание хлорид-иона 21,15 %.

Заключение

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 прокали-

вания, 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 исходно-

го материала. Оптимальные параметры процесса: мощность микроволновой печи 1400 Вт; длительность процесса прокаливания 600 с; исходная масса образца 20 г.

В целевом продукте после микроволнового прокаливания содержание хлорид-иона составило 0,05 мас. %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90260.

Литература

1. U.S. Geological Survey, 2020, *Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey*. – 200 p. DOI: 10.3133/mcs2020
2. Динамика и прогноз цен на цинк. – https://www.ugmk.com/analytics/surveys_major_markets/tsink/ (дата обращения: 01.12.2020).
3. 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*. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 969, no. 1. – P. 012–040. DOI: 10.1088/1757-899X/969/1/012040
4. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» / А.М. Панышин, Л.И. Леонтьев, П.А. Козлов и др. // *Экология и промышленность России*. – 2014. – № 11. – С. 4–6. DOI: 10.18412/1816-0395-2012-11-4-6
5. 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, no. 2. – P. 496–501. DOI: 10.1134/S2075113319020175
6. Снурников, А.П. *Гидрометаллургия цинка* / А.П. Снурников. – М.: *Металлургия*, 1981. – 384 с.
7. Кляйн, С.Э. *Извлечение цинка из рудного сырья: учеб.* / С.Э. Кляйн, П.А. Козлов, С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Изд-во: УГТУ-УПИ, 2009. – 491 с.
8. Казанбаев, Л.А. *Разработка усовершенствованной технологии переработки кеков цинкового производства с извлечением индия: дис. ... канд. техн. наук* / Л.А. Казанбаев. – М.: Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов, 2000.
9. Асадулин, Р.Р. *Освоение в ПАО «ЧЦЗ» технологии прокаливания вельц-оксида* / Р.Р. Асадулин, А.Е. Павлюк, О.В. Беляков // *Цветные металлы*. – 2020. – №. 5. – P. 43–50. DOI: 10.17580/tsm.2020.05.07
10. 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*. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Vol. 316. – P. 705–710. – <https://www.scientific.net/Paper/Preview/561706> (дата обращения: 08.04.2021).
11. Buarzaiga M. *An investigation of the failure mechanisms of aluminum cathodes in zinc electrowinning cells: dis.* – University of British Columbia, 1999. DOI: 10.14288/1.0078757
12. Егоров, В.В. *Исследование и разработка технологии очистки растворов цинкового производства от фторид-ионов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02* / В.В. Егоров. – Екатеринбург, 2018.
13. Lashgari, M. *Lead-silver anode degradation during zinc electrorecovery process: chloride effect and localized damage* / M. Lashgari, F. Hosseini // *Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. DOI: 10.1155/2013/538462
14. Nyberg, J. *Challenges for non-ferrous industry – less waste and recovering more metals* / J. Nyberg // *World of Metallurgy – ERZMETALL*. – 2019. – Vol. 72, no. 3. – P. 158–166.
15. *Working Experience on the New WOX Washing and Leaching Plant at ZGH Boleslaw SA, Poland* / A. Selke, L. Stencel, M. Fatyga et al. // *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*. – Springer, Cham, 2017. – P. 661–668. DOI: 10.1007/978-3-319-52132-9_66

16. Освоение технологии прокатки вельц-оксида в трубчатой вращающейся печи / А.М. Дегтярев, Д.А. Ивакин, Ю.П. Шумилин, С.П. Майоров // Цветные металлы. – 2015. – № 5. – С. 31–35. DOI: 10.17580/tsm.2015.05.06

17. Ивакин, Д.А. Исследование и разработка усовершенствованной технологии вельцевания цинковых кеков, обеспечивающей повышение извлечения цинка, свинца, индия и серебра в возгоны: дис. ... канд. техн. наук / Д.А. Ивакин. – Челябинск, 2002.

18. Быков, Ю.В. Микроволновая высокотемпературная обработка материалов / Ю.В. Быков, К.И. Рыбаков, В.Е. Семенов // Вакуумная СВЧ электроника: сборник обзоров. – 2002. – С. 26–33.

19. Microwave-assisted reduction of electric arc furnace dust with biochar: an examination of transition of heating mechanism / Q. Ye, Z. Peng, G. Li et al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7, no. 10. – P. 9515–9524. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00959

20. Investigation on microwave carbothermal reduction behavior of low-grade pyrolusite / G. Chen, Y. Ling, Q. Li et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, no. 4. – P. 7862–7869. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.097

21. Pilot-scale study on enhanced carbothermal reduction of low-grade pyrolusite using microwave heating / K.Q. Li, J. Chen, J.H. Peng et al. // Powder Technology. – 2020. – Vol. 360. – P. 846–854. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.11.015

22. 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, no. 13. – P. R55. DOI: 10.1088/0022-3727/34/13/201

23. Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: a review / S. Singh, D. Gupta, V. Jain, A.K. Sharma // Materials and Manufacturing Processes. – 2015. – Vol. 30, no. 1. – P. 1–29. DOI: 10.1080/10426914.2014.952028

24. Upadhyaya, A. Microwave sintering of W–Ni–Fe alloy / A. Upadhyaya, S.K. Tiwari, P. Mishra // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 56, no. 1. – P. 5–8. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.09.010

25. Ryazanov, A.G. Purification of Zinc Oxide from Chlorides Using Microwave Radiation / A.G. Ryazanov, A.V. Senin, D.M. Galimov // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Vol. 887. – P. 172–177. – <https://www.scientific.net/Paper/Preview/575577> (дата обращения: 08.04.2021).

Рязанов Андрей Геннадьевич, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; ryazanov_andrei@mail.ru

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Сенин Анатолий Владимирович, канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Соколов Дмитрий Игоревич, бакалавр кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Поступила в редакцию 19 февраля 2021 г.

EFFICIENCY OF CHLORIDES REMOVAL FROM ZINC-CONTAINING PRODUCTS DEPENDING ON THE PARAMETERS OF CALCINATION BY MICROWAVE ELECTROMAGNETIC FIELD

A.G. Ryazanov*, G.G. Mikhaylov, A.V. Senin, D.I. Sokorov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

*E-mail: ryazanov_andrei@mail.ru

The world production and zinc consumption is gradually increasing its recycling. Ferrous and copper-containing dust from the processing of galvanized and brass scrap is one of the main sources of secondary zinc. The use of Waelz technology makes it possible to involve these sources in the production of zinc metal. Waelz oxide is a product of Waelz process of zinc-containing mixture. It is necessary to perform a preliminary removal of chlorides for Waelz oxides usage in zinc production technology. Heating and calcination of zinc-containing products by a microwave field of super-high frequency is a promising method for use in metallurgy. The influence of technological parameters of calcination in electromagnetic field of super-high frequency on the efficiency of chloride-ion removal from zinc-containing product has been investigated in the laboratory conditions. The investigation was performed using the method of mathematical planning of experiments. The laboratory microwave oven with aspiration for capturing fumes and special thermal insulation was used for this investigation. The possibility of zinc-containing products calcination when influencing of microwave field of super-high frequency has been confirmed. During investigation the dependences of the initial mass of the sample, the radiant power of the microwave field of super-high frequency and the duration of calcination on the efficiency of chloride-ion removal from the zinc-containing product have been identified. For visualization, the results of the performed investigations are given in the form of graphs and tables of the dependence of changes in the power and duration of calcination, and the initial mass on the efficiency of chloride-ion removal from zinc-containing product. The possibility of chlorides removal from zinc-containing product to their residual content of 0.05 wt.% is shown under the following conditions: microwave oven power – 1400 W, calcination process duration – 600 seconds and initial sample weight – 20 grams.

Keywords: microwave calcination, heating, zinc-containing products, Waelz-oxide, mathematic simulation, chlorides.

References

1. U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey. 200 p. DOI: 10.3133 / mcs2020
2. *Dinamika i prognoz tsen na tsink* [Zinc price dynamics and forecast]. Available at: https://www.ugmk.com/analytics/surveys_major_markets/tsink/ (accessed 01.12.2020).
3. Ryazanov A.G., Senin A.V., Kornilov N.A. The Effect of Temperature and Roasting Time on the Conversion of Zinc Ferrite to Zinc Oxide in the Electric Arc Furnace Dust. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2020, Vol. 969, no. 1, pp. 012–040. DOI: 10.1088/1757-899X/969/1/012040
4. Panshin A.M., Leontiev L.I., Kozlov P.A., Dyubanov V.G., Zatonskiy A.V., Ivakin D.A. [Technology of processing of dust from electric arc furnaces of JSC “Severstal” in Waelz-complex of JSC “CZP”]. *Ecology and Industry of Russia*, 2014, no. 11, pp. 4–6. (in Russ.) DOI: 10.18412/1816-0395-2012-11-4-6
5. Grudinsky P.I., Dyubanov V.G., Kozlov P.A. Copper smelter dust is a promising material for the recovery of nonferrous metals by the Waelz process. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10, no. 2, pp. 496–501. DOI: 10.1134/S2075113319020175
6. Snurnikov A.P. *Gidrometallurgiya tsinka* [Hydrometallurgy of zinc]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 384 p.

7. Klein S.E., Kozlov P.A., Naboychenko S.S. *Izvlecheniye tsinka iz rudnogo syr'ya: ucheb.* [Extraction of zinc from ore raw materials]. Ekaterinburg, 2009. 491 p.
8. Kazanbayev L.A. *Razrabotka usovershenstvovannoy tekhnologii pererabotki kekov tsinkovogo proizvodstva s izvlecheniyem indiya: dis. kand. tekhn. nauk* [Development of an improved technology for processing zinc cakes with the extraction of indium. Cand. sci. diss.]. Moscow, 2000.
9. Asadulin R.R., Pavlyuk A.E., Belyakov O.V. [Mastering the Waelz oxide calcination technology at CZP PJSC]. *Non-ferrous metals*, 2020, no. 5, pp. 43–50. (in Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2020.05.07
10. Ryazanov A.G., Senin A.V., Nasonov V.D. The Study of the Melting of Waelz Oxide with an Increase in the Temperature of the Calcination Process. *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd, 2021, vol. 316, pp. 705–710. Available at: <https://www.scientific.net/Paper/Preview/561706> (accessed 08.04.2021).
11. Buarzaiga M. *An investigation of the failure mechanisms of aluminum cathodes in zinc electrowinning cells: dis.* University of British Columbia, 1999. DOI: 10.14288/1.0078757
12. Egorov V.V. *Issledovaniye i razrabotka tekhnologii ochistki rastvorov tsinkovogo proizvodstva ot ftorid-ionov: dis. kand. tekhn. nauk* [Research and development of technology for purification of solutions of zinc production from fluoride ions. Cand. sci. diss.]. Ekaterinburg, 2018.
13. Lashgari M., Hosseini F. Lead-silver anode degradation during zinc electrorecovery process: chloride effect and localized damage. *Journal of Chemistry*, 2013, vol. 2013. DOI: 10.1155/2013/538462
14. Nyberg J. Challenges for non-ferrous industry – less waste and recovering more metals. *World of Metallurgy – ERZMETALL*, 2019, vol. 72, no. 3, pp. 158–166.
15. Selke A., Stencel L., Fatyga M., Pieczonka B., Zięba Ł. Working Experience on the New WOX Washing and Leaching Plant at ZGH Boleslaw SA, Poland. *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*. Springer, Cham, 2017, pp. 661–668. DOI: 10.1007/978-3-319-52132-9_66
16. Degtyarev A.M., Ivakin D.A., Shumilin Yu.P., Mayorov S.P. Mastering the technology of calcining Waelz-oxide in a rotary tubular furnace. *Non-ferrous metals*, 2015, no. 5, pp. 31–35. (in Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2015.05.06
17. Ivakin D.A. *Issledovaniye i razrabotka usovershenstvovannoy tekhnologii vel'tsevaniya tsinkovykh kekov, obespechivayushchey povysheniye izvlecheniya tsinka, svintsa, indiya i serebra v vozgony: dis. kand. tekhn. nauk* [Research and development of an improved technology for Waelz zinc cakes, which provides an increase in the extraction of zinc, lead, indium and silver into sublimates]. Chelyabinsk, 2002.
18. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. [Microwave high-temperature processing of materials]. *Vacuum microwave electronics: collection of reviews*, 2002, pp. 26–33. (in Russ.)
19. Ye Q., Peng Z., Li G., Lee J., Liu Y., Liu M., Jiang T. Microwave-assisted reduction of electric arc furnace dust with biochar: an examination of transition of heating mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no. 10, pp. 9515–9524. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00959
20. Chen G., Ling Y., Li Q., Zheng H., Qi J., Li K., He F. Investigation on microwave carbothermal reduction behavior of low-grade pyrolusite. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, no. 4, pp. 7862–7869. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.097
21. Li K.Q., Chen J., Peng J.H., Ruan R., Srinivasakannan C., Chen G. Pilot-scale study on enhanced carbothermal reduction of low-grade pyrolusite using microwave heating. *Powder Technology*, 2020, vol. 360, pp. 846–854. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.11.015
22. Bykov Y.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, no. 13, p. R55. DOI: 10.1088/0022-3727/34/13/201
23. Singh S., Gupta D., Jain V., Sharma A.K. Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: a review. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, vol. 30, no. 1, pp. 1–29. DOI: 10.1080/10426914.2014.952028
24. Upadhyaya A., Tiwari S.K., Mishra P. Microwave sintering of W–Ni–Fe alloy. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 56, no. 1, pp. 5–8. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.09.010

25. Ryazanov A.G., Senin A.V., Galimov D.M. Purification of Zinc Oxide from Chlorides Using Microwave Radiation. *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2021, vol. 887, pp. 172–177. Available at: <https://www.scientific.net/Paper/Preview/575577> (accessed 08.04.2021)

Received 19 February 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Эффективность удаления хлоридов из цинк-содержащих продуктов в зависимости от параметров прокаливания электромагнитным полем СВЧ / А.Г. Рязанов, Г.Г. Михайлов, А.В. Сенин, Д.И. Соколов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 18–29. DOI: 10.14529/met210202

FOR CITATION

Ryazanov A.G., Mikhaylov G.G., Senin A.V., Sokorov D.I. Efficiency of Chlorides Removal from Zinc-Containing Products Depending on the Parameters of Calcination by Microwave Electromagnetic Field. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 18–29. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210202
