

Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

УДК 669.049 + 669.536.1

DOI: 10.14529/met210303

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ ИЗ ВЕЛЬЦ-ОКСИ ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*А.Г. Рязанов, А.В. Сенин, А.В. Шунайлов,
И.С. Барышев, Г.Г. Михайлов, Г.П. Вяткин*

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Мировое потребление оцинкованных продуктов приводит к росту объёма цинксодержащих отходов. Цинксодержащие отходы могут быть переработаны в цинковом производстве в виде вторичного цинксодержащего сырья. При переработке вторичного цинкового сырья традиционными методами образуется вельц-окись. Вельц-окись подлежит предварительной обработке прокаливанием при температуре около 1000 °С с целью удаления хлоридов. Развитие технологий и оборудования открывает новые возможности для нагрева и прокаливания вельц-окиси. Под действием электромагнитного излучения многие диэлектрические материалы нагреваются в соответствии с законом Джоуля – Ленца. Нагрев и прокаливание вельц-окиси под действием электромагнитного излучения является инновационным методом для использования в металлургии. Высокая скорость нагрева, селективная обработка материала и отсутствие продуктов сгорания топлива являются основными преимуществами процесса нагрева и прокаливания электромагнитным излучением. Для проведения исследований по нагреву вельц-окиси под действием электромагнитного излучения разработана опытно-лабораторная микроволновая установка. Опытно-лабораторная микроволновая установка оснащена модулем автоматического управления на базе микроконтроллера Arduino для поддержания установленной температуры и продолжительности прокаливания. На опытно-лабораторной установке изучена кинетика процесса удаления хлоридов из вельц-окиси при нагреве под действием электромагнитного излучения. Подтверждена возможность нагрева и прокаливания вельц-окиси под действием электромагнитного излучения. В работе изучены длительности нагрева вельц-окиси до температур 600, 700, 800, 900 и 1000 °С. Длительность нагрева вельц-окиси до температур 600 и 1000 °С возрастает с 80 до 164 с при массе образца 30 г. Изучено влияние температуры и длительности прокаливания на эффективность удаления хлоридов из вельц-окиси. При температуре 600 °С и длительности выдержки до 150 с эффективность удаления хлоридов составила 30 %, содержание хлора в прокаленном образце 0,70 мас. %. При нагреве до температуры 1000 °С и длительности выдержки до 600 с эффективность удаления хлоридов увеличивается до 96,4 %, остаточное содержание хлора в прокаленной вельц-окиси 0,04 мас. %. Обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнением Яндера показывает, что процесс удаления хлоридов реализуется в диффузионном режиме. Кажущаяся энергия активации процесса удаления хлоридов из вельц-окиси при нагреве электромагнитным излучением составила 66,3 кДж/моль.

Ключевые слова: вельц-окись, цинксодержащие материалы, хлориды, микроволновой нагрев, микроволновое прокаливание, электромагнитное излучение.

Введение

Цинк является одним из наиболее используемых металлов в мире. Важным свойством цинка является его способность защищать сталь от коррозии. Оцинкованная сталь применяется в основном в автомобилестроении и строительных металлоконструкциях [1, 2]. Оцинкованные металлоконструкции в ходе эксплуатации изнашиваются и со временем

приходят в негодность, их отправляют на переработку и/или захоронение. На практике цинк на 20–30 % извлекается из вторичного цинкового сырья. Традиционная переработка вторичного цинкового сырья (пыли ЭДП, пыли медеплавильных предприятий) подразумевает пирометаллургическое восстановление цинка в вельц-процессе с получением вельц-окиси [3–5]. Вельц-окись состоит в основном

из цинка, свинца, кадмия, меди, хлора и серы [6–10].

Перед выщелачиванием цинка из вельц-оксида выполняют её предварительную обработку с целью удаления хлоридов. Хлориды оказывают негативное воздействие на процессы производства цинка [11–13]. В настоящий момент в промышленности используются различные пирометаллургические и гидрометаллургические способы удаления хлоридов и исключают ввод хлоридов в гидрометаллургическую стадию производства цинка [9, 14–16]. Пирометаллургический метод прокаливания вельц-оксида широко внедряется в последнее время в промышленности. Он основан на испарении хлоридов во время нагрева до температур 750–1100 °С. Температура процесса обеспечивается сжиганием газообразного или жидкого топлива. Процесс ведут в оборудовании типа вращающихся печей и печей с псевдоожиженным слоем, чтобы обеспечить равномерность нагрева обрабатываемого материала. Нагрев вельц-оксида происходит в основном за счёт конвективной теплопередачи от потока продуктов сгорания топлива к твердым частицам вельц-оксида. Пирометаллургический метод обеспечивает требуемое качество получаемого продукта – прокаленной вельц-оксида. Содержание хлора в прокаленной вельц-окиси составляет менее 0,06 мас. % [9, 16, 17].

При воздействии электромагнитного излучения на диэлектрические материалы происходит поглощение электромагнитной энергии и её превращение в тепловую энергию. В целом нагрев материалов описывается законом Джоуля – Ленца – количество выде-

ляемого тепла равно произведению проводимости материала на напряженность электрического поля в квадрате. Исследования с применением электромагнитного излучения вызывают большой интерес. Проводятся исследования по воздействию электромагнитного излучения на нагрев в процессах восстановления металлов из пыли электродуговых печей, спекания керамических изделий и выщелачивания ценных элементов при эндотермических реакциях [18–23]. К преимуществам микроволнового нагрева относятся селективный и скоростной нагрев материалов, отсутствие выбросов от продуктов сгорания топлива.

Целью работы является изучение кинетических характеристик процесса удаления хлоридов из вельц-оксида при нагреве под действием электромагнитного излучения.

Материалы и оборудование

Исследования кинетики процесса удаления хлоридов из вельц-оксида проводили с использованием модернизированной микроволновой печи Samsung с потребляемой мощностью 1400 Вт, рабочей частотой 2450 МГц и объемом камеры 28 л. Для улавливания газообразных и пылевидных возгонов, состоящих из хлоридов и оксидов, печь оснастили циклоном и санитарным водным скруббером. Вельц-окись загружали в корундовый тигель, размещенный внутри теплоизоляционной постели (рис. 1), и включали печь. Необходимую температуру задавали и регулировали с применением модуля автоматического управления установкой на базе микроконтроллера Arduino и хромель-алюмелевой термопары ТХА.

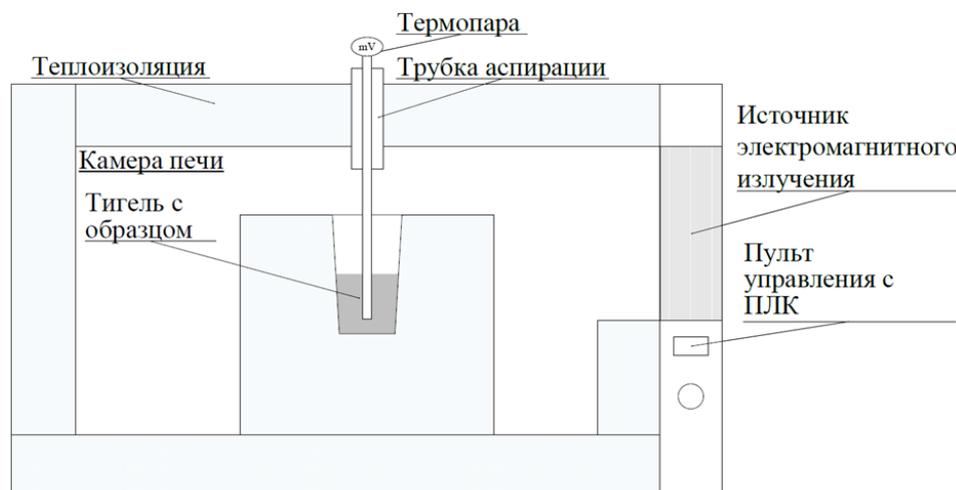


Рис. 1. Схема расположения образца в печи при прокаливании

Химический состав вельц-оксида по основным компонентам

Компонент	Zn	Pb	Fe	Cd	Cl	F	Влажность
Содержание, мас. %	58,3	11,8	3,1	0,8	0,97	0,021	0,48

Химические составы исходного материала вельц-оксида и прокаленного продукта определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford Instrument. Влажность вельц-оксида определяли гравиметрическим методом.

В качестве исходного материала для исследований использовали промышленный образец вельц-оксида. Химический состав исследуемого

образца вельц-оксида представлен в табл. 1.

Методика проведения эксперимента

Образец вельц-оксида массой 30 г загружали в корундовый тигель и размещали в теплоизоляционную «постель» внутри установки (см. рис. 1). На рис. 2 представлен внешний вид образца вельц-оксида внутри тигля.



Рис. 2. Образец вельц-оксида в тигле

Таблица 2

План экспериментов по нагреву образцов вельц-оксида

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

В программе модуля автоматического управления установкой задавали температуру эксперимента и продолжительность выдержки в соответствии с планом (табл. 2). Мощность микроволновой установки во всех опытах устанавливали 1400 Вт. В начале процесса включали аспирационную систему. При завершении процесса образец охлаждали в печи до 500–600 °С, после выгружали из установки для последующего охлаждения на воздухе. Прокаленный образец подготавливали для химического анализа.

Исследование нагрева вельц-окиси

Нагрев вельц-окиси под воздействием электромагнитного излучения описывается законом Джоуля – Ленца. Образец поглощает электромагнитную энергию и преобразует её в тепловую энергию. Тепловые балансы нагрева цинксодержащих материалов описывались авторами в публикации [24].

На рис. 3 представлены температурные зависимости нагрева вельц-окиси с выдержкой 600 с. В табл. 3 приведены результаты длительности нагрева вельц-окиси в табличном виде.

Для всех линий нагрева вельц-окиси характерен небольшой пик перегрева при достижении установленной температуры, что связано с инерционностью нагрева. Линия выдержки при температуре 600 °С наиболее стабильная, что говорит о малом развитии физических и химических превращений, сопровождающихся тепловыми эффектами. При увеличении температур выдержки появляются отклонения температуры от установленной. Причиной являются тепловые эффекты начинающихся реакций горения сульфидов, плавления и испарения хлоридов.

Внешний вид образцов вельц-окиси после обработки электромагнитным излучением представлен на рис. 4.

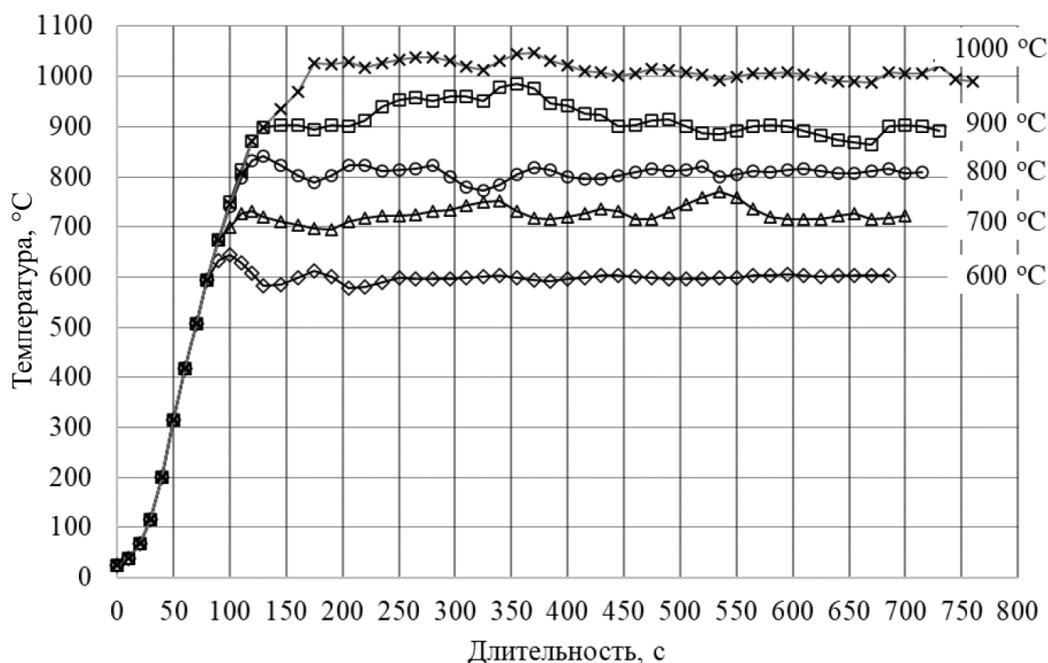


Рис. 3. Изменение температуры вельц-окиси при нагреве и выдержке

Таблица 3

Длительность нагрева вельц-окиси до установленной температуры

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



Рис. 4. Образцы вельц-окиси после обработки

Эффективность удаления хлоридов из вельц-окиси

Для изучения эффективности удаления хлоридов из вельц-окиси 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

$$m_s = m_{sW} \cdot (100 - W) / 100, \quad (1)$$

где W – влажность вельц-окиси, %.

Степень удаления хлора ($DeCl$) рассчитывали по уравнению

$$DeCl = \frac{m_s \cdot \%Cl_s - m_f \cdot \%Cl_f}{m_s \cdot \%Cl_s} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

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

В табл. 4 представлены результаты обработки вельц-окиси электромагнитным излучением.

Таблица 4

Результаты микроволнового прокаливания вельц-окиси

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

При температуре 600 °С и длительности 150 с содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,70 мас. %, при увеличении длительности до 600 с содержание хлора уменьшается до 0,59 мас. %. При указанных температурах еще не достигнута температура кипения хлоридов внутри образца. Но при этом начинается частичное испарение, так как установленная температура превышает температуры плавления хлоридов.

При температуре 1000 °С и длительности 150 с содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,27 мас. %, при увеличении длительности до 600 с содержание хлора уменьшается до 0,04 мас. %. Уже при длительности 450 с содержание хлора достигает 0,06 мас. %. При указанных экспериментах температура достигала и 1097 °С (см. рис. 3) за счет протекания экзотермических реакций горения сульфидов, которые содержатся в вельц-окиси. При указанных температурах все хлориды находятся в области выше своей температуры кипения.

Степень удаления хлора при температуре 1000 °С и длительности 450 и 600 с составила 94,5 и 96,4 % соответственно. В образцах, прокаленных при 900 и 1000 °С, с продолжительностью выдержки 600 с, остаточное содержание хлорид-иона в прокаленной вельц-окиси составляет 0,09 и 0,04 мас. % соответственно.

Кинетические закономерности

удаления хлоридов из вельц-окиси

Рассмотрены несколько известных кинетических выражений для определения режима процесса:

1) функция Мак-Кевана $F(MK)$, описывающая кинетику гетерогенного зарождения новой фазы:

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

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

$$F(Ya) \equiv \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}} \right)^2 = k_{Ya} \cdot t; \quad (4)$$

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

$$F(GB) \equiv 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{DeCl}{100} - \left(1 - \frac{DeCl}{100} \right)^{2/3} = k_{GB} \cdot t. \quad (5)$$

Результаты расчетов по уравнениям (3)–(5) приведены в табл. 5.

Требуемая моделями линейность между значениями функции F и длительностью t наиболее справедлива для зависимости Яндера $F(Ya)$ (рис. 5). Уравнение Яндера характеризует протекание процессов в диффузионном режиме, поэтому можно заключить, что в процессе удаления хлоридов из вельц-окиси

Таблица 5

Расчет кинетических уравнений для процесса удаления хлоридов

$T, ^\circ\text{C}$	Условное обозначение функции F	Значение функции F для длительности t, c				Корреляция R^2	Уравнение линии
		150	300	450	600		
600	МК	111,9	129,8	155,8	163,2	0,92	$F = 0,3315 \cdot 10^{-3} t$
	Ya	12,5	16,8	24,3	26,6	0,97	$F = 0,0501 \cdot 10^{-3} t$
	GB	11,6	15,4	21,7	23,7	0,97	$F = 0,0450 \cdot 10^{-3} t$
700	МК	137,9	170,4	190,4	222,1	0,94	$F = 0,4308 \cdot 10^{-3} t$
	Ya	19,0	29,1	36,2	49,3	0,99	$F = 0,0852 \cdot 10^{-3} t$
	GB	17,3	25,7	31,6	42,0	0,98	$F = 0,0737 \cdot 10^{-3} t$
800	МК	180,6	211,3	258,1	300,0	0,95	$F = 0,5728 \cdot 10^{-3} t$
	Ya	32,6	44,7	66,6	90,0	0,99	$F = 0,1515 \cdot 10^{-3} t$
	GB	28,7	38,4	55,2	72,0	0,99	$F = 0,1242 \cdot 10^{-3} t$
900	МК	290,0	369,9	468,2	559,0	0,96	$F = 1,0379 \cdot 10^{-3} t$
	Ya	84,1	136,8	219,3	312,5	0,99	$F = 0,5035 \cdot 10^{-3} t$
	GB	67,9	103,1	150,8	196,0	0,99	$F = 0,3357 \cdot 10^{-3} t$
1000	МК	369,4	481,2	619,4	668,3	0,96	$F = 1,3029 \cdot 10^{-3} t$
	Ya	136,4	231,5	383,7	446,6	0,99	$F = 0,7860 \cdot 10^{-3} t$
	GB	102,8	157,3	225,2	247,6	0,98	$F = 0,4630 \cdot 10^{-3} t$

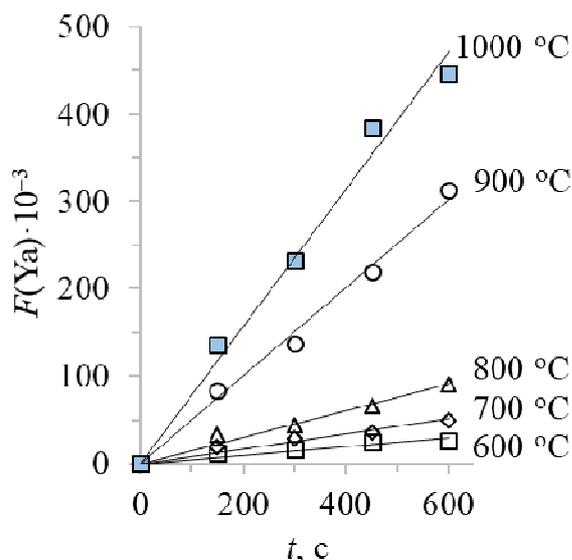


Рис. 5. Экспериментальные результаты по кинетике удаления хлоридов из вельц-окси, обработанные по модели Яндера

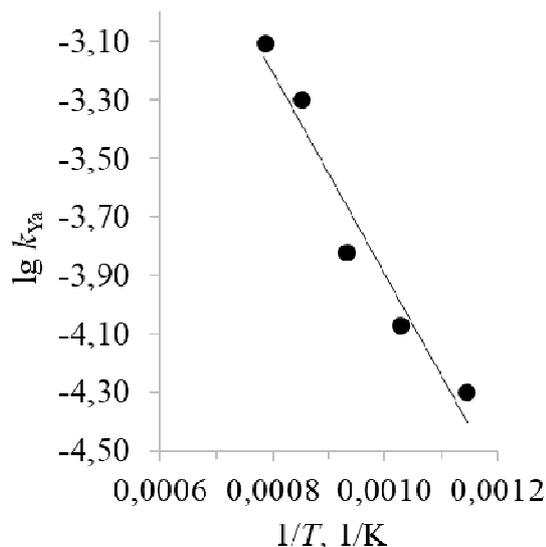


Рис. 6. Зависимость константы скорости процесса удаления хлоридов из вельц-окси от температуры (в координатах Аррениуса)

при нагреве от микроволнового излучения лимитирующим является удаление хлоридов через слой продуктов прокаливания в частицах материала. Поэтому при реализации технологии в промышленности рекомендуется использовать методы обработки, способствующие диспергированию частиц и механическому истирающему воздействию поверхности частиц обрабатываемого материала – перемешивание, промежуточное измельчение продуктов прокаливания, создание псевдоожиженного слоя и тому подобное.

Для оценки влияния температуры на константу скорости процесса удаления хлоридов из вельц-окси использовали уравнение Аррениуса:

$$\lg k = -\frac{E_A}{2,3RT} + \text{const.} \quad (6)$$

В результате обработки экспериментальных данных (рис. 6) получено уравнение

$$\lg k = -\frac{3466}{T} - 0,4308, \quad (7)$$

из которого следует, что кажущаяся энергия активации процесса составляет 66 270 Дж/моль.

Обобщенное кинетическое уравнение, связывающее степень удаления хлорид-ионов из вельц-окси с длительностью микроволновой обработки и температурой нагрева, имеет вид

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}}\right)^2 = 10^{\left(\frac{-3466}{T} - 0,431\right)} \cdot t. \quad (8)$$

Заключение

Выполнены опытно-лабораторные исследования процесса удаления хлоридов из вельц-окси при нагреве под действием микроволнового излучения.

Определено влияние температуры нагрева в интервале от 600 до 1000 °C и длительности выдержки образцов до 600 с при заданной температуре на степень удаления хлорид-ионов из вельц-окси. Установлено, что при температурах обработки 900 и 1000 °C с продолжительностью выдержки 600 с содержание хлорид-ионов в вельц-окси уменьшается от 0,97 до 0,09 и 0,04 мас. % Cl соответственно. Степень удаления хлорид-ионов при этом составляет 91 и 96 % соответственно.

Обработка экспериментальных результатов в соответствии с моделью Яндера позволила получить обобщенное кинетическое уравнение, связывающее степень удаления хлорид-ионов из вельц-окси с длительностью микроволновой обработки и температурой нагрева. Определено среднее значение кажущейся энергии активации процесса, которое составило 66 270 Дж/моль. Соответствие экспериментальных зависимостей модели Яндера позволяет сделать вывод, что процесс удаления хлоридов из вельц-окси при нагреве протекает в диффузионном режиме.

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. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». – http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (дата обращения: 04.07.2021).
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. *Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles* / A.G. Guézennec et al. // *Powder technology*. – 2005. – Vol. 157, no. 1-3. – P. 2–11. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.05.006
7. Maccagni M., Nielsen J. C.Z.O. *Treatment: Wash and Sulphate EW or Directly to EZINEX®?* // 2011-Sustainable Industrial Processing Summit. – Flogen Star Outreach, 2012. – Vol. 6.
8. Martins, F.M. *Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust* / F.M. Martins, J.M. dos Reis Neto, C.J. da Cunha // *Journal of hazardous materials*. – 2008. – Vol. 154, no. 1-3. – P. 417–425. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.041
9. Асадулин, Р.Р. *Освоение в ПАО «ЧЦЗ» технологии прокалки вельц-оксида* / Р.Р. Асадулин, А.Е. Павлюк, О.В. Беляков // *Цветные металлы*. – 2020. – № 5. – С. 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: diss.* – 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. – Б. у., 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* // *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 S.A., 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 прокалки 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. 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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.172
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. 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. – Vol. 5, no. 3. – P. 331–340. DOI: 10.1007/s40831-019-00222-0

20. Omran, M. Improved removal of zinc from blast furnace sludge by particle size separation and microwave heating / M. Omran, T. Fabritius // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 127. – P. 265–276. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.08.002

21. Omran, M. Treatment of blast furnace sludge (BFS) using a microwave heating technique / M. Omran, T. Fabritius // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2017. – Vol. 44, no. 8. – P. 619–629. DOI: 10.1080/03019233.2016.1224032

22. Lee, J. Metal recovery from industrial wastes by microwave heating / J. Lee, S. Cho, E. Kim // *Proceeding of 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking*. – 2008. – P. 547–550.

23. The Effects of Microwave-Assisted Leaching on the Treatment of Electric Arc Furnace Dusts (EAFD) / M. Laubertova et al. // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2020. – Vol. 65. DOI: 10.24425/amm.2020.131733

24. Исследование процесса воздействия электромагнитного поля СВЧ на нагрев цинксо-держащих продуктов / А.Г. Рязанов, К.К. Казбекова, И.С. Барышев и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 5–17. DOI: 10.14529/met210201

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

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

Шунайлов Андрей Владимирович, магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Барышев Иван Сергеевич, бакалавр кафедры мехатроники и автоматизации, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

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

Вяткин Герман Платонович, д-р хим. наук, профессор, советник при ректорате, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Поступила в редакцию 11 июля 2021 г.

DOI: 10.14529/met210303

KINETICS OF CHLORIDES REMOVAL PROCESS FROM WAEZ-OXIDE DURING HEATING UNDER THE INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC EMISSION

A.G. Ryazanov^{*}, A.V. Senin, A.V. Shunaylov, I.S. Baryshev, G.G. Mikhailov, G.P. Vyatkin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

^{*}ryazanov_andrei@mail.ru

The global consumption of galvanized products leads to an increase in the volume of zinc-containing waste. Zinc-containing waste may be processed in the zinc production in the form of secondary zinc-containing raw materials. Waelz-oxide is formed during the processing of secondary zinc raw materials by traditional methods. Waelz-oxide is subject to pretreatment by calcination

at temperature of about 1000 °C for chlorides removal. The development of technologies and equipment opens up new opportunities for heating and calcination of Waelz-oxide. Many dielectric materials are heated in accordance with the Joule-Lenz law under the influence of electromagnetic emission. Heating and calcination of Waelz-oxide under the influence of electromagnetic emission is an innovative method for use in metallurgy. High heating speed, selective processing of the material and the absence of fuel combustion products are the main advantages of the heating and calcination process by electromagnetic emission. A pilot laboratory microwave installation has been developed to conduct research on the heating of Waelz-oxide under the influence of electromagnetic emission. The experimental and laboratory microwave installation is equipped with an automatic control module based on an Arduino microcontroller to maintain the specified temperature and duration of calcination. The kinetics of chlorides removal process from Waelz-oxide when heated under the influence of electromagnetic emission was studied at a pilot laboratory installation. The possibility of heating and calcination of Waelz-oxide under the influence of electromagnetic emission is confirmed. In this work, the duration of heating of Waelz-oxide up to the temperatures of 600, 700, 800, 900 and 1000 °C is studied. The duration of Waelz-oxide heating up to temperatures of 600 and 1000 °C increases from 80 to 164 sec with sample weight of 30 g. The influence of the temperature and duration of calcination on the efficiency of chlorides removal from Waelz-oxide is studied. At temperature of 600 °C and retention time up to 150 sec, the efficiency of chlorides removal was 30 %, the chlorine content in the calcined sample was 0.70 wt. %. When heated up to the temperature of 1000 °C and retention time up to 600 sec, the efficiency of chlorides removal increases to 96.4 %, the residual chlorine content in calcined Waelz-oxide is 0.04 wt. %. Processing of experimental data in accordance with Yander equation shows that the process of chlorides removal is implemented in the diffusion mode. During heating under the influence of electromagnetic emission the apparent activation energy of chlorides removal process from Waelz-oxide was 66.3 kJ/mol.

Keywords: waelz-oxide, zinc-containing materials, chlorides, microwave heating, microwave calcination, electromagnetic emission.

References

1. U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p. DOI: 10.3133/mcs2020
2. [State report “On the status and use of mineral re-LAS Russian Federation in 2019”]. Available at: http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (accessed 04.07.2021) (in Russ.)
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., Zatonkiy 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. Guézennec A.G. et al. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. *Powder technology*, 2005, vol. 157, no. 1-3, pp. 2–11. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.05.006
7. Maccagni M., Nielsen J. C.Z.O. Treatment: Wash and Sulphate EW or Directly to EZINEX®? *2011-Sustainable Industrial Processing Summit*. Flogen Star Outreach, 2012, vol. 6.
8. Martins F.M., dos Reis Neto J.M., da Cunha C.J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. *Journal of hazardous materials*, 2008, vol. 154, no. 1-3, pp. 417–425. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.041
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. DOI: 10.17580 / tsm.2020.05.07 (in Russ.)
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 Publica-

tions 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: diss.* University of British Columbia, 1999. DOI: 10.14288/1.0078757

12. Egorov V.V. *Issledovaniye i razrabotka tekhnologii ochistki rastvorov tsinkovogo proizvodstva ot fluorid-ionov: dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.02* [Research and development of technology for purification of solutions of zinc production from fluoride ions: 05.16.02. Cand. sci. diss.], 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., Stencil L., Fatyga M., Pieczonka B., Zięba Ł. Working Experience on the New WOX Washing and Leaching Plant at ZGH Boleslaw S.A., 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. DOI: 10.17580 / tsm.2015.05.06

17. 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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.172

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. Omran M., Fabritius T., Heikkinen E.P. Selective zinc removal from electric arc furnace (EAF) dust by using microwave heating. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2019, vol. 5, no. 3, pp. 331–340. DOI: 10.1007/s40831-019-00222-0

20. Omran M., Fabritius T. Improved removal of zinc from blast furnace sludge by particle size separation and microwave heating. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 127, pp. 265–276. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.08.002

21. Omran M., Fabritius T. Treatment of blast furnace sludge (BFS) using a microwave heating technique. *Ironmaking & Steelmaking*, 2017, vol. 44, no. 8, pp. 619–629. DOI: 10.1080/03019233.2016.1224032

22. Lee J., Cho S., Kim E. Metal recovery from industrial wastes by microwave heating. *Proceeding of 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking*, 2008, pp. 547–550.

23. Laubertova M. et al. The Effects of Microwave-Assisted Leaching on the Treatment of Electric Arc Furnace Dusts (EAFD). *Archives of Metallurgy and Materials*, 2020, vol. 65. DOI: 10.24425/amm.2020.131733

24. Ryazanov A.G., Kazbekova K.K., Baryshev I.S., Senin A.V., Mikhaylov G.G. Investigation of the Process of Heating Zinc-Containing Products by Microwave Radiation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 5–17. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210201

Received 11 July 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Кинетика процесса удаления хлоридов из вельц-оксида при нагреве под действием электромагнитного излучения / А.Г. Рязанов, А.В. Сенин, А.В. Шунайлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 3. – С. 20–30. DOI: 10.14529/met210303

FOR CITATION

Ryazanov A.G., Senin A.V., Shunaylov A.V., Baryshev I.S., Mikhailov G.G., Vyatkin G.P. Kinetics of Chlorides Removal Process from Waelz-Oxide during Heating under the Influence of Electromagnetic Emission. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 20–30. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210303