

УДК 537.868.4

МИКРОВОЛНОВЫЙ НАГРЕВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2019 г. Д. А. Калганов^{1, *}, И. В. Бычков^{1, 2}, А. П. Анзулевич¹,
А. А. Федий¹, Дж. Пенг³, Ю. А. Лупицкая¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Челябинский государственный университет”, Челябинск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южноуральский государственный университет (национальный исследовательский университет)”,
Челябинск, Россия

³Центральный Южный Университет, Чаньша, Китай

*E-mail: kalganov@csu.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

Теоретически и экспериментально исследован процесс микроволнового нагрева гранулированного материала, состоящего из смеси оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$), связующего (бентонит) и углеродсодержащего порошка (лигнин). В приближении эффективной среды по формуле Бруггемана найдены значения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей исследуемых образцов. Получено пространственное распределение температуры в грануле материала при нагреве электромагнитным полем с частотой 2.45 ГГц, а также временные зависимости температуры поверхности образца.

DOI: 10.1134/S0367676519100144

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эксплуатационных характеристик изделий, а также экологических требований к процессам порошковой металлургии ограничивает возможности использования традиционных методов, таких как высокотемпературное спекание в печах и горячее прессование. Применение микроволнового процесса обработки позволяет добиться быстрого, равномерного и контролируемого с высокой точностью нагрева, а также исключить возможное влияние материала муфеля на состав синтезируемых веществ [1]. В настоящей работе исследован микроволновый нагрев гранулированного материала, представляющего собой смесь железной руды, углеродсодержащего порошка (лигнин) и связующего вещества (бентонит). Изучение механизмов взаимовлияния электродинамических и термохимических процессов в таком материале необходимо для решения проблемы оптимизации технологий восстановления оксидов в производстве металлического железа. Для подготовки углеродсодержащих гранул в большинстве предыдущих исследований основное внимание уделялось использованию мелкодисперсного каменного угля и кокса [2]. При таком подходе недостаточно эффективно изменяется структура и свойства конечного материала, что все еще приводит к большим выбросам SO_2 , NO_x и CO_2 в процессе производства чугуна.

Лигнин формируется путем пиролиза возобновляемой биомассы при высокой температуре и обладает уникальной характеристикой нейтральности углерода в сравнении с другими видами топлива [3, 4]. Также лигнин имеет высокое фиксированное содержание углерода (30–90%), низкое содержание примесей (S и P) [5] и большую площадь поверхности (в 60–350 раз больше, чем у каменного угля [6] и в 10 раз больше, чем у кокса с одинаковым размером частиц [7]), что положительно влияет на процесс восстановления железа из оксидов в исходной руде [8].

Исследование распределения электромагнитного поля в композитном материале на основе лигнина и железной руды при микроволновом нагреве позволит повысить энергоэффективность существующих технологий при производстве чистого железа. Получение экспериментальных результатов микроволнового нагрева при различных конфигурациях поля, а также численное моделирование объемного нагрева гранул необходимо для управления скоростью их нагрева и температурой спекания. При изменении параметров микроволнового нагрева появляется возможность управлять порядком фазовых превращений, соотношением CO/CO_2 и остаточным содержанием в образцах OH^- -групп. В частности, объемный равномерный нагрев включает образование стабильных при высоких

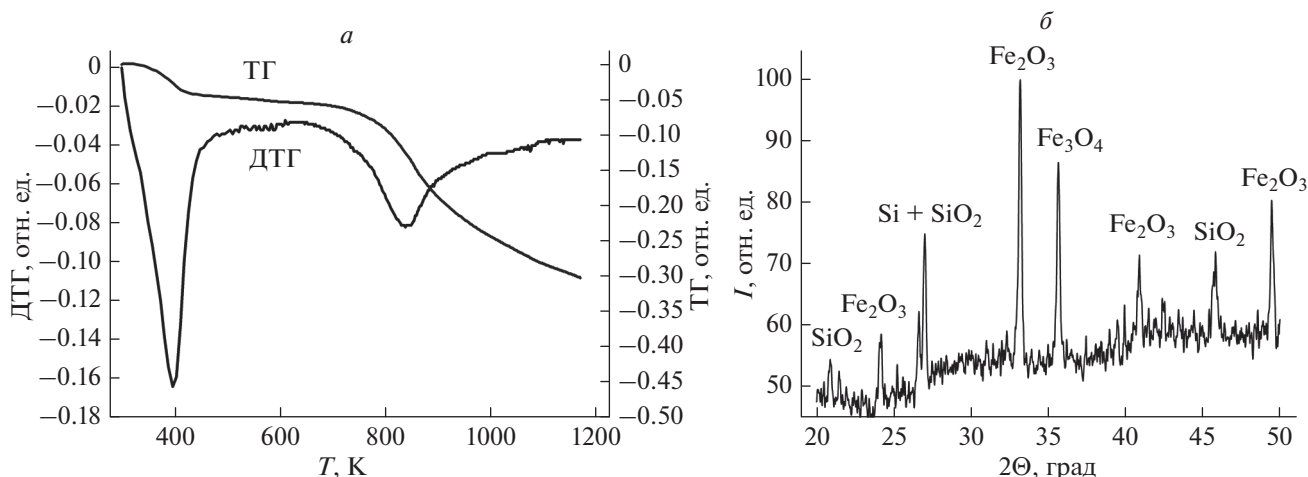


Рис. 1. а – Данные термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа; б – рентгенодифракционная кривая исходного материала.

температуре и давлении примесных фаз ряда оливина $Mg_xFe_{2-x}SiO_4$ [9, 10].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходные композитные гранулы были подготовлены с учетом требований к их качественным механическим свойствам и согласования поверхностного импеданса для эффективного микроволнового нагрева путем подбора их состава, структуры и различных параметров гранулирования [9, 11]. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенодифракционного анализа при $CuK\alpha$ -излучении (ДРОН-3М, Россия). Также был проведен термогравиметрический анализ фазовых превращений в исходном материале при конвекционном нагреве в атмосфере аргона (NETZSCH “Jupiter F5”). Микроволновый нагрев исследуемых образцов осуществляли в установке по типу прямоугольного волновода (мода H_{10}) с сечением 45×95 мм. Экспериментальные исследования проводили в режиме бегущей волны с частотой 2.45 ГГц, температуру образца в зависимости от времени нагрева регистрировали бесконтактным методом при помощи модифицированного пирометра АКПП-9311.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1а), железно-рудный концентрат, используемый для изготовления гранул, на 87% (массовая доля) состоит из оксидов железа, оксида кремния ~6.5% и оксидов других металлов (CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O) в малых количествах. Рентгенодифракционная картина, полученная для готового композитного материала, качественно не отличается от приведенной ввиду малого количества связующего и слабого взаимодействия рентгеновского излучения с лигнином. Данные по элементному составу бентонита, лигнина и композитного

материала в целом приведены в работе [11]. Исходя из данных термогравиметрического анализа (при конвекционном нагреве в атмосфере аргона) было выявлено две возможных стадии фазовых превращений (рис. 1б) соответствующих общим процессам дегидратации исходного материала и восстановления железа из оксидов.

Для расчета свойств материала на разных стадиях использовали приближение эффективной среды. Характерные размеры частиц исходных порошков составляют порядка 10–50 мкм [11], что значительно меньше длины волны используемого в работе СВЧ излучения. Следовательно, выполняются условия квазистационарного приближения и применение теории эффективной среды здесь обосновано. Значения эффективных диэлектрической ϵ_{eff} и магнитной μ_{eff} проницаемостей в случае высокой проводимости лигнина в составе исходной смеси были получены исходя из формулы Бруггемана для модели материала, состоящего из сферических частиц в оболочке (рис. 2а) (для μ_{eff} идентично):

$$\left(1 - \sum_{i=1}^N p_i \zeta_i \right) (\epsilon_g - \epsilon_{eff}) \prod_{i=1}^N (2\alpha_i \epsilon_{eff} + \beta_i \epsilon_{shell}) + (\epsilon_g - 2\epsilon_{eff}) \times \left[\sum_{i=1}^N p_i \zeta_i \left\{ (\zeta_i - 1)(\epsilon_i + 2\epsilon_{shell})(\epsilon_{shell} - \epsilon_{eff}) + 3\epsilon_{shell}(\epsilon_i - \epsilon_{eff}) \right\} \times \prod_{j=1, j \neq i}^N (2\alpha_j \epsilon_{eff} + \beta_j \epsilon_{shell}) - (\epsilon_g - 2\epsilon_{eff}) \times \left[\sum_{i=1}^N \frac{9}{2} p_i \zeta_i \epsilon_{shell} (\epsilon_i - \epsilon_{shell}) \ln(1 + l_i) \times \prod_{j=1, j \neq i}^N (2\alpha_j \epsilon_{eff} + \beta_j \epsilon_{shell}) \right] \right] = 0. \tag{1}$$

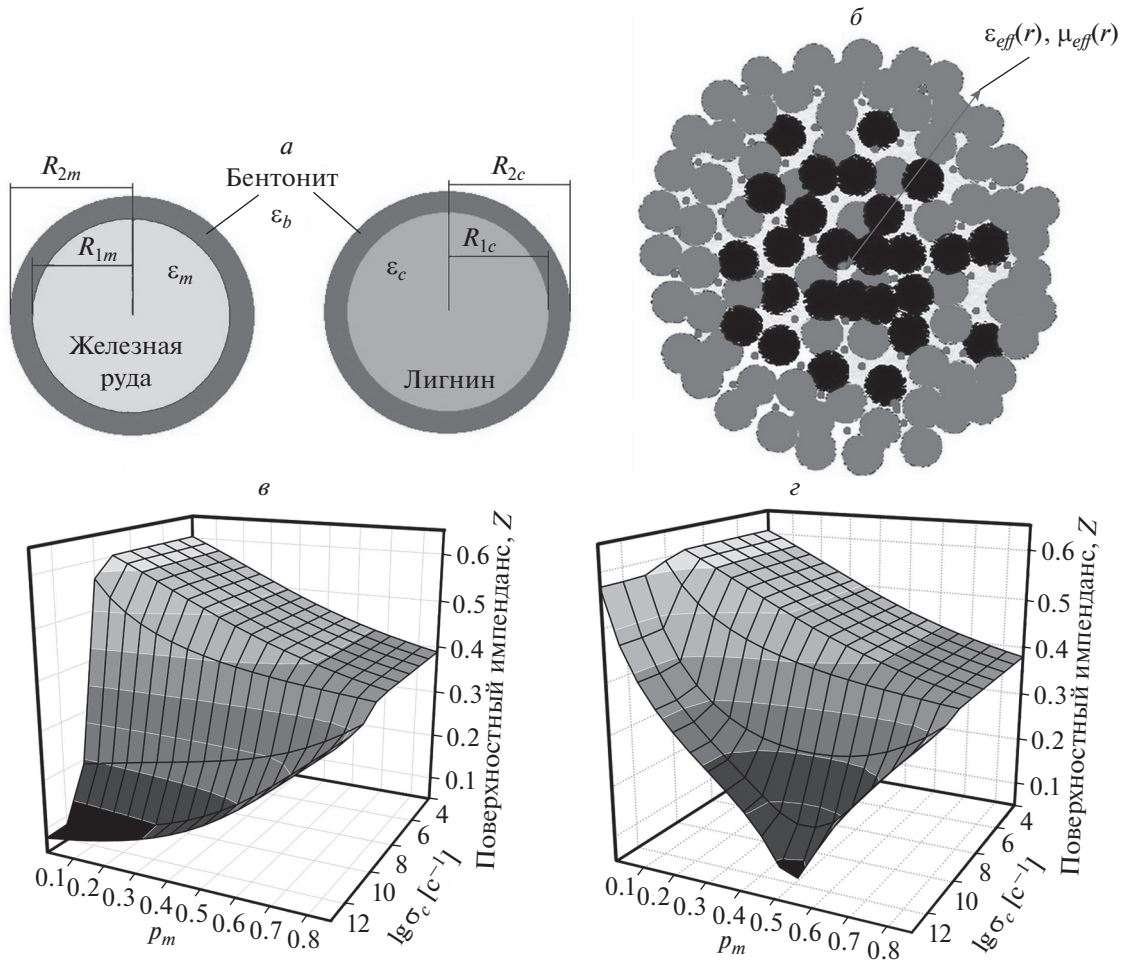


Рис. 2. Расчет параметров эффективной среды: *a* – модель частиц в оболочке связующего; *б* – трех типов частиц; *в* – зависимость поверхностного импеданса исследуемого материала от объемной доли железной руды и проводимости лигнина для этих моделей; *г* – зависимость проводимости лигнина для этих моделей.

Данная формула носит обобщенный характер и записана для случая *N* частиц с оболочкой. В случае двух типов частиц: *m* – частицы оксидов железа и *c* – частицы лигнина. Каждый из типов частиц покрыт оболочкой бентонита *b*, соответственно, $\epsilon_{shell} = \epsilon_b$, и параметры, зависящие от геометрических размеров частиц в образце (рис. 2а) могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} \zeta_{m,c} &= (R_{2m,2c}/R_{1m,1c})^3 = (1 + l_{m,c})^3, \\ l_{m,c} &= (R_{2m,2c} - R_{1m,1c})/R_{1m,1c}, \\ \alpha_{m,c} &= (\zeta_{m,c} - 1)\epsilon_{m,c} + 2(\zeta_{m,c} + 1)\epsilon_b, \\ \beta_{m,c} &= (2 + \zeta_{m,c})\epsilon_{m,c} + 2(\zeta_{m,c} - 1)\epsilon_b, \end{aligned} \quad (2)$$

где параметры частиц оксида железа: $\epsilon_m = 14.2 \pm 0.2i$, $\mu_m = 1.8 + 0.9i$, углерода: $\epsilon_c = 3 + \frac{4\pi\sigma_c}{\omega}i$, $\mu_c = 1$, бентонита: $\epsilon_b = 1.2$, $\mu_b = 1$ [12] и воздушного зазора между частицами $\epsilon_g = 1$, $\mu_g = 1$, объемные доли: бентонита $p_b = 0.023$ и лигнина $p_c = 0.9 - p_b - p_m$.

Свойства исследуемого материала, соответствующие случаю низкой проводимости лигнина в составе исходной смеси, рассчитывали также в модели смеси трех типов частиц (рис. 2б) используя соотношение:

$$\begin{aligned} (1 - p_m - p_c - p_b) \frac{\epsilon_g - \epsilon_{eff}}{\epsilon_g + 2\epsilon_{eff}} + p_m \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} + \\ + p_c \frac{\epsilon_c - \epsilon_{eff}}{\epsilon_c + 2\epsilon_{eff}} + p_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_{eff}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{eff}} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Такой подход был обусловлен сравнительно меньшей локализацией поля вблизи поверхностного слоя частиц и позволял существенно снизить расчетную сложность при учете различного фазового состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные зависимости поверхностного импеданса исследуемого материала от объемной

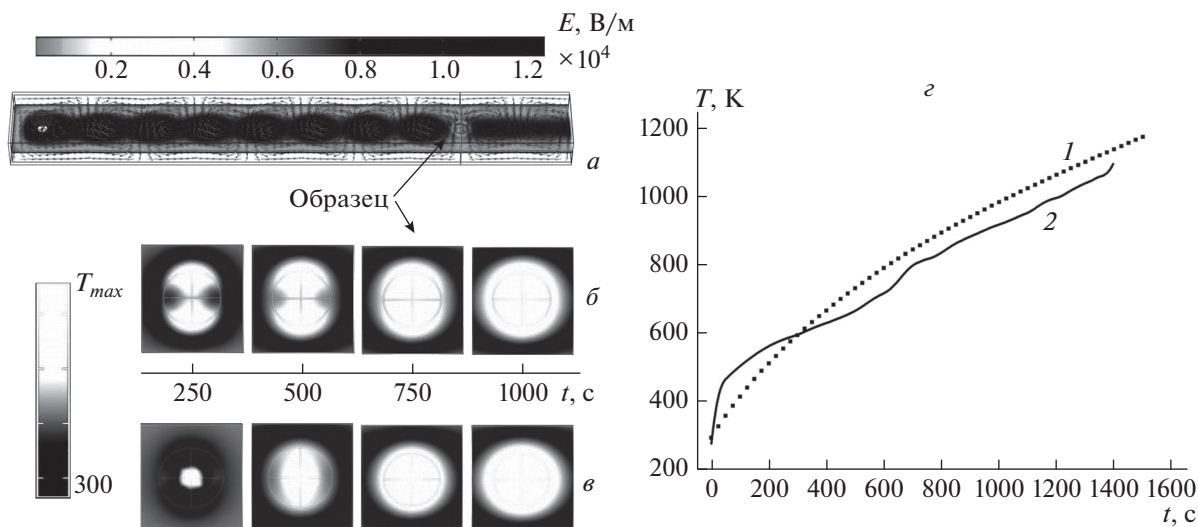


Рис. 3. *a* – Моделирование микроволнового нагрева в прямоугольном волноводе; *б* – температура внутри гранулы для равномерного распределения железной руды в объеме; *в* – с уменьшением к поверхности. Сравнение временных зависимостей нагрева гранулы материала, полученных численно (1) и экспериментально (2).

доли железной руды и проводимости лигнина (рис. 2*в*, 2*г*) позволяют решать задачу оптимизации проникновения микроволнового излучения в исследуемые гранулы. Так, на их основе можно сделать вывод, что для наиболее эффективного нагрева исходной гранулы рекомендуется использовать лигнин с проводимостью $\sigma_c = 10^{11} \text{ c}^{-1}$ и обеспечить плавное уменьшение доли железа руды в объеме гранулы от поверхности к центру для наилучшего согласования поверхностного импеданса.

С учетом полученных данных, методом конечных элементов было проведено моделирование нагрева образцов исследуемого материала в виде гранулы в прямоугольном волноводе с расчетом температуры и коэффициента отражения (рис. 3*а*). Распределение температуры внутри гранулы существенно изменяется при согласовании импеданса описанным выше способом (рис. 3*б*, 3*в*), при этом возможно создание условий для объемного равномерного нагрева СВЧ-излучением с частотой 2.45 ГГц.

Полученные экспериментальные данные о временной зависимости температуры поверхности образца качественно соотносятся с расчетными значениями при приближенном учете теплопроводности держателя образца и окружающей газовой среды (аргон) (рис. 3*г*).

ВЫВОДЫ

В рамках данной работы проведено исследование микроволнового нагрева гранулированного материала на основе железной руды и лигнина.

Представлены экспериментальные данные и теоретические подходы, позволяющие провести расчет электродинамических свойств материалов и моделирование нагрева.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-58-53055), и при поддержке в рамках научного проекта, утвержденного Постановлением Правительства РФ (соглашение № 02.А03.21.0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rybakov K.I., Buyanov M.N. // *Scr. Mater.* 2018. V. 149. P. 108.
2. Srinivasan N.S. // *Powd. Technol.* 2002. V. 124. P. 28.
3. Norgate T., Haque N., Somerville M., Jahanshahi S. // *ISIJ Int.* 2012. V. 52. P. 1472.
4. Yuan P., Shen B., Duan D. et al. // *Energy.* 2017. V. 141. P. 472.
5. Konishi H., Ichikawa K., Usui T. // *ISIJ Int.* 2010. V. 50. P. 386.
6. Babich A., Senk D., Fernandez M. // *ISIJ Int.* 2010. V. 50. P. 81.
7. Gan M., Fan X., Chen X. et al. // *ISIJ Int.* 2012. V. 52. P. 1574.
8. Yuan S., Zhao L., Meng H., Shen Y. // *Plant Nutrit. Fertilizer Sci.* 2016. V. 22. P. 1402.
9. Peng Z., Li Z., Lin X. et al. // *JOM.* 2017. V. 69. № 2. P. 178.
10. Горяинов С. В., Мадюков И. А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2008. Т. 72. № 8. С. 1152; Goryainov S.V., Madyukov I.A. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2008. V. 72. № 8. P. 1086.
11. Ye L., Peng Z., Wang L. et al. // *Powd. Technol.* 2018. V. 338. P. 365.
12. Gabhi R.S., Kirk D.W., Jia Ch.Q. // *Carbon.* 2017. V. 116. P. 435.