

На правах рукописи



РЯЗАНОВ Андрей Геннадьевич

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРОВОЛНОВОГО  
ПРОКАЛИВАНИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

2.6.2 (05.16.02) Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Челябинск 2021

Работа выполнена на кафедре «Материаловедения и физико-химии материалов» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель - Михайлов Геннадий Георгиевич,  
доктор технических наук, профессор,  
старший научный сотрудник кафедры  
«Материаловедение и физико-химия  
материалов» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

Официальные оппоненты - Колесников Александр Васильевич,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник, заведующий кафедрой  
аналитической и физической химии ФГБОУ  
ВО «Челябинский государственный  
университет» (г. Челябинск)

Пахомов Роман Александрович,  
кандидат технических наук, старший  
научный сотрудник ООО «Институт  
Гипроникель» (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии  
Уральского отделения Российской академии  
наук, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «29» декабря 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.01 (Д212.298.01) при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ(НИУ), главный корпус, ауд. 1001.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), Ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, e-mail: [ryazanov\\_andrei@mail.ru](mailto:ryazanov_andrei@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243701-d-21229801/ryazanov-andrey-gennadevich>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, к.т.н., доцент



Шабурова  
Наталья Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 прокаливания 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  $\text{CO}_2$  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-оксида 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-оксида, 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 °С/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-окиси массой 30 грамм нагревается до 1000 °С за 164 секунды, средняя скорость нагрева составляет 6,1 °С/с.

5. Экспериментально изучено влияние технологических параметров прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ на эффективность удаления хлоридов из цинксодержащих материалов. В вельц-окиси, прокаленной при температуре 1000 °С 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-окиси 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 CO<sub>2</sub> 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**

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.

### **Апробация результатов**

Материалы по теме исследований были доложены на конференциях:

1. Международная научно-практическая конференция «Материаловедения и металлургические технологии», 01–04 октября 2018 г., Челябинск, 2018.

2. Международная научно-практическая конференция «Материаловедения и металлургические технологии», 01–03 октября 2019 г., Челябинск, 2019.

3. Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг», 18–22 мая 2020 г., Сочи, 2020.

4. Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технология «FarEastCon» 6–9 октября 2020 г., Владивосток, 2020.

5. Международная научно-практическая конференция «Материаловедения и металлургические технологии», 22–24 сентября 2020 г., Челябинск, 2020.

6. XIII научная конференция аспирантов и докторантов ЮУрГУ, 19–30 апреля 2021 г., Челябинск, 2021.

**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.

**Публикации.** По результатам диссертационных исследований опубликовано 7 работ, включая 5 работ в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией и индексируемых в базе данных Scopus.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 120 отечественных и зарубежных источников. Материалы диссертации изложены на 160 страницах машинописного текста, включая 47 таблиц и 61 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена анализу сложившейся в мире и в России конъюнктуры рынка и ситуации в производстве цинка из рудных материалов и вторичного цинкового сырья. Показано, что объем производства цинка из вторичного цинкового сырья будет увеличиваться. Определено, что одним из главных сдерживающих факторов в массовой переработке вторичного цинкового сырья в условиях гидрометаллургического производства цинка является наличие в нем хлоридов и фторидов. Проанализировано влияние галогенидов на производство цинка, в частности на процесс электролиза цинка. Определено, что критический ввод галогенидов в процесс увеличивает риск остановки производства цинка. Проведен анализ технической и зарубежной литературы по методам исключения ввода галогенидов в процессы электролиза цинка. Отмечается наличие практических методов. Указано, что пирометаллургическое прокаливание со сжиганием природного газа обеспечивает возможность исключения ввода галогенидов в процесс электролиза цинка. Установлена возможность применения метода микроволнового прокаливания, как альтернативного метода для удаления галогенидов из цинксодержащих продуктов. Проанализированы преимущества микроволнового прокаливания: высокая скорость нагрева, селективное воздействие и отсутствие выбросов продуктов сгорания, например, углекислого газа  $\text{CO}_2$ . Дано заключение, что оценка применения микроволнового прокаливания является перспективной задачей в свете повышенной актуальности увеличения доли производства цинка из вторичных ресурсов с повышенным содержанием галогенидов.

Во **второй главе** (методическая часть) приводятся описание разработанной опытно-лабораторной установки и результаты физико-химического анализа. Для проведения исследований по микроволновому нагреву разработана схема установки нагрева материалов под действием электромагнитного излучения частотой 2450 МГц. На рисунке 1 представлена аппаратная схема опытно-лабораторной установки.

Микроволновый нагрев образца осуществляется в тигле (1), для сохранения тепла используется теплоизоляционный материал (2), состоящий из каолиновой ваты; образующийся газ удаляется за счёт создания тяги эксгаустером (7) по газоотводному тракту (4); предварительное улавливание пыли и очистка газов осуществляется в скруббере на водной основе (5), санитарное улавливание осуществляется во втором скруббере (6), для интенсификации процесса можно применять перемешивание с помощью перемешивающего механизма (3). В исследованиях на месте



перемешивающего механизма устанавливали термопару типа хромель-алюмель для контроля температуры. Для охлаждения магнетрона установлен воздушный нагнетатель (10). Для управления печью к контроллеру (9) опытно-лабораторной установки подключен модуль автоматического управления на базе микроконтроллера Arduino.

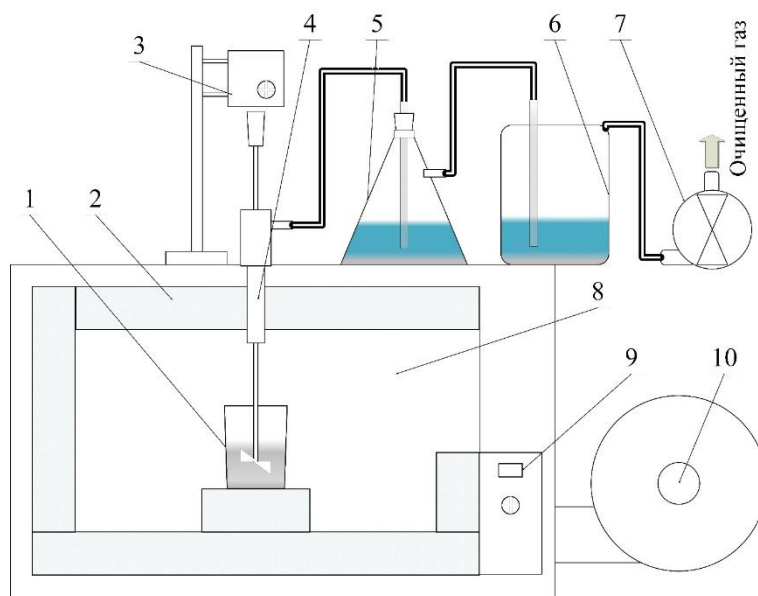


Рисунок 1 – Аппаратурная схема опытно-лабораторной установки

В качестве образцов исследованы модельные смеси на основе оксида цинка, хлорида цинка и хлорида свинца, и опытного образца вельц-окси. Для исследований изменяли химический состав модельной смеси путем добавки разного количества веществ, химический состав опытного образца вельц-окси представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав опытного образца вельц-окси

Наименование элемента	Zn	Pb	Cl	F	Fe	In	Cd	Cu	As
Содержание, мас.%	<b>58,29</b>	<b>11,76</b>	<b>0,97</b>	<b>0,021</b>	<b>3,15</b>	<b>0,030</b>	<b>0,83</b>	0,69	0,31

Наименование элемента	S	C	Si	Na	Al	K	Ca	Mn	O
Содержание, мас.%	<b>2,84</b>	0,63	<b>0,57</b>	<b>0,18</b>	0,94	<b>0,31</b>	0,21	0,14	<b>18,13</b>

Минеральный состав вельц-окси определен на основе расчёта рационального состава и результатов рентгенофазового анализа. В вельц-окси 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.

Экспериментально определены диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь цинксодержащих материалов, результаты представлены в таблице 2 для частоты поля 2,4 ГГц.

Таблица 2 – Результаты замеров диэлектрической проницаемости

Наименование образца	Тип диэлектрической проницаемости		Тангенс угла диэлектрических потерь
	реальная	мнимая	
15% ZnCl <sub>2</sub> – ZnO	4,01	0,69	0,17
25% ZnCl <sub>2</sub> – ZnO	1,85	0,39	0,21
50% ZnCl <sub>2</sub> – ZnO	1,75	0,54	0,31
100% ZnCl <sub>2</sub>	1,69	0,55	0,33
«Сырая» вельц-окись	3,29	0,73	0,22
Прокалённая вельц-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 смесей уменьшается.

Результаты исследований в третьей главе разделены на четыре подраздела. В первом подразделе приведены результаты исследования микроволнового нагрева цинксодержащих материалов

Вельц-окись, в основном, состоит из оксида цинка, оксида свинца и хлоридов указанных металлов. С целью научного обоснования процессов воздействия электромагнитного излучения СВЧ исследования микроволнового нагрева поделены на два вида: первое – проведение исследований на модельных составах; второе – проведение исследований на опытных образцах вельц-окиси.

Для оценки воздействия электромагнитного излучения на хлорид цинка проведены эксперименты на модельных смесях «оксид цинка – хлорид цинка» различных составов. Результаты исследований селективного нагрева 10-ти образцов цинксодержащих продуктов представлены на рисунках 2, 3. Убыль массы линейно увеличивается 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.

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

На рисунке 3 представлена зависимость удельной скорости нагрева образца в зависимости от доли хлорида цинка в смеси.

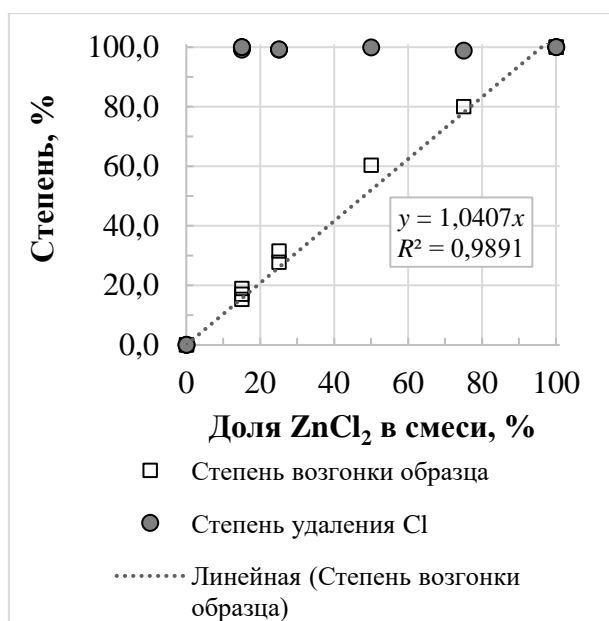


Рисунок 2 – Степень возгонки образца и степень удаления хлорида цинка

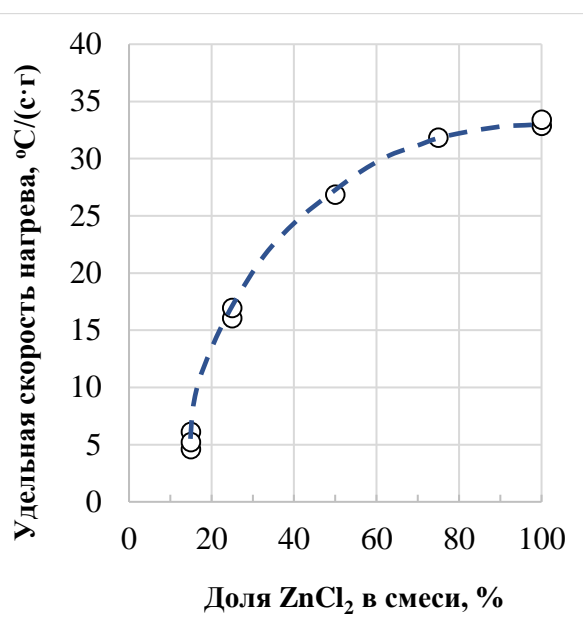


Рисунок 3 – Удельная скорость нагрева модельной смеси в зависимости от доли хлорида цинка в смеси

При увеличении доли хлорида цинка в исходной смеси удельная скорость нагрева образца увеличивается, так как хлорид цинка обладает большей микроволновой восприимчивостью, чем оксид цинка. При уменьшении исходной доли хлорида цинка в смеси (или при увеличении доли оксида цинка) уменьшается скорость нагрева смеси. 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 отсутствует.

Для оценки скоростей нагрева использовали модельную смесь, приближенную по химическому составу к составу вельц-оксида. Содержание хлорида свинца составило 0,53 мас.%, концентрация хлорида цинка в образце № 1 0,99 мас.%, в образце № 2 2,38 мас.%. Зависимость температуры нагрева образцов от длительности воздействия электромагнитным излучением представлена на рисунке 4.

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.

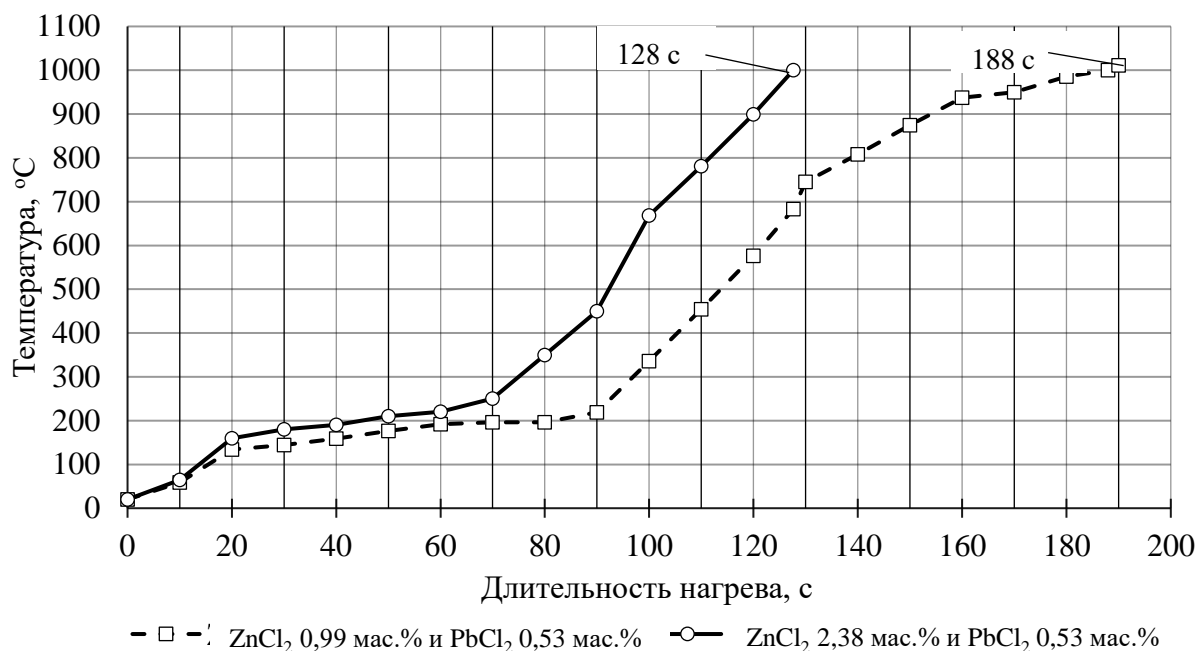


Рисунок 4 – Температура образцов в зависимости от длительности нагрева электромагнитным излучением СВЧ

По результатам контроля температуры рассчитана средняя скорость нагрева образцов цинксодержащих смесей до температуры 1000 °C: образец № 1 – 5,3 °C/c; образец № 2 – 7,8 °C/c. 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.

Эксперименты по нагреву вельц-окси проводили в опытно-лабораторной микроволновой установке на мощности 1400 Вт. С использованием программного обеспечения устанавливали температуру 1000 °C, при которой программируемый логический контроллер (ПЛК) выключал электропитание на источник электромагнитного излучения. Обобщенный план эксперимента включал массы образцов от 10 до 120 г.

Для оценки воздействия электромагнитного излучения на нагрев термопары без образца 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 °C. Для исключения повреждения магнетрона от испущенного электромагнитного излучения в камеру печи устанавливали поглотитель электромагнитных волн в виде образца вельц-окси. Поглотитель располагали на достаточно удаленном расстоянии от термопары, чтобы исключить нагрев термопары конвекцией и излучением.

На рисунках 5 и 6 представлены температурные зависимости нагрева вельц-окиси в зависимости от длительности воздействия электромагнитного излучения.

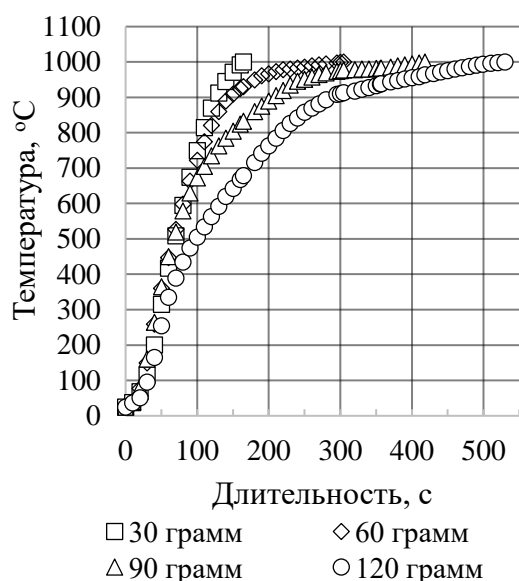


Рисунок 5 – Динамика нагрева вельц-окиси, образцы 30, 60, 90 и 120 г

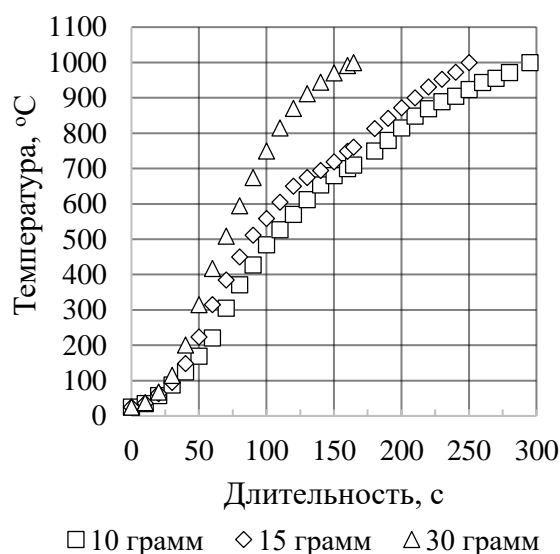


Рисунок 6 – Динамика нагрева вельц-окиси, образцы 10, 15 и 30 г

В таблице 3 представлены результаты длительности нагрева вельц-окиси в зависимости от массы нагреваемого образца.

Таблица 3 – Длительность нагрева вельц-окиси

№ опыта	Установленная температура, °C	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 теплотерь излучением.

По результатам исследований нагрева цинксодержащих материалов

электромагнитным излучением выполнен расчет теплового баланса нагрева цинксодержащих материалов, результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Тепловой баланс нагрева образца вельц-оксида 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-оксида	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		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		
			<b>1400</b>		<b>1400,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

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-оксида осталось 236,3 Вт (16,9 %). Очевидно, что при увеличении масштаба печи доля тепловых потерь будет уменьшаться. Коэффициент полезного действия установки составил 63 %.

Во втором подразделе представлены результаты термодинамического моделирования процесса удаления галогенидов из вельц-оксида. Расчеты выполнены в модуле Equilibrium Module программного обеспечения HSC Chemistry, справочные данные от 2018 г. Расчет выполнен для многокомпонентной системы Zn–Pb–Cd–Cl–F–Fe–Si–O–S–In–K–Na.

При нагреве выше 800 °С сульфаты цинка и свинца полностью распадаются на конденсированные оксиды цинка и свинца и на газообразный оксид серы SO<sub>2</sub>. При нагреве свыше 400 °С полностью испаряется фторид цинка. Хлорид кадмия взаимодействует с парами воды в интервале температур 300–800 °С, 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 °С, масса хлорида свинца – в интервале температур 600–1300 °С.

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.

В третьем подразделе приведены результаты исследования эффективности удаления галогенидов при микроволновом прокаливании.

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.

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  $ZnO$ .

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 5.

Таблица 5 – Условия проведения экспериментов

Наименование фактора	Длительность, с	Масса образца, г	Мощность, Вт	Влажность, %
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

В таблице 6 матрица планирования представлена в натуральном масштабе совместно с результатом определения параметра оптимизации – эффективностью удаления хлорид-иона.

Получено математическое уравнение (1) взаимосвязи (в кодовом масштабе) между факторами и параметром оптимизации в исследуемом диапазоне изменения факторов:

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

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.

Таблица 6 – Матрица планирования в натуральном масштабе

План	Номер опыта	Факторы				Эффективность удаления хлорид-иона, %	
		$t, c$	$m, г$	$M, Вт$	$B, \%$	эксперимент	расчет
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$		
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

Все три значимых коэффициента уравнения 4 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. Возможен пересчет от кодового масштаба параметров к натуральному. Например, необходимо оценить эффективность удаления хлорид-ионов при следующих значениях факторов: длительность 500 с; масса исходного образца 9 г; мощность 1300 Вт. Расчетная формула (2) будет иметь вид:

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

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 снижают 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.

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 (3):

$$m_s = m_{sW} \cdot (100 - W)/100 \quad (3)$$

где  $W$  – влажность вельц-окиси, %.

Степень удаления хлора ( $DeCl$ ) рассчитывали по уравнению (4):

$$DeCl = \frac{m_s \cdot \%Cl_s - m_f \cdot \%Cl_f}{m_s \cdot \%Cl_s} \cdot 100\% \quad (4)$$

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

В таблице 7 представлены результаты обработки вельц-окиси электромагнитным излучением.

Таблица 7 – Результаты прокаливания вельц-окиси (удаление хлора)

№ опыта	Температура, °C	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 указанных температурах еще не достигнута температура кипения хлоридов внутри образца. Но при этом начинается частичное испарение, т.к. установленная температура превышает температуры плавления хлоридов.

При температуре 1000 °С и длительности 150 секунд содержание хлора в прокаленном продукте составило 0,27 мас.%, при увеличении длительности до 600 секунд содержание хлора уменьшается до 0,04 мас.%. Уже при длительности 450 секунд содержание хлора достигает 0,06 мас.%. При указанных экспериментах температура достигала и 1097 °С 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 секунд составила 94,5 и 96,4 %, соответственно. В образцах, прокаленных при 900 и 1000 °С с продолжительностью выдержки 600 секунд, остаточное содержание хлора в прокаленной вельц-окиси составляет 0,09 и 0,04 мас.%, соответственно.

Рассмотрены несколько известных кинетических выражений для определения режима процесса:

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

$$F(\text{МК}) \equiv 1 - \left( \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}} \right)^{1/3} = k_{\text{МК}} \cdot t; \quad (5)$$

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

$$F(\text{Ya}) \equiv \left( 1 - \sqrt[3]{1 - \frac{DeCl}{100}} \right)^2 = k_{\text{Ya}} \cdot t; \quad (6)$$

3) функция Гистлинга-Браунштейна  $F(\text{GB})$ , описывающая кинетику топохимических реакций:

$$F(\text{GB}) \equiv 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{DeCl}{100} - \left( 1 - \frac{DeCl}{100} \right)^{2/3} = k_{\text{GB}} \cdot t. \quad (7)$$

Результаты расчетов по уравнениям (5)–(7) приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Расчет кинетических уравнений для процесса удаления хлоридов

Т, °С	Условное обозначение функции $F$	Значение функции $F$ для длительности $t$ , 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	$F = (0,463 \pm 0,087) \cdot 10^{-3}t$

Требуемая моделями линейность между значениями функции  $F$  и длительностью  $t$  наиболее справедлива для зависимости Яндера  $F(Ya)$ , рисунок 7. Уравнение Яндера характеризует протекание процессов в диффузионном режиме, поэтому можно заключить, что в процессе удаления хлоридов из вельц-оксида 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 псевдооживленного слоя, и тому подобное.

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

$$\lg k = -\frac{E_A}{2,3RT} + \text{const} . \quad (8)$$

В результате обработки экспериментальных данных (рисунок 8) получено уравнение:

$$\lg k = -\frac{3466}{T} - 0,43 . \quad (9)$$

С учетом погрешности численного значения углового коэффициента значение энергии активации составило  $(66,3 \pm 8,8)$  кДж/моль.

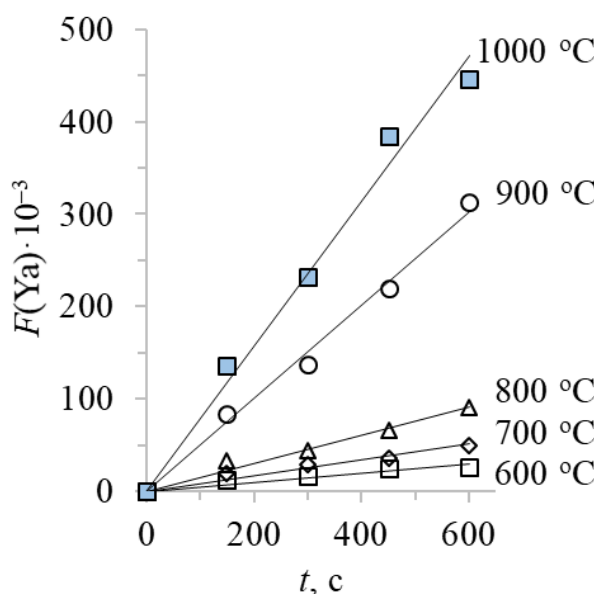


Рисунок 7 – Экспериментальные результаты по кинетике удаления хлоридов из вельц-окиси, обработанные по модели Яндера

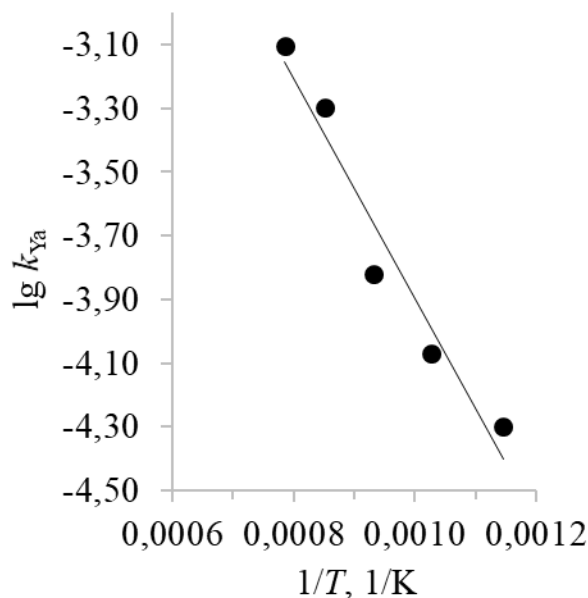


Рисунок 8 – Зависимость константы скорости процесса удаления хлоридов из вельц-окиси от температуры (в координатах Аррениуса)

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

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

В четвертом подразделе на базе результатов исследований обобщены и даны технические рекомендации, и разработана технологическая схема микроволнового прокаливания вельц-окиси для удаления галогенидов. При прокаливании вельц-окиси основная задача состоит в удалении галогенидов металлов из цинксодержащего материала. В микроволновом прокаливании технологическую схему (рисунок 9) можно разделить на три потока: основной технологический (движение вельц-окиси); энергетический; вспомогательный (подача воздуха и отвод образующихся продуктов).

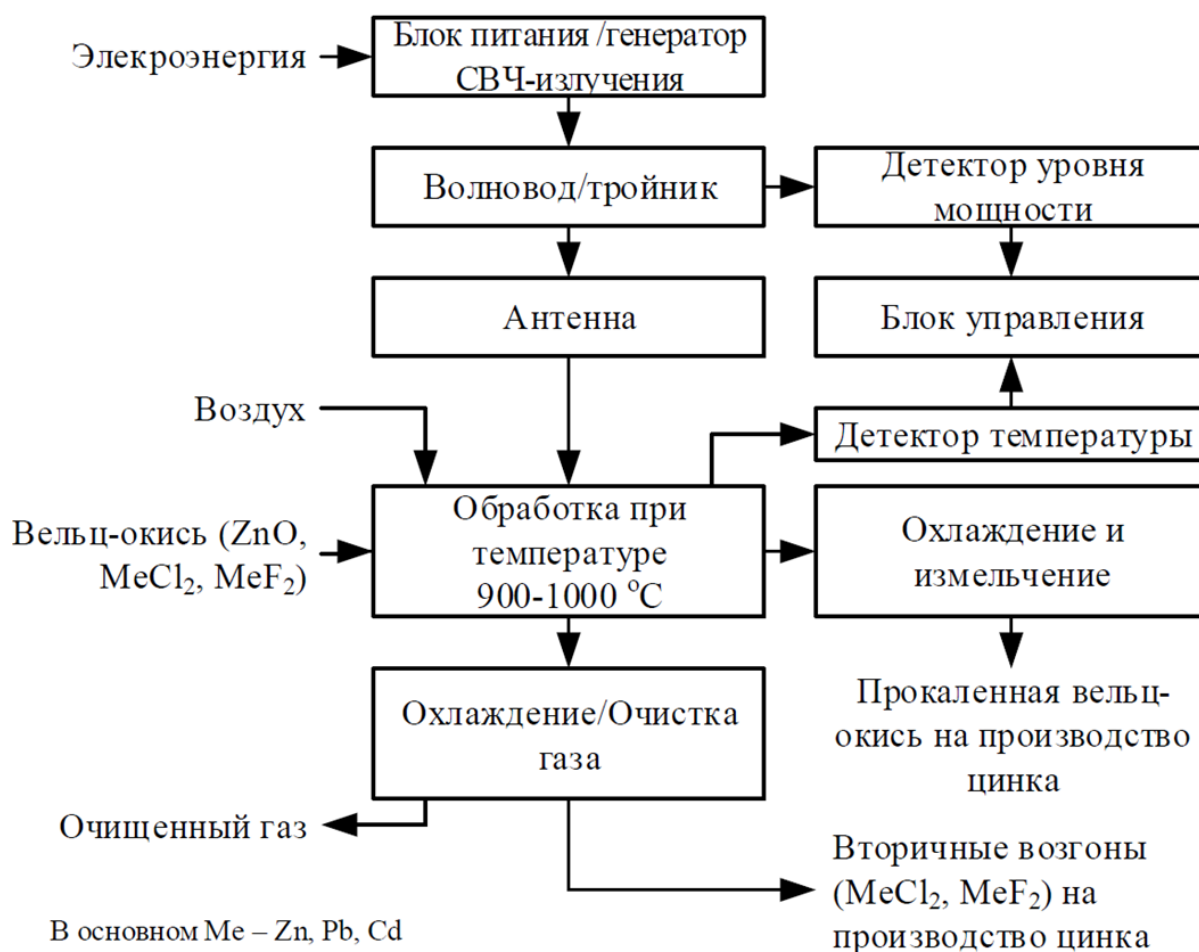


Рисунок 9 – Технологическая схема микроволнового прокаливания

Вельц-окись поступает на обработку в печь, например, в туннельную печь с подвижным подом. В печь подается электромагнитное излучение СВЧ, которое генерируется на повышающем трансформаторе и магнетронах камеры. Магнетроны камеры микроволновой печи располагаются вдоль движения вельц-окиси. После достижения температуры 1000 °С и выдержки не менее 600 с прокаленная вельц-окись выгружается. Образующиеся газообразные продукты возгонов, содержащие хлориды и фториды цинка и свинца, уносятся с подводимым воздухом и улавливаются в аспирационной системе.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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 большого 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 поля сверхвысокой частоты. Установка имеет возможность проводить процессы высокоскоростного прокаливания цинксодержащих материалов с отводом образующихся газообразных продуктов.

3. Изучены химический и минеральный составы промышленной вельц-окиси. Определены электродинамические параметры цинксодержащих материалов в диапазоне частот.

4. Выполнен термодинамический анализ химических и фазовых превращений в вельц-окиси 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 поля СВЧ, с полным переводом хлорида цинка в газовую фазу.

5.2. Экспериментально определены характеристики нагрева модельных цинксодержащих смесей и вельц-окиси под действием электромагнитного поля 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-окиси под действием электромагнитного поля 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 процесса прокаливания, исходной массы образца на эффективность удаления хлорид-иона из цинксодержащей модельной смеси (аналог вельц-окиси). Установлено, что оптимальными параметрами процесса являются мощность печи 1400 Вт; длительность процесса 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 прокаливания, 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 прокаливании 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 прокаливания вельц-окиси под действием электромагнитного поля СВЧ, которая может быть реализована после проведения длительных пилотных испытаний.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК и индексируемые в Scopus*

1. Рязанов, А.Г. 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 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 18–29.

2. Рязанов, А.Г. Исследование процесса воздействия электромагнитного поля СВЧ на нагрев цинксодержащих продуктов / А.Г. Рязанов, К.К. Казбекова, И.С. Барышев, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 5–17.

3. Рязанов, А.Г. Исследования плавления вельц-оксида при увеличении температуры прокаливания / А.Г. Рязанов, А.В. Сенин, В.Д. Насонов // Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2021 – Том 316, сс. 705-710.

*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 – Volume 316, pp. 705-710 (Scopus).*

4. Рязанов, А.Г. Удаление хлоридов из оксидов цинка с использованием микроволнового воздействия / А.Г. Рязанов, А.В. Сенин, Д.М. Галимов // Key Engineering Materials – Trans Tech Publications, 2021 – Volume 887, сс. 172-177.

*Ryazanov, A.G. Purification of zinc oxide from chlorides using microwave radiations / A.G. Ryazanov, A.V. Senin, D.M. Galimov // Key Engineering Materials – Trans Tech Publications Ltd, 2021 – Volume 887, pp. 172-177 (Scopus).*

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

*Тезисы докладов и материалы конференций:*

6. Рязанов, А.Г. Микроволновая обработка материалов на базе модельной смеси  $ZnCl_2$ – $PbCl_2$ – $ZnO$  / А.Г. Рязанов, А.В. Шунайлов, Г.Г. Михайлов и др. // Научный поиск: материалы тринадцатой научной конференции аспирантов и докторантов – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. – С. 53–56.

7. Рязанов, А.Г. Модернизация микроволновой печи для процесса прокаливания цинксодержащих продуктов с программным управлением / А.Г. Рязанов, А.В. Сенин, А.В. Шунайлов // Труды Международной научно-практической online конференции, 17-18 июня 2021 г. Министерство образования и науки РК, Карагандинский технический университет. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2021. – С. 1339–1341.