

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



РЯДНО ЭДУАРД ГЕННАДЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ УТИЛИЗАЦИИ ПЫЛЕВЫБРОСОВ
ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭЛЕМЕНТНОГО И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА**

1.5.15 – Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Темердашев З.А.

Краснодар – 2026

Список сокращений

ААС (ПААС) – (пламенная) атомно-абсорбционная спектрометрия

АЭМЗ – Абинский электрометаллургический завод

ДСП – дуговая сталеплавильная печь

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

МНК – метод наименьших квадратов

РФА – рентгенофазовый анализ

СО – стандартный образец

СЭМ ЭДС – сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром

ЭДП – электродуговая плавка

ЭДРФ (ЭДРФА) – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (анализ)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Аналитический обзор.....	8
1.1 Образование и характеристика металлургической пыли при производстве чёрных металлов.....	8
1.2 Элементный анализ металлургических отходов различными методами физико-химического анализа	12
1.2.1 Подготовка металлургических отходов к анализу методами ААС и ИСП-АЭС	13
1.2.2 Особенности пробоподготовки при рентгенофлуоресцентном анализе металлургических отходов	21
1.2.3 Рентгенофлуоресцентное определение аналитов в пылевых выбросах	25
1.3 Переработка пылевых выбросов газоочистки электродуговой плавки	28
1.3.1 Пирометаллургические способы переработки пыли электродуговых печей	29
1.3.2 Гидрометаллургические процессы переработки пыли электродуговых печей	31
1.3.3 Дехлорирование целевых продуктов переработки пылевых выбросов газоочистки	33
1.3.4 Очистка сточных вод после промывки пылевых выбросов газоочистки	34
1.4 Экологический эффект переработки металлургической пыли электродуговых печей	37
1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследований	39
2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов	42
2.1 Оборудование и материалы	42
2.2 Объекты исследований	44
2.3 Элементный анализ пылевых выбросов газоочистки	45
2.3.1 Подготовка образцов к ЭДРФА анализу	45

2.3.2 Подготовка образцов к АЭС-ИСП анализу	51
2.3.3 Подготовка образцов к анализу другими методами при определении свинца и хлоридов	52
2.3.4 Условия проведения элементного анализа образцов методом АЭС-ИСП	52
2.3.5 Условия проведения и особенности ЭДРФА-определения основных и примесных элементов в образцах	53
2.3.6 Условия проведения элементного анализа образцов методом ПААС	72
2.3.7 Определение свинца и хлоридов в образцах другими методами ...	72
2.3.8 Элементный состав пылевых выбросов газоочистки	73
2.4 Установление компонентного состава образцов пылевых выбросов газоочистки - фазовый анализ	74
2.4.1 Подготовка образцов к фазовому анализу	74
2.4.2 Условия проведения и фазовый анализ образцов	75
2.5 Изучение распределения компонентов пылевых выбросов газоочистки в процессе водного выщелачивания	80
2.5.1 Оптимизация условий отделения хлоридов от матрицы при водном выщелачивании	81
2.5.2 Извлечение металлов в фильтрат при водном выщелачивании образцов	85
2.5.3 Удаление кальция и свинца из фильтрата после водного выщелачивания	87
2.5.4 Экологический эффект от предлагаемой схемы утилизации пылевых выбросов газоочистки	91
Выводы	96
Список использованной литературы.....	98

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие электрометаллургического производства неразрывно связано с решением проблемы техногенного воздействия на окружающую среду. В процессе выплавки и обработки сталей образуются значительные объемы пылевидных отходов, большая часть которых не перерабатывается. Традиционно пылевыбросы газоочистки рассматриваются исключительно как отходы для захоронения или складирования в шламохранилищах. Такой подход приводит к потере ценных компонентов и создает высокую экологическую нагрузку на территории промышленных регионов, включая загрязнение почв, водоемов и воздуха. Производство чёрных металлов сопровождается образованием около 25–30 кг пылевых отходов на 1 т стали при выплавке в дуговых сталеплавильных печах (ДСП), в которых содержатся полезные компоненты (железо, цинк и другие компоненты). Существующие технологии переработки пылевыбросов газоочистки ориентированы на извлечение Fe (до 24–46%), Zn (до 12–30%) и других металлов, но большая часть из них из-за высокого уровня капиталоемкости, энергозатрат, недостаточной надёжности и низкой производительности не находит применения. Гидрометаллургическая переработка пылевых отходов металлургического производства имеет ряд преимуществ: экологическая безопасность, селективность извлечения ценных элементов и хорошая управляемость. Но с учетом высоких содержаний хлоридов в электролитах ускоряется износ электродов, снижается выход цинка по току и повышается коррозия оборудования. Поэтому одним из ключевых условий эффективной и экологически безопасной переработки металлургической пыли является удаление хлоридов, которые, как правило, удаляют испарением или водной промывкой. Для оптимизации условий утилизации этих отходов в процессах с извлечением полезных компонентов требуется оперативный контроль содержания полезных компонентов, а также хлоридов в пылевыбросах газоочистки.

Содержание элементов в пылевых выбросах газоочистки устанавливают методом атомно-эмиссионной спектроскопии, при этом фазовый состав и присутствие силикатов требуют вскрытия смесями сильных минеральных кислот, а продолжительность пробоподготовки достигает нескольких часов. Экспрессный контроль компонентного состава возможен с использованием метода энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА), но для получения достоверных результатов требуется учет влияния анализируемой матрицы. При анализе образцов методом ЭДРФА также возможно значительное взаимное влияние Pb, Zn и Fe на интенсивность спектральных линий определяемых элементов.

Цель настоящей работы – разработка методических основ возможных схем утилизации отходов электрометаллургического производства с учетом их элементного состава и вещественных форм нахождения компонентов, установленных с использованием оригинальных экспрессных методик определения.

Компонентный состав и условия отделения хлоридов от матричной основы в процессе водной обработки и разработку методик определения элементов проводили с образцами пылевых выбросов газоочистки, предоставленными Абинским электрометаллургическим заводом (АЭМЗ), Краснодарский край.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- проведение фазового анализа образцов пылевых выбросов газоочистки с целью установления компонентного состава на разных стадиях их переработки;
- разработка методик анализа образцов пылевых выбросов газоочистки и установление их элементного состава с учетом вещественных форм нахождения компонентов в отходах, образующихся в электрометаллургическом производстве, в котором исходным сырьем является металлолом;
- анализ возможных схем утилизации пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства с высокими содержаниями хлоридов, ограничивающими возможности их дальнейшей переработки;

– изучение распределения нерастворимых и водорастворимых форм компонентов пылевых выбросов газоочистки в условиях водного выщелачивания с целью обоснования оптимальной схемы их утилизации;

– оценка возможности применения предложенной схемы утилизации пылевых выбросов газоочистки, образующихся в электрометаллургическом производстве, в котором исходным сырьем для переработки является металлолом.

Работа выполнялась в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

1 Аналитический обзор

1.1 Образование и характеристика металлургической пыли при производстве чёрных металлов

Производство чёрных металлов сопровождается образованием около 25–30 кг пылевых отходов при выплавке в дуговых сталеплавильных печах (ДСП) 1 т стали [1, 2]. В России ежегодно образуется 0,7 млн т пыли, которая при складировании наносит существенный вред окружающей среде [1]. С ростом доли электродуговой плавки в мировой металлургии проблема утилизации пылевых отходов становится более всё актуальней, для её решения предлагаются различные способы [1 – 9]. Существующие способы переработки пылевых отходов (пирометаллургических, гидрометаллургических и гибридных) ориентированы на извлечение Fe (24–46 %), Zn (12–30 %) и других металлов, но большая часть из них хотя и эффективна, но в промышленности из-за высокого уровня капиталоемкости, энергозатрат, недостаточной надёжности и низкой производительности не находит применения [1, 2]. Также отметим, что Россия является традиционным производителем цинка (250 тыс. т/год рафинированного металла), но рост его производства ограничивается низким качеством отечественных колчеданно-полиметаллических руд [1]. Гидрометаллургические процессы переработки пылевых отходов имеют ряд преимуществ: экологическая безопасность, селективность извлечения ценных элементов и хорошая управляемость [1, 6, 10 – 12]. Однако обоснованный выбор технологической схемы переработки невозможен без установления закономерностей формирования и систематизации данных о фазово-химических характеристиках исходных пылевых отходов.

Состав металлургической пыли отличается в зависимости от применяемой технологии производства, в ходе которой она образуется, и от состава исходного сырья [1, 2, 5, 13 – 17]. Диапазоны содержания элементов в пылевых отходах

достаточно широкие и колеблются от 1,48 до 35,76 % (цинк), от 18,74 до 80 % (железо) и др. (таблица 1).

Поступление элементов в пылевые отходы при плавке стального лома определяется несколькими механизмами [1, 2, 14, 18]. Значительная часть железа попадает в пыль за счет кипения расплавленного металла в результате локального перегрева электрической дуги и вследствие механического переноса при схлопывании пузырьков [1, 2, 14, 18]. Легирующие элементы (марганец, хром, кремний) переходят в пыль преимущественно при механическом уносе мелких частиц стали и оксидных пленок [1, 2, 14]. Цинк (из оцинкованного лома), свинец, кадмий, хлориды и щелочные металлы (из лакокрасочных и полимерных покрытий) испаряются, а затем конденсируются в системе газоочистки, формируя мелкодисперсную фазу [1, 2, 14]. Кальций целенаправленно вводится в виде обожженного известняка (флюса) для связывания серы и кремния, а магний поступает в результате эрозии магниевой огнеупорной футеровки ДСП [1, 2, 14, 15, 19].

Фазовый состав пылевых отходов определяют физико-химические свойства, поведение при хранении и переработке, а также устойчивость некоторых фаз (например, фаз шпинельного типа) к выщелачиванию токсичных металлов в окружающую среду. Железо в пыли присутствует в виде Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , вюстит, металлической фазы, в составе фаз шпинельного типа — преимущественно ZnFe_2O_4 (франклинит), дополнительно $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мелантерит), FeCO_3 (сидерит), FeCl_2 (лавренсит), FeCr_2O_4 , MgFe_2O_4 и $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ и др [5, 13 – 16, 20, 21]. Цинк также фиксируется в форме оксида, гидроксида, карбоната, хлорида и сульфата [1, 5, 13 – 16, 20]. Свинец представлен оксидом (PbO), сульфатом (PbSO_4), хлоридом (PbCl_2) и гидроксохлоридом ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$) и карбонат-хлоридом ($\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$) [13, 14]. Щелочные металлы и хлор образуют хлориды (KCl , NaCl) [13, 14, 20]. Кальций и магний встречаются в виде оксидов (CaO , MgO), гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), а также карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3) [5, 14 – 16, 21]. Кремний идентифицируется как кварц (SiO_2) [16, 21].

Таблица 1 – Элементный состав различных образцов пылевых отходов производства стали из стального лома

Характеристика пылевого отхода	Содержания элементов в пылевых отходах, %												Ссылка
	Zn	Fe	Mn	Cr	Cl	K	Na	Ca	Mg	Si	Pb	Cd	
Пыль ДСП	12–30	24–46	–	–	4–12	–	–	–	–	–	1–3	–	[1]
Окислительное производство стали*	1,48– 9,37	49,87– 80,0	0,40– 2,20	–	–	–	–	3,0– 8,80	0,20– 5,0	–	0,07– 1,80	–	[2]
Пыль ДСП	21,78– 24,21	23,09– 25,52	1,49– 1,71	0,22– 0,29	3,98– 4,12	2,94	3,21– 3,74	4,40– 7,33	0,55– 0,64	1,68– 2,12	0,97– 1,87	2,15– 2,35	[5]
Пыль ДСП	30,00	21,30	1,55	0,11	7,02	2,68	2,82	7,23	0,53	3,32	3,17	0,05	[13]
Пыль ДСП производства углеродистой стали	11,12– 26,9	24,9– 46,9	2,46– 4,60	0,06– 0,58	0,51– 2,36	0,06– 1,12	0,29– 2,31	1,85– 10,0	0,77– 2,93	1,35– 2,49	1,09– 3,81	0,03– 0,15	[14]
Пыль ДСП производства нержавеющей стали	1,77– 6,22	22,2– 35,9	2,36– 4,59	2,01– 10,1	0,47– 1,17	0,80– 5,07	0,47– 4,60	1,76– 6,93	1,70– 4,74	1,36– 4,83	0,23– 0,78	0,006– –1,79	
Феррохромный конвертер	10,83	18,74	1,21	20,88	0,29	0,61	–	10,19	5,89	4,66	0,11	–	[15]
Пыль ДСП производства нержавеющей стали	19,84	23,70	4,51	3,19	1,25	1,24	–	8,51	4,35	4,08	0,62	–	
Пыль ДСП производства углеродистой стали	35,76	23,50	3,09	0,47	1,69	2,66	–	4,24	0,65	1,46	2,15	–	
Пыль ДСП	9,24– 12	42– 48,96	1,65	2,90– 3,20	–	1,32	1,6	3,28– 4,87	1,65– 2,21	–	1,26	0,03	[16]

«*» – оригинальное название «basic oxygen steelmaking»; «–» – нет данных

Гранулометрический состав пыли газоочистки электродуговых печей характеризуется преобладанием тонкодисперсных частиц [5, 13 – 15]. Основная масса частиц имеет размер от долей мкм до первых десятков мкм, при этом средний размер обычно составляет менее 5 мкм [5, 13 – 15]. Частицы склонны к агломерации, образуя рыхлые конгломераты размером от 10 до нескольких сотен мкм [5, 14]. Морфология индивидуальных частиц преимущественно сферическая, что свидетельствует об их образовании из жидкой фазы при высокотемпературных процессах испарения и последующей конденсации [2, 14, 15, 18]. Наряду со сферическими частицами встречаются осколочные формы неправильной геометрии, образующиеся при механическом разрушении оксидных пленок и уносе фрагментов шлака и футеровки [2, 14, 18, 19, 22].

Морфология частиц пыли газоочистки ДСП непосредственно связана с механизмами их образования [1, 2, 14, 15, 18]. Основным источником пыли является разрыв пузырей оксида углерода, образующихся при кипении ванны жидкого металла, что приводит к разбрызгиванию и выбросу мелких капель расплава [1, 2, 14, 15, 18]. Вследствие этого в системе газоочистки преобладают частицы сферической формы, образовавшиеся из жидкой фазы и затвердевшие в полете [1, 2, 14, 15, 18]. Наряду со сферическими частицами присутствуют агломераты неправильной формы, возникающие при столкновении, коалесценции и спекании более мелких частиц в процессе их движения по газоходам [1, 2, 14, 15]. Также встречаются осколочные и пластинчатые частицы, образующиеся при механическом разрушении оксидных пленок и уносе фрагментов шлака и футеровки [1, 2, 14, 19].

Морфологические типы частиц коррелируют с их фазовым составом [14, 15]. Сферические частицы представлены преимущественно оксидами железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), цинкитом (ZnO) и фазами шпинельного типа (ZnFe_2O_4 , FeCr_2O_4) [14, 15, 21]. Агломераты неправильной формы в своем составе часто содержат хлориды щелочных металлов (KCl , NaCl) и сульфаты (PbSO_4 , ZnSO_4), обладающие более низкими температурами плавления, что способствует их спеканию [14]. Осколочные и пластинчатые частицы, образующиеся при

механическом разрушении, характеризуются присутствием оксидов кальция и магния (CaO , MgO), а также кварца (SiO_2) [14, 15, 21].

1.2 Элементный анализ металлургических отходов различными методами физико-химического анализа

Для оценки возможности переработки металлургической пыли, а также для прогнозирования ее экологической опасности необходим комплексный анализ, включающий установление гранулометрического, элементного и фазового состава. Выбор методов анализа обусловлен дисперсностью, полифазностью перерабатываемого материала и присутствием в нем токсичных компонентов.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) применяется для количественного определения тяжелых металлов (Zn , Pb , Cd , Cu , Ni , Cr , Mn и др.) с низкими пределами обнаружения [16, 23, 24]. При этом метод требует перевода пробы в раствор и позволяет определять отдельные элементы с высокой чувствительностью, но является одноэлементным, что делает его трудоемким при многоэлементном анализе [23, 24]. Расширение возможностей метода ААС в этом плане осуществлено разработкой многоканальных атомно-абсорбционных спектрометров, а также применением двойных Эшелле-монохроматоров и ксеноновой лампы сплошного спектра сверхвысокого давления с короткой дугой [23, 24].

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) характеризуется высокой стабильностью излучения разряда, экспрессностью измерений, простотой градуирования, возможностью одновременного многоэлементного определения макро- и микрокомпонентов, что обусловило стремительное внедрение данного метода анализа в практику работы многих исследовательских и промышленных лабораторий во всем мире [25 – 27].

Рентгенофлуоресцентный анализ не требует перевода образца в раствор и используется для экспрессного контроля объектов металлургического производства с применением волновых и энергодисперсионных спектрометров

[13, 28 – 33]. Пробу анализируют в виде прессованной таблетки (с борной кислотой или полимерным связующим) или сплавлением с флюсом [29 – 31, 34]. При анализе для перехода от аналитического сигнала к содержаниям аналита применяют различные способы [29 – 31, 34 – 37]. ЭДРФА позволяет экспрессно определять основные элементы (Fe, Zn, Ca, Si, Mn, Cr, Pb) с содержанием от долей процента до десятков процентов [29 – 31, 34].

Комбинирование методов позволяет наиболее полно охарактеризовать элементный состав металлургической пыли. На практике часто используют комбинацию рентгенофлуоресцентного анализа для экспресс-оценки основных компонентов, ИСП-АЭС или ААС – для определения тяжелых металлов и примесей, а СЭМ ЭДС – для исследования локального распределения элементов по частицам [38 – 42].

1.2.1 Подготовка металлургических отходов к анализу методами ААС и ИСП-АЭС

В практике определения содержания макро- и микроэлементов в металлургических отходах чаще всего используют методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии [12, 43 – 46]. Пробоподготовка представляет собой наиболее ответственную стадию аналитического процесса в элементном анализе, поскольку именно на данном этапе формируется основная доля суммарной погрешности определения [23 – 27]. Указанная закономерность в наибольшей степени проявляется при работе с твердыми образцами, обладающими сложным матричным составом [47 – 52], для которых единственным универсальным способом приведения анализируемого материала в состояние, пригодное для инструментального детектирования, является полный перевод в раствор [23 – 27].

Перевод пробы в раствор для металлургических образцов (руд, шлаков, пыли и др.) сопряжен с рядом трудностей. При этом необходимо соблюдать следующие основные правила разложения проб [23 – 27]:

- полное (100 %) извлечение определяемого элемента из исходной пробы в анализируемый раствор;

- предотвращение загрязнения конечного раствора по определяемым элементам;

- минимальная кислотность и засоление конечного раствора.

В таблице 2 сведены основные данные по определению элементного состава различных объектов черной металлургии методами ААС и ИСП-АЭС с указанием используемых схем пробоподготовки.

Таблица 2 – Примеры анализа методами ААС и ИСП-АЭС различных материалов и продуктов черной металлургии, а также способы их разложения

Объект анализа	Определяемые элементы	Способ разложения	Ссылка
Пыль ДСП	Zn, Fe	Выщелачивание HCl 1,0-5,0 М при 25-90°C в течение 15 мин. соотношение пыль/кислота 1-8 г на 100 см ³ . Фильтрование.	[12]
Пыль ДСП	Al, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Na, Zn, Ca	1) 0,4 г пробы, 3 см ³ HCl, 5 см ³ HNO ₃ , 1 см ³ HF; микроволновое разложение в течение 45 мин при 600 Вт; фильтрование в колбу на 100 см ³ . 2) сплавление остатка с 1 г Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O в муфельной печи при 1050 °C в течение 20 мин; выщелачивание 25 см ³ HCl; фильтрование в колбу на 100 см ³	[16]
Силикаты, карбонаты, горные породы, минералы	Si, Mg, Mn, Fe, Ti, Al, Ca	Щелочное сплавление при 1000 °C со смесью Li ₂ CO ₃ и H ₃ BO ₃ (1:2) навески пробы 10-100 мг и флюса 100-300 мг. Плав выщелачивают теплой 0,7 н HCl	[27]
Руды железные, агломераты, металлизированное железорудное сырье	Co, Ni, Cr, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	1. Сплавление. Навеску в раствор сплавлением с кислотными плавнями: смесью Na ₂ CO ₃ и Na ₂ B ₂ O ₇ с последующим выщелачиванием расплава в HNO ₃ ; смесью Li ₂ CO ₃ и H ₃ BO ₃ (либо Li ₂ B ₄ O ₇) с последующим растворением в HCl.	

Продолжение таблицы 2

		2. Кислотное вскрытие с последующим сплавлением. Для труднорастворимых компонентов применяли предварительное нагревание навески в HCl (1:2) или HCl (1:1). Далее раствор окисляли HNO ₃ , упаривали с HClO ₄ , а нерастворившийся остаток дополнительно сплавливали с K ₂ S ₂ O ₇ или с указанными выше плавнями. В конечном анализируемом растворе массовая концентрация матрицы пробы поддерживалась в интервале 0,1–0,4 мг/см ³ .	[27]
Железные руды	Al, As, Ca, Cu, Mg, Mn, P, Si, Ti, V, Zn	Пробу в раствор переводили сплавлением со смесью Na ₂ CO ₃ и Na ₂ B ₂ O ₇ (1:1) с последующим растворением полученного плава в HNO ₃ .	
Шлаки	Co, Ni, Cr, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	1. Сплавление навески с плавнями с последующим кислотным выщелачиванием расплава: а) со смесью Na ₂ CO ₃ и Na ₂ B ₂ O ₇ с растворением в HNO ₃ ; б) с Li ₂ CO ₃ и H ₃ BO ₃ (или Li ₂ B ₄ O ₇) с растворением в HCl. 2. Кислотное вскрытие при нагревании с доокислением нерастворившегося остатка: а) обработка HCl (1:2), добавление HNO ₃ с последующим сплавлением остатка с указанными выше плавнями; б) обработка HCl (1:1), окисление HNO ₃ , упаривание с HClO ₄ и сплавление остатка с K ₂ S ₂ O ₇ . Концентрация матрицы пробы в конечном анализируемом растворе составляла 0,1–0,4 мг/см ³ .	

Продолжение таблицы 2

Металлургические шлаки	Si, Mg, Mn, Fe, Ti, Al, Ca	Для перевода пробы в раствор применяли щелочное сплавление с плавнем $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$ (1:2) при 1000°C . Масса навески составляла 10–100 мг, флюса — 100–300 мг. Расплав после охлаждения выщелачивали 0,7 н HCl при нагревании.	[27]
Пыль окислительного производства стали*	Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Zn	Разложение отобранной на аспирационном фильтре пробы проводили в смеси HCl , HNO_3 и HF (объемное отношение 4:4:2) при температуре 120°C в течение 9 ч. По окончании разложения к раствору прибавляли $2\text{ см}^3\text{ H}_3\text{BO}_3$, после чего объем пробы доводили до 25 см^3 дистиллированной водой.	[43]
Осевшая городская пыль	Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, W, Hg, Tl, Pb, Bi	Разложение пробы массой 100 мг осуществляли в открытой системе смесью HClO_4 , HF и HNO_3 в объемном соотношении 0,5:3:0,5. Полученную смесь упаривали до влажных солей, после чего остаток переводили в раствор добавлением $2\text{ см}^3\text{ HCl}$ и $0,2\text{ см}^3\text{ 0,1 М H}_3\text{BO}_3$.	[44]
Пыль ДСП	Fe, Zn, Ca, Cr, Mg	Навеску пробы (0,4 г) разлагали в микроволновой системе в смеси концентрированных HCl , HNO_3 и HF (объемное соотношение 3:5:1) при мощности 600 Вт в течение 45 мин. После охлаждения смесь фильтровали в мерную колбу на 100 см^3 . Осадок на фильтре количественно переносили в платиновый тигель и сплавливали с 1 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при 1050°C (20 мин). Сплав выщелачивали $25\text{ см}^3\text{ HCl}$ и фильтрат собирали в ту же колбу, доводя дистиллированной водой до 100 см^3 .	[45]

Продолжение таблицы 2

Отходы (шламы, шлаки) цветной, черной металлургии	Кислотно-растворимые формы Fe, Cd, Al, Mg, Mn, Cu, Ni, Ca, Cr, Zn	0,2000-1,0000 г пробы растворяют в 2-10 см ³ «царской водки»; фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 50-1000 см ³ ; доводят до метки бидистиллированной водой	[53]
---	---	---	------

«*» – оригинальное название «basic oxygen steelmaking»

Анализ литературных данных (таблица 2) по применению методов ААС и ИСП-АЭС для элементного анализа объектов металлургии позволяет выделить две основные стратегии перевода пробы в раствор: кислотное разложение в открытых или закрытых системах и щелочное сплавление с последующим выщелачиванием плава [12, 16, 27, 43 – 45, 53]. Выбор конкретной схемы определяется минеральным составом образца и перечнем определяемых элементов.

Наиболее распространенным подходом является обработка пробы смесями сильных минеральных кислот [16, 43 – 45, 53]. Многие схемы предусматривают использование соляной (HCl), азотной (HNO₃) и плавиковой (HF) кислот в различных сочетаниях [16, 43, 45]. Как следует из таблицы 2, для вскрытия силикатной матрицы металлургических пылей и шлаков часто применяют комбинации HCl–HNO₃–HF, позволяющие разрушить устойчивые силикатные фазы и перевод кремния в летучий тетрафторид [16, 43, 45]. В отдельных случаях, при анализе особо устойчивых оксидных фаз, к данной смеси добавляют хлорную кислоту (HClO₄), усиливающую окислительную способность системы [20, 25, 44].

Альтернативой кислотному вскрытию выступает сплавление пробы с щелочными флюсами (Na₂CO₃, Li₂B₄O₇, Na₂B₄O₇ или их смесями), которое позволяет количественно разрушать кристаллические решетки особо устойчивых фаз – силикатов, алюмосиликатов, шпинельных оксидов (включая ZnFe₂O₄) [16, 27, 45]. Данный метод широко применяется для анализа шлаков, руд и огнеупорных материалов (таблица 2) и обеспечивает практически полное

извлечение всех компонентов пробы, а кислотное вскрытие часто требует многостадийных схем с повторной обработкой нерастворимого остатка [12, 16, 27, 43 – 46, 53]. Однако сплавление вносит в анализируемый раствор значительные количества солей щелочных металлов и боратов (концентрация матрицы достигает $0,4\text{--}0,1\text{ мг/см}^3$), что создает высокую солевую нагрузку, усиливает матричные эффекты при ИСП-АЭС и ААС, ухудшает воспроизводимость и требует применения специальных методов компенсации (градуировка по матрице или метод добавок), усложняя последующее инструментальное определение и ограничивая пределы обнаружения для микропримесей [23 – 27].

Обобщение существующих схем пробоподготовки (таблица 2) указывает на отсутствие универсального метода разложения для металлургических отходов: каждый из рассмотренных подходов имеет строго ограниченную область применения, определяемую составом матрицы и требованиями к определяемым элементам. Выбор оптимальной схемы представляет собой компромисс между полнотой вскрытия, экспрессностью, чистотой конечного раствора и его пригодностью для конкретного метода детектирования.

Измеряемый методами ААС и ИСП-АЭС аналитический сигнал (интенсивность излучения или величина абсорбции) пропорционален концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе лишь в идеализированном случае. В реальных условиях, особенно при анализе сложных по составу металлургических материалов, такая зависимость существенно искажается вследствие воздействия матричных компонентов, изменяющих физико-химические свойства аэрозоля и условия возбуждения атомов в плазме, атомизации в пламени и графитовой кювете [23 – 27]. Поэтому для корректного перехода от аналитического сигнала к искомой концентрации требуется нивелирование или учет матричных влияний.

Ключевым параметром, определяющим степень проявления матричных эффектов, является концентрация растворенного сухого остатка (солей) в финальном растворе, которая требует оптимизации: минимальные концентрации

улучшают пределы обнаружения, но чрезмерное разбавление может вывести аналит за границу чувствительности метода, тогда как высокое содержание матрицы ведет к подавлению сигнала, дрейфу чувствительности и ухудшению воспроизводимости. Следовательно, выбор степени разбавления представляет собой компромисс между достижением требуемых пределов обнаружения и минимизацией матричных помех от основных компонентов пробы и используемых реактивов [23 – 27].

Для учета матричных влияний при переходе от аналитического сигнала к концентрации в спектроскопии используют три основных метрологических подхода: градуировка по стандартным растворам с имитацией матрицы, методы стандартных добавок и дополнительного градуировочного графика [23]. Наиболее простым и распространенным является **метод градуировки по серии стандартных растворов**, в котором матричные помехи устраняют на этапе построения калибровочной зависимости путем введения в стандарты основных компонентов пробы до концентраций, соответствующих исследуемому раствору, – в этом случае интенсивность сигнала в стандартах и пробах формируется при идентичных физико-химических условиях. Данный подход эффективен при известном и постоянном составе матрицы, однако при анализе объектов со сложным, изменяющимся фазовым составом (характерным для металлургических отходов) подобрать точную матрицу зачастую невозможно.

Наиболее универсальным, хотя и трудоемким, считается **метод стандартных добавок**, не требующий априорного знания матричного состава [23]. Аналитический сигнал для исходного раствора пробы сопоставляют с сигналами для той же пробы после введения строго дозированных добавок определяемого элемента (обычно на уровнях 50, 100, 150 и 200 % от ожидаемой концентрации). Экстраполяцией полученной градуировочной зависимости до нулевого сигнала определяют истинную концентрацию элемента, причем матричное влияние остается неизменным во всех точках – как в исходной пробе, так и в пробах с добавками, что обеспечивает высокую достоверность результатов. Данный метод выбирается при неизвестном составе пробы, при

невозможности устранения матричных помех другими способами, а также для верификации новых аналитических схем в отсутствие стандартных образцов исследуемого материала.

Промежуточное положение занимает **метод дополнительного градуировочного графика**, применяемый для анализа серии проб неизвестного, но предполагаемого одинакового состава [23]. В этом случае один из исследуемых растворов подробно анализируют по трудоемкому методу стандартных добавок, на основании полученных данных строят градуировочный график, при этом свободный член уравнения регрессии принудительно принимают равным нулю. Затем этот график используют для быстрого пересчета аналитического сигнала в концентрацию для всех остальных проб серии, что существенно сокращает объем измерений [23]. Таким образом, правильный выбор и применение одного из перечисленных способов коррекции обеспечивает достоверный переход от измеряемого аналитического сигнала к конечной концентрации определяемого элемента.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что каждый из этапов аналитического процесса – от выбора схемы разложения до учета матричных влияний при переходе от сигнала к концентрации – сопряжен с принципиальными ограничениями. Кислотное вскрытие и сплавление, обеспечивая полноту извлечения, требуют значительных временных затрат (до 9 часов) и вносят высокую солевую нагрузку, усиливающую матричные эффекты, а методы их коррекции увеличивают трудоемкость измерений. В совокупности эти факторы обуславливают низкую экспрессность существующих подходов, что ограничивает их использование для оперативного аналитического сопровождения технологических процессов. Указанное противоречие обосновывает актуальность разработки альтернативных решений, направленных на сокращение времени пробоподготовки при сохранении требуемых метрологических характеристик.

1.2.2 Особенности пробоподготовки при рентгенофлуоресцентном анализе металлургических отходов

Экспрессный контроль компонентного состава металлургических отходов может проводиться методом рентгенофлуоресцентного анализа [29, 54 – 56], важное преимущество которого – отсутствие необходимости перевода пробы в раствор, что важно при работе с металлургической пылью [55 – 59]. Достоверность результатов анализа ограничена влиянием множества факторов пробоподготовки, среди которых можно выделить [29, 34, 60]:

- гранулометрический состав и размер зерен анализируемого порошка, влияющие на эффективную площадь поверхности и глубину генерации флуоресценции;
- неоднородность распределения компонентов как по объему пробы, так и по фракциям, связанная с гетерогенностью металлургических отходов (эффект микроабсорбционной неоднородности);
- минералогическая и фазово-структурная неоднородность, приводящая к эффектам текстуры и различной степени поглощения в кристаллитах;
- плотность упаковки образца при прессовании и глубина выхода характеристического излучения;
- поверхностное состояние образца (шероховатость, наличие оксидных пленок, загрязнений), изменяющее условия отражения и выхода флуоресцентного излучения;
- возможные загрязнения пробы на стадиях измельчения и прессования материалами размольной гарнитуры и связующих веществ, которые могут вносить дополнительный вклад в аналитический сигнал и искажать результаты определения микропримесей.

Учет перечисленных факторов при выборе схемы пробоподготовки и методики количественного анализа является необходимым условием обеспечения достоверности результатов рентгенофлуоресцентного анализа металлургических отходов.

Минимизация влияния гранулометрического состава достигается контролем степени измельчения пробы, как правило, до размера частиц менее 40 мкм, что обеспечивает постоянство эффективной площади поверхности и глубины выхода флуоресценции, при этом однородность достигается тщательным истиранием и перемешиванием [60 – 62]. Поскольку металлургическая пыль изначально характеризуется высокой дисперсностью с размером частиц, как правило, от долей мкм до первых десятков мкм, при среднем размере менее 5 мкм, это уже обеспечивает выполнение требований к гранулометрическому составу, исключающее дополнительное измельчение и связанных с ним рисков загрязнения [5, 13 – 15].

Эффект микроабсорбционной неоднородности, обусловленный гетерогенным распределением компонентов по объему и фракциям пробы, устраняют либо максимальной гомогенизацией образца при измельчении, либо переходом к сплавлению с борным флюсом, при котором все компоненты переходят в гомогенное аморфное состояние, полностью нивелируя гранулометрические и микроабсорбционные эффекты [29, 34, 61, 63]. В ряде случаев возможен экспериментальный учет микроабсорбционной неоднородности с помощью рассеянного или поглощенного образцом излучения, так как природа данных зависимостей различна от размера частиц образца [60]. Для пылевых отходов эта проблема усугубляется тем, что тонкодисперсные частицы различных фракций часто обогащены разными элементами, что приводит к микрон неоднородности даже в пределах одной навески [18, 20, 64 – 66].

Металлургическая пыль характеризуется сложным фазовым составом, включающим оксиды, ферриты, силикаты, что обуславливает значительную фазово-структурную неоднородность [18, 20, 64 – 66]. **Минералогическая и фазово-структурная неоднородность**, приводящая к эффектам текстуры (предпочтительной ориентации кристаллитов) и различной степени поглощения в кристаллитах, наиболее эффективно подавляется также сплавлением с флюсом с получением стекловидного диска, где все фазы переходят в аморфное состояние с изотропными свойствами [29, 34, 63, 67]; при использовании прессованных

таблеток текстуру частично устраняют применением связующих с низкой вязкостью и стандартизацией давления прессования, а также вращением образца при измерении для усреднения сигнала по различным ориентациям кристаллитов [29, 34, 61, 63].

Влияние плотности упаковки при прессовании, определяющее величину аналитического сигнала, устраняют стандартизацией давления прессования и массы навески [29, 34, 61, 63]. Для пылевых отходов с низкой насыпной плотностью и высокой воздушностью этот фактор становится критическим, поскольку даже незначительное изменение усилия прессования может приводить к существенным флуктуациям плотности и, как следствие, интенсивности флуоресценции.

Дополнительным фактором, определяющим формирование аналитического сигнала, является **глубина выхода характеристического излучения**, зависящая от энергии линии и поглощающей способности матрицы: для легких элементов – единицы-десятки мкм, для тяжелых – сотни мкм [29, 34, 43, 63, 68, 69]. Поскольку сигнал формируется лишь от приповерхностного слоя, его условия напрямую связаны с плотностью упаковки и поверхностным состоянием [29, 34, 61, 63, 69]. Для высокодисперсной металлургической пыли глубина выхода может существенно варьироваться в зависимости от степени уплотнения частиц и наличия агломератов, что создает дополнительную неопределенность при интерпретации результатов [43]. Изменение плотности упаковки варьирует массу материала в приповерхностном слое, а шероховатость изменяет площадь выхода излучения [29, 34, 61, 63]. Для минимизации влияния глубины выхода применяют стандартизацию массы навески и давления прессования, измельчение пробы до размера частиц менее 45 мкм [29, 34, 60, 61, 63].

Влияние поверхностного состояния образца – шероховатости, наличия оксидных пленок и загрязнений, изменяющих условия отражения и выхода флуоресцентного излучения, минимизируют путем шлифовки или полировки поверхности металлических изделий до заданной степени чистоты, а также контролем качества поверхности с помощью оптической микроскопии [29, 34,

67]; для порошковых проб контролируют целостность пресс-форм, полируют поверхность пресс-формы для удаления царапин [29, 34, 61]. Специфика пылевых отходов заключается в их высокой гигроскопичности и способности адсорбировать влагу из воздуха, что изменяет эффективную плотность поверхностного слоя и поглощение низкоэнергетического излучения, поэтому хранение и подготовка проб должны проводиться в условиях контролируемой влажности [20].

Загрязнения пробы на стадиях измельчения материалами размольной гарнитуры (карбид вольфрама – W и Co, оксид циркония – Zr и Y, сталь – Fe, Cr, Ni, агат – Si) предотвращают выбором материала гарнитуры в зависимости от перечня определяемых элементов, а также использованием контрольных холостых проб для выявления и учета вносимых примесей [29, 34, 61]; загрязнения связующими веществами (борная кислота – B, воск – C, H, полимеры) учитывают введением соответствующих поправок в градуировочные зависимости, введением связующих веществ в градуировочные образцы либо подбором связующего, не содержащего определяемые элементы [29, 34, 61].

Таким образом, пробоподготовка для рентгенофлуоресцентного анализа металлургических отходов представляет собой многофакторную задачу, решение которой определяет точность результатов. Выбор схемы подготовки – от прямого анализа порошка до прессования таблеток или сплавления – представляет собой компромисс между экспрессностью, точностью и доступным оборудованием: прямой анализ максимально быстр, а сплавление дает наилучшие метрологические характеристики, но требует значительных затрат и непригодно для летучих элементов [29, 34]. Ни один из подходов не является универсальным для гетерогенных металлургических отходов, что обосновывает необходимость оптимизации пробоподготовки и методики анализа применительно к конкретным объектам и задачам исследования.

1.2.3 Рентгенофлуоресцентное определение аналитов в пылевых выбросах

Ключевая задача количественного рентгенофлуоресцентного анализа заключается в преобразовании интенсивности характеристической линии определяемого элемента (аналитического сигнала) в значение его содержания или концентрации. Основную сложность при этом создают матричные эффекты – влияние химического и гранулометрического состава пробы на интенсивность флуоресценции, обусловленное поглощением первичного и вторичного излучения, а также эффектами вторичного возбуждения [29, 34]. В зависимости от способа учета матричных эффектов при анализе для перехода от аналитического сигнала к содержаниям аналита используются различные подходы, среди которых можно выделить эмпирические, полуэмпирические и теоретические методы [29 – 31, 34 – 37, 70, 71]:

1. способ градуировочного графика;
2. прямой способ внешнего стандарта;
3. способ разбавления проб нейтральной средой;
4. анализ с использованием «тонких» излучателей;
5. способ внешнего стандарта с поправками на поглощение;
6. способы калибровки:
 - уравнение связи (способ Битти и Брисси);
 - графический вариант способа арифметических поправок;
 - уравнения множественной регрессии;
 - определение и контроль эмпирических корректирующих коэффициентов;
 - полуэмпирический вариант способа калибровки;
 - способ стандартов-бинаров;
 - новый полуэмпирический вариант способа калибровки;
 - способ фундаментальных параметров;
 - способ теоретических поправок;
7. способ добавок;
8. классический способ внутреннего стандарта;

9. способ стандарта-фона;

10. учет фона в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.

Среди перечисленных подходов наиболее распространенным в рутинной аналитической практике является способ градуировочного графика, обусловленный его относительной простотой и высокой достоверностью при работе с однотипными матрицами. Данный способ рентгенофлуоресцентного анализа основан на построении эмпирической зависимости между измеренной интенсивностью аналитической линии определяемого элемента и его содержанием в пробе [29]. В простейшем случае, где матричные эффекты пренебрежимо малы или постоянны, эта зависимость имеет линейный характер и описывается уравнением [29]:

$$C_i = a_{i0} + a_{i1} \cdot I_i, \quad (1)$$

где C_i – содержания определяемого элемента; I_i – измеренные интенсивности; a_{i0} , a_{i1} – параметры градуировочной характеристики.

Построение градуировочной характеристики выполняется по набору стандартных образцов (СО) с известным и аттестованным составом, при этом СО должны быть максимально близким по химическому и физическому состоянию к анализируемым пробам [61, 72]. Для расчета коэффициентов уравнения регрессии используют метод наименьших квадратов (МНК) [37]. Основным ограничением данного подхода является необходимость в значительном числе соответствующих СО для адекватного учета матричных эффектов [61, 72, 73]. При значительном варьировании состава проб в градуировочное уравнение могут вводиться дополнительные поправочные члены для учета влияния мешающих элементов [29, 32, 34, 59, 74, 75]. Кроме того, градуировочная характеристика требует регулярного контроля стабильности и обязательной коррекции при изменении условий анализа или после обслуживания аппаратуры [76, 77].

Несмотря на свою универсальность и простоту реализации способ градуировочного графика имеет серьезные ограничения при анализе многокомпонентных систем с сильно варьирующим элементным составом, где определяющее влияние на точность результатов начинают оказывать **матричные эффекты** [29 – 32, 34, 68, 74, 75, 78]. Эти эффекты являются одной из главных физических причин, затрудняющих прямое преобразование интенсивности в содержание, а их корректный учет представляет собой наиболее сложную методическую задачу РФА [29 – 32, 34, 68, 74, 75, 78]. В связи с этим представляется необходимым более подробно рассмотреть природу матричных влияний и существующие подходы к их компенсации применительно к объектам анализа.

Физической основой **матричных эффектов** в рентгенофлуоресцентном анализе служат избирательное поглощение рентгеновского излучения атомами матрицы и вторичное возбуждение одних элементов характеристическим излучением других [31, 58, 59]. Поглощение приводит к занижению регистрируемого сигнала: часть фотонов первичного пучка не достигает атомов определяемого элемента, а генерируемое флуоресцентное излучение аналита, направляясь к детектору, дополнительно ослабляется тяжелыми компонентами матрицы – особенно существенно при совпадении энергии аналитической линии с краем поглощения поглощающего элемента [31, 58, 59]. Вторичное возбуждение, напротив, вызывает завышение интенсивности: если энергия характеристического излучения одного элемента (например, Fe) превышает край поглощения другого (Cr или Zn), оно может дополнительно возбуждать его флуоресценцию [29, 31, 58]. Для систем Pb–Zn–Fe, характерных для металлургических отходов, указанные эффекты проявляются наиболее остро: железо, выступая основным компонентом матрицы, интенсивно ослабляет низкоэнергетическое излучение Pb L-серии и Zn K-серии, одновременно стимулируя вторичное возбуждение хрома и никеля, что приводит к значительным искажениям аналитических сигналов [29 – 31, 58].

Учет матричных эффектов может осуществляться двумя основными подходами. Первый – использование градуировочных зависимостей по аттестованным стандартным образцам, максимально близким к анализируемым по элементному составу, что позволяет эмпирически учесть все матричные влияния в конкретной системе [29, 31, 32]. Второй – применение математических алгоритмов коррекции: способ фундаментальных параметров, расчет теоретических интенсивностей с учетом элементного состава, и метод эмпирических коэффициентов, где поправки вводятся через уравнения регрессии, связывающие измеряемую интенсивность с концентрацией и содержанием мешающих элементов [29 – 32, 34, 36, 58, 59, 75, 79]. В некоторых случаях для минимизации матричных эффектов прибегают к разбавлению пробы тяжелым поглотителем (например, La_2O_3) для выравнивания условий поглощения для всех элементов, однако этот метод требует гомогенизации и увеличивает предел обнаружения для микропримесей [30].

1.3 Переработка пылевывбросов газоочистки электродуговой плавки

В настоящее время значительные объемы пыли электродуговых печей (ЭДП) по-прежнему направляются на полигонное захоронение, что сопряжено с отчуждением земель, засолением почв и риском выщелачивания тяжелых металлов в грунтовые воды [1, 5, 80]. Альтернативной практикой является частичная утилизация пыли в строительной индустрии – например, в качестве добавки при производстве бетона, цементных смесей и кирпича [3, 5, 81 – 84]. Однако такой подход не решает проблему извлечения ценных компонентов (цинка, свинца, железа), а лишь консервирует токсичные элементы в строительных конструкциях, создавая потенциальную угрозу при их последующем разрушении или демонтаже [1, 5, 82 – 84]. В связи с этим особую актуальность приобретают технологии, обеспечивающие не просто обезвреживание, а глубокую переработку пыли с возвратом металлов в производственный цикл.

Основные способы переработки пыли для извлечения железа, цинка и других металлов предусматривают применение ряда действующих технологий: пирометаллургических, гидрометаллургических и их комбинации [1 – 5, 48, 50, 85 – 89]. На сегодняшний день разработано достаточно много различных высокотемпературных технологий, позволяющих эффективно перерабатывать цинксодержащие пыли (в частности, вельц-процесс и его производные) [1, 2, 4, 48, 50, 86, 89]. Однако многие из этих технологий остались на стадии лабораторных разработок в силу различных причин: они требуют огромных капитальных вложений, ненадежны, энергозатратны и имеют невысокую производительность [1, 2].

В отличие от пирометаллургии, гидрометаллургические процессы более безопасны в экологическом плане, обеспечивают селективность извлечения ценных компонентов и позволяют гибко регулировать технологические параметры [1, 12, 13, 42, 90 – 92]. Подбирая соответствующий растворитель (кислотный или щелочной), можно селективно извлекать необходимый металл из пыли [1, 12, 42, 90, 93, 94]. При этом данная технология остается рентабельной и при низком содержании ценного компонента в сырье [1, 90].

1.3.1 Пирометаллургические способы переработки пыли электродуговых печей

Пирометаллургические способы являются наиболее распространёнными в переработке пыли электродуговых печей (ЭДП) благодаря высокой производительности, относительной простоте технологических схем и возможности извлечения широкого спектра металлов [1, 2]. Основной их принцип сводится к высокотемпературному восстановлению оксидов цинка, свинца и других летучих металлов углеродсодержащими восстановителями или водородом с последующей возгонкой паров металлов и их улавливанием в системе газоочистки [1, 2, 15, 95 – 99].

Ключевая технологическая проблема переработки цинксодержащей пыли связана с присутствием железа, который образует с цинком прочные ферритные

соединения (ZnFe_2O_4) [2]. Ферритная форма цинка трудно поддаётся прямому восстановлению, требует применения специальных температурных режимов либо введения флюсующих добавок (например, извести) для предварительного разрушения ферритов [48, 50, 89, 100, 101].

По конструктивному оформлению пирометаллургические агрегаты классифицируют на следующие типы: вращающиеся трубчатые печи (вельц-печи), печи с вращающимся подом, шахтные печи, реакторы с кипящим слоем, плазменные и электродуговые установки, а также комбинированные агрегаты [1, 2, 102 – 109].

Среди перечисленных методов наиболее широкое промышленное применение получил вельц-процесс, осуществляемый при температуре 1100–1200 °C [1, 2, 96, 110 – 113]. Его преимуществами являются высокая степень извлечения цинка (90–99 %) и получение оксидного продукта с содержанием Zn 55–64 % [1, 2, 96, 110 – 113]. Однако процесс характеризуется значительными капитальными затратами и высокой энергоёмкостью [1, 2].

Более современными разработками представляются процесс Primus (многоподовая печь в сочетании с электродуговой плавкой), который обеспечивает извлечение цинка до 96 % и позволяет дополнительно получать чугуны [109, 114], или плазменные технологии (1800–2000 °C), дающие практически полное извлечение летучих металлов с содержанием Zn в возгонах выше 70 %, но требующие сложного дорогостоящего оборудования и значительных энергозатрат [115, 116].

Заслуживает внимания направление вакуумной переработки (VHR), проводимой при относительно умеренных температурах (500–900 °C) и давлении 133 Па [108]. Данный подход позволяет достичь извлечения цинка до 100 % без применения сверхвысоких температур, что существенно снижает энергетические расходы.

Можно считать, что пирометаллургические методы сохраняют доминирующие позиции в промышленной переработке пылей ЭДП [1, 2]. Однако выбор конкретной технологии в каждом случае определяется совокупностью

факторов: гранулометрическим и химическим составом перерабатываемой пыли, экономическими ограничениями (объём инвестиций и стоимость энергоносителей), а также экологическими требованиями к выбросам и утилизации вторичных продуктов.

1.3.2 Гидрометаллургические процессы переработки пыли электродуговых печей

Гидрометаллургические способы являются экологически более безопасной альтернативой пирометаллургии и основаны на селективном выщелачивании ценных компонентов из пыли с последующим их извлечением из растворов методами цементации, экстракции или электролиза [1, 12, 117 – 124]. К числу основных преимуществ данного подхода относятся относительно низкие температуры процесса (как правило, не выше 100 °С), возможность рентабельной переработки сырья с невысоким содержанием цинка и свинца, а также существенное снижение вредных выбросов в атмосферу [1, 12, 118 – 124].

Ключевая проблема гидрометаллургической переработки пыли ЭДП остается аналогичной с пирометаллургией и связана с наличием труднорастворимой ферритной фазы (ZnFe_2O_4) [2]. Ферриты цинка малоактивны в стандартных реагентах – слабых кислотах и щелочах [48, 50, 89, 100, 101]. Для их разрушения применяют либо жесткие условия выщелачивания (концентрированные кислоты при нагревании), либо предварительную щелочную или восстановительную обработку [48, 50, 89, 100, 101, 119]. По типу используемого реагента гидрометаллургические процессы традиционно делятся на три группы: кислотные, аммиачные и щелочные. Каждая из них имеет свою область применения, обусловленная составом пыли и требованиями к чистоте целевых продуктов [1].

Кислотное выщелачивание является наиболее распространенным методом гидрометаллургической переработки пыли [1]. В качестве реагентов используют серную, соляную или азотную кислоты, однако предпочтение отдается серной кислоте ввиду ее доступности, низкой стоимости, термической стабильности и

возможности регенерации из отработанных растворов [1]. Сернокислотное выщелачивание обеспечивает перевод в раствор до 85–90 % цинка, однако сопутствующее растворение железа требует дорогостоящей многостадийной очистки, во избежание которой применяют двухстадийные схемы с мягким выщелачиванием оксидного цинка на первой стадии и жестким кислотным вскрытием ферритов на второй [125 – 129].

Щелочное выщелачивание (растворами NaOH или KOH) также обладает высокой селективностью, оставляя железо в осадке, извлекая цинк и свинец в раствор [130 – 134]. К его преимуществам относятся коррозионная стойкость оборудования и относительная простота регенерации щелочи для возврата в цикл [130 – 134]. Основной недостаток – низкая скорость растворения ферритной фазы, требующая либо тонкого измельчения исходной пыли, либо введения активирующих добавок [130 – 134]. Аммиачное выщелачивание отличается высокой селективностью по отношению к цинку, при этом железо, свинец и большинство других примесей остаются в твердом остатке, а цинк переходит в раствор в форме устойчивых аммиачных комплексов $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ [135 – 139]. Базовое извлечение цинка составляет 70–85 %, а при введении восстановителей (например, сульфита аммония) этот показатель возрастает до 90–95 % [135 – 139]. Главным ограничением метода является высокая летучесть аммиака, что обуславливает необходимость работы в герметичном оборудовании и усложняет систему газоочистки [135 – 139].

Таким образом, гидрометаллургические методы обеспечивают экономически эффективную переработку пылей с содержанием цинка менее 15 % при значительно меньших энергозатратах и экологической нагрузке по сравнению с пирометаллургией, однако их применение сдерживается необходимостью разрушения ферритной фазы $ZnFe_2O_4$ и глубокой очистки растворов от железа [1, 2, 48, 50, 89, 100, 101, 119]. Выбор конкретной схемы выщелачивания – кислотной, аммиачной или щелочной – определяется составом перерабатываемой пыли и требуемой чистотой конечных продуктов, а для извлечения металлов из растворов применяют электролиз (получение товарного цинка высокой чистоты)

или цементацию цинковой пылью, при этом аммиачные и щелочные растворы часто предварительно проходят экстракционную очистку [1, 2].

1.3.3 Дехлорирование целевых продуктов переработки пылевых выбросов газоочистки

Наличие хлора (хлоридов) в металлургической пыли электродуговой плавки является серьезной технологической проблемой, существенно ограничивающей возможность прямого возврата отходов в металлургический передел или использования получаемых продуктов [13, 90, 140]. Основными источниками хлора служат остатки хлорированных пластиков (в частности, ПВХ) в стальном ломе, а также хлорированные масла и технологические добавки, применяемые в процессе плавки [13, 90, 140].

Важной особенностью пыли ЭДП, отличающей ее от отходов цветной металлургии, является преобладание не хлоридов цинка и свинца, а хлоридов натрия и калия (NaCl , KCl) [90, 99, 141], которые образуются при сгорании резины, масел и пластиковых примесей в шихте, после чего конденсируются на поверхности частиц пыли, становясь основной формой хлора в данном типе отходов [90, 99, 141]. Высокое содержание хлора оказывает негативное влияние на все последующие стадии переработки [13, 90]. При пирометаллургическом переделе хлориды вызывают усиленную коррозию оборудования, способствуют образованию токсичных диоксинов и фуранов, а также снижают чистоту товарного вельц-оксида [13, 142 – 144]. В гидрометаллургических процессах хлорсодержащие соединения увеличивают расход реагентов и создают проблемы с утилизацией отработанных растворов [13, 140, 145]. Исходя из этих факторов, можно заключить, что дехлорирование является обязательной подготовительной стадией, предшествующей пиро- и гидрометаллургической переработке.

По принципу воздействия методы дехлорирования можно разделить на термические и гидрометаллургические (водная промывка) [90]. Термическое дехлорирование основано на высокой летучести хлоридов натрия и калия при

относительно низких температурах [140, 145 – 148]. При нагреве пыли до 400–600 °C NaCl и KCl переходят в газовую фазу и могут быть уловлены в отдельной газоочистной системе, тогда как оксиды цинка и железа остаются в твердом остатке [140, 145 – 147]. Эффективность удаления хлора достигает 80–90 % [140, 145 – 147]. Основным недостатком метода является возможное частичное испарение легколетучих хлоридов тяжелых металлов (свинца, кадмия) вместе с хлоридами щелочных металлов, что требует организации селективной конденсации и дополнительного разделения фракций [140, 145 – 147].

Гидрометаллургическое дехлорирование (водная промывка) использует высокую растворимость NaCl и KCl в воде [13, 92, 149 – 151]. Процесс обычно проводят при комнатной температуре с соотношением твердой фазы к жидкости 1:5–1:10, степень удаления хлора достигает 85–95 % [13, 92, 149 – 151]. Существенным преимуществом данного подхода является избирательность. Ценные компоненты (оксиды Zn, Pb, Fe) практически не переходят в раствор, и потери извлекаемых металлов минимальны [13, 92, 149 – 151]. Обратной стороной метода выступает образование значительного объема жидких соленых отходов, которые требуют последующей очистки или упаривания, что увеличивает эксплуатационные затраты.

Можно заключить, что дехлорирование является неотъемлемой стадией подготовки металлургической пыли ЭДП, причем специфика данного типа отходов заключается в необходимости удаления преимущественно хлоридов натрия и калия [90]. Наиболее простым, экономичным и широко применяемым методом выступает водная промывка, обеспечивающая приемлемую эффективность при минимальных потерях ценных компонентов [90].

1.3.4 Очистка сточных вод после промывки пылевывбросов газоочистки

При гидрометаллургическом дехлорировании металлургической пыли (водной промывке) неизбежно образуются сточные воды, содержащие комплекс загрязнителей: высокие концентрации хлоридов натрия и калия, взвешенные

частицы тонкодисперсной пыли, растворимые соли тяжелых металлов (цинка, свинца, кадмия), а также органические соединения [10, 90, 145, 152, 153]. Прямой сброс таких вод в канализацию или открытые водоемы запрещен действующими экологическими нормами, в связи с чем очистка сточных вод становится обязательной и неотъемлемой стадией всей технологической схемы переработки пыли [10, 90, 145, 152 – 154].

Основными задачами очистки вод после промывки пыли являются: удаление взвешенных веществ, осаждение тяжелых металлов и снижение минерализации (солесодержания) до уровней, допускающих либо сброс в окружающую среду, либо повторное использование воды в замкнутом технологическом цикле [140, 145, 155 – 157]. Решение этих задач реализуется последовательно, от грубых механических методов к тонким физико-химическим и мембранным технологиям.

Осаждение тяжелых металлов корректировкой pH. Сточные воды после промывки пыли имеют сильнощелочную реакцию (pH 12–13), поэтому осаждение гидроксидов металлов проводят нейтрализацией до pH 8–10 кислотными реагентами (минеральные кислоты, гидрокарбонат натрия и катионообменные смолы) [10, 90, 158 – 161]. В этих условиях цинк, свинец, кадмий и другие металлы переходят в нерастворимые гидроксидные соединения и выпадают в осадок [10, 90, 158 – 160, 162]. Для интенсификации процесса и укрупнения частиц осадка вводят коагулянты (сульфат алюминия, хлорное железо) и флокулянты (полиакриламид) [10, 90, 161, 163]. Образующийся гидроксидный осадок после обезвоживания может быть направлен на дальнейшую утилизацию (например, возвращен в металлургический передел для извлечения ценных компонентов).

Снижение солесодержания (обессоливание). Это наиболее сложная и дорогостоящая задача, поскольку хлориды натрия и калия не удаляются методами осаждения и требуют применения специальных технологий. Среди них наиболее распространены:

– выпаривание – упаривание воды в многокорпусных испарительных установках с получением дистиллята (пригодного для повторного использования) и твердых солей, направляемых на захоронение или промышленную переработку [10, 161, 164]. Метод эффективен, но энергозатратен;

– обратный осмос – пропускание воды через полупроницаемые мембраны, задерживающие ионы солей. Степень обессоливания достигает 95–98 %, однако метод требует предварительной глубокой очистки воды от взвешенных и коллоидных частиц во избежание забивания мембран [10, 161, 165];

– электродиализ – удаление ионов под действием электрического поля через ионообменные мембраны. Особенно эффективен для концентрированных солевых растворов, но требует более сложного аппаратного оформления [10, 161, 166].

На практике наиболее целесообразными признаны комбинированные схемы: сначала осаждение металлов и грубая очистка от взвесей, затем обратный осмос для получения воды, пригодной для повторного использования в цикле промывки пыли, а образующийся солевой концентрат направляется на выпаривание с получением сухих солей [10, 90, 161].

Таким образом, очистка сточных вод после промывки пыли представляет собой многостадийный процесс, последовательно включающий удаление взвешенных частиц, осаждение тяжелых металлов и глубокое обессоливание [10, 90]. Наиболее перспективным подходом является организация замкнутого водооборота с применением мембранных технологий (обратный осмос в сочетании с выпариванием концентрата) или выпаривания, что позволяет возвращать очищенную воду в технологический цикл и минимизировать сброс жидких отходов, одновременно снижая нагрузку на окружающую среду и сокращая затраты на свежую воду [10, 90].

1.4 Экологический эффект переработки металлургической пыли электродуговых печей

Переработка металлургической пыли электродуговых печей (ЭДП) и внедрение соответствующих технологических решений предусматривает извлечение ценных компонентов и снижение негативного воздействия на окружающую среду [1 – 5, 90]. Металлургическая пыль относится к отходам III–IV классов опасности, ее традиционное захоронение на полигонах влечет за собой комплекс экологических рисков, влекущих выщелачивание тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd, Cr) и хлоридов в грунтовые воды, засоление и деградацию почв, а также загрязнение атмосферы вследствие пыления и ветрового разноса частиц [1 – 5, 90]. Анализ литературных данных позволяет выделить несколько основных направлений достижения экологического эффекта при переработке металлургической пыли ЭДП, включающие:

Снижение объема отходов, направляемых на захоронение. Традиционная практика складирования необработанной пыли на полигонах приводит к отчуждению значительных земельных площадей и накоплению токсичных материалов, представляющих долговременную угрозу для окружающей среды [2, 14, 41]. Внедрение технологий переработки обеспечивает сокращение массы отходов, подлежащих захоронению, а также извлечение цинка, свинца и других ценных компонентов, и удаления хлоридов натрия и калия [2, 13, 90]. При этом обезвреженный минеральный остаток может быть либо использован в строительной индустрии (например, в качестве добавки к цементным смесям или заполнителя), либо возвращен в металлургический передел в качестве железосодержащей шихты [3, 4, 38, 81].

Предотвращение загрязнения водных объектов. Дехлорирование пыли методом водной промывки позволяет удалить до 99 % хлоридов и до 90 % растворимых форм тяжелых металлов [13, 90, 92]. Критически важным является организация замкнутого водооборота с многостадийной очисткой сточных вод (отстаивание, осаждение тяжелых металлов, мембранное обессоливание), что

полностью исключает сброс токсичных веществ в поверхностные и подземные водные источники [10, 155, 157]. Кроме того, возврат очищенной воды в технологический цикл промывки сокращает общее водопотребление предприятия, снижая нагрузку на системы водоснабжения и водоотведения [10, 92, 157].

Снижение выбросов в атмосферу. При пирометаллургической переработке необогащенной пыли, содержащей хлорорганические соединения, существует высокий риск образования токсичных диоксинов и фуранов, особенно при недостаточно высокой температуре дожигания отходящих газов [90, 142]. Предварительное дехлорирование пыли существенно снижает содержание хлора в сырье, поступающем на высокотемпературную обработку, что уменьшает вероятность синтеза стойких органических загрязнителей [1, 90, 142]. Дополнительный эффект достигается за счет улавливания возгонов хлоридов в отдельной газоочистной системе, предотвращающего их эмиссию в атмосферу с отходящими газами [90, 142, 167].

Ресурсосбережение и возврат ценных компонентов в производственный цикл. Извлеченные в процессе переработки цинк, железо и свинец могут быть возвращены в металлургическое и химическое производство, снижая потребность в добыче и обогащении первичного минерального сырья, что в свою очередь уменьшает масштабы сопутствующего нарушения земель и энергозатрат на горнорудные работы [1, 3, 7]. Очищенные хлориды натрия и калия, образующиеся при упаривании сточных вод, потенциально применимы в качестве технической соли для противогололедной обработки дорог, в химической промышленности или в качестве сырья для производства удобрений, что дополнительно сокращает объем отходов, подлежащих захоронению [91, 149, 150, 168 – 170].

Утилизация дымовых газов для очистки щелочных сточных вод. Отдельного внимания заслуживает подход, предполагающий использование кислых дымовых газов для нейтрализации сильнощелочных сточных вод металлургического производства (рН 12–13), образующихся после водной промывки пыли [171]. Как правило, для утилизации кислых дымовых газов рассматриваются специфические технологии сорбции или каталитической

нейтрализации с получением товарных продуктов, однако значительно реже предлагается использовать их для нейтрализации и очистки щелочных промышленных сточных вод [155, 173 – 176]. Данный метод позволяет одновременно решить две экологические задачи: снизить кислотность отходящих газов (уменьшая выбросы SO_2 , CO_2 и других кислых компонентов) и скорректировать pH сточных вод до оптимального для осаждения тяжелых металлов диапазона 8–10 без дополнительного расхода товарных кислотных реагентов [155, 173 – 176]. Нейтрализация щелочных стоков кислыми газами способствует сокращению потребления химических реагентов, снижению эксплуатационных затрат и уменьшению объема жидких отходов, что повышает общую экологическую эффективность технологической схемы.

Таким образом, экологический эффект переработки пыли ЭДП достигается по направлениям: сокращение захоронения отходов, предотвращение загрязнения вод, снижение выбросов загрязнителей в атмосферу и ресурсосбережение. Дополнительную эффективность обеспечивает утилизация кислых дымовых газов для нейтрализации щелочных сточных вод, снижающая затраты на реагенты и нагрузку на водные и воздушные бассейны. Комплексное применение рассмотренных подходов гарантирует экономическую эффективность и существенное снижение техногенной нагрузки.

1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследований

Системный и критический анализ литературных данных по составу, свойствам и существующим подходам к переработке металлургической пыли электродуговых печей (ЭДП) позволяет определить целесообразность проведения дальнейших исследований.

Значительный ресурсный и экологический потенциал переработки пыли ЭДП требует рассмотрения специфики конкретного производства. Проведенный анализ данных [177 – 186] показывает, что пыль ЭДП является достаточно ценным техногенным сырьем (до 12–30 % Zn, 24–46 % Fe), но ее состав сильно

варьирует в зависимости от шихты и применяемой технологии. Для оценки возможности глубокой переработки отходов Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ), перерабатывающего металлолом, отсутствуют представительные данные по их фазово-химическому составу, требуется установление вещественных форм компонентов для обоснования выбора возможных схем переработки.

Важным аспектом разработки эффективной и экологически безопасной переработки металлургической пыли является удаление хлоридов. Для оптимизации условий утилизации этих отходов в процессах с извлечением полезных компонентов требуется оперативный контроль содержания полезных компонентов, а также хлоридов в пылевыбросах газоочистки. Существующие методики ААС, ИСП-АЭС анализа металлургических пылевых отходов трудоемки и в должной мере не обеспечивают оперативность проведения контроля. Кислотное вскрытие и щелочное сплавление, обеспечивая полноту перевода пробы в раствор, но требуют значительных временных затрат (до 9 часов) и создают высокую солевую матрицу анализируемых растворов. В то же время рентгенофлуоресцентный анализ является экспрессным методом, однако для гетерогенных пылевых систем отсутствуют валидированные методики, учитывающие матричные эффекты (гранулометрия, микронеоднородность, фазовые эффекты). Поэтому существует объективная необходимость в разработке экспрессных методик рентгенофлуоресцентного определения ключевых элементов (Zn, Fe, Pb, Cl) применительно к конкретному объекту.

Присутствие хлоридов в пылевых отходах является важным технологическим ограничением их переработки, а водная промывка – наиболее рациональным методом их удаления. Обобщение данных показало, что высокое содержание хлоридов натрия и калия препятствует как пирометаллургическому переделу (коррозия, диоксины), так и гидрометаллургическому выщелачиванию. Водная промывка является наиболее простым и селективным методом дехлорирования, однако отсутствуют систематические данные по влиянию температуры, гидромодуля и времени на эффективность отделения хлоридов от

труднорастворимых оксидных соединений Zn и Fe для данного типа пыли, что требует изучения кинетики и полноты процесса водной обработки.

Для обоснования возможных экологически обоснованных схем более глубокой переработки пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства представляется также необходимым разработку экспрессных методик рентгенофлуоресцентного анализа с учетом вещественных форм компонентов.

Цель настоящей работы – разработка методических основ возможных схем утилизации отходов электрометаллургического производства с учетом их элементного состава и вещественных форм нахождения компонентов, установленных с использованием оригинальных экспрессных методик определения.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

- проведение фазового анализа образцов пылевых выбросов газоочистки с целью установления компонентного состава на разных стадиях их переработки;
- разработка методик анализа образцов пылевых выбросов газоочистки и установление их элементного состава с учетом вещественных форм нахождения компонентов в отходах, образующихся в электрометаллургическом производстве, в котором исходным сырьем является металлолом;
- анализ возможных схем утилизации пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства с высокими содержаниями хлоридов, ограничивающими возможности их дальнейшей переработки;
- изучение распределения нерастворимых и водорастворимых форм компонентов пылевых выбросов газоочистки в условиях водного выщелачивания с целью обоснования оптимальной схемы их утилизации;
- оценка возможности применения предложенной схемы утилизации пылевых выбросов газоочистки, образующихся в электрометаллургическом производстве, в котором исходным сырьем для переработки является металлолом.

2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для проведения экспериментальных исследований по разработке методик определения аналитов, изучению элементного и компонентного состава пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства, а также возможных схем их утилизации были использованы современные научные приборы и большой перечень вспомогательного оборудования, стандартных образцов.

2.1 Оборудование и материалы

При проведении исследований использовали реактивы высокой степени чистоты и аналитические приборы, обеспечивающие необходимое разрешение и чувствительность детектирования. Для проведения экспериментальных исследований использовали следующее **научное оборудование**:

- спектрометр энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный EDX-8000 («Shimadzu», Япония). Обработку данных проводили с использованием программного обеспечения спектрометра setup_pcedx.exe, версия 2.00;

- дифрактометр XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Идентификацию фаз проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0 и базы данных ICDD PDF-2;

- спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «iCAP-6500» («Термо», США);

- спектрофотометр атомно-абсорбционный AA-6800 («Shimadzu», Япония);

- анализатор жидкости «Эксперт 001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующее **вспомогательное оборудование**:

- аналитические весы WA 35 (Merr-Wag, Польша);

- лабораторный полуавтоматический пресс PARATUSpress P140 (ООО «Паратус», Россия);

– шкаф сушильный электрический «Ezermester ISZ MZS 6619» («Ezermester», Чехия);

– ступка агатовая с пестиком;

– сито лабораторное 1,0мм, 0,315мм, 0,112мм, 0,063мм, 0,045мм (ООО «Вибротехник», Россия);

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующие **реактивы и расходные материалы**:

– спирт этиловый ректификационный технический ГОСТ 1830;

– борная кислота марки А, ТУ 1-92-162-90;

– органический связующий материал Wax C₃₈H₇₆N₂O₂ (BGVLab, Германия);

– вата гигроскопическая, ГОСТ 5556-2022;

– бумага фильтровальная, ТУ 6-09-1678-95;

– палочки стеклянные, ГОСТ 27460-87;

– предметное стекло по ГОСТ 9284-75;

– колбы конические с притертой пробкой 50 см³, 100 см³, 250 по ГОСТ 25336;

– пипетки по ГОСТ 29227-91;

– шпатель по ГОСТ 9147-80;

– бюретка по ГОСТ 20292-74 (29251-91) V = 5 см³, V = 25 см³;

– баня водяная LOIP LB-160 (АО «ЛЮиП», Россия);

– стандартные образцы растворов Pb, Fe, Zn, Na, K (InorganicVentures, США);

– деионизированная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см, полученная на установке для субдистилляции DuoPUR (Milestone, Италия);

– стандарт-титр Трилон Б 0,1 н ТУ 2642-002-96994494-2008-07-22;

– кислота соляная «х.ч.» (ГОСТ 3118-77, ООО «Сигма Тек», Россия);

– кислота серная «х.ч.» (ГОСТ 4204-77, ООО «Сигма Тек», Россия);

– кислота плавиковая «ос.ч.» (ТУ 6-09-3401-75, ООО «АО Реахим», Россия);

– кислота азотная «ос.ч.» (ГОСТ 11125-84, ООО «Компонент-Реактив», Россия);

- оксид цинка «х.ч.» (ГОСТ 10262-73, ООО «Ализарин», Россия);
- оксид железа (III) «ч.д.а.» (ТУ 6-09-5346-87, ЗАО «Вектон», Россия);
- хлорид натрия «х.ч.» (ГОСТ 4233-77, ООО «НеваРеактив», Россия);
- хлорид калия «х.ч.» (ГОСТ 4568-83, ООО «АО Реахим», Россия);
- сульфат калия «ч.д.а.» (ГОСТ 4145-74, ООО «АО Реахим», Россия);
- оксид кремния «ос.ч.» (ТУ 6-09-4947-84, ООО ОРТ «Химреактивы», Россия);
- оксид свинца (IV) «ч.д.а.» (ТУ 6-09-5413-89, АО «ЛенРеактив», Россия);
- оксид марганца (III) «ч.д.а.» (ТУ 6-09-2165-77, ООО «АО Реахим», Россия);
- оксид кальция «ч.д.а.» (ГОСТ 8677-76, ООО ОРТ «Химреактивы», Россия);
- оксид магния «ч.д.а.» (ГОСТ 4526-75, ООО «АО Реахим», Россия);
- нитрат свинца «х.ч.» (ГОСТ 4236-77, ООО ОРТ «Химреактивы», Россия);
- гексан, «х.ч.» (ТУ 6-09-3375-78, ООО ОРТ «Химреактивы», Россия).

2.2 Объекты исследований

Экспериментальные исследования проводили с образовавшимися в 2022-2025 гг. при выплавке сталей марок Ст3 и Ст5 образцами пылевыбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ (рисунок 1). Температура газов в точке отбора пылевыбросов газоочистки составляла 1200 °С, на фильтре – 70 °С. Насыпная плотность исследуемых образцов составляла 0,5–0,6 г/см³.

Для контроля состава образцов пылевыбросов газоочистки готовили модельные смеси основных компонентов, близких по своему фазовому и элементному составу.



Рисунок 1 – Фотография пылевыхбросов газоочистки
электросталеплавильного цеха АЭМЗ

2.3 Элементный анализ пылевыхбросов газоочистки

2.3.1 Подготовка образцов к ЭДРФА анализу

Определение элементного состава образцов пылевыхбросов газоочистки методом ЭДРФА проводили на таблетированных излучателях. Для изготовления таблеток исследуемые образцы и предварительно высушенные при 105 °С модельные смеси массой 1 г (взвешивание с погрешностью 0,001 г) смешивали в агатовой ступке в течение 20 мин с 0,5 г связующего вещества (H_3BO_3 или Wax). Выбор количества связующего обусловлен необходимостью получения «толстой» и прочной таблетки диаметром 19 мм общей массой 1,5 г при усилии прессования 15 т на лабораторном полуавтоматическом прессе PARATUSpress P140 (ООО «Паратус», Россия).

Как показали экспериментальные исследования, фазовый состав испытуемых образцов существенно влияет на подготовку таблетированных излучателей для ЭДРФА [177 – 179, 182 – 184]. Образцы сравнения из искусственных смесей и промытые водой пылевыхбросы газоочистки не

поддавались прессованию без связующего вещества (рисунок 2). Для устранения данной проблемы изучили возможность таблетирования с использованием борной кислоты и органического связующего Wax. Приготовленные таблетки пылевывбросов газоочистки с борной кислотой оказались нестабильными при хранении – разрушались, становились шероховатыми и трескались (рисунок 3, а и б). Полученные с органическим связующим Wax таблетки обладали высокой стабильностью, не разрушались при получении и в условиях хранения в течение нескольких месяцев (рисунок 3, в и г). Поэтому все дальнейшие исследования по ЭДРФА определению элементов проводили с использованием органического связующего Wax.

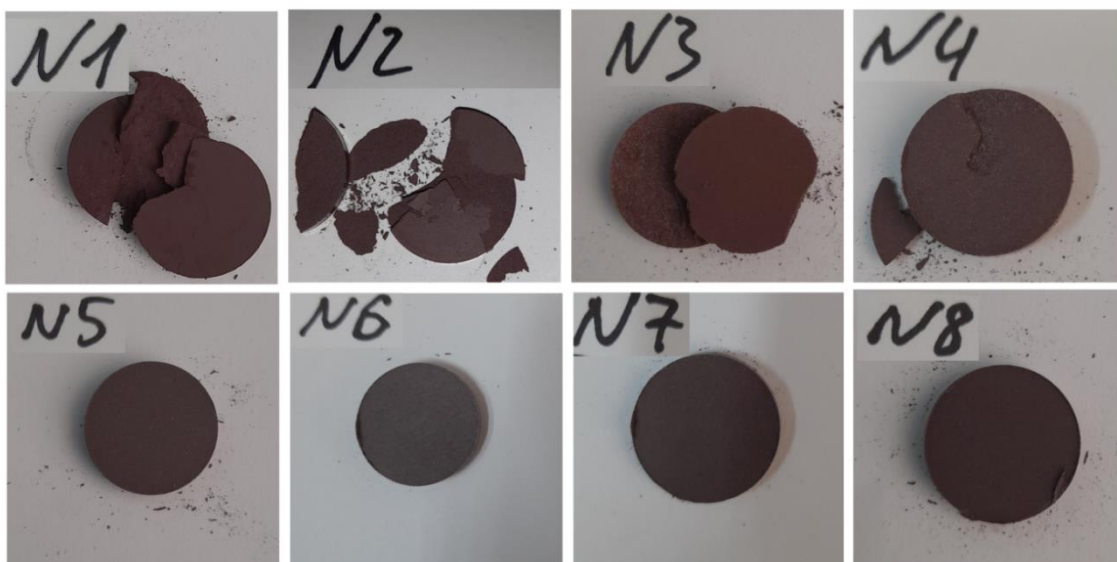


Рисунок 2 – Фотографии таблеток модельных образцов №№ 1-8, спрессованных без использования связующих веществ

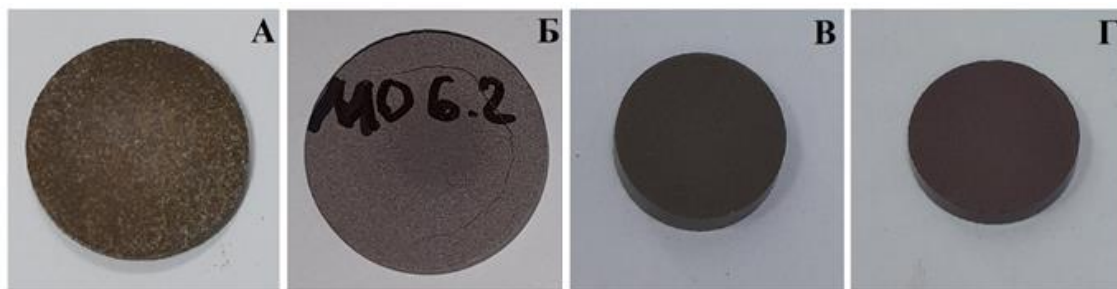


Рисунок 3 – Фотографии таблеток из смеси борной кислоты, пылевывбросов газоочистки (А) и модельной смеси (Б); из смеси органического связующего Wax, пылевывбросов газоочистки (В) и модельной смеси (Г)

Для контроля состава исходных образцов пылевывбросов газоочистки и образцов, прошедших предварительную обработку в виде промывки водой, готовили модельные смеси основных компонентов, близких к ним по своему фазовому и элементному составу (таблицы 3, 4). Матричный состав модельных смесей, сформированный по данным центральной заводской лаборатории АЭМЗ, позволял учитывать содержания элементов в реальных пылевывбросах газоочистки.

При приготовлении модельных смесей оксиды Zn, Fe и Ca предварительно прокаливали в течение 3 ч при 900 °С для удаления химически связанной воды. Остальные реактивы сушили до постоянной массы при 105 °С для удаления сорбционной влаги. Общая масса каждой приготовленной смеси составляла 10 г. Компоненты смешивали в агатовой ступке с добавлением 30 см³ гексана в течение 30 мин, после испарения растворителя измельчали ещё 20 мин, затем сушили до постоянной массы при 105 °С.

При выборе составов модельных смесей для градуировки учитывали требование о наличии не менее пяти опорных точек [61, 74]. В своих исследованиях использовали восемь опорных образцов. Модельные смеси №№ 1–8 применяли для построения градуировочных графиков при анализе исходных пылевывбросов газоочистки. Для анализа промытых водой образцов использовали набор №№ 18–25, в состав которых не входили хлориды натрия, калия и сульфат калия.

Для оценки показателей качества разрабатываемых методик ЭДРФА в соответствии с рекомендациями [187] использовали дополнительные модельные образцы №№ 9–17 для исходных проб, №№ 26–34 – для промытых водой проб. Для валидации использовали по девять образцов с варьируемыми содержаниями хлора, свинца, цинка и железа. Построенные градуировочные зависимости и приготовленные таблетированные модельные образцы сохраняли стабильность в течение нескольких месяцев.

Таблица 3 – Компонентный состав модельных смесей

Смесь	Содержание компонента в модельной смеси, %									
	ZnO	Fe ₂ O ₃	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄	SiO ₂	PbO ₂	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO
№1	20,80	62,11	3,74	3,01	3,00	2,00	0,91	0,90	3,00	0,53
№2	14,82	66,86	6,08	1,54	3,92	1,13	1,19	0,94	3,00	0,52
№3	20,00	55,87	8,00	2,01	4,02	2,70	1,34	1,30	4,05	0,71
№4	24,97	44,95	9,98	2,52	4,98	3,30	1,76	1,70	5,03	0,81
№5	29,95	33,95	12,01	2,99	5,99	4,01	2,07	2,02	6,00	1,01
№6	34,95	22,96	14,00	3,57	7,02	4,70	2,30	2,30	7,00	1,20
№7	36,94	19,79	19,84	2,00	4,35	3,00	3,04	1,70	7,35	1,99
№8	39,85	16,83	25,53	—	1,00	1,01	3,72	1,03	7,69	3,34
№9	17,30	59,30	5,40	3,01	6,80	2,28	1,20	1,01	3,01	0,69
№10	16,17	59,34	5,39	3,02	6,79	2,27	2,31	1,00	3,02	0,69
№11	37,78	37,78	5,39	3,00	6,79	2,27	2,30	1,00	3,02	0,67
№12	23,87	46,48	9,20	3,00	6,80	2,27	3,50	1,00	3,01	0,87
№13	36,70	29,30	12,95	3,50	6,65	1,90	2,08	1,57	4,79	0,56
№14	27,39	35,60	16,94	3,00	6,56	2,27	3,42	1,00	3,01	0,81
№15	27,39	36,43	16,93	3,00	6,79	2,27	2,36	1,01	3,01	0,81
№16	36,79	27,06	16,87	3,00	6,79	2,26	2,40	1,01	3,01	0,81
№17	38,57	24,35	19,08	3,00	6,79	2,25	1,17	1,00	3,01	0,78
№18	23,04	69,22	—	—	—	2,21	1,00	1,01	3,02	0,61
№19	16,00	76,31	—	—	—	1,30	1,32	1,00	3,51	0,60
№20	23,01	65,90	—	—	—	3,22	1,61	1,52	4,03	0,81
№21	30,00	55,63	—	—	—	4,10	2,20	2,11	5,03	1,01
№22	38,02	44,20	—	—	—	5,20	2,72	2,61	6,02	1,31
№23	48,00	30,82	—	—	—	6,42	3,12	3,11	7,03	1,62
№24	51,00	27,40	—	—	—	4,21	4,22	2,41	8,04	2,82
№25	55,03	23,41	—	—	—	1,41	5,22	1,41	9,03	4,62
№26	21,61	70,00	—	—	—	1,53	1,41	1,22	3,53	0,81
№27	19,02	70,04	—	—	—	2,73	2,70	1,21	3,62	0,80
№28	44,54	44,52	—	—	—	2,70	2,70	1,22	3,63	0,81
№29	29,41	57,53	—	—	—	2,80	4,32	1,23	3,71	1,11
№30	47,73	38,21	—	—	—	2,51	2,71	2,02	6,22	0,70
№31	49,11	25,03	—	—	—	6,03	4,73	2,71	8,53	4,02
№32	37,52	49,61	—	—	—	3,10	3,22	1,42	4,10	1,11
№33	50,03	37,03	—	—	—	3,11	3,33	1,41	4,11	1,10
№34	54,41	34,02	—	—	—	3,21	1,71	1,40	4,22	1,10

Таблица 4 – Элементный состав модельных смесей

Смесь	Содержание элемента в модельной смеси, %											
	Zn	Fe	Na	K	Cl	S	Si	Pb	Mn	Ca	Mg	O
№1	16,7	43,4	1,47	2,92	3,70	0,55	0,93	0,79	0,63	2,14	0,32	26,4
№2	11,9	46,8	2,39	2,57	4,40	0,72	0,53	1,03	0,65	2,14	0,31	26,5
№3	16,1	39,1	3,15	2,86	5,80	0,74	1,26	1,16	0,90	2,89	0,43	25,6
№4	20,1	31,4	3,93	3,56	7,30	0,92	1,54	1,52	1,18	3,59	0,49	24,5
№5	24,1	23,8	4,72	4,26	8,70	1,10	1,87	1,79	1,41	4,29	0,61	23,3
№6	28,1	16,1	5,51	5,02	10,2	1,29	2,20	1,99	1,60	5,00	0,72	22,3
№7	29,7	13,8	7,80	3,00	13,0	0,80	1,40	2,63	1,18	5,25	1,20	20,3
№8	32,0	11,8	10,0	0,45	15,5	0,18	0,47	3,22	0,72	5,50	2,01	18,1
№9	13,9	41,5	2,12	4,63	4,71	1,25	1,07	1,04	0,70	2,15	0,42	26,5
№10	13,0	41,5	2,12	4,63	4,70	1,25	1,06	2,00	0,70	2,16	0,42	26,5
№11	30,4	26,4	2,12	4,62	4,70	1,25	1,06	1,99	0,70	2,16	0,40	24,2
№12	19,2	32,5	3,62	4,62	7,00	1,25	1,06	3,03	0,70	2,15	0,52	24,3
№13	29,5	20,5	5,09	4,82	9,52	1,22	0,89	1,80	1,09	3,42	0,34	21,8
№14	22,0	24,9	6,67	4,52	11,7	1,21	1,06	2,96	0,70	2,15	0,49	21,7
№15	22,0	25,5	6,67	4,62	11,7	1,25	1,06	2,04	0,70	2,15	0,49	21,8
№16	29,6	18,9	6,64	4,62	11,7	1,25	1,06	2,08	0,70	2,15	0,49	20,9
№17	31,0	17,0	7,51	4,62	13,0	1,25	1,05	1,01	0,70	2,15	0,47	20,2
№18	18,5	48,4	—	—	—	—	1,03	0,87	0,70	2,14	0,36	28,0
№19	12,9	53,4	—	—	—	—	0,61	1,13	0,70	2,5	0,36	28,4
№20	18,5	46,1	—	—	—	—	1,49	1,39	1,04	2,86	0,48	28,1
№21	24,1	38,9	—	—	—	—	1,91	1,91	1,46	3,57	0,60	27,6
№22	30,5	30,9	—	—	—	—	2,43	2,34	1,81	4,29	0,78	27,0
№23	38,6	21,5	—	—	—	—	2,99	2,69	2,16	5,00	0,96	26,1
№24	41	19,2	—	—	—	—	1,96	3,63	1,67	5,71	1,69	25,1
№25	44,2	16,4	—	—	—	—	0,65	4,50	0,97	6,43	2,77	24,1
№26	17,4	49,0	—	—	—	—	0,70	1,21	0,83	2,50	0,48	27,9
№27	15,3	49,0	—	—	—	—	1,26	2,34	0,84	2,57	0,48	28,2
№28	35,8	31,1	—	—	—	—	1,26	2,34	0,84	2,57	0,48	25,6
№29	23,6	40,2	—	—	—	—	1,31	3,73	0,84	2,64	0,66	27,0
№30	38,3	26,7	—	—	—	—	1,17	2,34	1,39	4,43	0,42	25,3
№31	39,4	17,5	—	—	—	—	2,80	4,07	1,88	6,07	2,41	25,9
№32	30,1	34,7	—	—	—	—	1,45	2,77	0,97	2,93	0,66	26,4
№33	40,2	25,9	—	—	—	—	1,45	2,86	0,97	2,93	0,66	25,0
№34	43,7	23,8	—	—	—	—	1,49	1,47	0,97	3,00	0,66	24,9

Для корректного количественного ЭДРФ-анализа требуется, чтобы **толщина таблетки** превышала толщину излучающего слоя («бесконечно толстый» образец) и дальнейшее увеличение толщины не приводило к росту

интенсивности регистрируемого флуоресцентного излучения. Минимальную толщину d рассчитывали по уравнению:

$$d = \frac{4.61}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} / \rho \quad (2)$$

где μ_{m1} , μ_{mi} – массовые коэффициенты поглощения соответственно первичного и вторичного излучения в излучателях; φ , ψ – углы падения и регистрации флуоресцентного излучения ($\varphi = \psi = 45^\circ$); ρ – плотность анализируемого материала, г/см³.

Массовые коэффициенты поглощения первичного μ_{m1} и вторичного μ_{mi} излучений в излучателях рассчитывали с использованием составов модельных смесей по уравнению:

$$\mu_m = \sum_i C_i (\mu_m)_i, \quad (3)$$

где μ_m – массовый коэффициент поглощения излучения излучателем; $(\mu_m)_i$ – справочное значение массового коэффициента поглощения излучения элементом i [93].

Фактическая толщина полученных таблеток составляла 2,6 мм. Рассчитанные по формуле (2) минимальные толщины «бесконечно толстого» слоя для аналитических линий определяемых элементов в использованных модельных смесях составили: ZnK α : 0,151–0,259 мм; FeK α : 0,185–0,272 мм; ClK α : 0,017–0,019 мм; PbL α : 0,163–0,221 мм. Поскольку фактическая толщина таблеток (2,6 мм) значительно превышает все рассчитанные значения d , можно заключить, что все приготовленные таблетки удовлетворяют условию «бесконечно толстого» слоя для всех определяемых элементов.

2.3.2 Подготовка образцов к АЭС-ИСП анализу

Пробоподготовка включала кислотное разложение навесок исходных пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей в открытой системе [177]. Навеску массой 0,5 г помещали в тefлоновый стакан, смачивали 5 см³ деионизованной воды, затем последовательно добавляли 10 см³ концентрированной HCl, 4 см³ концентрированной HNO₃ и 10 см³ концентрированной HF. Смесью выпаривали досуха при 260 °C на плитке, покрытой асбестовой тканью. Оставшийся осадок растворяли в 1 см³ концентрированной HNO₃ и 1 см³ концентрированной HCl, раствор фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 50 см³ деионизованной воды, переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводили до метки деионизованной водой.

Основными матричными элементами анализируемых проб являются железо (10,0–46,8 мас. %) и цинк (12,1–32,0 мас. %), а также легкоионизируемые элементы натрия (до 14,9 мас. %) и калий (до 5,0 мас.%). Присутствие высоких концентраций железа и легкоионизируемых элементов (Na, K) может существенно влиять на интенсивность сигнала в плазменном источнике, приводя к матричным эффектам. Для их учёта использовали градуировочную зависимость, построенную на растворах, в которые, помимо определяемых аналитов (Zn, Fe), дополнительно вносили Na и K в концентрациях, соответствующих их среднему содержанию в исследуемых образцах. Такой подход позволил минимизировать систематическую погрешность, обусловленную различиями в физико-химических свойствах стандартных и анализируемых растворов.

Определение Pb выполняли с использованием метода добавок. В этом случае градуировку проводили непосредственно в матрице анализируемой пробы: к аликвотам растворённой пробы добавляли возрастающие количества стандартного раствора свинца, экстраполируя полученную зависимость интенсивности от концентрации добавки на нулевое значение добавки для расчёта исходного содержания Pb в пробе. Данный подход позволил минимизировать

влияние матрицы, поскольку все измерения проводятся в идентичной по составу среде, и не требует отдельного приготовления градуировочных растворов, имитирующих сложную матрицу пробы.

2.3.3 Подготовка образцов к анализу другими методами при определении свинца и хлоридов

Для альтернативного контроля **содержания свинца** в образцах пылевых выбросов газоочистки наряду с ЭДРФА и ИСП-АЭС проводили комплексонометрическое титрование по учитывающей влияние бария стандартизированной методике, [188].

Содержание хлоридов в пылевых выбросах газоочистки определяли аргентометрическим титрованием водной вытяжки по ГОСТ 23268.17-78. Для получения водной вытяжки образцы исходных пылевых выбросов газоочистки массой 1,000 г помещали в конические колбы на 250 см³, добавляли 100 см³ деионизованной воды и перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем переносили раствор в мерную колбу на 500 см³ через фильтр «синяя лента». Стенки конической колбы обмывали дополнительными порциями воды и таким же образом переносили в эту же колбу, затем доводили объём раствора до 500 см³. Далее проводили определение хлоридов в растворе аргентометрическим титрованием.

2.3.4 Условия проведения элементного анализа образцов методом АЭС-ИСП

В качестве независимого метода для верификации результатов ЭДРФА и контроля правильности определений был выбран метод ИСП-АЭС. Выбор обусловлен высокой чувствительностью, селективностью и возможностью одновременного определения широкого круга элементов в сложных многокомпонентных объектах. Анализ проводили на спектрометре iCAP 7400

(Thermo Scientific, США). Условиями анализа и работы спектрометра iCAP 7400 были: скорость подачи пробы 0,4 см³/мин; скорости охлаждающего потока аргона 12,0 дм³/мин, пробоподающего потока аргона 0,6 дм³/мин и вспомогательного потока аргона 0,5 дм³/мин; мощность высокочастотного генератора прибора 1200 Вт.

2.3.5 Условия проведения и особенности ЭДРФА-определения основных и примесных элементов в образцах

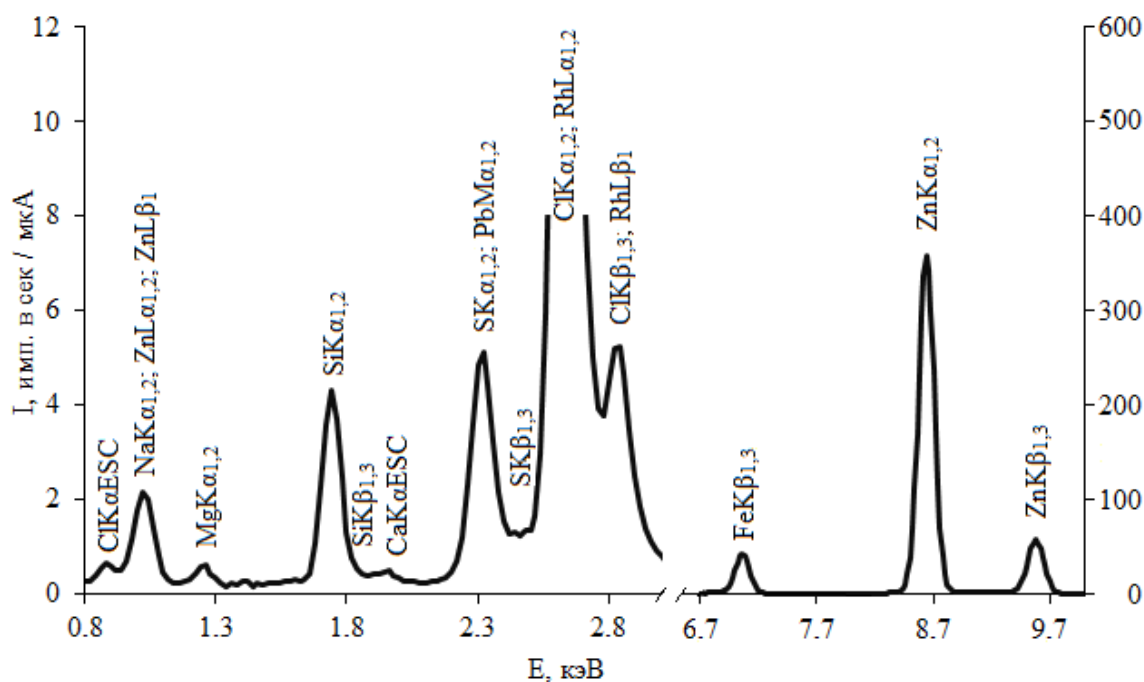
Элементный состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на спектрометре EDX-8000 («Shimadzu», Япония). Возбуждение флуоресцентного излучения проводили рентгеновской трубкой с родиевым анодом при ускоряющих напряжениях 15 (для Cl) и 50 кВ (для Zn, Fe, Pb). Время экспозиции измерений в вакууме составляло 100 с, диаметр облучаемой зоны – 10 мм. Концентрации аналитов определяли по линиям их рентгеновского характеристического излучения по градуировочным зависимостям. Диапазоны интегрирования аналитического сигнала были 8,44-8,84 кэВ (ZnK $\alpha_{1,2}$, 8,63 кэВ), 6,20-6,60 кэВ (FeK $\alpha_{1,2}$, 6,40 кэВ), 10,32-10,82 кэВ (PbL $\alpha_{1,2}$, 10,55 кэВ), 2,42-2,82 кэВ (ClK $\alpha_{1,2}$, 2,62 кэВ), время интегрирования 100 сек. При определении хлора использовании Al фильтр первичного излучения.

Обработку данных проводили с ПО спектрометра setup_pcedx.exe, версия 2.00, в основе которого использован метод наименьших квадратов (МНК) при построении градуировочных графиков. Количественные значения содержания аналитов рассчитывали с использованием общей интенсивности, когда из спектра вычитается фон, а интенсивность определяется по площади пика. Расчёт площади пика выполняли способом подгонки «fitting» с использованием программного обеспечения спектрометра, которое одновременно вычисляет общую и фоновую интенсивности. В способе «fitting» предполагается наличие пика при определённой энергии, затем аппроксимацией функции рассчитываются высота

пика и его ширина на полувысоте, на основании которых вычисляется интенсивность.

Для установления элементного состава пылевых выбросов газоочистки методом ЭДРФА рассматривали возможность применения государственных стандартных образцов ГСО ОСО 33-94 «Пылевые выбросы электросталеплавильные» и цинкового концентрата (А1561х) для проведения исследований, однако аттестованные содержания аналитов и составы матрицы в них существенно отличаются от пылевых выбросов газоочистки. В связи с этим для экспериментальных исследований готовили порошковые модельные смеси реактивов, близких по составу к образцам пылевых выбросов газоочистки.

Для выбора аналитических линий определяемых элементов записывали рентгеновские флуоресцентные спектры модельных образцов (рисунок 4).



Условия съемки: анод рентгеновской трубки Rh; напряжение 50 кВ; сила тока 100 мкА; коллиматор 10 мм; атмосфера – вакуум; время измерения 100 с; аналитический диапазон 0–40 кэВ

Рисунок 4–Рентгеновский флуоресцентный спектр образца состава, масс%: Zn (24,1), Fe (23,8), Cl (8,7), Na (4,7), Mn (1,4), S (1,1), Si (1,9), Ca (4,3), Pb (1,8), K (4,3) и Mg (0,6)

Сложности ЭДРФ-определения лёгких элементов (Na, S, Cl) в образцах связаны с перекрыванием пиков характеристических излучений: $\text{NaK}\alpha_{1,2}$ с $\text{ZnL}\alpha_{1,2}$ и $\text{ZnL}\beta_1$; $\text{SK}\alpha_{1,2}$ с $\text{PbM}\alpha_{1,2}$, $\text{SK}\beta_{1,3}$, $\text{ClK}\alpha_{1,2}$, $\text{RhL}\alpha_{1,2}$; $\text{ClK}\beta_{1,3}$ с $\text{RhL}\beta_1$, что существенно затрудняет количественный анализ способом фундаментальных параметров (СФП), так как данный способ работает по принципу нормализации на 100 % всех обнаруженных элементов. Значительная погрешность СФП также обусловлена содержанием в пробах углерода, идентифицированного в виде графита фазовым анализом и не определяющегося на энергодисперсионном спектрометре. Поэтому определение аналитов проводили по способу градуировочного графика с использованием модельных смесей, близких по фазовому и элементному составу к пылевывосам газоочистки.

При ЭДРФ-определении цинка в качестве аналитической выбрана наиболее интенсивная линия $\text{ZnK}\alpha_{1,2}$, свободная от спектральных наложений [177, 182]. Доминирующим матричным эффектом является избирательное поглощение характеристического излучения цинка ($\text{ZnK}\alpha_{1,2}$), атомами железа, содержание которого в пробах составляет 10,0–46,8 мас.%. Нарушение линейности градуировочной зависимости носит системный характер, поэтому для коррекции применяли реализованный в программном обеспечении спектрометра способ Расбери–Гейнриха, позволяющий снизить погрешность определения аналита. Уравнение матричной коррекции имеет вид:

$$W_i = (b \cdot I_i + c) \left(1 + \sum \alpha_j \cdot W_j + \frac{\sum \beta_k W_k}{1 + W_i} \right) - \sum l_j \cdot W_j, \quad (4)$$

где W – концентрация элемента в образце; i – определяемый элемент; j – элемент матрицы, избирательно поглощающий излучение или с излучением которого происходит перекрывание; k – элемент матрицы, излучение которого избирательно возбуждает другие элементы; b, c – коэффициенты уравнения градуировочной кривой; I_i – интенсивность рентгеновского излучения

корректируемого элемента; α_j , β_k , l_j – коэффициенты коррекции поглощения, возбуждения и наложения, соответственно.

Поскольку при ЭДРФ-определении цинка в пылевых выбросах газоочистки доминирующим является эффект поглощения излучения $ZnK\alpha$ атомами железа, коэффициенты коррекции возбуждения β_k и наложения пиков l_j равны нулю, и уравнение (4) принимает упрощенный вид:

$$W_i = (b \cdot I_i + c)(1 + \alpha_j \cdot W_j) \quad (5)$$

Рассчитанный автоматически коэффициент коррекции поглощения (α_j) составил 0,010769 (градуировочный график для проб исходных пылевых выбросов газоочистки) и 0,007967 (градуировочный график для проб промытых пылевых выбросов газоочистки). Необходимыми условиями матричной коррекции являются построение градуировочного графика и определение концентрации элемента, оказывающего мешающее влияние (в данном случае – железа).

Приведённые на рисунке 5 градуировочные графики после матричной коррекции описываются уравнением $X_i = b \cdot I_i + c$ и являются составной частью уравнения матричной коррекции. Значения среднеквадратического отклонения σ рассеяния точек относительно линии регрессии рассчитаны ПО спектрометра. Парный коэффициент детерминации R^2 рассчитан в соответствии с рекомендациями [37].

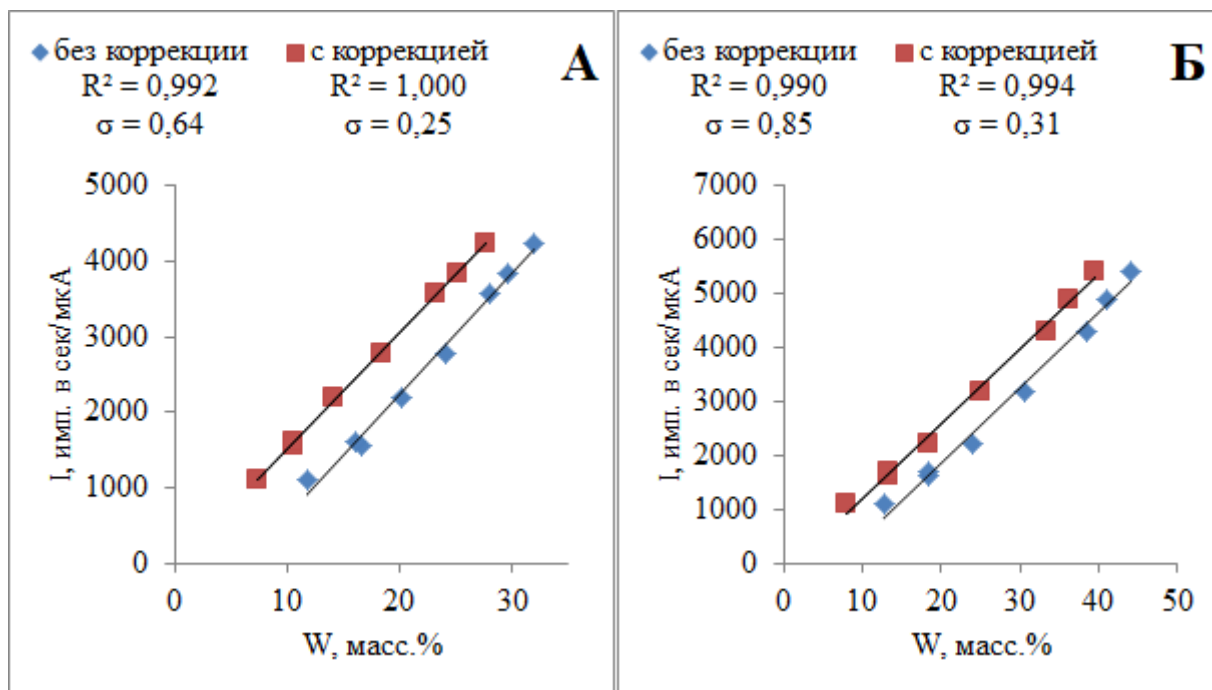


Рисунок 5 – Градуировочные графики ЭДРФ-определения цинка в пылевых выбросах газоочистки (А – для исходных пылевых выбросов газоочистки, Б – для промытых водой пылевых выбросов газоочистки)

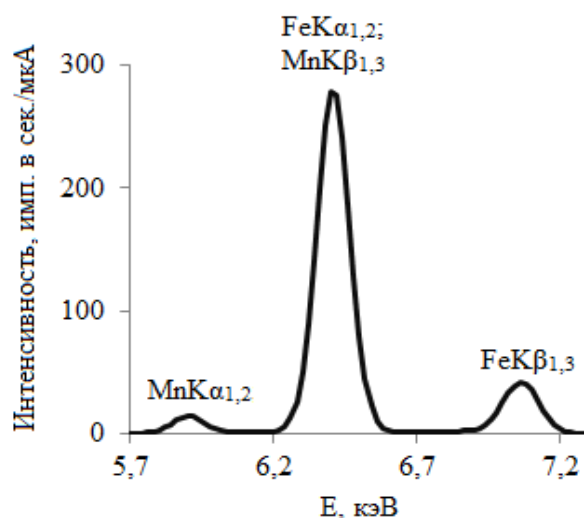
Определение цинка. Результаты определения цинка в модельных смесях (таблица 5) показывают, что применение матричной коррекции позволяет снизить среднее отклонение от опорных значений с $-1,7$ до $-0,5$ % отн. (градуировочный график для проб исходных пылевых выбросов газоочистки) и с $-1,1$ до $-0,3$ % отн. (градуировочный график для проб промытых пылевых выбросов газоочистки).

Для оценки содержания железа в качестве аналитической выбрана наиболее интенсивная линия $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ (6,40 кэВ) (рисунок 6) [178, 182]. Излучение $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ перекрывается с излучением $\text{MnK}\beta_{1,3}$, однако содержание железа в образцах значительно превышает концентрацию марганца, поэтому вклад линии $\text{MnK}\beta_{1,3}$ пренебрежимо мал. Пик $\text{FeK}\beta_{1,3}$ (7,06 кэВ) не использовали для определения из-за меньшей интенсивности по сравнению с $\text{FeK}\alpha_{1,2}$.

Таблица 5 – Результаты ЭДРФ-определения цинка по градуировочному графику в образцах модельных смесей

Образец	$W_{п.о.}^*$, %	Аналит / условия измерений					
		Zn / без коррекции			Zn / с коррекцией		
		$W_{Zn} \pm \sigma_{r,m}^{**}$, %	$W - W_{п.о.}$, %	$\frac{W - W_{п.о.}}{W_{п.о.}}$, %	$W_{Zn} \pm \sigma_{r,m}$, %	$W - W_{п.о.}$, %	$\frac{W - W_{п.о.}}{W_{п.о.}}$, %
№ 9	13,9	14,7±0,2	+0,8	+5,8	13,9±0,3	0,0	0,0
№ 10	13,0	13,9±0,3	+0,9	+6,9	12,7±0,4	-0,3	-2,3
№ 11	30,4	27,4±0,3	-3,0	-9,9	30,4±0,4	0,0	0,0
№ 12	19,2	18,5±0,2	-0,7	-3,6	18,7±0,2	-0,5	-2,6
№ 13	29,5	28,3±0,4	-1,2	-4,1	29,7±0,3	+0,2	+0,7
№ 14	22,0	21,8±0,3	-0,2	-0,9	22,0±0,2	0,0	0,0
№ 15	22,0	21,4±0,2	-0,6	-2,7	21,7±0,2	-0,3	-1,4
№ 16	29,6	28,9±0,2	-0,7	-2,4	30,1±0,3	+0,5	+1,7
№ 17	31,0	29,6±0,4	-1,4	-4,5	30,7±0,3	-0,3	-1,0
Среднее отклонение	—	—	-0,7	-1,7	—	-0,1	-0,5
№ 26	17,4	17,4±0,3	0,0	0,0	17,2±0,3	-0,2	-1,1
№ 27	15,3	16,2±0,3	+0,9	+5,9	15,3±0,2	0,0	0,0
№ 28	35,8	33,3±0,5	-2,5	-7,0	35,4±0,4	-0,4	-1,1
№ 29	23,6	22,3±0,2	-1,3	-5,5	22,8±0,3	-0,8	-3,4
№ 30	38,3	36,4±0,4	-1,9	-5,0	37,9±0,5	-0,4	-1,0
№ 31	39,4	41,1±0,4	+1,7	+4,3	40,9±0,5	+1,5	+3,8
№ 32	30,1	28,0±0,3	-2,1	-7,0	29,4±0,3	-0,7	-2,3
№ 33	40,2	37,7±0,5	-2,5	-6,2	40,2±0,4	0,0	0,0
№ 34	43,7	41,6±0,4	-2,1	-4,8	44,7±0,3	+1,0	+2,3
Среднее отклонение	—	—	-1,1	-2,8	—	0,0	-0,3

«*» – принятое опорное значение; «**» – СКО повторяемости; «—» – расчеты не проводили



Условия съемки: анод трубки Rh; напряжение 50 кВ; ток 100 мкА; коллиматор 10 мм; атмосфера – вакуум; время измерения 100 сек; аналитический диапазон 0–40 кэВ.

Рисунок 6 – Рентгеновский флуоресцентный спектр образца состава, % масс.: Zn (24,1), Fe (23,8), Cl (8,7), Na (4,7), Mn (1,4), S (1,1), Si (1,9), Ca (4,3), Pb (1,8), K (4,3) и Mg (0,6).

Градуировочные графики для определения железа (рисунок 7) прямолинейны во всём диапазоне содержаний.

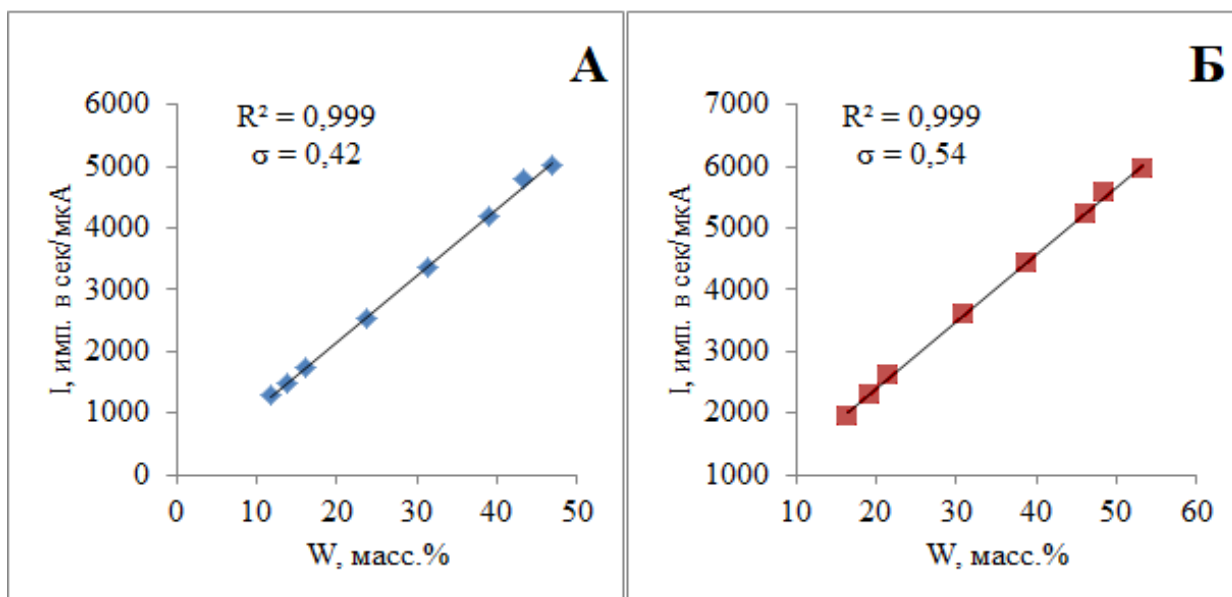


Рисунок 7 – Градуировочные графики для ЭДРФ-определения железа в пылевых выбросах газоочистки (А – для исходных пылевых выбросов газоочистки, Б – для промытых водой пылевых выбросов газоочистки)

Определение железа. Результаты определения железа в модельных смесях демонстрируют среднее отклонение от опорных значений +0,7 % отн. (градуировочный график для проб исходных пылевых выбросов газоочистки) и +1,4 % отн. (градуировочный график для проб промытых пылевых выбросов газоочистки) (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты ЭДРФ определения железа по градуировочному графику в образцах модельных смесей

Образец	$W_{п.о.}^*$, %	$W_{Fe} \pm \sigma_{r,m}^{**}$, %	$W - W_{п.о.}$, %	$\frac{W - W_{п.о.}}{W_{п.о.}}$, %
№ 9	41,5	41,1±0,3	−0,4	−1,0
№ 10	41,5	40,1±0,1	−1,4	−3,4
№ 11	26,4	27,5±0,1	+1,1	+4,2
№ 12	32,5	31,7±0,4	−0,8	−2,5
№ 13	20,5	21,1±0,4	+0,6	+2,9
№ 14	24,9	24,4±0,3	−0,5	−2,0
№ 15	25,5	25,3±0,2	−0,2	−0,8
№ 16	18,9	19,6±0,3	+0,7	+3,7
№ 17	17,0	17,9±0,1	+0,9	+5,3
Среднее отклонение	—	—	0,0	+0,7
№ 26	49,0	48,7±0,4	−0,3	−0,6
№ 27	49,0	47,6±0,4	−1,4	−2,9
№ 28	31,1	32,5±0,3	+1,4	+4,5
№ 29	40,2	38,8±0,4	−1,4	−3,5
№ 30	26,7	27,4±0,2	+0,7	+2,6
№ 31	17,5	17,3±0,2	−0,2	−1,1
№ 32	34,7	34,8±0,3	+0,1	+0,3
№ 33	25,9	27,0±0,3	+1,1	+4,2
№ 34	23,8	26,0±0,2	+2,2	+9,2
Среднее отклонение	—	—	+0,2	+1,4

«*» – принятое опорное значение; «**» – СКО повторяемости; «—» – расчеты не проводили

Для ЭДРФ-определения свинца в качестве аналитической выбрана наиболее интенсивная линия $PbLa_{1,2}$ (10,55 кэВ), свободная от спектральных наложений [179, 184]. Использование линии $PbL\beta_{1,3}$ (12,61 кэВ) проблематично

из-за перекрывания с пиком суммы $FeK\alpha SUM$ (12,80 кэВ), возникающим при одновременном попадании на полупроводниковый детектор двух фотонов $FeK\alpha_{1,2}$ (6,40 кэВ) (рисунок 8).

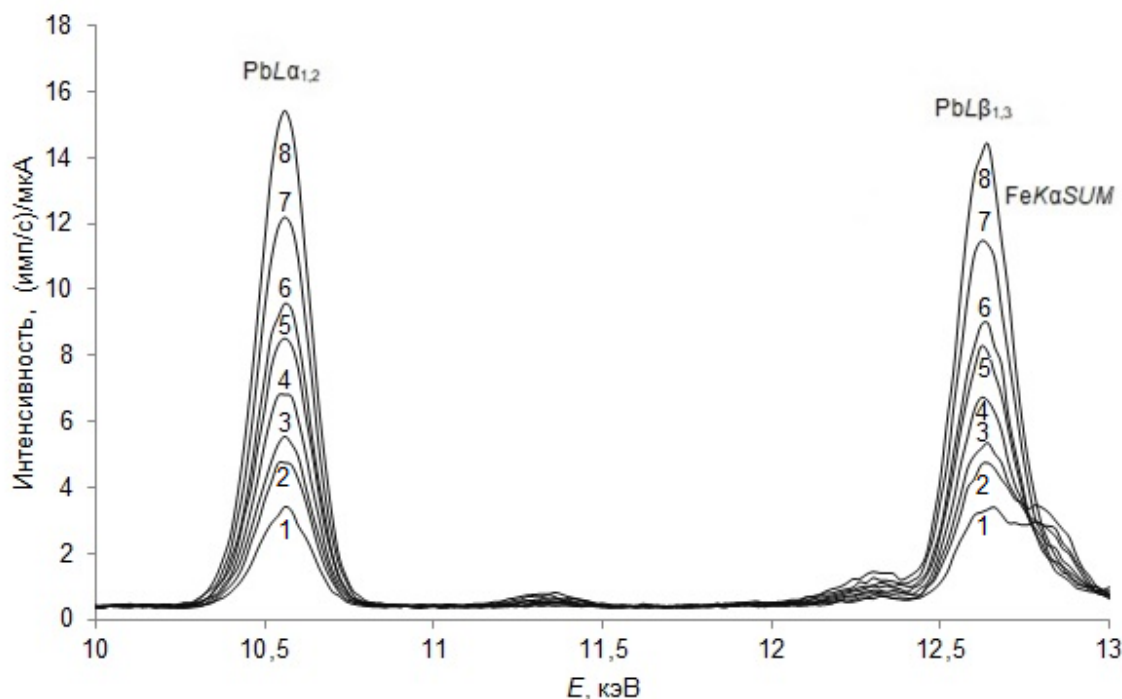


Рисунок 8 – Фрагменты рентгеновских флуоресцентных спектров градуировочных модельных образцов (анод трубки – Rh; напряжение – 50 кВ; сила тока – 100 мкА; коллиматор – 10 мм; атмосфера – вакуум; время измерения – 100 с; аналитический диапазон – 0 – 40 кэВ)

На рисунке 9 представлены градуировочные графики для определения свинца, которые также практически линейны.

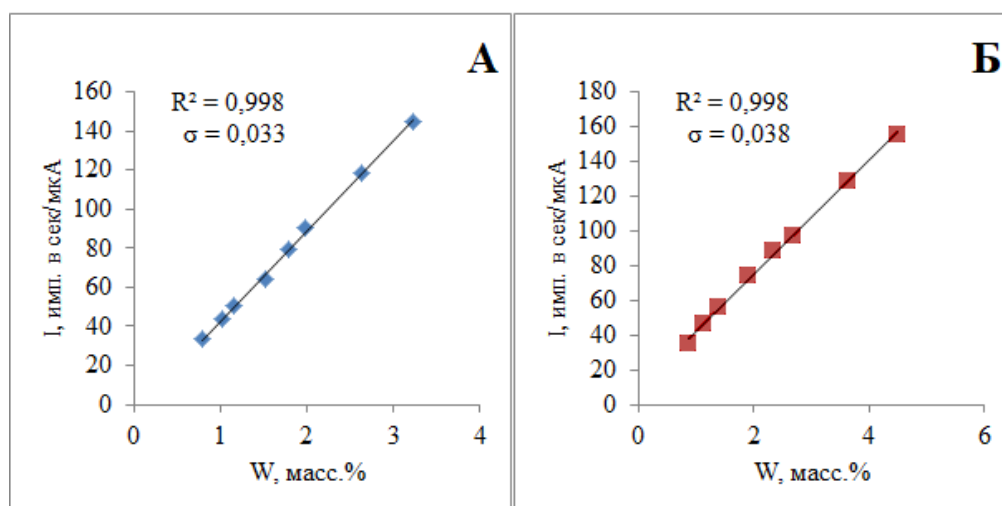


Рисунок 9 – Градуировочные графики для ЭДРФ-определения свинца в пылевых выбросах газоочистки (А – для исходных пылевых выбросов газоочистки, Б – для промытых водой пылевых выбросов газоочистки)

Определение свинца. В таблице 7 приведены результаты ЭДРФ определения свинца в образцах модельных смесей по градуировочному графику. При определении свинца в образцах модельных смесей значение среднего отклонения составило $-0,9$ % отн. (градуировочный график для проб исходных пылевых выбросов газоочистки) и $-1,0$ % отн. (градуировочный график для проб промытых пылевых выбросов газоочистки). Наибольшее отклонение по свинцу составило $-0,21$ % при его содержании $1,99$ %, что составляет $10,6$ % при допустимом отклонении стандартизированной методики 13 % [188].

Таблица 7 – Результаты ЭДРФ-определения свинца по градуировочному графику в образцах модельных смесей

Образец	$W_{п.о.}^*$, %	$W_{Pb \pm \sigma_{r,m}^{**}}$, %	$W - W_{п.о.}$, %	$\frac{W - W_{п.о.}}{W_{п.о.}}$, %
№ 9	1,04	1,05±0,03	+0,01	+1,0
№ 10	2,00	1,88±0,05	-0,12	-6,0
№ 11	1,99	1,78±0,01	-0,21	-10,6
№ 12	3,03	2,91±0,05	-0,12	-4,0
№ 13	1,80	1,83±0,04	+0,03	+1,7
№ 14	2,96	3,13±0,08	+0,17	+5,7
№ 15	2,04	2,09±0,05	+0,05	+2,5
№ 16	2,08	2,03±0,04	-0,05	-2,4
№ 17	1,01	1,05±0,03	+0,04	+4,0
Среднее отклонение	—	—	-0,02	-0,9
№ 26	1,21	1,18±0,03	-0,03	-2,5
№ 27	2,34	2,51±0,05	+0,17	+7,3
№ 28	2,34	2,23±0,04	-0,11	-4,7
№ 29	3,73	3,87±0,06	+0,14	+3,8
№ 30	2,34	2,21±0,04	-0,13	-5,6
№ 31	4,07	4,26±0,09	+0,19	+4,7
№ 32	2,77	2,83±0,04	+0,06	+2,2
№ 33	2,86	2,72±0,03	-0,14	-4,9
№ 34	1,47	1,33±0,01	-0,14	-9,5
Среднее отклонение	—	—	0,00	-1,0

«*» – принятое опорное значение; «**» – СКО повторяемости; «—» – расчеты не проводили

Наибольшие сложности при ЭДРФ-определении хлора связаны с перекрыванием аналитической линии $ClK\alpha_{1,2}$ (2,62 кэВ) с излучением родиевого анода $RhL\alpha_{1,2}$ (2,70 кэВ), линии $ClK\beta_{1,3}$ (2,82 кэВ) с $RhL\beta_{1,3}$ (2,84 кэВ), а также с тормозным излучением рентгеновской трубки (рисунок 10а) [179, 184]. Для снижения влияния рассеянного первичного излучения при регистрации излучения хлора ($ClK\alpha_{1,2}$) использовали алюминиевый фильтр, входящий в стандартную комплектацию спектрометра (рисунок 10б).

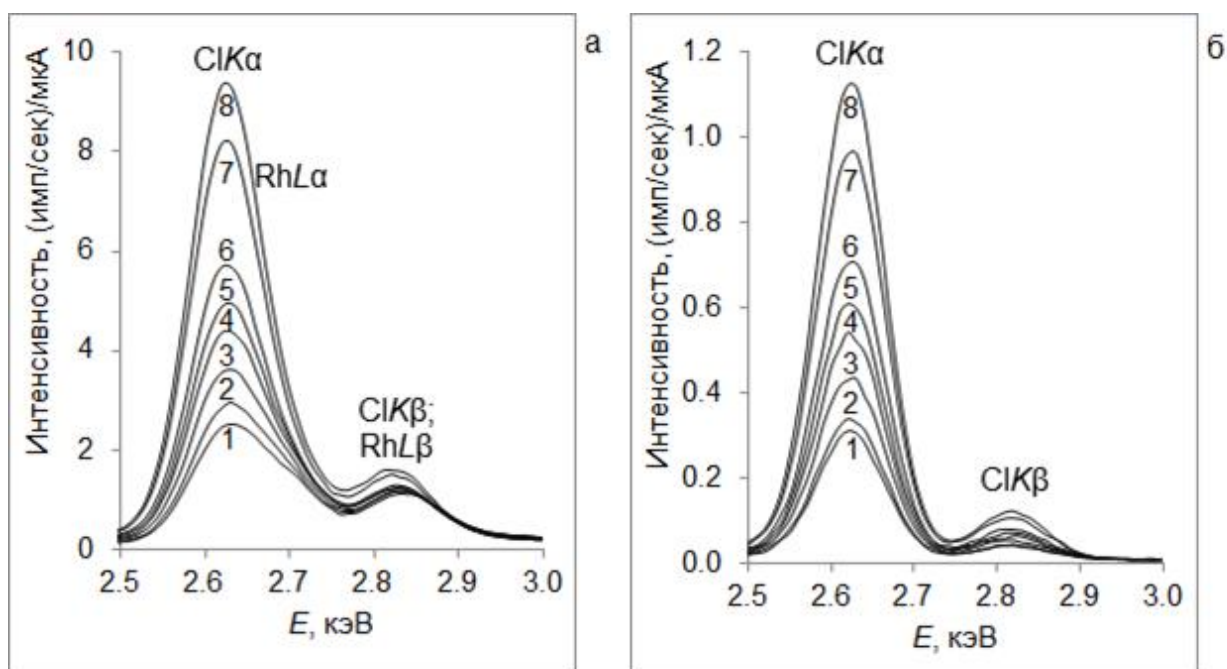


Рисунок 10 – Фрагменты рентгеновских флуоресцентных спектров градуировочных модельных образцов (анод трубки – Rh; напряжение – 15 кВ; сила тока – 100 мкА; коллиматор – 10 мм; атмосфера – вакуум; время измерения – 100 с; аналитический диапазон – 0- 20 кэВ) до (а) и после (б) использования алюминиевого фильтра первичного рентгеновского излучения

Применение фильтра позволило повысить соотношение сигнал/фон для линии $ClK_{\alpha 1,2}$ во всех модельных смесях (таблица 8): для смеси № 1 – с 9,0 до 10,2, для смеси № 8 – с 27,9 до 41,1. Учет фона проводится автоматически программным обеспечением спектрометра.

Таким образом, использование алюминиевого фильтра уменьшает влияние рассеянного первичного излучения и улучшает условия регистрации аналитического сигнала хлора, так как повышается соотношение сигнал/фон.

На рисунок 11 приведены градуировочные графики для определения хлора, полученные без и с использованием алюминиевого фильтра, которые являются практически прямолинейными.

Таблица 8 – Соотношения сигнал/фон для излучения $ClK\alpha$ в модельных смесях ($n = 3$, $P = 0,95$)

Условия регистрации	Модельная смесь							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Без фильтра	9,0 $\pm 0,3$	9,1 $\pm 0,3$	10,9 $\pm 0,1$	12,5 $\pm 0,2$	13,6 $\pm 0,4$	15,6 $\pm 0,2$	22,9 $\pm 0,1$	27,9 $\pm 0,2$
С фильтром	10,2 $\pm 0,3$	11,0 $\pm 0,3$	14,4 $\pm 0,3$	17,5 $\pm 0,1$	21,3 $\pm 0,2$	24,6 $\pm 0,3$	34,2 $\pm 0,2$	41,1 $\pm 0,3$

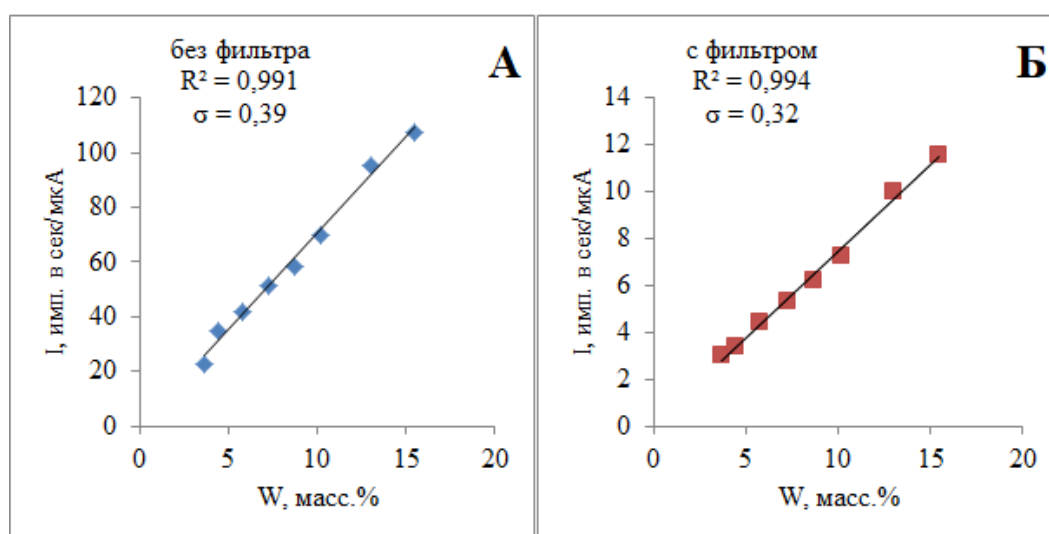


Рисунок 11 – Градуировочные графики для ЭДРФ определения хлора в исходных пылевых выбросах газоочистки (А – без фильтра первичного рентгеновского излучения, Б – с Al фильтром)

Анализ полученных данных показывает, что полученная с использованием фильтра градуировочная характеристика по хлору отклоняется меньше от прямолинейной зависимости, чем без фильтра.

Определение хлора. В таблице 9 приведены результаты ЭДРФ-определения хлора в образцах модельных смесей по градуировочному графику. Анализ данных таблицы 9 показывает, что при определении хлора с фильтром наблюдается минимальное значение среднего отклонения (Δ) по сравнению с измерениями без фильтра. При измерениях без фильтра наблюдали завышение результатов по хлору во всем диапазоне содержаний. При измерениях с алюминиевым фильтром при содержаниях хлора выше 9,52 % наблюдали

заниженные значения, но отклонения были сопоставимы по модулю с результатами измерений без фильтра. Значения принятых опорных содержаний хлора в модельных смесях уточняли аргентометрически по ГОСТ 23268.17-78.

Показано, что завышенные результаты определения хлора в образцах без использования фильтра первичного излучения получали относительно принятого опорного значения (до 7,7 %), а при наличии фильтра наблюдали их занижение (до 4,4 %).

В таблице 10 приведены значения коэффициентов a и b линейной зависимости содержания X от интенсивности линий I :

$$X = a + b \cdot I \quad (6)$$

и метрологические характеристики градуировочных графиков ЭДРФ определения Zn, Fe, Pb, Cl в пылевых выбросах газоочистки. Построенные градуировочные графики стабильны в течение нескольких месяцев.

Показатели качества методики ЭДРФ определения Zn, Fe, Pb, Cl в образцах пылевых выбросов газоочистки оценивали в условиях внутрилабораторной прецизионности с использованием образцов модельных смесей №№ 9-17, 26-34 и учетом рекомендаций [187] (таблица 11). Так как при ЭДРФ определении хлора в модельных образцах наблюдали систематическое завышение (без фильтра) и занижение (с фильтром) результатов, то в таблице 11 привели уравнения для расчета значений верхней и нижней границ показателя точности, соответственно. Для свинца, цинка и железа указаны границы показателя точности в зависимости от диапазона содержаний.

Сравнительный анализ результатов определения элементов в реальных образцах пылевых выбросов газоочистки (таблица 12) показал удовлетворительную сходимость данных, полученных методом ЭДРФА, с результатами независимых методов. Полученные данные подтверждают правильность разработанных ЭДРФА-методик и возможность их применения для экспрессного элементного анализа пылевых выбросов газоочистки.

Таблица 9 – Результаты ЭДРФ определения хлора по градуировочному графику в образцах модельных смесей

Образец	$W_{п.о.}^*$, %	Аналит / условия измерений					
		Cl / без фильтра			Cl / с фильтром		
		$W_{Cl} \pm \sigma_{r,m}^{**}$, %	$W - W_{п.о.}$, %	$\frac{W - W_{п.о.}}{W_{п.о.}}$, %	$W_{Cl} \pm \sigma_{r,m}$, %	$W - W_{п.о.}$, %	$\frac{W - W_{п.о.}}{W_{п.о.}}$, %
№ 9	4,71	4,92±0,04	+0,21	+4,5	4,67±0,07	−0,04	−0,8
№ 10	4,70	4,98±0,07	+0,27	+5,7	4,90±0,07	+0,19	+4,0
№ 11	4,70	5,06±0,11	+0,36	+7,7	4,91±0,09	+0,21	+4,5
№ 12	7,00	7,33±0,13	+0,33	+4,7	6,97±0,14	−0,03	−0,4
№ 13	9,52	9,90±0,14	+0,38	+3,8	9,10±0,09	−0,42	−4,4
№ 14	11,7	12,3±0,2	+0,6	+5,1	11,3±0,2	−0,4	−3,4
№ 15	11,7	12,2±0,1	+0,5	+4,3	11,5±0,1	−0,2	−1,7
№ 16	11,7	12,0±0,2	+0,3	+2,6	11,4±0,1	−0,3	−2,6
№ 17	13,0	13,5±0,2	+0,5	+3,8	12,5±0,2	−0,5	−3,8
Среднее отклонение	—	—	+0,38	+4,7	—	−0,17	−1,0

«*» – принятое опорное значение; «**» – СКО повторяемости; «—» – расчеты не проводили

Таблица 10 – Градуировочные уравнения ЭДРФА-определении Zn, Fe, Pb, Cl в пылевых выбросах газоочистки

Аналит / объект	Условия измерения (фильтр / матричная коррекция)	Уравнение	σ , %	R^2
Zn / исходные пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$X_{Zn} = \frac{0,0062}{(0,0005)} I_{ZnKa} + \frac{6,2}{(1,5)}$	0,64	0,992
	Без фильтра, с коррекцией	$X_{Zn} = \frac{0,00648}{(0,00015)} I_{ZnKa} + \frac{0,2}{(0,4)}$	0,25	1,000
Fe / исходные пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$W_{Fe} = \frac{0,0092}{(0,0003)} I_{FeKa} + \frac{0,04}{(0,93)}$	0,42	0,999
Pb / исходные пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$X_{Pb} = \frac{0,0217}{(0,0010)} I_{PbLa} + \frac{0,076}{(0,086)}$	0,033	0,998
Cl / исходные пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$X_{Cl} = \frac{0,155}{(0,017)} I_{ClKa} - \frac{0,7}{(1,1)}$	0,39	0,991
	С фильтром, без коррекции	$X_{Cl} = \frac{1,35}{(0,12)} I_{ClKa} - \frac{0,08}{(0,84)}$	0,32	0,994
Zn / промытые пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$X_{Zn} = \frac{0,0072}{(0,0007)} I_{ZnKa} + \frac{6,7}{(1,9)}$	0,85	0,990
	Без фильтра, с коррекцией	$X_{Zn} = \frac{0,0072}{(0,0003)} I_{ZnKa} + \frac{1,4}{(0,9)}$	0,31	0,994
Fe / промытые пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$W_{Fe} = \frac{0,0092}{(0,0004)} I_{FeKa} - \frac{2,0}{(1,9)}$	0,54	0,999
Pb / промытые пылевые выбросы газоочистки	Без фильтра, без коррекции	$X_{Pb} = \frac{0,0306}{(0,0015)} I_{PbLa} + \frac{0,29}{(0,31)}$	0,038	0,998

Примечание: «*» – под численными значениями коэффициентов уравнений в скобках приведены их доверительные интервалы Δa , Δb . В некоторых случаях Δb больше, чем b , однако исключить незначимый коэффициент не представляется возможным, так как используемое программное обеспечение спектрометра EDX-8000 (Shimadzu, Япония) не предполагает функции исключения коэффициентов a и b .

Таблица 11 – Хемометрические параметры ЭДРФ-определения Zn, Fe, Pb, Cl по градуировочному графику в образцах пылевых выбросов газоочистки

Объект	Аналит / условия измерений	Диапазон содержаний, %	Показатель точности, %	Предел повторяемости, %	Предел внутрилабораторной прецизионности, %
исходные пылевые выбросы газоочистки	Zn / без коррекции	11,9–22,0	$\Delta^* = -0,056W + 2,3$	Макс. 0,9	Макс. 2,0
		22,1–32,0	$\Delta = 10^{0,049W - 0,799}$		
	Zn / с коррекцией	11,9–22,0	$\Delta = 0,6$	Макс. 1,0	Макс. 1,9
		22,1–32,0	$\Delta = 10^{0,027W - 0,883}$		
	Fe / без фильтра	11,8–46,8	$\Delta = 10^{0,017W - 0,094}$	Макс. 0,9	Макс. 1,1
	Cl / с фильтром	3,70–7,00	$\Delta = 0,108W - 0,30$	0,042W + 0,024	0,048W + 0,23
		7,01–15,5	$\Delta_{H}^{**} = 0,113W - 0,14$		
	Cl / без фильтра	3,70–15,5	$\Delta_B^{**} = 0,112W - 0,17$	0,040W + 0,020	0,046W + 0,19
промытые пылевые выбросы газоочистки	Zn / без коррекции	12,9–23,6	$\Delta = -0,057W + 2,4$	Макс. 0,9	Макс. 2,1
		23,7–44,2	$\Delta = 10^{0,041W - 0,899}$		
	Zn / с коррекцией	12,9–23,6	$\Delta = 0,7$	Макс. 1,0	Макс. 2,0
		23,7–44,2	$\Delta = 10^{0,029W - 0,943}$		
	Fe / без фильтра	16,4–53,4	$\Delta = 10^{0,019W - 0,194}$	Макс. 1,0	Макс. 1,1
	Pb / без фильтра	0,87–4,50	$\Delta = 0,085W + 0,027$	0,042W + 0,031	0,092W + 0,017

«*» – границы показателя точности; «**» – верхняя и нижняя границы показателя точности

Таблица 12 – Результаты определения хлора и свинца в пылевых выбросах газоочистки различными методами и способами калибровки ($n = 3$; $P = 0,95$)

Аналит	Метод анализа	Содержание аналита $\pm \Delta^*$, %								
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Zn	ЭДРФА по градуировочному графику без коррекции	28 $\pm$ 4	25 $\pm$ 3	28 $\pm$ 4	23 $\pm$ 2	28 $\pm$ 4	27 $\pm$ 3	22,1 $\pm$ 1,9	22,0 $\pm$ 1,1	28 $\pm$ 4
	ЭДРФА по градуировочному графику с коррекцией	26,3 $\pm$ 0,7	24,0 $\pm$ 0,6	27,1 $\pm$ 0,7	22,1 $\pm$ 0,5	27,5 $\pm$ 0,7	26,4 $\pm$ 0,7	21,1 $\pm$ 0,6	21,7 $\pm$ 0,6	27,0 $\pm$ 0,7
	ИСП-АЭС по градуировочному графику	27,0 $\pm$ 0,5	24,5 $\pm$ 0,5	26,7 $\pm$ 0,9	22,3 $\pm$ 0,5	27,0 $\pm$ 0,7	25,9 $\pm$ 0,6	21,5 $\pm$ 0,4	21,3 $\pm$ 0,4	26,5 $\pm$ 0,6
Fe	ЭДРФА по градуировочному графику	17,8 $\pm$ 1,6	17,9 $\pm$ 1,6	16,2 $\pm$ 1,5	25 $\pm$ 5	18,2 $\pm$ 1,6	18,3 $\pm$ 1,6	23 $\pm$ 2	27 $\pm$ 2	18,3 $\pm$ 1,6
	ИСП-АЭС по градуировочному графику	17,3 $\pm$ 0,5	17,1 $\pm$ 0,6	16,0 $\pm$ 1,0	24 $\pm$ 2	19,1 $\pm$ 1,0	19,0 $\pm$ 1,1	24,2 $\pm$ 1,2	28,1 $\pm$ 2,0	18,1 $\pm$ 1,1
Cl	ЭДРФА по градуировочному графику с фильтром	8,3 (0,8)**	8,4 (0,8)	8,8 (0,9)	6,9 $\pm$ 0,4	9,5 (0,9)	9,7 (1,0)	8,2 (0,8)	6,6 $\pm$ 0,4	9,4 (0,9)
	ЭДРФА по градуировочному графику без фильтра	9,5 (0,9)	9,6 (0,9)	10,4 (1,0)	7,4 (0,7)	11,1 (1,1)	11,5 (1,1)	9,2 (0,9)	7,0 (0,6)	10,3 (1,0)
	Аргентометрическое титрование по ГОСТ 23268.17-78	8,8 $\pm$ 0,1	8,9 $\pm$ 0,2	9,4 $\pm$ 0,1	7,1 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,2	10,4 $\pm$ 0,2	8,5 $\pm$ 0,1	6,5 $\pm$ 0,1	9,9 $\pm$ 0,2

Продолжение таблицы 12

Рb	ЭДРФА по градуировочному графику	1,8±0,2	2,9±0,3	2,0±0,2	1,4±0,1	3,1±0,3	2,5±0,2	2,2±0,2	2,3±0,2	2,6±0,2
	ЭДРФА по методу добавок	1,7±0,1	2,7±0,1	1,9±0,1	1,3±0,1	3,0±0,1	2,4±0,1	2,1±0,1	2,3±0,1	2,6±0,1
	ИСП-АЭС по методу добавок	1,6±0,1	2,6±0,2	1,9±0,1	1,4±0,1	3,0±0,3	2,5±0,2	2,1±0,2	2,4±0,2	2,4±0,2
	Комплексонометриче- ское титрование с учетом влияния бария [188]	1,6±0,2	2,6±0,3	1,8±0,2	1,3±0,2	3,0±0,4	2,5±0,3	2,0±0,3	2,2±0,3	2,5±0,3
	Комплексонометриче- ское титрование без учета влияния бария [188]	1,2±0,1	2,1±0,2	1,7±0,1	1,1±0,1	2,3±0,2	2,2±0,2	1,7±0,1	1,9±0,1	2,1±0,2

«*» — значения показателя точности приведены для ЭДРФА по градуировочному графику, для комплексонометрического определения Рb приведены значения допустимых отклонений и в остальных случаях среднеквадратические отклонения параллельных определений; «**» — в скобках приведены верхние или нижние границы показателя точности

2.3.6 Условия проведения элементного анализа образцов методом ПААС

Содержания свинца в фильтрате определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-6800 («Shimadzu», Япония). Условиями анализа и работы спектрофотометра АА-6800 были: скорость подачи окислителя (воздух) 8,0 л/мин, расход горючего газа (ацетилен) и высота горелки подбирали с использованием градуировочных растворов.

2.3.7 Определение свинца и хлоридов в образцах другими методами

Помимо ЭДРФА и ИСП-АЭС в качестве независимого метода применили комплексометрическое **титрование свинца** после кислотной минерализации по стандартизированной методике [188], которая предусматривает анализ как содержащих, так и не содержащих барий образцов. В процессе проведения анализов установили, что при определении свинца в пылевых выбросах газоочистки в присутствии бария наблюдаются заниженные результаты (таблица 12). Это, по-видимому, обусловлено тем, что титрование проводят в среде ацетата аммония после растворения осадка сульфата свинца, а в присутствии бария образуется двойная сернокислая соль свинца и бария, из которой свинец ацетатом аммония полностью не извлекается [188].

Комплексометрическое определение свинца в высоких концентрациях (от 20 до 80 %) в свинцовых концентратах предусматривает учет влияния бария при концентрациях выше 0,5 %, т.е. от 40 до 160 кратного избытка свинца к барию [188, 189]. При этом в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства содержания свинца и бария могут составлять 1–3 и 0,04–0,07 %, соответственно [1, 15]. Т.е. в этих условиях соотношение концентраций свинца и бария может колебаться от 14 до 75, что приведет в условиях комплексометрического титрования свинца к существенному влиянию бария [188, 189]. Для устранения мешающего влияния бария в методике [188] предусмотрено его отделение в виде сульфата с сохранением свинца в

солянокислом растворе. При разложении образцов, содержащих сульфат бария, в раствор вводят хлорид натрия, что предотвращает образование двойной соли сульфата бария и свинца, и таким образом сульфат бария отделяется от свинца. Необходимость учёта бария при определении свинца также отмечена в работе [190], где дополнительно подчёркивается, что на этапе удаления азотной кислоты при выпаривании остаток должен оставаться влажным, поскольку при перерастворении сухого остатка в соляной кислоте результат может занижаться на 0,1–0,2 абс. %.

Таким образом, при комплексонометрическом определении свинца в пылевых выбросах газоочистки целесообразно пользоваться модифицированной методикой, учитывающей влияние бария [188, 190].

По данным фазового анализа в пылевых выбросах газоочистки хлор находится в виде хлоридов калия и натрия. Поэтому **содержание хлоридов** определяли аргентометрическим титрованием водной вытяжки из образцов пылевых выбросов газоочистки по ГОСТ 23268.17-78 (таблица 12). При подготовке водной вытяжки учитывали справочные значения растворимости хлоридов натрия и калия в воде при 20 °C и оптимальное время их растворения [13, 191].

2.3.8 Элементный состав пылевых выбросов газоочистки

Образцы пылевых выбросов газоочистки, высушенные при 105 °C до постоянной массы, продемонстрировали высокую термическую устойчивость и влагостойкость, убыль массы оказалась менее 1%.

Установленный химический состав исходных образцов пылевых выбросов газоочистки представлен в таблице 13. В пылевых выбросах газоочистки наблюдали высокие содержания Zn и Fe, обусловленные составом перерабатываемого металлолома и высокотемпературным режимом электросталеплавильного процесса. Повышенные концентрации Cl, Na и K можно объяснить испарением водорастворимых хлоридных фаз в условиях высокотемпературного

электросталеплавильного процесса. В числе токсичных элементов идентифицированы Pb, Cd, Ni и Sb.

Таблица 13 – Диапазоны установленных содержаний элементов в образцах пылевых выбросов газоочистки ($n = 30$)

Элемент	Диапазоны содержаний, %	Элемент	Диапазоны содержаний, %
Zn	20,7–27,1	Mn	1,0–1,5
Fe	16,2–22,5	Si	0,9–1,7
Cl	7,0–12,5	Mg	0,3–0,7
Na	5,2–8,1	Al	0,4–0,5
K	5,4–7,6	Cu	0,16–0,24
Ca	2,7–4,5	Cr	0,14–0,21
S	1,0–1,4	Cd	0,07–0,09
Pb	1,4–2,9	Ni	0,012–0,017
Микропримеси Sb, Rb, Sr, Ti, Ba, Sn и P присутствовали в количествах менее 0,1 %			

Присутствие до 12,5 % хлоридов натрия и калия является главным технологическим ограничителем при переработке отходов, поскольку сложно применять стандартные пирометаллургические и гидрометаллургические схемы без их предварительного удаления.

2.4 Установление компонентного состава образцов пылевых выбросов газоочистки – фазовый анализ

2.4.1 Подготовка образцов к фазовому анализу

Для анализа методом РФА исходные образцы истирали 20 мин в агатовой ступке, затем запрессовывали в кюветы [177]. Для удаления водорастворимых примесей исходные пробы промывали дистиллированной водой. Навеску 20 г помещали в колбу на 300 см³, добавляли 200 см³ дистиллированной воды, кипятили в течение 1 часа. Нагрев контролировали для исключения обильного

пенообразования. После кипячения осадок фильтровали через двойной фильтр «синяя лента», затем сушили при 260 °С и запрессовывали в кюветы для проведения фазового анализа.

При изучении вещественных форм компонентов пылевых выбросов газоочистки и возможных способов их утилизации важно содержание кислоторастворимых фаз. Изменение фаз твердого остатка испытуемых образцов контролировали после обработки азотной и соляной кислотами. 2 г пылевых выбросов газоочистки помещали в коническую колбу на 300 см³, добавляли 50 см³ 15% азотной кислоты, кипятили 2 часа, фильтровали через двойной фильтр «синяя лента». Промывали 200 см³ дистиллированной воды, затем твердый остаток сушили при 260 °С, запрессовывали в кюветы, и проводили фазовый анализ.

Для вскрытия образцов соляной кислотой 2 г пылевых выбросов газоочистки помещали в коническую колбу на 300 см³, добавляли 50 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и кипятили 1 час. Осадок фильтровали через двойной фильтр «синяя лента», промывали 10 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и 10 см³ дистиллированной воды 5 раз. Твердый остаток сушили при 260 °С, запрессовывали в кюветы, и проводили фазовый анализ.

2.4.2 Условия проведения и фазовый анализ образцов

Фазовый состав исследуемых материалов определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония; CuK α -излучение, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, напряжение 40 кВ, ток 30 мА, скорость съёмки 1 град/мин). Идентификацию фаз проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0 и базы данных ICDD PDF-2. Полуколичественную оценку содержания фаз выполняли с привязкой к данным элементного анализа; расчёт проводили для фаз с содержанием более 2 %.

Дифрактометрические исследования исходных образцов пылевых выбросов газоочистки позволили установить наличие оксида цинка (ZnO, цинкит), феррита цинка (ZnFe₂O₄), магнетита (Fe₃O₄), а также хлоридов натрия (NaCl, галит) и калия

(KCl, сильвин) (рисунок 12а). Оксид цинка, магнетит и феррит цинка образуются в результате окислительных процессов, протекающих при плавке оцинкованного металлолома. Присутствие хлоридов калия и натрия, вероятно, связано с плавкой металлолома, поверхность которого покрыта лакокрасочными материалами.

Для оценки распределения компонентов с учетом их растворимости проводили последовательные обработки проб пылевыбросов газоочистки.

После обработки пылевыбросов газоочистки дистиллированной водой доля растворившегося остатка составила 20 %. В твёрдом остатке после водной обработки сохранялись кварц, графит, магнетит, оксид и феррит цинка, а водорастворимые галит и сильвин полностью отсутствовали (рисунок 12б).

Обработка пылевыбросов газоочистки азотной и соляной кислотами приводила к растворению более 91 % исходной массы. В нерастворившемся в азотной кислоте твёрдом остатке идентифицировали кварц, графит (C), магнетит, феррит и силикат цинка (Zn_2SiO_4) (рисунок 12в). В остатке после обработки соляной кислотой идентифицировали кварц, графит, а также остаточные количества магнетита и феррита цинка (рисунок 12г). На дифрактограммах образцов, обработанных минеральными кислотами, отмечены аморфные фазы, предположительно силикатной природы; при этом фазы оксида цинка, галита и сильвина отсутствовали.

При интерпретации результатов дифрактометрических исследований особо обращали внимание на близость кристаллических структур магнетита и цинкзамещённого магнетита (феррита цинка), имеющих кубическую сингонию. Поскольку уменьшение содержания цинка в структуре феррита закономерно снижает параметры решётки, это проявляется в закономерном смещении дифракционных пиков в сторону меньших межплоскостных расстояний d [192]. Именно этим объясняется наблюдаемое на практике смещение эталонных пиков ферритов цинка (2,98; 2,54 и 2,11 Å; PDF-2 № 01-074-2397, № 01-086-0507) в сторону значений, характерных для магнетита (2,97; 2,53 и 2,10 Å; PDF-2 № 01-089-0688, № 01-086-0510, № 01-089-7412). Таким образом, вариации состава твёрдых растворов $ZnO-Fe_2O_3$ напрямую отражаются на положении

дифракционных максимумов, что необходимо учитывать при фазовом анализе пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства.

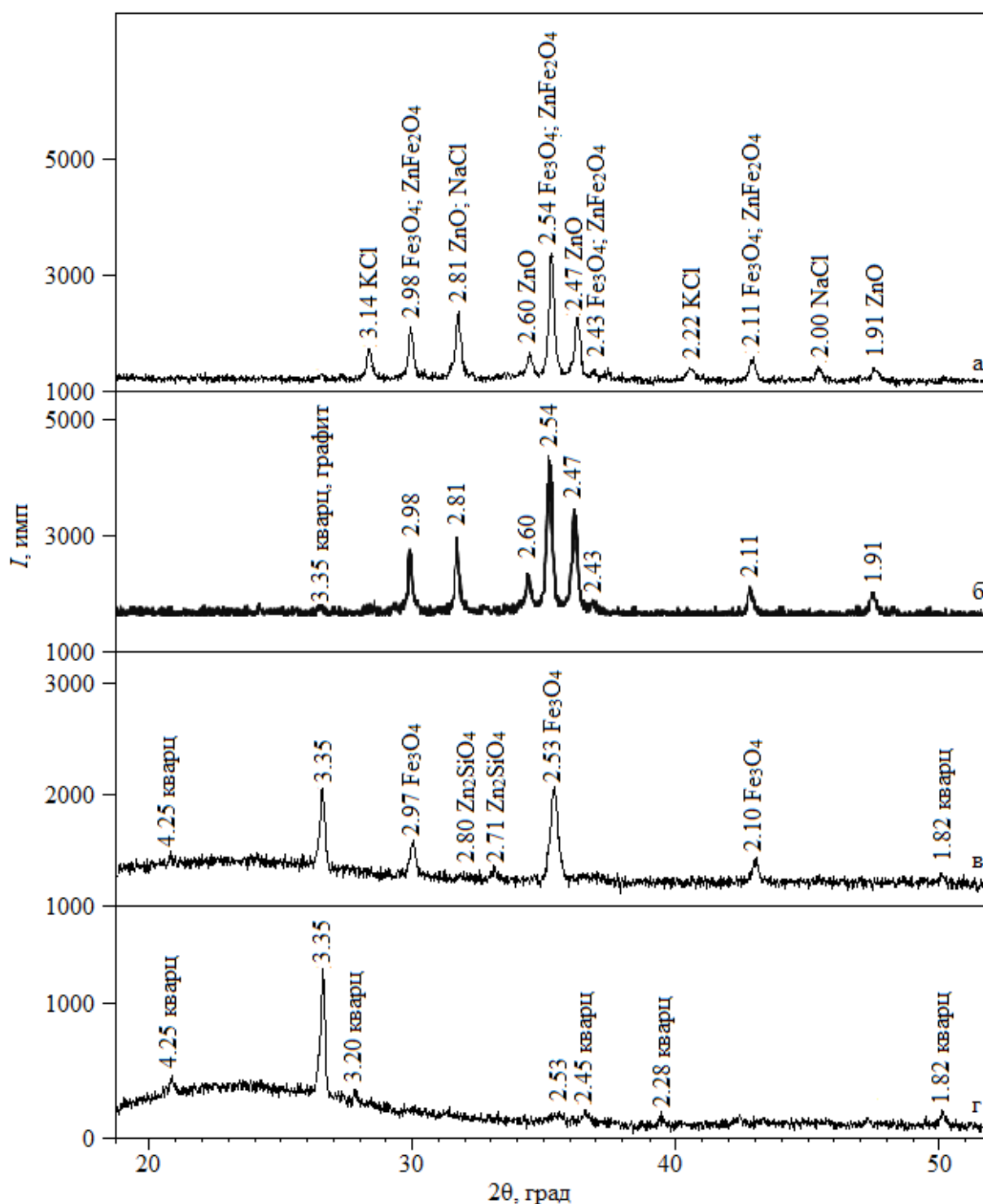


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов пылевых выбросов газоочистки: исходный (а); после обработки дистиллированной водой (б); после обработки азотной кислотой (в); после обработки соляной кислотой (г)

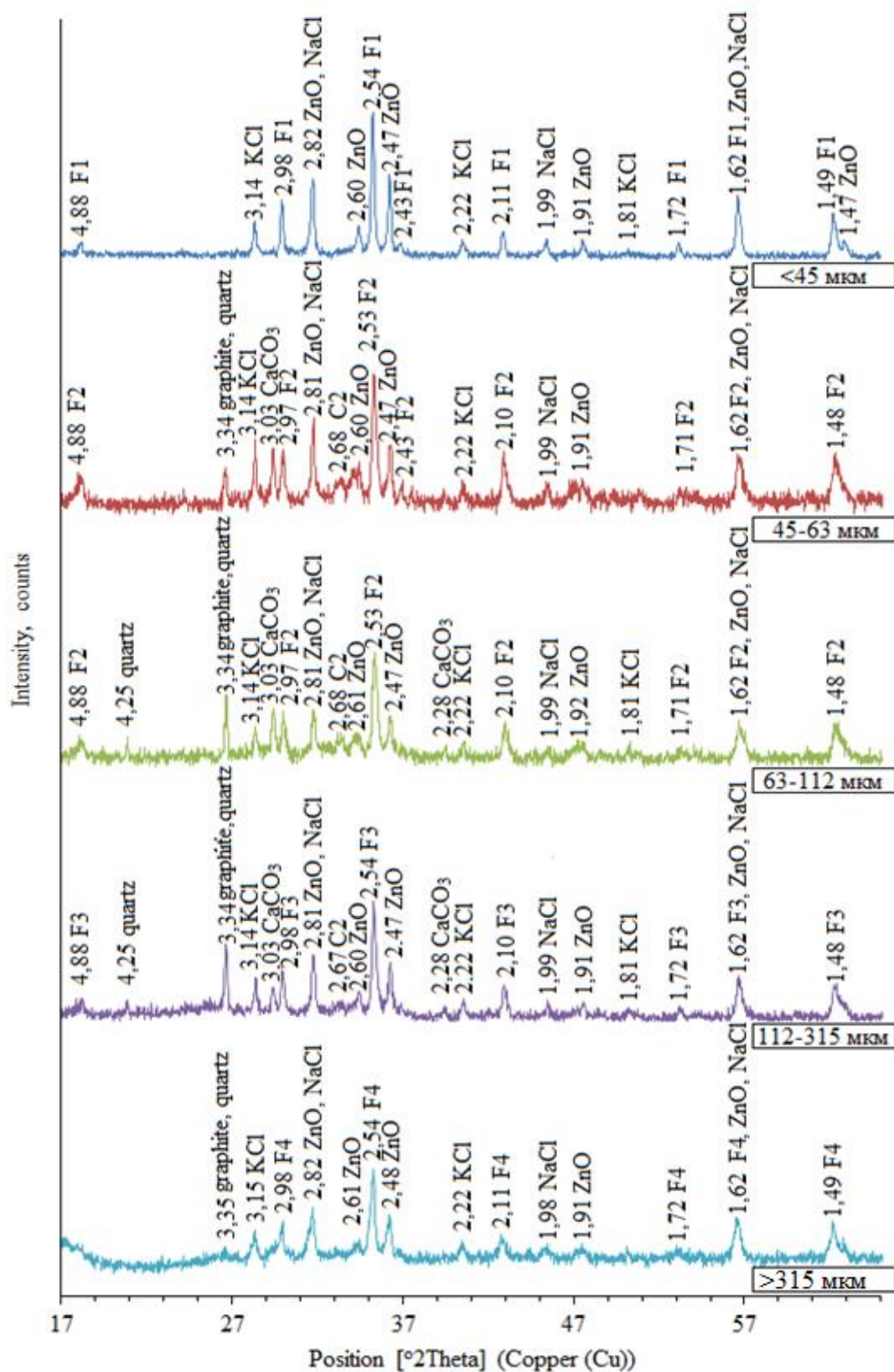
Фракционность фазового состава пылевых выбросов газоочистки.

Гранулометрический состав реальных образцов пылевых выбросов газоочистки устанавливали просеиванием на ситах 315, 112, 63 и 45 мкм. Доля фракций меньше 45 мкм составила 93,8–95,7 % от общей массы навески, от 45 до 63 мкм – 1,8–2,5 %; от 63 до 112 мкм – 1,6–2,3 %; от 112 до 315 мкм – 0,9–1,3 %; от 315 мкм до 1 мм – менее 0,06 %, крупнее 1 мм – менее 0,06 %.

Исследования показали, что компонентный состав образцов пылевых выбросов с различными размерами – менее 45, 45–63, 63–112, 112–315 и более 315 мкм – отличается. Во всех фракциях идентифицировали ZnO (цинкит), KCl (сильвин) и NaCl (галит). При этом идентифицировали различные модификации ферритов цинка и магнетита в образцах с различными размерами фракций: < 45 мкм – ZnFe_2O_4 ; 45–63 и 63–112 мкм – $(\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{0,65})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (магнетит); 112–315 мкм – $(\text{Zn}_{0,969}\text{Fe}_{0,024})\text{Fe}_{1,997}\text{O}_4$; 315 мкм – $(\text{Zn,Mn,Fe})(\text{Mn,Fe})\text{O}_4$. В образцах с размерами фракций 45–63, 63–112 и 112–315 мкм идентифицировали также SiO_2 (кварц), CaCO_3 (кальцит), C (графит) и $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Mg}_{0,3}\text{Si}_{0,3}\text{O}_5$. В образцах с размерами фракции > 315 мкм предполагается присутствие кварца и графита (рисунок 13).

Установленные отличия компонентного состава в образцах из различных фракций влияют на корректность определения элементного состава методом ЭДРФА, поскольку степень гомогенизации пробы определяет воспроизводимость результатов.

Для обеспечения удовлетворительной гомогенизации образцы пылевых выбросов газоочистки и порошковые модельные смеси (10 г) истирали в агатовой ступке с добавлением 30 см³ гексана в течение 30 мин, затем после испарения растворителя – ещё 20 мин, после чего сушили до постоянной массы при 105 °С. Проведенные исследования показали, что достигнутый размер частиц менее 45 мкм позволяет корректно проводить ЭДРФ-определение элементного состава.



F1 – ZnFe_2O_4 ; **F2** – $(\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{0,65})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (магнетит); **F3** – $(\text{Zn}_{0,969}\text{Fe}_{0,024})\text{Fe}_{1,997}\text{O}_4$; **F4** – $(\text{Zn, Mn, Fe})(\text{Mn, Fe})\text{O}_4$; **C2** – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,4}\text{Mg}_{0,3}\text{Si}_{0,3}\text{O}_5$

Рисунок 13 – Дифрактограммы образцов различных фракций по размерам образцов пылевых выбросов газоочистки

2.5 Изучение распределения компонентов пылевыбросов газоочистки в процессе водного выщелачивания

Для изучения распределения компонентов пылевыбросов газоочистки в процессе водного выщелачивания провели серию экспериментальных исследований. Для этого навески образцов пылевыбросов газоочистки массой 10 г помещали в коническую колбу на 250 см³, добавляли бидистиллированную воду в объёмах, соответствующих гидромодулям Т:Ж = 1:5, 1:10, 1:15 и 1:20. Выщелачивание хлоридов при 20 °С проводили при перемешивании 1000 об/мин; при 45 и 80 °С – на водяной бане с обратным холодильником с целью предотвращения испарения в течение 0,5; 1 и 4 ч. Затем суспензию разделяли бумажным фильтром «синяя лента». Полученный фильтрат анализировали на содержание металлов и хлоридов. Твёрдый остаток сушили при 105 °С до постоянной массы, измельчали и анализировали. Эксперименты выполняли в трёх параллельных опытах, относительное расхождение результатов не превышало 5 %.

Для оценки применимости возможных подходов утилизации или повторного использования фильтрата водного выщелачивания рассмотрели очистку осаждением различными реагентами. Объект водной очистки – фильтрат, полученный после промывки пылевыбросов газоочистки при параметрах (80 °С, 1 ч, Т:Ж = 1:15). Для осаждения примесей использовали Na₂CO₃ (4 г на 100 см³ фильтрата), Na₂S (1 см³ раствора с концентрацией 40 мг/см³ на 100 см³ фильтрата), а также диоксид углерода (CO₂) в количестве 12 и 48 г на 1 дм³ фильтрата (продувкой через барботер в течение 1 и 4 ч). Количества реагентов составляли 10-кратный избыток по отношению к суммарному содержанию осаждаемых компонентов.

После добавления реагентов и полного их растворения раствор доводили до кипения для коагуляции и укрупнения осадка, затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр «синяя лента». В ряде опытов после

продувки CO_2 кипячение в колбе с обратным холодильником продолжалось 8 ч. Часть растворов упаривали досуха, сухие остатки анализировали методом РФА.

2.5.1 Оптимизация условий отделения хлоридов от матрицы при водном выщелачивании

Распределение компонентов пылевых выбросов газоочистки в процессе водного выщелачивания изучали в процессе экспериментальных исследований, направленных на отделение легкорастворимых хлоридов (NaCl , KCl) от труднорастворимых оксидных фаз Zn и Fe .

Пылевые выбросы газоочистки по данным рентгенофазового анализа имеют многокомпонентный состав (рисунок 14). Основными кристаллическими фазами идентифицировали феррит цинка ZnFe_2O_4 – 32–35 %, цинкит ZnO – 18–22 %, галит NaCl – 9–12 %, сильвин KCl – 4–7 % и магнетит Fe_3O_4 – 3–5 %. В меньших концентрациях присутствуют кальцит и кварц. Важной особенностью анализируемой матрицы пылевых выбросов газоочистки является наличие в них свободной извести CaO , которая при контакте с водой образует $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обуславливающий высокие значения pH водных суспензий (12–13).

На дифрактограмме промытых пылевых выбросов газоочистки (рисунок 13, б) отсутствовали галит (NaCl , $2\theta = 31,7^\circ$; $45,5^\circ$) и сильвин (KCl , $2\theta = 28,3^\circ$; $40,5^\circ$), присутствовавшие в исходном образце, что подтверждает факт практически полного удаления хлоридов в процессе выщелачивания (рисунок 14, а). В промытых пылевых выбросов газоочистки основными кристаллическими фазами идентифицировали цинкит (от 23 до 29 %), феррит цинка (от 42 до 46 %), магнетит (до 7 %) и гидроцинкит в незначительных концентрациях (рисунок 14, б). Важно отметить, что после промывки пылевых выбросов газоочистки содержания цинка возросли с 26,2 % до 34,0 %, железа с 18,8 % до 24,5 % за счёт удаления соединений хлора. Содержание свинца в промытой пыли остаётся достаточно высоким (1,9–2,1 %), что подтверждает его вхождение в состав труднорастворимых фаз.

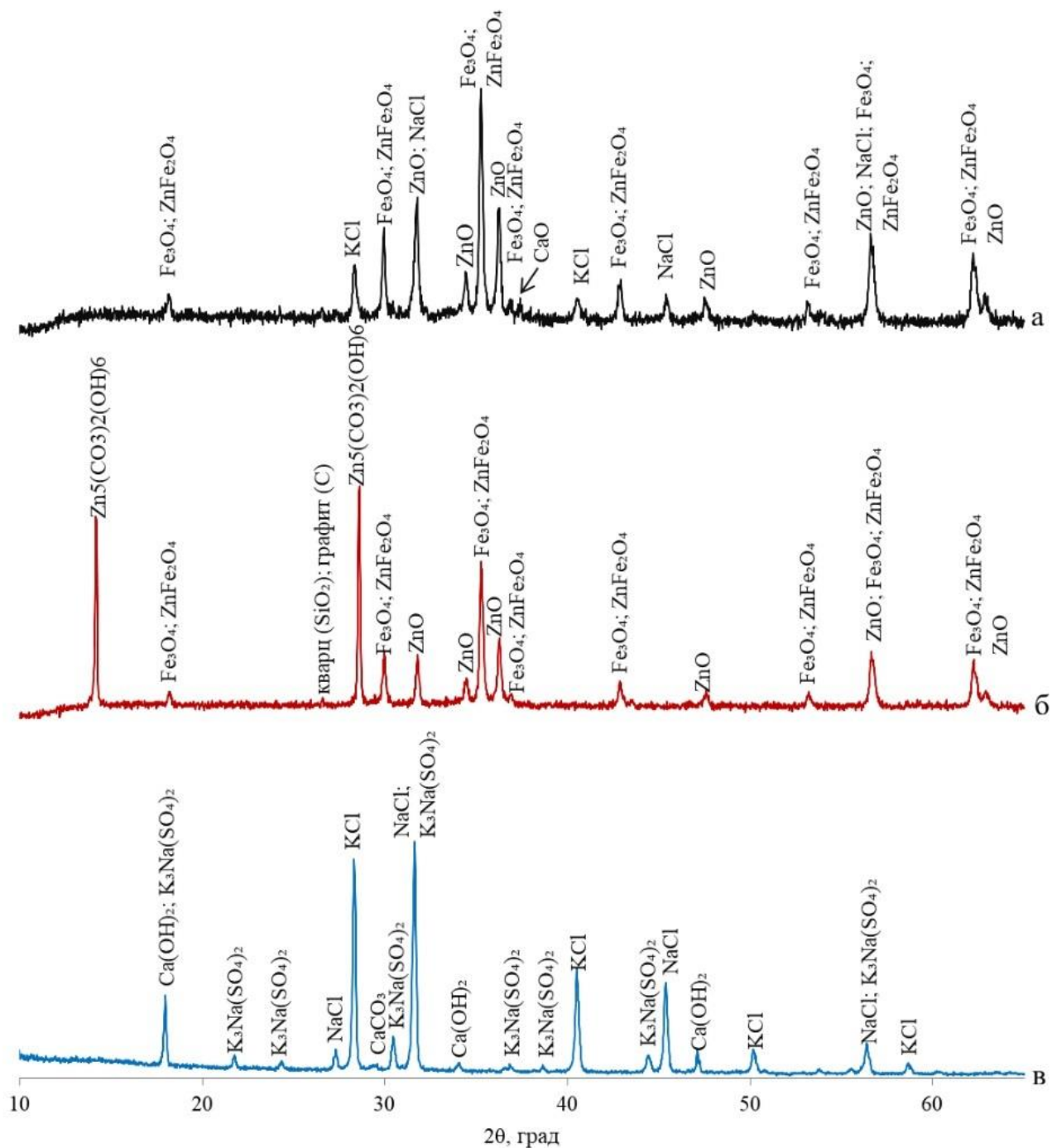


Рисунок 14 – Дифрактограммы образцов исходных (а), промытых (б) (80 °С, 1 ч, Т:Ж = 1:15) пылевывосов газоочистки и сухого остатка фильтрата (в)

При упаривании промывных вод образуется твёрдый остаток (рисунок 14, в), который по данным РФА состоит из сильвина – 25–35 %, галита – 42–50 % и афтиталита – 8–15%. Помимо основных фаз, в составе сухого остатка идентифицировали портландит, образующийся при гидратации оксида

кальция, и кальцит, наличие которого обусловлено взаимодействием гидроксида кальция с атмосферным диоксидом углерода при упаривании.

Состав сухого остатка подтверждает, что отделённая хлоридная фракция представляет собой преимущественно смесь NaCl и KCl (суммарно >67 %), что позволяет рассматривать её как потенциальный вторичный сырьевой ресурс для хлорщелочного производства после дополнительной очистки.

Анализ данных рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа пылевывбросы газоочистки показал, что они содержат до 12,5 % хлоридов (преимущественно NaCl и KCl), присутствие которых ограничивает возможность их пирометаллургической переработки из-за риска образования диоксинов и коррозии оборудования. Высокая растворимость указанных солей в воде (36,0 г/100 г для NaCl и 34,2 г/100 г для KCl при 20 °C [192]) создаёт предпосылки для их селективного перевода в жидкую фазу при сохранении оксидных соединений цинка и железа в твёрдом остатке. На рисунке 15 представлены зависимости степени извлечения хлоридов от температуры, гидромодуля и продолжительности процесса. Степень извлечения хлоридов рассчитывали, как отношение их содержаний в фильтрате к исходному в пылевывбросах газоочистки и выражали в процентах.

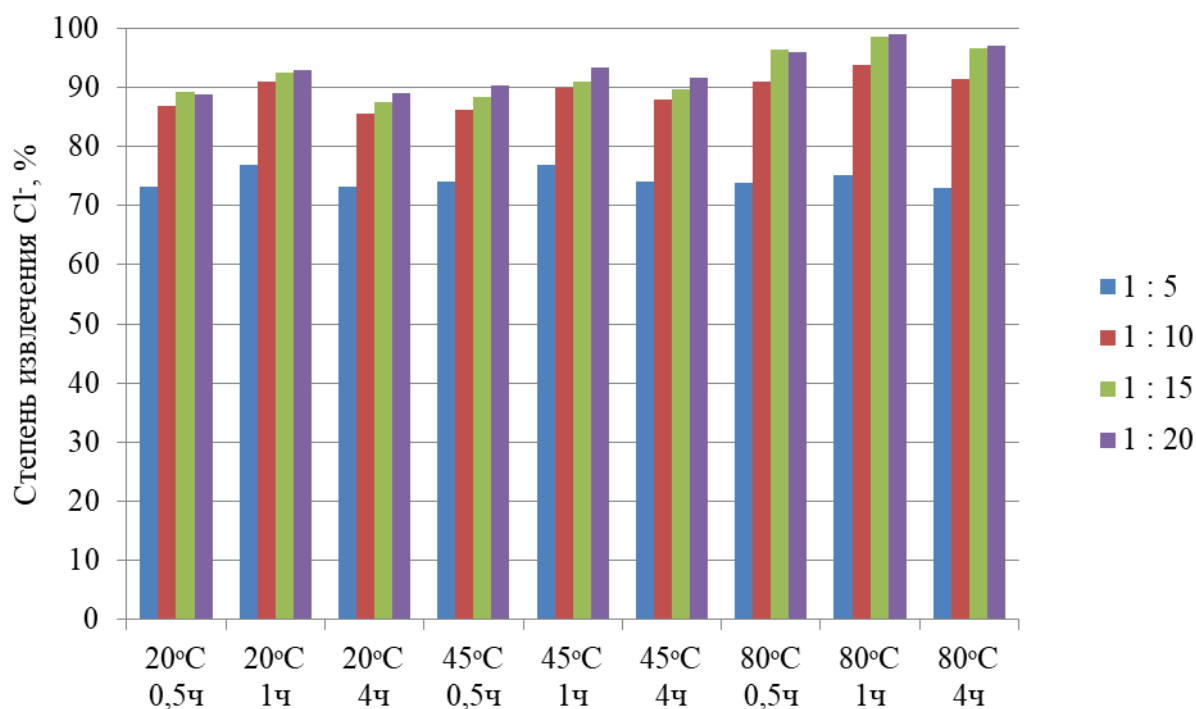


Рисунок 15 – Степень извлечения хлоридов из пылевых выбросов газоочистки в зависимости от температуры, гидромодуля и продолжительности выщелачивания

Влияние температуры на выщелачивание хлоридов. При постоянных значениях гидромодуля ($T:Ж = 1:15$) и времени обработки (1 ч) извлечение хлоридов составило: 92,5 % при 20 °C, 91,0 % при 45 °C и 98,6 % при 80 °C. Повышение температуры не только ускоряет кинетику растворения галита и сильвина, но и увеличивает растворимость хлорида свинца (с 0,99 г/100 г воды при 20 °C до 2,62 г/100 г при 80 °C), что способствует частичному переходу Pb в раствор.

Влияние гидромодуля. Эксперименты выполнены при 80 °C и продолжительности 1 ч. При соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:10 достигнуто извлечение хлорид-ионов 93,8 %, при увеличении до 1:15 – 98,6 %. Дальнейшее повышение расхода воды (до 1:20) не дало статистически значимого прироста (99,0 %). Выбран гидромодуль 1:15 как обеспечивающий высокую степень извлечения при более рациональном использовании воды.

Исследование продолжительности выщелачивания. При 80 °C и $T:Ж = 1:15$ через 30 мин обработки в раствор переходило 96,4 % хлоридов, через

60 мин – 98,6 %. Увеличение времени до 4 ч повысило извлечение лишь до 99,0 %, что свидетельствует о достижении равновесного состояния после 1 ч.

На основании совокупности проведённых экспериментов определён рациональный режим водного выщелачивания хлоридов, обеспечивающий максимальную эффективность: температура 80 °С, гидромодуль 1:15, продолжительность 1 ч. При данных параметрах степень извлечения хлоридов достигает 98,6 %.

После промывки на дифрактограмме (рисунок 14, б) отсутствуют рефлексы галита ($2\theta = 31,7^\circ; 45,5^\circ$) и сильвина ($2\theta = 28,3^\circ; 40,5^\circ$), что прямо подтверждает почти полное удаление хлоридных фаз. В твёрдом остатке идентифицированы цинкит (23–29 %), феррит цинка (42–46 %), магнетит (до 7 %) и гидроцинкит. Массовая доля Zn возросла с 26,2 до 34,0 %, Fe – с 18,8 до 24,5 % вследствие удаления хлоридной составляющей. Содержание свинца сохраняется на уровне 1,9–2,1 %, что указывает на его присутствие в труднорастворимых минеральных формах.

При упаривании промывных вод образуется твёрдый остаток (рисунок 14, в), в котором по данным РФА преобладают галит (42–50 %), сильвин (25–35 %) и афтиталит (8–15 %). Примеси портландита и кальцита образуются в результате гидратации CaO и последующей карбонизации гидроксида кальция при контакте с воздухом.

2.5.2 Извлечение металлов в фильтрат при водном выщелачивании образцов

По данным элементного анализа, проведённого методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, установлено, что такие токсичные элементы, как As, Ni, Cd, Sn и Hg, не обнаружены в растворах всех изученных режимах водной обработки. Основными макрокомпонентами промывных вод являются кальций, калий и натрий, суммарное содержание которых превышает 80 мг/дм³. В меньших количествах в промывных водах определяли цинк (4,5–5,5 мг/дм³), молибден (0,4–1,2 мг/дм³), стронций (0,3–

0,5 мг/дм³), сурьму (0,02–0,08 мг/дм³), алюминий (0,03–0,13 мг/дм³), железо (0,01–0,02 мг/дм³), медь (0,004–0,007 мг/дм³), марганец (0,006–0,007 мг/дм³) и титан (0,004–0,007 мг/дм³).

Свинец занимает особое положение среди металлов, определяемых в жидкой фазе. В оптимальных условиях выщелачивания (80 °С, Т:Ж = 1:15, τ = 1 ч) концентрация свинца в фильтрате достигала 43,4 мг/дм³, что соответствует переводу в раствор 3,5 % от общего содержания Pb в исходной пыли. Оставшиеся 96,5 % свинца аккумулируются в твёрдом остатке промытых пылевых выбросов (рисунок 16). При этом, согласно данным рисунка 16, повышение температуры с 20 до 80 °С способствует заметному росту концентрации Pb в фильтрате, что объясняется увеличением растворимости хлорида свинца (от 0,99 г/100 г воды при 20 °С до 2,62 г/100 г при 80 °С), а также возможным переходом в раствор его гидроксо- и хлоридных комплексов.

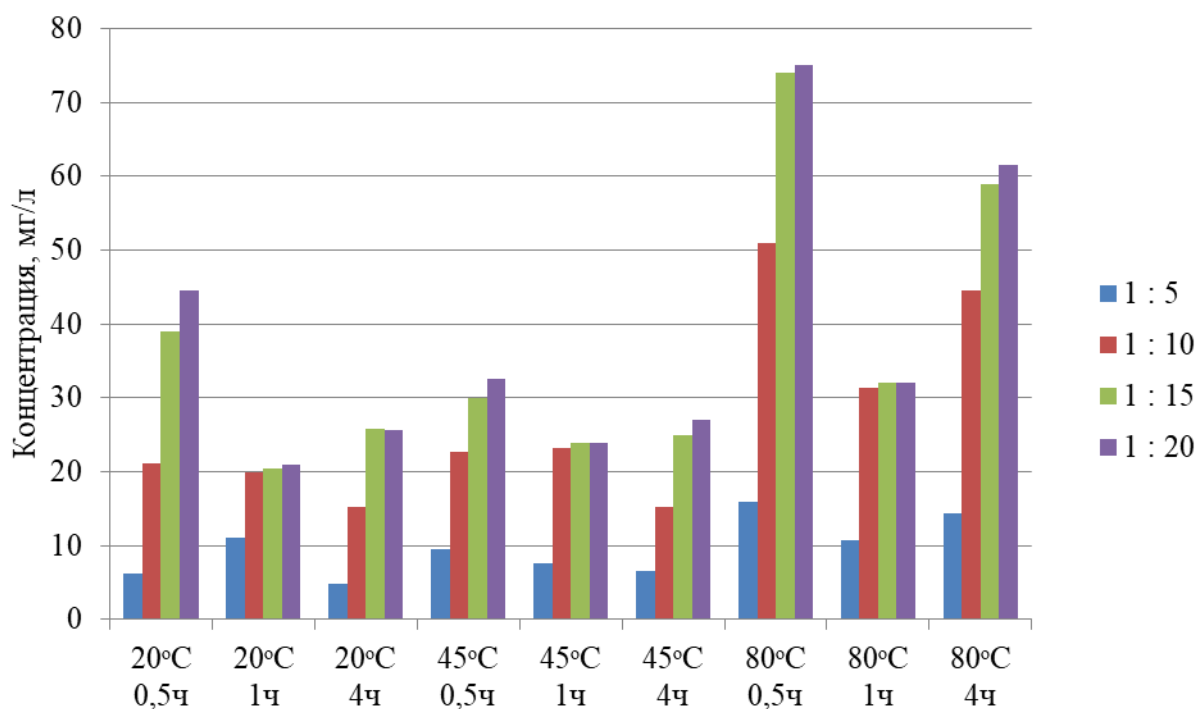


Рисунок 16 – Концентрация свинца в фильтрате при разных температурах и времени промывки пылевых выбросов газоочистки (в пересчете на Т:Ж = 1:20)

Свинец в исходных пылевых выбросах газоочистки преимущественно связан в труднорастворимые фазы – PbO , $PbSO_4$, или стабилизирован в структуре ферритов цинка и железа путём изоморфного замещения, что обуславливает его слабый переход в раствор даже при повышенных температурах [2, 14]. В пользу этого предположения свидетельствует также сохранение высокого содержания свинца в промытых пылевых выбросах газоочистки (1,9–2,1 %), идентичное исходному уровню.

Концентрация кальция в фильтрате достигает 1360 мг/дм^3 , что является максимальной среди всех определяемых элементов. Это объясняется частичным растворением свободного оксида кальция (CaO) и его гидратированной формы $Ca(OH)_2$, содержащихся в исходном материале. Однако часть кальция выводится из раствора в процессе упаривания и даже при хранении фильтратов за счёт взаимодействия гидроксида кальция с атмосферным диоксидом углерода с образованием кальцита $CaCO_3$, о чём свидетельствует наличие данной фазы в сухом остатке промывных вод (рисунок 14, в).

2.5.3 Удаление кальция и свинца из фильтрата после водного выщелачивания

Анализ химического состава фильтрата, полученного при оптимальных параметрах выщелачивания (80°C , $T:Ж = 1:15$, $\tau = 1 \text{ ч}$), показал, что его прямая утилизация в системе оборотного водоснабжения или сброс в поверхностные водные объекты невозможен без предварительной очистки. Основными загрязняющими компонентами являются кальций (1360 мг/дм^3), свинец ($43,4 \text{ мг/дм}^3$) и высокое значение pH (12–13), что превышает нормативные требования для технической воды большинства промышленных процессов. Для сброса в ливневую канализацию норматив по Ca^{2+} не установлен, однако его высокие концентрации вызывают образование отложений на поверхности теплообменников, зарастание трубопроводов карбонатными отложениями и ухудшают гидравлический режим систем, что требует обязательного снижения

содержания жёсткости. Кроме того, присутствие свинца в количестве 43,4 мг/дм³ делает фильтрат токсичным и непригодным для повторного применения.

Для выбора рационального способа очистки проведена сравнительная оценка реагентных методов: осаждение карбонатом натрия, обработка сульфидом натрия, барботирование углекислым газом (карбонизация) и комбинированный способ (СО₂ + кипячение). Результаты экспериментов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Оценка эффективности очистки фильтрата от кальция и свинца реагентными методами

Способ очистки	Условия обработки	Концентрация, мг/дм ³		рН
		Ca ²⁺	Pb ²⁺	
Исходный фильтрат	—	1360	43,4	12–13
Фильтрат, очищенный с применением Na ₂ CO ₃	4 г/100 см ³ , кипячение	0,3	18,0	12–13
Фильтрат, очищенный с применением Na ₂ S	1 см ³ раствора 40 мг/см ³ , кипячение	1180	Менее 3	12–13
Фильтрат, очищенный с применением СО ₂ (20 °С)	48 г/дм ³ , продувка 4 ч	720	8,8	8–9
Фильтрат, очищенный с применением СО ₂ и кипячения	48 г СО ₂ /дм ³ + кипячение 8 ч	5,3	Менее 3	8–9

Осаждение карбонатом натрия. При введении Na₂CO₃ в количестве 4 г/100 см³ достигается практически полное удаление кальция: его остаточная концентрация снижается до 0,3 мг/дм³ (степень извлечения 99,98 %). Однако эффективность очистки от свинца оказывается недостаточной – содержание Pb²⁺ уменьшается лишь до 18,0 мг/дм³, что не удовлетворяет нормативам для оборотной воды. Кроме того, рН раствора остаётся на уровне 12–13, что требует дополнительной нейтрализации.

Обработка сульфидом натрия. Добавление раствора Na_2S (1 см^3 с концентрацией 40 мг/см^3) обеспечивает глубокое удаление свинца за счёт образования малорастворимого сульфида PbS ($\text{ПР} \approx 10^{-28}$), остаточная концентрация Pb^{2+} составляет менее 3 мг/дм^3 . Вместе с тем кальций остаётся в растворе практически в исходном количестве (1180 мг/дм^3), поскольку сульфид кальция хорошо растворим. Кроме того, обработка сульфидом не снижает щелочность среды ($\text{pH} = 12\text{--}13$), что ограничивает применение данного метода в схемах с оборотным водоснабжением.

Карбонизация CO_2 . Барботирование фильтрата углекислым газом (48 г/дм^3 , $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 ч) позволяет снизить pH до $8\text{--}9$ за счёт нейтрализации гидроксид-ионов. При этом концентрация Ca^{2+} падает до 720 мг/дм^3 , а Pb^{2+} – до $8,8 \text{ мг/дм}^3$. Однако остаточное содержание свинца ($8,8 \text{ мг/дм}^3$) превышает допустимые уровни для большинства технологических применений, что делает данный метод непригодным в качестве самостоятельного способа очистки.

Комбинированный метод (CO_2 + кипячение). Наилучшие результаты достигнуты при последовательном применении карбонизации и термической обработки: сначала барботаж CO_2 (48 г/дм^3) в течение 4 ч , затем кипячение раствора в течение 8 ч . В этих условиях концентрация Ca^{2+} снижается до $5,3 \text{ мг/дм}^3$ (степень извлечения $99,6 \%$), а Pb^{2+} – до уровня менее 3 мг/дм^3 (степень извлечения 92%), pH стабилизируется в интервале $8\text{--}9$.

Химическая основа очистки описывается следующими реакциями. При барботировании CO_2 через щелочной фильтрат происходит нейтрализация гидроксид-ионов с образованием карбонат-иона:



Карбонат-ион взаимодействует с кальцием с образованием малорастворимого кальцита:



Одновременно осаждается свинец преимущественно в виде карбоната свинца либо, при высоком содержании хлоридов, в виде основного хлорида свинца:



На стадии кипячения происходит термическое разложение гидрокарбонат-ионов, смещение равновесия в сторону увеличения концентрации CO_3^{2-} и доосаждение остаточного кальция:



Кроме того, нагревание способствует коагуляции и укрупнению частиц образующихся осадков (CaCO_3 , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$), что улучшает их фильтруемость и снижает содержание взвешенных веществ в очищенном фильтрате.

Характеристика продуктов очистки. Твёрдый осадок, образующийся на стадии карбонизации с кипячением, представлен преимущественно CaCO_3 с примесью PbCO_3 . Его выход составляет $\approx 3,5$ кг на 1 м³ очищаемого фильтрата. Класс опасности данного осадка требует дополнительной оценки расчётными методами (определение индекса опасности) или с использованием биотестирования. В зависимости от полученных результатов осадок может быть направлен на захоронение на специализированных полигонах либо переработан с целью извлечения свинца (например, плавкой на свинецсодержащие концентраты).

Очищенный фильтрат после обработки CO_2 и кипячения представляет собой прозрачный раствор с pH 8–9, содержащий в качестве основных макрокомпонентов ионы K^+ , Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} . Содержание Pb^{2+} не превышает 3 мг/дм^3 , что соответствует техническим требованиям, предъявляемым к оборотной воде в большинстве гидрометаллургических процессов.

При упаривании очищенного фильтрата формируется твёрдый остаток белого цвета. По данным рентгенофазового анализа, его основными фазами являются хлорид натрия (42–50 %), хлорид калия (25–35 %) и афтиталит (8–15 %), суммарное содержание хлоридов превышает 75 мас.%. Благодаря низкому содержанию свинца (менее 0,017 %) данный продукт может рассматриваться как вторичное сырьё для калийной промышленности либо использоваться в технических целях – в качестве противогололёдного реагента, компонента буровых растворов или сырья для получения технических солей. Использование в сельском хозяйстве в качестве удобрения требует дополнительной проверки на содержание токсичных микропримесей (например, кадмия, мышьяка) с учётом агрохимических регламентов.

2.5.4 Экологический эффект от предлагаемой схемы утилизации пылевывбросов газоочистки

Оценка экологической эффективности. Предложенная схема переработки пылевых отходов газоочистки электрометаллургического производства направлена на снижение антропогенной нагрузки за счёт извлечения хлоридов из отходов с последующим возвратом очищенных вод в производственный цикл. Ключевые экологические показатели процесса:

1. **Снижение хлоридной нагрузки.** Водное выщелачивание при оптимальных параметрах (80°C , $\text{T:Ж} = 1:15$, $\tau = 1 \text{ ч}$) обеспечивает извлечение до 98,6 % хлоридов (NaCl , KCl) из исходной пыли, содержащей до 12,5 % хлоридов. Это предотвращает выброс хлоридов в атмосферу при возможной пирометаллургической переработке неочищенной пыли (риск образования

диоксинов и фуранов) и снижает коррозионную активность технологических газов.

2. Очистка промывных вод. Применение комбинированного метода карбонизации CO_2 с последующим кипячением позволяет снизить содержание кальция на 99,6 % (с 1360 до 5,3 мг/дм³), свинца – на 92 % (с 43,4 до менее 3 мг/дм³) и довести pH с 12–13 до 8–9. Очищенный фильтрат после дистилляции соответствует техническим требованиям к оборотной воде гидрометаллургических процессов, что исключает сброс токсичных стоков в поверхностные водоёмы.

3. Сокращение объёма отходов. Из 1 т исходной пыли после водного выщелачивания образуется $\approx 730\text{--}760$ кг Zn–Fe концентрата (34,0 % Zn, 24,5 % Fe), пригодного для дальнейшей переработки, и $\sim 240\text{--}270$ кг хлоридного солевого продукта, который может быть использован в технических целях. Таким образом, утилизируется практически 100 % исходного отхода с получением товарных продуктов, что соответствует принципам наилучших доступных технологий.

4. Снижение класса опасности отходов. Твёрдый осадок очистки фильтрата ($\approx 3,5$ кг/м³), представленный CaCO_3 с примесью PbCO_3 , требует обязательной оценки класса опасности расчётным методом (индекс опасности) или биотестированием. При подтверждении низкого класса опасности осадок может быть захоронен на полигонах промышленных отходов либо направлен на извлечение свинца, что снижает нагрузку на специализированные полигоны токсичных отходов.

5. Замкнутость водооборота. Очищенный фильтрат после упаривания возвращается в головную стадию водного выщелачивания, что минимизирует потребление свежей воды и исключает образование жидких стоков, подлежащих сбросу.

Технологическая схема переработки. На основе выполненных экспериментальных исследований предложена принципиальная технологическая схема (рисунок 17), включающая четыре основных этапа:

Стадия 1. Водное выщелачивание – обработка исходной пыли водой при 80 °С, гидромодуле Т:Ж = 1:15 и продолжительности 1 ч. На данной стадии до 98,6 % хлоридов (NaCl, KCl) переходят в жидкую фазу, а труднорастворимые оксидные соединения Zn, Fe и Pb остаются в твёрдом остатке.

Стадия 2. Фильтрационное разделение – отделение твёрдого Zn–Fe концентрата от жидкого фильтрата. Твёрдый продукт (34,0 % Zn, 24,5 % Fe, 1,9–2,1 % Pb) направляется на пирометаллургическую (вельцевание) или гидрометаллургическую переработку.

Стадия 3. Очистка фильтрата – карбонизация CO₂ (48 г/л, 4 ч) с последующим кипячением (8 ч). Обеспечивается снижение Ca²⁺ на 99,6 %, Pb²⁺ на 92 %, pH до 8–9. Образующийся осадок (CaCO₃ с примесью PbCO₃) выводится из системы.

Стадия 4. Упаривание и возврат воды – частичное упаривание очищенного фильтрата с получением твёрдого солевого продукта (NaCl + KCl ≥ 75 %, Pb < 0,017 %). Оставшаяся часть очищенной воды возвращается на стадию выщелачивания, замыкая оборотный цикл.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 17. Режимные параметры (время, температура, расход реагентов) могут корректироваться при изменении состава исходного сырья.

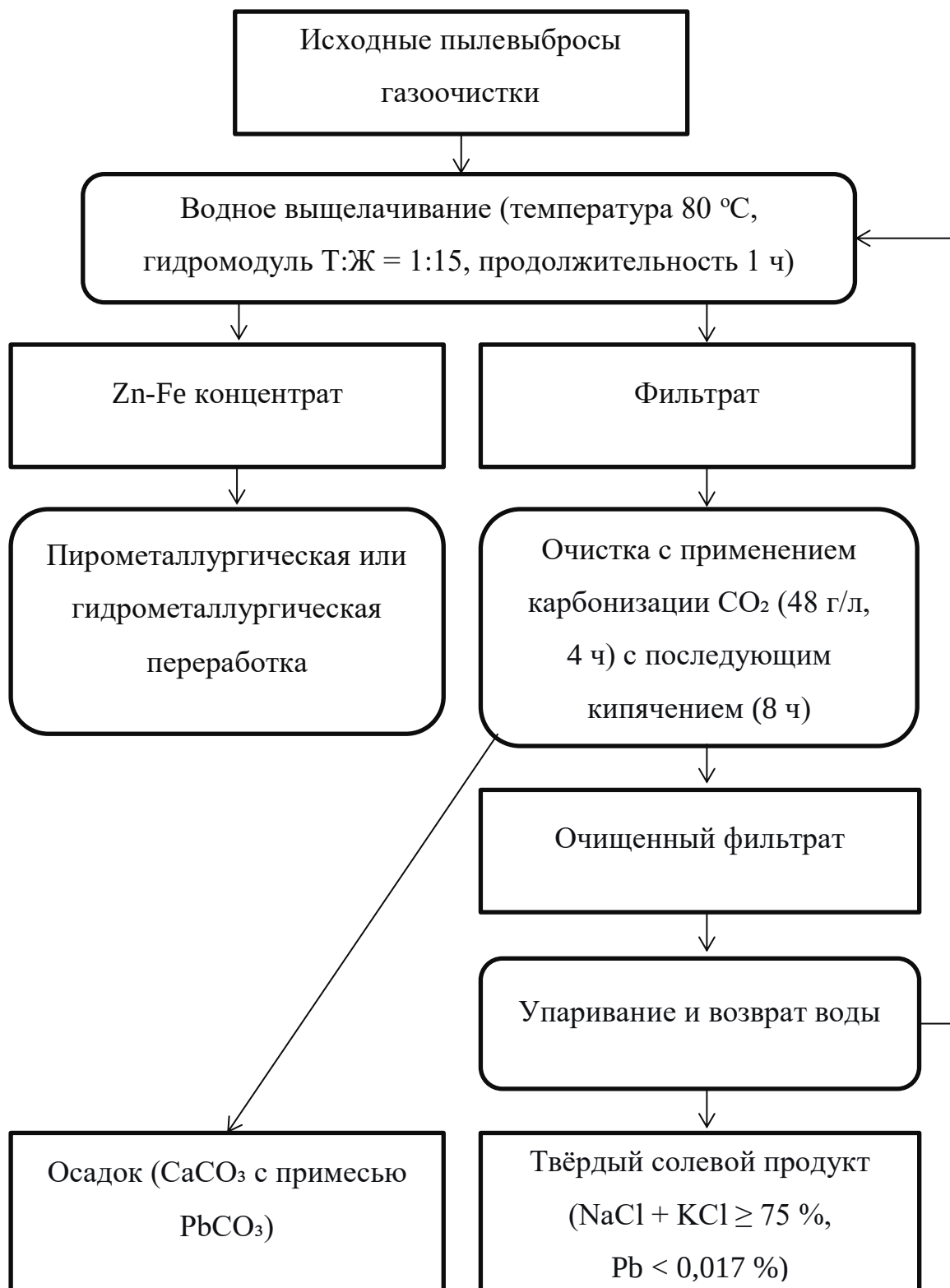


Рисунок 17 – Схема переработки пылевывбросов газоочистки

Экологические перспективы применения предлагаемой схемы утилизации пылевых выбросов газоочистки.

Солевой продукт с содержанием Pb < 0,017 % может использоваться:

- в качестве технической соли для производства противогололёдных смесей;
- как сырьё для получения хлора и щёлочи после дополнительной очистки (электролиз) и др.

Zn–Fe концентрат содержит ценные металлы и может быть направлен на:

- вельцевание – с получением оксида цинка, пригодного для металлургических заводов;
- гидрометаллургическое выщелачивание – для селективного извлечения цинка серной кислотой.

Экологический эффект от внедрения заключается в:

- ликвидации токсичных пылевых отходов;
- сокращении водопотребления за счёт замкнутого цикла;
- предотвращении выбросов хлоридов и тяжёлых металлов в атмосферу и гидросферу.

Разработанная схема рекомендуется для промышленной реализации на предприятиях, перерабатывающих пыли газоочистки электродуговых печей. Схема утилизации пылевых выбросов газоочистки ориентирована на технологические процессы по переработке металлолома в электрометаллургическом производстве и учитывают вещественные формы нахождения в них основных и примесных компонентов, а также возможность отделения до 12,5 % хлоридов из пылевых отходов в процессе водной обработки в зависимости от температуры, гидромодуля и времени.

ВЫВОДЫ

1. Элементный и компонентный составы образцов пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства, использующего для переработки металлолом в качестве исходного сырья, разнятся по фазовому составу с отходами других металлургических производств. В пылевых выбросах газоочистки идентифицировали оксид цинка (18–22 %), феррит цинка ZnFe_2O_4 (32–35 %), магнетит Fe_3O_4 (3–5 %), галит NaCl (9–12 %) и сильвин KCl (4–7 %). Феррит цинка, магнетит и цинкит образуются в пылегазовоздушной смеси за счет окислительных процессов при плавке оцинкованного металлолома, а галит и сильвин поступают в пылевые выбросы газоочистки из перерабатываемого исходного сырья.

2. Разработаны экспрессные методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний основных и примесных элементов (Zn, Fe, Cl, Pb) в пылевых выбросах газоочистки с учетом особенностей пробоподготовки и вещественных форм компонентов. В разработанных методиках предусмотрена коррекция матричных эффектов с использованием модельных смесей, что позволяет снизить трудоёмкость и время анализа при оперативном контроле состава исходных пылевых выбросов газоочистки и конечных концентратов.

3. Изучены условия отделения хлоридов водным выщелачиванием от труднорастворимых оксидных соединений цинка и железа из пылевых выбросов газоочистки в зависимости от температуры, гидромодуля и времени. Разработанные режимы водного выщелачивания хлоридов из пылевых выбросов газоочистки (80 °С, Т:Ж = 1:15, 1 ч) обеспечивают их извлечение до 98,6 %, устраняя главное технологическое ограничение для дальнейшей переработки отходов. а предложенный реагентный метод очистки промывных вод (карбонизация с последующим кипячением) позволяет снизить содержание кальция на 99,6 %, свинца на 92 %, рН до 8–9 и организовать замкнутый водооборот без сброса токсичных сточных вод.

4. В условиях предложенных режимов водного выщелачивания водорастворимые Na, K и Cl практически полностью переходят в фильтрат, в твёрдой фазе остаются труднорастворимые соединения Zn и Fe. Сухой остаток фильтрата более 75 % состоит из хлоридов калия и натрия и пригоден для технического использования. Образующийся после водного выщелачивания твердый остаток пылевых отходов газоочистки содержит 34,0 % Zn, 24,5 % Fe и пригоден для последующей пиро- или гидрометаллургической переработки.

5. Предложенная схема утилизации позволяет отделить до 12,5% хлоридов из пылевых выбросов газоочистки, снять ограничения дальнейшей переработки отходов. Полученные результаты по предлагаемой схеме утилизации и разработанные методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка, хлора, свинца и железа в пылевых выбросах газоочистки, учитывающие их вещественные формы, рекомендованы к внедрению на Абинском электрометаллургическом заводе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топоркова, Ю.И. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки / Ю.И. Топоркова [и др.] // iPolytech Journal. Metallurgy and materials science. – 2021. – Т. 25, № 5. – С. 643-680.
2. Stewart, D.J.C. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology / D.J.C. Stewart, A.R. Barron // Resources, Conservation and Recycling. – 2020. – Vol. 157. – Art. 104746.
3. Шепелев, И.И. Перспективные способы утилизации и использования отходов газоочистных сооружений глиноземного производства / И.И. Шепелев [и др.] // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 4-9.
4. Юрьев, Б.П. Утилизация и переработка пылей и шламов металлургического производства с извлечением полезных компонентов / Б.П. Юрьев, В.А. Дудко // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 10. – С. 4-9.
5. Богдан, Е.О. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки / Е.О. Богдан [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – № 5. – С. 26-34.
6. Xiao, X. A Review on Recycling and Reutilization of Blast Furnace Dust as a Secondary Resource / X. Xiao [et al.] // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2021. – Vol. 7. – P. 340-357.
7. Грудинский, П.И. Современное состояние, перспективы переработки и утилизации клинкера вельцевания цинксодержащей пыли от электродуговой плавки стали / П.И. Грудинский [и др.] // Перспективные материалы. – 2019. – № 4. – P. 73-83.
8. Ламухин, А.М. Разработка технологии переработки цинксодержащей пыли электродуговых печей с получением сырьевого продукта для производства металлического цинка / А.М. Ламухин [и др.] // Экология и промышленность России. – 2013. – № 1. – С. 4-7.

9. Панышин, А.М. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» / А.М. Панышин [и др.] // Экология и промышленность России. – 2012. – № 11. – С. 4-6.
10. Remeteiova, D. Treatment of strong alkaline wastewater from neutral leaching of EAF dust by precipitation and ion exchange / D. Remeteiova [et al.] // Applied Water Science. – 2023. – Vol. 13, № 138. – P. 1-9.
11. John, J.J. Effect of ultrasound on leaching of lead from landfilled metallurgical Residues / J.J. John [et al.] // Ultrasonics- Sonochemistry. – 2020. – Vol. 69. – Art. 105239.
12. Teo, Y.Y. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from electric arc furnace dust (EAFD) using hydrochloric acid / Y.Y. Teo [et al.] // Journal of Physical Science. – 2018. – Vol. 29, № 3. – P. 49-54.
13. Chen, W.S. Removal of chloride from electric arc furnace dust / W.S. Chen [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 190, № 1-3. – P. 639-644.
14. Nyirenda, R.L. The processing of steelmaking flue-dust: a review / R.L. Nyirenda // Minerals Engineering. – 1991. – Vol. 4, № 7-11. – P. 1003-1025.
15. Omran, M. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process deter mining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts / M. Omran, T. Fabritius // Powder Technol. – 2017. – Vol. 308. – P. 47-60.
16. Machado, J.G.M.S. Characterization study of electric arc furnace dust phases / J.G.M.S. Machado [et al.] // Materials Research. – 2006. – Vol. 9, № 1. – P. 41-45.
17. Goodman, M.M. Trace element chemistry of atmospheric deposition along the Wasatch Front (Utah, USA) reflects regional playa dust and local urban aerosols / M.M. Goodman [et al.] // Chemical Geology. – 2019. – Vol. 530. – Art. 119317.
18. Guezennec, A.G. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles / A.G. Guezennec [et al.] // Powder Technology. – 2005. – Vol. 157. – P. 2-11.
19. Oh, M.K. Effect of fluorspar on the interfacial reaction between electric arc furnace slag and magnesia refractory: Competitive corrosion-protection mechanism of magnesiowüstite layer / M.K .Oh, J.H. Park // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 14. – P. 20387-20398.

20. Hagni, A.M. Reflected light microscopy, electron microscopy, electron spectroscopy and X-ray diffraction mineralogical characterization of EAF dusts, PhD, University of Missouri-Rolla, 1995.

21. Moradpour, Z. Investigation of Dust Chemical Compounds Emitted by Electric Arc Furnace (EAF) with a reuse perspective / Z. Moradpour [et al.] // Iranian Journal of Health, Safety & Environment. – 2020. – Vol. 7, № 1. – P. 1408-1412.

22. Heo, J. Effect of temperature on the slag/refractory interfacial reaction with directed reduced iron (DRI) addition in an electric arc furnace (EAF) process: Diffusional growth of magnesiowüstite layer by Boltzmann-Matano analysis / J. Heo, J.H. Park // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 17217-17224.

23. Бурылин, М.Ю. Атомно-абсорбционный спектральный анализ с атомизацией в пламени, 2-е изд., испр. и доп. / М.Ю. Бурылин. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2013. – 189 с.

24. Ганеев, А.А. Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие / А.А. Ганеев. – СПб.: Издательство «Лань», 2011. – 304 с.

25. Xiao-quan, S. Simultaneous determination of major, minor and trace elements in airborne particulates by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy / S. Xiao-quan, W. Tie-bang, N. Zhe-ming // Environmental Analysis. – 1987. – Vol. 326. – P. 419-424.

26. Nolte, J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide, 2nd Ed. / J. Nolte. – Hoboken: Wiley-VCH, 2021. – 288 p.

27. Пупышев, А.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11, № 2-3. – С. 131-181.

28. Кузнецова, О.В. Экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ как современная альтернатива традиционным спектральным методам при решении задач геохимических поисков / О.В. Кузнецова [и др.] // Науки о Земле и недропользование. – 2023. – Т. 46, № 4. – С. 390-401.

29. Эрхардт, Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сборник научных трудов / Х. Эрхардт, В.А. Федорович, Г.М. Мурашко. – Москва: Металлургия, 1985. – 256 с.
30. Лосев, Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – Москва: Химия, 1982. – 208 с.
31. Jenkins, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Ed. / R. Jenkins. – Hoboken: Wiley, 2012. – 232 p.
32. Чубаров, В.М. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / В.М. Чубаров, А.А. Амосова, А.Л. Финкельштейн // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85, № 12. – С. 5-13.
33. Ревенко, А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / А.Г. Ревенко, Г.В. Пашкова // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 11. – С. 980-1001.
34. Лосев, Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н.Ф. Лосев. – Москва: Наука, 1969. – 336 с.
35. Rousseau, R.M. The Quest for a Fundamental Algorithm in X-Ray Fluorescence Analysis and Calibration / R.M. Rousseau // The Open Spectroscopy Journal. – 2009. – Vol. 3. – P. 31-42.
36. Rousseau, R.M. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials / R.M. Rousseau // Journal of Geosciences and Geomatics. – 2013. – Vol. 1, № 1. – P. 1-7.
37. Смагунова, А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008. – 339 с.
38. Fares, G. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance / G. Fares [et al.] // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 274. – Art. 121832.

39. Tsilika, I. Crystallization process of thermally treated vitrified EAFD waste / I. Tsilika [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 2009-2015.
40. Sofili, T. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust / T. Sofili [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2004. – Vol. B109. – P. 59-70.
41. Trifunovic, V. Investigation of hazardous waste A case study of electric arc furnace dust characterization / V. Trifunovic [et al.] // Hemijska industrija. – 2022. – Vol. 76, № 4. – P. 237-249.
42. Halli, P. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust / P. Halli [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 164. – P. 265-276.
43. Sammut, M.L. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / M.L. Sammut [et al.] // Chemosphere. – 2008. – Vol. 70. – P. 1945-1951.
44. Ермолин, М.С. Фракционирование, характеристика и анализ нано- и микрочастиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли / М.С. Ермолин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 9. – С. 844-853.
45. Machado, J.G.M.S. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust / J.G.M.S. Machado [et al.] // Journal Hazardous Materials. – 2006. – Vol. B136. – P. 953-960.
46. Simonyan, L.M. The EAF dust chemical and phase composition research techniques / L.M. Simonyan, A.A. Alpatova, N.V. Demidova // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, № 2. – P. 1601-1607.
47. Казюта, В.И. Утилизация пыли металлургических производств и отработанных фильтровальных материалов / В.И. Казюта // Экология и ресурсосбережение “Сталь”. – 2014. – № 9. – С.95-102.
48. Lee, J.J. Carbothermal Reduction of Zinc Ferrite / J.J. Lee, C.I. Lin, H.K. Chen // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2001. – Vol. 32B. – P. 1033-1040.

49. Xie, Z. Phase Transformation and Zinc Extraction from Zinc Ferrite by Calcium Roasting and Ammonia Leaching Process / Z. Xie [et al.] // Crystals. –2022. – Vol. 12. – P. 641-653.

50. Tang, H. Direct Conversion of Electric Arc Furnace Dust to Zinc Ferrite by Roasting: Effect of Roasting Temperature / H. Tang [et al.] // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2023. – Vol. 9. – P. 363-374.

51. Доброхотов, В.Б. Комплексная утилизация пылевидных отходов металлургического производства / В.Б. Доброхотов, М.А. Абрамов, Е.Г. Степанов // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П.А. Соловьёва. – 2020. – Т. 4, № 51. – С. 96-101.

52. Дёмин, А.В. Поиск способов утилизации пыли дуговых сталеплавильных печей на Белорусском металлургическом заводе / А.В. Дёмин [и др.] // Литьё и металлургия. – 2015. – № 3. – С. 74-79.

53. ПНД Ф 16.3.24-2000 Методика выполнения измерений массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий, магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов (шлаков, шламов металлургического производства) атомно-абсорбционным методом: методика выполнения измерений. – Москва: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования; ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия». – 2015. – 22 с.

54. Агеев, Е.В. Исследование элементного состава титановых металлоотходов методом рентгенофлуоресцентного анализа / Е.В. Агеев [и др.] // Металлургия и материаловедение. – 2024. – Т. 14, № 1. – С. 8-18.

55. Калинин, Б.Д. Рентгенофлуоресцентное определение содержания элемента в многокомпонентных образцах / Б.Д. Калинин // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 476-482.

56. Дудик, С.Л. Оценка возможности рентгенофлуоресцентного анализа до проведения экспериментальных работ / С.Л. Дудик [и др.] // Аналитика и контроль. – 2024. – Т. 28, № 2. – С. 71-86.

57. Wang, L. Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy / L. Wang [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – Vol. 27. – P. 1667-1673.

58. Смагунова, А.Н. Влияние и учет химического состава при рентгеноспектральном анализе продуктов производства / А.Н. Смагунова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. 29, № 12. – С. 2335-2340.

59. Lu, S.S. Determination of fourteen components in iron ore by X-ray fluorescence spectrometry with theoretical α coefficient and empirical coefficient method correction / S.S. Lu, J.L. Xu, Q. Qu // Metallurgical Analysis. – Vol. 36, № 4. – P. 46-51.

60. Смагунова, А.Н. Влияние условий подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу на эффект микроабсорбционной неоднородности / А.Н. Смагунова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 795-801.

61. Колбин, В.В. Методы подготовки реперных образцов почв для неразрушающего РФА-анализа / В.В. Колбин // Вестник НЯЦ РК. – 2022. – № 3. – С. 11-20.

62. Авторское свидетельство № 958934 Союз Советских Социалистических Республик, МКИ G01N 23/223. Способ выявления степени гетерогенности материалов / Р.И. Плотников, Б.Д. Калинин, П.М. Федорова. – № 3251042/18-25; заявлено 23.02.81: опубликовано 15.09.82, Бюл. № 34. // заявитель Ленинградское научно-производственное объединение «Буревестник». – 3 с.

63. Сухоруков, А.В. Способы подготовки порошковых проб для рентгенофлуоресцентного анализа красных шламов / А.В. Сухоруков, А.В. Абрамов, А.Ю. Жиляков // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – С. 172-173.

64. Tsakiridis, P.E. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by

electrowinning / P.E. Tsakiridis [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 179. – P. 8-14.

65. Wang, X. Promoted acid leaching of Zn from hazardous zinc-containing metallurgical dusts: Focusing on transformation of Zn phases in selective reduction roasting / X. Wang [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – Vol. 163. – P. 353-361.

66. Omran, M. Utilization of blast furnace sludge for the removal of zinc from steelmaking dusts using microwave heating / M. Omran, T. Fabritius // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 210. – P. 867-884.

67. Калинин, Б.Д. Эффекты дифракции в рентгенофлуоресцентном анализе и использовании их в аналитических целях / Б.Д. Калинин, А.В. Руднев // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 3. – С. 332-338.

68. Базыкина, Е.Н. Учет межэлементных взаимодействий при рентгеноспектральном определении нескольких компонентов в материалах сложного состава / Е.Н. Базыкина [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38, № 9. – С. 1563-1569.

69. Дудик, С.Л. Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин пленок и покрытий на рентгеновском спектрометре «Спектроскан Макс-GV» / С.Л. Дудик [и др.] // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, № 3-4. – С. 282-289.

70. Павлинский, Г.В. Определение элементов с малым атомным номером рентгенофлуоресцентным способом фундаментальных параметров / Г.В. Павлинский, Л.И. Владимирова // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 3. – С. 268-273.

71. Ревенко, А.Г. Исследование возможности применения фильтров при рентгенофлуоресцентном анализе в длинноволновой области / А.Г. Ревенко, Д.С. Суворова, Е.В. Худоногова // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22, № 2. – С. 117-127.

72. Ревенко, А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб / А.Г. Ревенко // Стандартные образцы. – 2013. – № 4. – С. 3-11.

73. Сучков, А.И. Влияние количества образцов сравнения на правильность результатов определения макросостава стекол системы As-S-Se рентгенофлуоресцентным методом / А.И. Сучков, А.Е. Курганова, И.Д. Ковалев // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 967-972.

74. Молчанова, Е.И. Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава / Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова, И.В. Щербаков // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 9. – С. 940-946.

75. Rasberry, S.D. Calibration for in terelement effects in X-ray fluorescence analysis / S.D. Rasberry, K.F.J. Heinrich // Anal. Chem. – 1974. – Vol. 46, № 1. – P. 81-89.

76. Титаренко, А.В. Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа / А.В. Титаренко, А.Л. Цветянский, А.Н. Еритенко // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12, № 1-2. – С. 42-45.

77. Щукина, М.Ю. Исследование стабильности стандартных образцов металлургических материалов / М.Ю. Щукина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89, № 2, Ч. II. – С. 33-38.

78. Smagunova, A.N. Determination of Optimum Conditions for X-Ray Fluorescence Analysis Using Coupling Equations / A.N. Smagunova, O. Bolormaa, S.D. Pan'kov // Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation. – 2012. – № 2. – P. 81-86.

79. Thomsen, V. Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence / V. Thomsen // Spectroscopy. – 2007. – Vol. 22, № 5. – P. 46-50.

80. Vinter, S. Microencapsulation of zinc plating waste using silicone polymers / S. Vinter [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 412. – Art. 125225.

81. Ovcacikova, H. Metallurgy dusts as a pigment for glazes and engobes / H. Ovcacikova [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 7789-7796.

82. Kumar, S. Performance of reactive magnesia cement formulations containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag / S. Kumar [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 232. – Art. 117275.

83. Er, Y. Recycling of metallurgical wastes in ceramics: A sustainable approach / Y. Er [et al.] // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 349. – Art. 128713.

84. Fu, L. Fabrication of CaO-MgO-Al₂O₃ materials from metallurgical waste industrial residue and their potential usage in MgO-C refractories / L. Fu [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, № 1. – P. 959-967.

85. Римошевский, С.Л. Исследование процессов переработки пыли газоочистки сталеплавильных производств / С.Л. Римошевский, Д.А. Прокопчук, Д.М. Голуб // Литье и металлургия. – 2021. – № 1. – С. 106-113.

86. Калаева, С.З. Получение магнетита восстановлением железосодержащих отходов / С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров // От химии к технологии шаг за шагом. – 2021. – Т. 2, № 1. – С. 79-85.

87. Tang, H. Electric arc furnace dust as magnetic carrier particles for removal of micro-fine particles from suspensions / H. Tang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 176. – P. 220-230.

88. Гильманшина, Т.Р. Разработка аппаратурно-технологической схемы переработки натрий- и калийсодержащих отходов литейного производства / Т.Р. Гильманшина [и др.] // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 22-26.

89. Якорнов, С.А. Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью / С.А. Якорнов [и др.] // Цветная металлургия. – 2017. – Т. 5. – С. 28-33.

90. Блудова, Д.И. Методы удаления хлорид-ионов при производстве цинка из пыли электродуговой плавки / Д.И. Блудова, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // iPolytech Journal. – 2023. – Т. 27, № 2. – С. 392-421.

91. Qiao, Z. Separation and recovery of potassium chloride from sintering filtrated dust of ferrous metallurgy by solvent crystallization and the phase equilibrium

of quaternary solution system / Z. Qiao [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – Art. 111432.

92. Bruckard, W.J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts / W.J. Bruckard [et al.] // International Journal of Mineral Processing. – 2005. – Vol. 75. – P. 1-20.

93. Блохин, М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер – Москва: Наука, 1982. – 373 с.

94. Feng, H. The Investigation of Optimizing Leaching Efficiency of Al in Secondary Aluminum Dross via Pretreatment Operations / H. Feng [et al.] // Processes. – 2020. – Vol. 8. – Art. 1269.

95. Guger, C.E. Kinetics of Zinc Oxide Reduction with Carbon Monoxide / C.E. Guger, F.S. Manning // Process Metallurgy. – 1971. – Vol. 2. – P. 3083-3090.

96. Грудинский, П.И. Карботермическое восстановление пыли электроплавки стали с извлечением цветных металлов и железа / П.И. Грудинский, В.П. Корнеев, В.Г. Дюбанов // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 16–20 мая 2016 г.): в 3 т. – Волгоград : ВолгГТУ, 2016. – Т. 2. – С. 171-172.

97. Колюпанов, В.М. Решение экологических проблем ЗАО «Донецксталь» – металлургический завод» путем замены мартеновского производства электросталеплавильным / В.М. Колюпанов, В.В. Скларов // Экология и промышленность. – 2009. – Т. 4, № 21. – С. 26-31.

98. Guo, Z. Hydrogen reduction process for zinc-bearing dust treatment: Reduction kinetic mechanism and microstructure transformations in a novel and environmentally friendly metallurgical technique / Z. Guo [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – Art. 110836.

99. Стовпченко, А.П. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей / А.П. Стовпченко [и др.] // Электromеталлургия. – 2009. – № 8. – С. 29-36.

100. Maccagni, M.G. INDUTECH/EZINEX integrate process on secondary zinc-bearing materials / M.G. Maccagni // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2016. – Vol. 2. – P. 133-140.

101. Grieshaber, K.W. Process for recycling spent potliner and electric arc furnace dust into commercial products using oxygen enrichment / K.W. Grieshaber, C.T. Philipp, G.F. Bennet // Waste Management. – 1994. – Vol. 14, № 3-4. – P. 267-276.

102. Guo, Z. Innovative and green utilization of zinc-bearing dust by hydrogen reduction: Recovery of zinc and lead, and synergetic preparation of Fe/C micro-electrolysis materials / Z. Guo [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 456. – Art. 141157.

103. Wu, Y.L. Process optimization of metallurgical dust recycling by direct reduction in rotary hearth furnace / Y.L. Wu [et al.] // Powder Technology. – 2018. – Vol. 326. – P. 101-113.

104. Foo, C.T. Electrocatalytic and photocatalytic activities of hierarchically structured zinc oxide nanoparticles derived from cellulose paper-precipitated hydrozincite / C.T. Foo [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – P. 39180-39188.

105. Fruehan, R.J. New steelmaking process: drivers, requirements and potential impact / R.J. Fruehan // Ironmaking & Steelmaking. – 2005. – Vol. 32, № 1. – P. 3-8.

106. Ahmed, H.M. New trends in the application of carbon-bearing materials in blast furnace iron-making / H.M. Ahmed // Minerals. – 2018. – Vol. 8, № 12. – P. 561.

107. Anameric, B. Properties and features of direct reduced iron / B. Anameric, K. Kawatra // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2007. – Vol. 28, № 1. – P. 59-116.

108. Мельниченко, И.А. Выщелачивание цинка из пыли шламовых отвалов сталеплавильного производства предприятий горнометаллургического комплекса

с последующим электролизом / И.А. Мельниченко, Д.С. Куренков, А.В. Липина // Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов: материалы XII научно-практической конференции. – Москва: ВНИИМЕТМАШ, 2016. – С. 372-378.

109. Both, I. Advanced technologies for residue treatment - successful start-up of the PRIMUS plant of Dragon Steel in Taiwan / I. Both., M. Houbart, J.L. Roth // Iron & Steel technology conference: British Library Conference Proceedings, Pittsburgh. – 2010. – P. 209-216.

110. Доронин, И.Е. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли / И.Е. Доронин, А.Г. Свяжин // Metallurg. – 2010. – № 10. – С. 48-53.

111. Козлов, П.А. Исследования и разработка технологии по удалению примесей из вельц-окси, полученной после переработки пылей ЭДП / П.А. Козлов, А.В. Затонский, А.М. Паньшин // Инновационные разработки в горно-металлургической отрасли: матер. VI Междунар. конф.: в рамках IX Междунар. выставки «MinTech 2011». – Усть-Каменогорск: Изд-во Вост.-Казахст. техн. ун-та им. Д. Серикбаева, 2011. – С. 18-193.

112. Kozlov, P.A. Modern situation and perspectives of waelz-process usage for zinc extraction from dust of electric arc furnaces / P.A. Kozlov [et. al] // Цветные металлы. – 2009. – № 7. – С. 36-40.

113. Panshin, A. Research and development of complex technology for zinc and indium recovery from oxidized raw material and waste utilization / A. Panshin, P. Kozlov // Lead-Zinc 2010: Proceedings of 49-th Annual Conference of Metallurgists. – Vancouver, 2010. – P. 1255-1261.

114. Лошкарев, А.Н. Внедрение процесса ПРАЙМУС (PRIMUS) в ДСП-80 ОАО «Металлургический завод им. А. К. Серова» / А.Н. Лошкарев, Е.В. Матюнина // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве: сб. докл. IV Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве» (ТИМ'2015) с междунар. участием, посвященной 95-летию основания кафедры и университета. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2015. – С. 93-95.

115. Schoukens, A.F.S. Plasma-arc treatment of steel-plant dust and zinc-containing slag - theoretical and practical considerations / A.F.S. Schoukens, L.R. Nelson, N.A. Barcza // Recycling of lead and zinc the Challenge of the 1990s: Proceedings of the International Conference (Rome). – 1991. – P. 361-370.

116. Архипова, Л.В. Выщелачивание цинка из пыли сталеплавильного производства с использованием NaOH / Л.В. Архипова, А.Н. Федоров // 70-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС»: сб. статей. – Москва: ИД «МИСиС», 2015. – С. 93-95.

117. Смирнова, И.В. Сравнительная характеристика методов переработки металлургических шлаков / И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко // Экологический вестник Донбасса. – 2021. – № 3. – С. 53-61.

118. Попов, А.А. К вопросу проблемы утилизации цинксодержащей пыли сталеплавильных производств / А.А. Попов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2015. – Т. 7, № 2.

119. Попов, А.А. Утилизация цинксодержащей пыли сталеплавильных производств / А.А. Попов, Г.В. Петров // 2016. – Т. 4. – С. 177-185.

120. Wu, H. One-step extraction of zinc and separation of iron from hazardous electric arc furnace dust via sulphating roasting-water leaching / H. Wu [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – Art. 111155.

121. Siame, M.C. An attainable region approach for the recovery of iron and zinc from electric arc furnace dust / M.C. Siame [et al.] // South African Journal of Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 27. – P. 35-42.

122. Tsakiridis, P.E. Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment / P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 1. – P. 23-32.

123. Hussaini, S. Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing / S. Hussaini [et al.] // Minerals Engineering. – 2021. – Vol. 168. – Art. 106935.

124. Oustadakis, P. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid / P. Oustadakis [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 179. – P. 1-7.
125. Havlik, T. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust / T. Havlik [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 135, № 1-3. – P. 311-318.
126. Havlik, T. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid / T. Havlik [et al.] // Hydrometallurgy. – 2005. – Vol. 77, № 1. – P. 41-50.
127. Yoshida, T. Leaching of zinc oxide in acidic solution / T. Yoshida // Materials Transactions. – 2003. – Vol. 44, № 12. – P. 2489-2493.
128. Ozverdi, A. Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: I. Environmental risk assessment / A. Ozverdi, M. Erdem // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 100, № 3-4. – P. 103-109.
129. Ye, G. Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching / G. Ye, J.F. White, L.Y. Wei // Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS 1999): Proceedings Extraction and Process Metallurgy Meeting (San Sebastian). – 1999. – P. 1503-1510.
130. Zhao, Y. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium / Y. Zhao, R. Stanforth // Journal of Hazardous Materials. – 2001. – Vol. 80, № 1-3. – P. 223-240.
131. Qiang, L. Optimized hydrometallurgical route to produce ultrafine zinc powder from industrial wastes in alkaline medium / L. Qiang [et al.] // Procedia Environmental Sciences. – 2012. – Vol. 16. – P. 674-682.
132. Пат. № 2617086, Российская Федерация, МПК C22B 19/00 (2006.01), C22B 7/00 (2006.01), C22B 3/12 (2006.01). Способ селективного извлечения оксида железа и оксида цинка из шламов и пылей газоочисток металлургических агрегатов / Г.А. Фарнасов, В.И. Ковалев, И.Ф. Курунов, А.М. Бижанов, И.Н. Вершинин; заявитель и патентообладатель Г.А. Фарнасов, А.М. Бижанов. № 2016108792; заявл. 11.03.2016; опубл. 19.04.2017. Бюл. № 10.

133. Dutra, A.J.B. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust / A.J.B. Dutra, P.R.P. Paiva, L.M. Tavares // Minerals Engineering. – 2006. – Vol. 19, № 5. – P. 478-485.

134. Larba, R. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution / R. Larba [et al.] // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 134-135. – P. 117-123.

135. Zhang, D. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-ligand and mixed ligand complex leaching systems / D. Zhang [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 219-228.

136. Halli, P. Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching / P. Halli [et al.] // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 124. – P. 1-9.

137. Фидаров, Б.Ф. Ферритсодержащие техногенные отходы металлургических производств / Б.Ф. Фидаров, Г.В. Петров // Неделя науки СПбПУ: матер. Науч. конф. с междунар. участием Института металлургии, машиностроения и транспорта. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2016. – С. 125-128.

138. Tang, M. Leaching zinc dust in system of Zn(II) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ / M. Tang [et al.] // Journal of Central South University (Science and Technology). – 2007. – Vol. 38, № 5. – P. 867-872.

139. Wang, H. Efficient and selective hydrothermal extraction of zinc from zinc-containing electric arc furnace dust using a novel bifunctional agent / H. Wang [et al.] // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 16. – P. 107-112.

140. Wu, X. Chloride ion removal from Zinc sulfate aqueous solution by electrochemical method / X. Wu, Z. Liu, X. Liu // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 134-135. – P. 62-65.

141. Lee, G.S. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC / G.S. Lee, Y.J. Song // Minerals Engineering. – 2007. – Vol. 20, № 8. – P. 739-746.

142. Демидова, Н.В. Поведение диоксинов и фуранов в процессе удаления цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства / Н.В. Демидова, Л.М. Симонян // Физико-химические основы металлургических процессов

(Москва). Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина. – 2019. – С. 34.

143. Long, H. Effectiveness of thermal treatment on Pb recovery and Cl removal from sintering dust / H. Long [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 403. – Art. 123595.

144. Григорьев, Е.В. Удаление хлора из пыли дугового сталеплавильного производства окислительным обжигом / Е.В. Григорьев [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 2025. – Т. 68, № 5. – С. 543-549.

145. Iakovleva, E. Industrial products and wastes as adsorbents for sulphate and chloride removal from synthetic alkaline solution and mine process water / E. Iakovleva [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 259. – P. 364-371.

146. Рязанови, А.Г. Кинетика процесса удаления хлоридов из вельц-оксида при нагреве под действием электромагнитного излучения / А.Г. Рязанови [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 3. – С. 20-30.

147. She, X.F. Removal Mechanism of Zn, Pb and Alkalis from Metallurgical Dusts in Direct Reduction Process / X.F. She [et al.] // Journal of Iron and Steel Research International. – 2014. – Vol. 21, № 5. – P. 488-495.

148. Wu, L. The behavior of separation and enrichment of valuable metals during the synergistic processing of metallurgical dust and sludge via roasting in rotary kiln / L. Wu [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11, № 10. – Art. 109473.

149. Peng, C. Separation and Recovery of Potassium Chloride from Sintering Dust of Ironmaking Works / C. Peng, F. Zhang, Z. Guo // ISIJ International. – 2009. – Vol. 49, № 5. – P. 735-742.

150. Zhan, G. Water leaching kinetics and recovery of potassium salt from sintering dust / G. Zhan, Z. Guo // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23, № 12. – P. 3770-3779.

151. Cui, P. Existing state of potassium chloride in agglomerated sintering dust and its water leaching kinetics / P. Cui, Z. Guo, F. Zhang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Vol. 21. – P. 1847-1854.

152. Рюмин, А.И. Исследование кинетических закономерностей растворения сульфата свинца в растворах хлорида и гидроксида натрия / А.И. Рюмин, Н.В. Миронкина // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2013. – Т. 6, № 4. – Р. 450-454.

153. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: гигиенические нормативы : утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27.04.2003 : введены в действие с 15.06.2003. – Москва: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 154 с.

154. Tang, H. Facile synthesis of zinc ferrite as adsorbent from high zinc electric arc furnace dust / H. Tang [et al.] // Powder Technology. – 2022. – Vol. 405. – Art. 117479.

155. Chalaris, M. Advancements and sustainable strategies for the treatment and management of wastewaters from metallurgical industries: an overview / M. Chalaris [et. al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2023. – Vol. 30. – P. 119627-119653.

156. Sverguzova, S.V. Electric steelmaking dust as a raw material for coagulant production / S.V. Sverguzova [et al.] // Journal of Mining Institute. – 2023. – Vol. 260. – P. 279-288.

157. Colla, V. Efficient Use of Water Resources in the Steel Industry / V. Colla [et al.] // Water. – 2017. – Vol. 9, № 11.

158. Montenegro, V. Hydrometallurgical Treatment of EAF dust by Direct Sulphuric Acid Leaching at Atmospheric Pressure / V. Montenegro [et al.] // Waste Biomass Valor. – 2016. – Vol. 7. – P. 1531-1548.

159. Kukurugya, F. Behaviour of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions / F. Kukurugya, T. Vindt, T. Havlik // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 154. – P. 20-32.

160. Chairaksa, R. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide / R. Chairaksa, K. Maruyama, T. Nagasaka // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 159, № 12. – P. 120-125.
161. Azimi, A. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review / A. Azimi [et al.] // ChemBioEng Reviews. – 2017. – Vol. 4, № 1. – P. 37-59.
162. Aziz, H.A. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone / H.A. Aziz, M.N. Adlan, K.S. Ariffin // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99, № 6. – P. 1578–1583.
163. Fu, F. Removal of heavy metal ions from wastewaters. A Review / F. Fu, Q. Wang // Journal of Environmental Management. – 2011. – Vol. 92. – P. 407-418.
164. Ramanathan, S. A qualitative and quantitative evaluation of multiple-effect evaporators: Opportunities and challenges International / S. Ramanathan [et al.] // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2025. – Vol. 167. – Art. 109238.
165. Pandey, S.R. Fouling in reverse osmosis (RO) membrane in water recovery from secondary effluent: a review / S.R. Pandey [et al.] // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. – 2012. – Vol. 11. – P. 125-145.
166. Chehayeb, K.M. Optimal design and operation of electrodialysis for brackish-water desalination and for high-salinity brine concentration / K.M. Chehayeb [et al.] // Desalination. – 2017. – Vol. 420. – P. 167-182.
167. Nakayama, M. New EAF Dust Treatment Process: ESRF / M. Nakayama – JP Steel Plantech Co., 2011. – 11 p.
168. Тихонов, В.А. Использование побочного продукта производства – хлорида натрия в процессах водоподготовки / В.А. Тихонов, М.А. Куликов // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 2. – С. 54-58.
169. Эркаев, А.У. Получение галургическим способом кристаллического хлорида калия из пылевой фракции флотационного продукта / А.У. Эркаев [и др.] // Universum: технические науки. – 2022. – Т. 2-6, № 95. – С. 31-37.

170. Ермолаева, В.А. Изучение производства хлорида калия галургическим методом / В.А. Ермолаева, Д.Д. Грошев // Международный журнал прикладных наук и технологий «Integral». – 2023. – № 1. – С. 228-243.

171. Leon, G. Treatment of Hazardous Waste by Carbon Dioxide Capture from an Electric Arc Furnace / G. Leon [et al.] // ISIJ International. – 2015. – Vol. 55, № 3. – P. 559-563.

172. Scheffer, C. Mineral dust and lead deposition from land use and metallurgy in a 4800-year-old peat record from the Central Alps (Tyrol, Austria) / C. Scheffer [et al.] // Quaternary International. – 2024. – Vol. 700-701, № 5383. – P. 68-79.

173. Николаева, Л.А. Технология очистки газовых выбросов химических предприятий от диоксида серы гранулированным карбонатным шламом / Л.А. Николаева [и др.] // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28, № 2. – С. 4-11.

174. Ежов, В.С. Экспериментальное исследование процесса очистки дымовых газов от вредных компонентов с использованием гранулированного доменного шлака / В.С. Ежов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28, № 4. – С. 10-14.

175. Веселовская, Ж.В. Композитные сорбенты для улавливания CO₂ на основе полиэтиленimina и силикагеля: изучение сорбционных свойств и анализ потребления тепловой энергии / Ж.В. Веселовская [и др.] // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28, № 12. – С. 20-27.

176. Tothova, E. CO₂ utilization for fast preparation of nanocrystalline hydrozincite / E. Tothova [et al.] // Journal of CO₂ Utilization. – 2016. – Vol. 16. – P. 328-335.

177. Темердашев, З.А. Определение цинка в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства / З.А. Темердашев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79, № 11. – С. 1185-1194. (Temerdashev, Z.A. Determination of Zinc in Gas Cleaning Dust Emissions from Electrometallurgical Production / Z.A. Temerdashev [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – Т. 79, № 11. – С. 1185-1194.)

178. Темердашев, З.А. Некоторые особенности определения железа в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства / З.А. Темердашев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90, № 6. – С. 15-22. (Temerdashev, Z.A. Some Features of Iron Determination in Dust Emissions from Gas Purification at the Electrometallurgical Plant / Z.A. Temerdashev [et al.] // Inorganic Materials. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 348-354.)

179. Темердашев, З.А. Энергодисперсионное рентгенофлуоресцентное определение хлора и свинца в пылевых выбросах газоочистки электросталеплавильного производства сталей из металлолома / З.А. Темердашев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 3. – С. 264-274.

180. Темердашев, З.А. Выделение хлоридно-щелочного компонента пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства при водном выщелачивании (на примере Абинского электрометаллургического завода) / З.А. Темердашев [и др.] // Экология и промышленность России. – 2026. – Т. 30, № 10. – С. 9-15.

181. Рядно, Э.Г. Исследование твердых отходов металлургического производства АЭМЗ рентгеновскими методами анализа / Э.Г. Рядно, Л.В. Васильева, А.М. Васильев // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар. – 2023. – С. 157.

182. Рядно, Э.Г. Определение цинка и железа в пылевых выбросах газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом анализа / Э.Г. Рядно, Л.В. Васильева, А.М. Васильев // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар. – 2023. – С. 158.

183. Рядно, Э.Г. Пробоподготовка пылевых выбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ в определении Zn, Fe, Na, K, Ca, Mg, Si, Cl, Pb энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом анализа / Э.Г. Рядно, Л.В. Васильева, А.М. Васильев // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар. – 2023. – С. 159.

184. Рядно, Э.Г. Определение хлора и свинца в пылевых выбросах газоочистки электросталеплавильного производства сталей из металлолома / Э.Г. Рядно [и др.] // VII Всероссийский научно-общественный форум «Экологический Форсайт», Саратов. – 2026. – С. 161.

185. Рядно, Э.Г. Исследование эффективности водной промывки металлургических пылевых выбросов как экологичный метод концентрирования цинка и железа и удаления хлора / Э.Г. Рядно [и др.] // XXVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященная 130-летию Томского политехнического университета, г. Томск. – 2026.

186. Рядно, Э.Г. Исследование кислотного выщелачивания пылевых выбросов газоочистки как экологичный подход извлечения металлов / Э.Г. Рядно [и др.] // XXVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященная 130-летию Томского политехнического университета, г. Томск. – 2026.

187. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки: рекомендации по межгосударственной стандартизации: взамен РМГ 61-2003: дата введения 2012-09-01. – Переизд., апрель 2013 г. – Москва : Стандартинформ, 2013. – 62 с.

188. Инструкция № 89-Х. Свинец. М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС), 1969. – 11 с.

189. ГОСТ 14047.1-93. Концентраты свинцовые. Метод определения свинца: межгосударственный стандарт : взамен СТ СЭВ 315-76 : дата введения 1997-01-01. – Изд. офиц. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 11 с.

190. Полянский, Н.Г. Свинец (Аналитическая химия элементов) / Н.Г. Полянский. – Москва: Наука, 1986. – 357 с.

191. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1979. – 480 с.

192. Борисоваи, Н.М. Структурные и магнитные размерные эффекты в нанодисперсных ферритовых системах $Zn_xFe_{3-x}O_4$ / Н.М. Борисоваи [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 7. – С. 1284-1288.