

На правах рукописи



Рядно Эдуард Геннадьевич

**Разработка основ утилизации пылевых выбросов газоочистки
электрометаллургического производства по результатам комплексного
исследования элементного и компонентного состава**

1.5.15 – Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар
2026

Работа выполнена в **ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»**

Научный руководитель:

Темердашев Зауаль Ахлоович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Нифталиев Сабухи Илич-оглы,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой неорганической химии и химической
технологии ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет инженерных
технологий»

Ермолин Михаил Сергеевич,
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории геохимии наночастиц
ФГБУН Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Ведущая организация:

**ФГБУН Институт земной коры Сибирского
отделения РАН**

Защита диссертации состоится 24 декабря 2026 г. в 15-40 на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Наталья Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. 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 пылевывбросы газоочистки рассматриваются исключительно как отходы, направляемые на захоронение или складирование в шламохранилищах. Такой подход приводит к безвозвратной 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 пылевывбросов 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 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 пылевывбросах газоочистки.

Содержание элементов в пылевывбросах газоочистки устанавливают методом атомно-эмиссионной спектрометрии, при этом фазовый состав и присутствие силикатов требуют вскрытия смесями сильных минеральных кислот, а продолжительность пробоподготовки достигает нескольких часов. Экспрессный контроль компонентного состава можно проводить методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА), но получение достоверности результатов требует учета 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 в процессе водной обработки и разработку методик определения элементов устанавливали с образцами пылевых выбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ), Краснодарский край.

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

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.

Научная новизна. Предложена возможная схема утилизации пылевых выбросов газоочистки разделением по элементам на водорастворимые, практически полностью переходящие в фильтрат (Na, K, Cl), и труднорастворимые, остающиеся в твердой фазе (Zn, Fe). Твердый остаток пылевых отходов газоочистки после водного выщелачивания представляет концентрат, содержащий 34,0 % Zn и 24,5 % Fe, и пригоден для дальнейшей переработки. Установлены закономерности распределения компонентов при водном выщелачивании хлоридов натрия и калия в зависимости от температуры, гидромодуля и времени. Выявлен режим, обеспечивающий извлечение хлоридов до 98,6 % с сохранением в твердом остатке труднорастворимых оксидных соединений цинка и железа.

Методами рентгенофазового, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)

установлен состав отходов изучаемого производства, включающий основными фазами цинкит, ферриты цинка, галит и сильвин. Разработаны экспрессные методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка, хлора, свинца и железа в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства с учетом вещественных форм компонентов отходов производства и использующего для переработки металлолом.

Практическая значимость. Предложена возможная схема утилизации пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства, характеризующихся содержанием до 12,5 % хлоридов, ограничивающих возможности их дальнейшей переработки и характерные для деятельности Абинского электрометаллургического завода. На примере пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства Абинского завода установлены закономерности распределения компонентов при водном выщелачивании хлоридов натрия и калия в зависимости от температуры, гидромодуля и времени.

Рассмотрены условия отделения хлоридов от труднорастворимых оксидных соединений цинка и железа из пылевых отходов в процессе водной обработки в зависимости от температуры, гидромодуля и времени на образцах пылевых выбросов газоочистки электросталеплавильного производства. Установлен режим водного выщелачивания, при котором хлориды извлекаются до 98,6 %, предложен метод очистки промывных после выщелачивания вод, снижающий на 99,6 % содержание кальция, свинца на 92 % и pH до 8–9 без применения дополнительных реагентов.

Разработанные методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка, хлора, свинца и железа в пылевых выбросах газоочистки с учетом вещественных форм компонентов отходов производства и использующего для переработки металлолом планируются к внедрению на Абинском электрометаллургическом заводе.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований фазового состава пылевых выбросов газоочистки и их изменения при различных способах кислотной минерализации;
- разработанные методики экспрессного рентгенофлуоресцентного определения основных и примесных элементов в пылевых выбросах газоочистки;
- фазовый состав промытых пылевых выбросов газоочистки и сухого остатка фильтрата после водного выщелачивания;
- данные по зависимости степени извлечения хлоридов из пылевых выбросов газоочистки от температуры, гидромодуля и времени промывки водой;
- обоснование возможности разделения пылевых выбросов газоочистки на переходящие в фильтрат водорастворимые (Na, K, Cl) и остающиеся в твёрдой фазе труднорастворимые элементы, содержащие 34,0 % Zn и 24,5 % Fe концентрат.

Достоверность результатов, научных положений и выводов диссертационной работы подтверждается анализом литературных и экспериментальных данных по теме исследования, репрезентативностью выборки полученного анализируемого материала, использованием методов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для получения экспериментальных данных, воспроизводимостью экспериментальных результатов и не противоречивостью с литературными данными по данной тематике.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2023, VII Всероссийском научно-общественном форуме «Экологический Форсайт», Саратов, 2025, XXVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 130-летию Томского политехнического университета, 2026, г. Томск.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также 6 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц и 17 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждений полученных результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 192 наименований.

Личный вклад соискателя. Обобщены, систематизированы литературные данные по теме диссертации, выполнены экспериментальные и теоретические исследования по разработке основ переработки пылевых выбросов газоочистки электросталеплавильного производства и разработке методик энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка, хлора, свинца и железа в пылевых выбросах газоочистки с учетом вещественных форм компонентов отходов производства. Проведена интерпретация полученных результатов, подготовлены доклады на профильных научных конференциях. Формулировка целей и задач исследования, а также оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объектами исследования были образцы пылевых выбросов газоочистки электросталеплавильного цеха Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ), (г. Абинск, Краснодарский край), образовавшиеся в 2022-2025 гг. при выплавке сталей марок Ст3 и Ст5. Температура в точке отбора пылевых выбросов газоочистки составляла 1200 °С, а на фильтре 70 °С.

Для элементного анализа рассматривали возможность применения государственных стандартных образцов ГСО ОСО 33-94 «Пылевые выбросы электросталеплавильные» и ГСО ОСО 34-94 «Пылевые выбросы конвертерные», но концентрационный диапазон содержаний элементов в анализируемой матрице существенно отличается от пылевых выбросов газоочистки АЭМЗ. Первый образец помимо железа (29,7 %) содержит аномально высокие Cr_2O_3 (20,3%) и низкие концентрации Zn (0,2 %), а второй при содержании железа (56,4 %) - 0,59 % цинка, а диапазон определяемых содержаний железа и цинка в реальных образцах составляет, как указано выше 12-30%. Поэтому для проведения исследований готовили модельные порошковые смеси на основе оксидов цинка, железа, кремния, свинца, марганца, кальция и магния, а также сульфата калия и хлоридов натрия и калия. Компонентный состав модельных смесей составлялся с учетом содержания элементов в реальных пылевых выбросах газоочистки с учетом данных центральной заводской лаборатории АЭМЗ в 2017-2022 гг., содержания которых находились в диапазонах (%): Zn и Fe – 12-30, Cl – 5-15, Na – 3-10, Ca – 2.5-5, K – 1-5, Pb, Mn, S, Si и Mg – 1-3, Al, Cu, Cr, P и Cd – 0,1-1, Ti, Sn, Ba, Ni, Sr, Rb и Br – 0,01-0,1.

Научное оборудование. Исследования проводили на рентгеновском спектрометре с энергетической дисперсией Shimadzu EDX-8000; рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (оба «Shimadzu», Япония); спектрометре iCAP 7400 (Thermo Scientific, США); атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-6800 («Shimadzu», Япония).

Во введении обоснована актуальность, научная и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы анализируются состав, морфология и физико-химические свойства пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства, определяющие их поведение в процессах переработки и степень экологической опасности. Обсуждены существующие пирометаллургические и гидрометаллургические методы утилизации цинксодержащих отходов, их преимущества и ограничения. Приводятся описание способов вскрытия устойчивого феррита цинка, требующего повышенных температур и/или

концентраций растворителя. Рассмотрены возможные схемы утилизации пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства, включая комбинированные подходы.

Отмечено влияние хлоридов натрия и калия, ограничивающих возможности дальнейшей переработки пылевых отходов и осложняющих выбор оптимальной схемы утилизации. Анализируются факторы, влияющие на эффективность водного выщелачивания хлоридов (температура, гидромодуль, время), а также методы очистки образующихся при водном выщелачивании промывных вод от кальция, свинца и доведения pH до нейтральных значений. Отдельно в обзоре обсуждена возможность применения современных аналитических методов (энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазовый анализ) для установления элементного и фазового состава пылевых выбросов. Показана необходимость выявления оптимальных параметров переработки для минимизации воздействия пылевых отходов электрометаллургического производства на окружающую среду и вовлечения их в промышленный оборот.

В разделе «**Экспериментальная часть и обсуждение результатов**» описаны объекты исследования, реактивы и материалы, основное и вспомогательное научное оборудование, методы и методики анализа. Приводятся результаты по возможным схемам утилизации пылевых выбросов газоочистки, их разделением на водорастворимые и труднорастворимые компоненты, установлению их элементного и фазового состава, разработке методики экспрессного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения основных и примесных элементов в пылевых выбросах газоочистки, особенностям извлечения хлоридов из пылевых выбросов газоочистки водой и очистке промывных вод после выщелачивания без применения дополнительных реагентов.

Элементный состав пылевых выбросов газоочистки

Элементный состав исходных и промытых пылевых выбросов газоочистки устанавливали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (ЭДРФА) на спектрометре EDX-8000. Обработку данных проводили с использованием программного обеспечения спектрометра setup_pcedx.exe, версия 2.00. Содержание хлоридов определяли аргентометрически. Содержания металлов в пылевых выбросах газоочистки также определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре iCAP 7400 и атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре АА-6800. Диапазоны установленных содержаний элементов в образцах пылевых выбросов газоочистки представлены в табл. 1.

В образцах пылевых выбросов газоочистки наблюдали высокие содержания Zn и Fe, которые обусловлены составом перерабатываемого сырья – 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 1– Диапазоны 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
<i>Микропримеси Sb, Rb, Sr, Ti, Ba, Sn и P присутствовали на уровне менее 0,1 %</i>			

Установление компонентного и фазового состава пылевых выбросов газоочистки

Компонентный состав исследуемых материалов определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Cu K α -излучение, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$). Идентификацию фаз проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0 и базы данных ICDD PDF-2. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с привязкой к данным элементного анализа, расчёт проводили для фаз с содержанием компонентов более 2 %.

Пробоподготовка. Для проведения рентгенофазового анализа исходные образцы истирали 20 мин в агатовой ступке, затем запрессовывали в кюветы. Водорастворимые примеси в исходных пробах удаляли промыванием дистиллированной водой. Навеску 20 г помещали в колбу емк. 300 мл, добавляли 200 мл 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°C и запрессовывали в кюветы для проведения фазового анализа.

Для изучения вещественных форм компонентов пылевых выбросов газоочистки и возможных способов их утилизации устанавливали 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

емк. 300 мл, добавляли 50 мл 15%-ной азотной кислоты, кипятили 2 ч, фильтровали через двойной фильтр “синяя лента”. Промывали 200 мл дистиллированной воды, затем твердый остаток сушили при 260°C, запрессовывали в кюветы, и проводили фазовый анализ.

Для разложения образцов соляной кислотой 2 г пылевых выбросов газоочистки помещали в коническую колбу емк. 300 мл, добавляли 50 мл соляной кислоты (1 : 1) и кипятили 1 ч. Осадок фильтровали через двойной фильтр “синяя лента”, промывали 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и 10 мл дистиллированной воды пять раз. Твердый остаток сушили при 260°C, запрессовывали в кюветы и проводили фазовый анализ.

Установление фазового состава пылевых выбросов газоочистки

Дифрактометрические исследования исходных образцов пылевых выбросов газоочистки позволили установить наличие оксида (ZnO) и феррита цинка (ZnFe_2O_4), галита (NaCl), сильвина (KCl) и магнетита (Fe_3O_4) (рис. 1а). Оксид цинка, магнетит, а также феррит цинка образуются, по-видимому, в результате окислительных процессов, протекающих при плавке оцинкованного металлолома. Наличие в пылевых выбросах газоочистки хлоридов калия и натрия, вероятно, связано с плавкой металлолома, поверхность которого покрыта лакокрасочными материалами. Образование феррита цинка из порошковой смеси ZnO и Fe_2O_3 протекает при температурах 1000-1100 °C. При этом в точке отбора пылевых выбросов газоочистки АЭМЗ температура составляла 1200 °C, что способствовало образованию феррита цинка. Поступление цинка в металлическую пыль обусловлено его испарением при плавке металлолома, а железа – механическим переносом и испарением, обусловленного локальным перегревом расплава. На формирование компонентного состава пылевых выбросов газоочистки также влияет кислород в системе удаления отходящих газов, поэтому в результате протекающих окислительных процессов компоненты пылевых выбросов газоочистки могут включать $\alpha\text{-Fe}$, FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO, ZnFe_2O_4 . Также на фазовый состав образцов влияют концентрации цинка и железа.

После промывки образцов пылевых выбросов газоочистки водой доля растворившегося остатка составила 20%, из которых до 12,5 % составили хлориды натрия и калия, которые являются главным технологическим ограничителем при переработке отходов, поскольку невозможным является прямое использование стандартных пиро- и гидрометаллургических схем переработки отходов без их предварительного удаления. Фазовый анализ образцов твердого остатка показал наличие кварца, графита, магнетита, оксида и феррита цинка, при этом отсутствовали водорастворимые галит и сильвин (рис. 1б). После обработки образцов пылевых выбросов газоочистки азотной и соляной кислотами доля растворенных остатков оказалась выше 91%. В нерастворившемся в азотной кислоте твердом остатке идентифицировали кварц,

графит (С), магнетит, феррит и силикат цинка (Zn_2SiO_4) (рис. 1в). Содержащиеся в пылевых выбросах газоочистки магнетит и ферриты цинка имеют схожие структуры кубической сингонии, а уменьшение содержания цинка в цинкзамещенном магнетите (феррите цинка) приводит к уменьшению постоянной решетки и смещению дифракционных пиков к меньшим значениям d . Этим объясняется смещение установленных по базе данных PDF-2 пиков, характерных для ферритов цинка 2,98; 2,54 и 2,11 Å (№ 01-074-2397, № 01-086-0507), к магнетиту 2,97; 2,53 и 2,10 Å (№ 01-089-0688, № 01-086-0510, № 01-089-7412). Фазовый анализ нерастворившегося в соляной кислоте остатка позволил идентифицировать кварц, графит, остаточные количества магнетита и феррита цинка (рис. 1г). На дифрактограммах обработанных минеральными кислотами образцов отмечены аморфные фазы предположительно силикатной природы, при этом фазы оксида цинка, галита и сильвина отсутствовали (рис. 1в, г). Данные исследования показывают, что основной вещественной формой нахождения железа в пылевых выбросах газоочистки является феррит цинка.

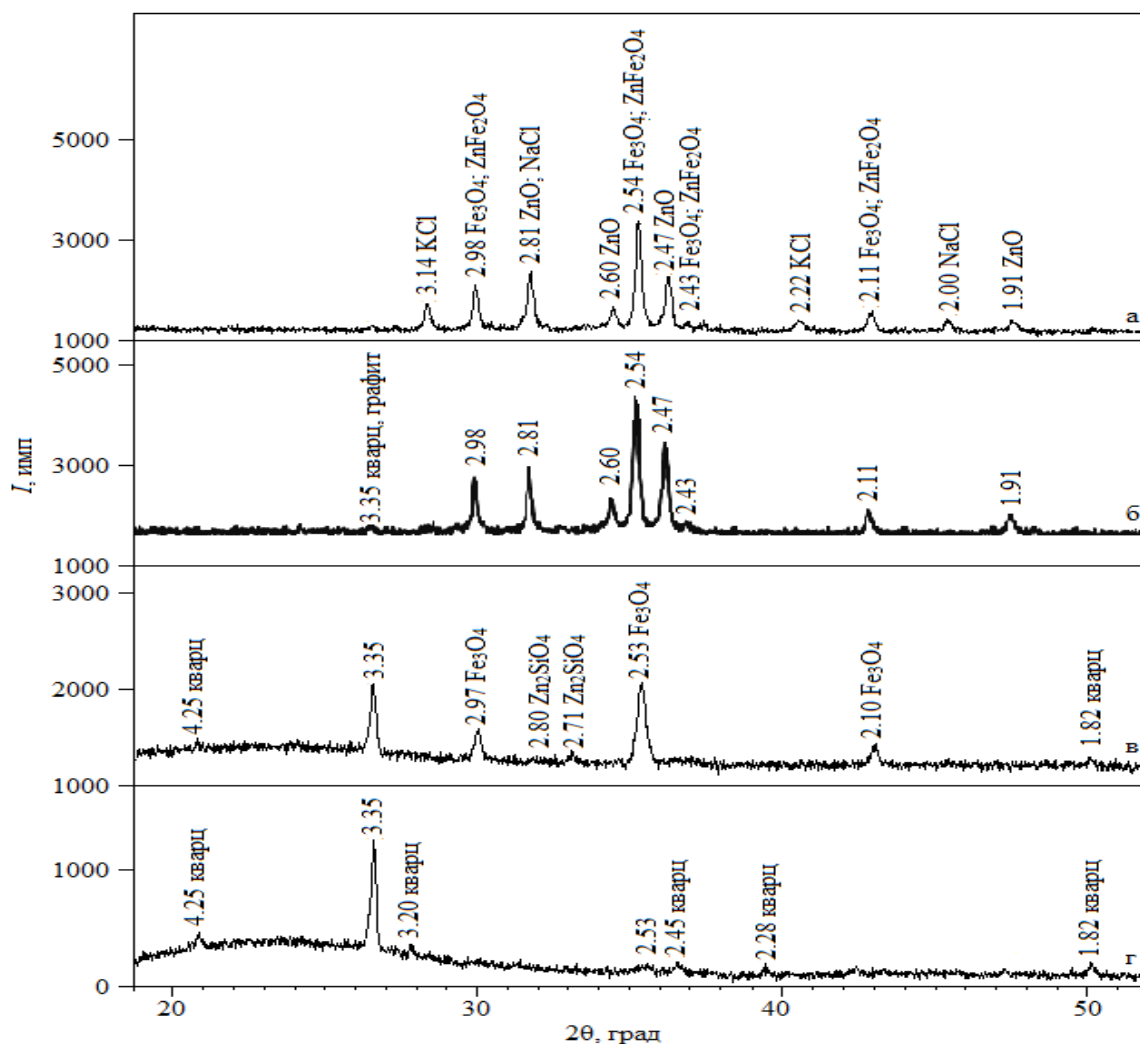


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов пылевых выбросов газоочистки - исходный (а), после водного выщелачивания (б), обработки азотной (в) и соляной (г) кислотами
Условия съемки – анод трубки Си; напряжение 40 кВ, ток 30 мА, скорость 1 град/мин

Определение основных и примесных элементов в пылевых выбросах газоочистки

Подготовка проб к анализу. Исследуемые образцы и предварительно высушенные при 105⁰С модельные смеси при определении аналитов методом ЭДРФА проводили на таблетированных излучателях. Приготовленные для ЭДРФА таблетки пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей с борной кислотой в соотношении 2/1 при хранении оказались нестабильными – становились шероховатыми, разрушались. Таблетки пылевых выбросов газоочистки, приготовленные с органическим связующим Wax, в условиях анализа, хранения были стабильными. Поэтому все дальнейшие исследования по определению железа проводили с органическим связующим Wax. Подбор условий таблетирования проводили по выбору минимальной толщины таблеток для излучения FeK α , приготовленных из модельных смесей и реальных образцов со связующим Wax. Подготовленные образцы и модельные смеси смешивали со связующим веществом Wax и перемешивали в течение 20 мин в агатовой ступке. Таблетки изготавливали диаметром 19 мм прессованием под давлением 15 тонн на лабораторном полуавтоматическом прессе PARATUSpress P140.

Для контроля состава исходных и прошедших предварительную обработку водой образцов пылевых выбросов газоочистки готовили модельные смеси основных компонентов пылевых выбросов газоочистки, близких по своему фазовому и элементному составу к пылевым выбросам газоочистки. При выборе составов модельных смесей в качестве градуировочных образцов для методик ЭДРФА учитывали необходимость использования не менее пяти опорных точек, нами использовались восемь опорных образцов. Для оценки показателей разрабатываемых методик ЭДРФА использовали дополнительные модельные образцы. Построенные градуировочные графики и таблетированные модельные образцы для анализа образцов были стабильны в течение нескольких месяцев.

Элементный анализ образцов пылевых выбросов газоочистки проводили методами ЭДРФА на спектрометре EDX-8000 и ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 7400. Возбуждение флуоресцентного излучения на спектрометре EDX-8000 проводили рентгеновской трубкой с родиевым анодом при ускоряющих напряжениях 15 и 50 кВ. 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. Обработку полученных данных проводили программным обеспечением setup_pcedx.exe, версия 2.00. Условиями анализа и работы спектрометра iCAP 7400 были: скорость подачи пробы 0,4 мл/мин; скорости охлаждающего потока аргона 12,0 л/мин, пробоподающего потока аргона 0,6 л/мин и вспомогательного потока аргона 0,5 л/мин; мощность высокочастотного генератора прибора 1200 Вт.

Особенности ЭДРФ-определения элементов в образцах пылевых выбросов газоочистки

Разработанная методика экспрессного ЭДРФ-определения цинка предусматривает коррекцию матричных эффектов, обусловленных избирательным поглощением характеристического излучения цинка ($ZnK\alpha_{1,2}$) атомами железа. Нарушение линейности градуировочной зависимости носит системный характер, поэтому для коррекции применяли реализованный в программном обеспечении спектрометра способ Расбери–Гейнриха, позволивший снизить погрешность определения аналита. На аналитический сигнал цинка возможно влияние матрицы с содержанием свинца от 1 до 5 мас.%, натрия от 5 до 15 мас.%, хлора от 5 до 10 мас.%. Значительная погрешность способа фундаментальных параметров (СФП) может также обусловлена содержанием в пробах углерода, идентифицированного в виде графита в пылевых выбросах газоочистки фазовым анализом образца после промывки пылевых выбросов газоочистки водой и не определяющегося на энергодисперсионном спектрометре. При ЭДРФА-определении цинка в пылевых выбросах газоочистки по градуировочной зависимости в качестве аналитической выбрали наиболее интенсивную линию $ZnK\alpha_{1,2}$, свободную от спектральных наложений. Поскольку при ЭДРФА-определении цинка в пылевых выбросах газоочистки доминирующим будет эффект поглощения излучения $ZnK\alpha$ атомами железа, уравнение матричной коррекции имеет вид:

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

где W – концентрация элемента в образце; i – определяемый элемент; j – элемент матрицы, избирательно поглощающий излучение или с излучением которого происходит перекрывание; b , c – коэффициенты уравнения градуировочной кривой; I_i – интенсивность рентгеновского излучения корректируемого элемента; α_j – коэффициент коррекции поглощения.

Сложности ЭДРФА-определения натрия, серы и хлора в образцах связаны с перекрыванием пиков характеристических излучений $NaK\alpha_{1,2}$ и $ZnL\alpha_{1,2}$, $ZnL\beta_1$, а также $SK\alpha_{1,2}$ и $PbM\alpha_{1,2}$, $SK\beta_{1,3}$, $ClK\alpha_{1,2}$, $RhL\alpha_{1,2}$, $ClK\beta_{1,3}$ и $RhL\beta_1$, затрудняющие количественный анализ СФП. Для ЭДРФА определения хлора в пылевых выбросах газоочистки выбирали в качестве аналитической наиболее интенсивную линию $ClK\alpha_{1,2}$ (2.62 кэВ). Изучили возможность снижения мешающего влияния тормозного и характеристического излучения рентгеновской трубки при определении хлора с использованием алюминиевого фильтра, позволившего повысить соотношение сигнал/фон для линии $ClK\alpha_{1,2}$.

Для оценки содержания железа при ЭДРФА в пылевых выбросах газоочистки выбирали в качестве аналитической наиболее интенсивную линию $FeK\alpha_{1,2}$. Излучение $FeK\alpha_{1,2}$

перекрывается с излучением $MnK_{\beta 1,3}$, но т.к. концентрация железа в образце (12-30 % масс.) значительно выше содержания марганца (около 1 масс%), то интенсивность линии $FeK_{\alpha 1,2}$ достаточно велика по сравнению с вкладом линии $MnK_{\beta 1,3}$. Пик железа $FeK_{\beta 1,3}$ (7,06 кэВ) не использовали для определения из-за меньшей интенсивности, чем $FeK_{\alpha 1,2}$.

При ЭДРФА определении свинца в пылевых выбросах газоочистки в качестве аналитической выбирали наиболее интенсивную линию $PbL_{\alpha 1,2}$ (10,55 кэВ), свободную от спектральных наложений. Использование характеристического излучения $PbL_{\beta 1,3}$ (12,61 кэВ) для этих целей проблематично ввиду его перекрывания с пиком $FeK_{\alpha SUM}$ (12,80 кэВ). Для проведения исследований образцов строили градуировочные графики для ЭДРФА определения хлора ($R^2=0,99$) и свинца ($R^2=0,98$) с использованием модельных смесей, близких по фазовому и элементному составу к пылевым выбросам газоочистки. 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 %). Для свинца максимальное отклонение от принятого опорного значения составило 10,6 %.

Отделение хлоридов от оксидных соединений цинка и железа в пылевых выбросах газоочистки при водном выщелачивании

Пылевые выбросы газоочистки по данным рентгенофазового анализа имеют сложный многокомпонентный состав (рис. 2а). Основными кристаллическими фазами пылевых выбросов газоочистки идентифицированы 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 присутствовали кальцит и кварц. Важной особенностью анализируемой матрицы пылевые выбросы газоочистки является наличие в них свободной извести CaO , которая при контакте с водой образует $Ca(OH)_2$, обуславливающий высокие значения pH водных суспензий (12–13).

Пылевые выбросы содержат до 12,5 % преимущественно хлоридов натрия и калия, ограничивающих возможности их дальнейшей глубокой переработки. Высокая растворимость хлоридов натрия и калия в воде позволила предположить, что водная обработка пылевых выбросов газоочистки позволит отделить труднорастворимые соединения цинка и железа в твердую фазу, а хлориды натрия и калия – в водную. На рис. 3 представлены зависимости степени извлечения хлоридов натрия и калия от температуры, гидромодуля и времени. Степень извлечения хлоридов рассчитывали как отношение их содержаний в фильтрате к исходной концентрации в пылевых выбросах газоочистки и выражена в процентах.

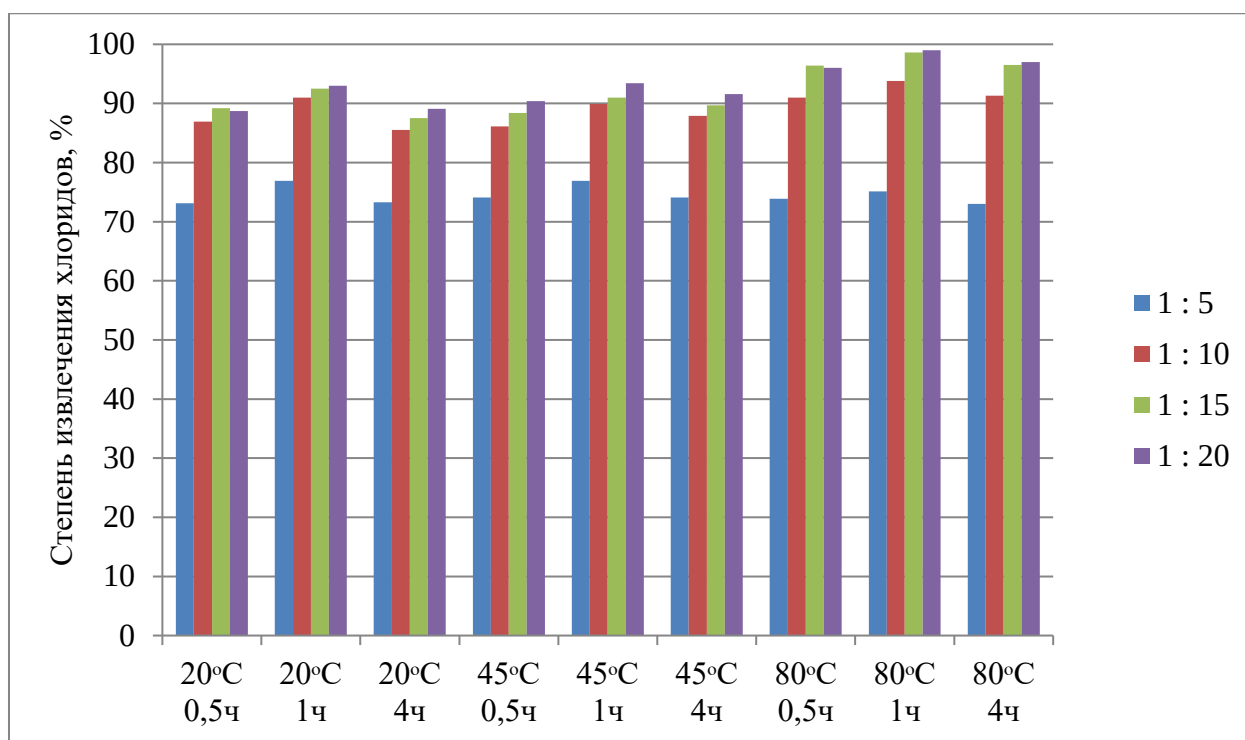


Рисунок 3 – Степень извлечения хлоридов из пылевых выбросов газоочистки в зависимости от температуры, гидромодуля и продолжительности выщелачивания

Исследование продолжительности выщелачивания хлоридов проводили при 80 °C и гидромодуле 1:15. Через 30 мин обработки в раствор переходило 96,4 % хлоридов, а по истечении 1 часа этот показатель достигал 98,6 %. Увеличение времени контакта фаз до 4 часов не давало значимого роста степени извлечения хлоридов.

На основании проведённых экспериментов определили рациональный режим водного выщелачивания хлоридов, обеспечивающий максимальную эффективность: нагрев до 80 °C при гидромодуле 1:15 и длительности обработки в течение 1 часа, в условиях которых 98,6 % хлоридов переходил в раствор.

О практически полном удалении хлоридов из пылевых выбросов газоочистки в ходе выщелачивания свидетельствуют данные рентгенофазового анализа образцов после промывки (рис. 2, б). На дифрактограмме образцов после промывки отсутствуют характерные для галита (NaCl , $2\theta = 31,7^\circ$; $45,5^\circ$) и сильвина (KCl , $2\theta = 28,3^\circ$; $40,5^\circ$) рефлексy. В твердом остатке обработанного образца пылевых выбросов газоочистки основными кристаллическими фазами были цинкит (23–29 %), феррит цинка (42–46 %), магнетит (до 7 %), а также в малых концентрациях гидроцинкит (рис. 2, б). После выщелачивания водой наблюдали закономерное повышение массовой доли цинка с 26,2 % до 34,0 % и железа с 18,8 % до 24,5 %. Содержание свинца в промытой пыли оставалось на достаточно высоком уровне (1,9–2,1 %), указывающее на его присутствие в труднорастворимых минеральных формах.

После упаривания промывных вод получали твёрдый остаток, состав которого по данным рентгенофазового анализа включал галит — 42–50 %, сильвин — 25–35 %, афтиталит – 8–15 % (рис. 2, в). В незначительных количествах идентифицировали кальцит и портландит, которые в процессе упаривания взаимодействуют с углекислым газом воздуха или подвергаются гидролизу.

Извлечение металлов в фильтрат при водном выщелачивании

Данные проведенного элементного анализа показали, что As, Ni, Cd, Sn и Hg не переходят в раствор из изученных образцов пылевых выбросов газоочистки после водного выщелачивания. Основными компонентами промывных вод были кальций, калий и натрий, суммарное содержание которых было более 80 мг/л. В меньших количествах в промывных водах присутствовали цинк (4,5–5,5 мг/л), молибден (0,4–1,2 мг/л), стронций (0,3–0,5 мг/л), сурьма (0,02–0,08 мг/л), алюминий (0,03–0,13 мг/л), железо (0,01–0,02 мг/л), медь (0,004–0,007 мг/л), марганец (0,006–0,007 мг/л) и титан (0,004–0,007 мг/л). В оптимальных условиях выщелачивания концентрация свинца в фильтрате достигала 43,4 мг/л, что соответствовало переходу в жидкую фазу 3,5 % от его общего содержания, остальные 96,5 % концентрируются в твердом остатке промытых пылевых выбросах системы газоочистки (рис. 4).

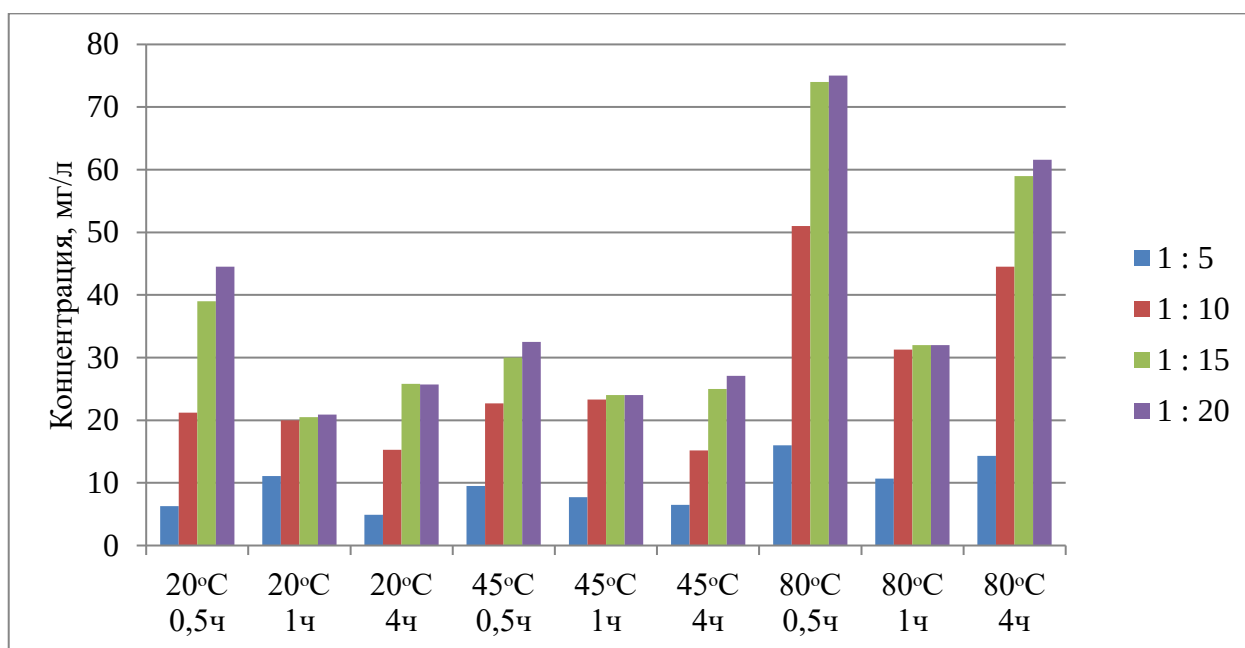


Рисунок 4 – Концентрация свинца в фильтрате при разных температурах и времени промывки пылевых выбросов газоочистки (в пересчете на Т:Ж = 1:20)

Свинец в пылевых выбросах газоочистки преимущественно связан в труднорастворимые фазы - PbO, PbSO₄, или закреплён в структуре ферритов, что обуславливает его слабый переход

в раствор. Концентрация кальция в фильтрате достигала 1360 мг/л, что можно объяснить частичным растворением $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующим осаждением CaCO_3 после взаимодействия с CO_2 воздуха, о чем свидетельствуют данные фазового анализа.

Очистка фильтрата от кальция и свинца после водного выщелачивания

Высокие содержания кальция и свинца, а также pH раствора в фильтрате в оптимизированных условиях показали, что вариант его утилизации путем сброса в сточные воды или и его повторное использование в системе оборотного водоснабжения без доочистки весьма проблематичен (табл. 2). Для сброса в ливневую канализацию норматив по содержанию Ca^{2+} не установлен, однако высокие концентрации приводят к образованию отложений на оборудовании, зарастанию труб и аппаратов твёрдыми отложениями, что также требует дальнейшей их переработки. Очищенный фильтрат, как вариант, можно вернуть в технологический цикл, в этом случае его качество подлежит оценке по техническим требованиям, предъявляемым к оборотной воде конкретного производства. Для выбора оптимального способа очистки были рассмотрены реагентные методы. Результаты этих испытаний сведены в табл. 2.

Таблица 2 – Оценка эффективности очистки фильтрата от кальция и свинца реагентными методами

Способ очистки	Условия обработки	Концентрация, мг/л		pH
		Ca^{2+}	Pb^{2+}	
Исходный фильтрат	—	1360	43,4	12–13
Na_2CO_3	4 г/100 мл, кипячение	0,3	18,0	12–13
Na_2S	1 мл р-ра 40 мг/мл, кипячение	1180	менее 3	12–13
CO_2 (20 °C)	48 г/л, продувка 4 ч	720	8,8	8–9
CO_2 + кипячение	48 г CO_2 /л + кипячение 8 ч	5,3	менее 3	8–9

Эффективность извлечения из раствора удаления кальция карбонатом натрия достаточно высокая, концентрация металла в фильтрате снижается с 1360 до 0,3 мг/л. Но в этих условиях концентрация свинца снижается лишь до 18,0 мг/л, что не соответствует требованиям к качеству обработанного фильтрата. При этом pH раствора остаётся сильнощелочной и равна 12–13.

Обработка фильтрата сульфидом натрия существенно снижает уровень остаточного содержания Pb^{2+} (менее 3 мг/л) за счет низкой растворимости образующегося сульфида свинца.

Однако в этих условиях концентрация кальция в растворе сохраняется на высоком уровне (1180 мг/л), поскольку образующийся сульфид кальция хорошо растворим.

Карбонизация фильтрата барботированием CO_2 (48 г/л в течение 4 часов) снижала pH раствора до 8–9 и обеспечивала частичное удаление Ca^{2+} до 720 мг/л, а Pb^{2+} до 8,8 мг/л. Однако и в этом случае остаточное содержание свинца остаётся достаточно высоким.

Комбинированный метод, включающий карбонизацию с последующим кипячением (48 г CO_2 /л + кипение в течение 8 часов), показал более лучшие результаты по очистке фильтрата. Концентрация Ca^{2+} в фильтрате снижалась до 5,3 мг/л (степень извлечения 99,6 %), а Pb^{2+} составляла менее 3 мг/л (степень извлечения 92 %), при этом pH раствора снижалась до 8–9. Предполагаемый механизм извлечения металлов, возможно, обусловлен образованием труднорастворимого CaCO_3 , соосаждением Pb^{2+} в виде PbCO_3 или $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, а также нейтрализацией щёлочи CO_2 . Образующийся на стадии очистки фильтрата осадок ($\approx 3,5$ кг на 1 м³ фильтрата) по данным фазового анализа представляет преимущественно CaCO_3 с примесью PbCO_3 . Класс опасности этого осадка требует оценки расчётными методами определения индекса опасности либо биотестированием. В зависимости от полученных результатов осадок может захоронен или направлен на переплавку с целью извлечения свинца. После обработки CO_2 и кипячения фильтрат представляет собой раствор с pH 8–9, содержащий в качестве основных компонентов K^+ , Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} . Концентрация Pb^{2+} в фильтрате не превышала 3 мг/л и соответствовала техническим нормативам, предъявляемым к используемой в технологических циклах воде.

Изученная 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.

Отделение хлоридов от труднорастворимых оксидных соединений цинка и железа из пылевых отходов в процессе водной обработки в оптимальных условиях извлекают до 98,6 % их содержания. Предложен метод очистки промывных после выщелачивания вод, снижающий на 99,6 % содержание кальция, свинца на 92 % и снижающий pH до 8–9 без применения дополнительных реагентов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности разделения пылевых выбросов газоочистки по элементам на водорастворимые, практически полностью переходящие в фильтрат (Na , K , Cl), и остающиеся в твёрдой фазе труднорастворимые (Zn , Fe). Образующийся после водного выщелачивания твердый остаток пылевых отходов газоочистки содержит 34,0 % Zn и 24,5 % Fe , который может направляться на дальнейшую переработку.

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 °C, 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 %, pH 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

пылевыбросах газоочистки, учитывающие их вещественные формы, рекомендованы к внедрению на Абинском электрометаллургическом заводе.

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Темердашев, З.А. Определение цинка в пылевыбросах газоочистки электрометаллургического производства / Темердашев З.А., **Рядно Э.Г.**, Васильева Л.В., Абакумов А.Г., Васильев А.М. // 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, **E.G. Ryadno**, L.V. Vasileva, A.G. Abakumov, A.M. Vasilev // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – Т. 79, № 11. – С. 1185-1194.)

2. Темердашев, З.А. Некоторые особенности определения железа в пылевыбросах газоочистки электрометаллургического производства / Темердашев З.А., **Рядно Э.Г.**, Васильева Л.В., Абакумов А.Г., Васильев А.М. // 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, **E.G. Ryadno**, L.V. Vasileva, A.G. Abakumov, A.M. Vasilev // Inorganic Materials. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 348-354.)

3. Темердашев, З.А. Энергодисперсионное рентгенофлуоресцентное определение хлора и свинца в пылевыбросах газоочистки электросталеплавильного производства сталей из металлолома / Темердашев З.А., **Рядно Э.Г.**, Васильева Л.В., Абакумов А.Г., Васильев А.М. // Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 3. – С. 264-274.

4. Темердашев, З.А. Выделение хлоридно-щелочного компонента пылевыбросов газоочистки электрометаллургического производства при водном выщелачивании (на примере Абинского электрометаллургического завода) / З.А. Темердашев, **Э.Г. Рядно**, Л.В. Васильева, А.Г. Абакумов, А.М. Васильев // Экология и промышленность России. – 2026. – Т. 30, № 10. – С. 9-15.

5. **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.

6. **Рядно, Э.Г.** Определение цинка и железа в пылевыбросах 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.

7. **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.

8. **Рядно, Э.Г.** Определение хлора и свинца в пылевых выбросах газоочистки электросталеплавильного производства сталей из металлолома / Э.Г. Рядно, З.А. Темердашев, Л.В. Васильева, А.Г. Абакумов, А.М. Васильев // VII Всероссийский научно-общественный форум «Экологический Форсайт», Саратов. – 2026. – С. 161.

9. **Рядно, Э.Г.** Исследование эффективности водной промывки металлургических пылевых выбросов как экологичный метод концентрирования цинка и железа и удаления хлора / Э.Г. Рядно, З.А. Темердашев, Л.В. Васильева, А.Г. Абакумов, А.М. Васильев // XXVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященная 130-летию Томского политехнического университета, г. Томск. – 2026.

10. **Рядно, Э.Г.** Исследование кислотного выщелачивания пылевых выбросов газоочистки как экологичный подход извлечения металлов / Э.Г. Рядно, З.А. Темердашев, Л.В. Васильева, А.Г. Абакумов, А.М. Васильев // XXVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященная 130-летию Томского политехнического университета, г. Томск. – 2026.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность СНС, к.х.н. Л.В. Васильевой, СНС, к.х.н. А.М. Васильеву, а также сотрудникам кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «КубГУ» за методическую помощь в проведении и обсуждении результатов диссертационного исследования

Рядно Эдуард Геннадьевич

**Разработка основ утилизации пылевых выбросов
газоочистки электрометаллургического производства
по результатам комплексного исследования
элементного и компонентного состава**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 20.10.2026 г.

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Уч.–изд. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 6600.4

Издательско–полиграфический центр

Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.