

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-15-22>

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПЫЛЕВЫБРОСАХ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Зауаль Ахлоович Темердашев\*, Эдуард Геннадьевич Рядно,  
Лада Виленовна Васильева, Алексей Геннадьевич Абакумов,  
Александр Михайлович Васильев

Кубанский государственный университет, Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;

\*e-mail: [temza@kubsu.ru](mailto:temza@kubsu.ru)

*Статья поступила Нет даты г. Поступила после доработки Нет даты г.  
Принята к публикации Нет даты г.*

Изучены особенности определения железа в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Оптимизированы условия пробоподготовки с учетом применяемых методов анализа. Предварительно методом рентгенофазового анализа установили фазовый состав пылевых выбросов газоочистки: основные фазы представлены цинкитом, ферритами цинка, галитом и сильвинитом. С учетом результатов дифрактометрических исследований были приготовлены модельные смеси, использованные для построения градуировочной зависимости. Разработана методика экспрессного определения железа в пылевых выбросах газоочистки методом ЭДРФА, апробированная при анализе реальных образцов пылевых выбросов, которые также анализировали методом ИСП-АЭС. Получена удовлетворительная сходимость результатов определения железа методами ЭДРФА ( $S_r = 1,3\%$ ) и ИСП-АЭС ( $S_r = 2,6\%$ ).

**Ключевые слова:** железо; пылевые выбросы газоочистки; фазовый, элементный и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ.

## FEATURES OF THE IRON DETERMINATION IN DUST EMISSIONS OF GAS PURIFICATION OF ELECTROMETALLURGICAL PRODUCTION

© Zauul A. Temerdashev\*, Eduard G. Ryadno, Lada V. Vasileva,  
Aleksey G. Abakumov, Alexandr M. Vasilev

Kuban State University, 149, Stavropol'skaya ul., Krasnodar, 350040, Russia; \*e-mail: [temza@kubsu.ru](mailto:temza@kubsu.ru)

*Received No date. Revised No date. Accepted No date.*

Features of the iron determination in dust emissions of gas purification at electrometallurgical facilities are considered. The elemental and phase compositions of dust emissions were determined using energy dispersive x-ray fluorescence analysis (EDXRF) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Sample preparation conditions were optimized with allowance for the analytical methods used. The phase composition of dust emissions represented mainly by zincite, zinc ferrite, halite and sylvite was preliminary determined by X-ray phase analysis. Model mixtures were prepared and used to construct calibration dependences taking into account the results of diffractometric studies. A technique for rapid x-ray fluorescence determination of iron in dust emissions of gas purification has been developed. The methods for iron determination tested on real samples of dust emissions of electrometallurgical production demonstrated a satisfactory convergence of the results obtained by EDXRF ( $S_r = 1.3\%$ ) and ICP-AES ( $S_r = 2.6\%$ ).

**Keywords:** iron; dust emissions of gas purification; phase and elemental analysis; energy dispersive X-ray fluorescence analysis; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

### Введение

В последнее время возрос интерес к переработке и утилизации металлургических отходов, поскольку они накапливаются в значительных

количествах и содержат ценные компоненты [1 – 5]. Пылевые выбросы газоочистки сталеплавильного цеха электрометаллургических заводов, являясь мелкодисперсными отходами производ-

ства, несут потенциальный вред окружающей среде и здоровью человека, так как содержат различные металлы, влияющие на качество воздуха, водных ресурсов и др. [3, 4, 6, 7]. С другой стороны, пылевывбросы газоочистки содержат компоненты, которые используются для получения новых продуктов [1 – 4]. По литературным данным одним из актуальных направлений переработки пылевывбросов газоочистки является их использование в синтезе кремнефторида цинка [8] и ферромагнитных порошков на основе ферритов цинка [9].

Известны работы, в которых описана возможность разработки технологий выделения железа, цинка и других продуктов из отходов сталеплавильного производства [1, 4, 10]: в основном для переработки металлургической пыли используют пиро- и гидрометаллургические технологии [2], при этом чаще применяют пиропродцессы, связанные с восстановлением железа и цинка углеродными материалами [3, 4, 11]. Многие промышленные пирометаллургические технологии ориентированы на переработку пылевывбросов газоочистки для извлечения железа, но при высоком содержании цинка образуются возгоны металла, оседающие на стенах печей и разрушающие огнеупорную футеровку, что делает такую переработку нерентабельной [3, 4]. В литературе есть сведения о создании технологий переработки отходов с высоким содержанием цинка, где после восстановления металл испаряют и конденсируют, а железный концентрат (клинкер) переплавляют или отправляют в отвалы [3, 4, 12].

Для оптимизации условий утилизации необходимо контролировать содержание основных и наиболее ценных компонентов пылевывбросов газоочистки, которое может составлять 12 – 30 % масс. для цинка и 24 – 46 % масс. для железа [2]. Концентрацию основных металлов в металлургических отходах преимущественно устанавливают методами атомно-эмиссионной спектроскопии [10, 13, 14]. Сложность проведения анализа таких отходов в присутствии силикатов обусловлена необходимостью вскрытия проб сильными минеральными кислотами [13, 14]. При этом пробоподготовка является весьма трудоемкой, продолжительной и не отвечает требованиям анализа в условиях промышленного производства [13]. Экспрессный контроль элементного состава промышленных образцов металлургического производства также можно осуществлять методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием волновых спектрометров [1, 12, 15 – 17] и электронных микроскопов со специальной приставкой [18]. Реже для этих целей применяют стационарные энергодисперсионные спектрометры. Определение аналитов при этом проводят по градуировочным

зависимостям, построенным с использованием стандартных образцов [1, 15, 19] и различных методических подходов [15, 20 – 22]. В процессе пробоподготовки изготавливают таблетки прессованием порошковых образцов и связующего вещества (преимущественно — борной кислоты) [1].

Цель настоящей работы — разработка экспрессной методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения железа в пылевывбросах газоочистки электрометаллургического производства, использующего в качестве исходного сырья для переработки металлолом, с учетом фазового состава входящих в отходы производства соединений. Исследование фазового состава и разработку методики определения железа проводили с использованием пылевывбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ) (г. Абинск Краснодарского края).

### Экспериментальная часть

*Объекты исследования.* Объектами исследования были отобранные 11 – 15 ноября 2022 г. реальные образцы пылевывбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ, образовавшиеся при выплавке сталей марок ст3 и ст5. В точке отбора пылевывбросов газоочистки температура составляла 1200 °С, а на фильтре — 70 °С.

Для проведения экспериментальных исследований готовили порошковые (модельные) смеси на основе оксидов цинка, железа, кремния, свинца, марганца, кальция и магния, а также сульфата калия и хлоридов натрия и калия (табл. 1). Качественный и количественный состав модельных смесей был выбран с учетом результатов анализа пылевывбросов газоочистки за 2017 – 2022 гг., предоставленных центральной заводской лабораторией АЭМЗ. Диапазоны содержания элементов в пылевывбросах газоочистки АЭМЗ в этот период составляли (% масс.): Zn и Fe — 12 – 30; Cl и Na — 5 – 15; Mn, S, Si, Ca, Pb, K и Mg — 1 – 5; Al, Cu, Cr, P и Cd — 0,1 – 1, Ti, Sn, Ba, Ni, Sr, Rb и Br — 0,01 – 0,1.

Для проведения элементного анализа рассматривали возможность применения для этих целей государственных стандартных образцов ГСО ОСО 33–94 «Пылевывбросы электросталеплавильные» и ГСО ОСО 34–94 «Пылевывбросы конвертерные», но диапазон аттестованных содержаний элементов в ГСО существенно отличается от пылевывбросов газоочистки АЭМЗ. Первый образец помимо железа (29,7 %) содержит аномально высокое количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (20,3 %) и отличается низким содержанием Zn (0,2 %), а второй при содержании железа 56,4 % содержит 0,59 % цинка (диапазон определяемых содержа-

ний железа и цинка в реальных образцах составляет, как указано выше, 12 – 30 %).

Оксиды цинка, железа и кальция предварительно прокаливали 3 ч при 900 °С для удаления химически связанной воды. Остальные реактивы сушили 24 ч при 105 °С для удаления сорбционной влаги. Общая масса каждой приготовленной смеси составляла 10 г. Восемь смесей различного состава готовили из исходных реактивов гомогенизацией в течение 30 мин в агатовой ступке с добавлением 30 см<sup>3</sup> гексана. После испарения растворителя смеси измельчали еще 20 мин, затем сушили до постоянной массы при 105 °С. Выбор гексана в качестве растворителя обусловлен тем, что в случае использования этилового спирта наблюдается неоднородность порошковых смесей, а после его испарения на стенках ступки остаются белые разводы, которые с гексаном не образуются.

*Материалы и реактивы.* Для таблетирования исходных образцов использовали борную кислоту (хч, «Вектон») и органическое связующее вещество Wax (BGV Lab, Германия). Модельные порошковые смеси готовили из реактивов квалификации хч и осч.

При анализе методом ИСП-АЭС строили градуировочные зависимости для определения Fe с использованием одноэлементных стандартных образцов Zn, Fe, Na, K (Inorganic Ventures, США). Растворы готовили на деионизованной воде с максимальным удельным сопротивлением 18,2 МОм · см, полученной на установке для субдистилляции DuoPUR (Milestone, Италия). Вскрытие образцов пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей проводили азотной (осч), соляной (хч) и плавиковой (осч) кислотами.

*Оборудование.* Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали с использованием

дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Условия проведения анализа: излучение —  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  — 1,54 Å, 40 кВ, 30 мА при скорости регистрации 1 град/мин. Идентификацию фаз проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

*Элементный анализ* пылевых выбросов газоочистки проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (Shimadzu, Япония) с родиевой рентгеновской трубкой при ускоряющем напряжении 50 кВ, времени экспозиции 100 с и диаметре облучаемой зоны 10 мм. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения DXP-700E, версия 1.0. Градуировочные зависимости строили с использованием характеристического излучения  $\text{FeK}\alpha_{1,2}$  (6,40 кэВ) с диапазоном интегрирования аналитического сигнала 6,20 – 6,60 кэВ.

*ИСП-АЭС анализ* образцов проводили с использованием спектрометра iCAP 7400 (Thermo Scientific, США) при оптимальных операционных характеристиках и параметрах работы спектрометра: мощность высокочастотного генератора — 1150 Вт; скорость потока аргона, несущего аэрозоль, — 0,6 дм<sup>3</sup>/мин; скорость вспомогательного потока аргона — 0,5 дм<sup>3</sup>/мин; скорость охлаждающего потока аргона — 12 дм<sup>3</sup>/мин, аналитическая линия Fe II 259,940 нм.

*Подготовка проб к анализу.* Для определения железа методом ЭДРФА использовали таблетированные излучатели. Навеску исследуемого образца и высушенной при 105 °С модельной смеси (1 г) смешивали с 0,5 г связующего вещества ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  или Wax) и гомогенизировали истиранием в течение 20 мин в агатовой ступке. Выбор

**Таблица 1.** Компонентный состав модельных смесей

**Table 1.** Component composition of model mixtures

Компонент модельной смеси	Доля компонента в модельной смеси, % масс.							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
ZnO	15,07	20,00	24,97	29,95	34,95	39,86	22,97	21,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , в том числе Fe	66,96	55,87	44,95	33,96	22,96	14,36	26,94	30,00
	46,8	39,1	31,4	23,8	16,1	10,0	18,8	21,0
NaCl	6,08	8,00	9,98	12,01	13,99	26,75	37,94	31,59
KCl	1,51	2,01	2,52	2,99	3,57	—	—	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,03	4,02	4,98	5,99	7,02	1,00	2,01	3,30
SiO <sub>2</sub>	2,01	2,70	3,30	4,01	4,70	1,01	2,01	3,01
PbO <sub>2</sub>	0,91	1,34	1,76	2,07	2,30	4,99	2,06	3,79
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	1,30	1,70	2,02	2,30	1,02	2,05	2,01
CaO	3,01	4,05	5,03	6,00	7,00	7,70	2,03	2,01
MgO	0,52	0,71	0,81	1,01	1,20	3,32	2,02	3,30

количества связующего был обусловлен необходимостью получения «толстой» и прочной таблетки диаметром 19 мм и общей массой 1,5 г при давлении 15 т на лабораторном полуавтоматическом прессе PARATUSpress P140.

Приготовленные для ЭДРФА таблетки пылевывбросов газоочистки и модельных смесей с борной кислотой (соотношение 2:1) при хранении оказались нестабильными — становились шероховатыми, разрушались. Таблетки пылевывбросов газоочистки, приготовленные с органическим связующим Wax, в условиях анализа и хранения были стабильными, поэтому все дальнейшие исследования по определению железа проводили с органическим связующим Wax. Условия таблетирования выбирали исходя из минимальной толщины таблеток, приготовленных из модельных смесей и реальных образцов со связующим Wax, с учетом рекомендации [23]. Толщина образцов в условиях «толстого» образца не должна влиять на интенсивность спектральных линий, если она больше или равна толщине излучающего слоя  $d$ , рассчитываемой по формуле:

$$d = \frac{4,61}{\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi} / \rho, \quad (1)$$

где  $\mu_{m1}$ ,  $\mu_{mi}$  — массовые коэффициенты поглощения первичного и вторичного излучения в излучателях соответственно;  $\varphi$ ,  $\psi$  — угол падения первичного рентгеновского излучения и угол регистрации флуоресцентного излучения ( $\varphi = \psi = 45^\circ$ );  $\rho$  — насыпная плотность анализируемого материала, г/см<sup>3</sup>.

Массовые коэффициенты поглощения первичного ( $\mu_{m1}$ ) и вторичного ( $\mu_{mi}$ ) излучения рассчитывали с учетом состава модельных смесей по формуле:

$$\mu_m = \sum_i C_i (\mu_m)_i, \quad (2)$$

где  $\mu_m$  — массовый коэффициент поглощения излучения  $m$  излучателем;  $(\mu_m)_i$  — справочное значение массового коэффициента поглощения излучения  $m$  элементом  $i$  [24].

Значения толщин излучающего слоя таблеток со связующими H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и Wax для излучения FeK $\alpha$  приведены в табл. 2. Анализ данных табл. 2 показывает, что значения  $d$  намного меньше

фактической толщины таблеток, равной 2,6 мм, т.е. условие «толстого» слоя выполняется.

Фазовый состав пылевывбросов газоочистки устанавливали рентгенофазовым анализом. Для этого исходные образцы истирали 20 мин в агатовой ступке, затем запрессовывали в кюветы. Для удаления водорастворимых примесей исходные пробы промывали дистиллированной водой. Навеску 20 г помещали в колбу объемом 300 см<sup>3</sup>, добавляли 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятили в течение 1 ч. Нагрев контролировали для исключения обильного пенообразования. После кипячения осадок отфильтровывали через двойной фильтр «синяя лента», сушили при 260 °С и запрессовывали в кюветы для проведения фазового анализа.

Для идентификации магнетита в компонентах пылевывбросов газоочистки изучали изменение фаз твердого остатка испытуемых образцов после обработки азотной кислотой: 2 г пылевывбросов газоочистки помещали в коническую колбу на 300 см<sup>3</sup>, добавляли 50 см<sup>3</sup> 15 %-ной азотной кислоты и кипятили 2 ч. Осадок отфильтровывали через двойной фильтр «синяя лента», промывали 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и сушили при 260 °С. Затем твердый остаток запрессовывали в кюветы и проводили фазовый анализ.

*Подготовка образцов к анализу методом ИСП-АЭС.* Помимо ЭДРФА образцы анализировали независимым методом ИСП-АЭС. Сложность анализа испытуемых образцов методом ИСП-АЭС обусловлена пробоподготовкой, которая была продолжительной и трудоемкой с применением сильных минеральных кислот и их смесей [25].

Кислотное разложение исходных пылевывбросов газоочистки проводили в открытой системе. Вместе с испытуемыми образцами также анализировали модельные смеси. Образцы массой 0,5 г помещали в тефлоновые стаканы, смачивали 5 см<sup>3</sup> деионизованной воды, добавляли 10 см<sup>3</sup> HCl<sub>(конц)</sub>, 4 см<sup>3</sup> HNO<sub>3(конц)</sub>, 10 см<sup>3</sup> HF<sub>(конц)</sub>, выпаривали досуха при 260 °С на накрытой асбестовой тканью плитке. Оставшийся осадок растворяли в 1 см<sup>3</sup> HNO<sub>3(конц)</sub> и 1 см<sup>3</sup> HCl<sub>(конц)</sub>, раствор пропускали через фильтр «синяя лента», фильтр промывали 50 см<sup>3</sup> деионизованной воды, фильтрат переносили в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводили до метки деионизованной водой, а затем раз-

**Таблица 2.** Значения толщины излучающего слоя таблеток для излучения FeK $\alpha$  (мм)

**Table 2.** Values of the thickness (mm) of the radiating layer of tablets for FeK $\alpha$  radiation

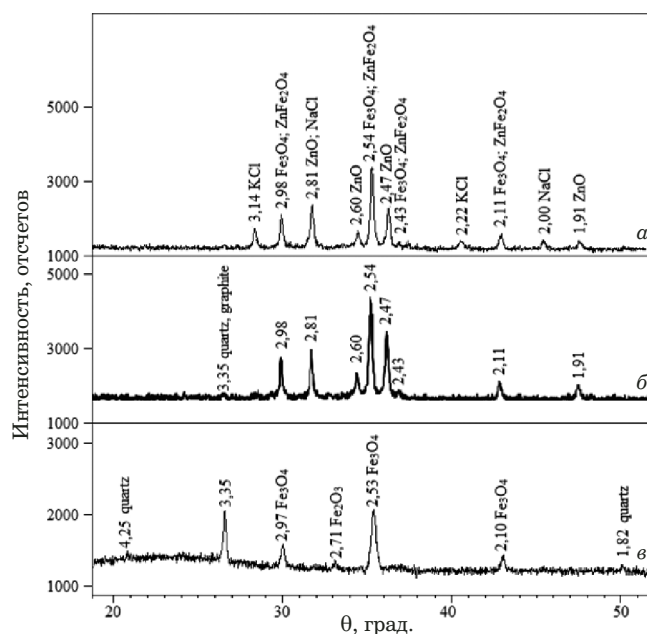
Связующее вещество	Модельная смесь							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Wax	0,240	0,227	0,214	0,206	0,194	0,180	0,211	0,206
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,230	0,218	0,206	0,199	0,188	0,174	0,204	0,199

бавляли в 50 раз. ИСП-АЭС-определение железа проводили в диапазоне от 2 до 50 мг/дм<sup>3</sup> по градуировочному графику, построенному с использованием одноэлементного стандартного образца (Inorganic Ventures, США). В целях учета возможных матричных влияний в растворы сравнения для построения градуировочной зависимости помимо аналита (Fe) вносили также Zn, Na и K в концентрациях, соответствующих среднему содержанию данных элементов в исследуемых образцах.

### Обсуждение результатов

Дифрактометрические исследования пылевывбросов газоочистки позволили установить наличие оксида (ZnO, 18 – 22 % масс.) и феррита цинка (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 32 – 35 % масс.), магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 3 – 5 % масс.), галита (NaCl, 10 – 12 % масс.), сильвина (KCl, 4 – 6 % масс.) (рис. 1, а). Судя по технологии переработки металлолома, источником поступления хлоридов калия и натрия в пылевывбросы газоочистки является перерабатываемое сырье [1]. Идентифицированные феррит цинка, магнетит и цинкит образуются в потоке пылегазовоздушной смеси вследствие окислительных процессов, протекающих при плавке оцинкованного металлолома [10, 13]. Образование феррита цинка из порошковой смеси ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает при температурах 1000 – 1100 °С [7, 26]. При этом в точке отбора пылевывбросов газоочистки АЭМЗ температура составляла 1200 °С, что способствовало образованию феррита цинка. Поступление цинка в металлическую пыль обусловлено его испарением при плавке металлолома, а железа — механическим переносом и испарением из-за локального перегрева расплава [3]. На формирование компонентного состава пылевывбросов газоочистки влияет кислород в системе удаления отходящих газов, поэтому в результате протекающих окислительных процессов компоненты пылевывбросов газоочистки могут включать α-Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [3]. На фазовый состав образцов также влияют концентрации цинка и железа. В образцах, содержащих 48,96 % железа и 9,24 % цинка, методом мессбауэровской спектроскопии установлены фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (14 %), ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (29 %), ZnO (2 %) [27]. Для содержаний цинка 33,16 % и железа 17,89 % доминирующими фазами пылевывбросов газоочистки являются ZnO, Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [18].

При промывании пылевывбросов газоочистки дистиллированной водой растворяется около 20 % масс. образца. Фазовый анализ нерастворимого остатка показал наличие кварца, графита, магнетита, оксида и феррита цинка, но отсутствовали галит и сильвин (см. рис. 1, б). Для иден-



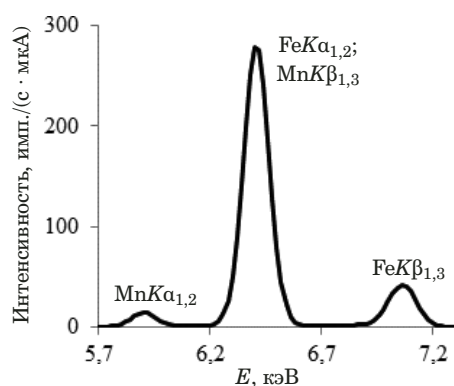
**Рис. 1.** Дифрактограммы пылевывбросов газоочистки электрометаллургического производства: а — исходный образец; б — после обработки дистиллированной водой; в — после обработки азотной кислотой (анод трубки — Cu; напряжение — 40 кВ; ток — 30 мА; скорость съемки — 1 град/мин)

**Fig. 1.** XRD pattern of dust emissions: a — fresh sample; b — after treatment with distilled water; c — after treatment with nitric acid (Cu tube anode; voltage 40 kV; current 30 mA; shooting speed 1 degree/min)

тификации магнетита и феррита цинка, имеющих похожие структуры, и подтверждения присутствия магнетита в пылевывбросах газоочистки анализируемый образец обработали азотной кислотой. Ферриты цинка и магнетит нерастворимы в воде, но ферриты неустойчивы к кислотам, а наибольшая растворимость магнетита в 20 %-ной азотной кислоте составляет 8,95 % [18, 28, 29]. После обработки пылевывбросов газоочистки азотной кислотой более 93 % масс. образца растворилось. В твердом остатке идентифицировали кварц, графит, магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (см. рис. 1, в). Смещения пиков, характерных для ферритов цинка (2,98, 2,54 и 2,11 Å), к магнетиту (2,97, 2,53 и 2,10 Å) подтверждают присутствие магнетита в пылевывбросах газоочистки. На дифрактограмме образца, обработанного азотной кислотой, также отмечены аморфные фазы (см. рис. 1, в).

Данные исследования показывают, что основной вещественной формой нахождения железа в пылевывбросах газоочистки является феррит цинка. Это факт определил выбор оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при приготовлении модельных смесей.

**ЭДРФА пылевывбросов газоочистки.** Испытуемые образцы пылевывбросов газоочистки перед ЭДРФА сушили при 105 °С 24 ч. Образцы



**Рис. 2.** 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), Mg (0,6) (анод трубки — Rh; напряжение — 50 кВ; ток — 100 мкА; коллиматор — 10 мм; атмосфера — вакуум; время измерения — 100 с; аналитический диапазон — 0 – 40 кэВ)

**Fig. 2.** X-ray fluorescence spectrum of the sample containing, wt.%: 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), and Mg (0.6) (Rh tube anode; voltage 50 kV; current 100  $\mu$ A; collimator 10 mm; atmosphere — vacuum; measurement time 100 sec; analytical range 0 – 40 keV)

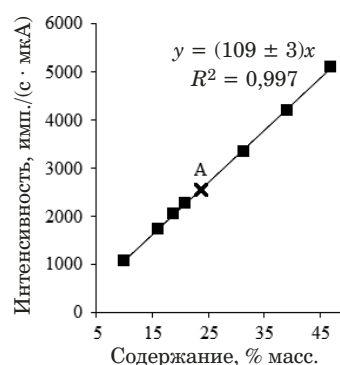
показали высокую термическую устойчивость и влагостойкость, убыль массы составила менее 1 %. Для количественной оценки содержания железа в пылевых выбросах газоочистки методом ЭДРФА выбирали в качестве аналитической наиболее интенсивную линию  $FeK\alpha_{1,2}$ . Линия  $FeK\alpha_{1,2}$  (6,40 кэВ) перекрывается с линией  $MnK\beta_{1,3}$  (6,49 кэВ), но так как содержание железа (12 – 30 % масс.) значительно превышает содержание марганца (около 1 % масс), интенсивность линии  $FeK\alpha_{1,2}$  достаточно велика по сравнению со вкладом линии  $MnK\beta_{1,3}$  (рис. 2). Согласно литературным данным отношение интенсивностей линий  $MnK\alpha_{1,2}:MnK\beta_{1,3}$  составляет 7,69 [20]. Пик железа  $FeK\beta_{1,3}$  (7,06 кэВ) не использовали из-за меньшей интенсивности, чем  $FeK\alpha_{1,2}$ .

Для определения железа методом ЭДРФА строили градуировочный график с использованием модельных смесей № 1 – 3 и 5 – 8, близких по фазовому и элементному составу к пылевым выбросам газоочистки (рис. 3). При выборе 7 модельных смесей в качестве образцов сравнения для

**Таблица 3.** Содержание железа в пылевых выбросах газоочистки (% масс.;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

**Table 3.** Iron content in dust emissions of gas purification (wt.%;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

Образец пыле- выбросов газоочистки	ЭДРФА	ИСП-АЭС
№ 1	$17,8 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,5$
№ 2	$17,9 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,6$
№ 3	$16,2 \pm 0,1$	$16 \pm 1$



**Рис. 3.** Градуировочный график для определения железа методом ЭДРФА в пылевых выбросах газоочистки (A — реперная точка)

**Fig. 3.** Calibration curve for the iron determination in the dust emissions by EDXRF (A indicates a reference point)

построения градуировочной зависимости учитывали, что необходимо не менее 5 – 7 опорных точек [20, 30]. Образец № 4 использовали в качестве реперного для контроля точности построенного графика, поскольку содержание железа в нем соответствует середине линейного динамического диапазона.

Метрологические характеристики построенных градуировочных графиков для определения железа устанавливали с учетом рекомендаций IUPAC [31]. Относительные стандартные отклонения ( $S_r$ ) рассчитывали как отношения остаточных сумм отклонений ( $S_0$ ) к средним содержаниям определяемых компонентов для рассматриваемых градуировочных функций. Относительное стандартное отклонение градуировочной характеристики для определения железа методом ЭДРФА в пылевых выбросах газоочистки составило 1,5 % отн. для его содержаний от 10,0 до 46,8 % масс. при остаточной сумме отклонения  $S_0$  0,4 % масс. Для ИСП-АЭС  $S_r$  составило 2,4 % отн. для содержаний железа от 2 до 50 мг/дм<sup>3</sup> при значении  $S_0$  0,4 мг/дм<sup>3</sup>. Полученные методами ИСП-АЭС и ЭДРФА значения  $S_r$  сопоставимы.

Точность определения железа методом ЭДРФА оценивали по реперному образцу № 4, а методом ИСП-АЭС — на основе данных анализа модельных смесей. Были получены удовлетворительные значения относительных отклонений ( $\Delta$ ) при определении железа в пылевых выбросах газоочистки, составившие 2,6 % отн. для ИСП-АЭС и 1,3 % отн. для ЭДРФА. Методами ИСП-АЭС и ЭДРФА проанализировали образцы пылевых выбросов газоочистки № 1 – 3: была получена удовлетворительная сходимость результатов (табл. 3).

## Заключение

По результатам проведенных исследований установили, что основными фазами пылевых выбро-

сов газоочистки являются цинкит, ферриты цинка, галит и сильвин. Изучены особенности определения железа в пылевых выбросах газоочистки методами ИСП-АЭС и ЭДРФА. Разработана методика экспрессного определения железа методом ЭДРФА ( $S_r = 1,3\%$ ). Методики определения железа методами ЭДРФА и ИСП-АЭС апробировали при анализе реальных образцов пылевых выбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода, получена удовлетворительная схожимость результатов анализа.

### Финансирование

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

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts / Powder Technol. 2017. Vol. 308. P. 47 – 60. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.049
2. Топоркова Ю. И., Блудова Д., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки / *Металлургия и материаловедение*. 2021. Т. 25. № 5. С. 643 – 680. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-5-643-680
3. Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology / *Resour., Conserv. Recycl.* 2020. Vol. 157. 104746. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104746
4. Юрьев Б. П., Дудко В. А. Утилизация и переработка пылей и шламов металлургического производства с извлечением полезных компонентов / *Экология и промышленность России*. 2022. Т. 26. № 10. С. 4 – 9. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-10-4-9
5. Смирнова И. В., Шелепенко В. В. Сравнительная характеристика методов переработки металлургических шлаков / *Экологический вестник Донбасса*. 2021. № 3. С. 53 – 61.
6. Goodman M. M., Carling G. T., Fernandez D. P., et al. Trace element chemistry of atmospheric deposition along the Wasatch Front (Utah, USA) reflects regional playa dust and local urban aerosols / *Chem. Geol.* 2019. Vol. 530. 119317. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119317
7. Богдан Е. О., Павлюкевич Ю. Г., Ларионов П. С. и др. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки / *Стекло и керамика*. 2020. № 5. С. 26 – 34.
8. Хотянович О. Е., Белов И. А. Исследование возможности использования металлургической пыли для получения кремнефторида цинка / *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2017. № 2(199). С. 139 – 145.
9. Tang H., Peng Z., Wang L., et al. Direct conversion of electric arc furnace dust to zinc ferrite by roasting: effect of roasting temperature / *J. Sustainable Metall.* 2023. Vol. 9. P. 363 – 374. DOI: 10.1007/s40831-023-00649-6
10. Teo Y. Y., Lee H. S., Low Y. C., et al. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from Electric Arc Furnace Dust (EAFD) using hydrochloric acid / *J. Phys. Sci.* 2018. Vol. 29. N 3. P. 49 – 54. DOI: 10.21315/jps.2018.29.s3.6
11. Римошевский С. Л., Прокопчук Д. А., Голуб Д. М. Исследование процессов переработки пыли газоочистки сталеплавильных производств / *Литье и металлургия*. 2021. № 1. С. 106 – 113. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-1-106-113
12. Грудинский П. И., Зиновьев Д. В., Дюбанов В. Г., Козлов П. А. Современное состояние, перспективы переработки и утилизации клинкера вельцевания цинксодержащей пыли от электродуговой плавки стали / *Перспективные материалы*. 2019. № 4. С. 73 – 83. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-73-83
13. Sammut M. L., Rose J., Masion A., et al. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / *Chemosphere*. 2008. Vol. 70. N 11. P. 1945 – 1951. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.063
14. Ермолин М. С., Федотов П. С., Карандашев В. К. и др. Фракционирование, характеристика и анализ нано- и микрочастиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли / *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 9. С. 844 – 853. DOI: 10.31857/S0044450220090108
15. Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 12. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
16. Wang L., Lu X., Wei X., et al. Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy / *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. Vol. 27. N 10. P. 1667 – 1673. DOI: 10.1039/c2ja30094j
17. Fares G., Al-Negheimish A., Al-Mutlaq F. M., et al. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance / *Constr. Build. Mater.* 2021. Vol. 274. 121832. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121832
18. Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust / *J. Cleaner Prod.* 2017. Vol. 164. P. 265 – 276. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.212
19. Ревенко А. Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб / *Стандартные образцы*. 2013. № 4. С. 3 – 11.
20. Jenkins R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. 2nd Edition. — Hoboken: Wiley, 2012. — 232 p.
21. Rousseau R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials / *J. Geosci. Geomat.* 2013. Vol. 1. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.12691/jgg-1-1-1
22. Эрхардт Х., Федорович В. А., Мурашко Г. М. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сб. науч. трудов. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
23. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 208 с.
24. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 373 с.
25. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide. 2nd Edition. Hoboken: Wiley-VCH, 2021. — 288 p.
26. Jeyadevan V., Tohji K., Nakatsuka K. Structure analysis of coprecipitated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by extended X-ray-absorption fine structure / *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. N 10. P. 6325 – 6327. DOI: 10.1063/1.358255
27. Machado J. G. M. S., Brehm F. A., Moraes C. A. M., et al. Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases / *Mater. Res.* 2006. Vol. 9. N 1. P. 41 – 45. DOI: 10.1590/S1516-14392006000100009
28. Стась Н. Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами / *Технические науки. Фундаментальные исследования*. 2013. № 1. С. 422 – 427.

29. **Зефилов Н. С., Кулов Н. Н.** Химическая энциклопедия. Т. 5. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — 783 с.
30. **Молчанова Е. И., Смагунова А. Н., Щербаков И. В.** Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 9. С. 940 – 946.
31. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) / Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 999 – 1008.

## REFERENCES

1. **Omran M., Fabritius T.** Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts / Powder Technol. 2017. Vol. 308. P. 47 – 60. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.049
2. **Toporkova Yu. I., Bludova D., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S.** A review of processing methods for electric arc furnace dust / Metallurg. Materialoved. 2021. Vol. 25. N 5. P. 643 – 680 [in Russian]. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-5-643-680
3. **Stewart D. J. C., Barron A. R.** Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology / Resour., Conserv. Recycl. 2020. Vol. 157. 104746. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104746
4. **Yur'ev B. P., Dudko V. A.** Recycling and processing of metallurgical dust and sludge with the extraction of useful components / Ékol. Rrom. Rossii. 2022. Vol. 26. N 10. P. 4 – 9 [in Russian]. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-10-4-9
5. **Smirnova I. V., Shelepenko V. V.** Comparative characteristics of metallurgical slag processing methods / Ékol. Vestn. Donbassa. 2021. N 3. P. 53 – 61 [in Russian].
6. **Goodman M. M., Carling G. T., Fernandez D. P., et al.** Trace element chemistry of atmospheric deposition along the Wasatch Front (Utah, USA) reflects regional playa dust and local urban aerosols / Chem. Geol. 2019. Vol. 530. 119317. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119317
7. **Bogdan E. O., Pavlyukevich Yu. G., Larionov P. S., et al.** Comprehensive study of physical and chemical properties of dust of metallurgical production in order to determine the main directions of its processing / Steklo Keram. 2020. N 5. P. 26 – 34 [in Russian].
8. **Khotyanovich O. E., Belov I. A.** Investigation of the metallurgical dust utilization for the zinc fluorosilicate production / Tr. BGTU. Ser. 2: Khim. Tekhnol. Biotekhnol. Geoékol. 2017. N 2(199). P. 139 – 145 [in Russian].
9. **Tang H., Peng Z., Wang L., et al.** Direct conversion of electric arc furnace dust to zinc ferrite by roasting: effect of roasting temperature / J. Sustainable Metall. 2023. Vol. 9. P. 363 – 374. DOI: 10.1007/s40831-023-00649-6
10. **Teo Y. Y., Lee H. S., Low Y. C., et al.** Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from Electric Arc Furnace Dust (EAFD) using hydrochloric acid / J. Phys. Sci. 2018. Vol. 29. N 3. P. 49 – 54. DOI: 10.21315/jps.2018.29.s3.6
11. **Rimoshevskii S. L., Prokopchuk D. A., Golub D. M.** Investigation of the processes of dust processing and gas cleaning of steelmaking industries / Lit'e Metallurg. 2021. N 1. P. 106 – 113 [in Russian]. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-1-106-113
12. **Grudinskii P. I., Zinoveev D. V., Dyubanov V. G., Kozlov P. A.** Current state and prospect for recycling of waelz slag from electric arc furnace dust processing / Persp. Mater. 2019. N 4. P. 73 – 83 [in Russian]. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-73-83
13. **Sammur M. L., Rose J., Masion A., et al.** Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / Chemosphere. 2008. Vol. 70. N 11. P. 1945 – 1951. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.063
14. **Ermolin M. S., Fedotov P. S., Dzheloda R. K., et al.** Fractionation, characterization, and analysis of nano- and micro-particles in the estimation of the contribution of a metallurgical enterprise to the pollution of urban dust / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 9. P. 1227 – 1235. DOI: 10.1134/S1061934820090105
15. **Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkel'shtein A. L.** X-ray fluorescence determination of ore elements of ferromanganese formations / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 12. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
16. **Wang L., Lu X., Wei X., et al.** Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy / J. Anal. At. Spectrom. 2012. Vol. 27. N 10. P. 1667 – 1673. DOI: 10.1039/c2ja30094j
17. **Fares G., Al-Negheimish A., Al-Mutlaq F. M., et al.** Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance / Constr. Build. Mater. 2021. Vol. 274. 121832. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121832
18. **Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M.** Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust / J. Cleaner Prod. 2017. Vol. 164. P. 265 – 276. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.212
19. **Revenko A. G.** The use of certified reference materials in the X-ray fluorescence analysis of geological samples / Standartnye Obraztzy. 2013. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].
20. **Jenkins R.** X-Ray Fluorescence Spectrometry. 2<sup>nd</sup> Edition. — Hoboken: Wiley, 2012. — 232 p.
21. **Rousseau R.** How to apply the fundamental parameters method to the quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials / J. Geosci. Geomat. 2013. Vol. 1. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.12691/jgg-1-1-1
22. **Erkhardt Kh., Fedorovich V. A., Murashko G. M.** X-ray fluorescence analysis. Application in factory laboratories: collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 256 p. [in Russian].
23. **Losev N. F., Smagunova A. N.** Fundamentals of X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 208 p. [in Russian].
24. **Blokhin M. A., Shveitser I. G.** X-ray spectral handbook. — Moscow: Nauka, 1982. — 373 p. [in Russian].
25. **Nölte J.** ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide. 2<sup>nd</sup> Edition. Hoboken: Wiley-VCH, 2021. — 288 p.
26. **Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K.** Structure analysis of coprecipitated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by extended X-ray-absorption fine structure / J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 10. P. 6325 – 6327. DOI: 10.1063/1.358255
27. **Machado J. G. M. S., Brehm F. A., Moraes C. A. M., et al.** Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases / Mater. Res. 2006. Vol. 9. N 1. P. 41 – 45. DOI: 10.1590/S1516-14392006000100009
28. **Stas' N. F.** Studying the interaction of iron ores with acids / Tekhn. Nauki. Fundam. Issl. 2013. N 1. P. 422 – 427 [in Russian].
29. **Zefirov N. S., Kulov N. N.** Chemical Encyclopedia. Vol. 5. — Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya éntsiklopediya, 1998. — 783 p. [in Russian].
30. **Molchanova E. I., Shcherbakov I. V., Smagunova A. N.** Specific features of matrix correction in the X-ray fluorescence analysis of samples of widely varied composition / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 9. P. 824 – 830. DOI: 10.1134/S1061934811090103
31. Presentation of chemical analysis results (IUPAC Recommendations 1994) / J. Anal. Chem. 1998. Vol. 53. N 9. P. 999 – 1008 [in Russian].