

УДК 543.427.4 + 543.442.2 + 631.879.32

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПЫЛЕВЫБРОСАХ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2024 г. З. А. Темердашев^{а, *}, Э. Г. Рядно^а, Л. В. Васильева^а, А. Г. Абакумов^а,
А. М. Васильев^а

^аКубанский государственный университет
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Россия
*E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Работа посвящена особенностям определения цинка в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства, использующего для переработки металлолом. Рентгенофазовым, энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (ЭДРФА) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) установили элементный и фазовый (оксид и феррит цинка, галит, сильвин и магнетит) составы пылевых выбросов газоочистки, с учетом которых разработали схему анализа. Разработанная методика экспрессного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка в пылевых выбросах газоочистки предусматривает построение градуировочной зависимости с коррекцией матричных эффектов. Относительное отклонение при определении цинка методом ЭДРФА с учетом матричной коррекции составило 2.1%, АЭС-ИСП – 2.5%. Методику определения цинка опробовали на реальных образцах пылевых выбросов газоочистки.

Ключевые слова: цинк, пылевые выбросы газоочистки, фазовый и элементный анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224110056, EDN: swyggz

Пылевые выбросы газоочистки сталеплавильного цеха электрометаллургических производств содержат ряд полезных компонентов, являющихся ценным сырьем, представляют интерес для разработки технологий выделения железа, цинка и других компонентов [1–4]. Среди технологий переработки металлургической пыли при извлечении цинка наиболее распространен способ испарения-конденсации [3]. Для оптимизации условий утилизации в этом случае необходим контроль содержания цинка как основного и наиболее ценного элемента пылевых выбросов газоочистки. В образцах с массовой долей цинка от 20 до 67% аналит определяют комплексометрически, при этом мешающее влияние Pb, Fe, Mn и Al устраняют осаждением их труднорастворимых соединений, а Cu, Cd и следов Al – маскировкой комплексообразователями [5], однако данная методика представляется весьма трудоемкой, продолжительной и материалоемкой.

Концентрации основных элементов в металлургических отходах устанавливают преимущественно методом атомно-эмиссионной

спектроскопии после их кислотного разложения [1, 2, 6–8]. Сложный фазовый состав и присутствие силикатов в таких отходах требуют применения для их разложения смеси соляной, азотной и плавиковой [1, 7, 8], а в некоторых случаях хлорной, плавиковой и азотной кислот [6]. Продолжительность подготовки проб к анализу при этом достигает 9 ч [1], что не в полной мере отвечает требованиям промышленного производства.

Экспрессный контроль компонентного состава можно проводить методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), но обеспечение достоверности результатов возможно только с учетом влияния матрицы образцов на аналитический сигнал аналита. При анализе образцов промышленных продуктов металлургических отходов методом РФА возможно значительное взаимное влияние Pb, Zn и Fe на интенсивность их спектральных линий, обусловленное эффектами избирательного поглощения аналитических линий определяемых элементов [9]. Такого рода взаимные влияния в РФА принято учитывать уравнениями коррекции матричных эффектов

[10–12]. Для РФА промышленных образцов металлургического производства применяют волновые спектрометры [3, 12–14], электронные микроскопы, оснащенные специальной приставкой [15, 16], или портативные анализаторы [3]. Реже применяют стационарные энергодисперсионные спектрометры. Количественный анализ при этом, как правило, проводят по градуировочным зависимостям, построенным с использованием аттестованных образцов [3, 12], а также различных методических подходов [12]. Подготовка образцов к анализу заключается в изготовлении таблеток прессованием смеси порошковых образцов и связующего вещества, преимущественно борной кислоты [3].

Цель настоящей работы – разработка экспрессной методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства, включающей учет вещественных форм компонентов, входящих в отходы производства, использующего в качестве исходного сырья для переработки металлолом. При исследовании фазового состава и разработке методики определения цинка использовали пылевые выбросы газоочистки Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ), г. Абинск Краснодарского края.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Экспериментальные исследования проводили с учетом предоставленных центральной заводской лабораторией АЭМЗ данных по элементному составу пылевых выбросов газоочистки за 2017–2022 гг. Диапазоны

содержаний элементов в пылевых выбросах газоочистки АЭМЗ в указанный период составляли, мас. %: 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. Исследовали реальные образцы пылевых выбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ, образовавшиеся при выплавке сталей марок Ст3 и Ст5, отобранные в период с 11 по 15 ноября 2022 г. В точке отбора пылевых выбросов газоочистки температура составляла 1200°C, а на фильтре – 70°C.

Рассматривали возможность применения государственных стандартных образцов ГСО ОСО 33-94 “Пылевые выбросы электросталеплавильные” для проведения исследований, однако аттестованное содержание цинка в первом стандартном образце составляет 0.2, во втором – 0.59 мас. %, а диапазон определяемых концентраций аналита в исследуемых образцах – 12.1–32.0 мас. %, что не подходит для наших целей. По содержанию цинка к исследуемым образцам ближе стандартный образец цинкового концентрата (А1561х), в котором концентрация аналита составляет 43.4 мас. %, однако состав матрицы в нем существенно отличается от пылевых выбросов газоочистки. В связи с этим для экспериментальных исследований готовили порошковые модельные смеси на основе оксидов Zn, Fe, Si, Pb, Mn, Ca и Mg, а также сульфата калия и хлоридов натрия и калия (табл. 1). Матричный состав модельных смесей, сформированный по данным центральной заводской лаборатории АЭМЗ, учитывал содержания элементов в реальных пылевых выбросах газоочистки.

Оксиды Zn, Fe и Ca предварительно прокачивали 3 ч при 900°C для удаления химически

Таблица 1. Компонентный состав модельных смесей

Компонент модельной смеси	Доля компонента в модельной смеси, мас. %							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
ZnO, в том числе Zn	15.07	20.00	24.97	29.95	34.95	39.86	22.97	21.00
	12.1	16.1	20.1	24.1	28.1	32.0	18.5	16.9
Fe ₂ O ₃ , 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 ₂ SO ₄	3.03	4.02	4.98	5.99	7.02	1.00	2.01	3.30
SiO ₂	2.01	2.70	3.30	4.01	4.70	1.01	2.01	3.01
PbO ₂	0.91	1.34	1.76	2.07	2.30	4.99	2.06	3.79
Mn ₂ O ₃	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

связанной воды. Остальные реактивы предварительно сушили 24 ч при 105°C для удаления сорбционной влаги. Общая масса каждой приготовленной смеси составляла 10 г. Готовили восемь смесей различного состава из реактивов, которые гомогенизировали 30 мин в агатовой ступке с добавлением 30 мл гексана. После испарения растворителя смеси измельчали в течение еще 20 мин, затем сушили до постоянной массы при 105°C.

Для таблетирования исходных образцов перед РФА использовали борную кислоту х. ч. (Вектон, Россия) и органическое связующее вещество Wax (BGV Lab, Германия). Модельные порошковые смеси готовили из реактивов квалификации х. ч. и ос. ч.

При определении цинка методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) строили градуировочные зависимости с использованием стандартных образцов Zn, Fe, Na и K (Inorganic Ventures, США). Растворы готовили на деионизованной воде с максимальным удельным сопротивлением 18.2 МΩ/см, полученной на установке для субдистилляции DuoPUR (Milestone, Италия). Для разложения образцов пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей использовали азотную ос. ч., соляную х. ч. и плавиковую ос. ч. кислоты.

Оборудование. Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (Япония). Условия проведения съемки: излучение — $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ — 1.54 Å, 40 кВ, 30 мА, скорость съемки 1 град/мин. Пики на дифрактограммах идентифицировали с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Элементный анализ пылевых выбросов газоочистки проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Флуоресцентное излучение возбуждалось рентгеновской трубкой с родиевым анодом при напряжении 50 кВ и токе 100 мкА, время экспозиции измерений в вакууме 100 с, диаметр облучаемой зоны — 10 мм. Для обработки полученных данных применяли программное обеспечение DXF-700E, версия 1.0. Градуировочные зависимости строили с использованием линии рентгеновского характеристического излучения $\text{ZnK}\alpha_{1,2}$ (8.63 кэВ), диапазон интегрирования аналитического сигнала цинка 8.44–8.84 кэВ.

АЭС-ИСП-анализ образцов проводили на спектрометре iCAP 7400 (Thermo Scientific, США). Оптимальные операционные характеристики и параметры работы спектрометра были следующими: мощность высокочастотного

генератора 1150 Вт; скорость потока аргона, несущего аэрозоль 0.6 дм³/мин; скорость вспомогательного потока аргона 0.5 дм³/мин; скорость охлаждающего потока аргона 12 дм³/мин и спектральная линия Zn 213.856 (I).

Подготовка проб к анализу. Для определения цинка методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) готовили таблетированные излучатели. Навеску исследуемого образца или высушенной при 105°C модельной смеси (1 г) смешивали с 0.5 г связующего вещества (H_3BO_3 или Wax), которую гомогенизировали истиранием в течение 20 мин в агатовой ступке. Выбор количества связующего был обусловлен необходимостью получения “толстой” и прочной таблетки диаметром 19 мм общей массой 1.5 г при давлении 15 т на лабораторном полуавтоматическом прессе PARATUSpress P140 (ООО “Паратус”, Россия).

Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали рентгенофазовым анализом. Для этого исходные образцы истирали в течение 20 мин в агатовой ступке, затем запрессовывали в кюветы. Для удаления водорастворимых примесей исходные пробы промывали дистиллированной водой. Навеску 20 г помещали в колбу емк. 300 мл, добавляли 200 мл дистиллированной воды, кипятили в течение 1 ч. 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.

При изучении вещественных форм компонентов пылевых выбросов газоочистки и возможных способов их утилизации важно знать 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.

Подготовка образцов к анализу методом АЭС-ИСП. Помимо ЭДРФА в качестве независимого метода выбрали АЭС-ИСП-анализ, который

проводят с кислотной минерализацией [1, 2, 6–8]. В практическом руководстве [17] подчеркивается эффективность применения для этих целей сильных минеральных кислот и их смесей.

Пробоподготовка образцов к АЭС-ИСП-анализу включала кислотное разложение исходных пылевых выбросов газоочистки в открытой системе. Вместе с испытуемыми образцами анализировали модельные смеси. Образцы массой 0.5 г помещали в тефлоновые стаканы, смачивали 5 мл деионизованной воды, добавляли 10 мл конц. HCl, 4 мл конц. HNO₃, 10 мл конц. HF, выпаривали досуха при 260°C на накрытой асбестовой тканью плитке. Оставшийся осадок растворяли в 1 мл конц. HNO₃ и 1 мл конц. HCl, раствор пропускали через фильтр “синяя лента”, промывали 50 мл деионизованной воды, переносили в мерную колбу емк. 100 мл, доводили до метки деионизованной водой, а затем разбавляли в 50 раз. Содержание аналита в анализируемых растворах входило в диапазон определяемых концентраций градуировочной зависимости (от 12 до 32 мг/л). Основными матричными элементами анализируемой пробы являются Zn и Fe, содержание которых составляет 12.1–32.0 и 10.0–46.8 мас. % соответственно, а также легкоионизируемые элементы Na и K – до 14.9 и 5.0 мас. % соответственно. Использовали градуировочную зависимость, учитывающую матричные влияния железа и легкоионизируемых элементов Na и K. Для ее построения в градуировочные растворы помимо аналита (Zn) вносили Fe, Na и K в концентрациях, соответствующих их среднему содержанию в исследуемых образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки.

Дифрактометрические исследования пылевых выбросов газоочистки, а также данные [18, 19] позволили установить наличие оксида (ZnO) и феррита цинка (ZnFe₂O₄), галита (NaCl), сильвина (KCl) и магнетита (Fe₃O₄) (рис. 1а). Оксид цинка, магнетит, а также феррит цинка образуются, по-видимому, в результате окислительных процессов, протекающих при плавке оцинкованного металлолома [1, 2]. Наличие в пылевых выбросах газоочистки хлоридов калия и натрия, вероятно, связано с плавкой металлолома, поверхность которого покрыта лакокрасочными материалами [3].

Промывание образцов пылевых выбросов газоочистки дистиллированной водой показало, что доля растворившегося в воде остатка составляет 20%. Фазовый анализ образцов остатка показал наличие кварца, графита, магнетита, оксида и феррита цинка, но отсутствовали водорастворимые галит и сильвин (рис. 1б). Доля растворенных остатков после обработки азотной

и соляной кислотами образцов пылевых выбросов газоочистки составила более 91%. В нерастворившемся в азотной кислоте твердом остатке идентифицировали кварц, графит (C), магнетит, феррит и силикат цинка (Zn₂SiO₄) (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* [20]. 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 показал наличие кварца, графита, остаточных количеств магнетита и феррита цинка (рис. 1г). На дифрактограммах (рис. 1в, г) обработанных минеральными кислотами образцов отмечены аморфные фазы предположительно силикатной природы, при этом фазы оксида цинка, галита и сильвина отсутствовали.

Особенности элементного анализа пылевых выбросов газоочистки методом АЭС-ИСП. Фазовый анализ испытуемых образцов показал, что лимитирующей стадией элементного анализа пылевых выбросов газоочистки методом АЭС-ИСП является перевод исследуемого образца в раствор. С целью выбора условий подготовки к определению цинка рассмотрели различные варианты кислотной минерализации. При обработке образцов пылевых выбросов газоочистки азотной кислотой происходит растворение оксида цинка и частично феррита, а также пассивирование магнетита, о чем свидетельствуют данные фазового анализа (рис. 1г). После обработки образцов пылевых выбросов газоочистки соляной кислотой в значительной мере снижается содержания магнетита и феррита цинка, а также количественно удаляется оксид цинка (рис. 1г). Не растворяются в минеральных кислотах кварц, графит, силикат цинка и аморфные фазы (рис. 1в, г). С учетом полученных данных можно заключить, что при определении цинка в пылевых выбросах газоочистки необходима пробоподготовка смесью минеральных кислот (соляная, азотная и плавиковая), обеспечивающая полное их растворение.

Полуколичественный анализ пылевых выбросов газоочистки методом ЭДРФА. Испытуемые образцы пылевых выбросов газоочистки перед ЭДРФА сушили при 105°C в течение 24 ч. Образцы показали высокую термическую устойчивость и влагостойкость, убыль веса составила менее 1%.

Условия таблетирования выбирали с учетом рекомендаций [21] по выбору минимальной

толщины таблеток для излучения $\text{ZnK}\alpha$, приготовленных из реальных образцов или модельных смесей со связующим. Толщина образцов в условиях “толстого” образца не влияет на интенсивность спектральных линий, если она больше или равна толщине излучающего слоя d , рассчитываемой по формуле:

$$d = \frac{4.61}{\mu_{\text{ml}} / \sin \varphi + \mu_{\text{mi}} / \sin \psi} / \rho, \quad (1)$$

где μ_{ml} , μ_{mi} — массовые коэффициенты поглощения соответственно первичного и вторичного излучения в излучателях; φ , ψ — угол падения первичного рентгеновского излучения и угол регистрации флуоресцентного излучения ($\varphi = \psi = 45^\circ$); ρ — насыпная плотность анализируемого материала, г/см^3 .

Массовые коэффициенты поглощения соответственно первичного μ_{ml} и вторичного μ_{mi}

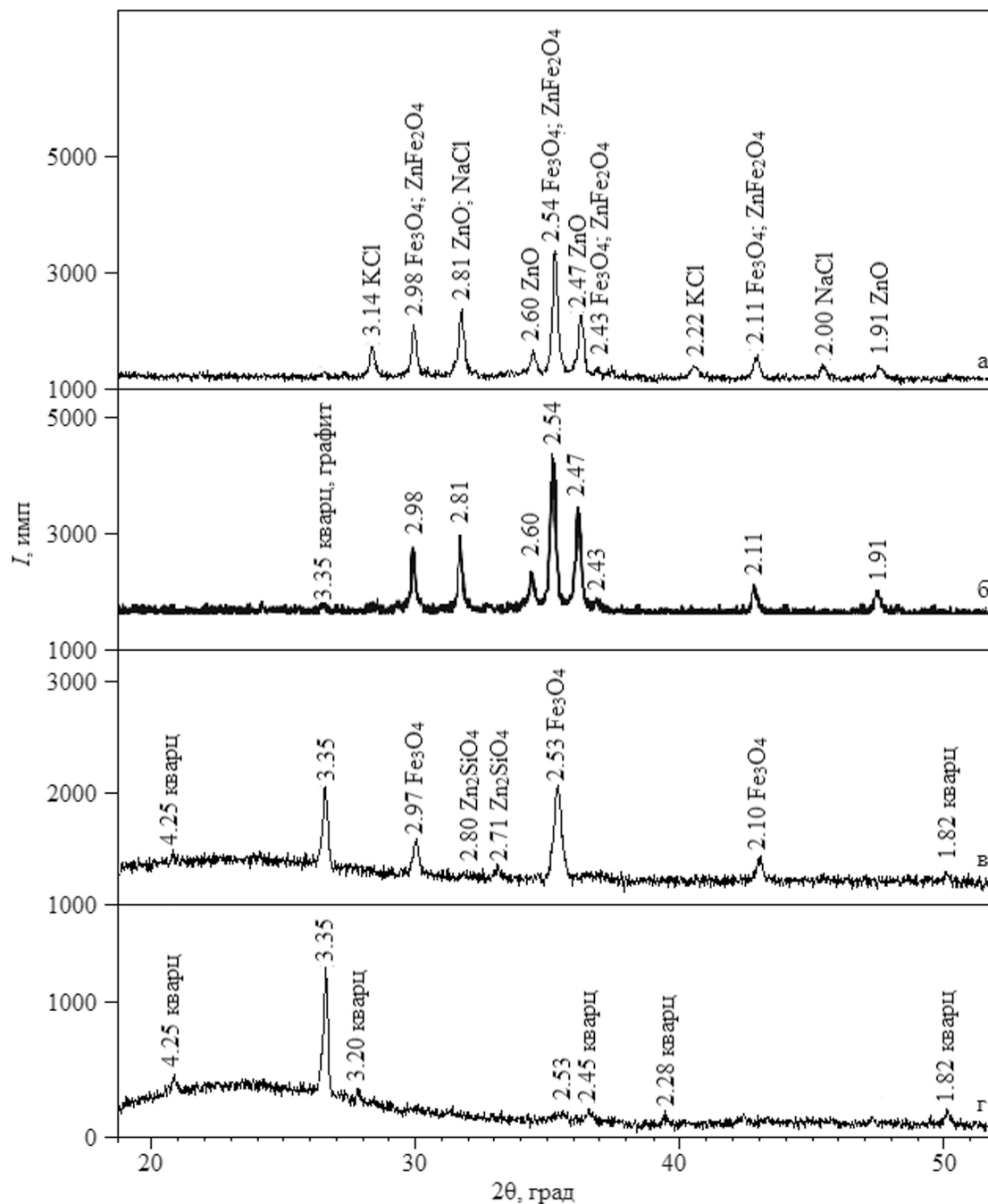


Рис. 1. Дифрактограммы пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства. (а) — исходный образец; (б) — после обработки дистиллированной водой; (в) — после обработки азотной кислотой; (г) — после обработки соляной кислотой. Условия съемки — анод трубки Cu ; напряжение 40 кВ; ток 30 мА;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

излучений в излучателях рассчитывали с использованием составов модельных смесей по формуле:

$$\mu_m = \sum_i c_i (\mu_m)_i \quad (2)$$

где μ_m — массовый коэффициент поглощения излучения m -м излучателем; $(\mu_m)_i$ — справочное значение массового коэффициента поглощения излучения m -м элементом i [22].

Наибольшее значение d составило 0.265 и 0.259 мм для Wax и H_3BO_3 соответственно, таким образом, условие “толстого” слоя выполняется (табл. 2).

Приготовленные для ЭДРФА таблетки пылевых выбросов газоочистки или модельных смесей с борной кислотой оказались нестабильными, при хранении они становились шероховатыми, разрушались. Таблетки пылевых выбросов газоочистки или модельных смесей для ЭДРФА с органическим связующим Wax стабильны при получении и в условиях хранения, поэтому все дальнейшие исследования по ЭДРФА-определению цинка проводили с таблетками с органическим связующим Wax .

Сложности при ЭДРФА-определении 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 $RhL\beta_1$, затрудняющих количественный анализ фундаментальных параметров (ФП) (рис. 2). На аналитический сигнал цинка может влиять матрица с содержанием свинца от 1 до 5 мас. %, натрия от 5 до 15 мас. %, хлора от 5 до 10 мас. % и др. С другой стороны, значительная погрешность способа ФП может быть обусловлена содержанием не определяющегося на энергодисперсионном спектрометре в пробах

углерода, идентифицированного в виде графита в пылевых выбросах газоочистки фазовым анализом образца после промывки пылевых выбросов газоочистки водой.

Определение цинка в пылевых выбросах газоочистки по градуировочной зависимости. 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 (рис. 2). Для построения градуировочных графиков при ЭДРФА-определении цинка использовали приготовленные ранее модельные смеси №№ 1–3 и 5–8 (табл. 1). При выборе семи составов модельных смесей в качестве градуировочных образцов для ЭДРФА цинка учитывали необходимость использования не менее пяти опорных точек [23, 24]; мы использовали семь опорных образцов. Образец № 4 применяли в качестве реперного для контроля точности построенных графиков, содержание цинка в нем находилось в середине диапазона определяемых концентраций.

Для установления причины нарушения линейности градуировочного графика для ЭДРФА-определения цинка получили градуировочную зависимость с использованием составов модельных смесей, справочных данных [22] и предложенной авторами работы [21] формулы:

$$I_{2i} = K \frac{c_i}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}, \quad (3)$$

где I_{2i} — интенсивность линии вторичного спектра; K — коэффициент, не зависящий от химического состава излучателя; c_i — концентрация элемента i .

В табл. 3 приведены метрологические характеристики градуировочных графиков для определения цинка, рассчитанные с учетом

Таблица 2. Значения толщины излучающего слоя d (мм) для излучения $ZnK\alpha$ в таблетках

Связующее вещество	Модельная смесь							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Wax	0.155	0.172	0.190	0.217	0.243	0.265	0.249	0.232
H_3BO_3	0.153	0.170	0.187	0.213	0.238	0.259	0.244	0.228

Таблица 3. Некоторые метрологические характеристики градуировочных графиков при определении цинка в пылевых выбросах газоочистки

Метод	Диапазон содержаний	Остаточная сумма отклонений (s_0)	Относительное стандартное отклонение (s_r), %
ЭДРФА (без коррекции)	от 12.1 до 32.0 мас. %	1.1 мас. %	5.4
ЭДРФА (с матричной коррекцией)	от 12.1 до 32.0 мас. %	0.4 мас. %	2.4
ЭДРФА (теоретический расчет)	от 12.1 до 32.0 мас. %	1.3 мас. %	6.3
АЭС-ИСП	от 2 до 50 мг/л	0.4 мг/л	2.3

рекомендаций [25]. Относительные стандартные отклонения (s_i) рассчитывали как отношения остаточных сумм отклонений (s_0) к средним значениям определяемых содержаний компонентов для рассматриваемых градуировочных функций. Наблюдаемое нарушение линейности имело системный характер, основной причиной которого являются эффекты избирательного поглощения излучения [9], учет которых должен осуществляться коррекцией матричных эффектов [12]. Для коррекции матричных эффектов использовали способ Расбери–Гейнриха, разработанный для анализа сталей. Он позволяет учитывать эффекты избирательных возбуждений и поглощений [26]. В основу программного обеспечения спектрометра положен алгоритм коррекции матричных эффектов способом Расбери–Гейнриха, использованный для расчета и снижения погрешности определения цинка:

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

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.

Рассчитанный автоматически коэффициент коррекции поглощения (α_j) составил 0.010769, а корректирующие коэффициенты (β_k , l_j) были равны нулю. Необходимыми условиями матричной коррекции в программном обеспечении спектрометра являются построение градуировочного графика и определение концентрации элемента, оказывающего мешающее влияние (в нашем случае железа).

Приведенный на рис. 3 градуировочный график для ЭДРФА-определения цинка после матричной коррекции описывается уравнением $X_i = b \cdot I_i + c$ и является составной частью уравнения матричной коррекции (4). Поскольку при ЭДРФА-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:

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

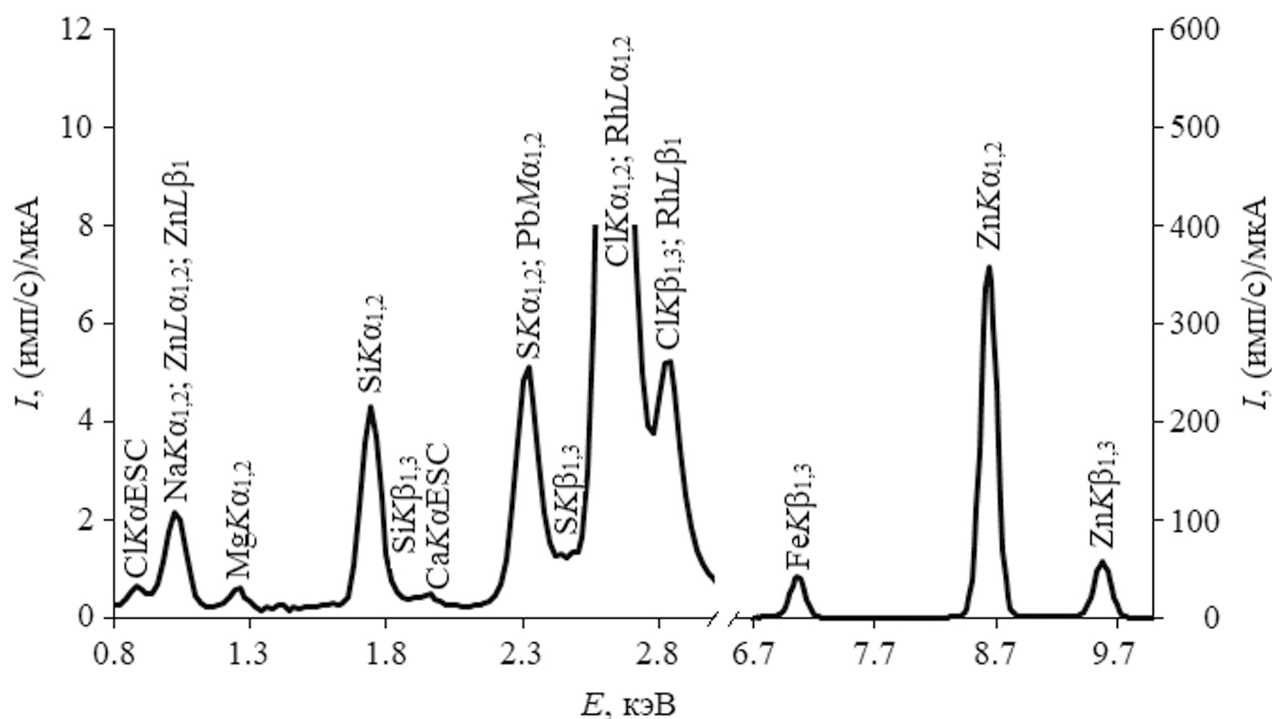


Рис. 2. Рентгеновский флуоресцентный спектр образца состава, мас. %: Zn (24.1), Fe (23.8), Cl (8.7), Na (4.7), Mn (1.4), S (1.1), Si (1.9), Ca (4.3), Pb (1.8), K (4.3) и Mg (0.6). Условия съемки: анод трубки Rh; напряжение 50 кВ; ток 100 мкА; коллиматор 10 мм; атмосфера – вакуум; время измерения 100 с; аналитический диапазон 0–40 кэВ.

Градуировочные графики для ЭДРФА-определения цинка после проведения матричной коррекции характеризуются меньшими значениями s_0 по сравнению с данными, полученными без коррекции матричного влияния или рассчитанными теоретически (табл. 3). Значения s_r после матричной коррекции для методов АЭС-ИСП и ЭДРФА оказались сопоставимыми. Точность ЭДРФА-определения цинка оценивали по “реперному” образцу № 4, а АЭС-ИСП-определения — по результатам анализа модельных смесей. Относительные отклонения составили при АЭС-ИСП-определении цинка 2.5%, а при ЭДРФА без и после учета матричной коррекции 7.1 и 2.1% соответственно. Методами АЭС-ИСП и ЭДРФА с матричной коррекцией проанализировали реальные образцы пылевых выбросов газоочистки № 1–3 и получили удовлетворительную сходимость результатов (табл. 4).

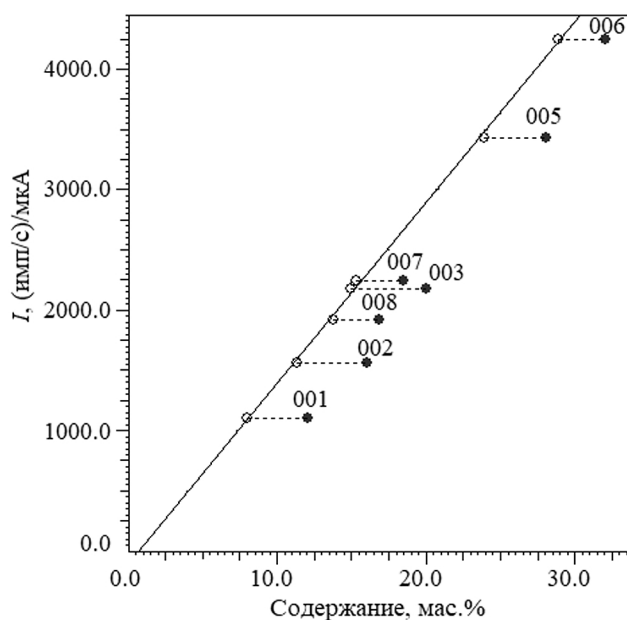


Рис. 3. Градуировочный график для ЭДРФА-определения цинка в пылевых выбросах газоочистки (закрашенные точки — исходные данные, незакрашенные — рассчитанные по способу Расбери–Гейнриха).

Таблица 4. Содержание (мас. %) цинка в пылевых выбросах газоочистки ($n = 3$, $P = 0.95$)

Образец пылевых выбросов газоочистки	ЭДРФА с матричной коррекцией	АЭС-ИСП
№ 1	26.3 ± 0.2	27.0 ± 0.5
№ 2	24.0 ± 0.1	24.5 ± 0.5
№ 3	27.1 ± 0.1	26.7 ± 0.9

Установлено, что основными фазами пылевых выбросов газоочистки, отличающихся от известных отходов металлургических производств по фазовому составу, являются цинкит, ферриты цинка, галит и сильвин. Изучены изменения фазового состава отходов при различных способах кислотной минерализации, особенности определения цинка в пылевых выбросах газоочистки методами АЭС-ИСП и ЭДРФА. Разработана методика экспрессного ЭДРФА-определения цинка, включающая построение градуировочного графика и коррекцию матричных эффектов, проявляющихся в избирательном поглощении атомами железа характеристического излучения цинка ($ZnK\alpha$). Относительные отклонения составили при АЭС-ИСП-определении цинка 2.5%, а при ЭДРФА без и после учета матричной коррекции 7.1 и 2.1% соответственно. Методики определения цинка методами ЭДРФА и АЭС-ИСП опробовали при анализе реальных проб пылевых выбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода, при этом получена удовлетворительная сходимость результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sammut M.L., Rose J., Masion A., Fiani E., Depoux M., Ziebel A, et al. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy // *Chemosphere*. 2008. V. 70. P. 1945.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.063>
2. Teo Y.Y., Lee H.S., Low Y.C., Choong S.W., Low K.O. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from electric arc furnace dust (EAFD) using hydrochloric acid // *J. Phys. Sci.* 2018. V. 29 (Suppl. 3). P. 49.
<https://doi.org/10.21315/jps2018.29.s3.6>
3. 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. V. 308. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.049>

4. Топоркова Ю.И., Блудова Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки // *iPolytech J.* 2021. Т. 25. № 5 (160). С. 643.
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-5-643-680>
5. ГОСТ 14048.1-93 Концентраты цинковые. Метод определения цинка. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. 11 с.
6. Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Дженлода Р.Х., Иванеев А.И., Буркат Т.В., Буркат В.С. 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.
<https://doi.org/10.31857/S0044450220090108>
(*Ermolin M.S., Fedotov P.S., Dzhendloda R.K., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Burkat T.V., Burkat V.S.* Fractionation, characterization, and analysis of nano- and microparticles in the estimation of the contribution of a metallurgical enterprise to the pollution of urban dust // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 9. P. 1227.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820090105>)
7. Machado J.G.M.S., Brehm F.A., Moraes C.A.M., Santos C.A., Vilela A.C.F., Cunha J.B.M. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. B136. P. 953.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.044>
8. Simonyan L.M., Alpatova A.A., Demidova N.V. The EAF dust chemical and phase composition research techniques // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 2. P. 1601.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.005>
9. Jenkins R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Ed. Hoboken: Wiley, 2012. 232 p. doi:10.1002/9781118521014
10. Эрхардт Х., Федорович В.А., Мурашко Г.М. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сборник научных трудов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
11. Титаренко А.В., Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль.* 2008. Т. 12. № 1–2. С. 42.
12. Чубаров В.М., Амосова А.А., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 12. С. 5.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13>
(*Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L.* X-Ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 14. P. 1423.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520140046>)
13. Wang L., Lu X., Wei X., Jiang Z., Gu S., Gao Q., Huang Y. Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 1667.
<https://doi.org/10.1039/c2ja30094j>
14. Fares G., Al-Negheimish A., Al-Mutlaq F.M., Al-hozaimy A.M., Khan M.I. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 274. Article 121832.
<https://doi.org/j.conbuildmat.2020.121832>
15. Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust // *J. Cleaner Prod.* 2017. V. 164. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.212>
16. Tang H., Peng Z., Wang L., Shang W., Anzulevich A.P., Rao M., Li G. Facile synthesis of zinc ferrite as adsorbent from high-zinc electric arc furnace dust // *Powder Technol.* 2022. V. 405. Article 117479.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117479>
17. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide, 2nd Ed. Hoboken: Wiley-VCH, 2021. 288 p.
18. 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. V. 157. Article 104746.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104746>
19. Machado J.G.M.S., Brehm F.A., Moraes C.A.M., Santos C.A., Vilela A.C.F. Characterization study of electric arc furnace dust phases // *Mater. Res.* 2006. V. 9. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100009>
20. Борисова Н.М., Горшенков М.В., Коваль А.А., Мокуль К.А., Ховайло В.В., Шуринова Е.В. Структурные и магнитные размерные эффекты в нанодисперсных ферритовых системах $Zn_xFe_{3-x}O_4$ // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 7. С. 1284. (*Borisova N.M., Mozul' K. A., Shurinova E.V., Gorshenkov M.V., Khovailo V.V., Koval' A. A.* Structural and magnetic size effects in nanodisperse $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite systems // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. № 7. P. 1334.)
21. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
22. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 373 с.
23. Колбин В.В. Методы подготовки реперных образцов почв для неразрушающего РФА-анализа // *Вестн. НЯЦ РК.* 2022. № 3. С. 11.
<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-11-20>
24. 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. (*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. V. 66. № 9. P. 824.)
25. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 999.
26. *Rasberry S.D., Heintich K.F.J.* Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis // *Anal. Chem.* 1974. V. 46. № 1. P. 81.

DETERMINATION OF ZINC IN GAS CLEANING DUST EMISSIONS FROM ELECTROMETALLURGICAL PRODUCTION

Z. A. Temerdashev^a, E. G. Ryadno^a, L. V. Vasileva^a, A. G. Abakumov^a, A. M. Vasilev^a

^a*Kuban State University,
Krasnodar, Russia*

*E-mail: temza@kubsu.ru

Abstract. The study is devoted to the peculiarities of the determination of zinc in dust emissions from gas purification of electrometallurgical production using scrap metal for processing. By X-ray phase, energy dispersive X-ray fluorescence analysis (**EDXRF**) and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (**ICP-AES**), elemental and phase (zinc oxide and ferrite, halite, sylvin and magnetite) compositions of gas purification dust emissions were established, taking into account which an analysis scheme was developed. The developed technique of express energy dispersive X-ray fluorescence determination of zinc in dust emissions of gas purification provides for the construction of a calibration dependence with correction of matrix effects. The relative deviation in the determination of zinc by the EDXRF method, taking into account the matrix correction, was 2.1%, ICP-AES – 2.5%. The method for determining zinc was tested on real samples of dust emissions from gas purification.

Keywords: zinc, dust emissions of gas purification, phase and elemental analysis.