



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-62-66>  
УДК 543.423.1

Поступила 12.08.2020  
Received 12.08.2020

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОКСИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ПЫЛИ ФИЛЬТРОВ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

*В. А. МАКАРОВ, Т. К. САВОСТЕЕНКО, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская область, Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: hlmp.czl@gomel.by*

*Разработана методика выполнения измерения массовой доли оксидов калия и натрия в пыли фильтров электросталеплавильных печей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Исследованы возможности атомно-эмиссионных спектрометров серии iCAP для определения калия и натрия в пыли фильтров электросталеплавильных печей.*

*Предложен способ перевода оксидов калия и натрия в раствор. Калибровка спектрометра проводилась по водным растворам с известной концентрацией калия и натрия. Для приготовления градуировочных растворов использовались химически чистые соли калия и натрия. Подобраны аналитические линии калия и натрия, свободные от спектральных наложений.*

*Получена хорошая корреляция градуировочных графиков. Разработанная методика применяется для определения массовой доли оксидов калия и натрия в пыли фильтров электросталеплавильных печей. Проведена валидация методики. Повторяемость результатов сопоставлена с показателями повторяемости стандартизированной методики. Спектрометры серии iCAP могут быть использованы при определении массовой доли оксидов калия и натрия в пыли газоочистки.*

**Ключевые слова.** *Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, пыль фильтров электросталеплавильных печей, оксиды калия и натрия.*

**Для цитирования.** *Макаров, В. А. Определение массовой доли оксидов калия и натрия в пыли фильтров электросталеплавильных печей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / В. А. Макаров, Т. К. Савостеенко // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 62-66. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-62-66>.*

## DETERMINATION OF THE MASS FRACTION OF POTASSIUM AND SODIUM OXIDES IN THE DUST OF ELECTRIC FURNACE FILTERS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

*V. A. MAKAROV, T. K. SAVOSTEENKO, OJSC «BSW – Management Company of the Holding «BMC», Zhlobin City, Gomel region, Belarus, 37, Promyshlennaya str. E-mail: hlmp.czl@gomel.by*

*A method of measuring the mass fraction of potassium and sodium oxides in the dust filters of electric arc furnaces by atomic emission spectrometry with the inductively coupled plasma (AES-ICP) was developed. Possibilities of atomic emission spectrometers of iCAP series for determination of potassium and sodium in dust of filters of electric arc furnaces are investigated.*

*A method for converting potassium and sodium oxides into solution is proposed. Calibration of the spectrometer was carried out on aqueous solutions with a known concentration of potassium and sodium. For the preparation of calibration solutions, chemically pure potassium and sodium salts were used. Analytical lines of potassium and sodium free from spectral overlays are selected.*

*A good correlation of calibration graphs is obtained. The developed technique is used to determine the mass fraction of potassium and sodium oxides in the dust filters of electric furnaces. Validation of the methodology was carried out. The repeatability of the results was compared with the repeatability of the standardized methodology. iCAP series spectrometers can be used to determine the mass of potassium and sodium oxides in gas cleaning dust.*

**Keywords.** *Atomic emission spectrometry with the inductively coupled plasma, dust filters steel arc furnaces, potassium and sodium oxides.*

**For citation.** *Makarov V.A., Savosteenko T.K. Determination of the mass fraction of potassium and sodium oxides in the dust of electric furnace filters by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Foundry production and metallurgy, 2020, no. 3, pp. 62-66. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-62-66>.*

Соединения щелочных металлов являются распространенной примесью в сырьевых материалах для производства цемента. В связи с высокой летучестью они возгоняются в высокотемпературной и конденсируются в холодной части печной системы и, многократно циркулируя, накапливаются в обжигаемом материале. Иногда концентрация щелочесодержащих примесей в материалах печной системы может достигать 5–13 % и, следовательно, превосходить суммарное содержание основных оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , оказывая значительное влияние на технологические процессы. С одной стороны, они являются минерализаторами, ускоряя низкотемпературные процессы клинкерообразования, а с другой – ингибиторами высокотемпературных процессов, затрудняя синтез алита. Соединения щелочных металлов приводят к значительным нарушениям процесса обжига клинкера, вызывая образование наростов и настывлей в цепных и циклонных теплообменниках, колец в различных участках вращающейся печи, изменяя фракционный состав и активность клинкера [1]. Чтобы исключить накопление щелочесодержащих примесей в клинкере, необходимо использовать сырьевые материалы с содержанием оксидов калия и натрия не выше 1 %.

В процессе выплавки стали в электрических дуговых печах в газоочистных установках накапливается отход производства – пыль газоочистных установок (ГУ). В последнее время появились разработки, которые позволяют использовать пыль ГУ в производстве цемента. Использование шлакообразующих смесей при выплавке определенных марок стали, в состав которых входят оксиды калия и натрия, приводит к тому, что их часть с воздушным потоком попадает в газоочистную установку и смешивается с пылью ГУ. В результате концентрация щелочных оксидов в пыли ГУ может достигать 2–5 %.

В связи с этим перед использованием пыли ГУ в цементном производстве необходимо иметь сведения о содержании в ней оксидов калия и натрия. В настоящее время отсутствуют методики выполнения измерений оксидов калия и натрия в железосодержащих отходах, к которым относится пыль ГУ. Наиболее применимыми для решения данной задачи являются методы, изложенные в ГОСТ 23581.10-79 «Руды железные, концентраты и агломераты. Методы определения оксидов калия и натрия». Данный документ устанавливает пламенно-фотометрический и атомно-абсорбционный методы выполнения измерений оксидов калия и натрия. Однако рабочий диапазон методик ограничен 2 %, тогда как в пыли ГУ массовая доля оксидов калия и натрия может достигать 5 %.

Из сказанного выше очевидна потребность в разработке методики, способной обеспечить проведение измерения массовой доли оксидов калия и натрия в пыли ГУ, которая будет простой в выполнении и требующей минимальное количество материальных затрат. Наиболее перспективным в данном случае является метод АЭС-ИСП, позволяющий обеспечить отсутствие межэлементных влияний; линейность графиков в большом интервале концентраций; минимальное количество затрачиваемых реактивов и материалов.

Разработку методики проводили на ИСП-спектрометрах iCAP 6300 Radial и iCAP 7400 Radial с программным обеспечением «iTeva». Для проведения измерения применяли атомные линии калия и натрия, используемые в атомно-абсорбционном методе, соответственно для определения калия использовали линию 766,490 нм, для натрия – 589,592 нм (ГОСТ 23581.10-79).

Измерения проводили при следующих параметрах спектрометра:

наблюдение плазмы	радиальное
расход потока распыления, л/мин	0,55
мощность плазмы, Вт	1150

Выбранные атомные линии хорошо исследованы и характеризуются наименьшим влиянием от соседних атомных линий, но они использовались при проведении измерений в материалах с примесными содержаниями кальция, кремния и цинка. В пыли ГУ их содержание может составлять 30 % и выше, поэтому дополнительно проводили исследование межэлементного влияния на выбранные атомные линии калия и натрия путем измерения раствора пыли ГУ. Исследуя фрагменты полных спектров (рис. 1, 2), сделали вывод об отсутствии межэлементного влияния.

Для приготовления градуировочных растворов использовали хлорид калия и натрия с квалификацией «хч».

Линейность градуировочных графиков калия и натрия была доказана путем построения градуировочной зависимости по пяти градуировочным растворам. Градуировочный график показал приемлемую корреляцию, которая составила более 0,999, в конечном результате количество градуировочных растворов сократили до трех.

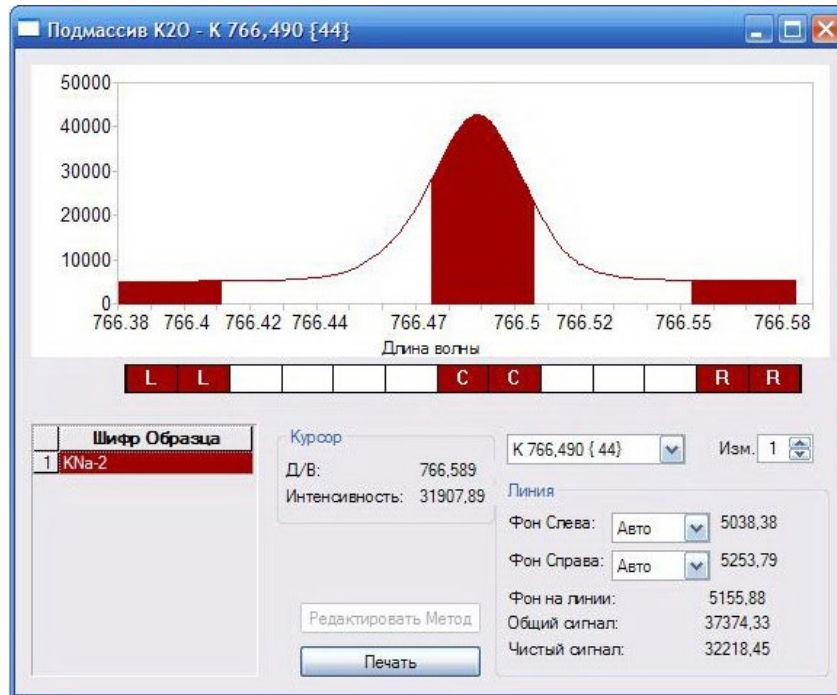


Рис.1. Фрагмент полного спектра для линии К 766,490

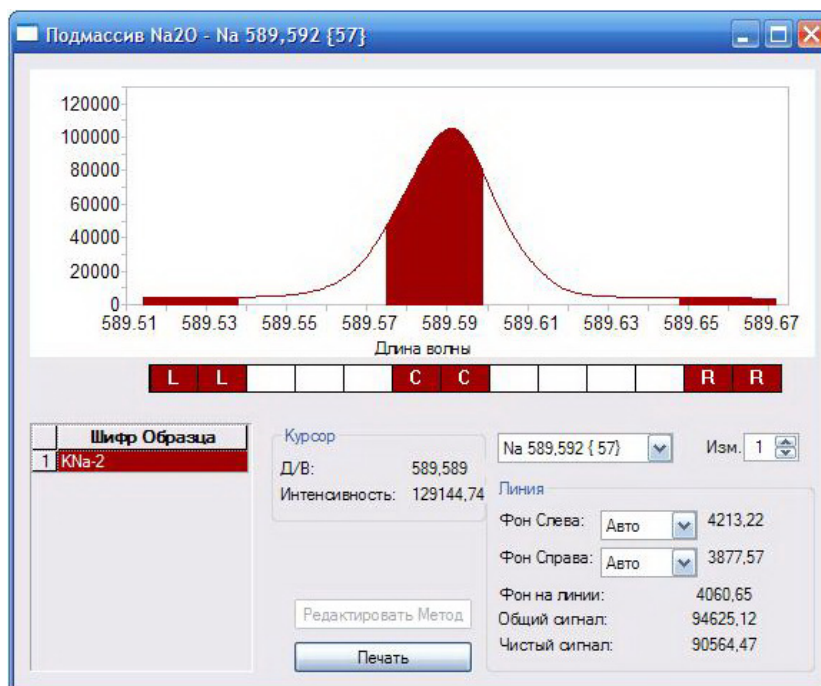


Рис. 2. Фрагмент полного спектра для линии Na 589,592

Массовую долю оксидов калия и натрия в градуировочных растворах рассчитывали по формулам, приведенным в табл. 1. Для пересчета калия и натрия в их оксиды использовали стехиометрические коэффициенты.

Таблица 1. Формулы для расчета массовых долей оксидов калия и натрия в градуировочных растворах

	Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3
Массовая доля оксидов калия (натрия), %	0,8 <i>m</i>		1,2 <i>M</i>

Примечание: *m*, *M* – соответственно минимум и максимум измерительного диапазона оксида калия (натрия),%.

Градуировочные графики (рис. 3, 4) показали хорошую корреляцию, которая составила более 0,999, что является показателем правильности градуировки спектрометра.



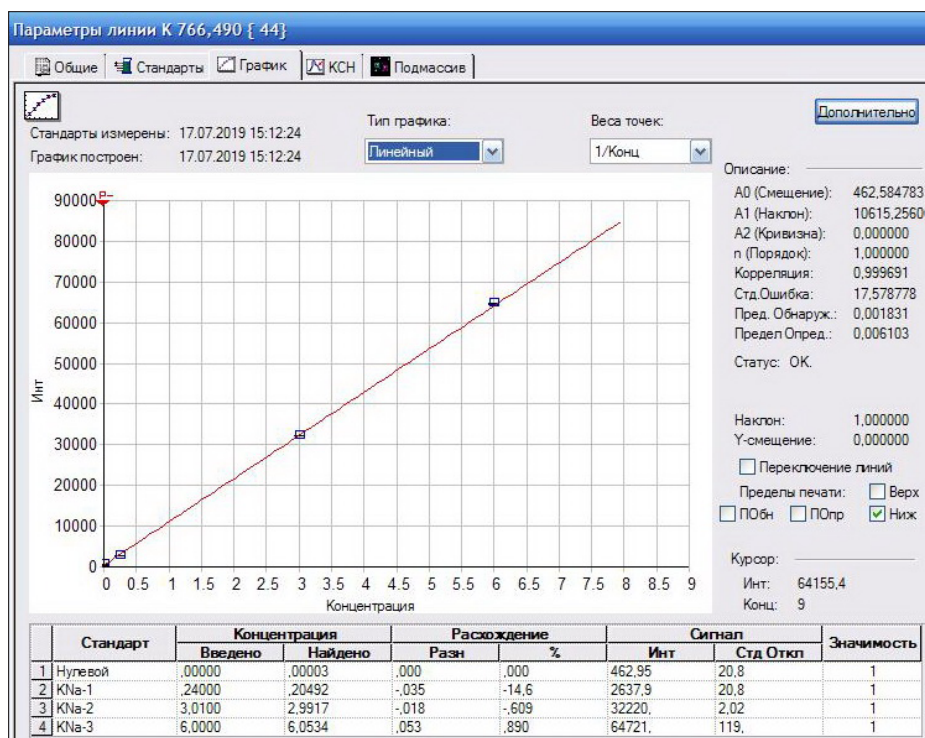


Рис. 3. Градуировочный график для линии калия

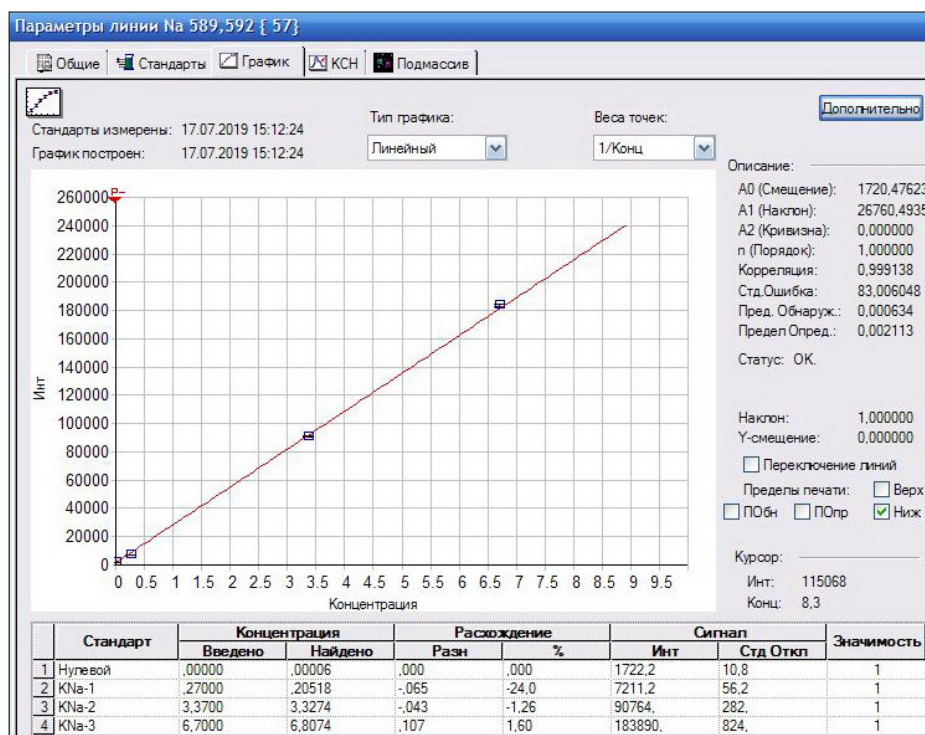


Рис. 4. Градуировочный график для линии натрия

Для перевода оксидов калия и натрия в раствор навеску пробы пыли ГУ массой 0,5 г обрабатывали при нагревании и постоянном перемешивании водой в течение 15 мин. Затем полученную суспензию переводили в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Полученный раствор отфильтровывали. Предел количественного обнаружения при принятой схеме растворения составил 0,01 %.

Показатели точности и правильности метода были получены из эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с СТБ ИСО 5725-1 – СТБ ИСО 5725-6-2002. В качестве образцов для эксперимента использовали образцы пыли ГУ с различным содержанием оксидов калия и натрия. Показатели точности и расширенной неопределенности разработанной методики приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Показатели точности и расширенной неопределенности

Определяемый элемент	Диапазон измерений, %	Стандартное отклонение повторяемости $S_r$ , %	Предел повторяемости $r$ , %	Стандартное отклонение воспроизводимости $S_R$ , %	Предел воспроизводимости $R$ , %	Расширенная неопределенность результатов измерений $U$ , %, для уровня доверия 95 %
Калий	От 0,5 до 1,0	0,023	0,07	0,023	0,07	0,05
	Свыше 1,0 до 5,0	0,093	0,26	0,099	0,28	0,19
Натрий	От 0,5 до 1,0	0,022	0,06	0,022	0,06	0,04
	Свыше 1,0 до 5,0	0,092	0,26	0,092	0,26	0,19

### Выводы

Таким образом, разработка метода измерения оксидов калия и натрия методом АЭС-ИСП позволяет проводить испытания с минимальным количеством реактивов в течение короткого промежутка времени. Использование синтетических градуировочных образцов позволяет проводить испытания в любых измерительных диапазонах. Точность получаемых результатов сопоставима с точностью методов, изложенных в ГОСТ 23581.10–79 «Руды железные, концентраты и агломераты. Методы определения оксидов калия и натрия».

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Классен В.К.** Влияние щелочных солей на клинкерообразование и качество цемента/ В.К. Классен, Е.П. Ермоленко // II Междунар. семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. СПб, 2011. С 62–68.

### REFERENCES

1. **Klassen V. K., Ermolenko E. P.** *Vlijanie shhelochnyh solej na klinkeroobrazovanie i kachestvo cementa* [The influence of alkaline salts on clinker formation and cement quality]. *II Mezhdunarodnyj seminar-konkurs molodyh uchenyh i aspirantov, rabotajushhih v oblasti vjzhushhih veshhestv, betonov i suhih smesej: sbornik dokladov, Sankt-Peterburg* [II International seminar-competition for young scientists and graduate students working in the field of binders, concretes and dry mixes: collection of reports.]. Sankt-Peterburg, 2011, pp. 62-68.