

УДК: 669.187.2: 628.511/.512: 504.05/.06

## ДИОКСИНЫ И ФУРАНЫ В ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЫЛИ: ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПОВЕДЕНИЕ\*

*Симолян Л.М., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов*  
*Демидова Н.В., магистрант (ndemidova\_n@mail.ru)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Использование оцинкованного лома в качестве шихтового материала электросталеплавильного производства приводит к образованию металлургической пыли, пригодной для извлечения цветных металлов. Вопросы, связанные с поведением хлора и его соединений в электросталеплавильной пыли, содержащей цинк и свинец, недостаточно изучены. В работе показано, что опасность наличия хлора и его соединений в шихте, а значит, и в выбросах дуговой сталеплавильной печи (ДСП) заключается в том, что он является основным компонентом, участвующим в формировании высокотоксичных органических веществ – диоксинов и фуранов (ДФ), которые попадают в окружающую среду не только в газообразном, но и в адсорбированном на частичках пыли виде. По разным данным их концентрация составляет 5 – 500 нг/кг пыли и зависит от технологических параметров плавки. Приведен анализ процессов формирования диоксинов и фуранов в ДСП и их поведения в уловленной пыли. Установлено, что при содержании в исследуемой электросталеплавильной пыли 1,3 % хлора, источником поступления которого являются шихтовые материалы, 99,9 % образуют относительно безопасные соединения, в основном хлориды, а небольшая часть идет на образование ДФ. Количество адсорбированных на поверхности частичек уловленной пыли диоксинов и фуранов составило 474 нг/кг пыли. Являясь сильными экотоксикантами (первый класс опасности), ДФ повышают класс опасности пыли с четвертого до третьего и выше, что необходимо учитывать при обращении с пылью. Кроме того, транспорт диоксинов и фуранов в окружающей среде осуществляется за счет твердых частиц, сорбирующих яды на своей поверхности, поэтому электросталеплавильная пыль с адсорбированными на ее поверхности ДФ может спровоцировать их попадание в живые организмы. Рассмотрены пути снижения эмиссии диоксинов и фуранов при производстве электростали и процессы ресурсосберегающей и экологически безопасной переработки пыли. В частности, проанализирована возможность использования известкового молочка для орошения отходящих газов в газоходе ДСП и показано, что это позволит снизить содержание ДФ до допустимых пределов. Оценена эффективность предлагаемых мероприятий.

**Ключевые слова:** сталеплавильная пыль, переработка пыли, хлор, диоксины, фураны, хлориды металлов, адсорбция.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-557-563

### ВВЕДЕНИЕ

Черная металлургия находится на третьем месте среди других отраслей промышленности по атмосферным выбросам [1]. Загрязнение атмосферы – главная причина экологических проблем, возникающих в результате деятельности металлургических гигантов. Выбросы приводят к загрязнению почв, уничтожению растительности и образованию техногенных пустошей вокруг крупных заводов. Экологические проблемы отечественной металлургии обостряются из-за использования устаревших технологий (по данным работы [2] на конец 2015 г. таковыми были около 46 % всех мощностей). Для них характерна высокая ресурсоемкость, а значит, и высокий уровень образования отходов. Например, при выплавке 1 т стали в дуговых сталепла-

вильных печах (ДСП) в среднем образуется до 30 кг пыли, что соответствует ежегодному накоплению на территории РФ порядка 630 тыс. т электросталеплавильной пыли, содержащей, с одной стороны, опасные, с другой – ценные компоненты. Высокое содержание цветных металлов в электросталеплавильной пыли (до 40 % цинка и до 4 % свинца) обусловлено повышением доли металлического лома в шихте и ухудшением его качества (неизбежно при использовании в качестве шихты металлопродукции с покрытиями). Складирование пыли наносит ущерб окружающей среде, в то же время пыль является источником цветных металлов и железа, и требует переработки и утилизации.

Приказом Росприроднадзора<sup>1</sup> определен Федеральный классификационный каталог отходов. В соответствии с ним, «металлургическая пыль железосодержащая без вредных примесей» (№ 351094) относится к отходам четвертого класса опасности, а «металлургическая пыль, содержащая цветные металлы» (№ 353433) – к отходам третьего – четвертого класса опасности. Ме-

\* Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор № 12699ГУ/2017.

<sup>1</sup> Приказ Росприроднадзора от 18.07.2014 № 445 «Об утверждении федерального классификационного каталога отходов».

таллургическая пыль, содержащая диоксины и фураны (ДиФ), в указанном каталоге отходов отсутствует, а как известно, ДиФ относятся к первому классу опасности и могут повысить класс опасности пыли.

Поведение цветных металлов в металлургической пыли достаточно хорошо изучено [3 – 7]. Вопросы, связанные с поведением хлора и его соединений, в частности, диоксинов и фуранов в цинкосодержащей пыли, пока недостаточно изучены. Опасность наличия хлора и его соединений в шихте, а значит, и в выбросах ДСП заключается в том, что он является основным компонентом, участвующим в формировании высокотоксичных органических веществ – диоксинов и фуранов, которые попадают в окружающую среду не только в газообразном виде, но и оседая на частичках пыли. Есть данные о том, что порядка 30 % образующихся ДиФ адсорбируется на поверхности пыли ДСП [8]. Это может привести к увеличению токсичности (класса опасности) пыли ДСП.

Целью работы является изучение поведения хлора и его соединений, главным образом ДиФ, в ДСП при формировании металлургической пыли.

#### **ДИОКСИНЫ И ФУРАНЫ: ХАРАКТЕРИСТИКА И ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

Диоксины и фураны – бесцветные кристаллические вещества с низкой летучестью, крайне низкой растворимостью в воде и умеренной растворимостью в органических растворителях. Диоксины (полихлордibenзо-*n*-диоксины) и фураны (полихлордibenзофураны) – две структурно близкие группы полихлорорганических веществ сложного изомерного и гомологического состава. Эти вещества относятся к стойким органическим загрязнителям. Они способны к биоаккумуляции и биомагнификации (увеличение концентрации веществ на каждой ступени экологической пирамиды), обладают высокой стабильностью и длительным периодом полураспада. Такие синтетические вещества, как 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксин ( $C_{12}H_4Cl_4O_2$ ) и 2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран ( $C_{12}H_4Cl_4O$ ) относятся к самым токсичным [9].

Из-за высокой липофильности, ДиФ при попадании в почву сорбируются в поверхностном слое, а низкая растворимость в воде делает невозможным их проникновение вглубь [10]. Тетра- и более хлорированные конгенеры практически не подвержены испарению, а проникновение вглубь может быть только в случаях, когда в почву попадают масло или топливо, выступающие в роли растворителей [11,12].

Транспорт ДиФ в окружающей среде осуществляется главным образом посредством твердых частиц, сорбирующих яды на своей поверхности: атмосферная пыль, почва, донные отложения, суспендирование в воде и пр. [13]. Этот факт объясняет миграцию ДиФ по схеме: источник → воздух → вода → почва → ра-

стения → молоко, мясо, рыба → человек. Каналы попадания диоксинов и фуранов в организм человека: пищевые продукты – 94,77 %; вдыхаемый воздух – 5,0 %, питьевая вода – 0,2 %; через кожные покровы – 0,03 %.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) и допустимые суточные дозы (ДСД) ДиФ менялись с течением времени, что связано с получением новой информации об особенностях миграции ДиФ в природных средах [9]. В РФ со времен СССР (1988 г.) нормы ДСД (10 пг/кг веса) не менялись, в то время как в развитых странах они были пересмотрены в сторону ужесточения (0,006 пг/кг веса человека) [14].

При отравлении ДиФ возможны поражение кожи (хлоракне), патологии печени и щитовидной железы, изменение состава крови, снижение иммунитета, нарушение работы нервной системы. Диоксины и фураны вызывают утрату Y-хромосомы и проявляют репродуктивную и эмбриотоксичность. Эти вещества являются причиной таких патологий, как болезнь Дауна, волчья пасть, заячья губа, нарушение развития конечностей. Среди отдаленных последствий действия ДиФ наблюдаются онкологические заболевания [9, 15]. Время полувыведения из организма диоксинов составляет от 1,5 до 16 лет в зависимости от токсичности вещества. У фуранов этот показатель колеблется от 1 до 19 лет [16].

#### **ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ДИОКСИНОВ И ФУРАНОВ В ДСП**

Выбросы ДиФ из ДСП в атмосферу определяются типом печи, наличием горелок, наличием систем дожигания технологических газов и подогрева лома, качеством лома, условиями эксплуатации всего оборудования дуговых печей.

При попадании хлорсодержащих органических веществ (например, поливинилхлорида) в ДСП образуются ДиФ в интервале температур 500 – 1200 °С, причем максимум их образования приходится на 600 – 800 °С. Процесс протекает в две стадии: образующиеся хлорбензолы ( $C_6H_5Cl$ ) сначала преобразуются в фенолы ( $C_6H_5OH$ ) и дифеноловые эфиры ( $C_{12}H_{10}O$ ), а затем в присутствии кислорода в смесь ДиФ [16].

Объем образования ДиФ в ДСП зависит не только от исходного сырья (объема летучих органических веществ в шихте), но и от условий проведения процесса, поэтому используя соответствующие технологии, можно добиться допустимой концентрации ДиФ в выбросах ДСП независимо от содержания галогена в исходном сырье [17].

На металлургических заводах наблюдается тенденция увеличения доли оцинкованного лома, загрязненного полихлорвиниловыми соединениями (на лучших ломоперерабатывающих заводах при измельчении корпусов автомобилей их содержание доходит до 2 % (по массе)). Это, в совокупности с температурными усло-

виями в ДСП, приводит к образованию ДиФ. В зоне высоких температур они разлагаются, однако при прохождении продуктов высокотемпературного горения через газоходы могут образовываться снова.

Определяющим фактором, влияющим на образование ДиФ в ДСП и их адсорбцию на пыли, является содержание хлора в шихте. Хлор попадает в пыль преимущественно в виде хлоридов, в том числе хлоридов цинка. Среднее содержание хлора в пыли ДСП японских предприятий – 3,14 %. Содержание хлора в пыли ДСП, перерабатываемой на заводах «Horsehead Resources Development Company» в США и «Zinc Nacional» в Мексике, лежит в пределах 1 – 5 % [5]. Наличие 0,8 – 3 % хлора в пыли ДСП характерно для большинства отечественных металлургических предприятий [18, 19].

Как правило, наличие хлора в пыли сопровождается образованием ДиФ. В Японии, США и странах Европы при производстве электростали на 1 кг лома в среднем образуется 1,15 нг ДиФ, причем максимальные значения относятся к дуговым печам, выплавляющим углеродистую сталь и работающим с подогревом лома [20]. Вследствие этого, при электроплавке на шихте, состоящей из 70 % лома, с учетом образования пыли 15 кг/т стали, содержание ДиФ (при условии, что 30 % ДиФ адсорбируются на ее поверхности) составит 19,7 нг/кг пыли (соответствует ПДК РФ, но превышает ПДК СССР и развитых стран), а концентрация ДиФ в отходящих газах составит 0,59 нг/м<sup>3</sup> (превышает предельно допустимые выбросы (ПДВ) в 5,9 раз). Таким образом, на каждые 100 т электростали возможно образование 88,55 мкг ДиФ.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИНОВ И ФУРАНОВ В ПЫЛИ ДСП

Изучена пыль из рукавных фильтров ПАО «Северсталь». Элементный состав пыли определяли методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (для определения содержания свинца и цинка), сжигания в токе кислорода с последующей ИК-спек-

троскопией (для определения содержания серы и углерода), гравиметрии (определение содержания влаги) в ООО «АНСЕРТЭКО»<sup>2</sup>. Остальное в образце – предположительно кислород. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, среднее значение содержания хлора по четырем образцам электросталеплавильной пыли ПАО «Северсталь» составило 1,80 %. Содержание хлора в пыли в данных исследованиях имеет принципиальное значение, поэтому потребовалось его уточнение химическим методом<sup>3</sup> в профильной лаборатории<sup>4</sup>.

**Методика анализа.** Для подготовки пробы на дно тигля помещают ровным слоем 0,5 г смеси Эшка (смесь двух частей MgO и одной части Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Навеску массой 1 г взвешивают и тщательно перемешивают с 2,5 г смеси Эшка и переносят в тигель, разравнивают и насыпают сверху ровным слоем 1 г смеси Эшка. Тигель с навеской помещают в холодную муфельную печь и поднимают температуру печи до (675 ± 25) °С в течение 1 ч и поддерживают ее в течение 3 ч. После этого тигель вынимают из печи и дают ему остыть. Смесь переносят из тигля в стакан вместимостью 250 – 300 см<sup>3</sup>. Тигель обмывают приблизительно 125 см<sup>3</sup> горячей воды, собирая промывные воды в тот же стакан, приливают 20 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и накрывают его часовым стеклом до окончания процесса растворения.

Содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры, переносят в коническую колбу, приливают 20 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра и перемешивают. Добавляют 5 см<sup>3</sup> гексилового спирта и встряхивают раствор в течение 1 мин для коагуляции осадка. Приливают 8 – 10 капель индикатора – раствора железоаммонийных квасцов и избыток нитрата серебра титруют раствором тиоцианата калия до появления слабой розово-оранжевой окраски, не исчезающей в течение 5 с.

В результате химического анализа получено, что содержание хлора в пыли составляет 1,3 % вместо 1,8 %. Этот показатель был принят в качестве фактического значения содержания хлора в пыли.

Для изучения поведения компонентов пыли ДСП при нагреве выполнен термогравиметрический анализ<sup>5</sup>

Таблица 1

#### Элементный состав пыли из рукавных фильтров ПАО «Северсталь»

Table 1. Elemental composition of the dust from baghouse of JSC «Severstal»

Элемент	Fe	Ca	Mn	Si	Na	Mg	Cl	K	Al	P	Cr	Cu	Zn	Pb	C	S
Содержание, % (по массе)	40,0	6,0	2,6	1,3	2,8	1,5	1,8	1,0	0,2	0,1	0,2	0,2	13,7	0,80	1,74	0,47

<sup>2</sup> ООО «Аналитический сертификационный и эколого-аналитический центр «Ансертэко».

<sup>3</sup> ГОСТ 9326 – 2002. Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора.

<sup>4</sup> Научно-учебная испытательная лаборатория физико-химии углей НИТУ «МИСиС».

<sup>5</sup> Термогравиметрический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе STA 449 С фирмы NETZSCH в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20 °С/мин (до 1050 °С) в алундовом тигле.

небольшой навески. Убыль массы навески составила 4,42 %. Предполагалось дополнительно исследовать образующуюся газовую фазу методом хромато-масс-спектрометрии. Предварительные расчеты показали, что прибор должен фиксировать ДиФ, содержание которых составляет порядка  $10^{-6}$  %, что крайне проблематично.

Содержание ДиФ, адсорбированных на пыли, определяли в лаборатории аналитической экотоксикологии<sup>6</sup> в соответствии с природоохранной нормативной документацией<sup>7</sup>.

Метод основан на экстракции полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) органическими растворителями из проб, в которые предварительно введены изотопно-меченые внутренние стандарты (стандарты-имитаторы), очистке экстракта от сопутствующих соединений, мешающих определению ПХДД и ПХДФ, и последующем их количественном определении с помощью сочетания высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения (ГХ-МСВР).

Этот метод предполагает высушивание пробы до воздушно-сухого состояния при температуре не более 35 °С и измельчение ее до размера частиц менее 0,25 мм. Масса анализируемой пробы составляет 1 – 50 г. Перед экстракцией в пробу должны быть внесены изотопно-меченые внутренние стандарты-имитаторы (СИ-1 и ВСИ-1а или ВСИ-1) в количестве 100 – 200 пг, разбавленные 1 см<sup>3</sup> 95 %-ного раствора ацетона. Экстракция протекает в аппарате Сокслета. Очистка экстракта осуществляется на хроматографических колонках. Метод хроматографического разделения веществ основан на различном распределении компонентов смеси между двумя несмешивающимися фазами. Экстракт упаривают до объема около 2 см<sup>3</sup> на ротационном испарителе.

Подготовка прибора сопровождается его калибровкой по контрольной пробе и построением градуировочных прямых. Анализ экстракта завершается обработкой результатов.

Установлено, что суммарное содержание ДиФ в пробе составляет 474 нг/кг пыли ДСП. Полученное значение не превышает ПДК почвы для промышленных площадей, однако превышает ПДК почвы населенных мест (в 9,5 раз), что требует осторожности в выборе размещения полигонов.

<sup>6</sup> Лаборатория аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН им. А.Н. Северцова.

<sup>7</sup> ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.56-08 (ФР.1.31.2014.17405). Методика измерений массовой доли полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в почвах, грунтах, илах, донных отложениях, шлаках, летучей золе методом хромато-масс-спектрометрии.

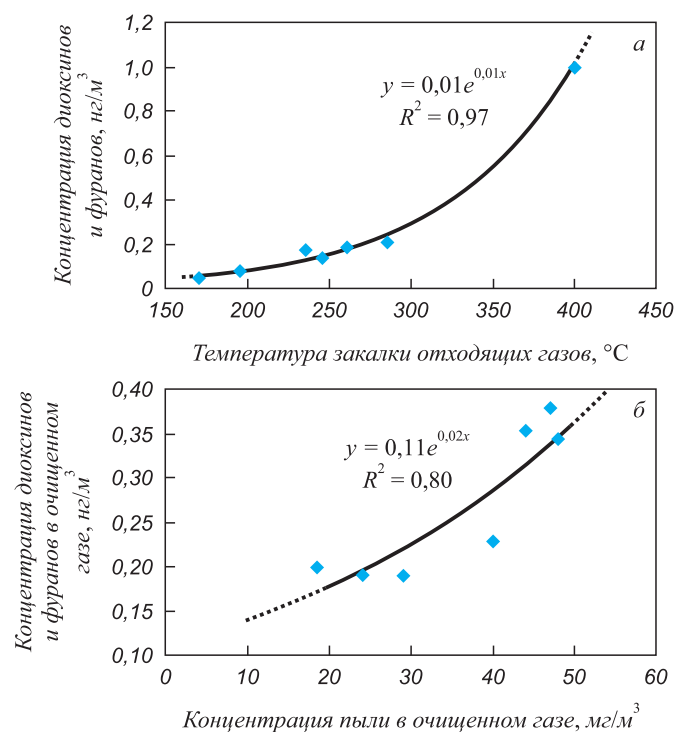
<sup>8</sup> ГОСТ 17.2.3.02-2014 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями.

<sup>9</sup> ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

## СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ ДИОКСИНОВ И ФУРАНОВ В ДСП

Диоксины и фураны при высокой температуре (порядка 1200 °С) сгорают до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, что можно обеспечить в ДСП за счет дожигания технологических газов. Индикатором эффективности сжигания органических соединений может быть содержание СО в выбросах. Если концентрация монооксида углерода в отходящем газе менее 50 мг/м<sup>3</sup>, то летучие органические соединения практически полностью сгорают [21]. В соответствии с ГОСТом<sup>8</sup>, влияние выбросов предприятия не должно приводить к превышению ПДК угарного газа свыше 3 мг/м<sup>3</sup> воздуха<sup>9</sup>, что соответствует концентрации СО в выбросах менее 50 мг/м<sup>3</sup>.

При охлаждении технологического газа через газосход возможен обратный процесс – образование ДиФ, поэтому наиболее эффективно использование дожигания сразу за печью, которое заканчивается резким охлаждением – закалкой путем орошения водой или охлаждающего воздуха. На рисунке, *a* представлены зависимости концентрации ДиФ от температуры закалки отходящих газов по данным BSW [22].



Зависимость концентрации диоксинов и фуранов в выбросах от температуры отходящих газов после закалки (*a*) и от концентрации пыли в отходящих газах после очистки (*b*) [22]

Dependence of dioxins and furans concentration in emissions on the off-gases temperature after quenching (*a*) and on the dust concentration in the off-gases after purification (*b*) [22]



Таким образом, для достижения содержания ДиФ в отходящих газах менее  $0,1 \text{ нг/м}^3$  необходимы технологии, обеспечивающие резкое охлаждение горячего отходящего газа до температуры ниже  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Возможно, что в этом случае вместо ДиФ в отходящих газах будет присутствовать свободный хлор, который также является токсичным веществом (ПДК –  $0,03 \text{ мг/м}^3$  воздуха), однако он существенно менее опасен, чем ДиФ.

Авторами работы [21] установлено, что снижение концентрации пыли в очищенном газе приводит к снижению концентрации ДиФ в нем (см. рисунок, б). Этот факт не только подтверждает возможность адсорбции ДиФ на поверхности пыли, но и показывает наиболее простой вариант очистки отходящих газов от ДиФ. Однако такое снижения концентрации ДиФ в отходящем газе приводит к образованию высокотоксичного отхода – металлургической пыли с адсорбированными на ее поверхности ДиФ. Работать с таким побочным продуктом крайне опасно. Его не следует хранить на поверхности почвы, так как это может привести к попаданию ДиФ в биосистемы, а эффективных способов промышленного обезвреживания такого отхода нет, что связано с низкой растворимостью ДиФ в воде. Естественная деструкция ДиФ под действием ультрафиолета наиболее интенсивно протекает на поверхностном слое (1 мм). Период полураспада в нем равен 9 – 15 лет, на глубине – 25 – 100 лет [10].

В связи с этим рассмотрен вариант связывания хлора ДиФ (или свободного хлора) в стойкие соли, например,  $\text{CaCl}_2$ . Наиболее распространенный способ химической очистки отходящих газов от хлора, применяемый в магниевой промышленности, это его нейтрализация известковым молоком по реакции  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  [23].

Установлено, что свободный хлор, содержащийся в отходящих газах ДСП, способен взаимодействовать с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при этом основным продуктом реакции является  $\text{CaCl}_2$ . Степень связывания свободного хлора в соединение – 95,3 %. Полученный хлорид кальция может улавливаться системой газоочистки и входить в состав пыли ДСП, не повышая ее токсичность. Среднее содержание ДиФ в отходящих газах при этом составит  $0,03 \text{ нг/м}^3$  для зарубежных заводов и  $0,66 \text{ нг/м}^3$  для ПАО «Северсталь» (превышает ПДВ в 6,6 раза). Предложенный метод можно считать эффективным.

Распределение хлора между продуктами электроплавильного производства (исходное содержание хлора в металлошихте примем равным содержанию хлора в пыли, полученной при производстве 1 т стали –  $15 \cdot 0,013 = 0,195 \text{ кг}$ ) представлено в табл. 2.

Данные в табл. 2 подтверждают, что основная доля хлора во всех рассматриваемых случаях находится в пыли в виде безопасных соединений и опасение вызывает та часть, которая может образовывать диоксины

Т а б л и ц а 2

**Распределение хлора между продуктами электроплавки**

*Table 2. Chlorine distribution among the EAF-smelting products*

Показатель	Отечественные предприятия	Зарубежные предприятия <sup>1</sup>
Содержание хлора в металлошихте, кг	0,195	0,195
Содержание ДиФ в отходящем газе, $\text{нг/м}^3$	$\frac{14,22^{2,3}}{0,66}$	$\frac{0,59}{0,03}$
и / или		
Содержание свободного хлора в отходящем газе, $\text{нг/м}^3$	$\frac{6,26}{0,29}$	$\frac{0,26}{0,012}$
Доля хлора в отходящих газах, %	$\frac{3,21 \cdot 10^{-3}}{0,15 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,13 \cdot 10^{-3}}{6,15 \cdot 10^{-6}}$
Содержание ДиФ в пыли, $\text{нг/кг}$	$\frac{474}{22,1}$	$\frac{19,7}{0,92}$
Доля хлора в ДиФ, адсорбированных на пыли, %	$\frac{1,60 \cdot 10^{-3}}{0,08 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,07 \cdot 10^{-3}}{6,15 \cdot 10^{-6}}$
Доля хлора в пыли в виде соединений (например, хлоридов), %	$\frac{>99,99}{>99,99}$	$\frac{>99,99}{>99,99}$

П р и м е ч а н и е. <sup>1</sup> Применяется закалка отходящих газов.

<sup>2</sup> Значение в числителе – стандартная схема, значение в знаменателе – схема с применением нейтрализации хлора известковым молочком.

<sup>3</sup> Курсивом отмечены значения, превышающие ПДВ для ДиФ ( $0,1 \text{ нг/м}^3$  выброса).

и фураны, и именно эту часть необходимо минимизировать.

## Выводы

Выбросы электросталеплавильного производства содержат ДиФ в количествах, превышающих ПДВ, поэтому необходимо принимать меры, способствующие снижению их эмиссии.

Увеличение содержания хлора в исходной шихте приводит к повышению содержания ДиФ в отходящих газах и пыли ДСП.

Доля общего хлора, идущего на образование ДиФ, порядка  $10^{-3}$  –  $10^{-6}$  %, а доля хлора, идущего на образование нетоксичных соединений – более 99,99 %.

Абсолютное количество образующихся ДиФ невелико, однако их высокая токсичность требует проведения мероприятий для их нейтрализации, например с помощью известкового молочка (эффективность процедуры – 95,3 %).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основные показатели охраны окружающей среды. 2017: Стат. сб. / Росстат. – М.: 2017. – 115 с.
2. Промышленное производство в России. 2016: Стат. сб. / Росстат. – М.: 2016. – 347 с.
3. Панышин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А. и др. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 4 – 6.
4. Стовпченко А.П., Камкина Л.В. Процессы утилизации пыли сталеплавильного производства. Часть 2. Промышленные процессы переработки пыли в агрегатах средней мощности // Электromеталлургия. 2010. № 2. С. 42 – 43.
5. Zunkel D. What to do with your EAF dust // Steel Times International. 1996. No. 7. P. 46. 48 – 50.
6. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 166. No. 2 – 3. P. 1030 – 1042.
7. Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzina, Nestor Cezar Heckb, Antônio Cezar Faria Vilelac. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes // Journal of Materials Research and Technology. 2016. No. 4. P. 194 – 202.
8. Lohmann R., Lee R.G.M., Green N.J.L., Jones K.C. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples // Atmospheric Environ. 2000. Vol. 34. No. 16. P. 2529 – 2537.
9. Mukherjee A., Debnath B., Sadhan Kumar Ghosh. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas // Procedia Environmental Sciences. 2016. No. 35. P. 528 – 540.
10. Freeman R.A., Hileman F.D., Noble R.W., Schroy J.M. Experiments on the mobility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at Times Beach, Missouri // Solving Hazardous Waste Problems. Exner J.H. ed. Washington: ACS Symposium Series No. 338. 1987. Chapter 9.
11. Puri R.K., Clevenger R.K., Kapila S. etc. Studies of parameters affecting translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil // Chemosphere. 1989. Vol. 18. No. 1 – 6. P. 1291 – 1296.
12. Puri R.K., Kapila S., Lo Y.H. etc. Effect of co-contaminants on the disposition of polychlorinated dibenzofurans in saturated soils // Chemosphere. 1990. Vol. 20. No.10 – 12. P. 1589 – 1596.
13. Rezaei E., Farahani A., Buekens A. etc. Dioxins and furans releases in Iranian mineral industries // Chemosphere. 2013. Vol. 91. No. 6. P. 838 – 843.
14. Петросян В.С. Диоксины: пугало или реальная угроза? // Теоретическая и прикладная экология. 2009. № 1. С. 41 – 41.
15. Eskenazi B., Warner M., Brambilla P. etc. The Seveso accident: A look at 40 years of health research and beyond // Environment International. 2018. No. 121. P. 71 – 84.
16. Antunes P., Viana P., Vinhas T. etc. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal // Chemosphere. 2012. Vol. 88. No. 11. P. 1332 – 1339.
17. Vehlou J. Thermische Behandlungsverfahren fuer Hausmuellim Vergleich. – Graz: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut fuer Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung, 1998. – 37 p.
18. Аксельрод Л.М., Федосов И.Б., Баранов А.П. и др. Переработка цинксодержащих пылей электросталеплавильного производства на ООО «Урал-рецилинг» (ОАО «Комбинат «Магnezит») // Сб. докл. IV Междунар. конф. «Металлургия – ИНТЕХЭКО – 2011». – М.: 2011. С. 136 – 139.
19. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. – М.: Высш. шк., 1998. – 447 с.
20. USEPA. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Path 1. Vol. 2. – Washington, DC, EPA/600/P-00/001Ab, 2000. – 628 p.
21. Хофштадлер К., Геберт В., Ланцершторфер К. и др. Система «Эрфайн» для удаления диоксинов из отходящих газов аглопроизводства и электродуговых печей // Сталь. 2001. № 12. С. 81 – 84.
22. Еланский Г.Н., Медведев М.Н. Диоксины – экологическая опасность // Сталь. 2000. № 2. С. 82 – 86.
23. Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магнезия. – М.: Металлургия, 1979. – 376 с.

Поступила в редакцию 25 ноября 2018 г.  
После доработки 23 мая 2019 г.  
Принята к публикации 18 июня 2019 г.

## DIOXINS AND FURANS IN ZINC-CONTAINING METALLURGICAL DUST: BEHAVIOR AND FORMATION PROCESSES

L.M. Simonyan, N.V. Demidova

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

**Abstract.** The use of galvanized scrap as a charge material for electric steel-smelting production leads to the formation of metallurgical dust suitable for the extraction of non-ferrous metals. The issues related to

the behavior of chlorine and its compounds in zinc and lead containing EAF-dust is not sufficiently studied. Current research exhibits the danger of chlorine and its compounds in charge and, consequently, in emissions of EAF. Chlorine and its compounds are considered to be the main components associated with the formation of highly toxic organic substances – dioxins and furans (D&F). D&F enter the environment not only in gaseous form, but also in the form of compounds adsorbed on the surface of dust particles. According to various data,

D&F concentration is 5-500 ng / kg of dust and depends on the technological parameters of melting. Analysis of the formation processes of D&F in EAF and their behavior in the captured dust is given. It was found that at the studied chlorine content of 1.3% in EAF-dust from the charge materials, 99.9% of chlorine form relatively safe compounds, mainly chlorides, and a small amount goes to the formation of D&F. The amount of D&F adsorbed on the surface of captured dust particles was 474 ng / kg of dust. As strong toxicants, D&F increase the hazard category of dust from the 4th to the 3rd and above that must be considered at dust usage. In addition, the transport of D&F in the environment is due to solid particles that absorb poisons on their surface. Therefore, EAF dust, with D&F adsorbed on its surface, can provoke their entry into organisms. The ways of reducing D&F emission in the production of EAF-steel and the resource-saving and environmentally safe technologies of dust processing are considered. In particular, the possibility of using lime milk for the off-gases irrigation in the EAF gas flue was analyzed and it was shown that it allows to reduce the D&F content to acceptable limits. The efficiency of the proposed activities was evaluated.

**Keywords:** steel-making dust, dust processing, chlorine, dioxins, furans, metal chlorides, adsorption.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2019-7-557-563

## REFERENCES

1. *Osnovnye pokazateli okhrany okruzhayushchei sredy. 2017: Stat. sb. / Rosstat* [Main indicators of environmental protection. 2017: Stat. coll. / Rosstat]. Moscow: 2017, 115 p. (In Russ.).
2. *Promyshlennoe proizvodstvo v Rossii. 2016: Stat. sb. / Rosstat* [Industrial production in Russia. 2016: Stat. coll. / Rosstat]. Moscow: 2016, 347 p. (In Russ.).
3. Pan'shin A.M., Leont'ev L.I., Kozlov P.A. etc. Processing technology of EAF-dust from JSC "Severstal" in Welz-complex of JSC "Chelyabinsk zinc factory". *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2012, no. 11, pp. 4–6. (In Russ.).
4. Stovpchenko A.P., Kamkina L.V. Processes of EAF-dust recycling. Part. 2. Industrial processes of dust processing in medium power units. *Elektrometallurgiya*. 2010, no. 2, pp. 42–43. (In Russ.).
5. Zunkel D. What to do with your EAF dust. *Steel Times International*. 1996, no. 7, p. 46, 48–50.
6. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 166, no. 2-3, pp. 1030–1042.
7. Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzina, Nestor Cezar Heckb, Antônio Cezar Faria Vilelac. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research and Technology*. 2016, no. 4, pp. 194–202.
8. Lohmann R., Lee R.G.M., Green N.J.L., Jones K.C. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmospheric Environ.* 2000, vol. 34, no. 16, pp. 2529–2537.
9. Mukherjee A., Debnath B., Sadhan Kumar Ghosh. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas. *Procedia Environmental Sciences*. 2016, no. 35, pp. 528–540.
10. Freeman R.A., Hileman F.D., Noble R.W., Schroy J.M. Experiments on the mobility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at Times Beach, Missouri. In: *Solving Hazardous Waste Problems*. Exner J.H. ed. Washington: ACS Symposium Series no. 338, 1987, Chapter 9.
11. Puri R.K., Clevenger R.K., Kapila S., Yanders A.F., Malhotra A.F. Studies of parameters affecting translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil. *Chemosphere*. 1989, vol. 18, no. 1-6, pp. 1291–1296.
12. Puri R.K., Kapila S., Lo Y.H., Orazio C., Clevenger T.E., Yanders A.F. Effect of co-contaminants on the disposition of polychlorinated dibenzofurans in saturated soils. *Chemosphere*. 1990, vol. 20, no. 10-12, pp. 1589–1596.
13. Rezaei E., Farahani A., Buekens A., Chen T., Lu S.Y., Habibinejad M., Damercheli F., Andalib Moghadam S.H., Gandomkar M., Bahmani A. Dioxins and furans releases in Iranian mineral industries. *Chemosphere*. 2013, vol. 91, no. 6, pp. 838–843.
14. Petrosyan V.S. Dioxyns: scarecrow or real threat? *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2009, no. 1, pp. 41–47. (In Russ.).
15. Eskenazi B., Warner M., Brambilla P., Signorini S., Ames J., Mocarelli P. The Seveso accident: A look at 40 years of health research and beyond. *Environment International*. 2018, no. 121, pp. 71–84.
16. Antunes P., Viana P., Vinhas T., Rivera J., Gaspar E.M.S.M. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. *Chemosphere*. 2012, vol. 88, no. 11, pp. 1332–1339.
17. Vehlow J. *Thermische Behandlungsverfahren fuer Hausmuellim Vergleich*. Graz: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut fuer Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung, 1998, 37 p. (In Germ.).
18. Aksel'rod L.M., Fedosov I.B., Baranov A.P. etc. Processing of zinc-containing EAF-dusts at "Ural-recycling" (JSC "Magnesite Plant"). In: *Sb. dokl. 4 Mezhdunarodnoi konf. "Metallurgiya – INTEKHEKO – 2011"* [Proceedings 4th Int. Conf. "Metallurgiya – INTEKHEKO – 2011" on March 29 – 30, 2011, Moscow]. Moscow: 2011, pp. 136–139. (In Russ.).
19. Lisin V.S., Yusfin Yu.S. *Resurso-ekologicheskie problemy XXI veka i metallurgiya* [Resource and environmental problems of the XXI century and metallurgy]. Moscow: Vyssh. shk., 1998, 447 p. (In Russ.).
20. *US EPA. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds*. Path 1, vol. 2. Washington, DC, EPA/600/P-00/001Ab, 2000, 628p.
21. Khofshadler K., Gebert V., Lantsershtorfer K. etc. "Air fine" system for dioxin removal from sinter production and electric arc furnaces off-gases. *Stal'*. 2001, no. 12, pp. 81–84. (In Russ.).
22. Elanskii G.N., Medvedev M.N. Environmental danger. *Stal'*. 2000, no. 2, pp. 82–86. (In Russ.).
23. Ivanov A.I., Lyandres M.B., Prokof'ev O.V. *Proizvodstvo magniya* [Magnesium production]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 376 p. (In Russ.).

**Acknowledgments.** The work was financially supported by the Foundation of Innovations Promotion for the program UMNİK, the agreement No. 12699GU / 2017.

### Information about the authors:

**L.M. Simonyan**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (lmsimonyan@yandex.ru)

**N.V. Demidova**, MA Student (ndemidova\_n@mail.ru)

Received November 25, 2018

Revised May 23, 2019

Accepted June 18, 2019