



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-106-111>
УДК 621.74

Поступила 22.07.2021
Received 22.07.2021

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО, ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

*Н. И. УРБАНОВИЧ, К. Э. БАРАНОВСКИЙ, Е. В. РОЗЕНБЕРГ, В. Г. ДАШКЕВИЧ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65.
E-mail: urbanovichbntu@tut.by, baranosky_metolit@tut.by, erozenberg@bntu.by, vladimir_dvl@tut.by
В. Г. ЛУГИН, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13А*

В статье рассмотрены отходы, образующиеся в процессе производства горячего цинкования. Результаты исследования гранулометрического состава цинковой пыли показали, что ее гранулометрический состав в размерном диапазоне частиц менее 250 мкм, доля которого составляет 87 мас. %, соответствует фракционному составу стандартного порошкового цинка. В изгари количество частиц размером до 250 мкм составляет примерно 35 мас. %. Исследования химического и фазового составов отхода горячего цинкования – цинковой пыли позволили установить, что по содержанию цинка отход примерно соответствует порошковому цинку (ГОСТ 12601). Доля чистого цинка в пыли составляет 95%. Химический и фазовый анализы изгари показали, что она в своем составе имеет оксиды цинка, чистый цинк и хлориды цинка. Хлориды цинка в свою очередь могут являться поставщиком ионов хлора при термодиффузионном цинковании. В связи с этим представляет интерес использовать изгарь в составе порошковой композиции в качестве активирующего и цинксодержащего компонента. Проведенные исследования отходов горячего цинкования – цинковой пыли и изгари показали перспективность их применения в качестве компонентов в насыщающих смесях при получении цинковых покрытий химико-термической обработкой. Это позволит снизить стоимость оцинкованных изделий и обеспечить рециклинг цинка в промышленный оборот.

Ключевые слова. Отход производства горячего цинкования, гранулометрический, химический, фазовый составы, термодиффузионное цинкование, насыщающая смесь, рециклинг цинка.

Для цитирования. Урбанович, Н. И. Исследование гранулометрического, химического и фазового составов отходов производства горячего цинкования / Н. И. Урбанович, К. Э. Барановский, Е. В. Розенберг, В. Г. Дашкевич, В. Г. Лугин // *Литье и металлургия*. 2021. № 3. С. 106–111. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-106-111>.

INVESTIGATION OF GRANULOMETRIC, CHEMICAL AND PHASE COMPOSITIONS OF HOT-DIP GALVANIZING WASTES

*N. I. URBANOVICH, K. E. BARANOVSKY, E. V. ROZENBERG, V. G. DASHKEVICH, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.
E-mail: urbanovichbntu@tut.by, baranosky_metolit@tut.by, erozenberg@bntu.by, vladimir_dvl@tut.by
V. G. LUGIN, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13A, Sverdlova str.*

The article presents the waste generated during the production of hot-dip galvanizing. The results of the study of the particle size distribution of zinc dust showed that its particle size distribution in the size range of particles $\leq 250 \mu\text{m}$, the proportion of which is 87 wt. %, corresponds to the fractional composition of standard powder zinc. In ash, the number of particles up to 250 microns in size is approximately 35 wt. %. Studies of the chemical and phase composition of the hot-dip galvanized waste – zinc dust made it possible to establish that the zinc content of the waste approximately corresponds to powder zinc (GOST 12601). The proportion of pure zinc in dust is 95%. Chemical and phase analyzes of the ash have shown that it contains zinc oxides, pure zinc and zinc chlorides. Zinc chlorides, in turn, can be a supplier of chlorine ions in thermal diffusion galvanizing. In this regard, it is of interest to use ash in the composition of the powder composition as an activating and zinc-containing component. The results of the analysis of the conducted studies of hot-dip galvanizing wastes – zinc dust and soot show that they are promising for their use as components in saturating mixtures in the production of zinc coatings by chemical-thermal treatment. This will reduce the cost of galvanized products and ensure the recycling of zinc into industrial circulation.

Keywords. Waste from hot-dip galvanizing, granulometric, chemical, phase composition, thermal diffusion galvanizing, saturating mixture, zinc recycling.

For citation. Urbanovich N. I., Baranovsky K. E., Rosenberg E. V., Dashkevich V. G., Lugin V. G. Investigation of granulometric, chemical and phase compositions of hot-dip galvanizing wastes. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 3, pp. 106–111. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-106-111>.

Цинкование занимает одно из ведущих мест по объему и номенклатуре защищаемых от коррозии изделий. Существует ряд методов нанесения антикоррозионных цинковых покрытий на стальные изделия, например, холодное, горячее, гальваническое, термодиффузионное цинкование и др. Известно [1,2], что из цинковых покрытий наибольшим защитным эффектом обладает покрытие, полученное термодиффузионным методом. Следует отметить, что данное покрытие в отличие от других цинковых покрытий характеризуется наиболее высокой твердостью, которая во многом определяет такие важные эксплуатационные показатели, как износостойкость, пластичность, прочность и, в конечном итоге, срок службы покрытия, особенно на изделиях с резьбовой поверхностью (болты, гайки и др.). Классический процесс термодиффузионного цинкования с использованием порошковых смесей на основе цинка предполагает применение в насыщающих смесях порошкового цинка (ГОСТ 12601-76), инертного наполнителя (оксид алюминия, оксид кремния) и активатора (хлорид аммония, хлорид цинка). Следует отметить, что цинковый порошок производится в России, а также в дальнем зарубежье. Кроме того, согласно последним исследованиям ученых, уже в ближайшие десятилетия возрастающий дефицит сырьевой базы многих металлов (в том числе и цинка) приведет к резкому повышению их стоимости. В результате чего наблюдается устойчивая тенденция повышения использования лома и отходов в общем объеме цветных металлов. Необходимо также отметить, что существующие в настоящий момент технологии цинкования приводят к накоплению в больших количествах цинксодержащих отходов. Основными отходами производства горячего цинкования являются изгарь и гартцинк. Так, например, в Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования, в частности, ОАО «Речицкий метизный завод», на котором, кроме изгари и гартцинка, образуется при цинковании труб и последующей их паровой обдувке еще и дисперсный цинксодержащий отход в виде порошка в количестве около 100 т в год. Изгари и гартцинка при этом образуется примерно 180 и 150 т в год соответственно.

В [3] проведен анализ предлагаемых способов использования данных отходов при получении цинксодержащих покрытий. Показано, что гартцинк успешно можно использовать в составах насыщающих смесей при термодиффузионном цинковании стальных изделий и получать качественные покрытия. К недостаткам авторы относят необходимость размола гартцинка. Использование же дисперсного отхода производства горячего цинкования, который образуется в результате обдувки труб перегретым паром, авторы рекомендуют в качестве дешевого заменителя дорогого порошкового цинка в составах цинкнаполненных красок. С целью возможности использования отходов горячего цинкования – цинковой пыли и изгари в составе порошковой композиции для термодиффузионного цинкования вместо порошкового цинка и таким образом создания эффективных импортозамещающих насыщающих порошковых смесей необходимо провести гранулометрический, химический и фазовый анализы данных отходов.

На ОАО «Речицкий метизный завод» взяты пробы отходов горячего цинкования – цинковой пыли и изгари цинка, внешний вид которых показан на рис. 1. Цинковая пыль представляет собой дисперсный



Рис. 1. Внешний вид отходов горячего цинкования: а – изгарь цинка; б – цинковая пыль

отход с частицами в основном круглой формы и размерами от 3 до 1000 мкм и выше. Изгарь – это вещество серого цвета, состоящее из частиц разной фракции. Следует отметить, что часть крупных кусков рассыпается при легком к ним соприкосновении на более мелкие кусочки, а часть – после очистки металлической щеткой представляет собой крупные частицы цинка.

С целью дробления крупных частиц и получения частиц более мелкой фракции осуществляли размол изгари в количестве 3 кг в шаровой мельнице в течение 50 мин. В качестве мелющих тел использовали стальные закаленные шары. После размол изгарь просеивали через ряд сит, гранулометрический состав которой представлен на рис. 2.

Исследование гранулометрического состава отхода горячего цинкования – цинковой пыли осуществляли ситовым методом по ГОСТ 18318-94 (рис. 3).

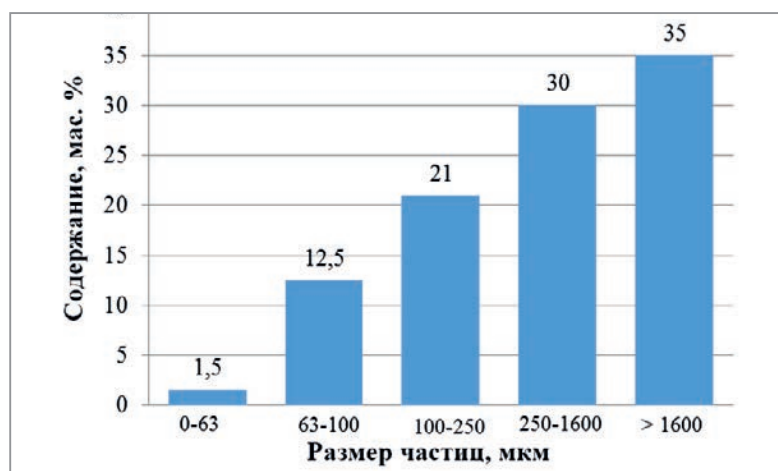


Рис. 2. Гранулометрический состав изгари цинка

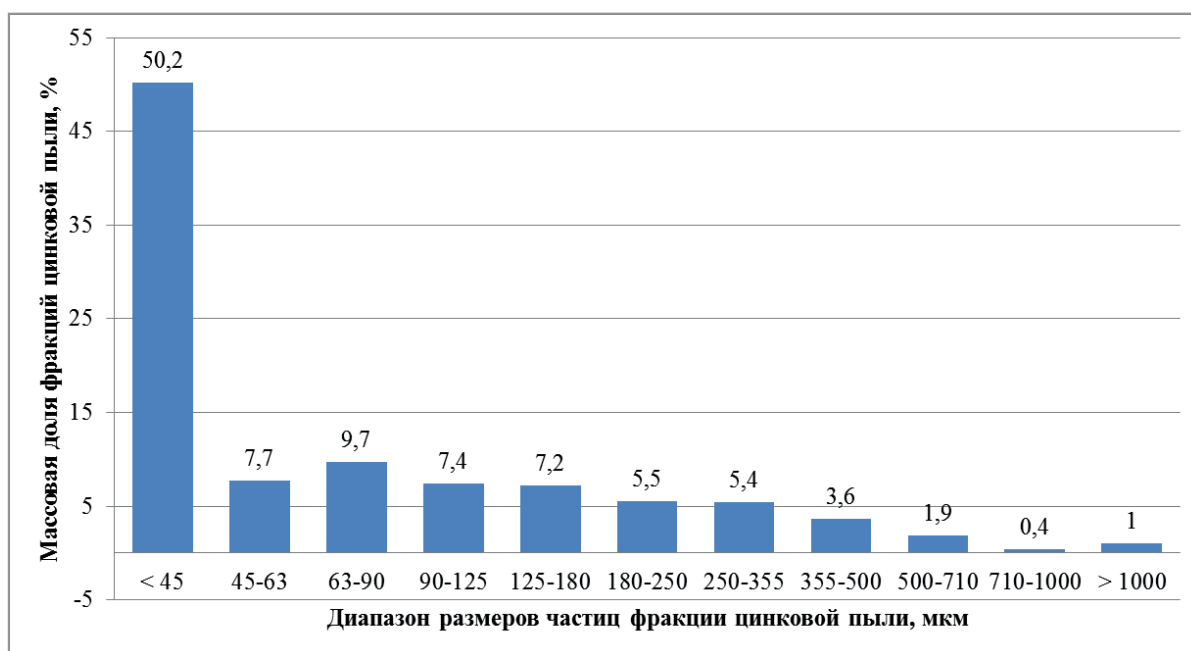


Рис. 3. Гранулометрический состав цинковой пыли

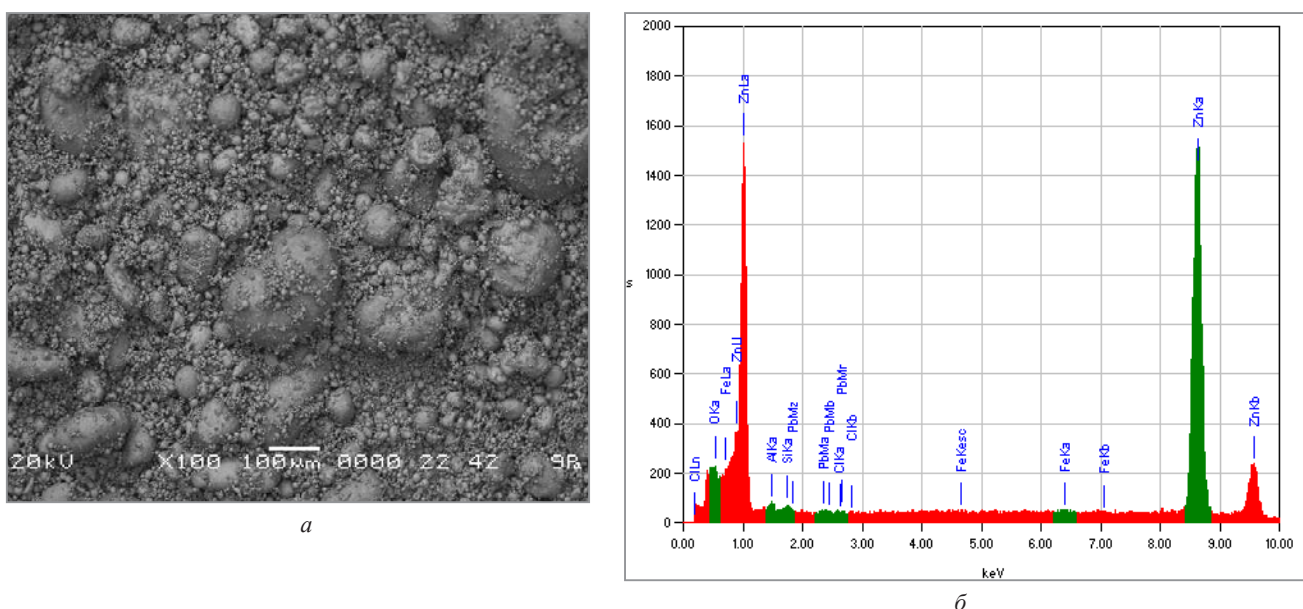
Следует отметить, что в стандартных смесях, как правило, применяют порошок цинка по ГОСТ 12601-76, который имеет приблизительно следующий гранулометрический состав: фракция менее 63 мкм – не менее 50,0 мас.%; фракция 63–160 мкм – не более 40,0; фракция более 160 мкм – не более 10,0 мас.%. Как показал ситовый анализ цинковой пыли, ее гранулометрический состав в размерном диапазоне частиц ≤ 250 мкм, который составляет 87 мас.%, соответствует фракционному составу стандартного порошкового цинка. Частицы цинковой пыли, имеющие размер > 250 мкм, рекомендуется в насыщающих смесях не использовать. В изгари количество частиц размером до 250 мкм составляет примерно 35 мас.%

На рис. 4 показан внешний вид цинковой пыли размером частиц > 250 и ≤ 250 мкм, а также изгари размером частиц ≤ 250 мкм.

Определение химического состава отходов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии с электронно-зондовым химическим анализом (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610LV с системой химического анализа JED-2201, JEOL, Япония) по площади образца. Результаты химического состава отхода горячего цинкования цинковой пыли представлены на рис. 5, а изгари – на рис. 6.



Рис. 4. Внешний вид цинковой пыли размером частиц ≤ 250 мкм (а); изгари размером частиц ≤ 250 мкм (б)



| Element | (keV) | mass% | Error% | At% | Compound | mass% K |
|---------|-------|--------|--------|--------|----------|---------|
| O K * | 0.525 | 0.81 | 0.05 | 3.20 | | 0.1555 |
| Al K * | 1.486 | 0.64 | 0.03 | 1.51 | | 0.0334 |
| Si K | 1.739 | 0.18 | 0.02 | 0.40 | | 0.0128 |
| Cl K * | 2.621 | 0.08 | 0.02 | 0.15 | | 0.0122 |
| Fe K * | 6.398 | 0.19 | 0.03 | 0.22 | | 0.0378 |
| Zn K | 8.630 | 97.47 | 0.08 | 94.33 | | 17.1036 |
| Pb M * | 2.342 | 0.62 | 0.08 | 0.19 | | 0.0699 |
| Total | | 100.00 | | 100.00 | | |

в

Рис. 5. Химический состав отхода горячего цинкования – цинковой пыли: а – область исследования химического состава по площади; б – спектр качественного состава; в – результаты химического состава

Из рисунков видно, что отход горячего цинкования – цинковая пыль содержит цинка ~ 98 мас.%, который является основным элементом, кислорода – ~ 0,80 мас.%, а также свинца и алюминия ~ по 0,6 мас.% каждого. Химический анализ изгари показал, что содержание в ней таких элементов, как цинка составляет ~ 83 мас.%, хлора – ~ 6 мас.%, кислорода – ~ 10 мас.%.

С целью изучения фазового состава цинковой пыли и изгари рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре «Дрон-3» с использованием CoK_α -излучения. Анализировали линии в угловом интервале $2\theta=16\text{--}1200$. Съемку осуществляли в пошаговом режиме (регистрация по точкам)

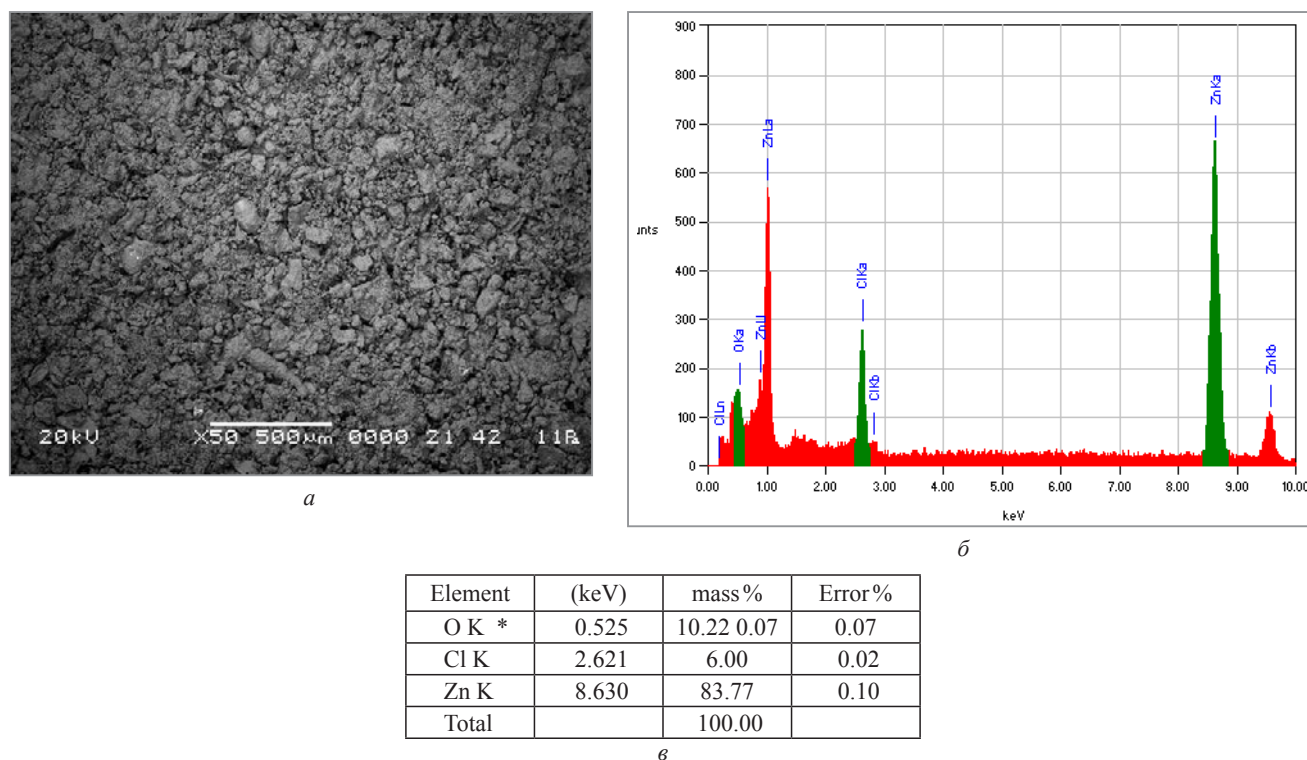


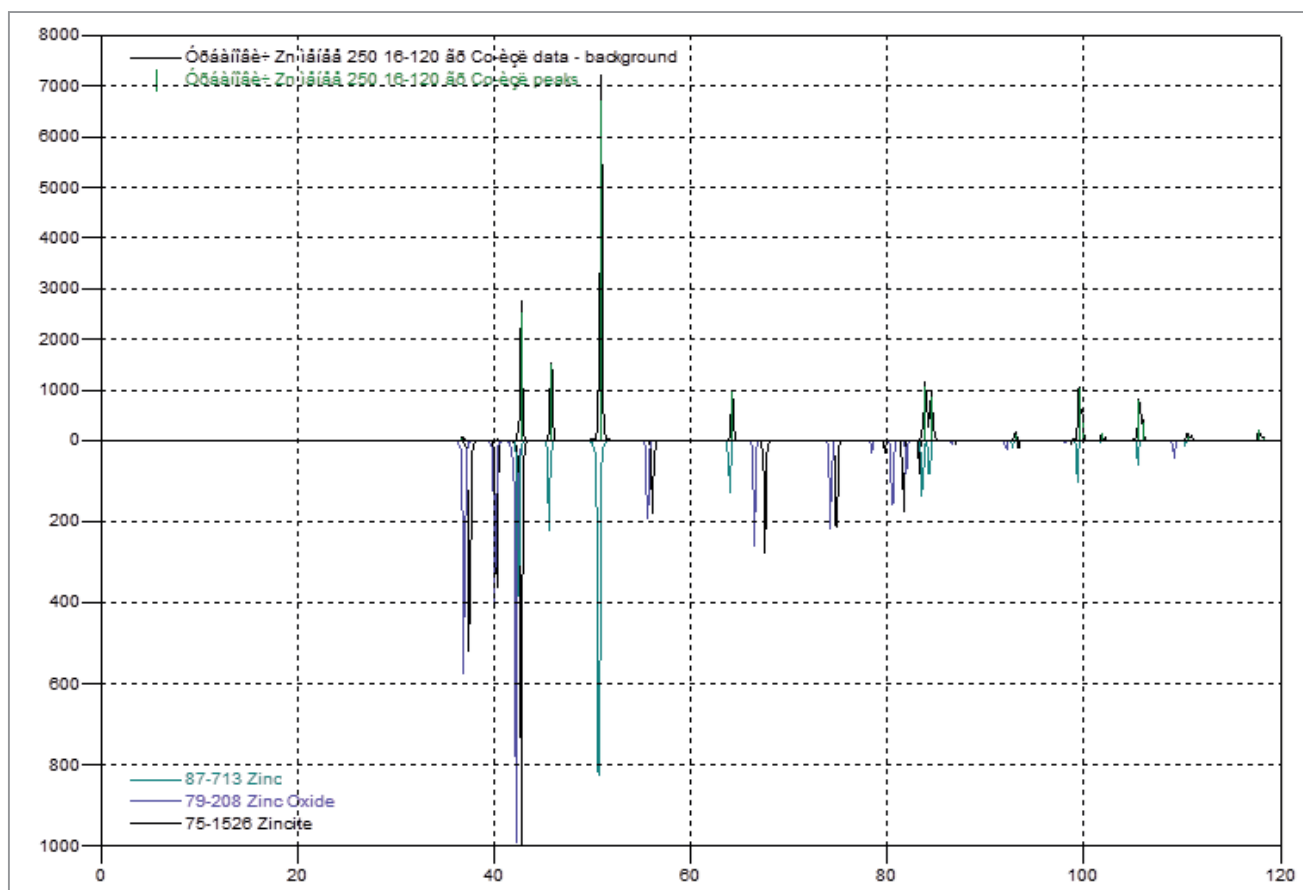
Рис. 6. Химический состав отхода горячего цинкования – изгари: *а* – область исследования химического состава по площади; *б* – спектр качественного состава; *в* – результаты химического состава

с использованием компьютерной программы difwin1. Результаты рентгеноструктурного анализа цинковой пыли представлены на рис. 7.

На рис. 7, *а* показана дифрактограмма, для расшифровки которой использовали компьютерную программу «Кристаллографика», имеющую встроенную базу данных PDF-2. На рис. 7, *б* приведены результаты рентгеноструктурного анализа. Установлено, что цинковая пыль имеет в своем составе следующие фазы: два соединения цинка с кислородом в виде ZnO, которые между собой отличаются набором межплоскостных расстояний, и чистый цинк, доля которого составляет ориентировочно 95%.

Рентгеноструктурный анализ разных партий изгари показал, что в ней присутствуют такие фазы, как хлорид цинка, оксид цинка и цинк: $ZnCl_2$ – ~15–20 мас. %, ZnO – ~ 40–50, а доля чистого цинка составляет ~ 30–45 мас. %. Так как изгарь в своем составе содержит хлориды цинка, они могут являться поставщиком ионов хлора при термодиффузионном цинковании, поэтому представляет интерес использовать изгарь в составе порошковой композиции в качестве цинксодержащего и активирующего компонента.

Таким образом, проведенные исследования гранулометрического состава цинковой пыли показали, что ее гранулометрический состав в размерном диапазоне частиц ≤ 250 мкм, доля которого составляет 87 мас. %, соответствует фракционному составу стандартного порошкового цинка. В изгари количество частиц размером до 250 мкм составляет примерно 35 мас. %. Исследования химического и фазового составов отхода горячего цинкования – цинковой пыли позволили установить, что по содержанию цинка отход примерно соответствует порошковому цинку (ГОСТ 12601). Доля чистого цинка в пыли составляет 95%. Химический и фазовый анализы изгари показали, что она в своем составе имеет оксиды цинка, чистый цинк и хлориды цинка. Хлориды цинка в свою очередь могут являться поставщиком ионов хлора при термодиффузионном цинковании. В связи с этим представляет интерес использовать изгарь в составе порошковой композиции в качестве активирующего и цинксодержащего компонента. Следует отметить, что результаты анализа проведенных исследований гранулометрического, химического и фазового составов отходов горячего цинкования – цинковой пыли и изгари показали перспективность применения данных отходов в качестве компонентов в насыщающих смесях при получении цинковых покрытий химико-термической обработкой. Это позволит снизить стоимость оцинкованных изделий и обеспечить рециклинг цинка в промышленный оборот.



a

| A Zinc | B Zinc Oxide | C Zincite |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Formula Zn | Formula Zn O | Formula Zn O |
| Pdf Number – 87–713 | Pdf Number – 79–208 | Pdf Number – 75–1526 |
| Concentration – 0.95176 | Concentration – 0.00504188 | Concentration – 0.0431978 |

б

Рис. 7. Результаты рентгеноструктурного анализа:
a – дифрактограмма цинковой пыли; б – расшифровка буквенного обозначения фаз

ЛИТЕРАТУРА

1. **Урбанович, Н.И.** Влияние содержания насыщающего компонента в системе гартцинк – Al_2O_3 на толщину покрытия, изменение размеров и массы образцов при термодиффузионном цинковании / Н.И. Урбанович, О.С. Комаров, А.И. Лецко, В.И. Волосатиков // *Литье и металлургия*. 2011. № 2. С. 54–56.
2. **Проскуркин, Е.В.** Защитные цинковые покрытия для жестких коррозионно-эрозионных условий эксплуатации / Е.В. Проскуркин // *Теория «Нефтегаз» = Theory “Oil and Gas”*, 2007. № 9. С. 42–51.
3. **Урбанович, Н.И.** Анализ способов получения цинксодержащих покрытий с применением отходов производства горячего цинкования / Н.И. Урбанович, К.Э. Барановский, Е.В. Розенберг, В.А. Ашуйко, В.Г. Матыс, В.Ф. Волосюк, А.Ф. Печерский // *Литье и металлургия*. 2021. № 2. С. 87–93.

REFERENCES

1. **Urbanovich N.I., Komarov O.S., Letsko A.I., Volosatikov V.I.** Vliyanie sodержaniya nasyshhajushhego komponenta v sisteme gartcink – Al_2O_3 na tolshhinu pokrytija, izmenenie razmerov i massy obrazcov pri termodiffuzionnom cinkovanii [Influence of the saturating component content in the hartzinc – Al_2O_3 system on the coating thickness, change in the size and weight of samples during thermal diffusion zinc plating]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*. 2011, no. 2, pp. 54–56.
2. **Proskurkin E.V.** Zashhitnye cinkovye pokrytija dlja zhestkih korrozionno – jerozionnyh uslovij jekspluatcii [Protective zinc coatings for harsh corrosion and erosion operating conditions]. *Teorija «Neftegaz» = Theory “Oil and Gas”*, 2007, no. 9, pp. 42–51.
3. **Urbanovich N.I., Baranovsky K.E., Rosenberg E.V., Ashuiko V.A., Matys V.G., Volosyuk, A.F., Pechersky A.F.** Analiz sposobov polucheniya cinksoderzhashhih pokrytij s primeneniem othodov proizvodstva gorjachego cinkovanija [Analysis of methods for obtaining zinc-containing coatings with the use of wastes from hot-dip galvanizing]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 87–93.