УДК: 621.791; 533.9

### Эннан А.А-А., Вишняков В.И., Киро С.А., Опря М.В.

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса, E-mail: serkiro1955@gmail.com

### Фракционирование твердой составляющей сварочного аэрозоля

Представлена конструкция и дано описание принципа работы малогабаритной фильтровентиляционной установки с электромеханическим фильтром, которая обеспечивает ~99.5% эффективность улавливания и фракционирование полидисперсного аэрозоля на 4 фракции по электрической подвижности частиц. При рекомендованных режимах сварки углеродистой стали проволокой Св08Г2С в СО<sub>2</sub> получены образцы фракций твердой составляющей сварочного аэрозоля и определены их удельная поверхность, элементный и фазовый состав, соотношение фаз и размеры кристаллитов.

*Ключевые слова*: сварочный аэрозоль, электромеханический фильтр, фракционирование, физико-химические свойства.

Введение. Известные в Украине малогабаритные фильтровентиляционные установки, принцип действия которых основан на механической фильтрации или электростатическом осаждении, не обеспечивают фракционирование аэродисперсных частиц в процессе улавливания [1], а методы инерционной сепарации эффективны лишь для крупнодисперсных частиц ( $d>5\div10$ мкм). Поэтому, решение проблемы утилизации отходов сварочного производства сдерживается отсутствием экономных и эффективных технологий выделения из твердой составляющей сварочного аэрозоля (TCCA) целевых фракций с заданными физико-химическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве сырья для переработки в один или несколько видов товарной продукции (катализаторы процессов синтеза высокомолекулярных соединений, окисления монооксида углерода и низкотемпературного разложения озона; хемосорбенты кислых газов и паров; гидрофобные сорбенты для очистки водной акватории от нефтяных загрязнений; наполнители полимерных композиционных материалов и др. [2-4]).

Как показали результаты исследований [5-7], фракционирование TCCA (*d*~0.05÷5 мкм) в процессе улавливания можно обеспечить только в процессе электромеханической фильтрации, когда различающиеся по величине электрической подвижности и, следовательно, по физико-химическим свойствам частицы, проходит через отверстия или улавливаются на последовательно расположенных проточных перфорированных и сетчатых осадительных электродах. Малогабаритные фильтровентиляционные установки, действующие на этом принципе (далее «электромеханические фильтрации 0.05 ÷ 0.2 м/с, при этом существенно уменьшить их габариты и стоимость процесса газоочистки за счет многократной регенерации перфорированных и сетчатых электродов.

В статье **представлена конструкция** разработанного опытного образца ЭФУ, предназначенного для улавливания и фракционирования полидисперсного **аэрозоля**, а также результаты измерений удельной поверхности, элементного и фазового состава полученных фракций TCCA.

**Устройство и принцип работы** ЭФУ. На рис.1 показана принципиальная схема опытного образца ЭФУ.



Рис. 1. Принципиальная схема опытного образца ЭФУ.

ЭФУ состоит из расположенного вертикально корпуса 1, к цилиндрической части которого присоединены патрубок, предназначенный для отвода очищенного от TCCA воздуха, и конусообразный бункер 2, оборудованный затвором 3, полость которого отделена от полости цилиндрической части корпуса опорой из изоляционного материала с отверстиями 4; крышки 5, к которой снаружи, соосно к корпусу 1, присоединена ионизационная камера 6 с коаксиально расположенным игольчатым коронирующих электродом 12, к которой тангенциально присоединен патрубок для подвода загрязненного TCCA воздуха; перфорированного электрода 7 и осадительного сетчатого электрода 9, установленных на фланцах из изоляционного материала 8 и 11, соответственно, и расположенных в цилиндрической части корпуса 1, коаксиально его оси.

Сетчатый электрод 9 (рис. 1) диаметром 200 мм изготовлен из электропроводной сетки с квадратными ячейками 0,063 мм, диаметром проволоки 0,04 мм и живым сечением 37%, которая для жёсткости с помощью обечаек закреплена на внутренней поверхности несущей цилиндрической рамы из перфорированной оцинкованной стали (толщиной 0,6мм с отверстиями 0,8мм и живым сечением 23%), а с помощью фланца 11 и опоры 4 – к цилиндрической части корпуса 1.

Перфорированный электрод 7 диаметром 140мм изготовлен из перфорированной оцинкованной стали толщиной 0,6мм с отверстиями 1,2 мм и живым сечение 27%. Он винтами крепиться к подвижному фланцу из изоляционного материала 8 и с помощью опорного кольцевого подшипника к опоре 4. Подвижный фланец с помощью колеса и шестерни соединён с осью вращения системы регенерации. Это позволяет перфорированному электроду вращаться вокруг своей оси (механизм вращения на рис. 1 не показан), и трём щёткам 10, вертикально закрепленным на его внешней поверхности, очищать внутреннею поверхность сетчатого электрода 9 от осадка ТССА

Коронирующий электрод 12 - шесть металлических дисков 14, на которых равномерно радиально установлены по 15 игл из нержавеющей стали, установлен коаксиально оси корпуса ионизационной камеры 6 с помощью фланца опорно-проходного изолятора 13. Между дисками с иглами установлены изоляторы 15.

В рабочем состоянии ЭФУ корпус 1 и крышка 5 заземлены, коронирующий электрод 12 и сетчатый электрод 9 с помощью высоковольтных разъёмов подключены к источнику отрицательного высокого напряжения (-7 кВ), а перфорированный электрод к источнику положительного высокого напряжения (+5 кВ).

ЭФУ работает следующим образом: воздух, содержащий TCCA (≥0,01г/м<sup>3</sup>), поступает в ионизационную камеру ионизатора через тангенциально присоединенный патрубок и с высокой скоростью ~15÷30 м/с ( $Q_{2\sigma V}$ =50÷100 м<sup>3</sup>/ч) продолжает свое движение по винтовой траектории вдоль игольчатого коронирующего электрода 12. В поле коронного разряда, в пространстве между корпусом ионизационной камеры 6 и игольчатым коронирующим электродом 12, аэродисперсные частицы ТССА приобретают отрицательные электрические заряды, величина которых зависит от напряженности электрического поля, концентрации ионов, размера и концентрации частиц, времени их пребывания в электрическом поле коронного разряда. Средние значения зарядов, приобретаемых частицами ТССА в ионизационной камере ЭФУ, для заданного режима работы ионизатора рассчитываются по эмпирическим уравнениям [5, 8].

В процессе зарядки предотвращение осаждения частиц ТССА на коронирующих иглы достигается за счет уменьшения вероятности их взаимного контакта в результате действия центробежной силы, которая смещает траектории движения частиц к заземленному корпусу ионизационной камеры. Благодаря этому в процессе эксплуатации ЭФУ обеспечиваются стабильно высокие удельный ток коронного разряда и электрические заряды, получаемые частицами в ионизационной камере. В тоже время интенсифицируется осаждение ТССА на внутреннею поверхность заземленного корпуса ионизационной камеры. Массовая доля уловленного в ионизационной камере ТССА (фракция 1) зависит от концентрации частиц (вида и режима электродуговой сварки), но не превышает 10÷20% даже в случае  $Q_{ЭФУ}=50 \text{ м}^3/час.$ 

После ионизатора отрицательно заряженные частицы ТССА поступают в I зону ЭФУ, ограниченную внутренней поверхность перфорированного электрода, и под действием аэродинамических и электростатических сил осаждаются на его внутренней (лицевой по течению потока) поверхности. Преимущественно улавливаются частицы ТССА, обладающие электрической подвижностью  $B \ge 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{B} \times \text{c}$ , т.е. диаметром более  $0.4 \div 0.5$  мкм. Массовая доля ТССА уловленного в I зоне ЭФУ (фракция 2) зависит от состава сварочных материалов и изменяется в диапазоне  $15 \div 25\%$  для разных видов и режимов электродуговой сварки. Эффективность улавливания частиц ТССА с d > 0,4мкм превышает  $80 \div 85\%$  при потенциале перфорированного электрода +5 кВ.

Отрицательно заряженные частицы ТССА с электрической подвижностью  $B \le 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{B} \times \text{с}$  проходят через не зарастающие в процессе фильтрации отверстия перфорированного электрода и осаждаются на его внешнюю поверхность (рис. 2.) в результате действия электростатических сил в направлении противоположном потоку запыленного воздуха и формирования завихрений потока (рециркуляционных зон) при его течении через отверстия перфорированного электрода с малым живым сечением (фракция 3), а за счёт эффектов



**Рис. 2**. Осадок ТССА: А - на внешней поверхности перфорированного электрода (фракция 3), В - внутренней поверхности сетчатого электрода (фракция 4).

зацепления, инерционного и диффузионного улавливания осаждаются на внутреннею поверхность сетчатого электрода (фракция 4). Благодаря малому размеру ячеек (0,063 мм) средняя эффективность улавливания ТССА сетчатым электродом на стадии формирования автофильтрующего слоя дендритной структуры составляет 90÷96%, а на стадии автофильтрации превышает 99,5% [5]. При этом аэродинамическое сопротивление ЭФУ  $\Delta P < 2,5$  кПа.

**Методика и результаты измерений.** Фракционирование ТССА проводили при рекомендованных режимах сварки углеродистой стали Ст3 проволокой Св08Г2С в СО<sub>2</sub>. Исследование адсорбции-десорбции азота образцами фракций ТССА были выполнены объемным методом при температуре жидкого азота на анализаторе сорбции газов Quantachrome Autosorb-6B. Из образцов предварительно в течение 5 часов удаляли газы при температуре 150°С. Площадь удельной поверхности ( $S_{yd}$ ) рассчитывали по многоточечному методу БЭТ. Содержание Сu, Si, Mn и Fe в фракциях ТССА определяли атомно-абсорбционным спектрофотометром Сатурн-3П1. Результаты измерений представлены в табл.1.

Как видно из табл. 1. содержание Mn, Si и Fe в образцах фракций хорошо коррелирует с их удельной поверхностью, причем тенденции изменения содержания Mn, Si и Fe противоположные. Чем больше удельная поверхность образцов фракций, тем меньше они содержат Fe и больше Mn и Si.

Рентгенофазовый анализ образцов фракций проводили на порошковом дифрактометре Siemens D500 в излучении Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.154178$  нм), с графитовым монохроматором на вторичном пучке, а расчет дифрактограмм выполнен по методу Ритвельда (программа FullProf [9]). Дифрактограммы получены в интервале углов 3°<20<100° с шагом 0.03° и временем накопления 60 секунд в каждой точке. На рис. 3. представлены дифрактограммы образцов фракций TCCA. Видно, что дифрактограммы образцов по числу рефлексов и их положению практически идентичны. Во всех фракциях преимущественно идентифицируются фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, вюстита FeO, железомарганцевой шпинели FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и α-Fe. Однако фазовые составы фракций различаются, что проявляется в изменении интенсивности пиков и их ширины. Фазы соединений кремния

					В	фракциях ТССА.	
	Массовая	Содержание элементов, масс. %					
Образец	доля в ТССА, %	Cu	Si	Mn	Fe	$S_{y\partial}, \mathrm{m}^2/\Gamma$	
фракция 1	15	0.4	7.2	8.7	51.6	31.8	
фракция 2	22	0.2	2.8	7.3	60.4	16.8	
фракция 3	30	0.5	6.2	8.8	53.1	30.8	
фракция 4	33	0.6	5.1	8.7	54.9	28.5	
проволока Св08Г2С	-	0.2	0.8	1.9	97.0	-	

**Табл.1** Удельная поверхность ( $S_{y\partial}$ ) и содержание Cu, Si, Mn и Fe



Рис.3. Дифрактограммы фракций ТССА.

не имеют измеримых линий на дифрактограммах. Соединения кремния в частицах фракций ТССА находятся в аморфном состоянии.

Средний размер кристаллитов (*D*, нм) оценивался из дифрактограмм по формуле Шеррера как размер области когерентного рассеивания:

$$D = 0.9 \cdot \lambda / B \cos \theta,$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм; *B* – ширина рефлекса на половине высоты пика линии рентгеновской дифракции, в радианах;  $\theta$  – угол в радианах, который соответствует положению дифракционной линии на дифрактограмме. Содержание фаз рассчитывали по сумме интегральных интенсивностей рефлексов данной фазы.

Результаты расчета представлены в табл.2. Как следует из данных табл. 1 и 2, фракции ТССА, полученные с использованием ЭФУ при сварке электродной проволокой Св08Г2С в СО<sub>2</sub> – наиболее распространенном способе сварки металлов в промышленности, отличаются по удельной площади поверхности, элементному и фазовому составу.

Образец	Фаза, пространственная группа	Macc.	Параметры решетки, нм	<i>D</i> , нм
фракция 1	FeO (вюстит). Fm3m	34.2	<i>a</i> = 0.42856	13
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит). Fd3m	25.4	a = 0.83988	23
	FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Fd3m	21.1	a = 0.84320	8
	α-Fe. Im3m	19.4	<i>a</i> = 0.286695	175
фракция 2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит). Fd3m	73.7	<i>a</i> = 0.839214	53
	FeO (вюстит). Fm3m	18.9	a = 0.42738	16
	α-Fe. Im3m	5.73	a = 0.286701	59
	С (графит). Р6 <sub>3</sub> /mmc	1.7	a = 0.2464 c = 0.8711	не опред.
фракция 3	FeO (вюстит). Fm3m	17.9	a = 0.42787	14
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит). Fd3m	61.0	<i>a</i> = 0.840812	27
	FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Fd3m	19.0	<i>a</i> = 0.842669	10
	α-Fe. Im3m	2.45	<i>a</i> = 0.287021	56
фракция 4	FeO (вюстит). Fm3m	16.1	<i>a</i> = 0.42793	16
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит). Fd3m	69.0	a = 0.840544	31
	FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Fd3m	12.6	<i>a</i> = 0.842654	7
	α-Fe. Im3m	2.52	a = 0.286899	47

Табл. 2. Содержание и размеры кристаллитов фаз в фракциях ТССА.

Как известно, в процессе электродуговой сварки образуются два типа первичных частиц - наноразмерные частицы конденсационного происхождения (их средний диаметр ~10÷20 нм [10], а максимальный  $\leq$  50 нм) и частицы дезинтеграции электродного металла диаметром более 0.5÷1 мкм, формирующиеся в процессе взрывного разрушения перемычки между отрывающейся каплей расплавленного металла и электродом в результате резкого увеличения плотности тока (массовая доля частиц дезинтеграции в TCCA не превышает 15÷20% [11]). **Вне зоны** сварки они находятся в виде вторичных частиц - агломератов ( $d > 0.05 \div 0.1$  мкм) наночастиц и агрегатов ( $d > 0.5 \div 1$  мкм) частиц дезинтеграции и наночастиц [7]. Именно по электрической подвижности вторичных частиц происходит фракционирование TCCA в ЭФУ.

Наночастицы ТССА в результате быстрой гомогенизации не могут содержать несколько фаз [12] и для монокристаллических наночастиц диаметр кристаллитов D на 10÷20% меньше их геометрического диаметра, поскольку область когерентного рассеивания соответствует внутренней (упорядоченной) области наночастицы и не включает сильно искаженные границы [13]. Следовательно, во всех фракциях ТССА  $\alpha$ -Fe и магнетит в фракции 2 содержатся только в частицах дезинтеграции. При попадании микробрызг расплавленного электродного металла, образованных в результате взрыва перемычки, в окружающую атмосферу происходит их высокотемпературное окисление или горение.

В настоящее время, образующаяся при выполнении сварочных работ ТССА (промышленные отходы II класса опасности) накапливаться в фильтрующих элементах фильтровентиляционных установок с рециркуляцией воздуха (местная вентиляция) и систем общеобменной вентиляции сборочносварочных цехов или выбрасывается в атмосферу. Вместе с тем, тестирование полученных фракций ТССА в дисперсном состоянии и закрепленных на волокнистые материалы в реакции низкотемпературного разложения озона показало наибольшую каталитическую активность (время защитного действия ~360 мин) проявляют фракции 3 и 4, что обусловлено высоким содержанием наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (>80 масс. %) и уменьшением содержания  $\alpha$ -Fe до ~2.5 масс% [14]. Экспериментально установлено, что добавка фракции 1 в пределах до 10 масс.% в сырьевую шихту обмазочной массы покрытия штучных электродов не влияет на технологические характеристики их плавления. Возможность использования фракций ТССА в качестве гидрофобных сорбентов для очистки водной акватории от нефтяных загрязнений и наполнителей полимерных композиционных материалов была продемонстрирована в [2, 4].

Заключение. Создание систем местной вентиляции сварочно-сборочных цехов с использованием ЭФУ, которая одновременно обеспечивает эффективное ( $\eta \ge 99.5\%$ ) улавливание и фракционирование полидисперсного аэрозоля, позволит повысить качество отходов сварочного производства и получать из ТССА целевые наноструктурированные материалы.

## Литература:

- Jaworek A., Krupa A., Czech T. Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning. A brief review. // Journal of Electrostatics. 2007. V. 65. P. 133–155.
- 2. Эннан А.А-А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. Одесса: Астропринт, 2002. С. 10–37.
- 3. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А-А.* Фазовый состав и каталитическая активность наноструктурированных материалов на основе твердой составляющей сварочного аэрозоля // Вопросы химии и химической технологии. 2016. № 1. С. 29-34.
- 4. Пути переработки твердой составляющей сварочного аэрозоля в сорбенты экологического назначения / Шихалеева Г.Н., Чурсина О.Д., Кутовая Л.М., Шенкевич Н.Г. // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. Одесса: Астропринт, 2002. С. 352-363.
- 5. Эннан А..А-А., Опря М.В., Киро С.А., Вишняков В.И. О новых возможностях электростатического улавливания твердой составляющей сварочного аэрозоля // Физика аэродисперсных систем. - 2017. - №54. – С. 122-128.
- 6. *Кіро С.А., Опря М.В.* Хімічний склад частинок, що утворюються при зварюванні металів у захисному газі // Український хімічний журнал. 2018. Т. 84, № 9. С. 47-56.

- 7. *Киро С.А., Опря М.В., Эннан А.А-А.* Влияние параметров режима электродуговой сварки в защитном газе на дисперсный и химический состав частиц сварочного аэрозоля // Физика аэродисперсных систем. - 2018. - №55. – С. 146-154.
- Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A-A. Charge distribution of welding fume particles after charging by the corona ionizer // Journal of Aerosol Science. – 2016. – V. 94. – P. 9-21.
- 9. *Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T.* FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August), 1998.
- 10.*Pohlmann G., Holzinger C., Spiegel-Ciobanu V.E.* Comparative investigations in order to characterize ultrafine particles in fumes in the case of welding and allied processes // Welding and Cutting. 2013. Vol. 12, N 2. P. 2-10.
- 11. Jenkins N.T., Pierce W.M., Eagar T.W. Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes // Welding Journal. - 2005. - V. 84, N 10. - P. 156-163.
- 12. Jenkins N.T., Eagar T.W. Chemical analysis of welding fume particles // Welding Journal. 2005. Vol. 84, N 10. P. 87-93.
- 13.Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. - 2008. -Т. 30, №5. - С. 679–694.
- 14.Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения: монография / Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А-А. Одесса: Астропринт, 2020. 224с. ISBN 978-966-927-597-0

# Еннан А. А-А., Вишняков В. І., Кіро С. А., Опря М. В. Фракціонування твердої складової зварювального аерозолю

### АНОТАЦІЯ

Представлено конструкцію і дано опис принципу роботи малогабаритної фільтровентиляційної установки з електромеханічним фільтром, що забезпечує ~99,5% ефективність уловлювання та фракціонування полідисперсного аерозолю на 4 фракції по електричній рухливості частинок. При рекомендованих режимах зварювання вуглецевої сталі проволокой Св08Г2С у СО<sub>2</sub> одержано зразки фракцій твердої складової зварювального аерозолю та визначено їх питому поверхню, елементний і фазовий склад, співвідношення фаз і розміри кристалітів. Показано взаємозв'язок між елементним складом фракцій та їх питомою поверхнею - вміст Fe зменшується, а Mn і Si збільшується зі збільшенням питомої поверхні зразків фракцій. Поліфазний склад (ідентифікуються Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і  $\alpha$ -Fe) та наявність монокристалічних наночастинок магнетиту, вюститу і залізо-манганової шпінелі у зразках фракцій підтверджено результатами рентгенофазового аналізу. Сполуки кремнію у частинках фракцій знаходяться в аморфному стані. На основі експериментальних даних проаналізовано можливості утилізації наноструктурованих фракцій твердої складової зварювального аерозолю

*Ключові слова*: зварювальний аерозоль, електромеханічний фільтр, фракціонування, фізико-хімічні властивості.

### *Ennan A.A-A., Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V.* Fractionation of solid component of welding aerosol

#### SUMMARY

The design of portable filtration device with electrostatic filter and description of its work, which provides the trapping efficiency about 99.5% and fractionation of the polydisperse aerosol to four fractions via particles' electrical mobility, are presented. The samples of aerosol particles' fractions are obtained under usual welding regimes by welding wire Ce08F2C in CO<sub>2</sub> and their specific surface area, element and phase compositions, phase ratio and crystallite sizes are determined. The correlation between fraction's element composition and its specific surface area is demonstrated – the iron content is decreased, and manganese and silicon contents are increased when specific surface area is increased. The polyphase content (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u  $\alpha$ -Fe are determined) and presence of the monocrystal nanosized magnetite particles, wustite and iron-manganese spinel in the fraction samples are confirmed by the X-ray analysis. The silicon compounds in particles are in amorphous state. The possibility of utilization of the nanostructured aerosol particles are proposed as a result of experimental data analysis.

*Keywords*: welding aerosol, electrostatic filtration, fractionation, physical and chemical properties.