



УДК 628.518:539.16

Е.Б. ХОБОТОВА, д.х.н., професор, завідувач кафедри, **М.І. УХАНЬОВА**, викладач, **Ю.С. КАЛМИКОВА**, студентка
Харківський національний автомобільно-дорожній університет (ХНАДУ), м. Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІДВАЛЬНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ

Досліджено радіонуклідний і мінералогічний склад гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку. Встановлена наявність кореляції між радіоактивністю різних фракцій, їх хімічним складом, кислотністю і морфологічними особливостями поверхні. Зроблено висновки і надано рекомендації щодо застосування дослідженого відвального доменного шлаку у виробництві будівельних матеріалів з метою забезпечення їх радіаційної безпеки.

доменний шлак, природний радіонуклід, мінерал, гідралічна активність, сорбційна здатність

Серед антропогенних джерел радіоактивного випромінювання значне місце займають будівельні матеріали, внесок яких за різними оцінками складає 25–65 % від загальної дози опромінення людини, яка майже 70–80 % свого життя перебуває в будинках або спорудах, що виготовлені з різних будівельних матеріалів. Будівельна індустрія є основним споживачем шлаків різного походження, у т.ч. і доменних. На підприємствах чорної металургії утворюється більше 20 млн т шлаків на рік, що відповідає активності – $3,0 \cdot 10^{12}$ Бк [1]. Можливість застосування металургійних шлаків для виготовлення будівельних і дорожньо-будівельних матеріалів відома давно і на цей час не викликає сумнівів ні з теоретичної, ні з практичної точок зору. Найчастіше у виробництві будівельних матеріалів використовуються гранульовані шлаки. Питання щодо використання відвальних доменних шлаків залишається відкритим через їх неоднорідність за хімічним складом і фізико-механічними властивостями [2].

Використання доменних шлаків як в'язучого компонента і наповнювачів у будівельних композиціях різного складу ставить перед дослідниками проблему вивчення їх радіоактивних властивостей, оскільки безконтрольне використання відходів виробництва може призвести до підвищення гамма-фону в приміщеннях. В Україні відходи промислового виробництва, зокрема доменні шлаки, є об'єктами обов'язкового радіаційного контролю в будівництві. Природні радіонукліди (ПРН) в будівельних матеріалах створюють дозу зовнішнього і внутрішнього опромінення населення. Тому для забезпечення життєдіяльності людей необхідно диференційовано підходити до вибору будівельних матеріалів.

Гігієністи і радіоекологи зазвичай виділяють дві проблеми при вивченні радіаційних характеристик будівельних матеріалів або їх компонентів: гамма-випромінювання

будівельної композиції та здатність її матеріалу до виділення ізоотопів радону. Наявні в літературі дані нечисленні і суворо обмежені. В основному увага дослідників приділялася вивченню радіаційних характеристик паливних шлаків. Значно менше відомостей про радіаційні характеристики доменних і вугільних шлаків. Відзначено, що доменні шлаки характеризуються підвищеною (порівняно із середнім значенням для будівельних матеріалів) питомою активністю радіонуклідів (153 Бк/кг), проте діапазон її варіації в країнах СНД (30 – 303 Бк/кг) укладається в діапазон варіації радіоактивності будматеріалів [3]. Ефективна питома активність доменних шлаків по Україні в середньому складає $149,4$ Бк/кг [1]. Дані про радіоактивні властивості гранулометричних фракцій шлаків практично відсутні. А разом з тим, необхідно прослідкувати кореляцію радіоактивних характеристик окремих фракцій шлакових відходів та їх хімічного складу.

Метою роботи було вивчення радіонуклідного і мінералогічного складу гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь» і з'ясування можливості утилізації певної шлакової фракції в будівельній індустрії.

Представницька проба доменного шлаку відбиралася відповідно до правил, викладених у рекомендаціях [4]. Розсівання на гранулометричні фракції проводилося за допомогою набору сит. Виділені такі фракції, мм: >20 ; 10 – 20 ; 5 – 10 ; $2,5$ – 5 ; $1,25$ – $2,5$; $0,63$ – $1,25$; $<0,63$. Внесок окремої фракції у гранулометричному складі відвального доменного шлаку наведено на рис. 1.

Вибір методів дослідження ґрунтувався на тому, що радіоактивні властивості фракцій твердої речовини залежать від її хімічного складу, кислотності та морфологічних особливостей поверхні, що визначають сорбцію радіонуклідів мінеральними частинками. Дослідження

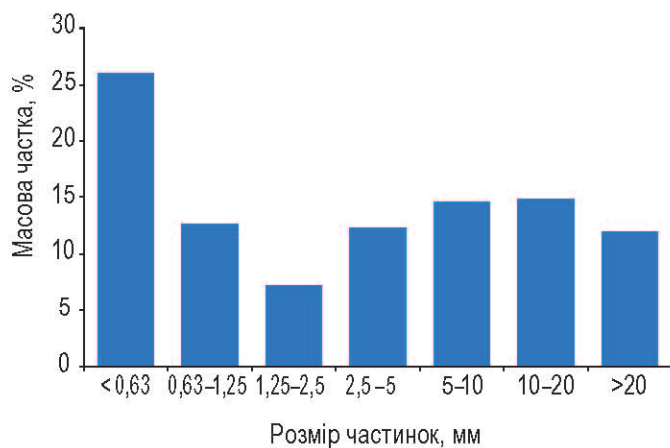


Рисунок 1 – Гранулометричний склад відвального доменного шлаку

відвального доменного шлаку виконувалося за допомогою хімічного, електронно-зондового мікроаналізу, рентгенофазового і гамма-спектрометричного аналізу.

Мінералогічний склад окремих гранулометричних фракцій визначався за допомогою рентгенофазового аналізу [5], виконаного на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Використано приблизно по 0,5 см³ кожного зразка. Указаний об'єм зразків ретельно розтирали і перемішували в алундовій ступці впродовж 20 хв, після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом 2×1×0,1 см³ для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів 5<2θ<120° з кроком 0,02 і часом накопичення 30 хв у кожній точці. Первинний пошук фаз виконаний за картотекою PDF-1 [6], після чого проведений розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда з використанням програми FullProf [7].

Згідно з отриманими дифрактограмами зразків (рис. 2) за результатами пошуку в картотеці PDF-1 знайдено 6 фаз, наявність яких підтверджена розрахунками за методом Рітвельда: 3CaO·2SiO₂ – ранкініт, карт. 22–539; SiO₂ – кварц, карт. 33–1161; 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ – геленіт, карт. 25–123; α-2CaO·SiO₂ – бредгіт, карт. 36–399; 2CaO·MgO·2SiO₂ – окерманіт, карт. 35–592; α-CaO·SiO₂ – псевдоволластоніт, карт. 31–300.

Розрахунок за методом Рітвельда проводився з уточненням параметрів кристалічної решітки і параметрів, що описують профіль рентгенівських ліній. Для врахування інструментальної функції профілю використана рентгенограма гексабориду лантану (отримана в ідентичних умовах), що необхідна для розрахунку мікроструктурних характеристик уточнюваних фаз (середній розмір кристалітів).

Уточнення за методом Рітвельда призвели до розрахунку масової частки кожної вказаної фаз у досліджених фракціях доменного шлаку (%) і середнього розміру кристалітів кожної фази (нм), які наведені у табл. 1. У дужках указані стандартні відхилення величин, що отримані у результаті уточнення. Ці стандартні відхилення слід вважати нижньою границею похибки вимірювання. Уточнення шестифазної системи є досить складним завданням, при вирішенні якого невраховані чинники (мікродомішки, неточність опису складу фаз, наявність переважаючої орієнтації частинок для деяких фаз та ін.) призводять до того, що реально спостережуваний у процесі уточнення розкид приведених у табл. 1 величин в 2–3 рази перевершує стандартні відхилення.

Наведені дані показують, що досліджений доменний шлак належить до типу геленітового, для якого екзотермічний ефект кристалізації при обпалюванні спостерігається при 950–1000 °С [8]. Масова частка мінералів 3CaO·2SiO₂ і 2CaO·MgO·2SiO₂ помітно зменшується зі збільшенням розміру відсіяних зерен, вміст 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ – декілька збільшується, α-2CaO·SiO₂ міститься, в основному, в крупній фракції. Вміст α-CaO·SiO₂ екстремально залежить від розміру частинок зразків. Максимум вмісту даного мінералу приходить на фракцію 2,5–5 мм. Дві фази (2CaO·MgO·2SiO₂ і особливо α-CaO·SiO₂) є дуже дисперсними і викликають помітне розширення відповідних ім ліній на дифрактограмах.

Найважливішими структурними характеристиками силікатів, що впливають на їх властивості, зокрема, є ступінь зв'язності (полімеризації) кремнекисневого каркасу, координаційний стан катіонів, характер просторового розташування і спосіб зв'язку координаційних полієдрів. Головним чинником, що визначає координаційне число

Таблиця 1 – Результати рентгенофазового аналізу зразків відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь»

Фаза	Фракція <0,63 мм		Фракція 2,5–5 мм		Фракція >20 мм	
	Масова частка фази у відсотках	Середні розміри частинок, нм	Масова частка фази у відсотках	Середні розміри частинок, нм	Масова частка фази у відсотках	Середні розміри частинок, нм
3CaO·2SiO ₂	36,1 (4)	90	27,6 (4)	92	13,7 (3)	86
SiO ₂	6,01 (8)	>500	5,5 (2)	261	3,3 (13)	68
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	31,8 (6)	>500	33,8 (7)	>500	41,0 (7)	79
α-2CaO·SiO ₂	5,3 (2)	57	8,6 (2)	81	27,2 (5)	73
2CaO·MgO·2SiO ₂	6,9 (3)	126	4,6 (4)	118	3,4 (3)	125
α-CaO·SiO ₂	13,8 (3)	29	19,8 (4)	26	11,4 (3)	29

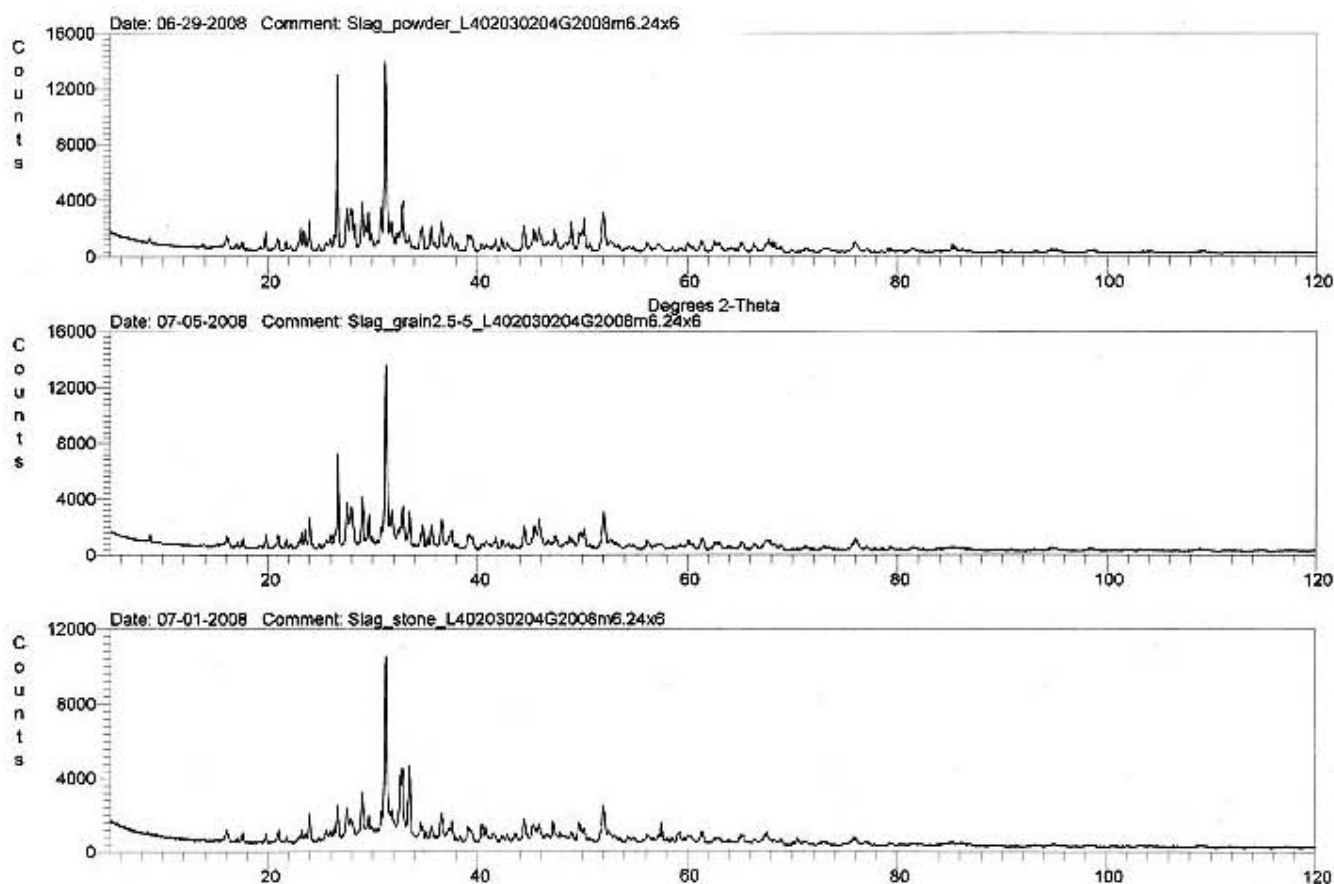


Рисунок 2 – Дифрактограми фракцій доменного шлаку, зверху вниз із розмірами частинок, мм: <0,63; 2,5-5; >20

даного атома, є міцність хімічного зв'язку його з навколишніми атомами, яка залежить від міжатомних відстаней, валентності атомів і ступеня ковалентності зв'язку.

В основі структури силікатів лежить особливість кремнію давати тетраедричний комплекс $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і схильність його до полімеризації в ланцюги, стрічки, шари, каркаси з дуже сильним зв'язком Si-O всередині останніх. Наприклад, кристали кварцу мають безперервний тривимірний каркас із зв'язаних між собою тетраедрів. Кожен атом кисню пов'язаний із двома атомами кремнію і такий каркас в цілому є валентнонасиченим (рис. 3а) [9]. На рис. 3б наведена також просторова будова геленіту, на рис. 3в – ранкініту. Атоми Al (рис. 3б) займають сині тетраедри, бірюзові тетраедри зайняті атомами Si і Al, атоми Ca знаходяться у восьмивершинниках оранжевого кольору. Аналогічну структуру має окерманіт $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, в якому позиції алюмінію (сині тетраедри) зайняті магнієм, в позиціях кремнію відсутній алюміній.

Згідно зі зміною хіміко-мінералогічного складу фракцій шлаків можлива зміна їх основності (або кислотності). Були розраховані оксидні склади кожного мінералу і окремих гранулометричних фракцій шлаків (табл. 2). Порівняння з літературними даними [10] показує, що вміст кожного з оксидів не виходить за граничні величини.

Розрахунок масової частки кожного оксиду у фракції (з урахуванням масової частки мінералу) надає можливість розрахувати модуль основності (Mo) фракцій за формулою [10]

$$M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3),$$

модуль активності за співвідношенням

$$M_a = (\text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2)$$

та силікатний модуль

$$M_c = (\text{SiO}_2) : (\text{Al}_2\text{O}_3).$$

Результати розрахунку (табл. 2) показують, що практично нейтральну реакцію має фракція >20 мм ($M_o=0,996\approx 1$). Найбільш кислою є фракція 2,5–5 мм ($M_o=0,84 < 1$). Фракція <0,63 мм має проміжне значення модуля основності ($M_o=0,93 < 1$). Згідно з класифікацією шлаків за їх основністю [10] фракція 2,5–5 мм відноситься до кислої. Фракції <0,63 мм і >20 мм мають значення M_o вище, ніж верхня границя для кислих шлаків (0,9), але нижче, ніж нижня границя для основних шлаків (1,0), тобто є нейтральними.

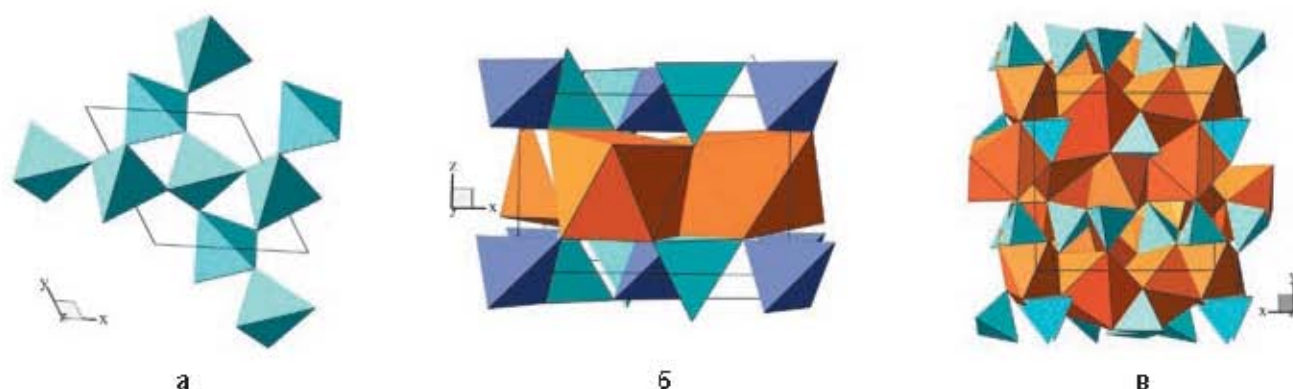


Рисунок 3 – Структура мінералів: а – кварц, б – геленіт, в – ранкініт

Таблиця 2 – Масова частка оксидів елементів у фракціях доменного шлаку і величина модулів

Фаза	Фракція <0,63 мм				Фракція 2,5–5 мм				Фракція >20 мм			
	Масова частка оксидів фазн у відсотках											
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
3CaO·2SiO ₂	21	15	–	–	16,1	11,5	–	–	8	5,7	–	–
SiO ₂	–	6	–	–	–	5,5	–	–	–	3,3	–	–
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	13	6,9	11,9	–	13,8	7,4	12,6	–	16,7	8,9	15,3	–
α-2CaO·SiO ₂	3,5	1,8	–	–	1,9	2,9	–	–	17,7	9,5	–	–
2CaO·MgO·2SiO ₂	2,8	3	–	1	1,9	2	–	0,7	1,5	1,5	–	0,5
α-CaO·SiO ₂	6,7	7,1	–	–	9,6	10,2	–	–	5,5	5,9	–	–
Сумарний вміст оксиду за всіма мінералами фракції	47	39,8	11,9	1	43,3	39,5	12,6	0,7	49,4	34,8	15,3	0,5
Модуль основності	0,93				0,84				0,996			
Модуль активності	0,30				0,32				0,44			
Модуль силікатний	3,34				3,13				2,27			

Збільшення кислотності фракції 2,5–5 мм імовірно можна пов'язати зі збільшенням вмісту мінералу псевдоволластоніту α-CaO·SiO₂, яке зросло до 19,8 %. Тільки для даного мінералу спостерігається екстремальна зміна вмісту за фракціями.

Вимірювання кислотності поверхневих шарів води, прилеглих до твердих частинок, проводилося за методикою, розробленою в УДНДІ «УкрВОДГЕО». Вимірювальним приладом служив рН-метр – мілівольтметр, що включає твердофазний селективний електрод і модифікований електрод порівняння в поліпропіленових корпусах. Тривалість одиничного вимірювання складала 1–2 с.

Вимірювання кислотності плівкового шару води на поверхні твердих частинок показало, що частинки фракції <0,63 мм мають найбільш лужну реакцію з рН=9,67, для фракції 2,5–5 мм спостерігається зсув у кислу область при збереженні лужного середовища (рН=9,18). Фракція >20 мм серед усіх є найбільш кислою з рН=8,17. Розбіжність експериментального визначення рН і розрахунку Мо пояснюється відмінністю в ступені гідролізу складних подвійних і потрійних мінералів фракцій.

Гамма-спектрометричний аналіз виконаний за допомогою скінтіляційного гамма-спектрометра СЕГ-

001 «АКП-С», діапазон вимірюваних енергій гамма-випромінювання якого складає від 50 до 3000 кэВ. При цьому досліджувана проба поміщалася у вимірювальну судину Марінелли об'ємом 1 л. Час вимірювання активності природних радіонуклідів в середньому складав 4 год. Границя основної допустимої похибки вимірювання активності для геометрії «Марінелли» (P=0,95) не більше 25 %. Для обробки результатів вимірювань використовувалося програмне забезпечення Akwin.

Результати гамма-спектрометричного аналізу наведені в табл. 3. Доменний шлак має в своєму складі двох представників радіоактивних родин ²²⁶Ra і ²³²Th (α, γ – випромінювачі) і ⁴⁰K (β, γ – випромінювач), який не відноситься до радіоактивних рядів.

Згідно з величиною ефективною питомою активності (С_{эф}) доменний шлак, як і його окремі фракції, відноситься до I класу радіаційної небезпеки, для якого С_{эф} не перевищує величини 370 Бк/кг [11]. Подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмеження. При цьому враховується чинник небезпеки – γ-випромінювання будматеріалу і практично ігнорується вірогідність виділення ізоотопів радону з пор матеріалу. Ізотопи радону та їх дочірні продукти розпаду обумовлюють приблизно на 60–



Таблиця 3 – Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь»

Фракція, мм	C _{эф.} , Бк/кг	C _i , Бк/кг (внесок, %)		
		⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th
Середня проба	76,1±12,9	134 (69,4%)	40,6 (21,0%)	18,4 (9,6%)
>20	74,3±14,2	108 (64,6%)	39,9 (23,9%)	19,2 (11,5%)
10–20	77,6±14,3	126 (67,4%)	42,6 (22,7%)	18,5 (9,9%)
5–10	78,8±13,7	128 (67,4%)	42,0 (22,2%)	19,8 (10,4%)
2,5–5	89,3±11,3	155 (69,1%)	48,5 (21,5%)	21,1 (9,4%)
1,25–2,5	81,9±11,0	151 (70,6%)	43,2 (20,2%)	19,7 (9,2%)
0,63–1,25	77,1±10,9	140 (70,3%)	39,8 (20,0%)	19,4 (9,7%)
<0,63	75,2±10,6	119 (66,8%)	39,3 (22,1%)	19,7 (11,1%)

70 % величину ефективної дози опромінення людини при її перебуванні в кам'яному приміщенні. Небезпека підвищується при збільшеному внеску активності ізотопу ²²⁶Ra у величину C_{эф.} зразка будівельного матеріалу. Для даного випадку внесок радію небагато чим перевищує 20 %, тому небезпека радонovidілення незначна.

Величина C_{эф.} представницької (середньої) проби досліджуваного доменного шлаку перевищує середнє значення C_{эф.} шлаків кольорової металургії (65 Бк/кг), конвертерних шлаків (38 Бк/кг), фосфогіпсу (60 Бк/кг) і колчеданних огарків (26 Бк/кг). З іншого боку, C_{эф.} значно нижча відповідної величини для паливних (194 Бк/кг) і фосфорних шлаків (224 Бк/кг) [3]. У цілому, ефективна питома активність відвального доменного шлаку значно нижча відповідної середньої величини по Україні та СНД. Проте не всі фракції досліджуваного доменного шлаку мають однакову питому активність. Гістограма (рис. 4) наочно показує екстремальну залежність радіоактивності від величини частинок фракції. Перевищення питомої активності виражене для фракцій 1,25–2,5 мм і особливо 2,5–5 мм. Найбільш радіаційно чистими є фракції з розмірами частинок >10 мм і <0,63 мм. Найменша ефективна питома активність у фракції >20 мм. Підвищення C_{эф.} для фракції 2,5–5 мм порівняно з представницькою пробкою складає 17,5 %, а порівняно з пробкою фракції >20 мм – 20,2 %.

Порівняння експериментальних даних γ-спектрометричного дослідження і розрахунку величини модуля основності фракцій шлаку показує наявність кореляції: радіоактивність вище при зменшенні Mo, тобто при зростанні кислотності мінералів фракції. Дане спостереження узгоджується з раніше встановленими закономірностями для гірських порід [12], а саме: підвищення кислотності гірської породи супроводжується збільшенням її радіоактивності.

Радіонуклідний склад фракцій відрізняється один від одного, особливо істотно – по ізотопу ⁴⁰K. Так, перевищення C_{K-40} для фракції 2,5–5 мм у порівнянні з представницькою пробкою складає лише 16 %, а в по-

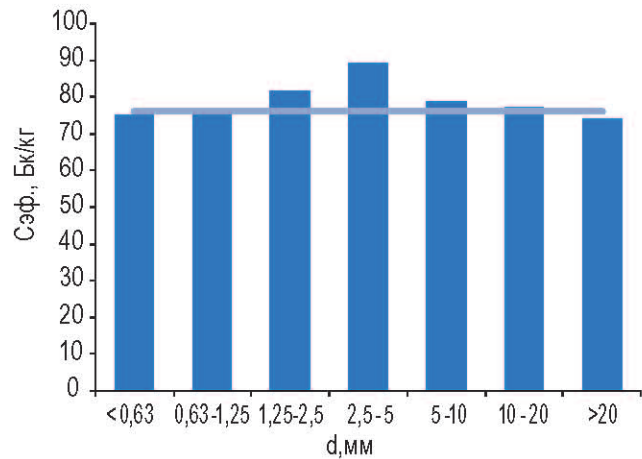


Рисунок 4 – Змінювання C_{эф.} доменного шлаку залежно від розміру частинок: прямою лінією позначена ефективна питома активність середньої проби

рівнянні з фракцією >20 мм – вже 43,5 %. Варіювання C_i радіонуклідів ²²⁶Ra і ²³²Th не такі істотні і складають, відповідно, 19,5 % і 11,5 % у порівнянні з фракцією >20 мм, що практично знаходиться в границях похибки вимірювання C_i. Таким чином, основна зміна C_{эф.} для окремих фракцій обумовлена зміною величини питомої активності нукліда ⁴⁰K.

У складі доменного шлаку за допомогою рентгенофазового аналізу не вдалося ідентифікувати сполуки калію, вони не входять до складу мінералів. Звідси можна припустити, що іони калію сорбуються поверхнею частинок мінералів. Це підтверджується проведенням рентгенівського мікроаналізу INCA на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV, результати якого показують наявність калію у фракціях з розмірами частинок: <0,63 мм – 0,53 % ваг.; 2,5–5 мм – 0,57 % ваг.; >20 мм – 0,33 % ваг. При цьому для фракції 2,5–5 мм характерний максимальний вміст калію. У суміші зі стабільними ізотопами на частку ⁴⁰K припадає 0,0199 %. Тому, чим більше величина сорбції іонів калію, тим вище радіоактивність фракцій. Сорбційні здібності мінералів за катіонами калію зростають при збільшенні їх кислотності, про що свідчить підвищення радіоактивності фракцій.

Сорбційна активність поверхні частинок зазвичай визначається морфологічними особливостями їх поверхні і зростає при збільшенні ступеня її розрихлювання. Для з'ясування даної обставини були зроблені мікрофотографії поверхні зерен фракцій доменного шлаку при різних збільшеннях, які надані на рис. 5. Поверхня частинок фракції <0,63 мм відрізняється високим ступенем розрихлювання, вона складається з дрібних кристалів. Для фракції 2,5–5 мм характерна присутність голчатих структур, що характеризуються високою сорбційною здатністю. Частинки ж фракції >20 мм мають пластинчасту будову, при якій сорбція здійснюється меншою мірою.

Отже, чинниками, що обумовлюють різну радіоактивність фракцій доменного шлаку, є різний хімічний склад і зумовлена цим різна основність фракцій та істотно відмінні умови сорбції радіонуклідів як за реакцією мінералів, що складають фракцію, так і за структурою поверхні частинок. Тому можна було б просто рекомендувати розсівання відходів на фракції і використання у виробництві тільки тих фракцій, для яких радіоактивність нижча. Проте різні мінерали мають різну гідравлічну активність, а присутність деяких у багатокомпонентних бетонах небажана. В основних шлаках зазвичай переважають основні ортосилікати, в кислих шлаках – менш основні метасилікати.

Згідно з вимогами ГОСТ 3476-52 до хімічного складу доменних шлаків для виробництва цементу досліджувані фракції шлаку відносяться до різних класів кислих шлаків ($M_o < 1$). За розрахунковими даними табл. 2 можна класифікувати фракції доменного шлаку: фракція > 20 мм відноситься до I сорту кислих шлаків ($M_o \geq 0,9$; $M_a \geq 0,4$); фракція 2,5–5 мм відноситься до II класу кислих шлаків ($M_o \geq 0,65$; $M_a \geq 0,33$); фракція $< 0,63$ мм не відноситься ні до жодного класу шлаків.

Вибір фракції, яку можна рекомендувати для застосування в бетоні (не тільки як наповнювач, але й як в'язучий компонент) ґрунтується на двох принципах: низька радіоактивність і достатньо висока гідравлічна активність. Гідравлічні властивості безпосередньо визначаються кислотністю шлаків, а саме: кислі шлаки, на відміну від основних, володіють більшою мірою осклованості, а, отже, вищою хімічною і гідравлічною активністю. Всі три досліджені фракції відвального шлаку за хімічною природою є кислими, тобто для них характерна неповна кристалізація при повільному охолодженні. Істотна частина шлаку набуває склоподібної структури, яка володіє самостійними гідравлічними властивостями, що надає можливість використовувати їх як гідравлічний компонент.

Гідравлічну активність характеризують за допомогою системи модулів. Чим більший основний модуль і модуль активності і менший силікатний модуль, тим вища хімічна активність і сильніше виражені гідравлічні властивості

доменних шлаків. Силікатний модуль сильніше характеризує гідравлічні властивості шлаків, ніж основний модуль, значення якого для шлаків коливається у вузьких границях і частково співпадають у груп шлаків активної і менш активної або прихованоактивної. За значенням модулів основності (табл. 2) (1,3–0,9) і силікатного (2,7–4,1) фракції шлаку $< 0,63$ мм і 2,5–5 мм відносяться до прихованоактивних, а фракція > 20 мм – до активних [10].

Співвідношення головних оксидів фракцій шлаку свідчить про його достатньо високий гідравлічний потенціал. Вміст кремнезему менше сумарного вмісту оксиду кальцію і глинозему. У подібному випадку кремнезем не гальмує процеси кристалізації і гідратації сполук шлаку. Оксид кальцію повністю зв'язаний у мінерали різної активності. Вільний CaO відсутній.

Для характеристики гідравлічної активності за хімічним складом нормально засклеваних шлаків різної кислотності використовують коефіцієнт якості K, який відображає вміст найбільш істотних компонентів шлаку

$$K = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$$

Залежно від значення K доменні шлаки можна класифікувати за гідравлічною активністю на дві групи: перша група – $K > 1,6$; друга група – $K \leq 1,6$; до неї відносяться менш активні шлаки. Фракції дослідженого доменного шлаку мають такі значення K: фракція $< 0,63$ мм – $K = 1,5$; фракція 2,5–5 мм – $K = 1,43$; фракція > 20 мм – $K = 1,87$. Таким чином, обидві дрібні фракції належать до другої групи, для них також характерне необхідне перевищення 37 % вмісту SiO_2 [2]. Фракція > 20 мм відноситься до першої гідравлічно активнішої групи.

Фракції доменного шлаку $< 0,63$ мм і > 20 мм мають нижчі рівні радіоактивності. Проте фракція $< 0,63$ мм на 68 % складається з гідравлічно неактивних мінералів і лише на 19 % – з гідравлічно активних. Гідравлічна активність даної фракції, що кількісно характеризується модулем активності $M_a = 0,3$ (табл. 2), достатньо низька. Вона знаходиться фак-

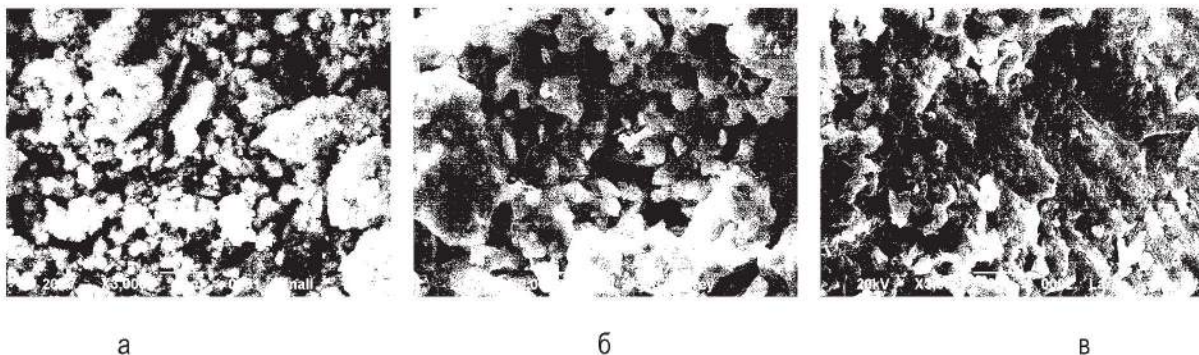


Рисунок 5 – Мікрофотографії поверхні частинок доменного шлаку різних фракцій:
 а – фракція $< 0,63$ мм; б – фракція 2,5–5 мм; в – фракція > 20 мм. Збільшення: б – $\times 2000$, а, в – $\times 3000$



тично на нижній границі для кислих шлаків ($M_a=0,26$ [10]). На відміну від цього, низькодисперсна фракція (>20 мм) на 54,7 % складається з гідравлічно неактивних мінералів і на 38,6 % – з гідравлічно активних. При зниженні внеску небажаних мінералів вміст мінералів з високими гідравлічними властивостями зріс у два рази. Модуль активності збільшився до 0,44 (табл. 2). Це свідчить про зростання гідравлічної активності (55 % від максимальної величини M_a для кислих і основних шлаків), яка забезпечується значним вмістом Al_2O_3 (15,3 %). Отже, для виробництва будматеріалів можна рекомендувати фракцію >20 мм.

При цьому шлакова фракція >20 мм може застосовуватися як в'язучий компонент в шлакопортландцементях. За відсутності обпалювання кількість склоподібної і кристалічної фаз та їх мінералогічний склад залишаються незмінними. Шлак після сушки рекомендується подрібнити разом з цементним клінкером. У даному випадку використовується вихідний гідравлічний потенціал шлаку. Другий шлях використання відвальних доменних шлаків – як складова клінкеру при заміні частини обпалюваного глинистого компоненту шлаком. При цьому гідравлічні властивості шлаку практично втрачають своє значення. Використання фракції >20 мм замість частини глини сировинної суміші приведе до зростання міцності цементу на їх основі та до значного економічного ефекту.

Виходячи з отриманих експериментальних результатів, можна зробити висновок, що для зниження гамма-випромінювання будівельних матеріалів, виготовлених із включенням відходів виробництва (зокрема доменного шлаку), необхідне попереднє вивчення однорідності використовуваних відходів за хімічною, радіаційною ознакою і морфологією поверхні. Для зменшення радіоактивності відходів рекомендується використання фракцій з низьким рівнем радіоактивності і значним вмістом мінералів з високою гідравлічною активністю.

Описані результати досліджень характеристик гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку дозволять розробити технологію використання цих відходів доменного виробництва при виготовленні будівельних матеріалів (з забезпеченням їх радіаційної безпеки),

зокрема з використанням методу розсіювання фракцій у промислових умовах.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Коваленко Г.Д. Радиоекология Украины : монограф. / Г.Д. Коваленко, К.Г. Рудя. – Киев : Издательско-полиграфический центр «Київський університет», 2001. – 167 с.
2. Будников П.П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М. : Промстройиздат, 1953 – 224 с.
3. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.
4. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. – Киев, 1987. – С. 21.
5. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц – М. : Изд-во МГУ, 1964. – Т. 1. – 620 с.
6. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
7. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. Full Prof.98 and WinPLOT: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May–August) Summer 1998.
8. Бутт Ю.М. Портландцементный клинкер / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М. : Изд-во лит-ры по строительству, 1967. – 303 с.
9. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988. – 304 с.
10. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента / Л.Я. Гольдштейн. – Л. : Стройиздат, 1985. – 160 с.
11. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизированных излучений. – К, 1998. – 159 с.
12. Перцов Л.А. Ионизирующие излучения биосферы / Л.А. Перцов. – М. : Атомиздат, 1973. – 288 с.

Поступила в редакцию 11.03.2009

Исследован радионуклидный и минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака. Определено наличие корреляции между радиоактивностью различных фракций, их химическим составом, кислотностью и морфологическими особенностями поверхности. Сформулированы выводы и даны рекомендации по применению исследованного отвального доменного шлака в производстве строительных материалов с целью обеспечения их радиационной безопасности.

Radionuclide and mineralogical composition of waste blast-furnace slag grades was investigated. Presence of correlation between radioactivity of various grades, their chemical composition, acidity and morphological features of a surface was determined. There are conclusions and recommendations on applying the investigated waste blast-furnace slag in building materials production with the purpose to ensure their radiation safety.