

Radiation-chemical estimation of technogenic materials

Marina Ukhanyova

Chemical Department, Kharkiv national automobile and highway university, UKRAINE, Kharkiv, Petrovskogo street 25, E-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

It was shown that the complex utilization of industrial wasters serves for reduction of technogenic loading on environment and main source of resources economy.

The radionuclide, elemental and mineralogical compositions of heap blast furnace slag, fuel ash-slag and coal extraction wasters were studied. The peculiarities of surface morphology of ash and slag particles were studied. The correlation between radioactivity of different wasters' granularities, their chemical composition and morphological surface peculiarities was determined. The high hydraulicity of coal extraction wasters was experimentally determined.

The principles of chemical and sorption activity technogenic materials were formulated. They are: the presence of stratified structure and substances' amorphous state, morphological particles' peculiarities and extent of their loosening.

The data base of solid industrial wasters' radioactive properties was replenished and their classification according to the degree of radiation danger was carried out. The presence of natural radionuclides ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in composition of all researched technogenic materials was defined. The studied industrial wasters were related to the first class of radiation danger. The principles which determined the trend of technogenic materials utilization in binder's production with radiation safety supplying were optimized.

The criteria of practical utilization of technogenic materials in binder's materials production were substantiated. They are: the absence of toxic elements, presence of minerals with high hydraulicity and substances' amorphous state, the necessary ratio of main elemental oxides, accordance to the requirements of radiation safety norms.

It was given the concrete expression to trends of studied heap blast furnace slag and fuel energetic wasters' utilization in binders' substances production: as component of raw mixture and active mineral additions in slag portland cement production, as concretes' fillers.

The utilization of burnt rock of coal extraction as active mineral additions in binder production was experimentally substantiated.

The nonburnt rock of coal extraction were recommended to utilize in raw mixture composition for portland cement clinker production instead of clayey component.

Радіаційно-хімічна оцінка техногенних матеріалів

Марина Уханьова

Кафедра хімії, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, УКРАЇНА, м. Харків, вул. Петровського, 25, E-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

Досліджено радіонуклідний, елементний і мінералогічний склад відвального доменного шлаку, паливних золошлакових відходів і відходів вуглевидобутку. Вивчено особливості морфології поверхні зольних і шлакових частинок. Встановлено кореляцію між радіоактивністю різних фракцій відходів, їх хімічним складом і морфологічними особливостями поверхні. Показано, що досліджені промислові відходи належать до першого класу радіаційної небезпеки. Обґрунтовано критерії практичного використання техногенних матеріалів у виробництві в'язучих речовин.

Ключові слова – техногенні матеріали, природні радіонукліди, мінерали, елементи, сорбція.

I. Вступ

Найбільшу небезпеку для навколишнього природного середовища (НПС) представляють тверді великотоннажні відходи промислових підприємств. Місця видалення та зберігання відходів є джерелами хімічного забруднення поверхневих і підземних вод, атмосферного повітря, ґрунту, а також естетичного забруднення [1]. Мінімізація накопичення відходів та повернення їх у виробництво є основним напрямом державної політики України у сфері охорони НПС та забезпечення екологічної безпеки. Відомо, що основним споживачем шлаків різного походження є будівельна індустрія. Крім того, використання відходів стимулюється розвитком і впровадженням безвідходних технологій [2, 3].

Утилізація промислових відходів викликає необхідність всебічних перевірок будівельних виробів з точки зору їх санітарно-гігієнічного стану, що враховує токсичність і радіоактивність будматеріалів. Встановлено, що техногенні відходи часто мають підвищену питому активність природних радіонуклідів (ПРН), особливо золи і шлаки. Тому безконтрольне застосування промислових відходів у будівельній індустрії може привести до підвищення доз опромінення людей [3].

Метою роботи було вивчення радіонуклідного, хімічного і мінералогічного складів промислових відходів і виявлення напрямів їх використання у виробництві в'язучих матеріалів з урахуванням радіаційної безпеки одержуваного продукту.

II. Радіонуклідний склад промислових відходів

Радіонуклідний склад відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь», золошлакових відходів Славянської ТЕС (Донецька обл.), Зміївської ГРЕС і Есхарівської ГРЕС-2 (Харківська обл.), відвальної горілої породи шахти «Ольховатська» (Донецька область), негорілих порід териконів шахт «Хмельницька» та ім.

Я.М. Сverdлова (Луганська область) визначено за допомогою гамма-спектрометричного аналізу. Встановлено питомі активності природних радіонуклідів (C_i) і ефективні питомі активності ($C_{\text{эф.}}$) гранулометричних фракцій шлаків, зол і відвальних порід териконів.

До складу всіх досліджених техногенних матеріалів, згідно результатам гамма-спектрометричного аналізу, входять ПРН: представники радіоактивних сімейств ^{226}Ra , ^{232}Th (α , γ – випромінювачі) і ^{40}K (β , γ – випромінювач). Основний внесок у величину $C_{\text{эф.}}$, практично у всіх випадках вносить радіонуклід ^{226}Ra , потім – ^{232}Th .

Згідно величині $C_{\text{эф.}}$ досліджені промислові відходи та їх окремі фракції відносяться до I класу радіаційної небезпеки ($C_{\text{эф.}} \leq 370$ Бк/кг [4]), тому можуть використовуватися в будівництві без обмеження.

Встановлено варіювання радіоактивності гранулометричних фракцій промислових відходів. Наприклад, серед зразків відвального доменного шлаку найбільша радіоактивність виявлена для фракції 2,5-5 мм (89,3 Бк/кг). Найбільш радіаційно чистими є фракції з розмірами частинок > 20 (74,3 Бк/кг) та $< 0,63$ мм (75,2 Бк/кг).

Величини $C_{\text{эф.}}$ як окремих фракцій золошлаку Славянської ТЕС (237-269 Бк/кг), так і відходів Есхарівської ГРЕС-2 (236-244 Бк/кг) і Зміївської ГРЕС (254 Бк/кг) практично не відрізняються між собою, як і внесок окремих ПРН в неї. Тому не існує обмежень щодо використання в будівництві окремих гранулометричних фракцій золошлаків.

Виявлена підвищена питома активність горілих порід вуглевидобутку (251 Бк/кг) порівняно з негорілими породами териконів (121-172 Бк/кг). Серед фракцій горілої породи шахти «Ольховатська» найменша радіоактивність характерна для фракції > 20 мм (240 Бк/кг), найбільша – $< 0,63$ мм (305 Бк/кг), що пов'язано з підвищенням питомої активності ^{226}Ra і ^{232}Th в даній фракції.

Необхідно зазначити, що ранжування промислових відходів на класи радіаційної небезпеки здійснюється за величиною гамма-випромінювання ПРН в них, при цьому не враховується здатність даних матеріалів до еманачії. Ізотопи радону та їх дочірні продукти розпаду на 60-70 % обумовлюють величину ефективної дози опромінення людини [5]. Небезпека підвищується при збільшеному внеску активності ізотопу ^{226}Ra у величину $C_{\text{эф.}}$ зразка будівельного матеріалу.

III. Мінералогічний склад промислових відходів

За допомогою рентгенофазового аналізу виявлено мінерали шлаків і порід, що знаходяться в кристалічному стані, визначені структури кристалів мінералів, підтверджено наявність аморфного стану речовин.

У складі відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь» виявлено 6 мінералів: $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – ранкініт, SiO_2 – кварц, $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ – геленіт, $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ – бредігіт, $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – окерманіт, $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$ – псевдоволластоніт. Петрографічний аналіз

підтвердив наявність більшості фаз і додатково виявив ще кілька фаз: діопсид ($\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), геденбергіт ($\text{CaO}\cdot \text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$), кальцит (CaCO_3), ольдгаміт (CaS) і склофазу.

Розрахована масова частка склоподібного компонента, що становить половину маси відвального доменного шлаку (50,5-59,5 %), що підтверджує можливість сорбції сторонніх іонів і сполук за рахунок поглинання сорбційно-активною поверхнею шлаку. Масова частка речовин аморфного стану дуже висока, якщо взяти до уваги, що шлак є відвальним, тобто повільно охолодженням.

Всі фракції золошлакових відходів Славянської ТЕС складаються, в основному, з склоподібних матеріалів, в яких міститься певна кількість закристалізованих фаз. Для фракції з розміром частинок < 5 мм це фази кварцу SiO_2 , магеміту Fe_2O_3 , не виключаються MgCl_2 і CaSO_4 , а також складний алюмосилікат $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti})_6(\text{SiAl})_6\text{O}_{20}$, який можна розглядати як сплав декількох стекел. Для фракції 5-10 мм знайдені фази корунду Al_2O_3 , подвійного алюмінату кальцію $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, алюмосилікат магнею $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Фракція 10-20 мм містить фази муліту $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, силіциду заліза FeSi , NaFe_2O_3 , Al_2O_3 і Fe.

Фракції < 5 мм і 10-20 мм містять сполуки заліза і саме залізо. Властивістю оксидів заліза є значне зниження гідравлічної активності частинок розплаву. Разом з тим, вони можуть служити каталізаторами реакцій силікатування при використанні фракцій золошлаків в якості активної добавки до цементу.

Для золи Зміївської ГРЕС характерна присутність кварцу SiO_2 , силіманіту $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$, трьохкальцієвого алюмінату $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, магеміту і гематиту Fe_2O_3 , не виключається графіт. Шлак Зміївської ГРЕС містить фази SiC , $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{SiO}_2$, FeSi , Fe_3C , в слідових кількостях допускається $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ і сплав (Fe, Si, C). Вміст кварцу в зразках відходів Зміївської ГРЕС не перевищує декілька масових відсотків, вміст інших речовин в кілька разів менше.

Петрографічне дослідження золошлакових відходів Славянської ТЕС і шлаку Есхарівської ГРЕС-2 підтвердило, що основна маса проб складається зі склофаз (60-75 %) від безбарвної до бурого забарвлення. У склі спостерігається кристалізація голчастого муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), магнетиту (Fe_3O_4) у вигляді дендритів, рідкісні вclusions металевого заліза і зерен кварцу. Серед досліджених зразків найвищий вміст склофаз встановлено для шлаку Есхарівської ГРЕС-2, що свідчить про його високу потенційну здатність до гідратації.

У складі зразків горілої породи шахти «Ольховатська» знайдено 5 мінералів: SiO_2 – кварц, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – брушит, Fe_2O_3 – гематит, $0,5\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ – альбіт і іліт $0,5\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Основними мінеральними компонентами досліджених зразків є кварц і іліт, вміст яких більший у великих фракціях, ніж у дрібній ($< 0,63$ мм). Незначні кількості брушиту і альбіту містяться переважно в дрібних фракціях, причому остання фаза відсутня у великій фракції (> 20 мм).

Позитивною рисою при оцінці горілих порід з позицій їх використання як заповнювачів бетонів та розчинів є відсутність незгорілого вугілля і колчеданів (піриту і маркізиту).

У кристалічній частині зразків негорілих порід териконів шахт ім. Я.М. Свердлова і «Хмельницька» було знайдено декілька мінералів: SiO_2 – кварц; $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – клінохлор; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс і $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$ – мусковіт.

У кристалічній складовій зразків за масою переважає мусковіт (45,7-74,9 %), потім – кварц (7,7-44,1 %) і найменше – клінохлора (10,2-17,4 %). Клінохлор (група хлоритів) і мусковіт (група слюд) можуть входити до складу глинистих порід, що використовуються у виробництві цементного клінкеру [6].

IV. Результати електронно-зондового мікроаналізу

Хімічний рентгенівський аналіз відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь» показав незначну присутність у його складі важких металів, %: Cu – 0,5; Ti – (0,1-0,18); Fe – (0,18-0,92), що не становить небезпеки при його подальшій утилізації.

Елементи K, Na, S, Cl, Cu і Ti, що не входять до складу мінералів доменного шлаку, були зареєстровані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV, що дає підставу для припущення про їх сорбції поверхнею частинок мінералів. Сорбційна активність поверхні частинок визначається морфологічними особливостями їх поверхні і зростає при збільшенні ступеня її розпушення. Мікрофотографії поверхні зерен доменного шлаку свідчать, що поверхня частинок фракції < 0,63 мм відрізняється високим ступенем розпушення. Для фракції 2,5-5 мм характерна присутність голчастих структур, що характеризуються високою сорбційною здатністю. Частинки ж фракції > 20 мм мають пластинчасту будову, при якому сорбція здійснюється в меншій мірі. Тому максимальний вміст K, Na і Ti характерний для фракції 2,5-5 мм.

У всіх зразках золошлаків виявлено незначну кількість Ti – (0,23-0,91 %), а зразки золошлаку Зміївської ГРЕС додатково містять Sn (1,6-5,3 %). З виявлених елементів шкідливий вплив при використанні золи в якості компонентів бетону надають K, Na, Mg і S.

Мікрофотографії поверхні частинок золошлаку Славянської ТЕС показали, що превалюючою просторовою формою є оскловані агрегати, на поверхні і в порожнинах яких знаходяться зольні сфероліти, що спеклися, різного розміру.

У складі зразків горілої породи шахти «Ольховатська» за допомогою скануючого електронного мікроскопу вдалося ідентифікувати сполуки Mg, S, Ti та Mn, що не входять до складу мінералів. Максимальний вміст S і Ti виявлено для фракції 2,5-5 мм, Mg і Mn – для фракції > 20 мм.

Мікрофотографії зразків горілої породи показали, що зразок фракції 2,5-5 мм практично не розпушений.

Ступінь розпушення поверхні найбільша для дрібної і великої фракції. Для фракції < 0,63 мм відзначається присутність частинок спеченого агломерату максимального розміру до 30-50 мкм. Деякі частинки розпушені або мають голчасту форму. Розмір часток агломератів фракції > 20 мм дещо менший і максимально становить 20-30 мкм. Основними факторами, що визначають сорбційну ємність поверхні агломерату, є форма частинок і їх кількість. Розмір частинок є другим фактором.

У складі зразка негорілої породи шахти «Хмельницька» мікрорентгенівський аналіз виявив 44,46 % вуглецю. У неуглецевій частині зразків негорілих порід териконів виявлено незначну кількість Ti, Mn, Cu.

Мікрофотографії поверхні частинок відвальних порід виявили шарувату природу мінералів. Зразки негорілих порід темні, що обумовлено присутністю заліза як хромофора.

Отримані експериментальні дані показують необхідність здійснення диференційованого підходу до вибору техногенної сировини для виробництва будматеріалів.

V. Використання техногенних матеріалів у виробництві в'язучих речовин

Доменні шлаки можуть використовуватися у виробництві в'язучих матеріалів за двома основними напрямками: як сировинний компонент виробництва портландцементного клінкеру і у виробництві шлакопортландцементу при спільному помелі цементного клінкеру і шлаку. У першому випадку мінерали шлаків при високих температурах спікання в обертовій печі можуть частково розкладатися з утворенням оксидів, склад яких повинен бути близький оксидному складу сировинних компонентів. Другий варіант використання доменних шлаків у виробництві в'язучих речовин передбачає наявність у їх складі мінералів, що володіють гідравлічними властивостями [6].

Відповідно до оксидного, радіонуклідного складу і величини модулів відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь» можна використовувати за двома напрямками: без розсіювання на фракції як компонент сировинної суміші виробництва портландцементного клінкеру при частковій заміні глинистого компонента; фракцію шлаку > 20 мм – у виробництві радіаційно безпечного шлакопортландцементу (ШПЦ). Розроблено спосіб виробництва радіаційно безпечного ШПЦ з використанням відвальних доменних шлаків, що забезпечує переваги у вирішенні завдань охорони НПС і зниженні доз опромінення населення за рахунок використання компонента ШПЦ – фракції шлаку з мінімальною еманациєю ізотопів радону.

Хімічний і мінералогічний склад горілих і негорілих відвальних порід вуглевидобутку дозволяє розраховувати на їх використання у виробництві цементу. Однак при цьому необхідно додатково враховувати ряд факторів: здатність сировини розпадатися на оксиди при відносно низьких температурах, відсутність утворення проміжних стабільних сполук, швидкість

взаємодії компонентів з CaO, можливості зменшення енерговитрат. Про прояв окремих факторів можна судити побічно.

Встановлена висока поглинальна здатність порід вугледобутку (261,2-360,7 мг/г) по поглинанню CaO, яка перевищує такі значення для глієжів, горілих порід териконів, кремнеземистих, залізистих горілих порід Кузбасу [7]. Настільки висока поглинальна здатність свідчить про значну гідравлічну активність і можливість використання порід териконів в якості активних добавок до цементного клінкеру, які повинні поглинати не менше 50 мг/г CaO за 30 діб [8].

Гідравлічна активність порід зазвичай корелює з їх сорбційною ємністю. На практиці простежується прямий взаємозв'язок між вмістом вугілля в породі і адсорбційною активністю. Адсорбційну активність порід визначали спектрофотометрично по поглинанню метиленового синього (МС).

Зміна оптичної щільності розчину МС у порівнянні з початковим значенням $D = 1,1$ ($C_{МС} = 0,01$ г/л) для породи шахти «Ольховатська» лежить в інтервалі 0,61-1,096. За 3 доби оптична щільність зменшилася на 99,6 %. За величиною різниці оптичних густин досліджену горілу породу можна віднести до групи адсорбентів, що характеризуються дуже високою адсорбційною активністю і величиною ємності поглинання 5-30 мг-екв [7]. Про високу сорбційну ємність горілої породи свідчить величина ефективності сорбційного очищення розчину індикатора: протягом 15 хв. вона досягає 59 %, за добу виходить на максимально високе значення 97,5 %. Високу сорбційну здатність горілої породи на тлі відсутності вуглистих домішок та ефективного самообпалу можна пояснити присутністю глинистих частинок в високодисперсному стані.

На підставі наявності високоактивних модифікацій кремнезему, глинозему і залізистих оксидів в горілій породі шахти «Ольховатська», її високої гідравлічної активності, здатності набухати при взаємодії з вапном з утворенням гелеподібних сполук, схильних до подальшої кристалізації і затвердіння, обґрунтовано використання горілої відвальної породи при виробництві комплексних в'язучих речовин. Практична відсутність вуглистих частинок дозволяє додавання в клінкер горілої породи як гідравлічно активного компоненту під час помелу.

У випадку негорілих порід териконів присутність вуглистих частинок незначно підвищувала сорбційну ємність породи. Зміна оптичної щільності розчину МС у порівнянні з початковим значенням оптичної щільності D лежить в інтервалі 0,715-1,098. За 3 доби оптична щільність максимально зменшується на 99,8 %. Про високу сорбційну ємність відвальної породи свідчить величина ефективності сорбційного очищення

розчину індикатора: протягом 15 хв. вона досягає 67,5 %, за 3 доби виходить на максимально високе значення 99 %.

Таким чином, спираючись на мінеральний склад і високі сорбційні властивості, доведено можливе практичне використання негорілих порід вугледобутку шахт ім. Я.М. Свердлова і «Хмельницька» у виробництві портландцементного клінкеру при приготуванні сировинної суміші замість глинистого компонента.

Висновок

На основі експериментальних даних обґрунтовано критерії практичного використання твердих промислових відходів у виробництві в'язучих матеріалів: відсутність токсичних елементів, присутність гідравлічно активних мінералів, наявність аморфного стану речовин, необхідне співвідношення оксидів головних елементів, відповідність вимогам норм радіаційної безпеки. Широкий діапазон розкиду активності природних радіонуклідів у промислових відходах свідчить про можливість управління таким параметром якості, як радіоактивність будматеріалів.

Література

- [1] Галецкий Л.С. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжёлых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // Экология довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 10-14.
- [2] Таранов В.Г. Геотехника, геоекология и проблема отходов / В.Г. Таранов // Коммунальное хозяйство городов: науч. технич. сб. – Вып. 38. – К.: Техніка, 2002. – С. 91-96.
- [3] Ахременко С.А. Управление радиационным качеством строительной продукции: учебное пособие / С.А. Ахременко. – М.: изд-во АСВ, 2000. – 236 с.
- [4] Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). – К.: МОЗ, 1997. – 121 с.
- [5] Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений / Э.М. Крисюк. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.
- [6] Бутт Ю.М. Портландцементный клинкер / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев – М.: Стройиздат, 1967. – 303 с.
- [7] Книгина Г.Н. Строительные материалы из горелых пород / Г.Н. Книгина. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.
- [8] Справочник по производству цемента / под ред. Холина И.И. – М.: Госстройиздат, 1963. – 851 с.