

УДК 628.518:539.16

Хоботова Э.Б., Уханёва М.И., Баумер В.Н., Калмыкова Ю.С. (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ДОМЕННОГО ШЛАКА

Исследованы радионуклидный и минералогический составы гранулометрических фракций доменного шлака. Установлено наличие корреляции между радиоактивностью различных фракций доменного шлака, их химическим составом, кислотностью и морфологическими особенностями поверхности.

Ключевые слова: доменный шлак, естественный радионуклид, минерал, гидравлическая активность, сорбционная способность.

На предприятиях чёрной металлургии образуется более 20 млн. т шлаков в год, что соответствует активности — $3,0 \cdot 10^{12}$ Бк. Шлаки чёрной металлургии используются для изготовления дорожного щебня, лёгкого заполнителя бетонов, тепло- и звукоизоляционных материалов [1].

Основным потребителем гранулированных доменных шлаков является цементная промышленность. В цементной промышленности также возможно использование сталеплавильных шлаков, шлаков ферросплавов и шлаков цветной металлургии. Гранулированные доменные шлаки используют в качестве добавки к сырью (до 20%) при производстве портландцемента вместо глины или как активные добавки к портландцементному клинкеру [2]. Применение в цементном производстве доменного шлака при соответствующей технологии способствует получению цемента, который владеет специальными строительно-техническими свойствами. Цемент, изготовленный на шлаковом сырье, используется для изготовления бетонных и железобетонных изделий, при каменной кладке и как штукатурный материал [3].

Использование доменных шлаков в качестве вяжущих и наполнителей в строительных композициях различного состава ставит перед исследователями проблему изучения их радиоактивных свойств, так как бесконтрольное использование отходов производства может привести к повышению гамма-фона в помещениях. Радиационный контроль должен быть обязательным и особенно строгим при изготовлении шлакоблоков или бетонов для жилищного строительства или строительства школ, детских учреждений.

Гигиенисты и радиоэкологи обычно выделяют две проблемы при изучении радиационных характеристик строительных материалов или их компонентов: гамма-излучение строительной композиции и способность ее материала к выделению изотопов радона. Имеющиеся в литературе данные немногочисленны и строго ограничены. В основном внимание исследователей направлено на изучение радиационных характеристик топливных шлаков, в больших количествах скапливающихся на золошлаковых отвалах ТЭС. Гораздо меньше сведений о радиационных характеристиках доменных и угольных шлаков. Доменные шлаки характеризуются повышенной (по сравнению со средним значением для строительных материалов) удельной активностью радионуклидов (153 Бк/кг), однако диапазон её вариации в странах СНГ (30-303 Бк/кг) укладывается в диапазон вариации радиоактивности строительных материалов [4]. Эффективная удельная активность доменных шлаков по Украине в среднем составляет 149,4 Бк/кг [1]. Определялись средние эффективные удельные активности для представительской пробы шлаков и зол, а также удельные

активности отдельных радионуклидов. Данные о радиоактивных свойствах гранулометрических фракций шлаков практически отсутствуют. А вместе с тем, было бы интересно проследить корреляцию радиоактивных характеристик отдельных фракций шлаковых отходов и их химического состава. Именно неоднородность химического состава является причиной ограничения широкого применения отходов различных производств, особенно угольных шлаков, в строительной индустрии. Целью работы являлось изучение радионуклидного и минералогического состава гранулометрических фракций доменного шлака ОАО «Запорожсталь».

Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [5]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит. Выделены фракции >20 мм, 10–20 мм, 5–10 мм, 2,5–5 мм, 1,25–2,5 мм, 0,63–1,25 мм, <0,63 мм.

Выбор методов исследования основывался на том, что радиоактивные свойства фракций твердого вещества зависят от его химического состава, кислотности и морфологических особенностей поверхности, например, степени ее разрыхленности, определяющей сорбцию радионуклидов минеральными частицами.

Минералогический состав отдельных гранулометрических фракций определялся с помощью рентгенофазового анализа [6], выполненного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Использовано примерно по 0,5 см³ каждого образца. Указанный объем образцов тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке на протяжении 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см³ для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5 < 2\theta < 120^\circ$ с шагом 0,02° и временем накопления 30 с в каждой точке. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [7], после чего проведен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [8].

Гамма-спектрометрический анализ выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», диапазон измеряемых энергий гамма-излучения которого составляет от 50 до 3000 кэВ. При этом исследуемая проба помещалась в измерительный сосуд — сосуд Маринелли объёмом 1 л. Время измерения активности естественных радионуклидов в среднем составляло 4 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии «Маринелли» (P=0,95) не более 25%. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Морфологические особенности поверхности изучены по методу электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Увеличение поверхности образцов находилось в пределах 1000–20000.

Согласно полученным дифрактограммам образцов (рис. 1) по результатам поиска в картотеке PDF-1 найдено 6 фаз, наличие которых подтверждено расчетами по методу Ритвельда: Ca₃Si₂O₇ (3CaO·2SiO₂ — ранкинит, карт. 22-539), SiO₂ (кварц, карт. 33-1161), Ca₂Al(Al,Si)₂O₇ (2CaO·Al₂O₃·SiO₂ — геленит, карт. 25-123), Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈ (α-2CaO·SiO₂ — бредигит, карт. 36-399), Ca₂MgSi₂O₇ (2CaO·MgO·2SiO₂ — окерманит, карт. 35-592), CaSiO₃ (α-CaO·SiO₂ — псевдоволластонит, карт. 31-300). Расчет по методу Ритвельда проводился с уточнением параметров решетки и параметров, описывающих профиль рентгеновских линий.

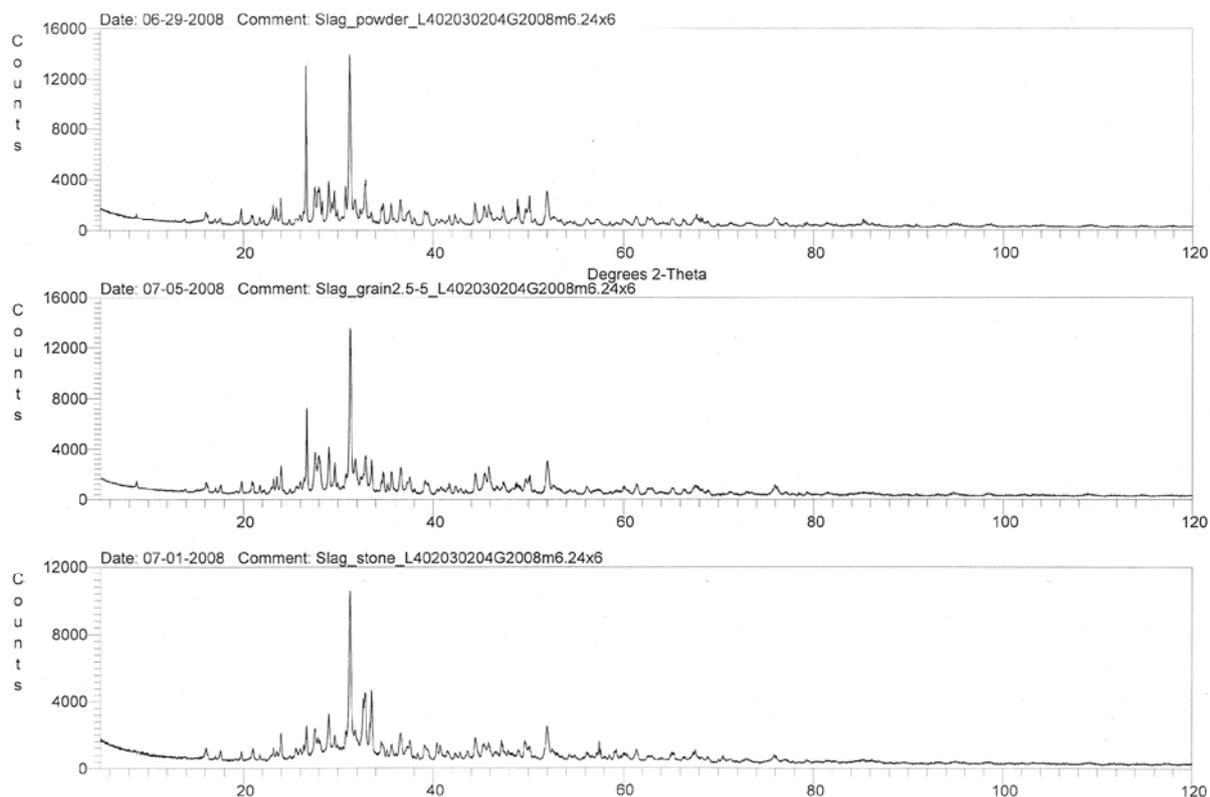


Рис. 1. Дифрактограммы фракций доменного шлака, сверху вниз с размерами частиц: < 0,63 мм; фракция 2,5-5 мм; > 20 мм

Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (средний размер кристаллитов и наличие микродеформаций).

Уточнения по методу Ритвельда привели к расчету весовых содержаний каждой из указанных фаз в исследованных фракциях доменного шлака (%) и среднему размеру кристаллитов каждой фазы (нм), приведенных в табл. 1. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения. Эти стандартные отклонения следует считать нижним пределом ошибки определения. Уточнение шестифазной системы является довольно сложной задачей, при решении которой неучтенные факторы (микропримеси, неточность описания состава фаз, наличие преимущественной ориентации частиц для некоторых фаз и др.) приводят к тому, что реально наблюдаемый в процессе уточнения разброс приведенных в табл. 1 величин в 2–3 раза превосходит стандартные отклонения.

Таблица 1. Результаты фазового анализа образцов доменного шлака

Фаза	Фракция < 0,63 мм		Фракция 2,5–5 мм		Фракция > 20 мм	
	Весовой %	Средние размеры частиц, нм	Весовой %	Средние размеры частиц, нм	Весовой %	Средние размеры частиц, нм
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	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
$2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$	31,8 (6)	>500	33,8 (7)	>500	41,0 (7)	79
$\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	5,3 (2)	57	8,6 (2)	81	27,2 (5)	73
$2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	6,9 (3)	126	4,6 (4)	118	3,4 (3)	125
$\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$	13,8 (3)	29	19,8 (4)	26	11,4 (3)	29

Согласно изменению химико-минералогического состава фракций шлаков возможно изменение и их основности (или кислотности). В табл. 2 представлены результаты расчетов оксидного состава каждого минерала и отдельных гранулометрических фракций шлаков. Сравнение с литературными данными [9] показывает, что содержание каждого из оксидов не выходит за граничные величины.

Расчет процентного вклада каждого оксида во фракцию (с учетом процентного содержания минерала) дает возможность рассчитать модуль основности (Mo) фракций по формуле:

$$M_o = (CaO + MgO) : (SiO_2 + Al_2O_3),$$

а также модуль активности

$$M_a = (Al_2O_3) : (SiO_2).$$

Результаты расчета, представленные в табл. 2, показывают, что практически нейтральную реакцию имеет фракция >20 мм ($M_o=0,996 \approx 1$).

Таблица 2. Содержание оксидов элементов во фракциях доменного шлака и величина модулей основности и активности

Фаза	Фракция <0,63 мм				Фракция 2,5-5 мм				Фракция >20 мм			
	Весовой %				Весовой %				Весовой %			
	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	-	-
Суммарное содержание оксида по всем минералам фракции	47	39,8	11,9	1	43,3	39,5	12,6	0,7	49,4	34,8	15,3	0,5
Модуль основности	$\frac{48}{51,7} = 0,93$				$\frac{44}{52,1} = 0,84$				$\frac{49,9}{50,1} = 0,996$			
Модуль активности	$\frac{11,9}{39,8} = 0,3$				$\frac{12,6}{39,5} = 0,32$				$\frac{15,3}{34,8} = 0,44$			

Наиболее кислой является фракция 2,5-5 мм ($M_o=0,84 < 1$). Фракция <0,63 мм имеет промежуточное значение модуля основности ($M_o=0,93 < 1$). Согласно классификации шлаков по их основности [9] фракция 2,5-5 мм относится к кислой. Фракции <0,63 мм и >20 мм имеют значение M_o выше, чем верхний предел для кислых шлаков (0,9), но ниже, чем нижний предел для основных шлаков (1,0), то есть, по сути являются нейтральными.

Увеличение кислотности средней фракции (2,5–5 мм) предположительно можно связать с увеличением содержания минерала псевдоволластанита α-CaO·SiO₂, которое возросло до 19,8%. Только для данного минерала наблюдается экстремальное изменение содержания по фракциям.

Результаты гамма-спектрометрического исследования приведены в табл. 3. Доменный шлак имеет в своем составе двух представителей радиоактивных семейств ^{226}Ra и ^{232}Th (α , γ -излучатели) и ^{40}K (β , γ -излучатель), не относящийся к радиоактивным рядам.

Таблица 3. Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций доменного шлака ОАО «Запорожсталь»

Гранулометрическая фракция	$C_{\text{эф.}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% вклада)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Представительская проба	$76,1 \pm 12,9$	134 (69,4%)	40,6 (21,0 %)	18,4 (9,6 %)
>20 мм	$74,3 \pm 14,2$	108 (64,6%)	39,9 (23,9%)	19,2 (11,5%)
10–20 мм	$77,6 \pm 14,3$	126 (67,4%)	42,6 (22,7%)	18,5 (9,9%)
5–10 мм	$78,8 \pm 13,7$	128 (67,4%)	42,0 (22,2%)	19,8 (10,4%)
2,5–5 мм	$89,3 \pm 11,3$	155 (69,1%)	48,5 (21,5%)	21,1 (9,4%)
1,25–2,5 мм	$81,9 \pm 11,0$	151 (70,6%)	43,2 (20,2%)	19,7 (9,2%)
0,63–1,25 мм	$77,1 \pm 10,9$	140 (70,3%)	39,8 (20,0%)	19,4 (9,7%)
<0,63 мм	$75,2 \pm 10,6$	119 (66,8%)	39,3 (22,1%)	19,7 (11,1%)

Согласно величине эффективной удельной активности ($C_{\text{эф.}}$) доменный шлак, как и его отдельные фракции, относится к первому классу радиационной опасности, для которого $C_{\text{эф.}}$ не превышает величины 370 Бк/кг [10]. Подобные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения. При этом учитывается фактор опасности — γ -излучение стройматериала и практически игнорируется фактор — вероятность выделения изотопов радона из пор материала. Однако именно последнее обстоятельство может быть основной причиной внутреннего легочного облучения человека при его пребывании в каменном помещении. Опасность повышается при увеличенном вкладе активности изотопа ^{226}Ra в величину $C_{\text{эф.}}$ образца строительного материала. Для рассматриваемого случая вклад радия немногим превышает 20%, потому опасность радоновыделения незначительна.

Величина $C_{\text{эф.}}$ представительской пробы изучаемого доменного шлака превышает среднее значение $C_{\text{эф.}}$ шлаков цветной металлургии (65 Бк/кг), конверторных шлаков (38 Бк/кг), фосфогипса (60 Бк/кг) и колчеданных огарков (26 Бк/кг) [4]. Однако величина $C_{\text{эф.}}$ исследуемых доменных шлаков значительно ниже соответствующей величины для топливных (194 Бк/кг) и фосфорных шлаков (224 Бк/кг) [4]. Средняя активность ^{40}K в изучаемом доменном шлаке значительно ниже таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг), однако для конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) значения удельной активности ^{40}K достаточно близки [4]. Для ^{226}Ra прослеживается следующая зависимость: величина $C_{\text{Ra-226}}$ в доменном шлаке ниже по сравнению с топливными (72 Бк/кг) и фосфорными шлаками (192 Бк/кг), но превышает его активность в шлаках цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторных шлаках (20 Бк/кг) [4]. Среднее значение $C_{\text{Th-232}}$ в доменном шлаке ниже, чем для топливных (63 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (25 Бк/кг), однако превышает среднюю величину $C_{\text{Th-232}}$ в конверторных шлаках (6 Бк/кг) и соизмерима с активностью ^{232}Th в фосфорных шлаках (17 Бк/кг) [4]. В целом, эффективная удельная активность исследуемого

доменного шлака значительно ниже соответствующей средней величины по Украине и СНГ.

Гамма-излучение материала строительной конструкции, изготовленного с применением доменного шлака, будет обусловлено присутствием в шлаке

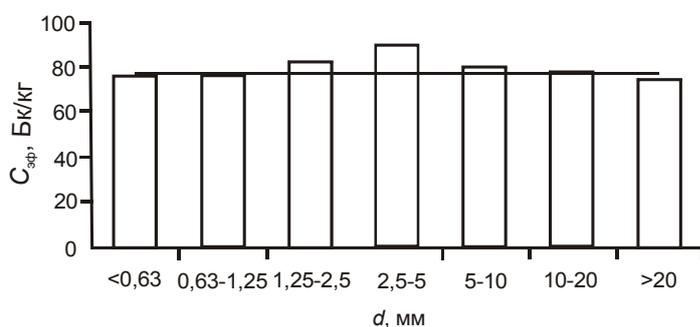


Рис. 2. Изменение $C_{эф}$ доменного шлака в зависимости от размера частиц: прямой линией обозначена эффективная удельная активность представительской пробы

частиц разных размеров. Однако не все фракции имеют одинаковую удельную активность. Исходя из результатов, приведенных в табл. 3, можно построить гистограмму, отражающую зависимость $C_{эф}$ от величины зерен фракции доменного шлака (рис. 2), которая наглядно показывает экстремальную зависимость радиоактивности, определяемой по величине $C_{эф}$ от величины

частиц фракции. Превышение выражено для фракций 1,25–2,5 мм и особенно для фракции 2,5–5 мм. Наиболее радиационно чистыми являются фракции с размерами частиц >10 мм и <0,63 мм. Наименьшая эффективная удельная активность у фракции >20 мм (74,3 Бк/кг), поэтому целесообразно проводить сравнение со значением $C_{эф}$ этой фракции. Повышение $C_{эф}$ для фракции 2,5–5 мм по сравнению с представительской пробой составляет 17,5%, а по сравнению с пробой фракции > 20 мм — 20,2%.

Сравнение экспериментальных данных γ -спектрометрического исследования и расчета величины модуля основности фракций шлака показывает наличие корреляции: радиоактивность выше при уменьшении M_0 , то есть при возрастании кислотности минералов фракции. Данное наблюдение согласуется с ранее установленными закономерностями для горных пород [11], состоящими в том, что повышение кислотности горной породы сопровождается увеличением ее радиоактивности. Причем, ультраосновные горные породы отличались достаточно низкими значениями радиоактивности.

Радионуклидный состав фракций отличается друг от друга, особенно существенно по изотопу ^{40}K (рис. 3). Так превышение C_{K-40} для фракции 2,5–5 мм по сравнению с представительской пробой составляет лишь 16%, а по сравнению с фракцией >20 мм — уже 43,5%. Варьирования C_i радионуклидов ^{226}Ra и ^{232}Th не столь существенны и составляют, соответственно, 19,5% и 11,5% по сравнению с фракцией >20 мм, что практически находится в пределах ошибки измерения C_i . Таким образом, основное изменение $C_{эф}$ для отдельных фракций обусловлено изменением величины удельной активности нуклида ^{40}K .

В составе доменного шлака с помощью рентгенофазового анализа не удалось идентифицировать соединения калия, они не входят в состав минералов. Отсюда можно предположить, что ионы калия сорбированы на поверхности частиц минералов. Это подтверждается проведением рентгеновского микроанализа INCA на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV, результаты которого показывают наличие калия во фракциях с размерами частиц: <0,63 мм — 0,53% вес.; 2,5–5 мм — 0,57% вес.; >20 мм — 0,33% вес. При этом максимальное содержание калия характерно для фракции 2,5–5 мм. В смеси со стабильными изотопами на долю ^{40}K приходится 0,0199%. Поэтому, чем больше величина сорбции ионов калия, тем выше

радиоактивность фракций. Сорбционные способности минералов по катионам

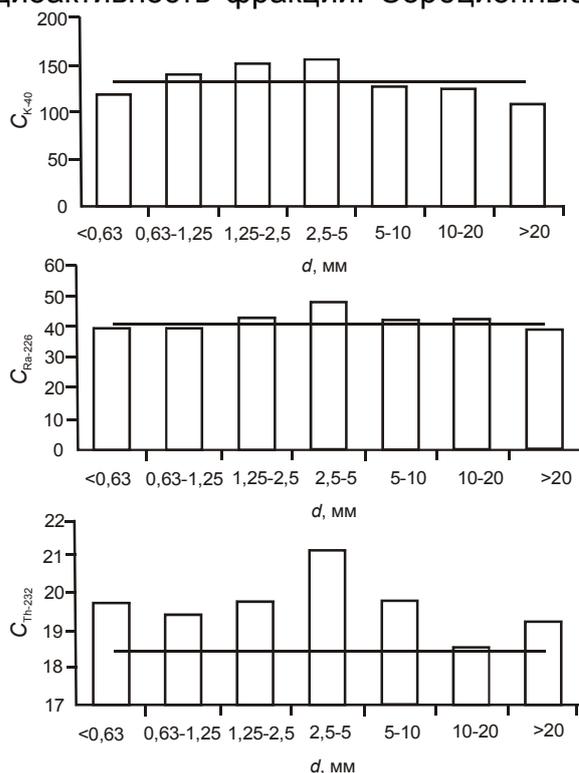


Рис. 3. Распределение радионуклидов по размерам частиц; прямой линией обозначена активность радионуклида в представительской пробе

>20 мм имеют пластинчатое строение, при котором сорбция осуществляется в меньшей степени. Необходимо подчеркнуть, что сорбционная способность минералов определяется их кислотностью и морфологией поверхности, но не размером кристаллитов. Для данного параметра корреляции не прослеживается (табл. 1).

Таким образом, факторами, обуславливающими разную радиоактивность фракций доменного шлака, являются различный химический состав и обусловленная этим различная основность фракций и существенно отличающиеся условия сорбции радионуклидов, как по реакции слагающих фракцию минералов, так и по структуре поверхности частиц. Данное положение может относиться к различным отходам производства, когда радиоактивности фракций будут различаться гораздо больше, чем в исследованном доменном шлаке. Поэтому можно было бы просто рекомендовать рассев отходов на фракции и использование на производстве только тех фракций, для которых радиоактивность ниже. Однако различные минералы имеют разную гидравлическую активность, а присутствие некоторых в многокомпонентных бетонах нежелательно.

Для конкретного примера доменного шлака характерны минералы трех систем. Минералы системы CaO-SiO_2 : ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, бредигит $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ встречаются во многих силикатных материалах — портландцементном клинкере, огнеупорах, шлаках черной металлургии и др. Ранкинит — трехкальциевый дисиликат гидравлическими свойствами не обладает. В отличие от него бредигит и псевдоволластонит гидратируются и твердеют. Бредигит является одной из модификаций белита. Белит при обычных температурах находится в термодинамически

неустойчивом состоянии, что является главной причиной его гидравлической активности. Псевдоволластонит слабо гидролизуется и медленно твердеет [12]. Данный минерал существует в нескольких кристаллических формах, но его

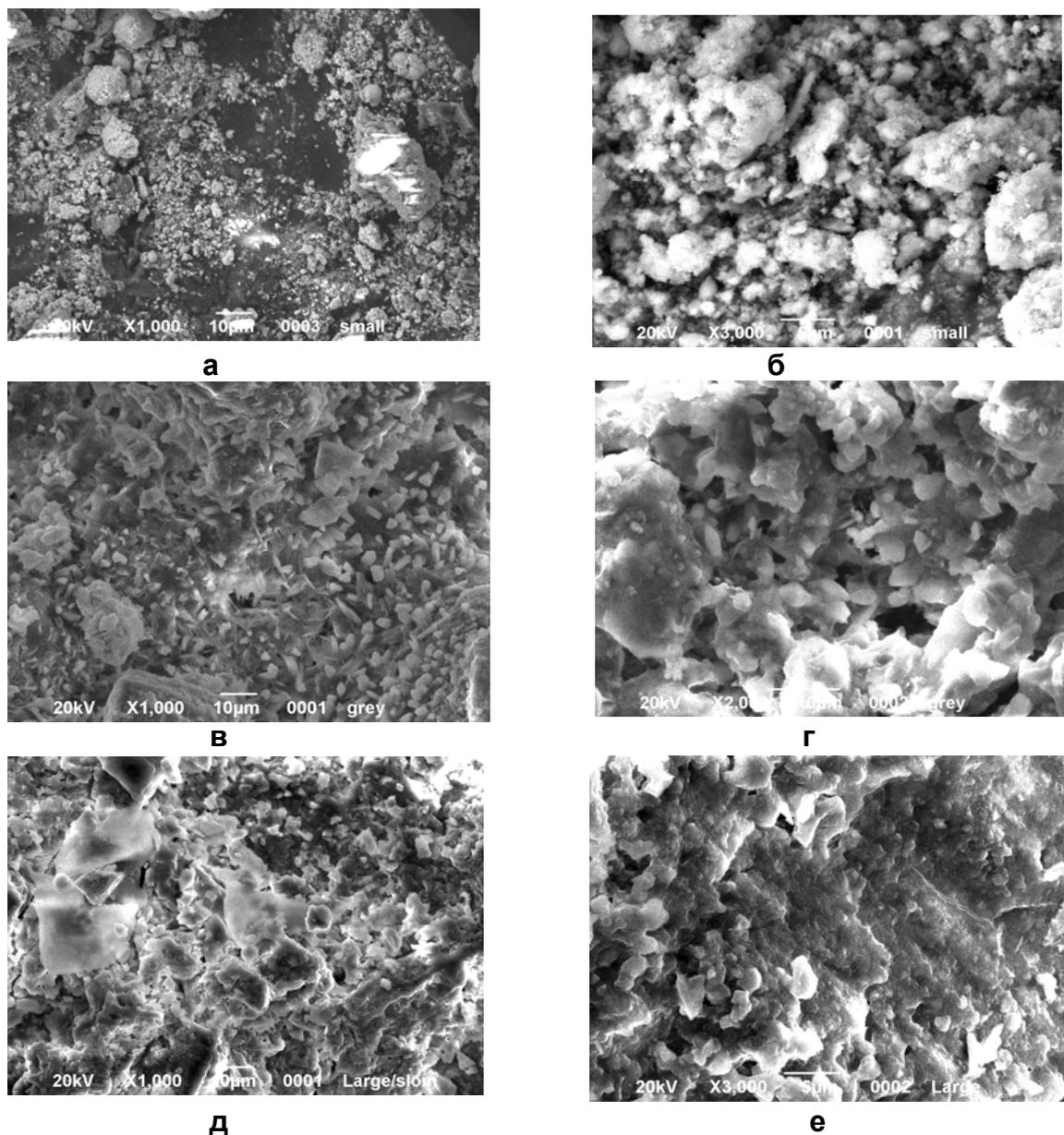


Рис. 4. Микрофотографии поверхности частиц доменного шлака разных фракций и увеличения: а, б — фракция < 0,63 мм; в, г — фракция 2,5–5 мм; д, е — фракция > 20 мм. Увеличение: а, в, д — 1000; г — 2000, б, е — 3000

структура точно не установлена.

Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ относится к тройной системе $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$, которая имеет большое практическое значение и охватывает составы таких материалов, как клинкер портландского и глиноземистого цементов, основные и кислые доменные шлаки, различные виды огнеупоров. Геленит не обладает вяжущими свойствами, снижает качество алюминатного цемента. Данный минерал рассматривают как нежелательную добавку в глиноземистом и высокоглиноземистом цементах.

Окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ относится к островным силикатам, а именно к диортосиликатам, для которых характерно наличие групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Данный

минерал широко встречается в доменных шлаках. Помимо ионов магния (как в рассматриваемом шлаке), в нем могут присутствовать ионы железа (II), марганца. Такие катионы, как натрия и калия, встречаются гораздо реже, а алюминий — практически никогда [12]. Данный минерал обладает незначительной гидравлической активностью.

Выбор той фракции, которую, в конечном итоге, можно рекомендовать для применения в бетоне не только как наполнителя, но и в качестве вяжущего компонента основывается на двух принципах: низкая радиоактивность и достаточно высокая гидравлическая активность. Для доменного шлака фракции <0,63 мм и >20 мм имеют низкие уровни радиоактивности. Однако фракция <0,63 мм на 68% состоит из гидравлически неактивных минералов и только на 19% — из гидравлически активных. Гидравлическая активность данной фракции, количественно характеризуемая модулем активности $M_a=0,3$ (табл. 2), достаточно низка. Она находится фактически на нижнем пределе для кислых шлаков ($M_a=0,26$ [9]). В отличие от этого, низкодисперсная фракция (>20 мм) на 54,7% состоит из гидравлически неактивных минералов и на 38,6% — из гидравлически активных. При снижении вклада нежелательных минералов, содержание минералов с высокими гидравлическими свойствами возросло в два раза. Модуль активности увеличился до 0,44 (табл. 2). Это свидетельствует о росте гидравлической активности (55% от максимальной величины M_a для кислых и основных шлаков), которая обеспечивается значительным содержанием оксида алюминия (15,3%). Следовательно, для применения в производстве строительных материалов можно рекомендовать фракцию >20 мм. Использование данной фракции как активной добавки к цементам приведет к росту прочности цементов на их основе. Гидравлическая активность шлаков в данном случае обеспечивает высокое значение M_a цементов.

Исходя из полученных экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что для снижения гамма-излучения строительных материалов, изготовленных с включением отходов производства, необходимо предварительное изучение однородности используемых отходов по химическому, радиационному признаку и морфологии поверхности. Для уменьшения радиоактивности отходов рекомендуется использование фракций с низким уровнем радиоактивности и значительным содержанием минералов с высокой гидравлической активностью.

Литература

1. Коваленко Г.Д. Радиоэкология Украины / Г.Д. Коваленко, К.Г. Рудя // Монография. — Киев: Издательско-полиграфический центр «Київський університет», 2001. — 167 с.
2. Экология города: учебник / Под общей ред. Стольберга Ф.В. — К.: Либра, 2000. — 464 с.
3. Ласкорин Б.Н. Проблемы развития безотходных производств / Б.Н. Ласкорин, Б.В. Громов, А.П. Цыганков, В.Н. Сенин. — М.: Стройиздат, 1981. — 208 с.
4. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений / Э.М. Крисюк. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 120 с.
5. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. — Киев, 1987. — С. 21.
6. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — Т. 1. — 620 с.
7. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
8. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. Full Prof.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
9. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента / Л.Я. Гольдштейн. — Л.: Стройиздат, 1985. — 160 с.

10. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. — К, 1998. — 159 с.

11. Перцов Л.А. Ионизирующие излучения биосферы / Л.А. Перцов. — М.: Атомиздат, 1973. — 288 с.

12. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко [и др.]; под ред. Пащенко А.А. — М.: Высш. шк., 1986. — 368 с.

© Хоботова Э.Б., Уханева М.И., Баумер В.Н., Калмыкова Ю.С., 2009
Поступила в редакцию 22.09.2008 г.

УДК 661.333

Посторонко А.И. (Украинская инженерно-педагогическая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАКА ИЗ ФИЛЬТРОВОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Показано, что в аммиачно-содовом производстве перед регенерацией NH_3 из NH_4Cl известковым молоком можно 30% NH_4Cl разложить с помощью шламовой суспензии каустификации при производстве NaOH . Содержащийся в шламе CaCO_3 для эффективной регенерации предварительно подвергают дроблению с использованием колеса со струнными элементами центробежного насоса.

Ключевые слова: аммиачно-содовое производство, регенерация, известковое молоко, фильтровая жидкость, карбонат кальция.

В производстве соды по аммиачному способу выделение аммиака и CO_2 из маточной жидкости после кристаллизации NaHCO_3 происходит в отделении дистилляции. В теплообменнике дистилляции в результате нагрева дистиллируемой жидкости до 80–97°C происходит разложение углекислых соединений аммония. Для осуществления следующей стадии регенерации NH_3 из NH_4Cl жидкость теплообменника дистилляции смешивают с известковым молоком в смесителе.

В себестоимости кальцинированной соды стоимость известкового молока занимает значительное место, поэтому уменьшение расхода его на тонну соды при больших масштабах производства дает большой экономический эффект.

Известно [1], что при кипячении твердого CaCO_3 с раствором NH_4Cl , углекислый кальций полностью разлагается согласно реакции:



Использование карбоната кальция вместо CaO для разложения NH_4Cl представляет определенный интерес для содового производства. Замена части известкового молока карбонатом кальция приводит к экономии известкового молока, уменьшает сброс отходов на «белое море» и снижает необходимую мощность известкового хозяйства за счет использования шлама каустификации при производстве едкого натра известковым способом, повышает концентрацию CaCl_2 в дистиллерной жидкости.

Кроме того, на заводах, производящих едкий натр известковым способом, увеличивается концентрация слабого щелока, получаемого в процессе каустификации содового раствора известковым молоком, за счет менее тщательной промывки шлама на фильтрах от остатков щелочи, перед откачкой