

ЕКОЛОГІЯ

УДК 669.162.275.2

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2023.100.0.63

РАДІОАКТИВНІСТЬ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Хоботова Е. Б., Даценко В. В.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. У складі доменних шлаків виявлено природні радіонукліди: ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K . Вміст радіонуклідів варіює за фракціями відходів. За вкладом у величину сумарної активності ПРН можна розташувати в ряд: $^{40}\text{K} > ^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th}$. Найбільш радіаційно чистою є фракція >20 мм відвального шлаку «Запоріжсталь», підвищено радіоактивність фракцій 1,25–2,5 мм ДМК, 5–10 і 0,63–1,25 мм ММК та гранульованого шлаку «АрселорМіттал». Усі досліджені шлаки належать до першого класу радіаційної небезпеки ($C_{\text{ef}} \leq 370$ Бк/кг) та можуть використовуватись у будівництві без обмежень. Досліджені шлаки відповідають міжнародним радіологічним показникам: $Ra_{\text{eq}} \leq 370$ Бк/кг, індекси радіаційної небезпеки I_p , I_{ex} , I_{in} і $I_a \leq 1$, що свідчить про відсутність небезпеки підвищеного гамма-випромінювання та еманції радону й дочірніх продуктів його розпаду в повітря приміщення. Концентрація радону, що надходить у повітря приміщення, не перевищує 200 Бк/м³. Для середньої проби та фракції шлаку $<2,5$ мм «АрселорМіттал» завищено значення індексу використання активності, що визначає безпеку практичного застосування відходів; потужність поглиненої дози на відкритому повітрі та річна ефективна еквівалентна доза вищі за середньосвітові значення, вони становлять відповідно 58 нГр/год і 0,07 мЗв, але водночас нижчі від значень, що рекомендується МАГАТЕ для населення 1 мЗв/рік. Надлишковий довічний канцерогенний ризик для дисперсних фракцій шлаку «АрселорМіттал» вищий за середньосвітлове значення: $0,29 \cdot 10^{-3}$, але нижчий за межу 0,05, встановлену Міжнародною комісією з радіаційного захисту. Визначено пряму кореляцію між кислотністю фракцій шлаків та збільшенням радіологічних показників. Зроблено спробу зв'язати радіоактивність доменних шлаків із сорбцією ПРН на негативно зарядженій поверхні шлакових частинок, що більш достовірно для аморфного сорбційно-активного гранульованого шлаку.

Ключові слова: радіонуклід, доменний шлак, індекс радіаційної небезпеки, доза радіації, кислотність, сорбція.

Вступ

Проблема отримання екологічно безпечних матеріалів особливо актуальна у разі використання відходів, що концентрують у собі природні радіонукліди (ПРН), які становлять небезпеку для здоров'я людини й довкілля. До таких концентраторів ПРН належать фосфорні руди й фосфорні добрива [1], деякі будівельні матеріали, відходи металургійної галузі. Виявлення факторів, що визначають вміст радіонуклідів ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K у сировині, їх поведінка в процесі технологічного перероблення дають змогу прогнозувати їх вміст і в кінцевому матеріалі, а отже, вжити необхідних заходів, щоб уникнути додаткового опромінення населення.

Аналіз публікацій

Створено карти концентрації U, Th і K у ґрунті, гірських породах, карти потужності дози ґрунтового гамма-випромінювання [2],

поповнено бази даних із радіоактивності промислових відходів, що використовуються у будівельній галузі [3]. Оцінено концентрації природної радіоактивності в сировині та побічних продуктах від видобутку фосфатів і виробництва добрив у Південній Африці [4]. Гамма-індекс для більшості зразків становив менше ніж 0,5. Радіологічний ризик для населення у використанні фосфоритів і добрив мінімальний із річною ефективною дозою менше ніж 0,5 мЗв/рік. Визначено радіонуклідний склад паливних шлаків, порід вуглевидобутку та варіювання вмісту радіонуклідів за фракціями [5]. Виявлено перевищення індексу використання активності відходів ($AUI > 1$) за умови річної ефективною еквівалентної дози менше ніж 1 мЗв/рік, установленої МАГАТЕ. Надлишковий довічний канцерогенний ризик становить менше ніж 0,05, що відповідає критеріям Міжнародної комісії з радіаційного захисту. Показано, що ризик

виникнення радіобіологічних ефектів у рослин і тварин на ділянці утилізації вугільної золи та шлаку незначний, потужність дози нижча за 10 мкГргод^{-1} [6]. Концентрації ПРН у шлаку виробництва чавуну та сталі порівняні з рівнями радіоактивності флюсів: вапняку та доломіту [7]. Експериментально визначено радіохімічні характеристики чорних сталеплавильних шлаків і шлаків електродугової печі підприємств Хорватії. Активність ^{40}K , ^{232}Th (^{228}Ra), ^{226}Ra і ^{238}U шлаку перебуває у межах норми [8]. У роботі [9] визначено рівні активності ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K у зразках доменного шлаку, Бк/кг: 152,4; 54,9 і 183,1 та можливі радіологічні впливи ПРН на працівників і населення внаслідок використання шлаку як заповнювача у дорожньому будівництві. Максимальна сумарна річна ефективна доза $0,9 \text{ мЗв/год}$ нижча за річну межу (1 мЗв/рік). Оцінено радіаційну безпеку в процесі використання доменного шлакового цементу з підвищеним рівнем радіоактивності в будівництві житла [10]. Досліджено [11] вилуговування ПРН із лужно-активованих матеріалів на основі подрібненого гранульованого доменного шлаку та фосфогіпсу. Практично не вилуговуються ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{228}Ra . Радіонукліди ^{232}Th і ^{40}K вилуговуються зі швидкістю, що залежить від виду лужного активатора.

Металургійні шлаки широко використовуються у виробництві будівельних матеріалів, тому від рівня їх радіоактивності залежатиме радіоактивність готового продукту та дози опромінення людей, що перебувають у кам'яних приміщеннях. Оскільки хімічний і радіонуклідний склад шлаків визначається особливостями технологічного процесу на певному підприємстві, важливим є радіоекологічний моніторинг, що охоплює якомога більше металургійних виробництв.

Мета та постановка завдання

Визначення радіонуклідного складу фракцій відвальних і гранульованих доменних шлаків підприємств України, їх відповідність вітчизняним нормам радіаційної безпеки та міжнародним радіологічним показникам і виявлення факторів, що визначають рівень природної радіоактивності шлаків.

Виклад основного матеріалу

Матеріали й методи. Досліджено відвальні доменні шлаки металургійних комбінатів (МК): «Запоріжсталь», Маріупольського (ММК), Дніпровського (ДМК), Алчевського

(АМК), а також відвальний і гранульований доменний шлак «АрселорМіттал Кривий Ріг». Просіювання на гранулометричні фракції здійснювали за допомогою набору сит. Отримано фракції, мм: >20 , $10-20$, $5-10$, $2,5-5$, $1,25-2,5$, $0,63-1,25$, $<0,63$.

Питому активність природних радіонуклідів (C_i) шлаків визначали гамма-спектрометричним методом на сцинтиляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001. За результатами гамма-спектрометричного дослідження розраховано питомі ефективні активності шлакових фракцій $C_{\text{еф}}$ як суму питомих активностей радію-226 (C_{Ra}), торію-232 (C_{Th}) і калію-40 (C_{K}) за формулою [12]:

$$C_{\text{еф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг}, \quad (1)$$

де $1,34$ і $0,09$ – відповідно масові коефіцієнти для торію-232 і калію-40 щодо радію-226.

Результати гамма-спектрометричного дослідження наведено в табл. 1.

Мінеральний склад кристалічного компонента шлаку визначали за допомогою рентгенофазового аналізу, проведеного на порошковому дифрактометрі *Siemens D500* з мідним випромінюванням і графітовим монохроматором. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в діапазоні кутів $5^\circ < 2\theta < (110-120^\circ)$. Первинний пошук фаз здійснювали за допомогою картотеки PDF-1 [13], а потім проводили розрахунок рентгенограм із використанням методу Рітвельда та програми *FullProf* [14].

Елементний склад доменних шлаків визначали методом електронно-зондового мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі JSM-6390 LV із системою мікрорентгенівського аналізу INCA.

Заряд частинок та величину електродинамічного потенціалу визначали при проведенні макроелектрофорезу суспензій. Використовували гранулометричну фракцію шлаку $<0,63 \text{ мм}$.

Наявність на поверхні алюмосилікатного шлаку силанольних груп, що дисоціюють з утворенням H^+ , визначає негативний заряд поверхні частинок шлаку [15].

Електродинамічний потенціал розраховували за формулою, що враховує переміщення межі суспензії до позитивного електрода ($h = 2,633 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) та час переміщення межі суспензії ($659,5 \text{ с}$). Значення ξ -потенціалу $11,7 \text{ мВ}$ відповідає середньому ξ -потенціалу для мінеральних суспензій із частинками умовно-сферичної форми.

Таблиця 1 – Результати гамма-спектрометричного аналізу й показники радіаційної небезпеки доменних шлаків

Фракції, мм	C _{ср} , Бк/кг	C, Бк/кг			Індекси радіаційної небезпеки						Дози		ELCR 10 ⁻³
					≤ 370	≤ 1							
		⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	Ra _{eq} , Бк/кг	I _γ	I _α	I _{ext}	I _{in}	AUI	D _R , нГр/рік	AEDE, МЗв/рік	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Відвальний доменний шлак «Запоріжсталь»													
Сер. проба	76,1 ± 13	134	40,6	18,4	77,2	0,27	0,20	0,21	0,32	0,60	35,46	0,043	0,15
>20	74,3 ± 14	108	39,9	19,2	75,7	0,27	0,20	0,20	0,31	0,61	34,53	0,042	0,15
10–20	77,6 ± 14	126	42,6	18,5	78,8	0,28	0,21	0,21	0,33	0,63	36,11	0,044	0,15
5–10	78,8 ± 14	128	42,0	19,8	80,2	0,28	0,21	0,22	0,33	0,64	36,70	0,044	0,15
2,5–5	89,3 ± 11	155	48,5	21,1	90,6	0,32	0,24	0,24	0,38	0,72	41,61	0,050	0,18
1,25–2,5	81,9 ± 11	151	43,2	19,7	83,0	0,29	0,22	0,22	0,34	0,65	38,15	0,046	0,16
0,63–1,25	77,1 ± 11	140	39,8	19,4	78,5	0,28	0,20	0,21	0,32	0,61	35,94	0,043	0,15
<0,63	75,2 ± 11	119	39,3	19,7	76,6	0,27	0,19	0,21	0,31	0,61	35,02	0,042	0,15
Відвальний доменний шлак ММК													
Сер. проба	99,6 ± 13	142	58,4	22,3	101,2	0,35	0,29	0,27	0,43	0,82	46,37	0,056	0,20
>10	107 ± 15	151	63,9	23,4	109,0	0,38	0,32	0,29	0,47	0,89	49,95	0,060	0,21
5–10	112 ± 17	161	64,5	25,9	113,9	0,40	0,32	0,31	0,48	0,92	52,16	0,063	0,22
2,5–5	109 ± 16	158	62,1	25,6	110,9	0,39	0,31	0,30	0,47	0,89	50,74	0,061	0,21
1,25–2,5	105 ± 14	161	59,8	24,2	106,8	0,37	0,30	0,29	0,45	0,86	48,96	0,059	0,21
0,63–1,25	111 ± 15	138	65,4	25,5	112,5	0,39	0,33	0,30	0,48	0,92	51,37	0,062	0,22
<0,63	103 ± 14	165	56,9	24,7	104,9	0,37	0,28	0,28	0,44	0,84	48,09	0,058	0,20
Відвальний доменний шлак ДМК													
Сер. проба	100 ± 11	83,9	57,5	27,2	102,9	0,36	0,29	0,28	0,43	0,87	46,49	0,056	0,20
>10	101 ± 13	81,0	59,2	27,0	104,1	0,36	0,30	0,28	0,44	0,88	47,04	0,057	0,20
5–10	101 ± 12	75,7	58,8	26,9	103,1	0,36	0,29	0,28	0,44	0,87	46,57	0,056	0,20
2,5–5	102 ± 14	88,7	57,7	28,0	104,6	0,36	0,29	0,28	0,44	0,88	47,27	0,057	0,20
1,25–2,5	109 ± 14	78,8	64,4	28,6	111,4	0,38	0,32	0,30	0,47	0,95	50,31	0,061	0,21
0,63–1,25	103 ± 14	102	58,7	27,1	105,3	0,37	0,29	0,28	0,44	0,88	47,74	0,058	0,20
<0,63	92 ± 12	71,2	53,5	24,8	94,5	0,33	0,27	0,26	0,40	0,80	42,67	0,052	0,18
Відвальний доменний шлак АМК													
>10	85,7 ± 14	71,1	55,5	18,5	87,4	0,30	0,28	0,24	0,39	0,74	39,78	0,048	0,19
5–10	83,2 ± 14	58,7	51,2	20,6	85,2	0,29	0,26	0,23	0,37	0,73	38,54	0,047	0,16
2,5–5	80,2 ± 14	83,5	47,2	19,8	81,9	0,28	0,24	0,22	0,35	0,68	37,25	0,045	0,16
1,25–2,5	83,3 ± 14	66,5	50,2	20,9	85,2	0,29	0,25	0,23	0,37	0,72	38,59	0,047	0,16
0,63–1,25	88,8 ± 15	61,6	53,7	22,8	91,1	0,31	0,27	0,25	0,39	0,78	41,15	0,050	0,18
<0,63	83,3 ± 12	75,3	49,4	21,0	85,2	0,29	0,25	0,23	0,36	0,72	38,65	0,047	0,16
Відвальний доменний шлак «АрселорМіттал»													
Сер. проба	16,5 ± 4	–	12,8	2,8	16,8	0,06	0,06	0,05	0,08	0,15	7,60	0,01	0,04
Гранульований доменний шлак «АрселорМіттал»													
Сер. проба	127 ± 15	116	85,1	24,5	129,1	0,45	0,43	0,35	0,58	1,09	58,95	0,071	0,25
>10	117 ± 17	209	67,1	24,3	117,9	0,41	0,34	0,32	0,50	0,93	54,39	0,066	0,23
5–10	119 ± 18	244	65,4	25,1	120,1	0,42	0,33	0,32	0,50	0,93	55,55	0,067	0,23
2,5–5	131 ± 18	269	74,6	25,7	132,1	0,47	0,37	0,36	0,56	1,02	61,21	0,074	0,26
1,25–2,5	153 ± 19	369	87,7	25,5	152,6	0,54	0,44	0,41	0,65	1,15	71,31	0,086	0,30
0,63–1,25	157 ± 19	368	88,6	28,3	157,4	0,49	0,44	0,43	0,66	1,19	73,37	0,089	0,31
<0,63	161 ± 19	391	90,6	28,3	161,2	0,57	0,45	0,44	0,68	1,21	75,26	0,091	0,32

Питомі активності ПРН. За вкладом у величину сумарної активності шлаків ПРН можна розташувати в ряд: $^{40}\text{K} > ^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th}$. Концентрації активності ПРН вищі за серед-

ні показники для земної кори, Бк/кг: ^{226}Ra – 40, ^{232}Th – 40 і ^{40}K – 400 [16], але нижчі за середні активності доменних шлаків країн Європейського Союзу, Бк/кг: ^{226}Ra – 270,

^{232}Th – 70 і ^{40}K – 240 [9]. $C_{\text{еф}}$ середніх проб відвальних доменних шлаків коливається між 16,5 Бк/кг («АрселорМіттал») і 100 Бк/кг (ДМК). Величина $C_{\text{еф}}$ середньої проби доменних шлаків, що вивчаються (за винятком відвального доменного шлаку «АрселорМіттал») перевищує середнє значення $C_{\text{еф}}$ шлаків кольорової металургії (65 Бк/кг), конверторних шлаків (38 Бк/кг), фосфогіпсу (60 Бк/кг) і колчеданних недогарків (26 Бк/кг) [17]. Проте величина $C_{\text{еф}}$ зразків доменних шлаків, що досліджуються, значно нижча за відповідну величину для паливних (194 Бк/кг) і фосфорних шлаків (224 Бк/кг) [17]. Найбільш радіаційно чистою є фракція >20 мм відвального шлаку «Запоріжсталь» ($C_{\text{еф}}=74,3$ Бк/кг), найбільш радіоактивними є фракції гранульованого шлаку «АрселорМіттал» і фракції відвальних шлаків: 2,5–5 мм ММК, 1,2–2,5 мм ДМК ($C_{\text{еф}}=109$ Бк/кг).

За величиною $C_{\text{еф}}$ шлаки та їх окремі фракції належать до першого класу радіаційної небезпеки, де $C_{\text{еф}}$ не перевищує 370 Бк/кг [12]. Подібні матеріали можуть використовуватись у будівництві без обмеження.

Відповідність доменних шлаків міжнародним радіологічним показникам. Кількісні критерії оцінки радіологічного навантаження населення від впливу природних джерел радіоактивності доквілля наведені в літературі [16, 18–22].

Індекси радіаційної небезпеки. Еквівалентна активність радію $Ra_{\text{еф}}$ оцінює радіаційну небезпеку в разі неоднорідного розподілу ПРН у доквіллі. $Ra_{\text{еф}}$ визначають як суму активностей ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K [18]:

$$Ra_{\text{еф}} = C_{\text{Ra}} + 1.43 C_{\text{Th}} + 0.077 C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг} \quad (2)$$

Величина $Ra_{\text{еф}}$ не має перевищувати 370 Бк/кг [19, 20].

Гамма-індекс I_{γ} розраховують за допомогою рівняння [16]:

$$I_{\gamma} = C_{\text{Ra}}/300 + C_{\text{Th}}/200 + C_{\text{K}}/3000. \quad (3)$$

Гамма-індекс застосовують для ідентифікації матеріалів, що становлять інтерес у будівництві. Для будівельних матеріалів, що використовують у великих об'ємах, наприклад, для бетону, $I_{\gamma} \leq 1$, що відповідає річній ефективній дозі, меншій або рівній 1 мЗв.

Альфа-індекс I_{α} оцінює еманацию радону з матеріалів [20, 21]:

$$I_{\alpha} = C_{\text{Ra}}/200. \quad (4)$$

За умови активності ^{226}Ra в матеріалі вище за 200 Бк/кг концентрація радону, що по-

трапляє в повітря приміщення, може досягати 200 Бк/м³. Активності ^{226}Ra , що не перевищує 200 Бк/кг, відповідає $I_{\alpha} \leq 1$.

Індекс зовнішньої небезпеки I_{ex} визначає небезпеку за рахунок зовнішнього опромінення від ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K у досліджених зразках [16, 22]:

$$I_{\text{ex}} = C_{\text{Ra}}/370 + C_{\text{Th}}/259 + C_{\text{K}}/4810. \quad (5)$$

Індекс внутрішньої небезпеки I_{in} оцінює ризик для органів дихання від внутрішнього впливу радону та його короткоживучих дочірніх продуктів [22]:

$$I_{\text{in}} = C_{\text{Ra}}/185 + C_{\text{Th}}/259 + C_{\text{K}}/4810. \quad (6)$$

Індекс використання активності AUI визначає потужність дози випромінювання в повітрі за наявності ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K в промислових відходах [23]:

$$AUI = C_{\text{Ra}}f_{\text{U}}/50 + C_{\text{Th}}f_{\text{Th}}/50 + C_{\text{K}}f_{\text{K}}/500, \quad (7)$$

де f_{U} , f_{Th} і f_{K} – дробові вклади ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K в сумарну потужність дози гамма-випромінювання в повітрі відповідно дорівнюють 0,462, 0,604 і 0,041. Середні питомі активності ^{40}K , ^{232}Th і ^{226}Ra в ґрунтах відповідно становлять 500, 50 і 50 Бк/кг [20].

Згідно з рекомендаціями НКДАР [18] значення I_{γ} , I_{α} , I_{ex} , I_{in} і AUI не мають перевищувати одиниці, у цьому разі матеріали можуть використовуватись без радіологічної небезпеки. Результати розрахунків індексів радіаційної небезпеки наведено в табл. 1. Величина $Ra_{\text{еф}}$ для всіх зразків не перевищує 370 Бк/кг, що відповідає нормі дози зовнішнього опромінення 1,5 мЗв/рік [20]. Індекси I_{γ} , I_{α} , I_{ex} , I_{in} нижчі за одиницю. Перевищення виявлено для AUI для середньої проби гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» та його фракцій <5 мм.

Дози радіації. Потужність поглиненої дози на свіжому повітрі D_R через гамма-випромінювання ПРН доквілля розраховують за формулою [18]:

$$D_R = 0,462 C_{\text{Ra}} + 0,604 C_{\text{Th}} + 0,0417 C_{\text{K}}, \text{ нГр/год.} \quad (8)$$

Коефіцієнти перерахунку 0,462, 0,604 і 0,0417 Бк/кг для ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K використовуються для оцінки D_R на висоті 1 м над рівнем землі внаслідок гамма-випромінювання ПРН ґрунту.

Річна ефективна еквівалентна доза $AEDE$ визначає ризик для людини потужності поглиненої дози. Коефіцієнт перетворення D_R на ефективну дозу дорівнює 0,7 Зв/Гр; коефіці-

ент перебування на свіжому повітрі – 0,2 [18]. Величину $AEDE$ за умови перебування на відкритому повітрі визначають за формулою:

$$AEDE = 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot D_R, \text{ мЗв/рік.} \quad (9)$$

Середньосвітові значення $D_R=58$ нГр/год і $AEDE=0,07$ мЗв [18] перевищені для середньої проби гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» та його фракцій <5 мм. У цьому разі розраховані величини $AEDE$ менші від річної ефективної дози, що рекомендується МАГАТЕ для населення: 1 мЗв/рік [24].

Надлишковий довічний канцерогенний ризик $ELCR$ після опромінення розраховують на основі величини $AEDE$ [22]:

$$ELCR = AEDE \cdot DL \cdot RF, \quad (10)$$

де DL – тривалість людського життя, 70 років; RF – фактор ризику, що дорівнює $0,05 \cdot 1/3\text{в}$ для стохастичних ефектів у будь-якій популяції.

Величини $ELCR$ для деяких зразків гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» вищі за середньосвітове значення $0,29 \cdot 10^{-3}$ [18], але нижчі, ніж межа 0,05, встановлена Міжнародною комісією з радіаційного захисту [22]. Отже, ймовірність бластогенезу в населення через використання досліджених доменних шлаків загалом незначна.

Дослідження радіоактивних властивостей різних сировинних, техногенних і будівельних матеріалів [25] мають значну перспективу, оскільки створюють базу даних, відповідно до якої можна орієнтуватися на підвищення безпеки життєдіяльності й обмеження опромінення населення.

Чинники, що визначають варіювання концентрацій активності фракцій шлаків. Вивчення накопичення ПРН мінералами та їх фракціями може сприяти визначенню шляхів зниження радіоактивності готового продукту. Хімічні сполуки мають різну твердість, тому за умови дроблення ПРН вибірково розподіляються за фракціями. Це визначає варіювання фракційного мінералогічного складу. Основними механізмами утримання ПРН у мінералах є ізоморфне заміщення, сорбція та присутність ПРН-сполук у вигляді механічних домішок. На сьогодні неможливо з достовірною точністю оцінити внесок кожного процесу у формування рівня радіоактивності мінералу. Можливе одночасне здійснення кількох механізмів. У роботі [26] визначено, що найімовірнішим механізмом на-

копичення ПРН є гетеровалентне ізоморфне заміщення в структурах кристалічних мінералів і аморфних доменних шлаків. Цей процес здійснюється в мінералах: псевдоволостоніті, бредигіті, окерманіті, ранкініті та деяких інших. У дослідженні радіоактивних властивостей мінералів портландцементного клінкеру висловлено припущення [27], що мінерали більш радіоактивні, якщо вища їх кислотність. Для перевірки подібної кореляції для мінералів доменних шлаків розраховано величини показників, пов'язаних із кислотністю: модуль основності $M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, гідралічний модуль $M_{\text{гдр}} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ та коефіцієнт якості $K_y = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{MnO})$, величина яких зменшується із зростанням кислотності мінералів. Проаналізовано оксидні склади фракцій тих шлаків, для яких коливання концентрацій активності більше ніж 10 Бк/кг залежно від дисперсності: відвальний шлак «Запоріжсталь» та гранульований шлак «АрселорМіттал» (табл. 1). У табл. 2 і 3 наведено оксидні склади фракцій шлаків, розраховані за результатами рентгенофазового аналізу (кристалічна частина шлаку) та мікрорентгенівського аналізу (сумарно кристалічна й аморфна частини шлаку), а також показники M_o , $M_{\text{гдр}}$ і K_y . Вказано вміст оксидів, що визначають кислотність шлаків і за якими розраховуються модулі та коефіцієнти, що визначають кислотність та якість шлаку як будівельного матеріалу. За умови повільного охолодження кристалічна частина шлаків збагачується тугоплавким компонентом, яким у силікатах є SiO_2 . Тому для всіх фракцій M_o , $M_{\text{гдр}}$ і K_y вище для шлаку загалом, ніж показники його кристалічної частини, що визначено порівнянням результатів рентгенофазового й мікрорентгенівського аналізів.

У табл. 2 і 3 жирним шрифтом виділено показники, що корелюють із критеріями радіоактивності табл. 1: $C_{\text{эф}}$, Ra_{eq} та індексами радіаційної небезпеки. Спостерігається пряма кореляція радіоактивності з концентраціями оксидів Si і Al та зворотна кореляція з концентраціями Ca і Mg, M_o , $M_{\text{гдр}}$ і K_y . Максимальній радіоактивності фракції 2,5–5,0 мм шлаку «Запоріжсталь» відповідають мінімальні концентрації CaO в кристалічній та аморфній частині шлаку, максимальна концентрація Al_2O_3 в шлаку загалом, мінімальні значення M_o , $M_{\text{гдр}}$ і K_y для кристалічної та аморфної частини шлаку (табл. 2).

Таблиця 2 – Оксидний склад фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Оксид елемента	Масова частка оксидів (%) у фракціях шлаку (мм) за результатами аналізу					
	рентгенівського			мікрорентгенівського		
	<0,63	2,5–5,0	>20	<0,63	2,5–5,0	>20
SiO ₂	39,8	39,5	34,8	22,17	22,98	18,49
CaO	47,0	43,3	49,4	43,39	36,15	40,18
MgO	1,0	0,7	0,5	1,4	1,62	1,2
Al ₂ O ₃	11,9	12,6	15,3	3,11	3,53	2,08
Fe ₂ O ₃	–	–	–	1,31	0,94	0,26
Показники	Значення показників для фракцій шлаку					
M_o	0,93	0,84	1,0	1,68	1,38	1,99
$M_{гидр}$	0,91	0,83	0,99	1,63	1,32	1,93
$K_я$	1,5	1,43	1,87	2,16	1,8	2,35

Таблиця 3 – Оксидний склад фракцій гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал»

Оксид	Масова частка (%) оксидів у фракціях шлаку (мм) за результатами аналізу			
	рентгенофазового	мікрорентгенівського		
	>10 мм	<0,63	1,25–2,5	>10 мм
SiO ₂	18,56	25,78	33,36	26,02
CaO	38,86	20,54	21,74	61,33
MgO	1,53	3,38	5,0	5,43
Al ₂ O ₃	10,24	3,88	4,33	4,51
Показники	Значення показників для фракцій шлаку			
M_o	1,4	0,81	0,71	2,19
$M_{гидр}$	1,35	0,69	0,58	2,01
$K_я$	2,73	0,84	0,77	2,74

Підвищену основність має фракція <0,63 мм шлаку ДМК, вона менш радіоактивна. Для гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» простежується явна кореляція радіоактивних характеристик і кислотності фракцій (табл. 3). Отже, для шлаків характерна різноспрямована зміна гідралічних властивостей й сорбційної активності щодо ПРН.

У процесі грануляції шлак набуває склоподібної структури, перебуває в термодинамічно нестійкому стані та є більш активним. Нестійкість шлаку викликає його кристалізацію, що гальмується високою в'язкістю. Тому за звичайної температури шлакове скло зберігається в нестійкому стані тривалий час. У шлаках з $M_o = 1$ міститься приблизно 50–70% кристалітів, між цими ділянками розміщуються власне аморфні прошарки. Здебільшого $M_{гидр}$ кристалічної фракції менше, ніж аморфної, тобто утворюється основне скло.

У дисперсних фракціях (<2,5 мм) гранульованого шлаку «АрселорМіттал» одночасно виявляються два фактори: присутність аморфних фаз і висока радіоактивність. Із цього можна припустити, що поряд з ізоморфним заміщенням радіонуклідами іонів у мінералах можливий сорбційний механізм утримання ПРН. Досліджені шлаки піддавалися впливу води: відвальні – атмосферних

опадів, гранульовані – у процесі грануляції. Тому на їх поверхні сформовані гідроксильні ОН та силанольні. SiOH – групи, під час дисоціації яких поверхня заряджається негативно. Визначено ξ -потенціал = 11,7 мВ для фракції <0,63 мм шлаку «АрселорМіттал». Утримання ПРН можливе у вигляді електростатичної орієнтаційної взаємодії та іонного обміну. Виявлено [28], що катіони Cu²⁺ сорбуються шлаками з ідентичною поверхнею з ємністю шлакового сорбенту 0,1 г/кг. Перерахунок $C_{Ra}=90,6$ Бк/кг фракції <0,63 мм шлаку «АрселорМіттал» (табл. 1) у масову концентрацію дає значення 0,0025 мкг/кг, що набагато менше за ємність алюмосилікатних шлаків за метало-іонами. Це є непрямим доказом можливості здійснення сорбції шлаками ПРН.

Висновки

Виявлено присутність у доменних шлаках природних радіонуклідів: ²²⁶Ra, ²³²Th і ⁴⁰K та встановлено варіювання їх активності за гранулометричними фракціями. За вкладом у величину сумарної активності ПРН можна розташувати в ряд: ⁴⁰K > ²²⁶Ra > ²³²Th. Відповідно до величини C_{ef} всі досліджені відходи належать до I класу радіаційної небезпеки ($C_{ef} \leq 370$ Бк/кг) відповідно до Норм радіаційної небезпеки України та можуть використовуватись у будівництві без обмежень.

Гамма-випромінювання доменних шлаків не перевищує рекомендованої межі, про що свідчать величини $Ra_{eq} \leq 370$ Бк/кг і I_γ , I_{ex} , $I_{in} \leq 1$. Відповідно до величини альфа-індексу доменні шлаки безпечні з позиції еманції радону та дочірніх продуктів його розпаду в повітря приміщення. Для середньої проби гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал» та його фракцій <5 мм виявлено перевищення норми за індексом використання активності, потужність поглиненої дози на відкритому повітрі та річна ефективна еквівалентна доза вищі за середньосвітові значення, відповідно 58 нГр/год та 0,07 мЗв. У цьому разі розраховані величини $AEDE$ менші ніж 1 мЗв/рік (рекомендація МАГАТЕ). Надлишковий довільний канцерогенний ризик нижчий за межу 0,05, встановлену Міжнародною комісією з радіаційного захисту.

Показано пряму кореляцію підвищеної радіоактивності фракцій шлаків зі збільшенням концентрацій оксидів: кислотного SiO_2 , амфотерного Al_2O_3 та зворотну кореляцію з концентраціями основних оксидів CaO , MgO та модулями основності, гідравлічним і коефіцієнтом якості шлаків. Зроблено припущення про можливий сорбційний механізм утримування ПРН на негативно зарядженій поверхні шлакових частинок.

Література

- Evaluation of Radioactivity Levels in Fertilizers Commonly Used in the Southern USA / J. Billa et al. *J Radioanal Nucl.* 2015. DOI: 10.1007/s10967-015-4071-z
- Digital version of the European Atlas of natural radiation / G. Cinelli et al. *J Environ Radioact.* 2019. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.02.008
- Natural radioactivity of wastes / A. Žak et al. *Nukleonika.* 2008. № 55 (3). P. 387–391.
- Louw I. Potential radiological impact of the phosphate industry in South Africa on the public and the environment (Paper 1). *J Environ Radioact.* 2020. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106214
- Evaluation of Radiation Security of Coal-Mining and Thermal Power Waste Products / E. Khabotova et al. *Petroleum and Coal.* 2021. № 63 (2). P. 517–524.
- Environmental radiological risk assessment of a coal ash and slag disposal site with the use of the ERICA Tool / B. Skoko et al. *J Environ Radioact.* 2019. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.106018
- Ene A., Pantelica A. Characterization of metallurgical slags using low-level gamma-ray spectrometry and neutron activation analysis. *Rom J Phys.* 2011. № 56 (7–8). P. 1011–1018.
- Radionuclides in steel slag intended for road construction / T. Sofilic' et al. *J Radioanal Nucl Chem.* 2010. DOI: 10.1007/s10967-009-0431-x
- Investigation of the activity level and radiological impacts of naturally occurring radionuclides in blast furnace slag / F. Uğur et al. *Radiation Protection Dosimetry.* 2013. DOI: 10.1093/tpd/ncs131
- Mahmoud K.R. Radionuclide content of local and imported cements used in Egypt. *J Radiolog Protect.* 2007. DOI: 10.1088/0952-4746/27/1/004
- Radiological and non-radiological leaching assessment of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum / K. Gijbels et al. *Sci Total Environ.* 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.089
- Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). Київ: МОЗ, 1997. 121 с.
- JCPDS PDF-1 File. Intern. Committee for Diffraction Data, release 1994 PA, USA. 1994. www.ICDD.com.
- Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95 / NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, Intern. Union of Crystallography, Newsletter. 1998. № 20.
- Хоботова Е.Б., Грайворонська І.В. Механізм адсорбції ароматичних сполук металургійним шлаком. *Екологія та промисловість.* 2018. № 1. С. 63–67.
- Office European Commission report on radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials radiation protection 112 (EC 1999). Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Luxembourg, 1999.
- Гриценко А.В., Коваленко Г.Д. Радіоекологія регіонів України: Харківська область: монографія. Харків: ІНЖЕК, 2003. 128 с.
- Sources and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2000 Report to General Assembly, with scientific annexes. Vol. 1: Sources. United Nations, New York, 2000.
- Tufail M. Radium equivalent activity in the light of UNSCEAR report. *Environ Monitor Assessm.* 2012. № 184 (9). P. 5663–5667.
- Exposure to radiation from natural radioactivity in building materials. Report by group of experts of the OECD (NEA–OECD 1979). Nuclear Energy Agency (NEA), Paris, 1979.
- Effects of ionizing radiation: report to the General Assembly, with scientific annexes (UNSCEAR (2008)). United Nations, New York, 2010
- Recommendations of the International Commission on radiological protection. Publication 60: 1990. *Annals of the ICRP: Pergamon Press.* 1991. № 21(1–3).
- Radionuclide concentrations and excess lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in tailing enriched soil around Maiganga coal mine, North-east Nigeria / M.T. Kolo et al. *Internat J Radiat Research.* 2017. DOI: 10.18869/acadpub.ijrr.15.1.71.

24. Radiation protection and safety of radiation sources: International main safety norms. MAGATE, Vienna, 2010.
25. Хоботова Е.Б., Грайворонська І.В., Кірієнко М.М. Радіоактивність бетонів як багатокомпонентних будівельних матеріалів. *Інженерія природокористування*. 2020. № 1(15). С. 117–124.
26. Radioactivity of blast-furnace slags from metallurgical enterprises of Ukraine / E. Khobotova et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2021. № 327. P. 279–286. doi.org/10.1007/s10967-020-07505-x
27. Константінов М.П., Журбенко О.А. Радіаційна безпека. Суми: Університетська книга, 2003. 151 с.
28. Грайворонська І.В., Хоботова Е.Б., Даценко В.В. Гранульований доменний шлак як сорбент органічних барвників. *Інженерія природокористування*. 2020. № 4 (18). С.53–59.

References

1. Billa, J., Han, F.X., Didla, S., Ankrah, M., Yu, H., Dimpah, J., Brempong, O., Adzanu, S. (2015) Evaluation of Radioactivity Levels in Fertilizers Commonly Used in the Southern USA. *J Radioanal Nucl*. DOI: 10.1007/s10967-015-4071-z.
2. Cinelli, G., Tollefsen, T., Bossew, P., Gruber, V., Bogucarskis, K., De Felice, L., De Cort, V. (2019) Digital version of the European Atlas of natural radiation. *J Environ Radioact*. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.02.008.
3. Žak, A., Isajenko, K., Piotrowska, B., Kuczbajska, M., Ząbek, A., Szczygielski, T. (2008) Natural radioactivity of wastes. *Nukleonika*, no. 55(3), pp. 387–391.
4. Louw, I. (2020). Potential radiological impact of the phosphate industry in South Africa on the public and the environment (Paper 1). *J Environ Radioact*. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106214.
5. Khobotova, E., Ignatenko, M., Kaliuzhna, Iu., Hraivoronska, I. (2021) Evaluation of Radiation Security of Coal-Mining and Thermal Power Waste Products. *Petroleum and Coal*, no. 63(2), pp. 517–524.
6. Skoko, B., Babić, D., Marović, G., Papić, S. (2019) Environmental radiological risk assessment of a coal ash and slag disposal site with the use of the ERICA Tool. *J Environ Radioact*. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.106018.
7. Ene, A., Pantelică, A. (2011) Characterization of metallurgical slags using low-level gamma-ray spectrometry and neutron activation analysis. *Rom J Phys*, no. 56(7–8), pp. 1011–1018.
8. Sofilić, T., Barišić, D., Rastvočan Mioc, F., Sofilić, U. (2010) Radionuclides in steel slag intended for road construction. *J Radioanal Nucl Chem*. DOI: 10.1007/s10967-009-0431-x.
9. Uğur, F., Turhan, Ş., Sahan, H., Sahan, M., Gören, E., Gezer, F., Yegingil, Z. (2013) Investigation of the activity level and radiological impacts of naturally occurring radionuclides in blast furnace slag. *Radiation Protection Dosimetry*. DOI: 10.1093/rpd/ncs131.
10. Mahmoud, K.R. (2007) Radionuclide content of local and imported cements used in Egypt. *J Radiolog Protect*. DOI: 10.1088/0952-4746/27/1/004.
11. Gijbels, K., Landsberger, S., Samyn, P., Iacobescu, R.I., Pontikes, Y., Schreurs, S., Schroeyers, W. (2019) Radiological and non-radiological leaching assessment of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Sci Total Environ*. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.089.
12. Radiation Safety Standards of Ukraine (NRBU-97) (1998) State hygienic standards GGN 6.6.1.-6.5.001.98. Official publication, Kiev.
13. JCPDS PDF-1 File (1994) Intern. Committee for Diffraction Data, release 1994 PA, USA. www.ICDD.com.
14. Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T. (1998) Full-Prof. 98 and WinPLOTR: New Windows 95 / NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, Intern. Union of Crystallography, Newsletter, no. 20.
15. Khobotova, E.B., Hraivoronska, I.V. Mekhanizm adsorbtsii aromatichnykh spoluk metalurhiinym shlakom. *Ekolohiia ta promyslovist*. 2018, no. 1, pp. 63–67.
16. Office European Commission report on radiological protection principles concerning the natural radioactivity building materials radiation protection 112 (EC 1999) (1999) Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Luxembourg.
17. Hrytsenko, A.V., Kovalenko, H.D. (2003) Radyeokolohiia rehioniv Ukrainy: Kharkivska oblast: monohrafiia. Kharkiv, 128 s.
18. Sources and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2000 Report to General Assembly, with scientific annexes (2000) Vol. 1: Sources. United Nations, New York.
19. Tufail, M. (2012) Radium equivalent activity in the light of UNSCEAR report. *Environ Monitor Assessm*, no. 184(9), pp. 5663–5667.
20. Exposure to radiation from natural radioactivity in building materials. Report by group of experts of the OECD (NEA–OECD 1979) (1979) Nuclear Energy Agency (NEA), Paris.
21. Effects of ionizing radiation: report to the General Assembly, with scientific annexes (UNSCEAR (2008)) (2010) United Nations, New York.
22. Recommendations of the International Commission on radiological protection (1991) Publication 60: 1990. *Annals of the ICRP*: Pergamon Press, no. 21 (1–3).
23. Kolo, M.T., Amin, Y.M., Khandaker, M.U., Abdullah, W.H.B. (2017) Radionuclide concentrations and excess lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in tailing enriched soil around Maiganga coal mine, Northeast Nigeria.

- Internat J Radiat Research.
DOI: 10.18869/acadpub.ijrr.15.1.71.
24. Radiation protection and safety of radiation sources: International main safety norms (2010) MAGATE, Vienna.
 25. Khobotova, E.B., Hraivoronska, I.V., Kiriienko, M.M. (2020) Radioaktyvnist betoniv yak bahatokomponentnykh budivelnnykh materialiv. Inzheneriia pryrodokorystuvannia, no. 1(15), pp. 117–124.
 26. Khobotova, E., Kaliuzhna, I.U., Ihnatenko, M., Hraivoronska, I., Khodyrev, S. (2021) Radioactivity of blast furnace slags from metallurgical enterprises of Ukraine. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 327:279–286 doi.org/10.1007/s10967-020-07505-x
 27. Konstantinov, M.P., Zhurbenko, O.A. (2003) Radiatsiina bezpeka. Sumy, 151 s.
 28. Hraivoronska, I.V., Khobotova, E.B., Datsenko, V.V. (2020) Hranulovanyi domennyi shlak yak sorbent orhanichnykh barvnykiv. Inzheneriia pryrodokorystuvannia, no. 4(18), pp. 53–59.

Хоботова Еліна Борисівна, професор, д-р хім. наук, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, Україна, тел. (095)880-44-19, elinahobotova@gmail.com;
Даценко Віта Василівна, доцент, канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, Україна, тел. (097)880-92-95, dacenkovita14@gmail.com.

Radioactivity of metallurgical enterprises waste

Abstract. Problem. The problem of obtaining environmentally friendly materials is especially relevant when using the wastes that concentrate natural radionuclides (NRN) dangerous for public health. The concentrators of radionuclides include dump and granular blast-furnace slags. **Goal.** The purpose of the work is to determine the radionuclide composition of the fractions of dump and granular blast-furnace slags from Ukrainian enterprises, their compliance with the radiation safety standards of Ukraine and international radiological indicators, and to identify the factors that determine the level of natural radioactivity of the slags. **Methodology.** The specific activity of natural slag radionuclides was determined by the gamma spectrometric method on a SEG-001 scintillation gamma spectrometer. The mineral composition of the crystalline component of the slag was determined using X-ray phase analysis performed on a Siemens D500 powder diffractometer. The elemental composition of blast furnace slag was determined by the method of electron-probe microanalysis on a JSM-6390 LV scanning electron

microscope with an INCA micro-X-ray analysis system. The particle charge and electrokinetic potential were determined during macroelectrophoresis of suspensions. **Results.** The blast-furnace slag contains natural radionuclides: ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K . The content of radionuclides varies by waste fractions. According to the contribution to the total activity value, NRN can be arranged in a row: $^{40}\text{K} > ^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th}$. The most radiation-clear is the fraction > 20 mm of the “Zaporizhstal” dump slag, the radioactivity of the fractions 1.25–2.5 mm for DMC, 5–10 and 0.63–1.25 for MMC and the “ArcelorMittal” granulated slag is increased. All investigated slags belong to the first class of radiation hazard ($C_{ef} \leq 370$ Bq/kg) and can be used in construction without restrictions. **Originality.** All investigated slags correspond to international radiological indicators: $Ra_{eq} \leq 370$ Bq/kg, radiation hazard indices are I_p , I_{ex} , I_{in} and $I_a \leq 1$, which indicates that there is no danger of increased gamma radiation and emanation of radon and the daughter products of its decay into the room air. The concentration of radon indoors does not exceed 200 Bq/m³. For the average sample and slag fractions < 2.5 mm of “ArcelorMittal”, the activity utilization index which determines the safety of practical waste use is overestimated; the absorbed dose rate in the open air and the annual effective equivalent dose are higher than the world average values, they are, respectively, 58 nGy/h and 0.07 mSv, but at the same time below the value recommended by the IAEA for the population of 1 mSv/year. The excess lifetime carcinogenic risk for dispersed fractions of “ArcelorMittal” slag is higher than the world average: $0.29 \cdot 10^{-3}$, but below the 0.05 limit set by the International Commission on Radiation Protection. A direct correlation between the acidity of the slag fractions and the increase in radiological parameters was determined. **Practical value.** An attempt has been made to relate the radioactivity of blast-furnace slag with the NRN sorption on the negatively charged surface of slag particles, which is more reliable for amorphous sorption-active granular slag.

Key words: radionuclide, blast-furnace slag, radiation hazard index, radiation dose, acidity, sorption.

Khobotova Elina, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of chemistry and chemical technology, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine, tel. (095)880-44-19, elinahobotova@gmail.com;
Datsenko Vita, PhD, Associate Professor, Department of chemistry and chemical technology, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine, tel. (097)880-92-95, dacenkovita14@gmail.com.