

І.Ф. Миронюк¹, Т.Р. Татарчук², Г.В. Васильєва³, І.П. Яремій⁴, І.М. Микитин¹

Морфологія, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської теплової електростанції

¹Кафедра хімії, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 76018, Україна, myrif555@gmail.com

²Навчально-науковий центр хімічного матеріалознавства та нанотехнологій, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 76018, Україна, tatarchuk.tetyana@gmail.com

³Відділення фізики ядра і елементарних частинок, кафедра теоретичної фізики, Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, Україна, hanna.vasylyeva@uzhnu.edu.ua

⁴Кафедра матеріалознавства та новітніх технологій, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 76018, Україна, yaremiyip@gmail.com

Досліджено фізико-хімічні властивості золи, що вилучається з диму під час згорання вугілля на Бурштинській тепловій електростанції. Утворені в полум'ї частинки є закристалізованими скляними кульками з розміром 0,8 – 600 мкм. З'ясовано, що частинки золи неоднорідні за хімічним складом. Масовий вміст оксидів феруму в них може змінюватися в межах від 2,1 % до 96,4 %, однак, незважаючи на це, співвідношення Al_2O_3/SiO_2 в кульках залишається величиною сталою, рівною $0,47 \pm 0,02$. Фазовий аналіз підтвердив наявність у частинках α -кварцу (~ 62 мас. %), муліту (~ 32 мас. %) та суміші α -FeOOH, α -Fe₂O₃ і Fe₃O₄ (разом 6 мас. %). Радіологічні дослідження виявили вищу β - і γ -активність золи, відібраної з відвалу, порівняно із золою з електрофільтру. Це зумовлено накопиченням на поверхні вказаних частинок радіонуклідів ²¹⁴Pb і ²¹⁴Bi, які утворюються внаслідок розкладу адсорбованого ²²²Rn.

Ключові слова: зола виносу, скляні мікросфери, муліт, кварц, радіологія.

Стаття постуила до редакції 02.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Під час спалювання на теплових електростанціях (ТЕС) вугілля, антрациту або горючих сланців утворюються тверді відходи у вигляді шлаку (розміри частинок > 1 мм) і дрібнодисперсної золи. Кількість цих відходів відносно спаленого вугілля може становити до 16 % [1]. Шлакові відходи використовуються як компоненти бетонних сумішей, на їх основі виготовляють будівельні шлакоблоки тощо. Однак, дрібнодисперсна зола відрізняється від шлаку як за морфологією частинок, так і за фазовим складом, тому не знаходить широкого застосування. Утворені в зоні згорання вугілля дрібні частинки золи виносяться димовим газом, вилловлюються електрофільтром, змішуються з водою і у вигляді суспензії трубопроводом транспортуються в золовідвали. В Україні щороку накопичується близько 8 млн. тонн даних відходів. З цієї кількості лише 5 % знаходять практичне використання. У відвалах теплових електростанцій України зосереджено близько 400 млн. тонн дрібнодисперсної

золи. Кількість накопиченої дрібнодисперсної золи у відвалах Бурштинської ТЕС становить близько 40 млн. тонн [2, 3]. Накопичені відходи є осередком забруднення навколишнього середовища. Зола виносу, внаслідок пиління, розноситься вітром і забруднює повітряне середовище, змінює хіміко-мінералогічний склад ґрунту. Просочення води із золовідвалів у ґрунт приводить до надходження забруднюючих речовин (солей важких металів, радіонуклідів) у підземні води, а з ними – в ріки і водойми, з яких вода постачається в міста для використання людьми.

За літературними даними стан утилізації золи виносу ТЕС задовільним є у Фінляндії, Великобританії та Німеччині [4-6]. В Європейському Союзі 50 % золи виносу переробляється в корисну продукцію, а в США – лише 25 %. У багатьох країнах на цю пору ведуться дослідження щодо створення нових технологій її переробки та використання, наприклад, для одержання цементу, бетонних виробів, а також під час будівництва доріг [5, 7]. Безперечно, поглиблене вивчення фізико-хімічних

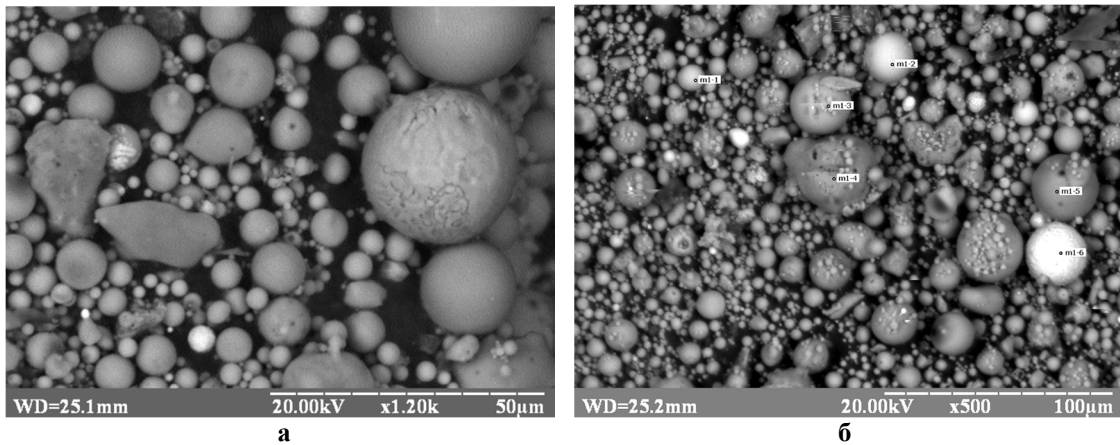


Рис.1. Зображення частинок золи виносу: а – збільшення $\times 1200$ разів; б – збільшення $\times 500$ разів (елементний склад визначався в кульках, позначених мітками на зображенні б).

властивостей золи кожної ТЕС дозволить прискорити пошук нових технологій її збагачення або модифікування, що, в кінцевому результаті, розширить галузі застосування цих мінеральних відходів.

У даній роботі ми ставили за мету дослідити дисперсний стан, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської ТЕС.

I. Матеріали та методи дослідження

Дослідні зразки золи для вивчення їх фізико-хімічних властивостей відбиралися в двох місцях. Першим місцем відбору проб був електрофільтр, в якому зола вилучається з димових газів, а другим – золовідвали, де вона зберігається.

Морфологію частинок золи досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕММА–102–02 (Україна), поєднаного з експрес-аналізатором елементного складу проб. Для прецизійного визначення елементного складу дослідних зразків використовували X-променевиї флуорисцентний аналізатор EXPERT – 3L (Україна).

Розподіл частинок золи за розмірами, а також їх питому поверхню досліджували лазерним дифракційним аналізатором Malvern Mastersizer 3000 E (Англія). Як дисперсійне середовище використовували етиловий спирт.

Фазовий склад золи визначали методом X-променевої дифрактометрії. Запис дифрактограм здійснювали на приладі ДРОН – 3.0 з використанням Cu ($K\alpha$)-випромінювання. Для аналізу дифрактограм методом Рітвельда застосовували програму «FullProf».

Будову частинок золи досліджували методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії). Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині 5 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували пластинку розміром 8×20 мм і масою 20 мг. Запис спектрів здійснювали на спектрометрі SPECORD M80 (Німеччина).

Для радіологічних досліджень золи використовували дозиметр СРП 6801, а також γ -

спектрометр, укомплектований сцинтиляційним детектором з кристалом NaI(Tl) БДЕГ–2–23 і амплітудним аналізатором імпульсів СБС–40. Вказане вимірювальне обладнання виготовлене підприємством «Атом комплекс прилад» (Україна). Перед вимірюваннями γ -спектрометр калібрували стандартним радіоактивним джерелом ^{137}Cs , яке дає інтенсивну гамма-лінію з енергією 661 кеВ. Ефективність γ -спектрометра становила 9 %, напруга 1100 В.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Форма частинок і фазовий стан частинок золи виносу теплових електростанцій залежить від мінерального складу вугілля та температури його спалювання. При сумарному вмісті в золі більше 70 % оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 вона вважається кислою. Якщо кількість вказаних оксидів знаходиться в межах від 50 % до 70 %, то таку золу називають основною. Частинки кислої золи, як правило, є мікросферичними, а частинки основної золи мають неправильну форму [8, 9].

Зображення частинок досліджуваної золи, одержані з використанням растрового електронного мікроскопу (рис. 1) засвідчують, що вони мають мікросферичну форму. Інтегральна залежність

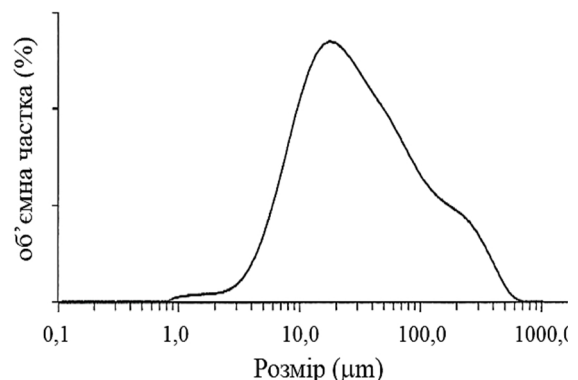


Рис. 2. Інтегральний розподіл об'єму частинок золи виносу за їх розмірами.

Таблиця 1

Дисперсний стан золи виносу

Питома поверхня, $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Розмір частинок у фракції (мкм) і їх об'ємна частка (%)			
	0,8 - 32	32 - 63	63 - 200	200 - 600
171	54,8	18,3	19,3	7,6

Таблиця 2

Хімічний склад золи виносу

Найменування компонентів у золі	Масовий вміст компонентів, %	
	Зола з електрофільтру	Зола з відвалу
SiO ₂	56,373 ± 0,067	56,708 ± 0,063
Al ₂ O ₃	21,177 ± 0,071	22,623 ± 0,070
Fe ₂ O ₃	9,390 ± 0,018	9,344 ± 0,016
K ₂ O	4,367 ± 0,065	4,504 ± 0,063
CaO	3,675 ± 0,037	2,525 ± 0,031
MgO	1,500 ± 0,088	1,861 ± 0,082
TiO ₂	1,121 ± 0,012	1,149 ± 0,011
Na ₂ O	0,826 ± 0,008	0,471 ± 0,008
P ₂ O ₅	0,214 ± 0,007	0,248 ± 0,006
SO ₃	0,980 ± 0,005	0,209 ± 0,003
MnO ₂	0,076 ± 0,0002	0,078 ± 0,0002
V ₂ O ₅	(448 ± 50) · 10 ⁻⁶	(489 ± 49) · 10 ⁻⁶
SrO	(472 ± 5) · 10 ⁻⁶	(441 ± 4) · 10 ⁻⁶
ZrO ₂	(358 ± 5) · 10 ⁻⁶	(335 ± 4) · 10 ⁻⁶
Ni ₂ O ₃	(242 ± 7) · 10 ⁻⁶	(228 ± 6) · 10 ⁻⁶
Cr ₂ O ₃	(162 ± 21) · 10 ⁻⁶	(199 ± 21) · 10 ⁻⁶

Сумарний вміст оксидів Rb₂O, CuO, Y₂O₃, GeO₂, Ag₂O і Nb₂O₅ у золі з відвалу становить 7 · 10⁻⁴ %, а в золі з електрофільтру – 7,5 · 10⁻⁴ %

розподілу об'ємної долі частинок від їх розмірів показана на рис. 2, а зведені результати дисперсного аналізу золи приведені в таблиці 1.

Найдрібніші частинки в золі мають розмір 0,8 мкм, а найкрупніші – 600 мкм. Максимум на інтегральній залежності відповідає частинкам, що мають розмір ~ 16 мкм. Об'ємна доля цих частинок є найбільшою і становить 4,5 %. У порошковому матеріалі фракція золи з розмірами 0,8 – 32 мкм є домінуючою і її об'ємна частина становить 54,8 % (таблиця 1).

Елементний склад золи, визначений методом X-променевого флуоресцентного аналізу, перераховували в масовий вміст їх оксидів. У таблиці 2 приведений хімічний склад частинок, відібраних із електрофільтрів та відвалу.

Аналіз даних показує, що в золі з відвалу,

внаслідок її контактування з осадками, вміст Na₂O, CaO зменшується в порівнянні з золою, відбраною з електрофільтру, відповідно з 0,826 % до 0,47 % та з 3,675 % до 2,525 %. Знижується в золі також вміст SO₃ із 0,980 % до 0,209 %. Зміни в їх хімічному складі зумовлені вимиванням із поверхневого шару водорозчинних сполук (Na₂SO₄). У свою чергу, за pH < 7 водного середовища катіони Ca²⁺ заміщуються на протони H⁺.

Поєднання мікрозондового енергодисперсійного аналізатора з растровим електронним мікроскопом дозволяє прослідкувати за зміною хімічного складу в мікросферичних частинках золи, оскільки розмір ділянок діагностування електронним променем не перевищує 1-2 мкм.

Зображені на рис. 1 частинки золи, в яких визначався хімічний вміст компонентів, позначені відповідними номерами. Приведені в таблиці 3 результати досліджень показують суттєву відмінність в їх хімічному складі.

Зокрема, в досліджуваних шести кульках

Таблиця 3

Хімічний склад мікросферичних частинок золи

Компоненти золи	Вміст оксидних сполук у частинках, мас. %					
	M1-1	M2-2	M1-3	M1-4	M1-5	M1-6
Na ₂ O	0,62	0,33	1,0	1,20	1,34	0,02
MgO	2,54	1,76	2,63	2,07	0,63	0,09
Al ₂ O ₃	19,72	13,35	26,2	26,18	28,70	0,93
SiO ₂	42,82	28,35	53,15	57,5	61,02	2,01
K ₂ O	2,3	2,00	3,52	4,39	3,99	0,01
CaO	1,02	2,37	1,3	0,71	0,12	0,24
TiO ₂	0,77	1,06	0,77	0,58	0,09	0,27
Fe _x O _y	30,21	50,18	11,43	6,00	2,10	96,43

масовий вміст оксидів феруму змінюється від 2,1 % до 96,43 %. Простежимо, як змінюється в них співвідношення між оксидами Al₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, TiO₂ та кремнеземом в міру зростання Fe_xO_y. Графічні залежності, які приведені на рис. 3, засвідчують, що, незважаючи на зміну хімічного складу, співвідношення Al₂O₃/SiO₂ в кульках залишається величиною сталою, рівною 0,47 ± 0,02. Постійним є також співвідношення K₂O/SiO₂, яке становить ~ 0,066. При зростанні в частинках оксидів феруму величина CaO/SiO₂ і MgO/SiO₂ відповідно збільшується з 0,002 до 0,12 та з 0,01 до 0,044 (рис. 3, залежності 2, 3). За цих умов співвідношення TiO₂/SiO₂ теж підвищується з 0,002 до 0,134, (рис. 3, залежність 4), однак величина Na₂O/SiO₂ зменшується з 0,022 до 0,009 (залежність 5).

Отже, результати дослідження дисперсного стану

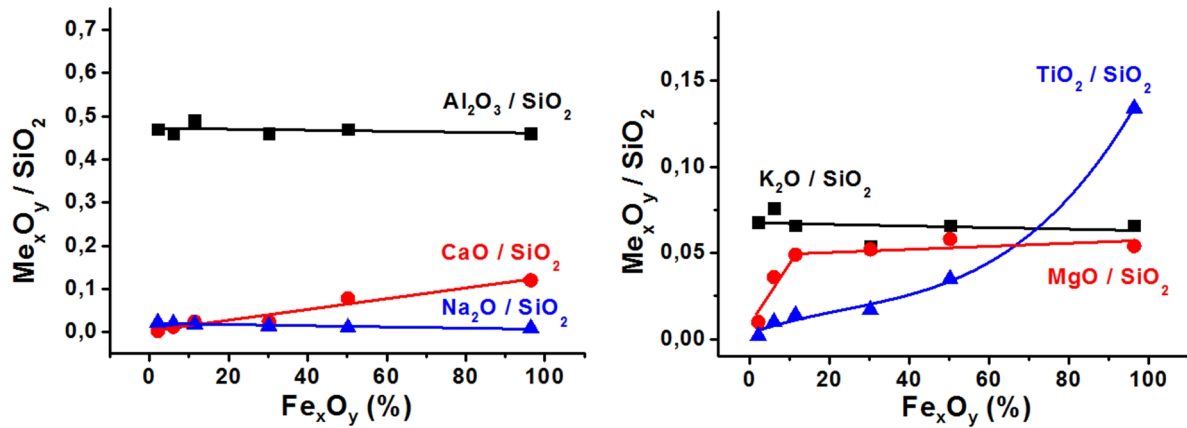


Рис. 3. Зміна співвідношення між оксидними компонентами та кремнеземом у частинках золи в міру зростання в них оксидів заліза (Fe_xO_y).

Таблиця 4

Структурні характеристики кристалічних фаз золи виносу

Структурні характеристики фаз	Найменування фаз				
	SiO ₂ (кварц)	Al _{2,4} Si _{0,6} O _{4,8} (муліт)	α-FeO(OH) (гетит)	Fe ₃ O ₄ (магнетит)	
Просторова група симетрії	P 32/21	Pbam (55)	Pbnm (62)	Fd3m (227)	
Параметри комірки, нм	a	0,4919 ± 3 · 10 ⁻⁴	0,75880 ± 5 · 10 ⁻⁴	0,4625 ± 6 · 10 ⁻⁴	0,8396 ± 6 · 10 ⁻⁴
	b	0,4919 ± 3 · 10 ⁻⁴	0,75880 ± 5 · 10 ⁻⁴	0,9990 ± 6 · 10 ⁻⁴	–
	c	0,5413 ± 5 · 10 ⁻⁴	0,28895 ± 6 · 10 ⁻⁴	0,3037 ± 7 · 10 ⁻⁴	–

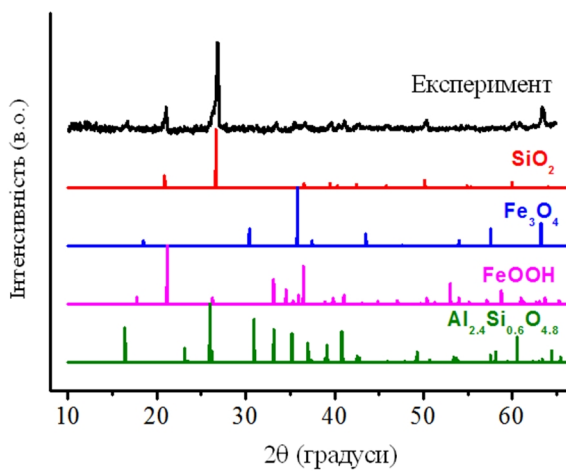


Рис. 4. Дифрактограма золи виносу (експеримент) та штрих-діаграми її мікрокристалічних фаз.

та хімічного складу золи засвідчують її неоднорідність як за розмірами частинок, так і за вмістом компонентів.

Показана на рис. 4 дифрактограма золи вказує на наявність у її складі мікрокристалічних фаз. Детальний аналіз дифрактограми дозволив виявити, що основними фазами в частинках золи є α-кварц (~ 62 мас. %), муліт Al_{2,4}Si_{0,6}O_{4,8} (~ 32 мас. %) та суміш ферумвмісних сполук – гетиту α-FeOOH, гематиту α-Fe₂O₃ і магнетиту Fe₃O₄ (разом 6 мас. %). Структурні характеристики ідентифікованих фаз приведені в таблиці 4.

Елементний склад класичного муліту відповідає хімічній формулі Al₆Si₂O₁₃ (3Al₂O₃·2SiO₂). Мулітна фаза Al_{2,4}Si_{0,6}O_{4,8} (2Al₂O₃·SiO₂) в частинках золи являє собою нестехіометричну сполуку, яка містить надлишкову кількість атомів алюмінію. Це пов'язано з тим, що муліт утворює тверді розчини з Al₂O₃ [10].

Для визначення структурних характеристик ферумвмісних мікрокристалів золи використовували частинки, які вилучалися з порошкового матеріалу магнітним полем. Виділена магніточутлива фракція золи містила 29 % α-кварцу, 50 % Fe₃O₄ і 21 % α-Fe₂O₃. Порівнюючи параметри мікрокристалічних фаз, інкапсульованих у скловидній матриці частинок золи, з параметрами відповідних кристалічних фаз, приведених в літературних джерелах, ми виявили відмінність у їх значеннях. Наведені в таблиці 4 параметри комірки мікрокристалів α-кварцу є більшими за параметри комірки звичайних кристалів α-кварцу [11] (a = b = 0,4914 нм; c = 0,54060 нм). Параметр комірки мікрокристалів Fe₃O₄ в частинках золи є близьким до параметра комірки цієї фази, як самостійного матеріалу (a = 0,8396 нм) [12]. В цьому випадку вплив тиску є незначний, оскільки мікрокристали є відносно великими за розміром.

Зростання параметрів комірок мікрокристалів α-кварцу і муліту вказують на великі механічні напруження в об'ємі мікросферичних частинок золи. Напружений стан мікрокристалічних фаз зумовлений дією значного тиску зі сторони скловидної матриці. Він пов'язаний, власне, із кристалізацією скляних кульок за високих температур.

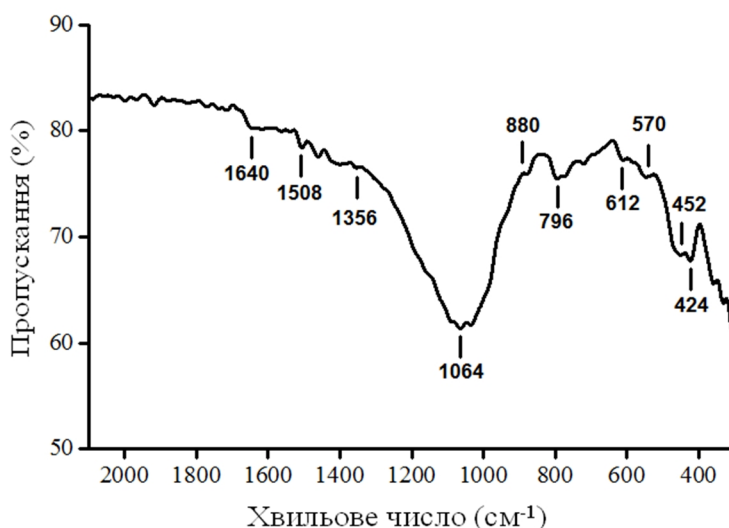


Рис. 5. ІЧ-спектр золи виносу.

Розглянемо послідовність процесів утворення золи виносу в полум'ї. При спалюванні вугілля за температур 1000–1500 °С з зони вогню газоподібними продуктами його згорання та гарячим повітрям виносяться аерозольні частинки SiO₂, AlOOH, α-FeOOH, MgCO₃, CaCO₃, Na₂O, K₂O або суміші цих сполук. Під дією турбулентної дифузії малі частинки об'єднуються в агрегати та асоціати. Легкоплавкі компоненти в асоціатах сприяють утворенню розплавлених капель, які при охолодженні стають скляними кульками. Необхідно зазначити, що асоціати, які сформовані з кремнезему та алюмосилікатних компонентів миттєво плавляться вже за температури 900–1100 °С, тоді як асоціати, що містять у своєму складі кремнезем та ферумоксидні сполуки, переходять у розплавлений стан за температури ≥ 1100 °С. Отож, неоднорідність температури в зоні згорання вугілля і відповідно різна ступінь турбулентності відхідних газів приводить до утворення золи різної за розмірами і неоднорідної за хімічним складом. Кристалізація скляних кульок розпочинається в розплавленому стані та продовжується за високих температур і в твердому стані. Зростання розмірів мікрокапель скла обмежується лише температурою полум'я та часом їх перебування в ньому.

Утворення в об'ємі скляних кульок мікрокристалітів муліту та магнетиту супроводжується зростанням їх питомого об'єму. За літературними даними густина муліту становить 3,16 г·см⁻³ і вона менша за густину α-Al₂O₃ (3,96 г·см⁻³), а густина магнетиту рівна 5,18 г·см⁻³ і також менша за густину вихідних фаз FeO (5,7 г·см⁻³) і α-Fe₂O₃ (5,25 г·см⁻³) [13]. Зростання питомого об'єму мікрокристалітів спричиняє механічні напруження в скляних кульках. Значний тиск зі сторони скловидної матриці призводить до зменшення валентного кута у містках Si–O–Si, Al–O–Al, Fe–O–Fe, які пов'язують октаедри або тетраедри у ґратці мікрокристалічних фаз.

Зближення внаслідок цього катіонів у підґратках і виникнення між ними відштовхуючої електростатичної сили компенсується видовженням зв'язків у зазначених містках. Цей ефект зумовлює збільшення параметрів ґратки мікрокристалічних фаз.

Механічні напруження в об'ємі закристалізованих частинок золи сприяють зростанню їх твердості. Зокрема, шляхом мікрокристалізації спеціальних сортів скла, отримують високоміцні матеріали – ситали [14].

Приведений на рис. 5 ІЧ-спектр золи містить інтенсивну широку смугу з максимумом 1064 см⁻¹, яка належить асиметричним коливанням силікоксанових містків Si–O–Si в кристалітах кварцу [11]. Контур цієї смуги перекриває також індивідуальні смуги, зумовлені асиметричними коливаннями атомів, пов'язаних зв'язками Si–O–Al, Al–O–Al. Симетричним валентним коливанням силікоксанових містків відповідає смуга 810 см⁻¹ [15].

Деформаційні коливання тетраедрів SiO₄ в мікрокристалітах і скловидній матриці проявляються смугою 452 см⁻¹. У кристалічних модифікаціях SiO₂ (коеситі, кварці, кристобаліті, триміті) ці коливання реєструються в інтервалі 450–500 см⁻¹ [11].

Слабкі за інтенсивністю смуги 1356 см⁻¹, 880 см⁻¹, 796 см⁻¹ є характерними для ґратки α-FeOOH і належать вібраційним коливанням зв'язків Fe–O у структурі гетиту [16]. До цього типу ми відносимо коливання ґратки Fe₃O₄, які проявляються смугами 612 см⁻¹ і 424 см⁻¹.

Окремі слабкі за інтенсивністю смуги в спектрі золи вказують на присутність в об'ємі її частинок включень вуглецевих кластерів. Зокрема, смуги 570 см⁻¹, 1508 см⁻¹ і 1640 см⁻¹ є характерними для коливань атомів вуглецю в гексагональних циклах графенових містків [17].

Добуте із земної кори вугілля може містити природні радіоактивні речовини уранового, актиноуранового і торієвого рядів, а також

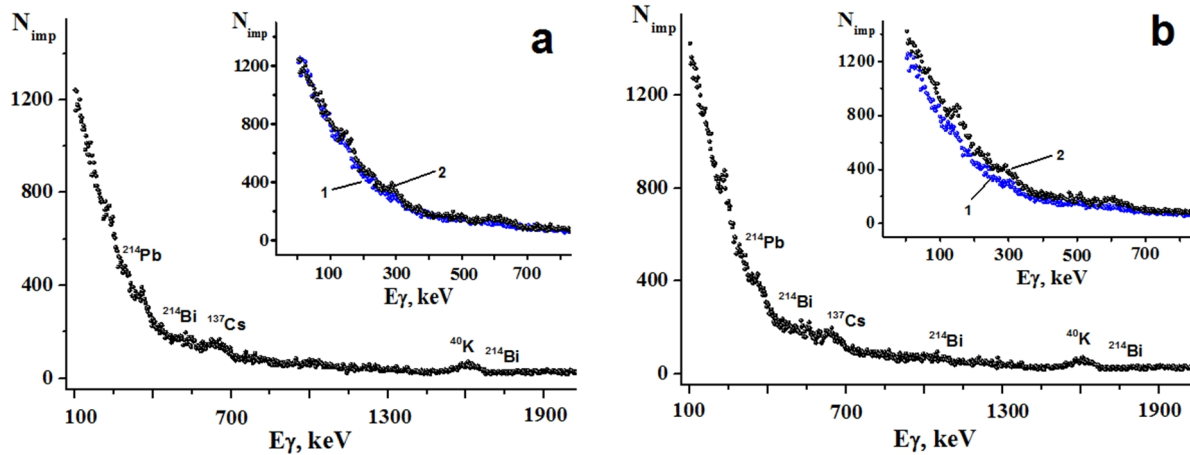


Рис. 6. γ -спектри золи виносу, відібраної з електрофільтру (а) та з відвалу (б). На вставках: спектри γ -активності зразків (2) в інтервалі енергій 100 – 700 кеВ, співставлені із фоновою активністю (1).

радіоактивний ізопоп ^{40}K [18, 19]. При згоранні вугілля радіонукліди абсорбуються розплавленими частинками золи. У зв'язку з цим вміст, наприклад, Урану в золі перевищує його вміст у деяких видах вугілля в 2,5 - 6 разів [3].

Радіоактивність матеріалів оцінюють за їх питомою активністю $A_{\text{еф}}$ (Бк·кг $^{-1}$):

$$A_{\text{еф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31 A_{\text{Th}} + 0,085 A_{\text{K}}, \quad (1),$$

де A_{Ra} , A_{Th} , A_{K} – питома активність відповідно Радію, Торію і Калію.

Середнє значення фонового γ -випромінювання розраховували за 26 вимірюваннями і воно рівне $0,0719 \pm 0,0058$ мкР·с $^{-1}$. Гамма-випромінювання зразків золи, відібраних з електрофільтру і відвалу, відповідно становить $0,0708 \pm 0,0056$ мкР·с $^{-1}$ і $0,0731 \pm 0,0063$ мкР·с $^{-1}$. Отож, доза γ -випромінювання (мкР·с $^{-1}$) дослідних зразків знаходиться на рівні фону.

Середню активність β -випромінювання дослідних зразків розраховували за 18 вимірюваннями. Для золи з відвалу вона становила $9,1$ Бк·кг $^{-1}$. Вказана активність перевищує активність золи з електрофільтру - $7,9$ Бк·кг $^{-1}$ і фонову активність - $7,1$ Бк·кг $^{-1}$.

Вклад у β -активність золи вносять ізотони Калію ^{40}K , Рубідію ^{87}Rb і Стронцію ^{87}Sr [1]. Вміст ізопопу ^{40}K в природному Калії складає $\sim 0,01$ %. Цей ізопоп існує у природі, оскільки період його напіврозпаду становить $1,39 \cdot 10^9$ років.

γ -спектри дослідних зразків золи показані на рис. 6. На них проявляються характерні піки ізопопів Плюмбуму, Бісмугу, Калію і Цезію. Слід зазначити, що Цезій є β -випромінювачем, однак лінію 661 кеВ, за якою калібрують спектрометр, дає його дочірній продукт – ізопоп $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Енергетичний γ -спектр золи, відібраної з електрофільтру, в інтервалі 100 - 1800 кеВ, є близьким до спектру оточуючого середовища (фону). Однак, спектр золи з відвалу в інтервалі енергій від 100 кеВ до 700 кеВ (рис. 6, б) засвідчує вищу γ -активність даного матеріалу. Ця активність золи є набутою внаслідок її тривалого зберігання у відвалі. Вона зумовлена в основному

продуктами розкладу молекул ізопопу Радону (^{222}Rn). Газ ^{222}Rn , що утворюється в надрах, у результаті розкладу ^{226}Ra , просочується до поверхні, контактує з частинками золи і адсорбується на їх поверхні. Період напіврозпаду ^{222}Rn становить лише 3,1 хвилини. Адсорбовані молекули ^{222}Rn швидко розкладаються на радіонукліди ^{214}Pb (β 1000 кеВ, γ 295;352 кеВ); ^{214}Bi (β 3200 кеВ, β 609, 1120, 1760 кеВ) [20-22], які в свою чергу перетворюються в ізопоп ^{210}Pb і стабільний ізопоп ^{206}Pb . Накопичення зазначених ізопопів на поверхні частинок приводить до зростання їх β - і γ -активності.

Величина ефективної питомої активності золи з електрофільтру становить $200,4 \pm 39,6$ Бк·кг $^{-1}$, а золи з відвалу – $313,2 \pm 59,1$ Бк·кг $^{-1}$. Згідно [23], матеріали з вказаними значеннями ефективної питомої активності не мають обмежень щодо їх практичного використання.

Одержані в даній роботі результати, які стосуються морфології, фазового складу, радіологічних властивостей золи виносу Бурштинської ТЕС вказують, що для подальшого її застосування доцільно здійснювати магнітну сепарацію частинок. Порошкові продукти із високим і низьким вмістом магнетиту можна буде використовувати як компоненти спеціальних марок цементів. У свою чергу їх необхідно буде розділяти на грубо- і тонкодисперсні порошки.

Висновки

1. Частинок золи, що утворюються в полум'ї при згоранні вугілля, є закристалізованими скляними кульками з розміром 0,8 - 600 мкм. Фракція золи з розміром 0,8 – 32 мкм домінує в порошковому матеріалі і її об'ємна доля становить 54,8 %.

2. Мікросферичні частинки золи неодноріні за хімічним складом. Зокрема, масовий вміст оксидів заліза в кульках змінюється в межах від 2,1 % до 96,4 %. Однак, незважаючи на різний хімічний склад,

масове співвідношення Al_2O_3/SiO_2 в частинках золи є величиною сталою, яка становить $0,47 \pm 0,02$.

3. Фазовий аналіз засвідчує наявність у мікросферичних частинках α -кварцу (~ 62 мас. %), муліту $Al_{2,4}Si_{0,6}O_{4,8}$ (~ 32 мас. %) та суміші гетиту, гематиту і магнетиту (разом 6 мас. %). У частинках із високим вмістом оксидів феруму основними фазами є мікрокристалічний α -кварц (~29 мас. %), магнетит (~50 мас. %) і гематит (~21 мас. %).

4. Збільшення питомого об'єму мікрокристалітів, утворених в об'ємі скляних кульок, спричинює в частинках значні механічні напруження, що, у свою чергу, приводить до зростання їх твердості.

5. Вища β - і γ -активність золи у відвалі, порівняно з золою в електрофільтрах, пов'язана з накопиченням на поверхні вказаних частинок

радіонуклідів ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb і ^{206}Pb , які утворюються внаслідок розкладу адсорбованих молекул радіоактивного Радону.

Миронюк І.Ф. – д.х.н., професор, завідувач кафедри хімії;

Татарчук Т.Р. – к.х.н., доцент, директор навчально-наукового центру хімічного матеріалознавства та нанотехнологій;

Васильєва Г.В. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної фізики;

Яремій І.Ф. – д.ф.-м.н., професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Микитин І.М. – к.т.н., доцент кафедри хімії.

- [1] В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов, Зола-уноса – техногенное сырье (ННЦ «Маска», Москва, 2009).
- [2] А.В. Степанов, Достижения энергетики и защита окружающей среды (Наукова думка, Киев, 2004).
- [3] Н.С. Тимошук, И.С. Бобык, Применение золы и шлака Бурштынской ГРЭС в железобетонных изделиях для дорожного строительства (Мир, Москва, 1991).
- [4] Е.И. Путилин, В.С. Цветков, Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от твердого топлива на ТЭС (СоюзДорНИИ, Москва, 2003).
- [5] З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова, Н.В. Стржалковская, Цемент и его применение 2, 40 (2012).
- [6] E.E. Berry, V.M. Molhotra, ACIJ 2(3), 59 (1982).
- [7] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker et al, Earth-Science Reviews 141, 105 (2015).
- [8] А.Г. Мальчик, С.В. Литовкин, Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований 9, 23(2005).
- [9] T.S. Rushad, A. Kumar, S.K. Dugga et al., International Journal of Civil and Structural Engineering 1(4) 2011.
- [10] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, Handbook of Inorganic Substances. (Boston: De Gruyter, Berlin, 2014).
- [11] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.Р. Якубовський, В.О. Коцюбинський, Фізика і хімія твердого тіла 11(2), 409 (2010).
- [12] T. Tatarchuk, M. Bououdina, Judith J. Vijaya, J. Kennedy. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics, Springer, 195, 305 (2017), https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_22.
- [13] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев, Свойства неорганических соединений. Справочник. (Химия, Ленинград, 1983).
- [14] W. Höland, G.H. Beall, Glass-Ceramic Technology. Second edition (American Ceramic Society, 2012).
- [15] A.P. Legrand, The Surface Properties of Silicas (Wiley, New York, 1998).
- [16] H.F. Chen, G.D. Wei, X. Han et al., Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22, 252 (2011).
- [17] I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, V.M. Gun'ko, Nanoscale Research Letters 11(508), 1(2016).
- [18] Л.Я. Кизильштейн, Химия и жизнь 2, 24(2006).
- [19] R.A. Zielinski, Radioactive Elements in Coal and Fly Ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance (U.S. Geological Survey, 1997).
- [20] V.E. Guiseppe, S.R. Elliott, A. Hime, K. Rielage, S. Westerdale, AIP Conference Proceedings 1338, 95 (2011).
- [21] J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 606 (3), 449 (2009)
- [22] E. De la Cruz, R. Gonzalez et al., Rev. Int. Cont. Ambient 27(3), 2011.
- [23] Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97) (Київ, 1997).

І.Ф. Миронюк, Т.Р. Татарчук, Г.В. Васильєва, І.П. Яремій, І.М. Микитин

I.F. Mironyuk¹, T.R. Tatarchuk², H.V. Vasylyeva³, I.P. Yaremiy⁴, I.M. Mykytyn¹

Morphology, Phase Composition and Radiological Properties of Fly Ash Obtained from the Burshtyn Thermal Power Plant

¹*Department of Chemistry, Faculty of Natural Science, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*Educational and Scientific Center of Material Science and Nanotechnology, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

³*Department of Physics of Nucleus and Elementary Particles, Department of Theoretical Physics, Uzhgorod National University, Uzhgorod, 88000, Ukraine*

⁴*Department of Materials Science and New Technologies, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The physic-chemical properties of ash extracted from smoke during the combustion of coal at the Burshtyn thermal power plant were investigated. The particles formed in the flame are crystallized glass beads with a size of 0.8–600 μm . It was found that the ash particles are heterogeneous in their chemical composition. The mass content of the ferric oxides can vary from 2.1 % to 96.4 %, however, despite this, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio in the glass balls remains constant at a value of 0.47 ± 0.02 . Phase analysis confirmed the presence of α -quartz particles (~ 62 wt%), mullite (~ 32 wt%) and α -FeOOH, α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ mixtures (totaling 6 wt%). Radiological studies have revealed higher β - and γ -activity of fly ash, selected from the dump, compared with the fly ash from the electro-filter. This is due to the accumulation of ²¹⁴Pb and ²¹⁴Bi radionuclides particles formed on the surface of the particles due to decay of ²²²Rn.

Key words: fly ash, glass microspheres, mullite, quartz, radiology.