

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, *М.И. УХАНЁВА*, аспирант,
А.В. СОКОЛОВА, студент, ХНАДУ

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО И РАДИОНУКЛИДНОГО СОСТАВОВ ОТВАЛЬНОЙ ГОРЕЛОЙ УГОЛЬНОЙ ПОРОДЫ

Досліджено мінералогічний та радіонуклідний склад гранулометричних фракцій відвальної вугільної породи. Визначено морфологічні особливості поверхні часток різних фракцій породи. Показано наявність гідравлічної та адсорбційної активності відвальної породи і можливість використання досліджених відходів в якості активного мінерального компонента будівельних матеріалів.

The mineralogical and radionuclide composition of heap coal gangue granulometrical fractions have been researched. The surface morphologic characteristic properties of particles of gangue different fractions have been studied. The hydraulicity and adsorption activity of heap gangue and possibility of utilization of researched wasters as active mineral component of building materials have been shown.

Постановка проблемы.

Угольные шахты постоянно выделяют на поверхность большое количество пустых пород, образуемых при добыче угля и его обогащении. Под складирование угольных пород отчуждаются большие площади, в период горения они выделяют газы, отравляющие атмосферу. Разработка отвальных угольных терриконов и утилизация пород являются важной экологической задачей. Одной из разновидностей отходов угледобывающей отрасли являются горелые угольные породы – продукты самообжига пустых пород. Они являются наиболее распространенным и дешевым сырьем. Перспективным направлением промышленного использования пород угольных терриконов является производство вяжущих материалов. Актуальность этой проблемы определяется недостатком кондиционного сырья для производства неорганических вяжущих материалов в Украине. Близость минералогического состава отвальных угольных пород неорганическим строительным материалам позволяет рассматривать терриконы как техногенные залежи полезных ископаемых. Однако существует ряд препятствий для использования горелых пород в различных отраслях промышленности.

Главным недостатком является неравномерный обжиг породы в терриконне и, следовательно, варьирование химического и минералогического состава породы по террикону.

Установлено [1, 2], что химический состав горелых пород укладывается в интервалы, %: $49 \div 62$ SiO_2 ; $20 \div 40$ Al_2O_3 ; $2 \div 13$ Fe_2O_3 ; $1,5 \div 3,5$ CaO ; $0,3 \div 1$ MgO ; $0,4 \div 1,2$ MnO ; $0,3 \div 1,5$ SO_3 ; $0,3 \div 1,5$ – другие соединения.

Более всего варьируется содержание оксида железа (III). Горелые породы также могут содержать нежелательные примеси несгоревшего угля и глинистых соединений.

Отвальные породы также можно рассматривать как компоненты техногенно измененного радиационного фона. Поэтому их использование в составе бетонов может привести к повышению дозы облучения людей. Следовательно, в каждом отдельном случае вопрос об использовании отвальных горелых пород должен решаться после предварительного изучения представительской пробы и ее разделения на отдельные гранулометрические фракции.

Целью работы являлось изучение радиационно-химических свойств образцов гранулометрических фракций отвальной горелой породы с целью выявления возможности их использования в производстве стройматериалов.

Экспериментальные методы исследования.

В работе изучены отвальные горелые породы шахты "Ольховатская" Донецкой области. Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [3]. Рассеивание на отдельные гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит. Средний гранулометрический состав горелой породы следующий: > 20 мм – 26 %; $10 - 20$ мм – 14 %; $5 - 10$ мм – 16,7 %; $2,5 - 5$ мм – 17,3 %; $1,25 - 2,5$ мм – 8 %; $0,63 - 1,25$ мм – 4,7 %; $< 0,63$ мм – 13,3 %. Большой вклад крупной фракции свидетельствует о том, что исходные пустые породы были прочные и твердые, поэтому материал не подвергся естественному измельчению в результате обжига [1].

Рентгенофазовый анализ образцов фракций выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором [4]. Использовано примерно по $0,5 \text{ см}^3$ каждого образца. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5 < 2\theta < 120^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 15 с в каждой точке. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [5], после чего был выполнен расчет рентгено-

грамм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [6]. Для полной расшифровки рентгенограмм использовались источники [7 – 10].

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 сосуд Маринелли объёмом 1 л. Время измерения активности естественных радионуклидов в среднем составляло 2,5 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии "Маринелли" ($P = 0,95$) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Измерения кислотности поверхностных слоев воды, прилегающих к твердым частицам, проводилось по методике, разработанной в УГНИИ «УкрВОДГЕО» (г. Харьков).

Измерительным прибором служил рН-метр – милливольтметр, включающий твердофазный селективный электрод и модифицированный электрод сравнения в полипропиленовых корпусах. Продолжительность единичного измерения составляла 1 – 2 с. Полученные результаты свидетельствуют, что все фракции горелой породы являются кислыми.

Значения рН для фракций: < 0,63 мм и 2,5 – 5 мм – 5,54; > 20 мм – 5,91.

Гидравлическая активность угольной породы определена по количеству поглощенной извести СаО. Данный метод целесообразно применять по отношению к кислым породам и шлакам. В насыщенном растворе извести плотностью 0,995 г/см³ выдерживали навеску измельченного отвального угольного шлака массой 10 г. Содержание активного СаО в растворе через 1 и 3 суток определяли титриметрическим методом по ГОСТ 22688-77.

Адсорбционная активность измельченных отвальных угольных шлаков изучена спектрофотометрическим методом на приборе SPEKOL 11 при поглощении метиленового синего (МС) из раствора исходной концентрации 0,01 г/л при $\lambda = 620$ нм. Минимальное время контакта навески адсорбента 0,5 г с раствором МС 15 мин. Образец горелой породы предварительно измельчали до прохождения через сито 0,125 мм.

Морфологические особенности поверхности частиц образцов изучены по методу электронно-зондового микроанализа (ЕРМА) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA при увеличении поверхности образцов в 1000 – 10000 раз.

Результаты рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовым анализом трех гранулометрических фракций горелой породы обнаружены следующие основные минералы: кварц SiO_2 , брусит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гематит Fe_2O_3 , альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) и иллит $\text{KA}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ ($0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$).

Результаты уточнения дифрактограмм по методу Ритвельда показаны на рис. 1 на примере фракции частиц 2,5 – 5 мм.

Данные по содержанию минералов в образцах приведены в табл. 1. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, которые следует считать нижним пределом ошибки определения.

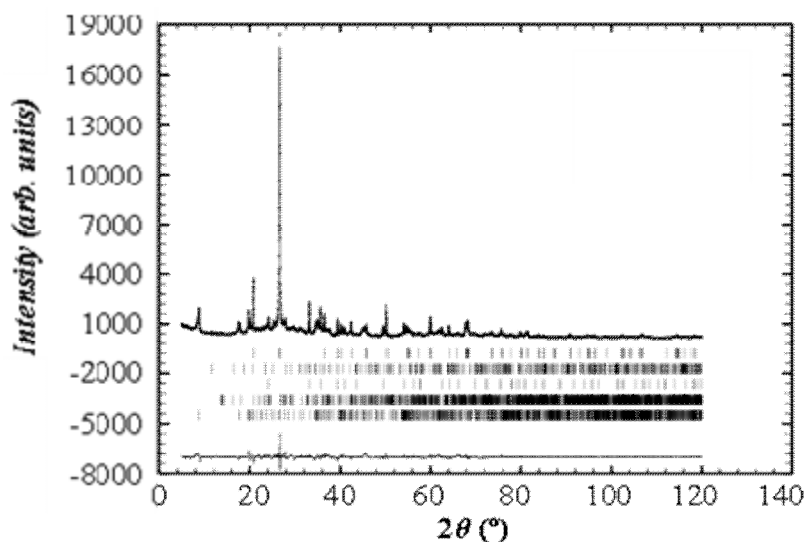


Рис. 1. Результаты уточнения дифрактограммы отвальной горелой породы фракции 2,5 – 5 мм по методу Ритвельда

Таблица 1

Результаты фазового анализа образцов фракций отвальной горелой угольной породы

Фаза	Фракция отвальной горелой угольной породы					
	< 0,63 мм		2,5 – 5 мм		> 20 мм	
	Массовая доля фазы, %	Размер частиц, нм	Массовая доля фазы, %	Размер частиц, нм	Массовая доля фазы, %	Размер частиц, нм
SiO_2	33,7 (3)	97	39,5 (3)	86	46,5 (3)	100
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,3 (2)	> 500	0,55 (6)	> 500	4,36 (14)	> 500
Fe_2O_3	7,79 (10)	66	6,50 (10)	105	2,96 (9)	114
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	8,8 (2)	58	2,3 (5)	20	–	–
$\text{KA}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$	39,4 (4)	25	51,1 (6)	25	46,1 (4)	25
Ma	0,47		0,53		0,44	
Mc	2,12		1,88		2,28	

М _{г.ж.}	0,63	0,65	0,49
-------------------	------	------	------

Данные табл. 1 показывают, что основными минеральными компонентами исследованных образцов являются кварц и гидроксоалюмосиликат калия, содержание которых больше в крупных фракциях, чем в мелкой. Незначительные количества гидрофосфата кальция и алюмосиликата натрия содержатся преимущественно в мелких фракциях, причем последняя фаза отсутствует в крупной фракции.

Положительной чертой при оценке горелых пород с позиций их использования в качестве заполнителей бетонов и растворов является отсутствие несгоревшего угля и колчеданов (пирита и маркизита). Данные примеси обладают высоким водопоглощением, большим капиллярным всасыванием, гидрофильным характером поверхности и способностью вступать в реакции с кислородом и водой, что приводит к изменениям в объеме отвердевшего изделия [1]. По наличию определенных фаз можно приблизительно определить температуру обжига горелой породы. Отсутствие метакаолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и силлиманита $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ может свидетельствовать о том, что температура обжига больше 600 °С. При таких температурах практически невозможно существование аморфных оксидов.

Отсутствие же углистых примесей (табл. 2) позволяет предположить, что температура обжига достигала 900 – 1000 °С [1]. Более точные сведения о степени самообжига необходимо получить по данным водопоглощения образцов. Нормальным самообжигом следует считать такой, при котором водопоглощение горелой породы изменяется в пределах 5 – 10 %, и повышенным – при водопоглощении черепка менее 5 %. В рассматриваемом случае водопоглощение согласно ГОСТ 12730.3-78 составляло 3,24 %.

При сравнении оксидного состава горелых пород с данными для угольных пород Донецкого угольного бассейна [1] можно отметить, что содержание SiO_2 меньше нижнего значения интервала (53,1 – 73,5 %) для фракции < 0,63 мм. Содержание Al_2O_3 находится на достаточно высоком уровне, интервал по литературным данным 14,22 – 27,91 %. Содержание CaO должно составлять 0,27 – 3,21 %, но в исследованных фракциях известь отсутствует. Разброс литературных значений для Fe_2O_3 составляет 5,55 – 12,18 %, поэтому фракции < 0,63 мм и 2,5 – 5 мм попадают в данный интервал. Содержание железа в окисных невосстановленных формах более желательно, так как при использовании породы в производстве строительных материалов возможно

образование гидроферритов кальция, увеличивающих прочность строительных материалов.

Результаты электронно-зондового микроанализа.

Химический состав отвальных горелых пород также был определен методом электронно-зондового микроанализа с системой рентгеновского микроанализа INCA. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгеновского микроанализа фракций отвальных горелых пород
(массовая доля, %)

Элемент	Фракция с диаметром частиц, мм		
	< 0,63	2,5 – 5	> 20
O	54,35	49,66	47,46
Na	0,23	0,55	0,68
Mg	0,44	0,35	0,56
Al	7,45	11,64	9,59
Si	26,98	20,52	18,37
S	0,47	1,72	1,23
K	0,91	3,55	1,96
Ca	0,22	0,49	3,06
Ti	0,54	0,92	0,73
Mn	–	–	0,17
Fe	8,4	10,62	16,2

Можно предположить, что при самообжиге породы все элементы переходят в оксиды. Существует определенное расхождение между направленностью изменения содержания SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 по фракциям горелой породы согласно результатам рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. Оно обусловлено тем, что с помощью рентгенофазового анализа были определены только кристаллические фазы, по содержанию которых был проведен расчет содержания оксидов. Результаты рентгеновского микроанализа более полные. Согласно им можно отметить присутствие других элементов, предположительно в оксидной форме.

Характеристика горелых пород по химическому составу не является исчерпывающей для объяснения свойств пород и оценки их качества. Твердение горелой породы определяется степенью дисперсности и физико-химической природой породы, прошедшей обжиг. Важными показателями являются химическая и гидравлическая активность горелых пород, которые можно охарактеризовать по показателям: модулю активности M_a , силикат-

ному модулю M_c , модулю основности M_o и глинисто-железистому модулю $M_{г.ж.}$ [1]. Использование $M_{г.ж.}$ целесообразно, так как горелая порода относится к железистой.

Не представляется возможным рассчитать модуль основности M_o , так как в состав горелой породы не входят оксиды CaO и MgO .

Три остальных модуля рассчитываются по формулам:

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

$$M_c = (SiO_2) : (Al_2O_3),$$

$$M_{г.ж.} = (Al_2O_3 + Fe_2O_3) : (SiO_2).$$

Результаты расчетов модулей по суммарному содержанию оксидов в кристаллических соединениях фракций приведены в табл. 1. Расчеты выполнены без разделения оксидов на активные и неактивные формы. Весь оксид алюминия рассматривался как активный, хотя он обнаружен только в составе минералов. Поэтому результаты расчетов можно рассматривать как относительные. Согласно модульной классификации химическая активность пород тем больше, чем выше значение M_a и ниже M_c . Величина силикатного модуля укладывается в предел до 2,4 для кислых скрытоактивных шлаков [1].

Классификация образцов по активности (значение $M_{г.ж.}$) как железистых горелых пород показывает, что все три фракции горелой породы относятся к высокоактивным ($M_{г.ж.} > 0,49$). Предположительно наиболее активной является фракция 2,5 – 5 мм. Для высокоактивных фракций вещественный состав породы должен определяться присутствием аргиллитов и парцелланитов [1], что подтверждается минералогическим составом породы (табл. 1). Определение в минералогическом составе породы кварца, алюмосиликатов натрия (альбит) и калия (иллит) – разновидностей полевых шпатов, подтверждает, что глинистая порода является аргиллитом.

Расчет модулей по содержанию элементов показывает, что их значения изменяются по фракциям горелой породы. Максимальное значение M_a для фракции 2,5 – 5 мм, максимальное значение $M_{г.ж.}$ для фракции > 20 мм.

Оценка гидравлической активности горелой породы.

Для более точного определения гидравлической активности угольной породы использован метод оценки количества поглощенной извести CaO . Гидравлическая активность горелых пород обусловлена содержанием в них активных форм SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , вступающих в реакцию с известью. По

данным работы [1] в горелых породах содержится достаточно большое количество активного кремнезема до 6,75 %. Значения содержания активных окислов в породах находятся в соответствии с фиксацией извести из водного раствора. Измельченную навеску средней пробы угольной породы (10 г) выдерживали в растворе СаО с исходной концентрацией 5,625 %.

Концентрация СаО контролировалась во времени в процессе взаимодействия с породой. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Активность терриконной породы по поглощению СаО

Время контакта шлака с раствором СаО, сут.	Содержание СаО в растворе, %	Величина поглощения СаО, %	Величина поглощения СаО, мг/г
1	3,5	2,125	211,4
3	2,375	3,25	323,4

Сравнение полученных данных с имеющимися в литературе показывает, что величина поглощения СаО велика и превышает таковые значения для глиежей – 30 мг/г за 30 суток и горелых пород терриконов – 50 мг/г [1]. Пределы колебаний поглощения извести горелыми породами достаточно широкие, так как они являются смешанными породами и содержат глинистые, железистые и кремнеземистые гидравлические добавки в различных концентрациях. По данным работы [1] кремнеземистые, железистые горелые породы Кузбасса способны поглощать за 30 суток $40 \div 130$ мг/г извести. В этом отношении они ближе к золам и шлакам, способность которых к поглощению извести равна $41 \div 113$ мг/г [11]. Обжиг углесодержащих шахтных пород в терриконах при температурах 600 – 1000 °С приводит к переводу оксидов кремния, алюминия и железа в активные (растворимые) модификации, способные к взаимодействию с известью. Обожженные глины и глинисто-песчанистые сланцы характеризуются активностью по величине поглощения извести в пределах от 40 до 150 мг/г [1]. Полученные в настоящей работе величины поглощения извести получены за менее длительный срок – 3 суток, что необходимо учитывать при сравнении с литературными данными. Поглотительная способность угольных пород шахты "Ольховатская" сравнима с количественными показателями для кислых гидравлических добавок: опаловидных пород (трепелов, диатомитов, опок) – $250 \div 400$ мг/г [12]. Столь высокая поглотительная способность свидетельствует о значительной гидравлической активности и возможности использования горелых пород в качест-

ве активных добавок к цементному клинкеру. Согласно [13] в качестве гидравлических добавок используют глинистые минералы, обожженные при подземных пожарах в угольных слоях и при самовозгорании отвалов пустых шахтных пород. Данные добавки должны поглощать не менее 50 мг/г извести за 30 суток. При меньшем значении гидравлической активности добавки относятся к инертным.

Оценка адсорбционной активности горелой породы.

Высокая гидравлическая активность горелой породы подтверждена в опытах по определению адсорбционной активности. Сорбционная емкость пород зависит от многих факторов: температуры обжига, содержания углистых примесей, адсорбционной активности глинисто-сланцевых пород и др. На практике прослеживается прямая корреляция между содержанием угля в породе и адсорбционной активностью. В рассматриваемом случае углистые частицы полностью отсутствуют. Ранее было сделано предположение о высокой температуре самообжига в терриконе, что косвенно подтверждено окраской породы, отсутствием метакаолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и силлиманита $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, низким водопоглощением. Поэтому адсорбционная активность породы будет определяться суммой других факторов за исключением присутствия несгоревшего угля.

Статическую обменную ёмкость (СОЕ) породы при поглощении МС определяли по формуле

$$COE = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг/г,}$$

где C_1 – начальная концентрация МС, 0,01 г/л; C_2 – концентрация МС после адсорбции, г/л; V – объём раствора МС при адсорбции, 50 мл; m – масса навески отвальной угольной породы, 0,5 г.

Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Адсорбция МС горелой угольной породой

Время контакта с раствором МС	Оптическая плотность, D	C_2 , г/л	СОЕ, мг/г
15 мин.	0,490	0,0041	0,59
1 ч.	0,275	0,00235	0,765
24 ч.	0,016	0,00025	0,975

3 сут.	0,004	0,0002	0,98
--------	-------	--------	------

Изменение оптической плотности раствора МС по сравнению с исходным значением $D = 1,1$ ($C_{МС} = 0,01$ г/л) лежит в интервале $0,61 \div 1,096$.

За 3 суток оптическая плотность уменьшается на 99,6 %. По величине разности оптических плотностей исследованную породу можно отнести к группе адсорбентов, характеризующихся очень высокой адсорбционной активностью и величиной емкости поглощения $5 \div 30$ мг-экв [1]. Соответственно потери при прокаливании для рассматриваемой классификационной группы составляют $2 \div 14$ % на сухое вещество. Ввиду большого разнообразия минералогического состава горелых пород величина сорбционной активности может характеризовать степень самообжига пород только в пределах определенной литологической группы [1]. Полученные в эксперименте значения СОЕ (табл. 4) не являются предельными, малая величина СОЕ обусловлена низкой начальной концентрацией МС. О высокой сорбционной емкости угольной породы свидетельствует величина эффективности сорбционной очистки раствора индикатора: в течение 15 мин. она достигает 59 %, за сутки выходит на максимально высокое значение 97,5 %. Высокую сорбционную способность горелой угольной породы на фоне отсутствия углистых примесей и эффективного самообжига можно объяснить присутствием глинистых частиц в высокодисперсном состоянии. Угольная порода предварительно была тщательно измельчена, а согласно данным работы [1] растирание используют для возвращения цемянкам их активности.

Результаты гамма-спектрометрического исследования.

Гамма-спектрометрическое исследование позволило определить удельные активности естественных радионуклидов и среднюю эффективную удельную активность $C_{эф.}$, согласно величине которой возможно ранжирование фракций горелой породы по классам радиационной опасности.

Результаты гамма-спектрометрического анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций отвальной горелой породы

Гранулометрическая фракция	$C_{эф.}$, Бк/кг	$C_{сум.}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (вклад, %)		
			^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Представительская проба	$251 \pm 31,7$	1190	1050 (88,1)	73,7 (6,2)	67,7 (5,7)
> 20 мм	$240 \pm 30,1$	1100	968 (87,7)	67,4 (6,1)	68,9 (6,2)
10 – 20 мм	$257 \pm 31,7$	1160	1010 (87,2)	77,2 (6,6)	71,8 (6,2)
5 – 10 мм	$258 \pm 33,0$	1250	1110 (88,7)	69,4 (5,5)	71,7 (5,7)

2,5 – 5 мм	270 ± 33,0	1280	1130 (88,2)	77,5 (6,0)	73,7 (5,7)
1,25 – 2,5 мм	278 ± 34,3	1270	1110 (87,3)	84,1 (6,6)	76,4 (6,0)
0,63 – 1,25 мм	270 ± 33,2	1230	1070 (87,2)	84,4 (6,9)	72,3 (5,9)
< 0,63 мм	305 ± 31,7	1110	912 (82,0)	111 (10,0)	89,3 (8,0)

Согласно величине $C_{эф.}$ все фракции горелой породы относятся к I классу радиационной опасности и могут использоваться в строительстве без ограничений [14]. Изменение $C_{эф.}$ ЕР в зависимости от размера частиц иллюстрируется рис. 2.

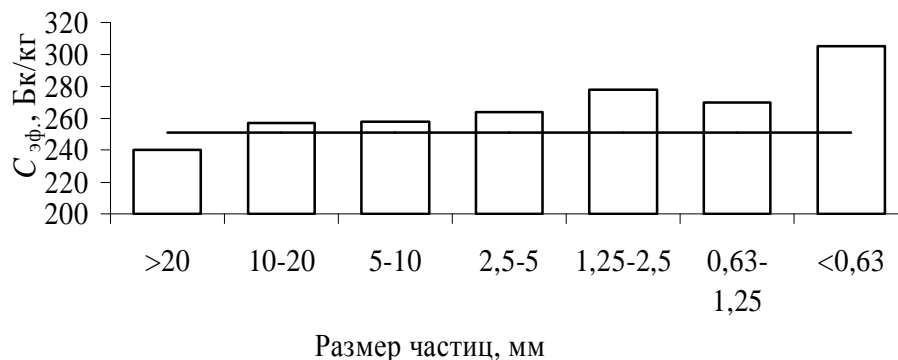


Рис. 2. Изменение $C_{эф.}$ по размерам частиц горелой породы: сплошная линия соответствует $C_{эф.}$ представительской пробы

Нормирование учитывает один из опасных факторов – гамма-излучение материалов. Второй фактор радиационной опасности – выделение изотопов радона строительными материалами в настоящее время НРБ Украины не учитывается. Поэтому сохраняется определенная опасность при использовании материалов с повышенной удельной активностью изотопов ^{226}Ra , при естественном распаде которых образуются изотопы ^{222}Rn . Диффундируя по порам и трещинам строительного материала, изотопы радона попадают в объем помещения. Существует прямая корреляция между удельной активностью радия и объемной концентрацией радона в воздухе помещения, повышение которой является причиной увеличения легочной дозы облучения человека.

Из рассмотренных фракций горелой породы наиболее опасными с позиций радоновыделения являются мелкие фракции < 2,5 мм и особенно < 0,63 мм. Повышение удельной активности ^{226}Ra приводит к возрастанию $C_{эф.}$ фракции < 0,63 мм на 17,7 % по сравнению с представительской пробой и на 21,3 % – по сравнению с фракцией горелой породы > 20 мм, обладающей наименьшим значением $C_{эф.}$. Таким образом, с позиций радиационной

безопасности для использования в производстве строительных материалов можно рекомендовать наиболее крупную фракцию > 20 мм.

Микрофотографии образцов фракций (рис. 3), полученные с помощью электронного растрового микроскопа, дают представление о степени разрыхления поверхности и размерах частиц, входящих в состав спеченного агломерата. Фракция 2,5 – 5 мм характеризуется практически отсутствием разрыхления. На хорошо спеченной поверхности отмечено незначительное количество мелких частиц. Степень разрыхления поверхности наибольшая для мелких и крупных фракций. Для фракции $< 0,63$ мм отмечается присутствие частиц спеченного агломерата максимального размера до $30 \div 50$ мкм. Некоторые частицы распущенные или имеют игольчатую форму. Они хаотически расположены друг по отношению к другу. Подобные факторы могут повышать адсорбционную способность поверхности агломератов. Можно предположить, что повышенные значения $C_{эф}$ данной фракции связаны с более эффективной адсорбцией радионуклидов, а именно ^{226}Ra и ^{232}Th , чей вклад в суммарную активность возрастает для рассматриваемой фракции.

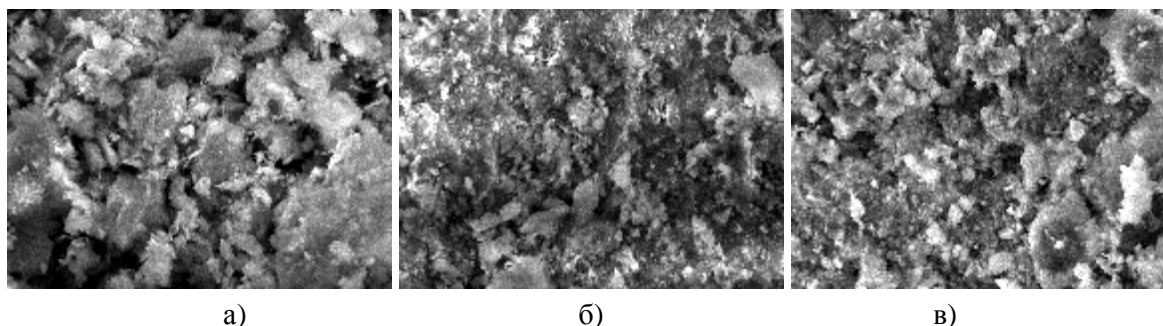


Рис. 3. Микрофотографии поверхности частиц фракций горелой породы (увеличение 2000 раз):

а – $< 0,63$ мм; б – 2,5 – 5 мм; в – > 20 мм

Размер частиц агломератов фракции > 20 мм несколько меньше и максимально составляет $20 \div 30$ мкм. Визуально меньше по численности частиц, которые составляют агломераты. Частицы имеют четко очерченные края. По сравнению с фракцией $< 0,63$ мм меньше частиц с распущенными краями. Если связывать величину удельной эффективной радиоактивности с сорбционной способностью поверхности, то необходимо отметить, что фракции 2,5 – 5 мм и > 20 мм имеют примерно одинаковую способность к адсорбции радионуклидов. Основными факторами, повышающими сорбционную ем-

кость поверхности агломерата, являются форма частиц и их количество. Размер частиц является второстепенным фактором.

Выводы.

Таким образом, высокие значения адсорбционной активности обожженной породы позволяют рассматривать ее как активный минеральный адсорбент и рекомендовать к применению в качестве микронаполнителей для асфальтовых вяжущих.

Наличие же высокоактивных модификаций кремнезема, глинозема и железистых окислов в горелой породе подтверждает возможность использования ее в качестве активной минеральной добавки или пуццоланово-глинитного компонента строительных материалов.

Активные (или гидравлические) добавки обладают способностью в высокодисперсном состоянии химически связывать оксид кальция и образовывать цементирующие новообразования.

Практическое отсутствие углистых частиц разрешает добавление в клинкер горелых пород во время помола.

Поэтому перспективой дальнейших исследований в данном направлении является изготовление опытных образцов стройматериалов с использованием отвалной горелой породы и изучение их физико-механических свойств.

Список литературы: 1. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород / Г.И. Книгина. – М.: Стройиздат, 1966. – 297 с. 2. Резниченко П.Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / П.Т. Резниченко, А.П. Чехов. – Днепропетровск: Проминь, 1979. – 73 с. 3. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР / под общ. ред. Сергеева Н.П. – К.: Будівельник, 1987. – 21 с. 4. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ: в 2 т. / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Коши. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – Т. 1. – 564 с. 5. JCPDS PDF-1 File // International Committee for Diffraction Data. PA, USA. – 1994. 6. Rodriguez-Carvajal J. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography. – Newsletter. – 1998. – № 20. – 26 p. 7. Moore P.B. The crystal structure of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates / P.B. Moore, T. Araki // American Mineralogist. – 1976. – Vol. 61. – P. 74 – 87. 8. Curry N.A. Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: A neutron-diffraction investigation / N.A. Curry, D.W. Jones // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1971. – P. 3725 – 3729. 9. Downs R.T. The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering / R.T. Downs, R.M. Hazen, L.W. Finger // American Mineralogist. – 1994. – Vol. 79. – P. 1042 – 1052. 10. Антипин М.Ю. Распределение электронной плотности в гематите, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по прецизионным рентгенодифракционным данным / [М.Ю. Антипин, В.Г. Цирельсон, М.П. Флюгге и др.] // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 281. – С. 854 – 857. 11. Горбачев Д.Е. О взаимодействии пылевидных зол ТЭЦ с известью и гипсом / Д.Е. Горбачев // Исследования. Бетоны и растворы: сб. науч. тр. НИИЖБ. – М.:

Госстройиздат, 1957. – 119 с. **12.** Бутт Ю.М. Шлаковые цементы без добавок – возбудителей твердения / Ю.М. Бутт, Е.Л. Горбаковская, Л.Д. Вайсфельд // сб. трудов РосНИИМС. – М.: Промстройиздат, 1953. – № 3 – 189 с. **13.** Справочник по производству цемента / под ред. И.И. Холлина. – М.: Госстройиздат, 1963. – 851 с. **14.** Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). – К.: МОЗ, 1997. – 121 с.

Поступила в редколлегию 18.11.09

УДК: 678.664: 557.152

Я.В. ЗАЧИНЯЕВ, докт. хим. наук, Российская Военно-медицинская академия, г. Санкт-Петербург, Россия,
А.А. АНИЩЕНКО, канд. хим. наук, ДНУ, г. Днепропетровск, Украина,
И.И. МИРОШНИЧЕНКО, аспирантка,
А.В. ЗАЧИНЯЕВА, докт. биол. наук, Российская Военно-медицинская академия, г. Санкт-Петербург, Россия

МИКРОБНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА

Біодеградація поліуретанів у ґрунті проходить під дією мікроорганізмів, які здібні в процесі життєдіяльності розкладатись, або засвоювати в своїй біомасі фрагменти полімерних ланцюгів. Ефективність такого процесу залежить як від властивостей самого полімеру, так і від видового складу мікробіоти та її життєвої здібності, а також від властивостей самого ґрунту. Вивчення процесу розкладання двох зразків поліуретану в ґрунтах показали, що повної біодеградації полімеру не виникає, незалежно від хімічного складу ґрунтів. Поліуретан трьохмірної будови підданий поверхневій біодекструкції, яка не приводить до змін хімічної структури полімеру. Біодекструкція зразка полімеру поліуретану лінійної будови проходить в поверхневому шарі, як і в об'ємі і супроводжується розкладанням гідролітично не стійких зв'язків в полімері.

Biodegradation of polyurethanes in a soil occurs over the influence of microorganisms, that can decompose or digest during life activity in its biomass fragments of polymer chains. The efficient of that process dependence on properties of that polymer and of species microbiota composition and its life ability and also of properties itself soil. The researching of process decomposition of two polyurethane samples in a soil showed, that complete biodegradation of polymers doesn't occur, independently of chemical composition of a soil. Polyurethane with solid composition is subject to surface biodestruction, that doesn't lead to changing of chemical structure of polymer. Biodestruction of polyurethane samples with linear structure events in surface layer and in volume and accompanied by disintegration of hydrolytic unstable polymer bonds.

Екологические проблемы, связанные с захоронением промышленных отходов, требуют особого внимания к пластмассам. Кроме того, из-за нехватки сырья, такого как неочищенная нефть, используемая при изготовлении пластмасс, особого внимания требует вопрос переработки отходов этих ма-