

**ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИИ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ
ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В
ШЛАКАХ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ**

Обобщены результаты определения эффективной удельной активности радионуклидов Ra-226, Th-232 и K-40 исходных шихтовых материалах и продуктов плавки ферросилиция марки ФС65; приведена радиационно-гигиеническая оценка шламов ферросилиция по нормам радиационной безопасности (НРБ-96, Россия; НРБУ-97, Украина), как вероятного техногенно-усиленного источника излучения естественного происхождения; изложен метод определения кратности шлака и управления некоторыми технологическими параметрами плавки ферросилиция по данным эффективной активности радионуклидов.

Ключевые слова: естественный радионуклид, Ra-226, Th-232, K- 40; эффективная удельная радиоактивность, шихтовые компоненты, ферросилиций, отвальный шлак, радиационно-гигиенический регламент, нормы радиационной безопасности, НРБУ-97 (Украина), НРБ-96 (Россия).

Було узагальнено результати визначення ефективної питомої активності радіонуклідів Ra-226, Th-232 та K-40 первинних шихтових матеріалів та продуктів плавки феросиліцію марки ФС65; було наведено радіаційно-гігієнічну оцінку шламів феросиліцію за нормами радіаційної безпеки (НРБ-96, Росія; НРБУ-97, Україна), як можливого техногенно-посиленого джерела випромінювання природного походження; було викладено метод визначення кратності шлаку та керування певними технологічними параметрами плавки феросиліцію за даними ефективної активності радіонуклідів.

The effective specific activity of Ra-226, Th-232 and K-40 radionuclides in charging materials and casting products of FS65 ferrosilicon was defined, the results were summarized; radiation and health safety estimation of ferrosilicon slimes (as a potential natural source of radiation subject to anthropogenic amplification) was presented in accordance with radiation safety standards (Radiation Safety Standards-96 in Russia and Radiation Safety Standards of Ukraine-97); the method of defining slag multiplicity as well as managing certain technological parameters of ferrosilicon casting using the data on radionuclides' effective activity were presented.

Опубликованные в последние годы работы радиологической направленности касаются вопросов радиологической обстановки на предприятиях черной металлургии [1], а также контроля и рекультивации радиоактивно загрязненного металлолома. Актуальность этой проблемы возрастает из-за накопления металлоотходов ядерной энергетики и в связи с предстоящим демонтажом ядерно-энергетических установок, вырабатывающих свой ресурс [2]. Наряду с этими весьма актуальными задачами является накопление экспериментальных данных о естественной

радиоактивности исходных шихтовых материалов и продуктов плавки ферросплавов [3], чугуна [4] и др. и оценки шлаков как возможных техногенно-усиленных источников излучения естественного происхождения.

Нормативными документами «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-96, Россия) и «Норми радіаційної безпеки України» (НРБУ-97, Украина), регламентированы терминология, области ее использования и допустимые значения величины эффективной удельной радиоактивности природных материалов, изделий из них и условия безопасного использования их в индустрии.

Критерием оценки радиационной безопасности использования различных видов природного минерального сырья, ископаемых углей является интегральная величина – *эффективная удельная активность* ($A_{эф}$), которая рассчитывается по формуле (в Беккерелях на кг):

$$A_{эф} = A_{Ra} + 1,31 A_{Th} + 0,085 A_{K}, \text{ Бк/кг},$$

где 1,31 и 0,085 – коэффициенты для тория и калия по отношению к радио.

Характеристика индивидуальных радионуклидов

К естественным радиоактивным элементам, все изотопы которых неустойчивы, относятся металлы от Po до U. Часть изотопов радиоактивна у элементов Ti, Pb, Bi и некоторых элементов средней части Периодической системы Д.И.Менделеева. Изотопы тяжелых элементов ${}_{92}^{238}U$, ${}_{92}^{235}U$ и ${}_{90}^{232}Th$ испытывают сложные превращения, образуя урановый, ториевый и актиноурановый радиоактивные ряды [5]. Естественные радиоактивные элементы средней части таблицы Периодической системы, например ${}_{19}^{40}K$ и др., радиоактивных семейств не образуют; распадаясь они сразу дают устойчивые атомы.

На рис.1 представлен радиоактивный ряд тория ${}_{90}^{232}Th$ с указанием периода полураспада каждого изотопа и энергии излучаемых частиц в Мэв. Крайним членом ториевого ряда является свинец ${}_{82}^{208}Pb$. В ториевом ряду выделяют три подсемейства ${}_{90}^{232}Th$, ${}_{88}^{228}Ra$, ${}_{89}^{228}Ac$ и ${}_{90}^{228}Th$ со своими продуктами распада. Их вклад в мощность дозы составляет 10⁻³%, 38,3% и 61,7% соответственно.

Из 25 природных радиоактивных элементов только два – торий (атомный номер $Z = 90$) и уран ($Z = 92$) имеют изотопы, периоды полураспада которых ($T_{1/2}$) сравнимы с возрастом Земли: ${}_{90}^{121}Th$ ($T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ лет), ${}_{92}^{235}U$ ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ лет) и ${}_{92}^{238}U$ ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет). Изотопы ${}_{90}^{232}Th$, ${}_{92}^{235}U$ и ${}_{92}^{238}U$, как отмечено выше дают начало естественным

радиоактивным рядам, в состав которых входят в качестве промежуточных членов вторичные радиоактивные элементы с атомными номерами Z от 84 до 89 и $Z = 91$. Природный уран состоит из смеси трех изотопов [6]:

Изотоп	${}_{92}^{234}U$	${}_{92}^{235}U$	${}_{92}^{238}U$
Относительное содержание, %	0,06	0,71	99,28
Период полураспада ($T_{1/2}$), лет	$27 \cdot 10^6$	$0,71 \cdot 10^9$	$4,51 \cdot 10^9$

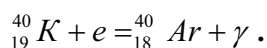
Радий является продуктом распада более долгоживущего урана. Отношение содержаний обоих элементов отвечает величине, вычисленной по закону радиоактивного равновесия с учетом изотопного состава, а равно: $3,4 \cdot 10^{-7}$. Радий представлен в природе 4 изотопами:

Родоначалник	${}_{92}^{238}U$	${}_{92}^{235}U$	${}_{92}^{232}U$	${}_{92}^{23}U$
Изотоп радия	${}_{88}^{226}Ra$	${}_{88}^{223}Ra$	${}_{88}^{228}Ra$	${}_{89}^{224}Ra$

При оценке эквивалентной радиоактивности горных пород, исходных рудных концентратов, органического твердого топлива и продуктов металлургического производства учитывают также радиоактивность изотопа калия ${}_{19}^{40}K$ ($T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ лет), содержание в природе которого составляет 0,01%.

Обсуждая вопросы естественной радиоактивности шихтовых материалов и продуктов плавки ферросилиция, можно полагать, что вряд ли встретится технолог-металлург, который не располагал хотя бы минимальными сведениями о природной радиоактивности радия, урана, тория.

Вместе с тем, все меньше специалистов-металлургов знакомы с природой радионуклида калия ${}_{19}^{40}K$, несмотря на то, что этот щелочный металл содержится в виде оксидов в рудных и флюсующих материалах, в золе ископаемых углей и продуктах их коксования – коксике. В связи с этим ниже приведены несколько общих сведений о природе радиоактивного изотопа калия ${}_{19}^{40}K$. Калий содержится в земной коре в количестве 2,41% по массе. Природный калий состоит из двух стабильных изотопов ${}_{19}^{39}K$ (93,259%), ${}_{19}^{41}K$ (6,729%) и одного радиоактивного изотопа ${}_{19}^{40}K$ (0,012%) с периодом полураспада $T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ лет. Радиоактивный распад ядер калия ${}_{19}^{40}K$ происходит одновременно двумя путями. По одному из них 88% ядра радиоактивного калия подвергается β -распаду с превращением в стабильный изотоп калия ${}_{19}K$, а 12% ядра радионуклида ${}_{19}^{40}K$ не излучает, а захватывает по одному электрону с ближайшей к ряду K - орбиты (так называемый « K -захват»)



Захваченный электрон соединяется в протоном, образуя новый нейтрон в ядре с излучением нейтрино.

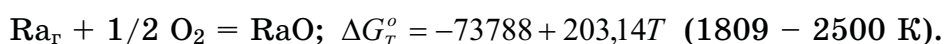
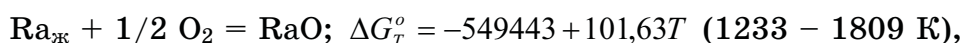
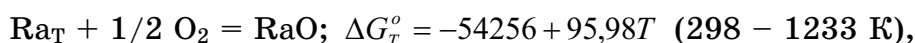
Распад радионуклида ${}_{19}^{40}K$ происходит с образованием кальция и изотопа ${}_{18}^{40}Ar$. Поэтому из-за высокого содержания этого изотопа (96,2% среди других изотопов аргона атомная масса аргона (39,948), больше атомной массы кальция (39,083), идущего в Периодической системе элементов вслед за аргоном.

Термодинамическая устойчивость оксидов радионуклидов

Радиоактивные элементы Ra, Th (как и уран) имеют химическое сродство к кислороду существенно выше, чем у кремния, что следует из приведенных ниже данных ΔH_{298}^o и ΔG_{298}^o образования соответствующих оксидов (в кДж) [8]:

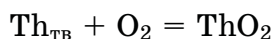
Оксиды	RaO	ThO	ThO ₂	SiO ₂	K ₂ O
ΔH_{298}^o	544	607	1227,0	876,5	361,7
ΔG_{298}^o	515	539,9	1169,2	822,6	322,4

Реакции взаимодействия радия в различном агрегатном состоянии с молекулярным кислородом характеризуется следующими зависимостями изменения энергии Гиббса от температуры (Дж/на S O₂):



Условия равновесия этих реакций (т.е. $\Delta G_T^o = 0$) соблюдается при высоких температурах: 5651 К; 5406 К и 3612 К соответственно, что подтверждает высокую термодинамическую прочность оксида RaO.

Торий ($t_{пл} = 1750^\circ\text{C}$, $t_{кип} = (3600...4100^\circ\text{C})$) образует один конденсированный оксид ThO₂ (3320°C) – наиболее тугоплавкий оксид из всех известных оксидов. Взаимодействия тория с молекулярным кислородом по реакции



характеризуется следующей зависимостью изменения энергии Гиббса от температуры (в кал/моль)

$$\Delta G_T^o = -293400 - 1,6T \lg T + 47,7 \quad (298 - 1800 \text{ K}).$$

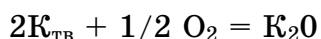
Оксид ThO₂ при всех температурах испаряется конгруэнтно. Зависимость давления пара ThO₂ от температуры описывается следующим выражением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = - 35500/T + 8,26.$$

Расчеты показывают, что давление пара ThO_2 в газовой фазе при температурах 2000-2600 К низкое, что подтверждается следующими данными:

T, К	2180	2374	2660
$-\lg P_{\text{общ}} (\text{атм})$	7,96	5,731	5,138

Оксид калия K_2O плавится при 740°C . Теплота образования K_2O $\Delta H_{298}^\circ = 725648 \text{ кДж/моль O}_2$. Зависимость $\Delta G_T^\circ(T)$



описываем выражением

$$\Delta G_T^\circ = -8600 - 4,6T \lg T + 44,6T \text{ (кал/1/2 O}_2\text{)}.$$

В системе К – О известны и другие кислородные соединения K_2O , K_2O_2 , KO_3 . Наиболее устойчивым является оксид K_2O . Испарение K_2O происходит при практически полной диссоциации его на элементы, а сложные кислородсодержащие молекулы не вносят заметного вклада в суммарное давление пара над K_2O .

Приведенные выше данные характеризуют оксиды Ra, Th и К в чистом виде. Оксиды RaO, K_2O , имеющие явно выраженный основной характер, активно взаимодействуют с кислотными оксидами шлаковых расплавов. вследствие чего понижается их активность, затрудняется восстановление и переход в газовую фазу. Оксид ThO_2 образует с SiO_2 соединение $\text{ThO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (торит $\text{Th}[\text{SiO}_4]$) с температурой перитектического превращения 1975°C .

Приведенные термодинамические характеристики оксидов Ra, Th и К позволяют предположить, что трудновосстановимые оксиды ThO_2 , RaO, K_2O , должны концентрироваться в шлаковой фазе. Обладающий высокой упругостью пара в чистом виде оксид K_2O может существенно испаряться с переходом в печную газовую фазу в основном в условиях восстановительной атмосферы со шлаков высокой основности. Поскольку шлак ферросилиция характеризуется как кислый, испарения K_2O и удаление его с колошниковым газом должно быть ограничено.

Радиоактивность минеральных видов сырья и ископаемых углей

Радиоактивность минеральных видов сырья, ископаемого топлива (углей) определяется содержанием в них в основном радиоактивных элементов – членов радиоактивного ряда ${}_{92}^{238}\text{U}$ ${}_{92}^{235}\text{U}$ и ${}_{90}^{232}\text{Th}$ и радиоактивного изотопа калия ${}_{19}^{40}\text{K}$ [9]. Среди изверженного горно-металлургического сырья (руды) наибольшей радиоактивностью обладают его кислые виды, содержащие $\text{U} = 3,5 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Th} = 1,8 \cdot 10^{-3}\%$,

наименьшей – ультраосновные ($U = 3,0 \cdot 10^{-7}\%$, $Th = 5 \cdot 10^{-7}\%$). В кристаллических горных породах (рудах) радиоактивные элементы часто входят в акцессорные минералы (циркон $Zr [SiO_4]$; монацит $(Ce, La, Nd, Th) [PO_4]$; сфен; бранерит $(U, Ca, Th, Y) (Ti, Fe)_2O_6$; апатит $Ca_5[(F, OH)|(PO_4)_3]$ и др.), а также присутствуют в форме оксидов, химически не связанных с определенными минералами [10]. Содержание радиоактивных элементов в оксидных горных породах (рудах) $U = 3,2 \cdot 10^{-4}\%$, $Th = 1,1 \cdot 10^{-3}\%$ определяется их происхождением.

Максимальная концентрация радионуклидов в ископаемых углях находится в органических осадках, что обусловлено присутствием углерода органического происхождения, фосфатов и др. веществ, являющихся важными осадителями урана.

Подавляющая часть U и Th земной коры находится в рассеянном состоянии. В изверженных породах содержание U и Th и K уменьшается с повышением основности [6, 9]. Наибольшее содержание этих элементов наблюдается в кислых и щелочных образованиях. Промышленные месторождения угля отличаются невысоким содержанием урана, хотя в горючих сланках их количество может достигать 0,005-0,01%. Содержание U и Th и K в кварцитах относительно невысокое (табл. 1).

Таблица 1
Содержание радиоактивных элементов U и Th и K в различных геологических объектах

Геологические объекты	$U, 10^{-4}, \%$	$Th, 10^{-4}, \%$	$K, \%$	Th/U
Руды урановых месторождений	300-3·10 ⁴	10-100	1-5	< 0,1
Интрузивные ультраосновные породы	0,03	0,08	0,10	2,7
Интрузивные кислые гранаты	4,5	18,0	4,0	4,0
Каменный уголь	3,4	4,8	-	1,4
Метаморфические породы, кварциты	1,0	4,0	-	3,2

Формула для расчета массового содержания радионуклида от его активности по данным (НРБУ-97) имеет вид [11]

$$m = \frac{A \cdot T_{1/2}}{0,693} \cdot \frac{A_0}{N_A},$$

где A – активность, Бк; m – масса, г; A_0 – атомная масса;

N_A – $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; $T_{1/2}$ – период полураспада, с.

Контроль радиоактивности материалов металлургического производства

На меткомбинатах Украины и России функционируют службы входного контроля радиоактивности поступающих сырьевых материалов, а

также образующихся продуктов плавки, с целью обеспечения безопасности условий труда обслуживающего персонала. По данным Н.П.Валуева и др. [1] на металлургических предприятиях России отмечалось появление отдельных проб кокса с активностью $^{226}_{88}Ra$ - 140 Бк/кг, $^{232}_{90}Th$ - 80 Бк/кг и $^{40}_{19}K$ - 1200 Бк/кг, огнеупорных глин соответственно 160, 200 и 1000 Бк/кг, шамота – 60, 200 и 1000 Бк/кг, рудной части шихты – 70, 60 и 1000 Бк/кг (в том числе железорудного агломерата – 210 Бк/кг $^{226}_{88}Ra$, 110 Бк/кг $^{232}_{90}Th$). Проявление радиоактивных изотопов техногенного происхождения (образцы материалов исследовались на активность $^{137}_{55}Cs$, $^{60}_{27}Co$, $^{232}_{38}Sr$) авторы [4] связывают присутствие этих радионуклидов только с аварийными ситуациями по радиоизотопным источникам приборов контроля и измерения; при этом по их данным активность $^{137}_{55}Cs$, и $^{137}_{55}Cs$ характеризуется существенной неравномерностью и составляет 0,2-5 Ки/км².

Контроль радиоактивности минерального сырья, коксов, углей и продуктов металлургического производства ведется за рубежом. Так, в работе словацких исследователей P.Ballock и др.[4] обобщены результаты определения радиоактивности железорудных материалов (руды, агломерата, окатышей) из Кривого рога, а также железной руды, известняка, кокса других поставщиков, поставлявших сырьевые материалы на Кошицкий меткомбинат.

Контролю радиоактивности подвергались продукты доменной плавки – чугуна, шлак, уловленная пыль.

Результаты измерений радиоактивности $^{40}_{19}K$, $^{226}_{88}Ra$, $^{232}_{90}Th$ приведены в виде удельной радиоактивности для каждого изотопа, а также эквивалентной активности излучения соответствующего материала, которая представляет собой сумму радиоактивности трех изотопов и рассчитывается по выражению [4]

$$\alpha_{\text{экв}} = 0,086^{40}_{19}K + \alpha^{226}_{88}Ra + 1,25^{232}_{90}Th .$$

По нормам зарубежных стран для оценки пригодности (безопасности) материалов в технической практике приняты следующие оценочные критерии: радиоактивность изотопа $^{226}_{88}Ra$ должна быть ниже 120 Бк/кг. Эквивалентная активность радионуклидов не должна превышать 370 Бк/кг.

Результаты определения радиоактивности исходных шихтовых материалов и продуктов плавки чугуна на Кошицком меткомбинате с использованием Криворожских рудных материалов, кокса и известняка других поставщиков представлены в табл.2 и на рис. 2.

Таблица 2

Удельная естественная радиоактивность исходных шихтовых материалов и продуктов плавки доменного чугуна в условиях Кошицкого меткомбината (VSz, Словакия)

Наименование материала	Радиоактивность, Бк/кг		
	$^{40}_{19}K$	$^{226}_{88}Ra$	$^{232}_{90}Th$
Агломерационная шихта	27,7	19,5	< 5,0
Кокс	118,9	50,9	< 5,0
Известняк	< 15,0	< 5,0	< 5,0
Агломерат I	< 20,8	< 23,0	< 5,0
Агломерат II	36,4	< 5,0	< 5,0
Возврат агломерата	24,0	21,5	< 5,0
Чугун	15,0	5,0	< 5,0
Доменный шлак	303,4	87,9	< 5,0
Колошниковая пыль	60,9	< 5,0	< 5,0

Из данных табл. 2 следует, что наиболее высокие значения радиоактивности изотопа $^{40}_{19}K$ имеют доменный шлак (303,4 Бк/кг) и кокс (118,9 Бк/кг). Кокс и доменный шлак имеют наиболее высокую радиоактивность изотопа $^{226}_{88}Ra$ соответственно 50,9 Бк/кг и 87,9 Бк/кг. Анализ данных рис.2,а показывает, что радиоактивный изотоп $^{226}_{88}Ra$, поступающий в доменную печь в основном с коксом и железорудным агломератом, концентрируется в основном в доменном шлаке; уровень радиоактивности радия в чугуне весьма незначителен. Допустимый уровень радиоактивности изотопа $^{226}_{88}Ra$ составляет 120 Бк/кг (рис. 2,а) следовательно, все исходные компоненты шихты и продукты плавки доменного чугуна удовлетворяют требованиям $\alpha_{88}^{226}Ra < 120 \text{ Бк/кг}$.

На рис. 2,б представлены данные эквивалентной радиоактивности исходных материалов и продуктов плавки доменного чугуна с использованием криворожского кокса и агломерата. Следует отметить, что железорудные агломераты Криворожья и Кошицкого меткомбината имеют примерно равную и низкую эквивалентную радиоактивность. Большое значение $\alpha_{\text{эКВ}}$ доменного шлака объясняется концентрированием в нем трудновосстановимых оксидов радия и тория, а также повышенным переходом калия в этот шлак относительно невысокой основности.

Экспериментальное определение эффективной удельной активности радионуклидов шихтовых компонентов и продуктов плавки ферросилиция

Как известно [12, 13] в 50-60-е годы в металлургии были широко развернуты экспериментальные исследования с применением искусственных радиоактивных изотопов с целью равновесия в системах металл-шлак, кинетики взаимодействия компонентов стальной ванны со шлаком, закономерностей формирования неметаллических включений и др. вопросов теории и технологии металлургических процессов. Всеобщее

увлечение в тот период времени использования искусственных изотопов радиоактивных элементов оставило вне поля зрения исследователей возможность получения эффективной научной информации о протекающих в рудовосстановительных печах металлургических процессах взаимодействия компонентов и распределения радионуклидов между металлической фазой, шлаком и печной атмосферой.

Методика экспериментов

Измерения активности компонентов шихты и продуктов плавки при выплавке ферросилиция проводили прибором 92X Spectrum Master, детектор GEM-3085, с программным обеспечением А 34-B1 v.0350 (MINIGAM 11). В качестве измерительной кюветы использовали сосуд Маринелли, объемом 1 л и внешними габаритами: $d = 140$ мм, $h = 110$ мм.

Обработка спектра, идентификация пиков, определение относительных погрешностей скорректированных площадей пиков в спектре пробы и фоновом спектре, а также расчет удельной активности радионуклидов проводились в автоматическом режиме с последующим анализом отчета о промежуточных этапах расчета.

Экспериментальное определение удельной активности каждого из трех радионуклидов Ra – 226, Th – 232 и K – 40 проводили с целью установления перераспределения их между продуктами плавки 65%-ного ферросилиция, а также установления возможности использования этих данных для расчета кратности окисной части шлака и влияния технологическими факторами на содержание алюминия в сплаве.

Чтобы проследить за равномерностью выхода шлака из ванны печи РКЗ-27, выплавлявший сплав ФС65 в закрытом режиме, в течение пяти суток отбирали раз в сутки пробы ферросилиция и шлака для определения удельной радиоактивности. В опытный период работы печи использовали Овручский кварцит следующего химсостава (мас. %):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	P	S	C
96,1	1,1	0,8	0,2	0,7	0,07	0,01	0,03	0,2

В качестве восстановителя использовали смесь коксика-орешка и донецкого антрацита марки АМО следующей технической характеристики (мас. %):

	зола	летучие	сера
коксик-орешек	13,1	2,6	1,6
антрацит	8,4	5,0	2,2

Ниже приведены химсоставы золы коксика и антрацита (мас. %):

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	P	S
коксик	46,1	20,3	2,9	1,2	17,3	2,0	0,14	0,1
антрацит	37,8	12,4	4,9	2,4	28,4	4,5	0,07	2,3

Химический состав ферросилиция опытных плавков, по результатам сдаточного контроля приведен в табл. 3.

Результаты химанализов шлаков одних и тех же плавов, проведенных в ЦЗЛ двух заводов А и Б приведены в табл.4 и табл.5.

Таблица 3

Химический состав ферросилиция марки ФС65 опытных плавов

№№ плавки	Содержание элементов, %							
	Si	Al	Fe	Cr	Mn	C	S	P
345032	65	1,5	31,4	0,1	0,6	0,04	0,01	0,02
345055	65,7	1,4	32,0	0,1	0,4	0,04	0,01	0,02
345066	64,5	0,9	34,0	0,2	0,5	0,09	0,01	0,02
345074	66,5	0,9	31,5	0,2	0,4	0,04	0,01	0,02
345085	63,4	1,6	32,8	0,2	0,4	0,04	0,01	0,03

Таблица 4

Химсостав шлаков ферросилиция по данным ЦЗЛ завода А (химический «мокрый» метод анализа)

№№ плавки	Содержание компонентов, % мас.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	C	P	S	корольки сплава
345032	57,2	28,6	10,4	16,5	0,7	4,2	0,01	0,05	15,0
345055	56,5	24,8	5,2	17,5	0,4	6,3	0,01	0,20	11,4
345066	58,4	25,8	6,5	19,9	0,6	5,3	0,01	0,07	12,8
345074	48,6	28,9	9,3	20,4	0,6	4,2	0,01	0,08	11,2
345085	61,4	23,0	12,5	15,1	0,5	5,8	0,01	0,12	17,2

Таблица 5

Химсостав шлаков ферросилиция по данным ЦЗЛ завода Б (химический «мокрый» метод анализа)

№№ плавки	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	Fe _{ме}	S	C _{св.}	C _{кар.}	SiC
345032	56,5	12,0	7,5	15,7	1,5	0,2	0,24	0,08	1,5	2,0	6,7
345055	56,0	11,8	4,4	19,2	1,9	1,1	0,21	0,18	4,0	2,2	7,3
345066	58,9	11,1	4,6	21,8	1,0	0,3	0,24	0,16	3,4	2,5	8,3
345074	49,2	12,0	4,7	20,9	1,2	0,2	0,56	0,05	1,4	2,3	7,7
345085	63,6	11,1	9,2	14,7	1,2	0,7	0,38	0,15	3,4	2,8	9,3

Сравнение данных табл. 4 и 5 свидетельствует, что составы шлаков одних и тех же плавов и проб по одному из главных показателей технологичности шлаков – содержанию Al₂O₃ существенно различаются. При выполнении химанализа шлаков нав ЦЗЛ завода А методика не предусматривает определение количества SiC. Переведенный в раствор сплавлением с плавнем SiC, пересчитывался на содержание кремнезема. В пробах шлака ЦЗЛ завода Б наряду с SiC определял содержание свободного углерода, который попадает в шлак из коксовой засыпки – утеплителя, подаваемой на поверхность шлака в разливочном ковше после выпуска ферросилиция и шлака из ванны печи. Подтверждением этого положения является корреляция содержания серы и углерода в шлаке.

Определение активности радионуклидов и эффективной активности исходных материалов и продуктов плавки

Результаты определения удельной и эффективной радиоактивности шлаков и ферросилиция представлены в табл.6.

Таблица 6

Активность радионуклидов и эффективная активность исходных компонентов шихты, ферросилиция и шлака

Материал, номер плавки	Активность радионуклида, Бк/кг			$A_{эф} = A_{Ra} + 1,31A_{Th} + 0,085A_A$, Бк/кг
	Ra-226	Th-232	K-40	
Шлак ФС65 345032	825	144	130	1025
Шлак ФС65 345055	741	103	120	866
Шлак ФС65 345066	745	128	290	937
Шлак ФС65 345074	730	136	117	918
Шлак ФС65 345085	580	106	221	737
Сплав ФС65 345032	12	41	3	66
Сплав ФС65 345055	9,5	40	3	63
Сплав ФС65 345066	4	15	3	24
Сплав ФС65 345074	2,8	18	3	26
Сплав ФС65 345085	11	29	3	50

По результатам прежних определений эффективная активность кварцита $A_{эф}^{кв} = 22,5 \text{ Бк/кг}$, коксика $A_{эф}^к = 55 \text{ Бк/кг}$, стальной стружки $A_{эф}^{см} = 4,0 \text{ Бк/кг}$.

Из данных табл. 6 следует, что отношения $A_{Ra}:A_{Th}$ практически для всех шлаков находится в пределах 5,36...5,82. Выявлена тесная взаимосвязь между A_{Ra}^u / A_{Th}^u в шлаке $A_{Ra}^{\Phi C} / A_{Th}^{\Phi C}$ в ферросилиции шихтовых компонентов и продуктов плавки. Для расчета эффективной активности каждого компонента шихты приняли практические данные удельных расходов: их на 1 т ферросилиция марки ФС65 : кварцита 1568 кг; коксика 720 кг и стальной стружки 343 кг. Тогда суммарная эффективность поступающих в ванну ферросилициевой печи радионуклидов с шихтовыми компонентами равна:

$$\text{для кварцита: } A_{эф}^{кв} \cdot Q_{кв} = 26 \cdot 1655 = 43030 \text{ Бк}$$

$$\text{для коксика: } A_{эф}^к \cdot G_k = 55 \cdot 822,7 = 45248 \text{ Бк}$$

$$\text{для стружки: } A_{эф}^{см} \cdot Q_{см} = 4,0 \cdot 369,8 = 1479 \text{ Бк}$$

Сумма 89757 Бк на 1т ФС

Таким образом, из суммарной величины эффективной активности, вносимой шихтовыми материалами, потребных для выплавки 1 т сплава ФС, на долю кварцита приходится 47,94%, коксика 50,42% и стружки 1,64%.

Количество кремнеземистой пыли, с которой теряется часть радионуклидов, обычно составляет 6-8%. Без особой погрешности вклад ее

в общий баланс радионуклидов можно не учитывать. Расчет количества (кратности шлака) производили по выражению

$$\sum (A_{эф}^{ш} \cdot Q_{шл} + A_{эф}^{ФС} \cdot Q_{ФС}) = 89757.$$

Для плавки № 345032 количество шлака $Q_{шл}$ равно

$$1025 \cdot Q_{шл} + 66 \cdot 1000 = 89759$$

$$Q_{шл} = \frac{89759 - 66000}{1025} = 23,17 \text{ кг}.$$

Количество шлака, рассчитанное по приведенному выше примеру, для остальных плавов, приведено в табл.7.

Таблица 7

Количество (кратность, %) шлака опытных плавов ферросилиция марки ФС65 (А – гетерогенного состава, кг; Б – оксидной его части)

Номер плавки	Количество шлака на 1 т сплава, кг		Кратность шлака. %	
	А	Б	А	Б
345032	23,1	18,6	2,31	1,8
345055	30,89	24,3	3,09	2,43
345066	70,17	55,2	7,02	5,52
345074	69,45	54,65	6,95	5,46
345085	53,94	42,45	5,39	4,25

Следует особо отметить, что полученные величины количества (кратности) шлака, относятся к так называемому гетерогенному шлаку, в котором наряду с оксидной частью, содержатся также SiC и корольки (включения) ферросилиция, которые практически не содержат радионуклидов, а является своего рода разубоживателями присущей оксидной части начала активности.

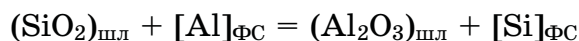
По данным химанализов ЦЗЛ завода А пробы шлаков содержали в среднем 13,5% корольков сплава. а по данным ЦЗЛ завода Б и 7,8% SiC, т.е. сумма «инертных» компонентов каждого шлака составляла 21,3%*. Поэтому для получения количества оксидной части шлака, приведенные выше значения количества (кратности) шлака должны быть уменьшены на 21,3% (табл. 7).

Из данных табл. 3 и 7 следует, что содержание алюминия в ферросилиции коррелирует с количеством (кратностью) шлака; с увеличением кратности шлака снижается концентрация алюминия в сплаве:

Кратность оксидной части шлака, %	1,8	2,43	5,46	5,52
[Al] _{ФС} , мас.%	1,5	1,4	0,9	0,9

* Следует особо отметить, что в исследовании использовали шлаки относительно чистые по количеству включений ферросилиция и SiC, содержание которых в среднем составляет 30-40%. Поэтому фактическая эффективная активность радионуклидов в шлаке должна быть уменьшена на соответствующие величины.

Это объясняется тем, что при примерно равном количестве примесных оксидов CaO и Al₂O₃, поступающих в ванну печи с шихтовыми компонентами. кратность шлака может увеличиваться в основном за счет большего содержания в нем SiO₂. При этом активность Al₂O₃ в шлаке снижается, что затрудняет восстановление алюминия с переходом его в ферросилиций. В случае высокого содержания алюминия в сплаве, навеску коксика в колоше целесообразно уменьшить, что повысит SiO₂ в шлаке и находящийся в ванне печи ферросилиций с повышенным содержанием алюминия будет подвергнут рафинированию кремнеземом по реакции



до установления нового динамического равновесия в системе ферросилиций-шлак-печная газовая фаза (CO + SiO_{газ}).

Следует особо отметить, что выявленная взаимосвязь содержания Al в сплаве и кратности шлака не следует из данных химического («мокрого») анализа шлаков, т.к. отсутствует сколько-нибудь связь между концентрацией алюминия в ферросилиции и глинозема в шлаке. Это еще одно подтверждение от меченного выше факта, что применяемые в ЦЗЛ ферросплавных заводов методики химических анализов шлаков требуют существенного совершенствования.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из требований Норм радиационной безопасности НРБУ-97 (Украины) и НРБ-96 (России), радиационно-гигиенического регламента четвертой группы, произведена оценка исходных шихтовых материалов и продуктов плавки ферросилиция марок ФС65 и прежде всего шлака как техногенно-усиленного источника излучения естественного происхождения.

2. Проанализированы радиоактивные ряды природных радионуклидов, физико-химические свойства элементов-радионуклидов $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{40}_{19}\text{K}$, и обоснована вероятность их концентрирования как трудновосстановимых оксидов в кислых шлаках плавки ферросилиция.

3. Экспериментально на гамма-спектрометре 92X SPECTRUM MASTER детектор GEM-3085 определены удельная активность кварцита, коксика, стальной стружки, а также ферросилиция ФС65 и отвальных шалков.

4. Установлено, что удельная эффективная активность исходных шихтовых материалов и ферросилиция существенно ниже предельных значений, регламентируемых НРБУ-97 по регламенту четвертой группы (пункт 8.5.1, позиция «б» ($A_{\text{эф}} \leq 370$ Бк/кг).

5. Величина $A_{\text{эф}}$ оксидной части отвальных шлаков ферросилиция, рассчитанная по формуле

$$A_{\text{эф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31 A_{\text{Th}} + 0,085 A_{\text{K}}$$

превышает 370 Бк/кг. Однако с учетом наличия в отвальных шлаках до 30-40% включений неактивного ферросилиция и карбида кремния, эффективная активность отвальных шлаков может находиться в пределах нормы по регламенту четвертой группы 8.5.1 позиция «б».

6. Обоснованы факторы, приводящие к концентрированию радионуклидов $^{226}_{88}Ra$, $^{232}_{90}Th$ и $^{40}_{19}K$ в шлаковой фазе в процессе выплавки ферросилиция. Отдельные превышения величин $A_{эф}$ шлаков против средних значений обусловлены некоторыми особенностями восстановительных процессов в ванне печи, приводящих к изменению количества шлака, выходящего из печи от плавки к плавке.

7. Разработан радионуклидный способ определения кратности шлака при выплавке ферросилиция и показана возможность изменения содержания в нем алюминия в зависимости от кратности оксидной части шлака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валуев Н.П. Радиологическая обстановка на предприятиях черной металлургии. //Сталь. 1995. No 11. С.70-72.
2. Исаков М.Г., Валуев Н.П., Мойш Ю.В., Никоненков. Контроль и рекультивация радиоактивно загрязненного металлолома //Электрометаллургия. – 2000. - № 3.- С.31-33.
3. Гасик М.И., Зубов В.Л., Овчарук А.Н., Билаш В.В. Исследование концентрирования естественных радионуклидов шихтовых материалов в шлаках выплавки ферросилиция //Металлургическая и горнорудная промышленность. 2001, № 1. – С.28-29.
4. Ballok P., Legenw I. Mayercak S. The radiotivuy of the input materials and products of sinking and blast-furnace process. International conference @Metallurgy EAST – WEST 93. High Tatras, Stara Lesna. October 11-14, 1993, Slovakia. С. 192-204.
5. Торий. Труды конф. по торию, г. Кливленд, 11.10.1956г. Перевод с англ. М.: Металлургиздат, 1962. 302с.
6. Харингтон Ч., Р.эле А. Технология производства урана. Перевод с англ. М.: Госиздат литературы в области атомной науки и техники. 1961. 586с.
7. Большая советская энциклопедия. М.: «Советская энциклопедия». т.2. – С.181.
8. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термехимия. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1982. – 392с.
9. Новиков Г.Ф. Радиометрическая разведка: Учебник для вузов. – Л. Недра, 1989. – 407с.
10. Штрюбель Г., Циммер З.Х., Минералогический словарь. Перевод с нем. М.: Недра. 1987. 494с.
11. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97) (Державні гігієнічні нормативи. ДГН 6.6.1 – 6.5.001-98. //Київ МОЗ України. 1997. – 125с.
12. Шихов В.Н., Есин О.А. Методика применения радиоактивных изотопов для исследования кинетики взаимодействия металла со шлаком. //В кн.: «Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах». (Тр. совещания по экспериментальной технике и методам высокотемпературных исследований, 26-30 июня 1956г. Москва), М.: Изд-во АН СССР, 1959. С.126-131.
13. Брук Б.И. Радиоактивные изотопы в металлургии и металловедении сварки. Ленинград: Госсудпромиздат, 1959. 231с.