

А.Ф. Булат, В.А. Іванов, К.С. Голов, Ю.В. Мисовець

РЕНТГЕНОЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОГІПСОВОГО В'ЯЖУЧОГО З РІДКОЗЕМЕЛЬНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

A.F. Bulat, V.A. Ivanov, K.S. Golov, Yu.V. Mysovets

RADIO-PROTECTIVE PROPERTIES OF PHOSPHOGYPSUM BINDING AGENT WITH RARE-EARTH FILLER

У статті розглянуто технологічні параметри надання високих радіаційно-захисних властивостей матричному матеріалу будівельного призначення на основі фосфогіпсового в'язучого. Досліджено радіаційно-захисні властивості зразків, що мають різні товщини і вміст радіаційно-захисного наповнювача. Наведено порівняльну оцінку радіаційно-захисних властивостей фосфогіпсового в'язучого та в'язучого на основі будівельного гіпсу.

Ключові слова: *фосфогіпс, гіпс, радіаційно-захисні властивості*

Ядерна енергетика, різноманітні радіаційні технології, радіаційне приладобудування тощо є невід'ємною складовою сучасної промислової практики розвинутих країн світу. Нині приблизно шоста частина всієї електроенергії в світі виробляється на атомних електростанціях (АЕС). При використанні джерел іонізуючих випромінювань життєво необхідним є забезпечення радіаційної безпеки людини та навколишнього середовища. Метою цієї роботи є обґрунтування раціональних параметрів технології надання високих радіаційно-захисних (РЗ) властивостей матричному матеріалу будівельного призначення на основі фосфогіпсового в'язучого. Інтенсивний пошук та розробка нових технологій щодо створення РЗ матеріалів з феноменально високими РЗ властивостями активізувалися, завдяки встановленню раніше невідомого явища аномальної зміни інтенсивності потоку квантів проникаючого випромінювання полідисперсними моно- і багатоелементними середовищами, що було визнане науковим відкриттям [1].

Наукові опрацювання і накопичений практичний досвід, як у країнах СНД, так і у далекому зарубіжжі, свідчать про те, що використання відходів видобутку, збагачення та переробки корисних копалин не тільки екологічно необхідне, але й економічно дуже ефективно, про це свідчить окупність капітальних вкладень, яка звичайно не перевищує 1,5–2 роки [2]. Проекти створення ефективних і відносно дешевих РЗ матеріалів і, в першу чергу, на базі використання вітчизняної вторинної мінеральної сировини у вигляді відходів гірничодобувних і хімічних переробних виробництв з урахуванням необхідності подолання вкрай напруженого екологічного стану у промислових мегаполісах України є вельми актуальними.

На території України за теперішнього часу накопичено десятки мільярдів тонн промислових відходів, більшість яких може бути віднесена до техногенних родовищ. У водний і повітряний басейни щодня викидаються колосальні об'єми рідких і газоподібних відходів. Через це проблема скорочення обсягів промислових відходів і їх утилізація стоїть дуже гостро. Вочевидь, що вирішення такої глобальної проблеми вимагає комплексних заходів. Саме такий концептуальний підхід закладено в Указі Президента України від 30.12.1993 р. „Про геологічне вивчення та порядок використання техногенних родовищ корисних копалин України“. Згідно з Указом всі відходи видобутку, збагачення та переробки мінеральної сировини, які відповідним чином вивчені, оцінені та визнані як такі, що мають промислове значення, є техногенними родовищами корисних копалин.

До одного з пріоритетних видів мінеральних ресурсів, величезна кількість яких переробляється в Україні, слід віднести апатитову руду [3]. З апатитових руд Кольського півострова в Україні завжди виробляли фосфорне добриво – амофос, що супроводжується утворенням великотоннажних відходів фосфогіпсу, накопичений загальний обсяг яких на сьогоднішній день в Україні сягає 45 млн т.

У процесі експериментальних досліджень зразки піддавалися рентгенівському тестуванню, результати якого фіксувалися на плівку з подальшою оцінкою РЗ властивостей за традиційною методикою на основі порівняльної денситометрії рентгенограм зразків і свинцевого ослаблювача. Отримані результати використовувались як підстава для висновку про перспективність реалізованих на дослідних зразках парамет-

рів технології, що забезпечують досягнення максимального рівня РЗ властивостей.

В процесі опрацювання методики експериментів, як домінуючі технологічні параметри були визнані концентрація наповнювача та товщина дослідних зразків, оскільки зміна саме цих параметрів призводить до істотної зміни РЗ властивостей. При цьому концентрація наповнювача у вигляді складних окисів рідкісноземельних елементів (ОРЗЕ) в зразках змінювалася в межах від 9 до 39 %.

З метою максимального зниження впливу такого чинника, як технологічна нестабільність при виготовленні дослідних зразків, зокрема, на їх РЗ властивості, авторами була запропонована наступна технологія виготовлення дослідних зразків різної товщини, але з однаковою концентрацією складного ОРЗЕ. Спочатку було виготовлено 10 зразків у вигляді прямокутних брусків з різною концентрацією складного ОРЗЕ в кожному.

Далі, на кожному із зазначених зразків були виконані сходи, висота яких відповідала певній товщині, що складають ряд (табл. 1): 6; 9; 12; 15; 18 та 21 мм.

Таблиця 1

РЗ властивості зразків при прискорюючій напрузі 100 кВ

Зразок	Концентрація ОРЗЕ, %	Величина свинцевого еквівалента (Р _{бкв} , мм) при відповідній товщині зразка, мм					
		6	9	12	15	18	21
1	9	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
2	13	0,12	0,18	0,23	0,30	0,35	0,45
3	20	0,15	0,20	0,30	0,40	0,45	0,55
4	23	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
5	26	0,25	0,40	0,50	0,65	0,70	0,75
6	29	0,27	0,45	0,55	0,65	0,80	0,85
7	31	0,30	0,45	0,70	0,80	0,85	0,95
8	33	0,35	0,50	0,75	0,82	0,95	1,10
9	35	0,35	0,55	0,78	0,85	1,00	1,15
10	39	0,40	0,60	0,80	0,90	1,05	1,20

Для опромінювання зразків був використаний рентгенівський апарат типу „РУМ“ з діагностичним рентгенівським випромінювачем типу „РІД-2-2“ за ТУ 25-06-910-76, який має рентгенівську трубку „2,5–50 БД21-150“. В умовах експериментів нами була використана прискорююча напруга 100 кВ, оскільки вироби медичного призначення, які застосовують в рентгенівській діагностиці, тестують саме при цій напрузі. Решта параметрів режиму тестування зразків були такі: середня енергія квантів $W_T = 67$ кеВ, кількість струму $i = 25$ мА·с, час експонування $t = 0,32$ с, фокусна відстань $R = 1,0$ м.

Результати порівняльної денситометричної обробки отриманих рентгенограм дослідних зразків і свинцевого послаблення після їх опромінення рентгенівським випромінюванням наведені в табл. 1.

У табл. 2 наведено ті ж значення свинцевих еквівалентів, що і в табл. 1, але у відносних одиницях. Для даних табл. 2 по окремих її рядках (тобто для кожної із заданих концентрацій ОРЗЕ), за довірою вірогідністю 0,95 з використанням критерію Стюдента [4], були визначені середні значення свинцевих еквівалентів з оцінкою точності їх визначення у відсотках ($\pm \Delta$, %). В результаті було встановлено, що для різної товщини дослідних зразків при різних концентраціях відхилення середніх значень свинцевих еквівалентів не перевищує 9,6%.

При цьому нижня межа зазначеного відхилення у деяких зразках навіть знаходиться на нульовій позначці або поблизу неї, що свідчить про досить високу технологічну стабільність отримання дослідних зразків. Це дозволяє з довірою ставитися до результатів проведених експериментів, не дивлячись на те, що до експериментів було залучено обмежену кількість дослідних зразків.

Через те, що використаний нами наповнювач являє собою полідисперсну суміш частинок складних ОРЗЕ розмірами від 10^{-7} до 10^{-5} мм і перед внесенням його до фосфогіпсової матриці він піддавався інтенсивному перемішуванню, має місце топологічна самоорганізація частинок в енергетичні ансамблі [1]. Наслідком цього є аномальне (на відміну від закону Бугера) ослаблення інтенсивності потоку квантів.

Феноменологічне обґрунтування цього явища [1] базується на тому, що аномальне ослаблення інтенсивності потоку квантів рентгенівського випромінювання при взаємодії зі структурованими ансамблями частинок полідисперсної металовмісної суміші призводить до збільшення оптичної довжини шляху квантів, що у свою чергу призводить до збільшення їх коефіцієнта фотопоглинання.

Для розрахунку зазначеної аномалії використовувався традиційний алгоритм визначення розрахункових (за законом Бугера) значень захисних еквівалентів дослідних зразків у порівнянні з фактичною захисною товщиною наповнювача.

Проілюструємо зазначений алгоритм розрахунку на прикладі зразка № 8 (табл. 1) при наступних вихідних даних: маса зразка $m_{зразка} = 23,8$ г; концентрація складного ОРЗЕ 33% (тобто складає 7,91 г); товщина зразка 12 мм; площа опромінення зразка – $12,4$ см²; свинцевий еквівалент – $X_{екв} = 0,75$ мм; прискорююча напруга – 100 кВ. Розрахунок проводився за алгоритмом, згідно з яким визначали:

– фактичний вміст складних ОРЗЕ у зразку, маючи на увазі, що в складному оксиді чистих рідкісноземельних елементів (РЗЕ) вміщується у середньому 81,4%:

$$m_{PZE} = 0,814 \cdot m_{OPZE} = 0,814 \cdot 7,91 = 6,51 \text{ г};$$

– поверхневу щільність РЗ покриття зразка:

$$\gamma = \frac{m_{PZE}}{S} = \frac{6,51}{12,4} = 0,521 \text{ г/см}^2;$$

Значення свинцевих еквівалентів у відносних величинах

Зразок	Відсоток ОРЗЕ, %	$Pb_i^{екв} : Pb_1^{екв}$	Товщина зразка, мм						$X_{сер}$	$\pm\Delta$	$\pm\Delta, \%$
			6	9	12	15	18	21			
1	9	$Pb_1^{екв} : Pb_1^{екв}$	1	1	1	1	1	1	1,00	0,00	0,0
2	13	$Pb_2^{екв} : Pb_1^{екв}$	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,20	0,05	4,1
3	20	$Pb_3^{екв} : Pb_1^{екв}$	1,5	1,3	1,5	1,6	1,5	1,6	1,50	0,10	6,5
4	23	$Pb_4^{екв} : Pb_1^{екв}$	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,00	0,00	0,0
5	26	$Pb_5^{екв} : Pb_1^{екв}$	2,5	2,7	2,5	2,6	2,3	2,1	2,46	0,20	8,1
6	29	$Pb_6^{екв} : Pb_1^{екв}$	2,7	3,0	2,8	2,6	2,7	2,4	2,69	0,20	7,3
7	31	$Pb_7^{екв} : Pb_1^{екв}$	3,0	3,0	3,5	3,2	2,8	2,7	3,04	0,29	9,6
8	33	$Pb_8^{екв} : Pb_1^{екв}$	3,5	3,3	3,5	3,3	3,2	3,1	3,32	0,16	4,9
9	35	$Pb_9^{екв} : Pb_1^{екв}$	3,5	3,7	3,8	3,4	3,3	3,3	3,49	0,20	5,6
10	39	$Pb_{10}^{екв} : Pb_1^{екв}$	4,0	4,0	4,0	3,6	3,5	3,4	3,75	0,29	7,7

– фактичний захисний еквівалент зразка по свинцю шляхом денситометрії рентгенівських знімків; для цього було використане скануюче обладнання з люмінесцентною лампою з холодним катодом EPSON Perfection V700 Photo; в результаті були отримані електронні варіанти негативів рентгенівської плівки. Обробку плівки виконували з використанням програмного забезпечення Adobe Photoshop CS3 Extended Trial, що дозволило отримати об'єктивні значення свинцевих еквівалентів, яким відповідають РЗ властивості дослідних зразків з різною товщиною його шару залежно від концентрації складного ОРЗЕ;

– розрахункову (за законом Бугера) захисну товщину складних ОРЗЕ у зразку:

$$X_p = \frac{\gamma}{\rho_{PZE}} = \frac{0,521}{5,6} = 0,093 \text{ см,}$$

де $\rho_{PZE} = 5,6 \text{ г/см}^3$ – пікнометрична щільність складних ОРЗЕ;

– фактичну захисну товщину РЗЕ у дослідному зразку:

$$X_{np} = X_{екв} \cdot \frac{\rho_{Pb}}{\rho_{PZE}} = 0,093 \cdot \frac{11,34}{5,6} = 0,152 \text{ см,}$$

де $\rho_{Pb} = 11,34 \text{ г/см}^3$ – щільність свинцю;

– перевищення фактичного захисного еквівалента зразка у порівнянні з розрахунковою (за законом Бугера) захисною товщиною складних РЗЕ у зразку:

$$K = \frac{X_{np}}{X_p} = \frac{0,152}{0,093} = 1,63.$$

Таким чином, при тестуванні дослідного зразка №8 товщиною 12 мм (табл. 1) маємо аномальне високе значення фактичного захисного еквівалента в порівнянні з тією величиною, якій повинен відповідати зразок згідно з класичним законом Бугера, тобто більше в 1,63 рази.

Іншими словами, маємо перевищення на 63% фактичного значення свинцевого еквівалента у дослідного зразка у порівнянні з розрахунковою його величиною за законом Бугера. Результати розрахунків перевищень (у відсотках) фактичних значень свинцевих еквівалентів для всіх дослідних зразків наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Перевищення фактичних значень свинцевих еквівалентів зразків у порівнянні з розрахунковими їх величинами за законом Бугера

Зразок	Відсоток ОРЗЕ, %	Відсоток перевищення свинцевого еквіваленту, %					
		6 мм	9 мм	12 мм	15 мм	18 мм	21 мм
1	9	25	35	20	70	50	50
2	13	0	15	15	38	60	60
3	20	0	5	20	10	5	22
4	23	29	29	29	54	25	20
5	26	33	59	38	32	24	19
6	29	24	65	40	30	32	30
7	31	37	21	65	46	29	23
8	33	40	30	63	57	35	29
9	35	38	31	68	58	31	30
10	39	50	51	50	36	32	30

Цілков зрозуміло, чим більша аномалія, тим менше РЗ наповнювача потрібно вводити в матричний матеріал для забезпечення одного і того ж рівня РЗ властивостей. При цьому, природно, перевагою користуються ті РЗ матеріали, яким притаманна (при однакових енергіях опромінення) як максимальна аномалія, так і максимальне значення захисного еквівалента.

Із зіставлення даних, наведених у табл. 1 і 3, видно, що вибір листових РЗ матеріалів на основі фосфогіпсового в'язучого, за вищевказаними критеріями, сильно залежить від товщини РЗ матеріалу і концентрації складних ОРЗЕ. Найбільш привабливим за результатами проведених експериментів є листовий РЗ матеріал товщиною 12 мм, який при перевищенні фактичного значення свинцевого еквівалента в порівнянні з розрахунковими значеннями їх величин за законом Бугера на 65–70% при відповідній концентрації складного ОРЗЕ 31–35% має максимальний фактичний свинцевий еквівалент на рівні (0,7–0,8) мм. РЗ матеріали з такими характеристиками можуть знайти широке застосування, перш за все, у таких галузях господарства України, як будівельна, енергетична (у т.ч. на АЕС), медична тощо.

На закінчення була проведена порівняльна оцінка РЗ властивостей матеріалів на основі гіпсового в'язучого у вигляді будівельного гіпсу і техногенного фосфогіпсу з однаковим вмістом РЗ наповнювача, який дорівнював 33%. Результати тестування дослідних зразків при прискорювальній напрузі 100 кВ наведені в табл. 4. З аналізу даних табл. 4 можна зробити висновок про те, що за РЗ властивостями фосфогіпс практично не поступається будівельному гіпсу, а за щільністю навіть перевищує його, оскільки питома вага фосфогіпсу менша на 15,4%.

Таблиця 4

Товщина дослідних зразків і відповідні їм значення свинцевих еквівалентів

	Товщина, мм						Щільність, г/см ³
	6	9	12	15	18	21	
Фосфогіпс	0,35	0,50	0,70	0,85	1,00	1,15	1,1
Будівельний гіпс	0,35	0,53	0,7	0,88	1,05	1,2	1,3

Остаточний висновок про галузі можливого використання РЗ захисних матеріалів на основі фосфогіп-

сового в'язучого можна буде зробити після випробувань їх на міцність.

РЗ властивості зразка на основі фосфогіпсової матриці незначно перевищують РЗ властивості зразків на основі будівельного гіпсу, модифікованих складними ОРЗЕ.

На завершення слід зазначити, що матеріал на основі фосфогіпсової матриці не піддавався будь-якому попередньому очищенню від хімічних і механічних домішок, що, природно, зменшує собівартість виробництва РЗ матеріалів на основі техногенного фосфогіпсового в'язучого.

Список літератури

1. Явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами: Диплом на открытие №57 / В.А. Иванов, Г.К. Катрашук, С.Н. Конюхов [и др.] // Научные открытия ученых СНГ: краткий справочник / Под. ред. Ф.К. Клименко, С.Н. Зыбайло. – Д.: Новая идеология, 2008. – С. 112-113.
2. Комплексная разработка рудных месторождений / А.Д. Черных, В.А. Колосов, О.С. Брюховецкий и др.; Под. ред. А.Д. Черных. – К.: Техніка, 2005. – 376 с.
3. Троценко, А.А. Радиационно-модифицированные фосфогипсополимерные облицовочные плиты : дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / А.А. Троценко. – Днепропетровск, 1992. – 150 с.
4. Кацев, П.Г. Статистические методы исследования режущего инструмента / П.Г. Кацев. – М.: Машиностроение, 1974. – 231 с.

В статье рассмотрены технологические параметры придания высоких радиационно-защитных свойств матричным материалам строительного назначения на основе фосфогипсового вяжущего. Исследованы радиационно-защитные свойства образцов имеющих различные толщины и содержание радиационно-защитного наполнителя. Приведена сравнительная оценка радиационно-защитных свойств фосфогипсового вяжущего и вяжущего на основе строительного гипса.

Ключевые слова: *фосфогипс, гипс, радиационно-защитные свойства*

The article describes the technological parameters of providing high-radio-protective properties of the matrix construction material based on phosphogypsum. Radiation-protective properties of the samples with different thickness and content of radio-protective filler have been studied. Comparative evaluation of radio-protective properties of phosphogypsum matrix material and one based on gypsum plaster.

Keywords: *phosphogypsum, gypsum, radio-protective properties*

Рекомендовано до публікації д.г.-м.н. В.В. Лукіновим 06.04.10