

УДК 628.477

РАДИОНУКЛИДНЫЙ СОСТАВ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Э.Б. Хоботова, проф., д.х.н., М.И. Игнатенко, доц., к.т.н.,
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

Аннотация. Определен радионуклидный состав топливных шлаков и пород угледобычи. Установлено варьирование содержания радионуклидов по фракциям отходов. Показано, что основной вклад в величину активности отходов вносят радионуклиды ^{226}Ra и ^{232}Th .

Ключевые слова: топливный шлак, порода угледобычи, радионуклид, эффективная удельная активность.

РАДІОНУКЛІДНИЙ СКЛАД ВІДХОДІВ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ГАЛУЗІ

Е.Б. Хоботова, проф., д.х.н., М.І. Ігнатенко, доц., к.т.н.,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. Визначено радіонуклідний склад паливних шлаків і порід вуглевидобутку. Встановлено варіювання вмісту радіонуклідів за фракціями відходів. Показано, що основний внесок у величину активності відходів роблять радіонукліди ^{226}Ra і ^{232}Th .

Ключові слова: паливний шлак, порода вуглевидобутку, радіонуклід, ефективна питома активність.

THE RADIONUCLIDE COMPOSITION OF WASTES PRODUCED BY POWER INDUSTRY

E. Khobotova, Prof., Ph. D. (Eng.), M. Ignatenko, Assoc. Prof., Ph. D. (Eng.),
Kharkiv National Automobile and Highway University

Abstract. The radionuclide composition of fuel waste and coal rocks was determined. There was established a variation of the radionuclide content of waste fractions. It is shown that radionuclides ^{226}Ra and ^{232}Th greatly affect the magnitude of waste activity.

Key words: fuel slag, coal rock, radionuclide, effective specific activity.

Введение

На современном этапе многие отрасли промышленности ощущают ограниченность экологически чистой сырьевой базы, нехватку кондиционного сырья. Вовлечение вторичных ресурсов в переработку, с одной стороны, расширяет промышленную сырьевую базу, сокращает объемы существующих отвалов и препятствует созданию новых. С другой стороны, утилизация промышленных отходов (ПО), имеющих ресурсную ценность, может привести к загрязнению в получаемый продукт. Проблема получения экологически безопасных материалов стала

особенно важной в связи с использованием для их производства отходов производства, концентрирующих в себе естественные радионуклиды (ЕРН), представляющие определенную опасность для здоровья человека и окружающей среды. Поэтому радиоэкологический мониторинг сырьевых материалов и ПО, используемых в качестве техногенного сырья, является актуальным на современном этапе.

Анализ публикаций

Украина первая среди стран СНГ разработала и ввела в действие нормативные докумен-

ты по радиоактивности [1], в соответствии с которыми критерием радиационной оценки строительных, технических материалов и сырья для их производства является эффективная удельная активность естественных радионуклидов (ЕРН) – $C_{эфф}$. Величину $C_{эфф}$ определяют как взвешенную сумму удельных активностей радия-226 (C_{Ra}), тория-232 (C_{Th}) и калия-40 (C_K) по формуле

$$C_{эфф} = C_{Ra} + 1,31C_{Th} + 0,085C_K, \text{ Бк/кг,}$$

где 1,31 и 0,085 – соответственно взвешенные коэффициенты для тория-232 и калия-40 по отношению к радю-226.

В зависимости от величины $C_{эфф}$ строительные материалы подразделяются на 4 класса, в соответствии с которыми определяют возможные области их использования [1]. Если величина $C_{эфф}$ в строительных материалах и минеральном строительном сырье ниже или равна 370 Бк/кг, они могут использоваться для всех видов строительства без ограничений (I класс). Строительные материалы и минеральное строительное сырье, в которых $370 \text{ Бк/кг} < C_{эфф} \leq 740 \text{ Бк/кг}$ (II класс), могут быть использованы для промышленного и дорожного строительства. Строительные материалы и минеральное строительное сырье, в которых $740 \text{ Бк/кг} < C_{эфф} \leq 1350 \text{ Бк/кг}$ (III класс), могут быть использованы в пределах населенных пунктов для строительства подземных сооружений или коммуникаций, покрытых слоем грунта толщиной не менее 0,5 м, время пребывания людей в которых составляет не более 50 % рабочего дня; вне границ населенных пунктов – для строительства дорог, плотин и других объектов, время пребывания людей в которых составляет не более 50 % рабочего дня. Если $C_{эфф} > 1350 \text{ Бк/кг}$, то вопрос о возможности использования таких материалов решается в каждом конкретном случае отдельно по согласованию с Министерством здравоохранения Украины.

По международным нормам оценка радиационной опасности строительных материалов проводится согласно критериям [2–5]: эквивалентной активности радия (индексу радиационной опасности) Ra_{eq} (Бк/кг), индексу внешней опасности I_{ex} , гамма-индексу I_γ и альфа-индексу I_α .

Индекс радиационной опасности используется для сравнения эффективных активностей

строительных материалов, содержащих различное количество радия, тория и калия. Ra_{eq} рассчитывается по уравнению [2]

$$Ra_{eq} = C_{Ra} + 1,43 C_{Th} + 0,077C_K, \text{ Бк/кг,}$$

исходя из предположения, что 1 Бк/кг ^{226}Ra , 0,7 Бк/кг ^{232}Th или 13 Бк/кг ^{40}K дают такую же мощность дозы γ -излучения, что и Ra_{eq} . Величина Ra_{eq} не должна превышать 370 Бк/кг, что соответствует величине дозы внешнего облучения 1,5 мЗв/год [3].

Индекс внешней опасности I_{ex} рассчитывается по уравнению [24]

$$I_{ex} = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810}.$$

Этот критерий учитывает только внешнее облучение за счет γ -лучей и соответствует максимальной эквивалентной активности радия в стройматериалах 370 Бк/кг. Индекс I_{ex} используется для оценки уровня γ -радиационной опасности, связанной с присутствием ЕРН в конкретных строительных материалах. Величина I_{ex} должна быть не более единицы [2]. При величине $I_{ex} \leq 1$ образцы материалов являются радиационно-безопасными и могут использоваться в качестве строительного материала без радиологической угрозы населению.

Еще одним критерием, характеризующим γ -излучение строительного материала, является гамма-индекс I_γ , рассчитываемый по уравнению [4, 5]

$$I_\gamma = \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_K}{3000}.$$

Гамма-индекс используют при скрининге для идентификации материалов, которые могли бы представлять интерес в строительстве. Для материалов, используемых в больших объемах, например, для бетона $I_\gamma \leq 1$, что соответствует годовой эффективной дозе, меньшей или равной 1 мЗв. $I_\gamma \leq 0,5$ соответствует годовой эффективной дозе, меньшей или равной 0,3 мЗв [4].

Количественная оценка эксгаляции изотопов радона из строительных материалов может проводиться с помощью альфа-индекса I_α , [4, 5]

$$I_{\alpha} = \frac{C_{Ra}}{200}$$

Данное соотношение выведено исходя из того, что при активности ^{226}Ra в строительном материале выше 200 Бк/кг концентрация радона, поступающего в воздух помещения, может быть равной 200 Бк/м³. $I_{\alpha} \leq 1$ соответствует активности ^{226}Ra , не превышающей 200 Бк/кг.

Цель и постановка задачи

Одним из основных источников поступления ЕРН в окружающую среду являются горные породы, содержащие долгоживущие ЕРН: ^{40}K и представители радиоактивных семейств ^{238}U и ^{232}Th . Выявление факторов, определяющих содержание ЕРН в сырье, их поведение в процессе технологической переработки позволит прогнозировать их содержание в конечном материале, внести коррективы и избежать дополнительного облучения населения.

Целью работы являлось определение радионуклидного состава фракций топливных золошлаков и отходов угледобычи и их соответствия нормам радиационной безопасности Украины и международной классификации радиационной опасности.

Результаты гамма-спектрометрического анализа топливных золошлаков

Величины эффективной удельной активности исследованных фракций золошлаков Славянской ТЭС, отходов Эсхаровской ГРЭС-2 и Змиевской ГРЭС практически не отличаются между собой. Близки значения вкладов отдельных ЕРН в $C_{\text{эфф}}$ (табл. 1).

Исследованные ПО относятся к I классу радиационной опасности, поэтому не суще-

ствует ограничений по использованию в строительстве отдельных фракций золошлаков.

Величина $C_{\text{эфф}}$ исследованных золошлаковых отходов превышает среднюю $C_{\text{эфф}}$ для топливных шлаков (194 Бк/кг) и зол (204 Бк/кг) по СНГ [6], однако ниже аналогичной величины для золошлака Приднепровской ГРЭС (366 Бк/кг) и Криворожской ГРЭС (352 Бк/кг) [7]. Исследованные золы и шлаки имеют повышенную по сравнению со средним значением для строительных материалов по Украине (106 Бк/кг) и СНГ (93 Бк/кг) $C_{\text{эфф}}$, однако диапазон ее вариации значительно уже, чем для стройматериалов [6].

Топливные золошлаки можно охарактеризовать по международной классификации радиационной опасности как: величина Ra_{eq} золошлаков не превышает 370 Бк/кг, что соответствует величине дозы внешнего облучения 1,5 мЗв/год; индекс внешней опасности золошлаков $I_{\text{ex}} \leq 1$, то есть образцы материалов являются радиационно-безопасными и могут использоваться в качестве строительного материала без значительной радиологической угрозы населению.

Гамма-индекс золошлаков $I_{\gamma} \leq 1$, что соответствует годовой эффективной дозе, меньшей или равной 1 мЗв. Альфа-индекс $I_{\alpha} \leq 1$, что соответствует активности ^{226}Ra , не превышающей 200 Бк/кг.

Фракции золошлака Славянской ТЭС можно охарактеризовать по содержанию отдельных ЕРН. В порядке уменьшения отношения (%) максимального разброса удельных активностей отдельных ЕРН по фракциям золошлака от C_i средней пробы радионуклиды можно расположить в ряд: $^{226}\text{Ra} > ^{40}\text{K} > ^{232}\text{Th}$.

Таблица 1 Результаты гамма-спектрометрического анализа и показатели радиационной опасности топливных золошлаков и отходов угледобычи

Фракция, мм	$C_{\text{эфф}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (вклад, %)			Ra_{eq} , Бк/кг	I_{ex}	I_{γ}	I_{α}
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Золошлак Славянской ТЭС								
Средняя проба	259 ± 25,3	785 (82,2)	101 (10,6)	69,5 (7,3)	260,83	0,70	0,95	0,51
10–20	264 ± 27,3	792 (82,0)	100 (10,4)	73,5 (7,6)	266,09	0,72	0,96	0,50
5–10	269 ± 27,8	807 (82,0)	104 (10,6)	72,9 (7,4)	270,4	0,56	0,98	0,52
< 5	237 ± 25,8	745 (83,0)	83,4 (9,3)	68,6 (7,6)	238,86	0,65	0,87	0,42

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Золошлак Эсхаровской ГРЭС-2								
Зола	238 ± 25,8	686 (81,1)	95,0 (11,2)	64,4 (7,6)	239,91	0,65	0,87	0,48
Золошлак	244 ± 24,9	732 (81,9)	97,8 (10,9)	64,0 (7,2)	245,68	0,66	0,89	0,49
Шлак	236 ± 26,0	750 (83,1)	89,5 (9,9)	62,8 (7,0)	237,05	0,64	0,86	0,45
Золошлак Змиевской ГРЭС								
Золошлак	254 ± 26,6	761 (81,9)	101 (10,9)	67,3 (7,2)	255,84	0,69	0,93	0,51
Горелая порода шахты «Ольховатская»								
Средняя проба	251 ± 31,7	1050 (88,1)	73,7 (6,2)	67,7 (5,7)	251,36	0,68	0,93	0,37
> 20	240 ± 30,1	968 (87,7)	67,4 (6,1)	68,9 (6,2)	240,46	0,65	0,89	0,34
10–20	257 ± 31,7	1010 (87,2)	77,2 (6,6)	71,8 (6,2)	257,64	0,70	0,95	0,39
5–10	258 ± 33,0	1110 (88,7)	69,4 (5,5)	71,7 (5,7)	257,40	0,70	0,96	0,35
2,5–5	264 ± 33,8	1130 (88,5)	74,5 (5,8)	71,7 (5,6)	264,04	0,71	0,98	0,37
1,25–2,5	278 ± 34,3	1110 (87,3)	84,1 (6,6)	76,4 (6,0)	278,82	0,75	1,00	0,42
0,63–1,25	270 ± 33,2	1070 (87,2)	84,4 (6,9)	72,3 (5,9)	269,78	0,73	0,88	0,42
< 0,63	305 ± 31,7	912 (82,0)	111 (10,0)	89,3 (8,0)	308,92	0,83	1,12	0,56
Горелая порода шахты им. Челюскинцев								
Средняя проба	225 ± 28,1	610 (80,0)	92,1 (12,0)	61,6 (8,0)	227,16	0,61	0,82	0,46
Негорелая порода шахты «Хмельницкая»								
Средняя проба	172 ± 20,6	815 (90,1)	45,9 (5,1)	43,7 (4,8)	171,15	0,46	0,64	0,23
Негорелая порода шахты им. Я.М. Свердлова								
Средняя проба	121 ± 18,8	470 (86,8)	40,8 (7,5)	30,6 (5,7)	120,75	0,33	0,45	0,20
Негорелая порода шахты им. Фрунзе								
Средняя проба	176 ± 25,6	839 (90,2)	46,1 (5,0)	44,8 (4,8)	174,77	0,47	0,66	0,23
Негорелая порода шахты «Водянская»								
Средняя проба	193 ± 23,6	640 (84,3)	56,8 (7,5)	62,7 (8,2)	195,74	0,53	0,72	0,28
Негорелая порода шахты «Белицкая»								
Средняя проба	210 ± 25,7	746 (85,4)	68,6 (7,8)	59,2 (6,8)	210,70	0,57	0,77	0,34
Негорелая порода шахты «Павлоградская»								
Средняя проба	184 ± 21,5	171 (53,4)	82,3 (25,7)	66,6 (20,8)	190,71	0,52	0,66	0,41

Результаты гамма-спектрометрического анализа отвальных пород терриконов

Величина $C_{эфф}$ пород угледобычи превышает значения $C_{эфф}$ топливных золошлаков. Эффективная удельная активность горелых пород угледобычи выше, чем негорелых пород. В горелых остатках происходит концентрирование ЕРН при выгорании органики и углистых частиц.

На примере шахты «Ольховатская» рассмотрим горелые угольные породы.

Результаты гамма-спектрометрического исследования образцов разных фракций горелой породы приведены в табл. 1. Согласно величине $C_{эфф}$ все фракции горелой породы

относятся к I классу радиационной опасности [1] и могут использоваться в строительстве без ограничений. Фракция >20 мм является наиболее радиационно-чистой. Фракция <0,63 мм характеризуется максимальным значением $C_{эфф}$.

Возрастание $C_{эфф}$ частиц породы с размером <2,5 мм и особенно < 0,63 мм связано с повышением удельной активности ^{226}Ra (табл. 1). Таким образом, с позиций радиационной безопасности для использования в производстве строительных материалов можно рекомендовать крупную фракцию >20 мм.

Характеристика исследованных горелых пород угледобычи по международной классификации свидетельствует об их малой радиа-

ционной опасности, за исключением фракций отвальных пород шахты «Ольховатская», мм: 1,25–2,5; <0,63, для которых величина гамма-индекса $I_\gamma \geq 1$. В этом случае при использовании указанных фракций горелых пород в строительстве в больших объемах годовая эффективная доза будет большей или равной 1 мЗв.

В остальном величина Ra_{eq} пород не превышает 370 Бк/кг, что соответствует величине дозы внешнего облучения 1,5 мЗв/год. Индекс внешней опасности горелых пород $I_{ex} \leq 1$, то есть образцы материалов являются радиационно-безопасными и могут использоваться в качестве строительного материала без радиологической угрозы населению. Альфа-индекс $I_\alpha \leq 1$, что соответствует активности ^{226}Ra , не превышающей 200 Бк/кг.

Фракции горелой угольной породы шахты «Ольховатская» можно охарактеризовать по содержанию отдельных ЕРН. В порядке уменьшения отношения (%) максимального разброса удельных активностей отдельных ЕРН по фракциям золошлака от C_i средней пробы радионуклиды можно расположить в ряд: $^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th} > ^{40}\text{K}$.

Результаты гамма-спектрометрического исследования образцов негорелых пород терриконов шахт «Хмельницкая», им. Свердлова и им. Фрунзе (Луганская обл.), шахт «Водянская» и «Белицкая» (Донецкая обл.), шахты «Павлоградская» (Днепропетровская обл.) приведены в табл. 1.

Согласно величине $C_{эфф}$ все образцы негорелой породы относятся к I классу радиационной опасности.

Характеристика исследованных негорелых пород угледобычи по международной классификации свидетельствует об их малой радиационной опасности. Величина Ra_{eq} пород не превышает 370 Бк/кг, что соответствует величине дозы внешнего облучения 1,5 мЗв/год. Индекс внешней опасности негорелых пород $I_{ex} \leq 1$, то есть образцы материалов являются радиационно-безопасными и могут использоваться в качестве строительного материала. Гамма-индекс пород $I_\gamma \leq 1$, что соответствует годовой эффективной дозе, меньшей или равной 1 мЗв. Альфа-индекс $I_\alpha \leq 1$,

что соответствует активности ^{226}Ra , не превышающей 200 Бк/кг.

Вклад ЕРН в суммарную активность ($C_{сум}$) образцов различен. Порода террикона шахты «Павлоградская», для которой зарегистрированы максимальные вклады ^{226}Ra и ^{232}Th в суммарную активность, является наиболее опасной с позиций радоновыделения. Отсюда возникает необходимость радиационного мониторинга терриконов, предупреждающего их разработку. Распределение ЕРН по объему террикона может зависеть от ряда факторов, среди которых основным является выщелачивание водой, которое определяется розой ветров местности. Таким образом, можно предположить, что распределение радионуклидов в поверхностном слое угольной породы должно различаться в зависимости от стороны света. Последующая миграция ЕРН на определенную глубину зависит от множества факторов, среди которых растворимость образующихся соединений, анионный состав угольной породы, ее pH, окислительно-восстановительные свойства и др.

Выводы

Установлено присутствие в техногенных материалах ЕРН: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K и варьирование активности ЕРН по гранулометрическим фракциям. Вклад ЕРН в суммарную активность фракций топливных золошлаков и отходов угледобычи уменьшается в ряду: $^{40}\text{K} > ^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th}$. Основной вклад в величину $C_{эфф}$ вносят радионуклиды ^{226}Ra и ^{232}Th . Наибольший разброс удельных активностей по фракциям топливных золошлаков и горелых пород угледобычи характерен для ^{226}Ra .

Уточнение особенностей гамма-излучения фракций топливных золошлаков и горелых пород угледобычи при расчете индексов радиационной, внешней опасности и гамма-индекса показало, что гамма-излучение горелой породы шахты «Ольховатская» (фракции 1,25–2,5; <0,63 мм) превышает рекомендуемые пределы и может привести к облучению эффективной дозой, большей 1000 мкЗв/год. Согласно величине удельной активности радия-226 и альфа-индекса исследованные золошлаки и породы не представляют опасности повышенной эманации радона и дочерних продуктов его распада в воздух помещения.

Литература

1. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). – К.: МОЗ, 1997. – 122 с.
2. Beretka J. Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wasters and by-product / J. Beretka, P. Mathew // Health. Phys. – 1985. – Vol. 48. – P. 87–95.
3. NEA–OECD 1979. Exposure to radiation from natural radioactivity in building materials Report by Group of Experts of the OECD (Paris: Nuclear Energy Agency (NEA)).
4. Righi S. Natural radioactivity and radon exhalation in building materials used in Italian dwellings / S. Righi, L. Bruzzi // J. Environ. Radioact. – 2006. – Vol. 88. – P. 158-170.
5. EC 1999. Office European Commission Report on Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials Radiation Protection 112, Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Luxembourg.
6. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений / Э.М. Крисюк. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.
7. Соколов И.А. Пути уменьшения уровней ионизирующих излучений естественных радионуклидов строительного производства / И.А. Соколов. – Днепропетровск: ПГАСА, 2004. – 164 с.

Рецензент: Н.В. Внукова, профессор, д.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2015 г.
