

## Природные радионуклиды в производственных отходах предприятий неурановых отраслей (обзор)

Э.П. Лисаченко, И.П. Стамат

ФГУН «Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт радиационной гигиены имени профессора П.В. Рамзаева» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Санкт-Петербург

*В настоящем обзоре анализируются имеющиеся данные о производственных отходах неурановых отраслей промышленности, содержащих природные радионуклиды. Приводятся сведения об их количестве, радиационных параметрах, вариантах размещения, возможностях утилизации и регулирования.*

**Ключевые слова:** неурановые предприятия, природные радионуклиды, производственные отходы, радиационный контроль, утилизация, регулирование.

В результате хозяйственной деятельности вместе с добываемым сырьем на поверхность земли выносятся громадное количество природных радионуклидов (ПРН), в основном рядов урана и тория, которые присутствуют в качестве примесей практически в любом минеральном сырье. Однако как баланс, так и потоки ПРН, связанные с неурановыми отраслями промышленности, контролируются далеко не всегда. К 1990-м гг. число публикаций о необходимости контроля ПРН в этих отраслях стало столь велико, что эти проблемы стали обсуждаться на международном уровне в материалах МАГАТЭ [1-5], в докладах НКДАР ООН [6], на регулярных международных конференциях, посвященных материалам, содержащим природные радионуклиды [7-9].

Одной из важнейших проблем в числе рассматриваемых в этом аспекте была признана проблема промышленных отходов с повышенным содержанием ПРН. Для радиационно-гигиенической регламентации требований к таким отходам в нашей стране они разделены на два больших класса: производственные отходы с относительно низким содержанием ПРН, в которых эффективная удельная активность ( $A_{эфф}$ ) ПРН не превышает 1,5 Бк/г (обращение с ними в производственных условиях за исключением повторного использования допускается без ограничений по радиационному фактору), и отходы с повышенным содержанием ПРН ( $A_{эфф}$  более 1,5 Бк/г).

Необходимость радиационно-гигиенической регламентации обращения с производственными отходами с повышенным содержанием ПРН вызвана тем, что:

- облучение за счет этих отходов воздействует на значительно больший контингент населения, чем традиционные радиоактивные отходы;
- отходы с относительно малым содержанием ПРН имеют огромную массу, и по отношению к ним не отработаны оптимальные варианты их размещения с точки зрения безопасности для населения, окружающей среды и экономики;
- реальные характеристики содержания ПРН в отходах многих предприятий и целых отраслей промышленности до сих пор остаются мало изученными;
- отходы даже со значительным содержанием ПРН могут утилизироваться или перерабатываться повторно с целью извлечения полезных компонент;

- в процессе переработки минерального сырья может происходить концентрация ПРН в отходах производства до значительно больших уровней, чем их содержание в исходном сырье [3, 7, 9].

Как и для отходов любых производств, рассматриваются 3 типа производственных отходов, содержащих ПРН: старые отходы, образовавшиеся в результате предыдущей деятельности предприятий; отходы, постоянно образующиеся в процессе работы предприятий, и потенциальные, или запланированные отходы. Радиационная опасность производственных отходов для населения и окружающей среды определяется их физико-химическими характеристиками – радионуклидным составом и удельной активностью ПРН, интенсивностью радоноразделения, степенью выщелачивания радионуклидов из мест хранения отходов и т.д.

К предприятиям неурановых отраслей промышленности, на которых формируются отходы с повышенным содержанием ПРН, относится подавляющее большинство предприятий, в той или иной степени связанных с обращением с минеральным сырьем и материалами: горнодобывающие, обогащательные и перерабатывающие минеральное сырье, использующие минеральные природные воды, в том числе и предприятия питьевого водоснабжения населения, нефтегазодобывающие и др. Отходы предприятий каждой отрасли имеют свои характерные особенности, которые определяются, наряду с удельной активностью ПРН в добываемых и/или используемых материалах, технологическими особенностями производства и его мощностью (общим потоком добываемых, перерабатываемых и/или используемых минеральных материалов).

В ископаемом минеральном сырье ПРН рядов урана и тория, как правило, находятся в равновесии или близко к нему. При использовании на предприятиях глубоких термических и химических процессов в отходах формируется специфический радионуклидный состав с резким нарушением радиоактивного равновесия, т.к. разные радионуклиды рядов урана и тория ведут себя при этом по-разному. На ряде производств (нефте- и газодобыча, использование природных минеральных вод и др.) нарушение радиоактивного равновесия в образующихся отходах связано со спецификой их образования – в большинстве случаев

добыча сырья сопровождается выносом только легко растворимых в воде или водонефтяной эмульсии изотопов радия.

В перечне радиологически значимых отходов на первом месте стоят отходы нефте- и газодобычи, затем красные шламы алюминиевого производства, отходы переработки фосфатов, шламы и пыль из цикла газоочистки в металлургии и др.

### Особенности производственных отходов отдельных отраслей промышленности

#### *Отходы горно-обогатительных предприятий.*

На горно-обогатительных предприятиях при обогащении сырья физическими методами радиоактивное равновесие в промпродуктах и отходах производства не нарушается. Следует отметить, что шламы и хвосты обогащения на ряде производств могут быть чрезвычайно мелкодисперсными, что способствует повышению роли пылерадиационного фактора при обращении с ними и рассеиванию радионуклидов в окружающей среде при открытом хранении отходов [10], а также радионуклидов из отходов. Недостаточно изученным считается степень выщелачивания радионуклидов из отходов горно-обогатительных предприятий, которое может привести к поступлению ПРН в грунтовые воды. На горнометаллургических предприятиях приблизительно 2/3 составляют отходы добычи и 1/3 – хвосты обогащения [3, 11].

*Отходы фосфатной промышленности* (производство фосфорной кислоты и элементарного фосфора, удобрений, моющих средств и др.). В отходы обогащения фосфатного сырья переходит до 58% ПРН, содержащихся в исходном сырье (48% – в глинистую и 10% – в песчаную фракцию). В основном отходе производства фосфорной кислоты – фосфогипсе – содержится около 80% количества  $^{226}\text{Ra}$ , поступившего в процесс (86% U и 70% Th переходит в фосфорную кислоту). Коэффициент эманирования фосфогипса  $K_{\text{эм}}$  оценивается величиной порядка 0,2. При использовании исходного сырья из Флориды мощность дозы гамма-излучения от отходов фосфогипса достигает 0,3 мкЗв/ч, а удельная активность  $^{226}\text{Ra}$  – до 1,3 Бк/г [11]. Потоки  $^{222}\text{Rn}$  с поверхности отходов составляют в среднем 0,25 Бк/(с·м<sup>2</sup>) при характерном диапазоне значений 0,063–0,44 Бк/(с·м<sup>2</sup>).

Отходы производства элементарного фосфора (термофосфорный шлак) содержат 0,41–1,3 Бк/г  $^{226}\text{Ra}$ . Удельные активности урана и тория в шлаке составляют (0,74–1,85) и (0,15–1,5) Бк/г соответственно. При термической переработке фосфатов при температуре от 1400°C и выше около 95%  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  вылетает в атмосферу. Коэффициент эманирования термофосфорного шлака  $K_{\text{эм}}$  составляет около 0,01; потоки радона в среднем оцениваются величиной 0,02 Бк/(с·м<sup>2</sup>) при потоках с поверхности руды 2,11–2,37, а с поверхности почвы – 0,063–0,63 Бк/(с·м<sup>2</sup>).

В твердых отходах производства фосфорных удобрений отмечается резкое нарушение равновесия в ряду  $^{238}\text{U}$ : удельная активность  $^{230}\text{Th}$  оказывается в 2–3 раза выше, чем  $^{238}\text{U}$  в исходном сырье, а удельные активности  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  составляют 30% и 60% от удельной актив-

ности  $^{238}\text{U}$  соответственно. Удельные активности  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  близки, как и  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  в ряду  $^{232}\text{Th}$ . По данным [12], в твердых отходах производства фосфорных удобрений диапазоны удельных активностей составляют:  $^{238}\text{U}$  – 0,3–4,5 Бк/г;  $^{234}\text{Th}$  – 0,7–4,6 Бк/г;  $^{230}\text{Th}$  – 1,5–13,0 Бк/г;  $^{226}\text{Ra}$  – 1,4–5,3 Бк/г;  $^{210}\text{Pb}$  – 0,2–1,7;  $^{210}\text{Po}$  – 0,4–1,5 Бк/г.

Укажем, что приведенные значения удельной активности ПРН получены для предприятий, использующих фосфатное сырье с более высоким содержанием ПРН (0,26–3,7 Бк/г по  $^{238}\text{U}$  и 3,7–22,2 Бк/г по  $^{232}\text{Th}$ ), чем традиционное отечественное сырье. Тем не менее эти данные могут служить в качестве ориентиров при радиационно-гигиенической оценке использования импортного фосфатного сырья и сырья новых отечественных месторождений, особенно месторождений комплексных руд [10].

По данным [13], из отходов производственных отходов предприятий по получению фосфорной кислоты и удобрений происходит заметное рассеивание в окружающую среду  $^{210}\text{Po}$ . В окрестностях их расположения содержание  $^{210}\text{Po}$  в образцах почвы и тканях мелких животных оказывается соответственно в 3 и 4 раза выше, чем в аналогичных образцах из контрольного региона.

*Отходы металлургических предприятий.* Особенностью технологий получения металлов является применение термических процессов, при которых образуются шлаки, и происходит сепарация (вылет в производственную сферу и окружающую среду)  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . В процессе рудной плавки в черной металлургии в шлаки преимущественно поступают  $^{226}\text{Ra}$  из ряда  $^{238}\text{U}$ , а также  $^{224}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  из ряда  $^{232}\text{Th}$ . Удельная активность изотопов радия в шлаках всегда значительно выше, чем в исходном сырье, поскольку заметная часть  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Th}$  остается, в основном, в расплаве [14, 15].

Кроме шлаков, отходами металлургического производства являются пыль электрофильтров, окалина воздуходувки, настывы доменных печей, в которых происходит накопление  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . На предприятии черной металлургии в пыли окалины содержание  $^{210}\text{Po}$  (50,3 Бк/г) оказалось в 3 раза выше, чем  $^{210}\text{Pb}$  (15,2 Бк/г), а в отложениях пыли в доменной воздуходувке содержание  $^{210}\text{Po}$  (22,2 Бк/г) было заметно ниже, чем  $^{210}\text{Pb}$  (33 Бк/г) в окалине. Часть активности  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  находилась в легко растворимой форме. Поступление таких отходов в окружающую среду авторы [16] считают крайне нежелательным.

Около 6% отходов металлургических предприятий США имеет удельную активность ПРН до 144 Бк/г по  $^{232}\text{Th}$  и до 666 Бк/г – по  $^{238}\text{U}$ . Коэффициент эманирования этих отходов достигает 0,3, а мощность дозы на их поверхности – десятков мкЗв/ч [11]. Отметим, что только в США масса отходов при производстве железа и стали в 2000 г. составила  $1,9 \cdot 10^7$  т [2].

Повышенным содержанием  $^{226}\text{Ra}$  характеризуются отходы алюминиевого производства – так называемые красные шламы, в которых удельная активность  $^{226}\text{Ra}$  составляет 105–700 Бк/кг [17]. Обычно выход красных шламов в производстве алюминия оценивается величиной 1,1–6,2 т на 1 т металла [2]. На отечественных пред-

приятных большей удельной активностью обладают красные шламы, образующиеся при переработке импортного, а не традиционного отечественного сырья [10].

В титаномagneиовом производстве, соединяющем в себе термические и химические процессы, ПРН практически полностью переходят в руднотермический шлак, за исключением  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ , которые накапливаются в пыли циклонов и зациклонных фильтрах до весьма значительных уровней – 10–13 Бк/г. Содержание  $^{226}\text{Ra}$  в шламах титанового производства достигает 2,85 Бк/г [14], а количество отходов, в зависимости от применяемой технологии, составляет от 0,2 до 3,3 т на 1 т двуокиси титана  $\text{TiO}_2$  [2].

В отходах производства редких металлов (Zr, Hf, Ti, Sn) среднее содержание  $^{226}\text{Ra}$  составляет около 1,6 Бк/г [11], а наиболее высокая удельная активность ПРН характерна для титаногипса – отхода переработки перовскитового концентрата при получении  $\text{TiO}_2$  [10].

*Отходы использования подземных вод.* В зависимости от области применения природные подземные воды подразделяются на питьевые, технические, промышленные и теплоэнергетические. Так как обогащение природных подземных вод изотопами радия является геохимической закономерностью, при их использовании практически в любых отраслях происходит накопление радионуклидов на поверхности технологического оборудования, в элементах фильтров, в сорбентах и т.д.

В технологиях водоподготовки формируются отходы, содержащие ПРН в широком диапазоне концентраций, достигающих в некоторых случаях 100 Бк/г и более. По данным [2], на одном из предприятий масса образующихся отходов оценивается величиной от 70 до 200 т в год, а удельный выход сухих отходов составляет около 1 т на каждые 25 000 м<sup>3</sup> воды. Значения удельной активности ПРН в отходах предприятия по подготовке питьевой воды достигают 128 Бк/г по  $^{228}\text{Ac}$ , 26 Бк/г – по  $^{212}\text{Bi}$ , 287 Бк/г – по  $^{214}\text{Bi}$ , 30 Бк/г – по  $^{212}\text{Pb}$ , 293 Бк/г – по  $^{214}\text{Pb}$  и до 12 Бк/г по  $^{208}\text{Tl}$  [18]. При эксплуатации в течение 30 лет артезианской скважины для питьевого водоснабжения в осадках на внутренней поверхности труб удельные активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  составили 17 и 14 Бк/г, а в отработанном песке и гидроокисном осадке – до 20 Бк/г [14].

Очистительные фильтры могут задерживать до 60%, а реагенты для смягчения воды – до 90% изотопов радия. Специальные сорбенты в сочетании с активированным углем осаждают до 95% радона. Удельная активность  $^{226}\text{Ra}$  в катионно-обменных смолах может составлять 0,33 Бк/г с пиковыми концентрациями 0,92–1,48 Бк/г, а в специальных сорбентах для очистки воды от  $^{226}\text{Ra}$  – до 1,48–4,07 Бк/г. Еще один вид отходов использования природных вод – донные отложения в накопительных емкостях в виде тонкодисперсного песчано-глинистого осадка, на поверхности которого мощность дозы достигает 0,8 мкЗв/ч [11].

Для хозяйственно-питьевого водоснабжения жителей г. Тверь используется вода из артезианских скважин, которая перед подачей в распределительную сеть смешивается и подвергается очистке. При удельной активности  $^{226}\text{Ra}$  в воде отдельных артезианских скважин от 0,17 до 1,88 Бк/кг удельная активность  $^{226}\text{Ra}$  в отработанных фильтрующих материалах достигала 18 Бк/г,

а коэффициент эманирования отходов оказался в диапазоне 0,6–0,9 [19].

На станции обезжелезивания воды из двух артезианских скважин в п. Лебяжье Ленинградской области за несколько десятков лет водоснабжения жителей было накоплено почти 200 м<sup>3</sup> производственных отходов. Удельная активность  $^{226}\text{Ra}$  в отходах достигала 40 Бк/г, а  $^{228}\text{Ra}$  – почти 30 Бк/г. Мощность дозы на отдельных элементах действующего технологического оборудования станции составляла 100–200 мкР/ч, а на поверхности образовавшихся отходов – до 500 мкР/ч [20].

В местах складирования производственных отходов, образующихся при промышленном использовании глубинных вод, существенным может оказаться радоновыделение из отвалов. При использовании артезианских вод в котельных ТЭС радионуклиды могут концентрироваться в накипи, формируя внешнее излучение мощностью до 1500 мкР/ч [21].

В последние годы было выявлено образование отходов с повышенным содержанием ПРН в технологии производства бумаги и целлюлозы, которое, по-видимому, также связано с большим потреблением воды. Осадки из труб бумажной фабрики в США содержали до 15 Бк/г  $^{226}\text{Ra}$  и до 4 Бк/г  $^{230}\text{Th}$ ; мощность дозы гамма-излучения от них достигала 200 мкР/ч [2]. При оценке потоков ПРН, поступающих в отходы производства целлюлозы из отдельных технологических циклов, зафиксирован значительный поток  $^{40}\text{K}$ , достигающий 250 000 МБк/год (натриевый технологический цикл) и потоки  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Th}$  интенсивностью до 1200–1800 МБк/год (кальциевый цикл) [22].

Как правило, повышенным содержанием ПРН характеризуются производственные отходы, образующиеся при использовании геотермальных вод – фильтры и осадок на оборудовании имеют типичные значения удельных активностей  $^{226}\text{Ra}$  от 4,9 до 9,4 Бк/г, а  $^{228}\text{Ra}$  – от 3,4 до 6,9 Бк/г. Только на одной геотермальной станции в Калифорнии в США образуется около 45 000 т/год таких отходов [2].

При получении J и Br из пластовых вод образуются отходы с повышенным содержанием ПРН. На йодном заводе в г. Троицк за 30 лет работы накоплено около 5000 т отходов, сопоставимых по удельной активности с уран-ториевой рудой с концентрациями урана 23 Бк/г и тория – 24 Бк/г. На йодобромном производстве в Пермском крае в твердых отходах содержание  $^{226}\text{Ra}$  достигает 25 Бк/г,  $^{228}\text{Ra}$  – 25–27 Бк/г,  $^{228}\text{Th}$  – 7–17 Бк/г [14].

*Отходы от сжигания углей.* Золошлаковые отходы (ЗШО) – основные отходы сжигания углей, которые составляют около 10% первоначального объема сжигаемого угля. В этих отходах зола основания и шлак составляют до 20%, а зола уноса – около 75%. Коэффициент эманирования золы оценивается величиной 0,02, а поток радона с поверхности отвалов – 0,018 Бк/(с·м<sup>2</sup>) [11]. Удельные активности ПРН в ЗШО выше, чем в сжигаемых углях. В среднем при сжигании традиционных углей коэффициент концентрирования составляет 2,5–3,5 для  $^{232}\text{Th}$  и  $^{226}\text{Ra}$  и несколько десятков – для  $^{210}\text{Po}$ . При этом степень концентрирования ПРН в ЗШО зависит не только от характеристик сжигаемых углей, но и от технологии их сжигания [23]. Отходом при сжигании

угля может также оказаться осадок на внутренней поверхности котлов с удельной активностью  $^{210}\text{Po}$  до 100 Бк/г [3].

*Отходы выделения редкоземельных элементов.* Геохимической особенностью редкоземельных элементов (РЗЭ) является их совместное присутствие в природных объектах и на всех технологических циклах, предшествующих их полному разделению. При этом минералы, содержащие РЗЭ, характеризуются повышенным содержанием ПРН, в основном ряда тория, которые в процессе производства поступают в отходы (бастенезит – до 0,1 масс.%  $\text{ThO}_2$ , монацит – от 4 до 10%  $\text{ThO}_2$  и от 0,1 до 0,5%  $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Около 6% общей массы отходов производства РЗЭ по технологиям, используемым в США, имеют удельную активность тория до 144 Бк/г и до 666 Бк/г урана [11]. Радиоактивное равновесие в таких отходах всегда нарушено. Мощность дозы излучения вблизи таких отходов может достигать значений 120 мкЗв/ч.

*Отходы нефтегазового комплекса (НГК).* Отходы предприятий нефтегазовой отрасли формируются благодаря присутствию изотопов радия ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ ) в сопутствующих добыче глубинных водах. Основные виды отходов – осадки и солевые отложения, извлеченные из технологического оборудования при его ремонте и очистке, нефтяные шламы, почвы и грунты на территории предприятия, в которых со временем накапливаются ПРН в связи с систематическими проливами пластовых вод, отработанное оборудование, осадки с поверхности полей испарения и др. [1, 11].

Радионуклидный состав отходов зависит как от времени их накопления при работе оборудования, так и от срока их последующего хранения, в соответствии с периодами полураспада изотопов радия –  $^{226}\text{Ra}$  ряда  $^{238}\text{U}$  (1600 лет),  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{224}\text{Ra}$  ряда  $^{232}\text{Th}$  (5,75 лет и 3,66 дня соответственно) и их дочерних продуктов. При хранении отходов ведущую роль в формировании их радионуклидного состава играет  $^{226}\text{Ra}$ , т.к. при этом сказывается распад  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Th}$  при практически неизменной активности  $^{226}\text{Ra}$ . В производственных отходах НГК, как правило, отношение  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  ( $^{224}\text{Ra}$ )  $\gg 1$  (обратное соотношение встречается крайне редко и не является типичным для большинства месторождений нефти, по крайней мере, в России). При хранении отходов дольше 8–10 лет, независимо от времени предшествовавшего накопления осадка, соотношение  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  составляет около 1,4 и далее изменяется незначительно [24].

Для отходов НГК характерна крайняя неоднородность как по их виду (металлические, сыпучие, вязкие и пр.), так и по удельной активности природных радионуклидов в них (табл. 1). Изотопы радия в осадке на поверхности оборудования представлены радиобаритом, для которого характерны значения коэффициента эманирования до 0,05; заметно выше его величина для осадков и шламов в буллитках и сепараторах – до 0,22 [1]. Удельная активность ПРН в производственных отходах традиционных отечественных месторождений нефти и газа варьирует в очень широком диапазоне от фактически кларковых уровней, характерных большей частью для месторождений на севере Тюменской области, до более чем 1000 Бк/г – для месторождений Поволжья [25].

На месторождениях Ставропольского края удельные активности в осадках из труб достигали по  $^{228}\text{Th}$  – 169 Бк/г, по  $^{226}\text{Ra}$  – 133 Бк/г; мощность дозы вблизи стеллажа с загрязненными трубами достигала 2500, а вблизи запорной арматуры – 1000 мкР/ч [26].

Таблица 1

**Удельная активность ПРН в различных типах отходов НГК, Бк/г [1]**

| Радионуклид       | Виды отходов     |                        |            |
|-------------------|------------------|------------------------|------------|
|                   | Промысловые воды | Осадок на оборудовании | Шламы      |
| $^{238}\text{U}$  | 0,0003–0,1       | 0,001–0,5              | 0,005–0,01 |
| $^{226}\text{Ra}$ | 0,0020–1200      | 0,1–15 000             | 0,05–800,0 |
| $^{210}\text{Po}$ | –                | 0,02–1,5               | 0,004–160  |
| $^{210}\text{Pb}$ | 0,05–190         | 0,02–75                | 0,1–1 300  |
| $^{232}\text{Th}$ | 0,0003–0,001     | 0,001–0,002            | 0,002–0,01 |
| $^{228}\text{Ra}$ | 0,3–180          | 0,05–2 800             | 0,5–50,0   |

Кроме перечисленных, имеется еще один вид отходов с повышенным содержанием ПРН, происхождение которых связано с деятельностью предприятий урановой отрасли и которые требуют самого пристального внимания. Это заброшенные отвалы этих предприятий, которые не контролируются и могут быть доступны для различных направлений использования. В районе расположения таких отвалов может увеличиваться население, развиваться туризм и т.д. [11].

*Жидкие сбросы предприятий.* Отходами многих производств являются жидкие сбросы, которые, с точки зрения их реальной или потенциальной радиационной опасности, оцениваются по-разному – от пренебрежения из-за большого разбавления в окружающей среде (за исключением угольной отрасли и добычи золота, в которых используется кислотный дренаж) [3, 7], до настороженного отношения из-за недостатка информации [9]. По данным [27], ежегодные активности ПРН в жидких сбросах предприятий Нидерландов в производстве фосфора составляют 30–160 ГБк/год по  $^{210}\text{Po}$  и 20–70 ГБк/год по  $^{210}\text{Pb}$ ; а в производстве фосфорной кислоты – 250–380 ГБк/год по  $^{226}\text{Ra}$ , 230–300 ГБк/год – по  $^{210}\text{Po}$ , и 240–340 ГБк/год по  $^{210}\text{Pb}$ . Приблизительно на порядок ниже расчетный вынос этих радионуклидов с жидкими сбросами в производстве  $\text{TiO}_2$ .

В процессе переработки лопаритового концентрата (минерального материала с эффективной удельной активностью ПРН на уровне 25–35 Бк/г) природные радионуклиды перераспределяются между промпродуктом, жидкими сбросами предприятия и твердыми производственными отходами. Однако баланс активности между исходным сырьем и потоками ПРН в продукцию и твердые отходы изучен недостаточно. Между тем в жидких сбросах предприятий ПРН, как правило, находятся в наиболее подвижной форме [28], что является к тому же причиной отсутствия радиоактивного равновесия в рядах урана и тория как в самих сбросах, так и образующихся в процессе производства отходах с повышенным содержанием ПРН.

С точки зрения оценки возможного влияния на облучение населения и поступления в объекты окружающей среды, потоки природных радионуклидов с жидкими сбросами предприятий до сих пор остаются наименее изученными.

### Использование производственных отходов

Использование, повторное использование и утилизация производственных отходов, содержащих ПРН, постепенно становится признанной законной и желательной альтернативой традиционного их хранения [9].

Наиболее распространенным видом утилизации производственных отходов ряда отраслей до последнего времени считалось их использование в качестве строительного сырья (золотошлаковые отходы ТЭС, шлаки металлургических предприятий, фосфогипс, термофосфорные шлаки, зола от сжигания осадков сточных вод и др.). Отходы горнодобывающей промышленности используются при строительстве дамб, плотин и набережных [3, 11 и др.]. Хвосты горнообогатительных предприятий редкометаллической промышленности с повышенным содержанием ПРН зачастую бесконтрольно используются вблизи мест их образования в качестве строительных материалов.

По данным Торгово-промышленной палаты РФ в отвалах добычи и обогащения различных руд хранится около 4 млрд т отходов, а их ежегодный прирост превышает 150 млн т. Под хранение ЗШО ТЭС в России отчуждено 20 тыс. км<sup>2</sup> земельных участков, на которых хранится 1,3–1,5 млрд т ЗШО. Ежегодно ТЭС производят до 30 млн т ЗШО, из которых в нашей стране используется пока только около 10%. В развитых странах используется 70–95% таких отходов, а в Нидерландах и Дании – 100% ЗШО. Имеются сведения о разработке и внедрении технологий использования этих отходов в производство керамики.

Угольная зола используется также для рекультивации земли и производства красок. Фосфогипс применяется в качестве мелиоранта и в производстве керамики. Красные шламы алюминиевого производства используются в производстве красителей, керамики и т.д. В связи с прогрессирующей тенденцией комплексной переработки минерального сырья производственные отходы все чаще могут направляться на доизвлечение полезных компонент на то же или другие предприятия или идти в отвалы с возможностью будущего повторного использования. Известны случаи, когда отходы вакуумного рафинирования в производстве олова с высоким содержанием <sup>210</sup>Pb и <sup>210</sup>Po направляются на другие предприятия как сырье для получения висмута [10]. Разрабатываются и применяются технологии извлечения РЗЭ из красных шламов [29] и фосфогипса [30]. Осадок из труб в цикле применения подземных вод используется в качестве сырья для получения ценных химических элементов (лития, никеля и др.) [31], а пылевые отходы доменных печей хранятся для последующего извлечения из них цинка [3].

При планировании повторного использования производственных отходов следует учитывать, что при их переработке возможно концентрирование радионуклидов [3]. И это тем более важно, поскольку прямых нормативов

и регламентов для различных направлений утилизации отходов, кроме случаев использования их в качестве строительного сырья и фосфорсодержащих удобрений, в настоящее время нет.

### Подходы к регулированию обращения с отходами, содержащими ПРН

При обращении с производственными отходами, содержащими ПРН, рассматриваются различные варианты размещения и пути снижения их радиационного воздействия на население и окружающую среду. Неконтролируемое внесение в почву таких отходов, их размещение вблизи жилых домов может вести к поступлению радона в помещения, дополнительному внешнему облучению жителей, поступлению ПРН в почвы и в последующем в продукцию сельского хозяйства и организм людей.

Отходы могут складироваться в отвалах, могут быть покрыты водой в траншеях и водохранилищах. В зависимости от радионуклидного состава и удельной активности ПРН в некоторых случаях безопасное хранение отходов требует специальных инженерных решений [9]. В качестве возможных вариантов обращения с некоторыми видами отходов рассматривается их разбавление и растворение. Разбавление предлагается, в частности, для красных шламов при их использовании в качестве строительного сырья (до 20% шламов и 80% глины). При этом для снижения коэффициента эманирования красных шламов проводится их обжиг при температуре 400–1000 °С в смеси с опилками (5–35 масс.%), при котором их эманирование уменьшается на 80% [17].

Окалина и осадки имеют относительно малую массу при высоком содержании ПРН (<sup>210</sup>Pb и <sup>210</sup>Po). При средней концентрации радионуклидов они обычно складываются в земле с учетом токсичности содержащихся в них тяжелых металлов. В Нидерландах предлагается хранить такие отходы в специальных емкостях из полиэтилена, а через 150 лет, когда удельные активности <sup>210</sup>Pb и <sup>210</sup>Po снизятся до уровня освобождения от контроля, их можно будет хранить как обычные отходы [3].

Отходы НГК и производства циркона, титановых пигментов, РЗЭ и т.д. требуют специальных условий для длительного и безопасного хранения.

В целом же, требования по обеспечению радиационной безопасности при обращении с отходами, в том числе при их хранении, до настоящего времени в большинстве стран не отработаны [9]. Понимая большую значимость проблемы и ее заметное обострение со временем, специалисты разных стран ведут интенсивные поиски приемлемых подходов к ее решению. Так, для регионов Центральной Азии предлагается создание объединенной системы радиэкологической безопасности при обращении с производственными отходами с повышенным содержанием ПРН [32].

Для освобождения материалов, содержащих ПРН, от дальнейшего радиационного контроля один из последних документов МАГАТЭ [33] рекомендует принять величину удельной активности 1 Бк/г для радионуклидов равновесных рядов урана и тория и 10 Бк/г для <sup>40</sup>K. Для смеси радионуклидов в материалах суммарная относительная концентрация радионуклидов должна быть меньше 1. При превышении рекомендованных значений решение

должно приниматься, исходя из принципа оптимизации с учетом характеристик процесса или источника возможного облучения.

При переработке сырья с достаточно низким содержанием ПРН образующиеся отходы могут иметь значительно более высокие концентрации. Кроме того, есть ситуации, когда требуется особое внимание к производственным отходам, содержащим ПРН – их использование в качестве строительного сырья, возможность выщелачивания ПРН и попадания в источники питьевой воды и др. [9].

В большинстве ситуаций для оценки реальной радиационной обстановки при обращении с отходами информации только о содержании в них ПРН недостаточно. На примере ряда предприятий [34] показано, что реальные дозы облучения по данным прямых измерений существенно расходятся с расчетными данными. Отсюда следует необходимость прямой оценки параметров радиационной обстановки при обращении с отходами с повышенным содержанием ПРН. Корректность оценки радиационной опасности производственных отходов в каждом конкретном случае требует знания технологической схемы производства, удельной активности ПРН в руде, отходах и выбросах, массового баланса и баланса активности, физико-химических характеристик отходов и планируемого характера их использования [3].

Считается, что в отличие от ядерных отраслей, неурановые отрасли промышленности не должны регулироваться как целое. Соблюдение принципа оптимизации допускает возможность введения индивидуальных регламентирующих величин содержания ПРН в производственных отходах и обращения с ними для данной отрасли или даже конкретного предприятия. При больших массах отходов экономические последствия жесткой регламентации допустимого содержания ПРН могут быть очень большими [3].

В Германии для оценки производственных отходов используется суммарная величина  $C(^{238}\text{U}) + C(^{232}\text{Th}) > C$ , где  $0,2 < C < 5$  Бк/г для разных условий, в зависимости от формируемой дозы. Проблема размещения отходов и обращения с ними определяется средней величиной  $C$  за год. При  $C=0,05$  Бк/г допускается поверхностное размещение отходов, а при  $C > 5$  Бк/г – подземное с разными условиями в зависимости от величины  $C$ .

В Голландии фосфогипс считается «чистым» при содержании  $^{226}\text{Ra}$  0,5 Бк/г. В Греции производитель фосфогипса обязан ежегодно определять в нем среднее содержание  $^{226}\text{Ra}$ , которое не должно превышать 0,4 Бк/г, а в областях его использования и размещения должно контролироваться содержание  $^{226}\text{Ra}$  в почве, воде и подземных водах [3]. В США фосфогипс для сельскохозяйственного использования должен иметь среднюю концентрацию  $^{226}\text{Ra}$  не более 370 Бк/кг [11]. В отечественной практике величина  $C_U + 1,5C_{\text{Th}}$  в фосфорных удобрениях и мелиорантах не должна превышать 4000 Бк/кг.

В России для обеспечения радиационной безопасности при обращении с производственными отходами с повышенным содержанием ПРН в СП 2.6.1.1292-03 и СП 2.6.6.1169-02 введена классификация производственных отходов по величине эффективной удельной активности  $A_{\text{эфф}}$ . Чтобы избежать неоправданного завышения или занижения требований по обеспечению радиационной

безопасности, для отходов с заметным нарушением радиоактивного равновесия в рядах  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  расчет величины  $A_{\text{эфф}}$  должен учитывать реальный вклад отдельных ПРН этих рядов в гамма-излучение отходов. Это предотвратит ненужные затраты при обращении с ними и обеспечит принятие необходимых мер по обеспечению радиационной безопасности [35].

К отходам с нарушенным равновесием в рядах урана и тория за счет высокого коэффициента эманирования относятся отдельные виды отходов НГК, фильтрующие среды в системах очистки природных вод, мелкодисперсные шламы, золы от сжигания осадков сточных вод, сбросы гидрометаллургических технологий и др. Нарушенным оказывается радиоактивное равновесие в отходах производств с высокотемпературными технологиями и химическими переделами.

Нарушение равновесия неизбежно также в жидких сбросах предприятий. Регламентированные величины для них по удельной активности радия определены только в США по растворенным  $^{226}\text{Ra} - 0,37$  и  $^{228}\text{Ra} - 1,11$  Бк/л. Средняя концентрация за 30 дней в суточном потоке для растворенного  $^{226}\text{Ra}$  должна быть менее 0,11, для общего  $^{226}\text{Ra} - 0,37$  Бк/л. В Нидерландах для промышленных предприятий регламентируется годовой сброс ПРН по  $^{238}\text{U} - 1000$ , по  $^{232}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Ra} - 100$ , а по  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po} - 10$  ГБк/год [13].

Таким образом, повышенное содержание ПРН, характерное для многих видов промышленных отходов, их гигантские накопленные и постоянно образующиеся количества делает необходимой их оценку как возможный источник облучения населения и поступления радионуклидов в окружающую среду. Тем более что использование минерального сырья с относительно более высоким содержанием ПРН постоянно возрастает. В последние годы стали осваиваться месторождения минерального сырья в ранее закрытых и/или труднодоступных районах, все более широко используются импортные минеральные материалы с более высоким содержанием ПРН по сравнению с традиционными отечественными. Все шире внедряются технологии комплексной переработки сырья. В то же время для ряда технологий отмечается недостаток количественных данных о характеристиках отходов.

По мере истощения запасов относительно легко извлекаемого минерального сырья традиционных месторождений все шире применяются технологии переработки отвалов производственных отходов и их применения в различных областях производства. Под воздействием производственных отходов, включая и их радиационное воздействие, находятся значительные контингенты населения, а миграция ПРН в окружающую среду из мест хранения и переработки отходов постепенно приводит к его увеличению. В связи с этим проблемы обеспечения радиационной безопасности населения при обращении с отходами все чаще превращаются из локальных в глобальные и требуют самого пристального внимания.

Одной из наиболее остро стоящих проблем в настоящее время является установление требований по обеспечению радиационной безопасности населения и ограничению поступления ПРН в окружающую среду. Огромные

количества этих отходов и разнообразие их характеристик практически исключает применение к ним регламентов, установленных в отношении традиционных радиоактивных отходов.

На основании анализа обширных сведений в материалах МАГАТЭ делается вывод о том, что использование, повторное использование и утилизация таких производственных отходов, в том числе при необходимости с их разбавлением, становится признанной законной и желательной альтернативой обращения с ними при обязательном контроле там, где они вновь перерабатываются [36].

## Литература

1. Radiation protection and the management of radioactive waste in the oil and gas industry: Safety Report Series No 34. IAEA, 2003.
2. Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation. Technical reports series № 419. Vienna, 2004.
3. Regulatory and management approaches for control of environmental residues containing naturally occurring radioactive material (NORM): Proc. of Technical Meeting held in Vienna 6-10 December 2004. IAEA, 2006.
4. Assessing the need for radiation protection measures in work involving minerals and raw material: Safety Report Series No 49. IAEA, 2006.
5. Radiation protection and NORM residue management in the zircon and zirconia industries: Safety Report Series No 51. IAEA, 2007.
6. Источники и эффекты ионизирующего излучения: Отч-т НКДАР ООН, 2000, Т.1. Нью-Йорк, 2000.
7. Technical Enhancement of Natural Radioactivity: International Symposium (Full text of the presentation at the Symposium, Brazil 1999). Brazil, 2001.
8. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM IV): Proc. of Int. Conference Poland (17–21 May 2004). IAEA. Vienna, 2005.
9. Naturally Occuring Radioactive Material (NORM V): Proc. of the 5 Int. Symp. in Seville (19–22 March 2007). IAEA. Vienna, 2008.
10. Лисаченко Э.П. [и др.]. Радиационно-гигиеническое обследование промышленных объектов неядерных технологий // Радиационная гигиена: Сб. научных трудов СПб: ФГУН НИИРГ им. проф. Рамзаева П.В., 2006. 285 с. С. 242–251. Библиогр. 16 назв.
11. Diffuse NORM Wastes – Characterization and Preliminary Risk Assessment. Prepared by S. Cohen and Associates, Inc., and Rogers Office of Radiation and Indoor Air. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1993.
12. Valles I. [et al.]. Natural radioactivity components in solid waste produced by the manufacture of phosphatic fertilizer: Proc. of the 5 Int. Symp. in Seville (19–22 March 2007). Poster 6–7. IAEA. Vienna, 2008.
13. John Arthur W, Markham O. Poyle. Polonium-210 in the environment around a radioactive waste disposal area and phosphate ore processing plant.//Health Phys. 1984. 46. N 4. P. 793–799.
14. Гращенко С.М. О проблемах естественной радиоактивности в неядерной промышленности // Экологическая химия. 1998. Т. 7(4). С.268–277.
15. Пархоменко В.И., Крисюк Э.М., Лисаченко Э.П. Гигиеническая характеристика отходов промышленности, используемых в строительной индустрии // Гигиена и санитария. 1981. №8. С. 34–36.
16. Doring Y J. [et al.]. Identification of enhanced concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in iron ore industry: Proc. of an Int. Conf. Naturally occurring radioactive materials (NORM IV) held in Szezzyrk, Poland (17–21 May 2004). P. 213–216.
17. Jobbagy V. [et al.]. Dependence of radon emanation from red mud on heat treatment.: Proc. of the 5 Int. Symp. in Seville (19 – 22 March 2007). IAEA Vienna, 2008 P.470–488.
18. Palomo M. [et al.]. Radiochemical characterization of the sludge from a treatment plant of potable water: Proc. of the 5 Int. Symp. in Seville (19 – 22 March 2007). Poster 5-5. IAEA. Vienna, 2008
19. Организация и проведение комплексного радиационно-гигиенического обследования системы водоснабжения г. Тверь: Отчет по договору №25-01/2007. Фонды ФГУН НИИРГ.
20. Оценка воздействия природных радионуклидов в водопроводных сетях на население рабочего поселка Лебяжье Ломоносовского района: Отчет. 2001.27 с. Фонды ФГУН НИИРГ.
21. Лисаченко Э.П., Стамат И.П. Использование глубинных вод как объект радиационно-гигиенических исследований // Радиационная гигиена: Сб. научных трудов СПб: ФГУН НИИРГ им. проф. П.В. Рамзаева, 2006. 285 с. С 185–192.
22. Vaca F. [et al.]. Fluxes and enhancement of natural radionuclides in a pulp mill factory located in the south-west of Spain: Proc. of the 5 Int. Symp. in Seville (19 – 22 March 2007). Poster 7-6. IAEA. Vienna, 2008.
23. Стамат И.П. [и др.] Проблемы использования ископаемых углей, создаваемые природными радионуклидами: Мат. II междунар. конф. «Радиоактивные элементы в среде обитания человека» Томск, 2004. С. 569–573.
24. Лисаченко Э.П., Матвеева И.Г., Стамат И.П. Формирование радионуклидного состава производственных отходов на объектах нефтегазового комплекса // Сб. научных трудов. СПб.: ФГУН НИИРГ им. проф. П.В. Рамзаева, 2004. 230 с. С. 45–56.
25. «Исследование структуры производственных отходов, имеющих на территории и образующихся в процессе текущей деятельности объектов добычи и первичной подготовки нефти и газа, их сортировка и классификация по категориям в соответствие с требованиями СанПин 2.6.6.1169-02»: Отчет ООО «НТЦ «ЭКРАНТ», 2005. 67 с.
26. Попов Д.К. [и др.] Естественная радиоактивность на нефтепромыслах // Гигиена и санитария. 1972. №4. С.11–113.
27. J. Van Der Steen. Regulatory approaches for NORM residues in the Netherlands: Proc. of Technical Meeting held in Vienna (6-10 December 2004). Regulatory and management approaches for control of environmental residues containing naturally occurring radioactive material (NORM). IAEA, 2006.
28. Комплексные исследования по оценке влияния производственной деятельности ОАО «Соликамский магниевый завод» на объекты окружающей среды с целью определения границ санитарно-защитной зоны по радиологическому фактору: Отчет ООО НТЦ «ЭКРАНТ», 2001. 27 с.
29. Смирнов Д.И. [и др.] Сорбционное извлечение РЗЭ из красных шламов // Цветные металлы, 2002. №8. С. 64.
30. Маликов В.А., Крылов О.К. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотой // Цветные металлы, 2003. №4. С.63.
31. Материалы международной конференция «Извлечение минеральных компонентов из геотермальных растворов» (Петропавловск Камчатский, 12–16 сентября 2005г.) / Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН – Петропавловск -Камчатский: Оттиск, 2005. 108 с.
32. Зарединов Д.А., Тен О.А. Концептуальное обоснование создания объединенной системы радиационно-экологической безопасности при обращении с производственными отходами с повышенным содержанием природных

- радионуклидов: Сб. тезисов междунар. научно-практической конференции «Гигиенические аспекты обеспечения радиационной безопасности населения на территории с повышенным уровнем радиации» (Санкт – Петербург, 15–17 сент. 2008 г.). С. 49–51.
33. Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance. Safety Guide No RS-G-1.7. IAEA. Vienna, 2004.
34. Weiss D. [et al.]. Methods for assessment of the occupational exposure at working places of different tenorm industrial branches: Proc. Of Int.Conference. "Naturally Occurring radioactive materials (NORM IV) (Poland 17-21 May 2004). IAEA. Vienna, 2005. P 147–155.
35. Стамат И.П., Лисаченко Э.П. Эффективная удельная активность природных радионуклидов в средах с нарушенным радиоактивным равновесием //Радиационная гигиена. Т.1. № 1. С. 27-31.
36. Wymer Denis. Application of International Safety Standards to work involving exposure to natural radiation Poland 419–430 или International Safety Standards and their Application to NORM // Wymer. IAEA

---

**E.P. Lisachenko, I.P. Stamat**

**Natural radionuclides in residues from non-nuclear industries**

Federal Scientific Organization «Saint-Petersburg Research Institute of Radiation Hygiene after Professor P.V. Ramzaev»  
of Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Well-being, Saint-Petersburg

*Abstract. In the present overview we analyze the available data concerning residues from non-nuclear industries which contain naturally occurring radioactive material (NORM). We consider their quantity, radiation properties, placement, utilization, regulatory and management*

*Key words: non-nuclear industries, natural radionuclides, industrial waste, radiation control, utilization, regulatory and management.*

Поступила 27.03.2009 г.

И.П. Стамат  
Тел. (812)232-43-29;  
E-mail: istamat@mail.ru