

某锆英砂加工企业的放射性分析与讨论

王震¹, 桑文娟¹, 于海林²

1. 山东省核与辐射安全监测中心, 山东 济南 250117; 2. 山东省辐射环境管理站

摘要: **目的** 调查某锆英砂加工企业原料及产品的放射性, 掌握生产环节放射性在物料中的分布及对环境的影响, 为加强环境管理和污染防治提供科学依据。**方法** 对锆英砂原料及产品表面进行 γ 空气吸收剂量率的现场监测, 并对采集的锆英砂原料、产品和厂区内外土壤样品的天然放射性核素含量进行分析。**结果** 锆英砂原料、氧化锆及二氧化硅产品表面的 γ 空气吸收剂量率为当地天然本底水平的 16~28 倍, 部分样品中 ^{238}U 含量超过了豁免水平, 且厂区内土壤样品中的天然核素含量高于厂区外土壤样品。工作人员外照射剂量估算值为 1.24 mSv/a。**结论** 锆英砂加工环节各物料的放射性水平明显高于环境本底水平, 且波及厂区内土壤, 企业应加强对生产加工环节的管理并建立良好的安全文化, 防止污染扩散。

关键词: 锆英砂; 氧化锆; 放射性; 环境管理

中图分类号: X591 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2019)05-0572-03

Radioactivity analysis and discussion of a zircon sand processing plant

WANG Zhen¹, SANG Wenjuan¹, YU Hailin²

1. Shandong Nuclear and Radiation Safety Monitoring Center, Jinan 250117 China;

2. Shandong Radiation Environmental Management Station

Abstract: **Objective** To investigate the radioactivity in raw materials and products in zircon sand processing plants and to grasp the distribution of radioactivity in production processes and its impact on the environment, so as to provide scientific basis for strengthening environmental management and pollution prevention. **Methods** The absorbed dose rate in air from γ radiation of raw materials and products were monitored in situ, and the contents of natural radionuclides in raw materials, products and soil samples collected were analyzed. **Results** The absorbed dose rates of zircon sand, zirconia and silicon dioxide were 16~28 times higher than that of the local natural background. ^{238}U contents in some samples exceeded the exemption level. The contents of natural radionuclides in the soil samples in the plant area were higher than those in the soil samples outside the plant. The annual effective dose of the worker received from the external radiation was estimated to be 1.24 mSv. **Conclusion** The radioactivity level of materials in zircon sand processing is obviously higher than the environmental background level, and it will affect the soil in the plant area. It is necessary to strengthen the management of processing processes and establish a good safety culture to prevent the spread of pollution.

Key words: Zircon Sand; Zirconia; Radioactivity; Environmental Management

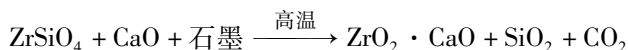
锆英砂是一种海滩砂矿, 主要成分为硅酸锆 (ZrSiO_4), 属伴生放射性矿资源。因其耐高温, 熔点可达 2 750℃, 因而广泛应用于铸造、陶瓷及耐火材料制造等行业^[1]。我国的锆英砂资源主要集中在广东和海南, 在世界范围内, 以澳大利亚和南非产量最多, 2016 年两国产量全球占比达 62.5%^[2]。因国内锆英砂矿的纯度较低, 且近些年对矿产的管理愈加严格, 加之环保要求的提高, 国内企业利用的锆英砂原料以澳大利亚进口最多。

锆英砂因含有独居石而带有放射性, 其中的放射

性核素会随着生产加工和销售等环节转移, 如管理不当则可能对环境 and 近距离接触人员造成影响, IAEA 相关出版物中已将锆英砂开采列入人为活动引起环境辐射水平升高的来源之一^[3]。杨朝春等^[4]通过对张家口港进口的澳大利亚产锆英砂进行表面 γ 空气吸收剂量率的监测得出, 大部分批次锆英砂的表面剂量率均大于 $1 \times 10^{-6} \text{ Gy/h}$, 认为应按放射性货物来监测和管理。

某企业以澳大利亚进口锆英砂和氧化钙为原料, 生产钙稳定氧化锆, 因其熔点高和机械强度高, 抗酸碱性, 多用于耐火材料制造^[5], 同时有副产品二氧化

硅。反应式如下:



整个工艺流程在高温炉中进行,反应生成的二氧化硅作为副产品出售。该工艺无液态物料,亦无废物产生。原料的放射性贯穿于加工、销售和使用的整个过程,有必要对锆英砂加工利用企业的原料和产品进行监测,并掌握放射性在其中的分布,为加强环境管理和污染防治提供依据,并为制定相关规范或标准提供数据支撑。

1 材料与方法

本文选择 2015—2018 年对该企业物料表面 γ 空气吸收剂量率的监测结果和样品中天然核素 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的分析结果,并选择最近两年厂区内外的土壤作为环境介质进行比较。

1.1 监测与采样 γ 空气吸收剂量率的监测对象为该企业的锆英砂原料货包、氧化锆和二氧化硅的产品货包,探头距离货包表面分别为 5 cm 和 1 m,巡测并记录最大结果,监测方法参考 GB/T 14583—93《环境地表 γ 辐射剂量率测定规范》^[6];样品采集均为多个货包内取样再混合,土壤采样则采用梅花布点法,核素分析方法参考 GB 11743—2013《土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法》^[7]和 GB 11713—2015《高纯锆 γ 能谱分析通用方法》^[8]。

1.2 监测仪器 现场监测使用的仪器为美国热电的 FH40G 便携式 X- γ 剂量率仪,使用 FHZ672E-10 型外置探头;实验室分析仪器使用 ORTEC 公司生产的 HPGe γ 谱仪,探测器类型分别为 GEM35P 和 GEM-C7080。

1.3 质量控制 人员均持有上岗证,采用方法均为国标,仪器设备均经国家计量部门检定合格。

2 结果

2.1 γ 空气吸收剂量率 现场监测的 γ 空气吸收剂量率结果见表 1。

表 1 物料表面 5 cm 的 γ 空气吸收剂量率监测结果($\times 10^{-6}\text{Gy/h}$)

监测时间	锆英砂	氧化锆	二氧化硅
2015 年	1.20	1.26	1.09
2016 年	1.63	1.62	—
2017 年	1.27	1.01	0.654
2018 年	1.87	1.26	0.842
平均值	1.49	1.29	0.862

注:2016 年二氧化硅无存货。

由表 1 可知,该企业锆英砂、氧化锆和二氧化硅三种物料表面 5 cm 的 γ 空气吸收剂量率范围分别为 $(1.20 \sim 1.87) \times 10^{-6}\text{Gy/h}$ 、 $(1.01 \sim 1.62) \times 10^{-6}\text{Gy/h}$ 、 $(0.65 \sim 1.09) \times 10^{-6}\text{Gy/h}$,平均值分别为 $1.49 \times 10^{-6}\text{Gy/h}$ 、 $1.29 \times 10^{-6}\text{Gy/h}$ 、 $0.862 \times 10^{-6}\text{Gy/h}$,约为当地原野 γ 空气吸收剂量率平均值的 16 ~ 28 倍。

2.2 物料中天然放射性核素含量 该企业原料和产品中天然放射性核素含量见表 2。

表 2 原料、产品中天然放射性核素含量 单位:Bq/g

样品名称	监测时间	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra
锆英砂	2015 年	0.953	0.580	3.87
	2016 年	8.16	0.613	4.14
	2017 年	0.485	0.463	2.92
	2018 年	0.389	0.557	2.11
氧化锆	2015 年	0.745	0.805	3.71
	2016 年	1.88	0.551	3.24
	2017 年	0.509	0.421	2.43
	2018 年	0.432	0.706	2.73
二氧化硅	2015 年	1.20	0.613	3.25
	2017 年	1.28	0.710	4.47
	2018 年	0.448	0.127	0.710

由表 2 可知,该企业 2015—2018 年来锆英砂、氧化锆和二氧化硅中天然核素 ^{238}U 的含量范围为 0.389 ~ 8.16 Bq/g、 ^{232}Th 的含量范围为 0.127 ~ 0.805 Bq/g、 ^{226}Ra 的含量范围为 0.710 ~ 4.47 Bq/g,同一核素在两种产品中的分布无明显差异。依据 GB 18871—2002《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》^[9],放射性核素的豁免活度浓度天然 U 和天然 Th (包括 ^{232}Th) 为 1.0 Bq/g, ^{226}Ra 为 10.0 Bq/g,可见部分样品中 ^{238}U 含量超过了豁免水平。

2.3 厂区内外土壤样品中天然放射性核素含量 厂区内土壤取样地点为车间外,办公室前裸露土地,厂外土壤取样地点为该公司墙外路边绿化带,样品中天然放射性核素含量见表 3。

表 3 厂区内外土壤样品中天然放射性核素含量 单位:Bq/kg

样品名称	监测时间	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra
厂内土壤	2017 年	114	90	136
	2018 年	83.8	110	78.7
	平均值	98.9	100	107
厂外土壤	2017 年	45.6	73.9	45.5
	2018 年	52.1	73.8	35.0
	平均值	48.9	73.3	40.3

由表 3 可知,近两年厂内土壤样品的 ^{238}U 和 ^{226}Ra

含量均为厂外土壤样品的 2 倍以上,²³²Th 含量也在 1.36 倍,厂内土壤样品三种天然核素的含量均高于厂外土壤。

2.4 人员受照射剂量估算 2017 年 12 月测得物料表面 1 m 处的 γ 空气吸收剂量率见表 4。

表 4 物料表面 1 m 的 γ 空气
吸收剂量率监测结果($\times 10^{-9}$ Gy/h)

物料名称	锆英砂	氧化锆	二氧化硅
监测结果	889	731	599

以该次测量中锆英砂原料 1 m 处的监测结果 889×10^{-9} Gy/h,每周工作 40 h,全年工作 50 周估算工作人员的外照射剂量。

$$H = 0.7 \times D \times T = 0.7 \times 889 \times 10^{-9} \times 40 \times 50 = 1.24 \text{ mSv}$$

该估算结果未超过《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》等标准中对工作人员年有效剂量的规定限值。但铀钍衰变产生的氡、Tn 及其子体会对工作人员产生一定程度的内照射。

3 讨论

3.1 结果分析 锆英砂的放射性主要源于其中所伴生的铀、钍、镭等天然核素,其随着物料的转换,进入产品中。因原料批次不同,纯度也不尽相同,加之采样的随机性较大,故物料的放射性水平存在一定差异,但总体而言,该企业物料中铀、钍、镭核素含量均远超天然环境水平,部分样品中的²³⁸U 超过豁免水平,而且工人在接受 γ 射线外照射的同时,也会因吸入工作环境中的氡、钍及子体而产生内照射,应当引起关注。长期处于放射性工作环境中,易引起放射性职业疾病^[10]。以某锆制品厂一线工人体检的结果来看,发现有晶状体混浊的病人占总数的 25%,远高于普通人群中该类病症的发病率^[4],国内也有多起因进口锆英砂放射性超标而被退运的事件发生。

另外监测过程中发现,该企业生产设备较简单,防护条件较差,员工的辐射防护意识也较缺乏,常见粉末状物料在各车间洒落。结合物料和厂区内外土壤样品的分析结果推断,该企业生产所涉及物料的放射性在

一定范围内产生了扩散,提高了厂内土壤的天然放射性核素水平。在以后的监测与调查中,如增加对厂区及周围区域环境的氡、钍及子体浓度和气溶胶等样品的采集和放射性分析工作,则可多方面掌握该企业及周围环境的放射性状况。

3.2 建议 应尽快建立健全伴生放射性矿利用企业环境监测的规范或标准,积极开展监测,及时掌握伴生放射性企业的放射性水平及其对周围环境的影响。

将该类型企业纳入监管范围,督促企业规范生产经营行为,纠正相关人员的不良操作行为,提高企业整体环保水平,改善员工职业卫生状况。

企业应主动增强环保意识,增加环保设施的投入和更新换代;加强对员工辐射防护和职业卫生的教育和培训,尽量缩短与物料的近距离接触时间并做好个人防护,对一线工人定期进行职业体检;建章立制,做好安全文化建设。

参考文献

- [1] 严文勋,封亚辉,周宇航,等.密封时间对锆英砂中天然核素测量值的影响[J].中国辐射卫生,2017,26(4):478-479,482.
- [2] 刘锆阳,马哲.中国锆资源安全分析[J].中国矿业,2017,26(9):6-10.
- [3] 郭庆礼,王岩,李先杰.某厂锆英砂生产氧氯化锆过程中放射性核素的转移和辐射防护[J].辐射防护,2018,38(4):293-299.
- [4] 杨朝春,吴政宙,张洪元.进口锆英砂的放射性对人体的危害[J].中国国境卫生检疫杂志,2002,25(4):226-227.
- [5] 王晓阳.氧化锆对高铝浇注料的高温弹性和机械性能的影响[J].耐火与石灰,2019,44(2):48.
- [6] 中华人民共和国国家环境保护局. GB/T14583—1993 环境地表 γ 辐射剂量率测定规范[S].北京:中国标准出版社,1993.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB 11743—2013 土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 11713—2015 高纯锆 γ 能谱分析通用方法[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 18871—2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [10] 曹磊,徐晓虹,彭红,等.论完善防护标准体系对职业性放射危害防治的支撑作用[J].中国辐射卫生,2017,26(5):568-574.

收稿日期:2019-05-19