

赤泥天然放射性水平及在建材领域制约性研究

顾汉念^{1,2}, 王宁¹, 张乃从³, 万军³, 唐红峰¹, 田元江¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049 3. 贵州省建筑材料科学研究设计院, 贵州 贵阳 550007)

摘要: 叙述了固体样品中天然放射性水平的不同测试方法, 指出常用的放射性水平检测方法包括 γ 能谱法和元素转换法, 并对两种方法进行评述。运用上述方法对贵州某铝厂赤泥中放射性核素 ^{226}Ra ^{232}Th ^{40}K 的比活度进行对比研究。依据国家标准相关规定, 针对所测赤泥放射性水平, 评估其在建筑主体材料中的最大可掺入量。结果表明, 赤泥的天然放射性水平较高, 不可直接用于建筑主体材料, 将其作为添加剂用于建筑主体材料时, 拜耳法赤泥与烧结法的最大掺入量分别不得高于 37% 和 35%。

关键词: 赤泥; 放射性; 建筑材料; 综合利用

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1752(2011)05-19-3

Study on radioactivity level of red mud and radiological constraints of usability as building materials

GU Han-nian^{1,2}, WANG Ning¹, ZHANG Nai-cong³, WAN Jun³, TANG Hong-feng¹ and TIAN Yuan-jiang¹

(1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002 China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guizhou Institute of Building Materials Scientific Research & Design, Guiyang 550007, China)

Abstract: It reviewed the test methods for natural radioactivity of solid waste samples. A comparative study on determination of the specific activity of ^{238}U ^{226}Ra ^{232}Th ^{40}K in the two types of red mud from Guizhou was done. According to the national standard, red mud from Guizhou can't be used as main building materials independently. The results show that two types of red mud contain trace radioactive elements. The ratio of Bayer red mud and red mud from sintering process should be less than 37% and 35% when they were used for main building materials.

Key words: red mud; radioactivity; building materials; comprehensive utilization

赤泥是氧化铝生产过程所排放的一种工业固体废弃物^[1]。2007年全球赤泥累计排放量已高达 26 亿吨^[2]。我国是氧化铝生产大国, 2009年氧化铝产量约占世界总产量的 30%, 产生的赤泥接近 3000 万吨, 而综合利用率仅为 4%, 累积堆存量达到 2 亿吨^[3]。目前国内外氧化铝企业主要采用干堆处置、倾倒入海、填充洼地等方式来处理所排赤泥, 其处置成本约占氧化铝产品产值的 5%^[4]。我国氧化铝厂大都采用露天筑坝堆存, 这种处置方式不仅需要占用大量土地, 浪费资源, 在堆场建设和维护上耗资, 还会对区域环境造成一定的影响。长期以来, 国内外学者开展了大量的研究工作, 提出了几十种关于赤泥综合利用的途径与方法^[1-2]。但总体上现有的综合利用技术存在着成本高、工艺复杂、经济效益较差等缺点, 而且大部分技术对赤泥处理量小, 与其排放量不成比例, 到目前为止在世界范围内还没有实现赤泥的大规模利用, 其综合利用与资源化问题仍然属世界性难题^[5]。2010年我国首次组织召开全国氧化铝赤泥综合利用现场技术交流会, 并出台了促进我国赤泥综合利用的指导性文件《赤泥综合利

用指导意见》。

将赤泥用于建筑材料领域, 是大规模综合利用赤泥有效途径之一。但赤泥的天然放射性水平较高, 已成为制约赤泥在建筑材料等领域大规模综合利用的主要因素之一^[6-9]。当赤泥作为建筑材料或建筑材料添加使用, 人体将会长期暴露于其辐射之下, 持续的辐射对环境 and 人体健康造成一定影响。人类 80% 的时间在室内, 建筑材料的天然放射性成为室内辐射主要来源^[9]。本文介绍了赤泥等固体样品天然放射性水平的分析测试方法, 分析检测贵州拜耳法赤泥与烧结法赤泥中放射性水平, 评价赤泥放射性在综合利用过程中的制约性, 对研究赤泥在建筑材料领域大规模综合利用的关键技术有重要意义。

1 固体样品天然放射性检测方法

天然放射性辐射环境是人类生存环境的重要组成部分, 随着社会的进步与发展, 人们认识到一些非原子能工业领域产生的固体样品, 同样存在着放射

基金项目: 贵阳市科技计划项目 (〔2008〕筑科工合字第 30号) 资助

第一作者: 顾汉念 (1985-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境矿物学。E-mail: guhannian@163.com

收稿日期: 2010-12-16

性危害问题,如某些金属矿尾矿、煤矸石、粉煤灰、磷石膏、赤泥、建筑石材等。这些固体样品放射性水平的常用测量方法,主要包括以下两种。

1.1 γ 能谱法

γ 能谱法是通过样品中天然放射性核素所释放特征 γ 射线的检测,以达到对放射性核素的定量分析,进而计算样品的放射性水平。从所测的 γ 射线能谱上,既可获得 γ 辐射总量,又可获得放射性核素铀、钍、钾等的含量。使用仪器 γ 能谱仪主要有探测器、脉冲幅度分析器、记录显示电路三部分组成,根据探测器探头材料的不同,可以将其分为两类:一类是碘化钠(NaI-Tl)晶体型 γ 能谱仪,一类是高纯锗(HPGe)型 γ 能谱仪。

碘化钠(NaI-Tl)晶体型 γ 能谱仪,是以碘化钠晶体为探测器,与高纯锗或锗锂探测器相比,碘化钠晶体探测器对 γ 射线具有较高的探测效率,但其能量分辨率较差。样品中天然放射性核素铀、钍、钍及钾产生的 γ 射线在仪器测量谱线上出现相互重叠,必须对测量谱线进行解谱分析,解谱技术直接关系到样品测量结果的精确度。高纯锗(HPGe) γ 谱仪具有操作简单、灵敏度高、准确性好、样品量少、能量分辨率高、线性范围宽、探测效率高、性能稳定、能在室温存放等优点,是迄今为止被认为是最佳的 γ 谱仪之一。

1.2 元素转换法

固体样品的放射性水平一般用比活度来衡量,固体样品中放射性核素的比活度与该种放射性元素的含量之间存在一定的换转关系^[10]。可以通过测定样品中元素的含量,根据放射性核素比活度与元素含量之间的关系(见表1),计算出样品的放射性比活度。

表1 放射性元素含量与放射性核素比活度转换关系

| 放射性元素含量 | | 放射性核素比活度 | | 转换关系 |
|---------|-----------|--------------------------------|-------|--|
| 元素 | 单位 | 核素 | 单位 | |
| U | 10^{-6} | $^{238}\text{U}(236\text{Ra})$ | Bq/kg | $1 \times 10^{-6} = 12.35 \text{ Bq/kg}$ |
| Th | 10^{-6} | ^{232}Th | Bq/kg | $1 \times 10^{-6} = 4.06 \text{ Bq/kg}$ |
| K | 10^{-2} | ^{40}K | Bq/kg | $1 \times 10^{-2} = 31.3 \text{ Bq/kg}$ |

2 贵州赤泥天然放射性水平

本实验所用赤泥均采自贵州某铝厂,该铝厂规模较大,铝土矿原料均来自贵州黔中一带,所排赤泥基本可以代表贵州地区赤泥特点。该铝厂碱法生产

氧化铝的基本方法包括拜耳法和烧碱法,所排放的赤泥也可分为拜耳法赤泥、烧碱法赤泥两大类。拜耳法赤泥采自生产线,未经洗涤,呈泥浆状,自然干燥后为棕红色;烧碱法赤泥采自赤泥堆场,为土黄色,久置后表面会出现泛碱现象。所采样品经破碎、磨细、混合、干燥等处理后进行分析测试。

将赤泥均匀混合,对其中天然放射性元素 U Th K的含量进行分析测试,该工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。微量元素 U Th由电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测得,主量元素 K的含量则由 X射线荧光光谱仪(XRF)测得。为对比研究 γ 能谱法与元素转换法测量结果的一致性,本实验在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,采用多道能谱仪(HPGe)对上述赤泥样品进行放射性比活度的检测。实验中使用的分析仪器和设备见表2。

表2 主要实验仪器和设备

| 仪器和设备名称 | 型号 | 产地与厂商 |
|-------------|----------------|-------------------|
| X射线荧光光谱仪 | Axios (FW4400) | 荷兰帕纳科公司 |
| 电感耦合等离子体质谱 | ELAN DRC-e型 | 加拿大 PerkinElmer公司 |
| 多道能谱仪(HPGe) | Canberra S-100 | 美国 Canberra公司 |

3 结果与讨论

3.1 放射性元素含量

ICP-MS分析表明,拜耳法赤泥中 U、Th元素含量分别为 $26.1 \mu\text{g/g}$ 、 $99.9 \mu\text{g/g}$;烧碱法赤泥中 U、Th元素含量分别为 $34.9 \mu\text{g/g}$ 、 $121.0 \mu\text{g/g}$ 。XRF分析表明,拜耳法赤泥与烧碱法赤泥中的 K元素含量分别为 2.40%、1.01%。

表3 两种赤泥的放射性核素含量

| 类别 | 微量元素, $\mu\text{g/g}$ | | 主量元素, % |
|-------|-----------------------|-------|---------|
| | U | Th | K |
| 拜耳法赤泥 | 26.1 | 99.9 | 2.40 |
| 烧碱法赤泥 | 34.9 | 121.0 | 1.01 |

3.2 放射性水平测定

多道能谱仪(HPGe)给出了两种赤泥的放射性核素比活度,表4为两种测试方法的对比。根据国家标准 GB6566-2001的规定^[11],计算出两种赤泥的内照射指数(R_a)和外照射指数(I_γ)。

表4 两种赤泥的天然放射性水平对比

| 种类 | 检测方法 | 放射性核素比活度 (Bq/kg) | | | 内照射指数 I_{Ra} | 外照射指数 I_{γ} |
|-------|-------------|-------------------|-------------------|-----------------|----------------|--------------------|
| | | ^{226}Ra | ^{232}Th | ^{40}K | | |
| 拜耳法赤泥 | 多道能谱 (HPGe) | 350.4 ± 6% | 414.0 ± 10% | 583.0 ± 8% | 1.75 | 2.68 |
| | 元素转化法 | 322.3 | 405.6 | 750.6 | 1.62 | 2.61 |
| 烧结法赤泥 | 多道能谱 (HPGe) | 416.9 ± 6% | 421.4 ± 10% | 395.5 ± 8% | 2.08 | 2.84 |
| | 元素转化法 | 431.0 | 491.3 | 316.0 | 2.16 | 3.12 |

由表4可以看出,能谱法(HPGe)与元素转化法对赤泥放射性所测结果相近,两种赤泥内照射指数和外照射指数的相对误差均在10%以下。两种赤泥的内照射指数和外照射指数均属较高水平。

3.3 赤泥天然放射性水平评价

我国现行国家标准“建筑材料放射性核素限量”(GB6566-2001)用内照射指数和外照射指数作为物料天然放射性的评价指标。实质就是控制建筑材料中天然放射性核素 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 的放射性比活度,以达到控制公众辐射照射的目的。国标规定,建筑主体材料在同时满足内照射指数 $R_a \leq 1.0$ 和外照射指数 $I_{\gamma} \leq 1.0$ 时,其产销与使用范围不受限。

$$\frac{f \cdot C_{Ra} + (1-f) \cdot C'_{Ra}}{370} + \frac{f \cdot C_{Th} + (1-f) \cdot C'_{Th}}{260} + \frac{f \cdot C_K + (1-f) \cdot C'_K}{4200} \leq 1.0 \quad (2)$$

其中, f 为赤泥在建筑材料中所占质量分数, C'_{Ra} 、 C'_{Th} 、 C'_K 为建筑材料中其他成分所含 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 的放射性比活度的平均值,单位为Bq/kg。假设 C'_{Ra} 、 C'_{Th} 、 C'_K 均为0时,以多道能谱仪所测数据为依据,求得拜耳法赤泥和烧结法赤泥在建筑主体材料中的最大可掺入量分别为37%和35%。

4 结论

γ 能谱法和元素转化法能够满足赤泥等固体样品放射性水平的测定,在测量赤泥样品时,其检测误差在10%以下。贵州的拜耳法赤泥与烧结法赤泥的内照射指数和外照射指数均超过建筑材料放射性核素限量要求,不能直接用于建筑主体材料。

贵州铝厂赤泥的放射性水平仍属于低剂量范畴,可以通过掺杂、混合等方式将赤泥作为建筑材料的添加料或辅助料使用。作为混合料掺入建筑材料时,该厂拜耳法赤泥和烧结法赤泥在建筑材料中的最大可掺入量分别为37%和35%。另外,可以尝试赤泥使用新途径的开发,如在道路、桥梁、堤坝等放射性核素限量较宽的场所增加赤泥使用量。

致谢

感谢中国科学院地球化学研究所王长生研究

员、龚国洪研究员、胡静工程师、胡晓燕博士、杨永琼博士等在本文数据分析测试时给予的帮助与指导。

对于放射性较高的赤泥,不能直接利用,可根据其放射性水平,选择合适的掺入量,从而确定建筑材料种类。依据国家标准GB6566-2001关于建筑材料中天然放射性核素限量的要求,按能谱法(HPGe)所测结果,通过公式可计算赤泥用于建筑材料中的最大可掺入量,公式如下:

$$\frac{f \cdot C_{Ra} + (1-f) \cdot C'_{Ra}}{200} \leq 1.0 \quad (1)$$

参考文献:

- [1] Liu W, Yang J, Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93: 220-231.
- [2] Cooper MB. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian industries - review of current inventories and future generation[R]. A Report prepared for the Radiation Health and Safety Advisory Council ERS-006 Revision of September 2005: 8-10.
- [3] 国家统计局. 中华人民共和国国民经济与社会发展统计公报[EB/OL]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/>
- [4] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries[J]. Resources Conservation and Recycling, 2006, 48: 301-314.
- [5] 杨家宽, 侯健, 姚昌仁, 等. 烧结法赤泥道路材料工程应用实例及经济性分析[J]. 轻金属, 2007(2): 18-21.
- [6] 黄迎超, 王宁, 万军, 等. 赤泥综合利用及其放射性调控技术初探[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(2): 128-130.
- [7] Akinci A, Arir R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud[J]. Materials Characterization, 2008, 59: 417-421.
- [8] Samir J, Pabbay V, Kovacs J, et al. Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150: 541-545.
- [9] Kovler K. Radiological constraints of using building materials and industrial by-products in construction[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 246-253.
- [10] 黄元清. 城市环境天然放射性评价研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005: 39.
- [11] 中华人民共和国国家标准 GB6566-2001 建筑材料放射性核素限量[S]. 北京: 中华人民共和国建设部、国家质量监督检验检疫总局, 2001.

(责任编辑 张文军)