

ASSESSMENT OF THE CONTENT OF NATURAL RADIONUCLIDES IN THE INDUSTRIAL RESIDUES OF THE ENTERPRISES

Pavlenko T.O., Aksenov N.V., Shabunina N.D., Fryziuk M.A., Tarasiuk O.Y., Kovtoniuk N.L., Semeniuk N.D., Fedorenko O.V., Mykhailenko O.V.

ОЦІНКА ВМІСТУ ПРИРОДНИХ РАДІОНУКЛІДІВ В ІНДУСТРІАЛЬНИХ ЗАЛИШКАХ ПІДПРИЄМСТВ



**ПАВЛЕНКО Т.О.,
АКСЬОНОВ М.В.,
ШАБУНІНА Н.Д.,
ФРИЗЮК М.А., ТАРАСЮК О.Є.,
КОВТОНЮК Н.Л.,
СЕМЕНЮК Н.Д.,
ФЕДОРЕНКО О.В.,
МИХАЙЛЕНКО О.В.**
ДУ "Інститут гігієни
та медичної екології
ім. О.М. Марзеєва
НАМН України", м. Київ
УДК
614.8.086.52;613.648.4;628.4.
047;546.296;614.876
Ключові слова: радіаційна
безпека, природні
радіонукліди, техногенно
підсилені джерела природного
походження, залишки.

а новітньою системою радіаційного захисту Міжнародне агентство з атомної енергії (МАГАТЕ) у ситуаціях існуючого опромінення для промислових підприємств та певних технологічних процесів встановлює рівні звільнення від контролю матеріалу за питомою активністю радіонуклідів у ньому [1, 2].

Ці значення питомої активності також застосовуються для звільнення від контролю індустриальних залишків, що утворюються в результаті практичної діяльності. Це означає, якщо активність природних радіонуклідів (ПРН) уранового і торієвого рядів у залишках перевищує $1 \text{ Бк} \cdot \text{г}^{-1}$ або активність калію-40 перевищує $\text{Бк} \cdot \text{г}^{-1}$, то введення регулюючого контролю на підприємствах є обов'язковим [2].

Окремо виділяється проблема щодо поводження з відходами нафтогазової промисловості, які містять техногенно підсилені джерела природного походження.

У результаті діяльності підприємств нафтогазової промисловості утворюються переважно тверді та рідкі відходи, що можуть містити штучні або природ-

ні радіонукліди з широким діапазоном періоду напіврозпаду.

Під час видобутку, переробки та транспортування нафти і газу у навколишнє середовище у тому чи іншому вигляді надходять ПРН сімейств ^{238}U , ^{232}Th , а також ^{40}K . Ці ПРН осідають на внутрішніх поверхнях нафтогазопромислового обладнання (насосно-компресорних труб, резервуарів тощо), території підприємств, концентруючись до дуже високих рівнів (часом питома активність може сягати $1,5 \cdot 10^7 \text{ Бк} \cdot \text{г}^{-1}$) [3].

Крім того, у результаті діяльності підприємств даної галузі утворюються нафтошлами, які становлять велику небезпеку для довкілля і підлягають захороненню або переробці через значний вміст у них ПРН. Нафтошлами можуть утворюватися у результаті природних контролюваних процесів (наприклад, очищення нафти від домішок і води) та через аварії (розливи). В останньому випадку при пізньому виявленні або масштабній аварії довкіллю може бути завдано величезної шкоди.

Залежно від способу утворення і, відповідно, фізико-хімічно-

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ИНДУСТРИАЛЬНЫХ ОСТАТКАХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Павленко Т.А., Аксенов Н.В., Шабунина Н.Д., Фризиук М.А., Тарасюк О.Е., Ковтонюк Н.Л., Семенюк Н.Д., Федоренко О.В., Михайленко О.В.

Проблема обращения с отходами нефтегазовой промышленности, содержащих высокие уровни активности естественных радионуклидов (ЕРН), является одной из важнейших во всем мире.

Остатки деятельности, нефтешламы и использованное технологическое оборудование могут создавать значительную дозовую нагрузку на работников предприятий отрасли за счет попадания радиоактивных материалов на промплощадку и в окружающую среду.

Цель статьи — проведение исследований уровней удельной активности ЕРН в индустриальных отходах некоторых предприятий нефтегазовой отрасли Украины для установления целесообразности введения регулирующего контроля на этих предприятиях.

Методы: гамма-спектрометрический, математические, статистические.

Результаты. Проведено исследование удельной

активности ряда ЕРН (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{210}Pb , ^{238}U , ^{235}U , ^{223}Ra , ^{227}Th , ^{40}K) в отходах деятельности нескольких предприятий нефтегазовой отрасли Украины.

Выполнен расчет первичных статистических показателей уровней удельной активности ЕРН в отходах по каждому предприятию.

Установлено, что на двух предприятиях в сухом осадке по всем указанным ЕРН уровень освобождения МАГАТЭ по удельной активности ЕРН в материалах $1 \text{ Бк} \cdot \text{г}^{-1}$ ($1000 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) не превышен. Принимая во внимание недостаточное количество исследованного материала, рекомендуется провести дополнительные измерения остатков производственной деятельности с этих предприятий. На двух предприятиях по четырем радионуклидам (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U) в отходах переработки нефтепродуктов и сухом осадке превышает уровень освобождения МАГАТЭ. На этих предприятиях рекомендуется ввести регулирующий контроль.

Ключевые слова: радиационная безопасность, естественные радионуклиды, техногенно усиленные источники природного происхождения, отходы.

© Павленко Т.О., Аксенов М.В., Шабуніна Н.Д., Фризиук М.А., Тарасюк О.Є., Ковтонюк Н.Л., Семенюк Н.Д., Федоренко О.В., Михайленко О.В. СТАТТЯ, 2015.

го складу нафтові шлами розподіляються на кілька груп (видів), серед яких резервуарні — відходи, які утворюються під час зберігання і транспортування нафти у найрізноманітніших резервуарах, а також ґрунтові, які є продуктом сполучення ґрунту і нафти, що пролилася на нього (у результаті технологічного процесу чи аварії). Останній вид нафтошламів (забруднених ґрунтів) належить до відходів тільки після розміщення у накопичувачах відходів або на полігонах для переробки відходів [4].

Нафтошлами та використане технологічне обладнання можуть створювати значне дозове навантаження на працівників підприємств галузі за рахунок потрапляння радіоактивних матеріалів на проммайданчик та у довкілля. Така ситуація потребує застосування заходів протирадіаційного захисту, у тому числі й організації радіаційного контролю.

Для встановлення доцільності введення регулюючого контролю на підприємствах нафтогазової галузі необхідно провести дослідження існуючих рівнів вмісту ПРН у залишках виробничої діяльності. Тому дана робота є вельми актуальною.

Метою роботи є проведення досліджень рівнів питомої активності ПРН у залишках виробничої діяльності деяких підприємств нафтогазової галузі України.

Матеріали та методи дослідження. Відбір проб здійснювався представником підприємства-власника залишків (відходів), який документально оформлювався у вигляді акта, де зазначалися дата, час відбору проби, назва проби, назва підприємства, його адреса.

Для визначення питомої активності ПРН у залишках (відходах) виробничої діяльності застосовувався гамма-спектрометричний метод з використанням спектрометра енергій гамма-випромінювання VARRO (SILENA, Італія) з напівпровідниковим детектором PRGC 3020.

Для вимірювань кожна проба розміщувалась у контейнері типу Марінеллі об'ємом 1 дм³, герметизувалась та витримувалась протягом 14 діб, а потім зважувалась. Контейнер встановлювався на детектор гамма-спектрометра, розміщений у свинцевому захисті. Накопичення спектра гамма-випромінювань відбувалося за трива-

лий інтервал часу, достатній, щоб статистичні показники (інтенсивність, похибка підрахунку відліків) відповідали прийнятній похибці вимірювання.

Розрахунок питомої активності ПРН у досліджуваному зразку (пробі) здійснювався за формулою:

$$A = \frac{N_{зр} - N_{ф}}{T_{зр} \cdot t_{зр} \cdot \eta \cdot \epsilon \cdot m_{зр}}$$

де $N_{зр}$ — кількість відліків за час вимірювання зразка, імп.; $T_{зр}$ — час вимірювання зразка, с; $N_{ф}$ — кількість відліків за час вимірювання фону, імп.; $T_{ф}$ — час вимірювання фону, с; η — квантовий вихід для певної лінії певного радіонукліда, квант·розпад⁻¹; ϵ — ефективність піка повного поглинання певного радіонукліда, імп·с⁻¹ Бк⁻¹; $m_{зр}$ — маса зразка, кг.

Система гарантій якості забезпечувалася калібруванням

гамма-спектрометра за ефективністю за допомогою робочого еталону (стандартного зразка) з відомим набором гамма-ліній та точно визначеною абсолютною активністю радіонуклідів (фірма AMERSHAM, Німеччина), а також щоденним енергетичним градуванням.

Математична обробка передбачала розрахунок первинних статистичних показників (дескриптивна статистика). Основна частина математичної обробки виконувалася з застосуванням стандартного статистичного пакета "STATISTICA 10.0".

Результати та обговорення. У межах роботи було досліджено загалом 10 проб з чотирьох підприємств нафтогазової галузі. У наданих зразках було виявлено такі ПРН: свинець-210 (²¹⁰Pb), радій-226 (²²⁶Ra), торій-232 (²³²Th), уран-

Рисунок 1
Питома активність ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ²³²Th, ²³⁸U у відходах підприємства № 1

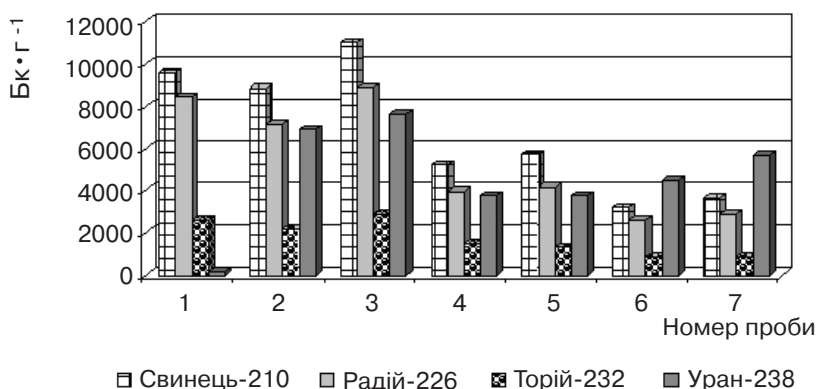
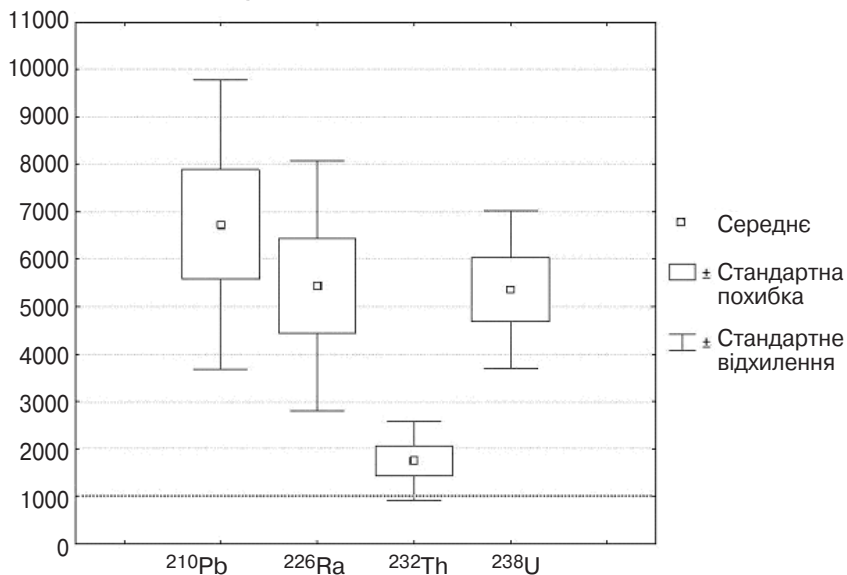


Рисунок 2
Усереднена питома активність ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ²³²Th, ²³⁸U у відходах підприємства № 1



ASSESSMENT OF THE CONTENT OF NATURAL RADIONUCLIDES IN THE INDUSTRIAL RESIDUES OF THE ENTERPRISES

Pavlenko T.O., Aksenov N.V., Shabunina N.D., Fryziuk M.A., Tarasiuk O.Y., Kovtoniuk N.L., Semeniuk N.D., Fedorenko O.V., Mykhailenko O.V.

Handling with the waste in oil-and-gas industry with a high level of the activity of natural radioactive materials (NORM) is one of the major problems over the world. Activity residues, oil slimes and used technological facilities can generate a considerable radiation exposure to industry workers due to radioactivity materials' entry in the industrial zone and environment.

Objective. We investigated the NORM activity concentration in the industrial residues of some oil-and-gas enterprises of Ukraine to establish appropriateness of the regulatory control over these enterprises.

Materials and Methods. Gamma-ray spectrometry, mathematical and statistical methods were used.

Results. The measurements of the activity concentration of some natural radionuclides (^{226}Ra , ^{232}Th ,

^{210}Pb , ^{238}U , ^{235}U , ^{223}Ra , ^{227}Th , ^{40}K) were made in manufacturing residues of some Ukrainian oil-and-gas enterprises. We calculated the initial statistical indicators of the NORM activity concentration levels in residues for each enterprise. We determined that a release level by the NORM specific activity in the materials of $1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) was not exceeded by all mentioned NORMS in solid residue at two enterprises. Taking into account an insufficient number of the investigated material we recommend to perform the additional measurements of the residues of the manufacturing activity of these enterprises.

The IAEA release level was exceeded by four radionuclides (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U) in the processing waste of oil products and solid residue at two enterprises. Implementation of regulatory control at these enterprises is recommended.

Keywords: radiation protection, natural radionuclides, natural origin, naturally occurring radioactive materials (NORM), residues.

^{238}U), торій-227 (^{227}Th), радій-223 (^{223}Ra), уран-235 (^{235}U), а також калій-40 (^{40}K).

З підприємства № 1 досліджено 7 зразків відходів переробки нафтопродуктів. Результати вимірювань вмісту ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th та ^{238}U у зазначених відходах цього підприємства показано на рисунку 1.

Як видно з рисунка 1, по всіх зазначених ПРН найбільші значення питомої активності зафіксовано у пробі № 3: за ^{210}Pb — $11000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{226}Ra — $8870 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{232}Th — $2860 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{238}U — $7640 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Графічне відображення результатів описової статистики щодо величин вмісту цих ПРН надано на рисунку 2, з якого видно, що значення усередненої питомої активності ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U у відходах переробки нафтопродуктів перевищують рівень звільнення МАГАТЕ (рівень звільнення від контролю матеріалу за питомою активністю кожного радіонукліда ланцюгів радіоактивного розпаду урану та торію) $1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) [2].

Встановлено, що величини середніх значень питомої активності склали за ^{210}Pb — $6737 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $3200\text{-}11000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $3051 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$; ^{226}Ra — $5444 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $2640\text{-}8870 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $2639 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$; ^{232}Th — $1742 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $834\text{-}2860 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $825 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$; ^{238}U — $4620 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $180\text{-}7640 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $2472 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Результати вимірювань вмісту ^{227}Th та ^{223}Ra , а також ^{40}K у відходах переробки нафтопродуктів представлено на рисунку 3.

Як видно з рисунка 3, найбільші значення питомої активності зафіксовано у пробі № 3 за ^{227}Th — $520 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, у пробі № 1 — за ^{223}Ra — $500 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Середні значення питомої активності склали за ^{227}Th $296 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $145\text{-}520 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $134 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$; ^{223}Ra — $290 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $124\text{-}500 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $149 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$; ^{40}K — $23 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (діапазон $7\text{-}55 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) за стандартного відхилення $16 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Встановлено, що середнє значення вмісту ^{40}K менше у понад 12 разів від середнього вмісту ^{227}Th та ^{223}Ra . З інших трьох підприємств надано по 1 пробі відходів (осад сухий).

З аналізу результатів вимірювань встановлено, що у відхо-

дах підприємства № 2 значення питомої активності ПРН склали за ^{210}Pb $11000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{226}Ra — $11740 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{232}Th — $3250 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{238}U — $2830 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{227}Th — $610 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{223}Ra — $320 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{40}K — $106 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

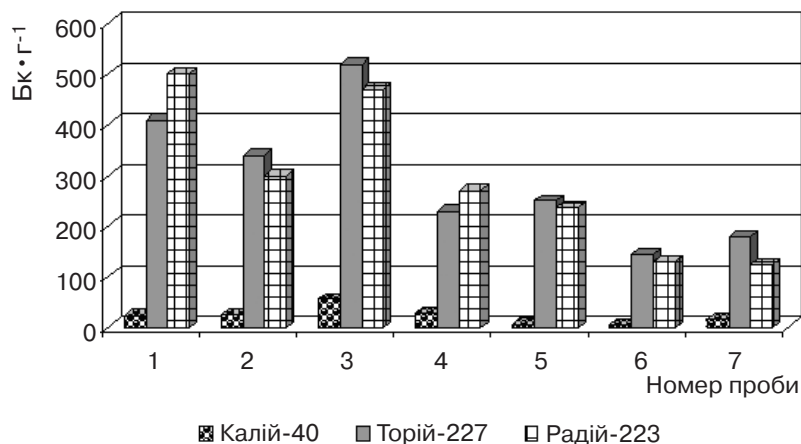
У осаді сухому з останніх двох підприємств (№ 3 та № 4) вміст ^{210}Pb , ^{226}Ra та ^{232}Th у 100 разів нижчий, ніж у відходах переробки нафтопродуктів підприємства № 1 та осаді сухому підприємства № 2. Величина вмісту ^{238}U , ^{227}Th та ^{223}Ra менше $10 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$. Питома активність ^{40}K перебуває на тому ж рівні, що й у пробах підприємства № 1 даної галузі і складає десятки беккерелів на кілограм.

Слід зазначити, що вміст ^{235}U у відходах усіх досліджених підприємств галузі становить менше $10 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Для порівняння на рисунку 4 представлено у логарифмічному масштабі величини вмісту усіх

Рисунок 3

Питома активність ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{40}K у відходах підприємства № 1



виявлених ПРН у пробах залишків по чотирьох обстежених підприємствах нафтогазової галузі.

Як видно з рисунка 4, питома активність ПРН у відходах різних підприємств відрізняється на декілька порядків. У відходах переробки нафтопродуктів підприємства № 1 значення вмісту ПРН перевищують рівень звільнення МАГАТЕ 1 Бк·г⁻¹ (1000 Бк·г⁻¹) [2] за ²¹⁰Pb майже у 7 разів, ²²⁶Ra — у 5,5 разів, ²³²Th — в 1,7 рази, ²³⁸U — майже у 5 разів. У відходах (сухий осад) підприємства № 2 значення вмісту ПРН перевищують рівень звільнення за ²¹⁰Pb в 11 разів, ²²⁶Ra — майже у 12 разів, ²³²Th — у понад 3 рази, ²³⁸U — майже у 3 рази. За іншими ПРН (²³⁵U, ⁴⁰K, ²²⁷Th, ²²³Ra) перевищення рівня звільнення не зафіксовано.

Відходи (сухий осад) з підприємств № 3 та № 4 за жодним з виявлених ПРН не перевищують рівня звільнення МАГАТЕ. Однак у зв'язку з тим, що зазначені підприємства надали для дослідження лише по одній пробі залишків, то визначити доцільність введення регулюючого контролю неможливо. Тому необхідно провести додаткові, поглиблені дослідження більшої кількості зразків із різних залишків цих підприємств.

Таким чином, виявлено два підприємства нафтогазової промисловості (№ 1 та № 2), у відходах виробничої діяльності

яких перевищується рівень звільнення МАГАТЕ за вмістом ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ²³²Th та ²³⁸U. На цих підприємствах рекомендується запровадити регулюючий контроль.

ВИСНОВКИ

1. У результаті досліджень залишків виробничої діяльності підприємств нафтогазової галузі України виявлено природні радіонукліди уранового та торієвого рядів (²²⁶Ra, ²³²Th, ²¹⁰Pb, ²³⁸U, ²³⁵U, ²²³Ra, ²²⁷Th), а також ⁴⁰K.

2. Встановлено, що на двох підприємствах у сухому осаді за всіма зазначеними радіонуклідами не перевищується рівень звільнення МАГАТЕ 1 Бк·г⁻¹ (1000 Бк·г⁻¹) щодо концентрації природних радіонуклідів у матеріалах. Через недостатню кількість дослідженого матеріалу рекомендується провести додаткові вимірювання залишків виробничої діяльності з цих підприємств.

3. Встановлено, що у залишках діяльності підприємства № 1 значення питомої активності складають за ²¹⁰Pb — 3200-11000 Бк·г⁻¹; ²²⁶Ra — 2640-8870 Бк·г⁻¹; ²³²Th — 834-2860 Бк·г⁻¹; ²³⁸U — 180-7640 Бк·г⁻¹. Рівень звільнення МАГАТЕ за цими радіонуклідами перевищується.

4. У залишках діяльності підприємства № 2 значення питомої активності складають за ²¹⁰Pb 11000 Бк·г⁻¹, ²²⁶Ra —

11740 Бк·г⁻¹, ²³²Th — 3250 Бк·г⁻¹, ²³⁸U — 2830 Бк·г⁻¹. За цими радіонуклідами перевищується рівень звільнення МАГАТЕ.

5. На підприємствах нафтогазової галузі № 1 та № 2 рекомендується запровадити регулюючий контроль.

ЛІТЕРАТУРА

1. Governmental, legal and regulatory framework for safety : general safety requirements / IAEA (International Atomic Energy Agency). — Vienna : IAEA, 2010. — 40 p. (Safety Standards Series ; № GSR Part 1).

2. Radiation Protection and Safety of Radiation Sources : International Basic Safety Standards / IAEA (International Atomic Energy Agency). — Vienna : IAEA, 2011. — 303 p. (Safety Standards Series ; № GSR).

3. Естественные радионуклиды техногенного происхождения. 8.2.1. Радиоактивность, связанная с добычей нефти и газа [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5042

4. Нефтешлямы и нефтеотходы. Тематический портал о методах их сбора, очистки, переработки и удаления [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://www.nefteshlamy.ru/>

REFERENCES

1. IAEA. Governmental, legal and regulatory framework for safety : general safety requirements. Vienna : IAEA ; 2010 : 40 p. (Safety Standards Series ; № GSR Part 1).

2. IAEA. Radiation Protection and Safety of Radiation Sources : International Basic Safety Standards. Vienna : IAEA ; 2011 : 303 p. (Safety Standards Series ; № GSR).

3. Estestvennyye radionuklidy tekhnogennogo proiskhozhdeniia. 8.2.1. Radioaktivnost, sviazannaia s dobychei nefii i gaza [Natural Radionuclides of Anthropogenic Origin. 8.2.1. The Radioactivity Associated with Oil and Gas]. Available at : http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5042

4. Nefteshlamy i nefteotkhody. Tematicheskii portal o metodakh ikh sbora, oshchistki, pererabotki i udaleniia [The Oil Sludge and Oil Wastes. Thematic Portal on the Methods of Collection, Treatment, Recycling and Disposal]. Available at : <http://www.nefteshlamy.ru/>

Надійшла до редакції 25.11.2014

Рисунок 4
Питома активність ПРН у відходах підприємств нафтогазової галузі

