

RADIOAKTIVNOST I MOGUĆA ISKORISTIVOST FOSFOGIPSA

Tomislav Bituh¹, Ivica Prlić², Gordana Marović¹, Jasminka Senčar¹
i Branko Petrinec¹

¹Jedinica za zaštitu od zračenja

²Jedinica za dozimetriju zračenja i radiobiologiju

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

tbituh@imi.hr

UVOD

Proizvodnja fosfatnih mineralnih gnojiva i njen utjecaj na čovjeka i okoliš predmet je sustavnog istraživanja i praćenja putova širenja prirodne radioaktivnosti tijekom proizvodnje, prerade i odlaganja otpada s povišenom prirodnom radioaktivnosti.

Fosfogips je otpadni materijal koji nastaje tijekom proizvodnje fosforne kiseline i fosfatnih mineralnih gnojiva. Fosfatna ruda, sirovina koja se koristi u postupku, ovisno o podrijetlu, sadrži povišenu prirodnu radioaktivnost (*Naturally Occurring Radioactive Material* – NORM) radionuklida uranijevog i torijevog prirodnog radioaktivnog niza.

U procesu proizvodnje fosfatnih mineralnih gnojiva prirodni ²³⁸U uglavnom se zadržava u proizvodima, dok se njegov potomak ²²⁶Ra, jedan od najtoksičnijih radionuklida prirodnog podrijetla, potpuno ugrađuje u fosfogips zamjenjujući Ca u kemijskoj strukturi. U mokrom postupku (postupak sa sumpornom kiselinom) na svaku tonu fosfatne rude koja uđe u proces nastane oko 5 tona fosfogipsa koji se odlaže na odlagalište. Time se fosfogips definira kao NORM materijal kojem je tehnološkim postupcima povišena prirodna radioaktivnost [1-4].

Kemijski, fosfogips je sastavljen uglavnom od CaSO₄ × 2H₂O (95,62 %), dok ostatak čine neproreagirani fosfati (1,4 %), neotopljeni fluorosilikati (1,25 %), zaostali topivi P₂O₅ (0,36 %), te minerali i organske tvari (< 1 %).

Odlagalište fosfogipsa smješteno je oko 5 km južno od tvornice i nalazi se na granici Parka prirode Lonjsko polje. Sastoji se od četiri kazete ukupne površine oko 1,6 km², te dubine oko 4 m (Slika 1). Kapacitet odlagališta je 16 milijuna tona, dok je trenutno odloženo oko 4 milijuna tona fosfogipsa [2].

Posljednjih nekoliko godina ispitivanja su usmjerena na iskoristivost fosfogipsa, s namjerom da ga se rabi za izradu temelja u cestogradnji, kao aditiv za beton, kod remedijacije rudnika, u proizvodnji sumpora te u agrikulturi [5,6].

Ekvivalent aktivnosti radija, Ra_{eq} (Bq/kg) je koeficijent koji pomoću jednog broja predstavlja koncentracije aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K , a izračunava se pomoću jednadžbe 1 [6]. Za sigurnu uporabu materijala u graditeljstvu, najviša dopuštena vrijednost Ra_{eq} mora biti manja od 370 Bq/kg.

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1,43A_{Th} + 0,077A_K \quad (1)$$

gdje su A_{Ra} – koncentracija aktivnosti ^{226}Ra , A_{Th} – koncentracija aktivnosti ^{232}Th i A_K – koncentracija aktivnosti ^{40}K .

Preko vanjskog indeksa rizika, H_{ex} određene su granice koncentracija aktivnosti radionuklida u materijalima koji se rabe u graditeljstvu, a najveća vrijednost H_{ex} (koji se računa iz jednadžbe 2) odgovara gornjoj granici Ra_{eq} (370 Bq/kg). Kako bi rizik od zračenja bio nizak, H_{ex} mora biti manji od jedan.

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} < 1. \quad (2)$$

Prema Pravilniku RH [7] radioaktivno onečišćenje graditeljskih materijala koji se upotrebljavaju u graditeljstvu mora udovoljavati uvjetu:

$$\frac{A_{Ra}}{300} + \frac{A_{Th}}{200} + \frac{A_K}{3000} < 1 \quad (3)$$

MATERIJALI I METODE

Uzorci fosfogipsa uzeti su na odlagalištu prema priloženoj mreži (Slika 1). Površinski uzorci uzeti su na 15 mjesta, dok su dubinski uzorci uzeti na 5 mjesta na dubinama od 50 cm, 100 cm, 150 cm i 200 cm. S obzirom na dostupnost mjesta uzimanja uzoraka isti su uzimani diskretno i rezultati su prikazani u 20 površinskih točaka. Svi uzorci sušeni su 24 – 72 sata na temperaturi od 105 °C, homogenizirani i pakirani u hermetički zatvorene Marinelli posude od 1 L. Radi postizanja ravnoteže između radionuklida, uzorci su stajali najmanje 30 dana.

Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th određene su gama-spektrometrijskim mjerenjem pomoću HP Ge i/ili Ge(Li)

detektora (rezolucije 1,78 keV na 1,33 MeV ^{60}Co , efikasnost 16,8 % i/ili rezolucija 1,56 keV na 1,33 MeV ^{60}Co , efikasnost 18,7 %) najmanje 80 000 sekundi. Kako je pri diskretnom uzimanju uzoraka na velikim površinama od istraživačkog interesa mjerna nesigurnost vrlo važan parametar pri raspravi rezultata, ista je izračunata standardnim postupkom, a faktor sigurnosti za proširenu mjernu nesigurnost je 2.



Slika 1. Mjesta uzimanja površinskih (1-15) i dubinskih uzoraka (16-20)

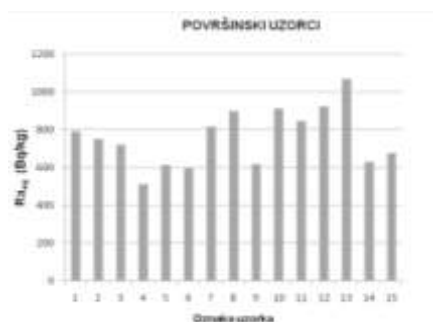
REZULTATI I RASPRAVA

U Tablici 1 prikazani su sumarni rezultati koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th u uzorcima fosfogipsa. Vrijednosti koncentracije aktivnosti za ^{226}Ra na površini odlagališta kretale su se od 507 do 1054 Bq/kg i od 3,4 do 13,9 Bq/kg za ^{232}Th . Vrijednost koncentracije aktivnosti za ^{40}K kretale od 7 do 23 Bq/kg. Ti rezultati sukladni su s literaturnim podacima [5,8-10]. Vrijednosti koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida dubinskih uzoraka ne pokazuju značajnu razliku u odnosu na uzorke uzete na površini što ukazuje da je horizontalno miješanje i razmještanje fosfogipsa na odlagalištu minimalno i da se je miješanje događalo uglavnom vertikalno utvrđivanjem nasipa.

Slike 2 i 3 prikazuju vrijednosti Ra_{eq} za površinske i dubinske uzorke. Vrijednosti pokazuju neujednačenu raspodjelu radioaktivnosti na površini i u dubinskim horizontalnim slojevima odlagališta. Razlog tome je neujednačena radioaktivnost početne sirovine tijekom višegodišnje proizvodnje fosfatnih mineralnih gnojiva kao i svakodnevna prekopavanja, ravnanja i utvrđivanja nasipa odlagališta.

Tablica 1. Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida u uzorcima fosfogipsa

Koncentracija aktivnosti ($A \pm 2\sigma$) [Bq/kg]			
POVRŠINSKI UZORCI (n = 15)			
Radionuklid	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Maksimum	$(1,05 \pm 0,02)\text{E}+3$	$(1,39 \pm 0,33)\text{E}+1$	$(2,30 \pm 0,40)\text{E}+1$
Minimum	$(5,07 \pm 0,10)\text{E}+2$	$(3,40 \pm 0,70)\text{E}0$	$(7,00 \pm 1,00)\text{E}0$
DUBINSKI UZORCI (n=20)			
Radionuklid	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Maksimum	$(1,63 \pm 0,03)\text{E}+3$	$(1,54 \pm 0,21)\text{E}+1$	$(1,70 \pm 0,30)\text{E}+1$
Minimum	$(1,28 \pm 0,09)\text{E}+2$	$(3,10 \pm 0,60)\text{E}0$	$(1,00 \pm 0,10)\text{E}+1$



Slika 2. Ra_{eq} za površinske uzorke fosfogipsa



Slika 3. Ra_{eq} za dubinske uzorke fosfogipsa

Vrijednosti vanjskog indeksa rizika (H_{ex}), izračunate prema uvjetu Pravilnika RH [7] u svim uzorcima s odlagališta, kretale su se od 0,49 do 5,5. Sve vrijednosti koje su veće od 1 pokazuju s kojeg dijela odlagališta se čisti fosfogips iz džepova s povišenom prirodnom radioaktivnosti ne smije koristiti u graditeljstvu. Međutim, ako fosfogips miješamo u povoljnom omjeru s drugim materijalima, radiološki neutralnim (koji nisu NORM), kako bi miješanjem (homogenizacijom fosfogipsa) H_{ex} bio manji od 1, moguće je takav, novi materijal koristiti i u graditeljstvu, a da rizik od izlaganja povišenoj prirodnoj radioaktivnosti ljudi i okoliša tom materijalu bude prihvatljiv. Valja istaknuti da je svaki tehnološki postupak koji bi opravdano koristio fosfogips na način da krajnji rezultat obrade bude novi proizvod, prihvatljiv i poželjan. Uvjet je da se na taj novi proizvod nametnu ograničenja propisana zaštitom od zračenja opće populacije tj. H_{ex} tog novog proizvoda mora biti manji od 1.

ZAKLJUČAK

Ispitivanje povišene prirodne radioaktivnosti odlaganog fosfogipsa nužno je radi neprekinutog praćenja radiološkog stanja odlagališta. Korisna uporaba fosfogipsa u graditeljstvu, agrikulturi ili u nekoj drugoj privrednoj grani smanjila bi (ili potpuno zaustavila) odlaganje fosfogipsa na odlagalištu. Poznavanje stanja radioaktivnosti na odlagalištu fosfogipsa nužno je i radi neprestane procjene radiološkog utjecaja odlagališta na ljude i okoliš.

ZAHVALA

Ovaj rad načinjen je u okviru projekata PHARE 2006 (EUROPEAID/125867/D/SER/HR) i MZOŠ 022-0222882-2335.

LITERATURA

- [1] Prlić I. et al: Radiological characterization of Phosphogypsum Tailing Facility at Fertilizer Plant Kutina with comments on possible reuse of PG products PHARE 2006 – Development of hazardous waste management system, including the identification and management of "hot spot sites" in Croatia. EUROPEAID/ 125867/D/SER/HR. 2006.
- [2] Bituh T, Marović G, Franić Z, Senčar J, Bronzović M. Radioactive contamination in Croatia by phosphate fertilizer production. *J Hazard Mater* 2009;162:1199-1203.
- [3] Laiche TP, Scott LM. A radiological evaluation of phosphogypsum. *Health Phys* 1991;60:691-693.
- [4] Perez-Lopez R, Alvarez-Valero AM, Nieto JM. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *J Hazard Mater* 2007;148:745-750.
- [5] Papastefanou C, Stoulos S, Ioannidou A, Manolopoulou M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. *J Environ Radioact* 2006;89:188-198.
- [6] Beretka J, Mathew PJ. Natural radioactivity of Australian building materials, waste and by-products. *Health Phys* 1985; 48:87-95.
- [7] Pravilnik o uvjetima, načinu, mjestima te rokovima sustavnog ispitivanja i praćenja vrste i aktivnosti radioaktivnih tvari u zraku, tlu, moru, rijekama, jezerima, podzemnim vodama, krutim i tekućim oborinama, vodi za piće, hrani i predmetima opće uporabe te stambenim i radnim prostorijama. Narodne novine 60/2008. <http://narodne-novine.nn.hr> .
- [8] Rutherford P M, Dudas M J, Samek R A. Environmental impact of phosphogypsum. *Sci Total Environ* 1994;149:1-38.
- [9] Abril J-M, Garcia-Tenorio R, Manjon G. Extensive radioactive characterization of a phosphogypsum stack in SW Spain: ^{226}Ra , ^{238}U , ^{210}Po concentrations and ^{222}Rn exhalation rate. *J Hazard Mater* 2009;164:790-797.
- [10] Heijde, van der HB, Klijn PJ, Passchier WF. Radiological impacts of the disposal of phosphogypsum. *Radiat Prot Dosim* 1988;24:419-423.

RADIOACTIVITY OF PHOPHOGYPSUM AND ITS POSSIBLE USAGE

*Tomislav Bituh¹, Ivica Prlić², Gordana Marović¹, Jasminka Senčar¹
and Branko Petrinec¹*

¹Radiation Protection Unit, ²Radiation Dosimetry and Radiobiology Unit
Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb, Croatia
tbituh@imi.hr

The production of phosphate fertilizers and its effects on human health and the environment are the subject of systematic investigation conducted by Radiation protection unit of the Institute for Medical Research and Occupational Health. During phosphate ore processing, practically all ²²⁶Ra gets incorporated into phosphogypsum, which classifies it as technologically-enhanced NORM – Naturally Occurring Radioactive Material. In this paper natural radionuclides (⁴⁰K, ²³²Th and ²²⁶Ra) were measured gamma-spectrometrically and the activity concentrations were calculated. Due to recent investigations which are focused on phosphogypsum usage in road construction, mine remediation, agriculture etc., radium equivalent (Ra_{eq}) and external hazard index (H_{ex}) were calculated.