

对伴生放射性矿液态流出物排放限值 确定的思考

高思旖 谢树军 张爱玲 廖运璇 周进 郑国峰

(生态环境部核与辐射安全中心 北京 102445)

摘要 为减少伴生放射性矿开发利用的辐射环境影响,需要限制伴生放射性废水处理后的液态流出物排放浓度。目前只有稀土行业制定了伴生放射性废水处理后的放射性排放浓度限值,其他伴生放射性矿行业需要执行《污水综合排放标准》。由于《污水综合排放标准》中放射性排放浓度限值的科学合理性存在争议,在伴生放射性矿开发利用活动中难以执行,因此急需制定伴生放射性矿废水处理液流出物排放限值的标准。本文通过研究伴生放射性矿废水的放射性的种类、浓度和放射性废水处理技术,调研国内外天然放射性核素的排放浓度限值,对科学制定伴生放射性矿开发利用企业液态流出物需控制的核素种类、排放限值进行了探讨,提出可以参考铀矿冶液态流出物的排放限值来制定伴生放射性矿液态流出物排放限值的思路,为制定我国伴生放射性矿开发利用的液态流出物排放限值标准提供建议。

关键词 伴生放射性矿, 流出物, 排放, 放射性废水处理, 限值

中图分类号 TL75

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.080303

Consideration on the determination of the discharge limit on liquid effluent from associated radioactive mines

GAO Siyi XIE Shujun ZHANG Ailing LIAO Yunxuan ZHOU Jin ZHENG Guofeng

(Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 102445, China)

Abstract [Background] At present, only the rare earth industry has established discharge limits for waste water generated from associated radioactive mines. Liquid effluent from associated radioactive mines industries other than rare earths should satisfy with the requirements of Integrated Wastewater Discharge Standard (IWDS). However, discharge limits of IWDS are disputable to be implemented, hence not suitable for the development and utilization of associated radioactive mines. [Purpose] This study aims to consider the need of establishing designated standards of discharge limits on liquid effluent from related radioactive mines wastewater. [Methods] Firstly, investigation was conducted on the types and concentration of radionuclides of wastewater from associated radioactive mine, as well as the level of radioactive wastewater treatment technology. Results on the discharge limits for natural radioactive isotopes both in China and abroad were examined and compared. Then, the types of radionuclides and discharge limits to be controlled in the development and utilization of liquid effluent from associated radioactive mines were studied in a scientific manner. Finally, the method of establishing discharge limits for liquid effluents from associated radioactive mines by referring to the uranium mining and metallurgical industries was proposed. [Results & Conclusions] The specific standard on discharge limits for wastewater treatment from associated radioactive mines

第一作者: 高思旖, 女, 1986年出生, 2011年毕业于南京航空航天大学, 研究领域为辐射防护与环境保护

通信作者: 郑国峰, E-mail: zhenggf163_lzu@163.com

收稿日期: 2024-01-22, 修回日期: 2024-03-15

First author: GAO Siyi, female, born in 1986, graduated from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics in 2011, focusing on radiation protection and environmental protection

Corresponding author: ZHENG Guofeng, E-mail: zhenggf163_lzu@163.com

Received date: 2024-01-22, revised date: 2024-03-15

has a significant impact on regulating the discharge of effluent in China and reducing the radiation environmental impact of associated radioactive mines. It is reasonable to refer to the standard limits of uranium mining and metallurgy. Liquid effluent from associated radioactive mines industries other than rare earths should satisfy with the requirements of IWDS.

Key words Associated radioactive mines, Effluents, Emission, Radioactive wastewater treatment, Limit

目前,一般认为除铀(钍)矿外所有矿产资源开发利用活动的原矿、中间产品、尾矿(渣)或者其他残留物中、铀(钍)系单个核素含量超过 $1 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 的活动即是伴生放射性矿开发利用。部分伴生放射性矿在开发利用的过程中,放射性物质转移到溶液中,产生了伴生放射性废水。根据《第二次全国污染源普查公报》(公告 2020 年第 33 号)^[1],我国目前产生伴生放射性废水的企业共计一百多家,分布在全国 20 多个省,废水排放总量达到 2 000 多万立方米,数量巨大,如果不进行放射性污染因子处理,将对环境造成影响。根据《矿产资源开发利用辐射环境监督管理名录》(公告 2020 年第 54 号)^[2],目前有 16 个行业相应的工业活动属于伴生放射性矿开发利用监督管理的范围。经研究,只有个别行业制定了伴生放射性废水处理后的排放限值,其他伴生放射性矿开发利用行业的液态流出物排放标准要执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)^[3],由于该标准的排放限值对于伴生放射性矿开发利用企业来说不够科学而存在争议,在伴生放射性矿开发利用活动中难以执行,因此迫切需要制定专门的伴生放射性矿液态流出物排放限值标准。

1 现状

1.1 伴生放射性废水和液态流出物的概念

伴生放射性矿开发利用中,铀、钍、镭等放射性物质进入到溶液中发生迁移和浓集,当溶液中放射性物质的浓度超过国家放射性污染防治标准规定的排放限值,就属于伴生放射性废水。目前,只有稀土行业制定了专门的企业水污染物排放浓度限值,即《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451—2011)^[4],其中规定废水中铀、钍的总量不超过 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,如

果超过该标准就属于伴生放射性废水。而其他伴生放射性矿行业没有专门的排放浓度限值标准,就需要按照《污水综合排放标准》中的规定,即总 α 大于 $1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$,就属于伴生放射性废水。按照《电离辐射防护与辐射源安全基本规定》(GB 18871—2002)^[5]的规定,伴生放射性废水经过一系列工艺处理后,满足国家放射性污染防治标准规定的排放限值,排出后可在环境中得到稀释和弥散的放射性液体,可称为液态流出物,如图 1 所示。以稀土行业为例,当伴生放射性废水经处理后,水中铀、钍总量小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,伴生放射性废水就变成了液态流出物,可以进行排放。所以,我们要限制的是液态流出物的排放浓度限值。

1.2 伴生放射性废水的放射性水平差别大

由于伴生放射性矿开发利用不同行业之间原料放射性水平不同,生产工艺不同,导致产生的伴生放射性矿废水中的放射性水平在不同环节中差别很大。如稀土矿采选过程通常产生选矿废水或尾矿废水,冶炼过程产生的废水一般包括洗涤废水、吸附尾液、转型废水、萃余废水、沉淀废水和尾气喷淋废水等,废水中含有铀、钍、 ^{226}Ra 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 等核素,部分废水中铀的浓度达到 $1\sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,钍的浓度达到 $4\sim 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ^{226}Ra 的活度浓度达到 $100\sim 200 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6];再如氧氯化锆生产工艺,由于放射性物质全部溶解到溶液中,与其他行业相比,产生的废水中放射性水平很高,如某企业结晶母液中铀的浓度达到 $3\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,钍的浓度达到 $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ^{226}Ra 的活度浓度达到 $1\ 800 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]。铀矿冶行业也属于天然放射性范畴,且已具有较完善的法规标准体系,放射性废水产生与处理对于伴生矿开发利用企业来说有参考价值。不同类型的部分行业产生的放射性废水水平见表 1。

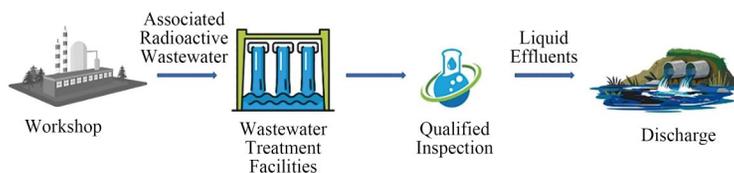


图 1 伴生放射性废水和液态流出物图示
Fig.1 Diagram of associated radioactive wastewater and liquid effluent

表1 伴生放射性矿开发利用部分行业之间与铀矿冶行业产生废水的放射性水平对比
Table 1 Comparison of radioactive levels in wastewater generated from the development and utilization of associated radioactive minerals across different industries

行业 Industry	铀 Uranium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	钍 Thorium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	镭-226 Radium-226 / $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$
稀土 Rare earth	1.4~15.8	4.7~72.5	133~280
氧化锆 Zirconium oxychloride	$(3.4\sim 3.7)\times 10^3$	$(1.2\sim 10.6)\times 10^3$	$(1.8\sim 5.1)\times 10^3$
铌/钽 Niobium/Tantalum	4.17~5.3	0.16~93	0.4~19.7
铜 Copper	5.1~241	24~165	0.26~0.39
铀矿冶 Uranium mining and metallurgy	0.3~49	—	1.1~6.7

1.3 排放现状

根据第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查的统计结果,全国约有一百多家伴生放射性矿企业有伴生放射性废水产生,部分企业建有伴生放射性废水处理车间。稀土行业的液态流出物基本能满足《稀土工业污染物排放标准》的要求,即处理后的废水中铀、钍的总量不超过 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其他行业的伴生放射性废水经过处理后,废水中铀、钍浓度一般能达到 $0.01\sim 0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,一些放射性水平较高的废水经多级处理后也能小于 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,部分企业能够满足《污水综合排放标准》中总 α 小于 $1\text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 的要求,但大多数企业还是不能达到。

由于放射性污染物属于一类污染物,需要进行单独处理,但目前大多数2013年之前建成的伴生放射性矿开发利用企业未针对废水中的放射性物质进行单独处理,生产过程产生的放射性废水除部分回用外,其他排入厂区废水处理站和非放射性废水一起处理后排放,废水中放射性物质的去除效果取决

于企业非放射性废水处理工艺的放射性附加去除率,也存在“混合稀释”的情况。

1.4 监管现状

伴生放射性矿涉及的行业众多,除少数行业(如稀土、铌钽等行业)内的企业全部属于伴生放射性矿开发利用企业外,大部分行业只有少部分企业属于伴生放射性矿开发利用企业^[8]。为提高监管效率和减少监管成本,保证监管的精准性,我国对伴生放射性矿实行名录管理。目前已经将稀土、铌钽、锆及氧化锆等16个行业纳入行业名录管理^[2](表2),各省、自治区、直辖市发布行政区域内的企业名录,生态环境部在各省、自治区、直辖市名录的基础上发布国家的伴生放射性矿企业名录,并抄送海关。行业名录和企业名录均实行动态管理,并接受省级生态环境主管部门监管。和铀矿冶一样,伴生放射性矿企业也需要开展流出物和辐射环境监测,并每年报送^[9]。

表2 矿产资源开发利用辐射环境监督管理名录
Table 2 Catalogue of radiation environment supervision and management for mineral resource development and utilization

矿产类别 Mineral resources	工业活动 Industrial activities
稀土 Rare earth	各类稀土矿(包括氟碳铈矿、磷钇矿和离子型稀土矿)的开采、选矿和冶炼;独居石选矿和冶炼 Mining, beneficiation, and smelting of various rare earth minerals (including fluorocarbon cerium ore, phosphorite, and ionic rare earth ore). Mineral processing and smelting of monazite
锆及氧化锆、铌/钽、锡、铝、铅/锌、铜、铁、钒、钼、镍、锆、钛、金 Zirconium and zirconia, niobium/tantalum, tin, aluminium, lead/zinc, copper, iron, vanadium, molybdenum, nickel, germanium, titanium, gold	开采、选矿和冶炼 Mining, beneficiation, and smelting
磷酸盐 Phosphate	开采、选矿;直接以磷酸盐矿为原料的加工活动 Mining and beneficiation, processing activities using phosphate ore as raw material directly
煤 Coal	开采、选矿 Mining and beneficiation

2 问题的提出

2.1 大部分伴生放射性矿无流出物排放限值标准

《伴生放射性矿开发利用企业环境辐射监测及

信息公开办法(试行)》(国环规辐射(2018)1号)^[10]中要求“企业环境辐射监测发现污染物排放超标的,应立即停止排放,分析原因,并向省级生态环境主管部门报告”,但目前为止,只有稀土行业在《稀土工业污染物排放标准》中规定了流出物排放限值标准,其他伴生放射性矿开发利用行业均未制定具体行业流

出物排放标准,其他伴生放射性矿开发利用行业应执行《污水综合排放标准》,或原则上执行《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》的规定,但该标准中也

并未有具体的规定。国内各行业和《污水综合排放标准》液态流出物排放限值见表3。

表3 国内液态流出物排放浓度限值相关标准
Table 3 Relevant standards for concentration limits of liquid effluent emissions in China

标准名称 Standard name	废水规定 Wastewater regulations
《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451—2011) Emission standard of pollutants for rare earths industry	钍、铀总量不超过 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ The total amount of thorium and uranium does not exceed $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015) Emission standards of pollutants for inorganic chemical industry	总 $\alpha \leq 1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 总 $\beta \leq 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ Total $\alpha \leq 1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, total $\beta \leq 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$
《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) Integrated wastewater discharge standard	总 $\alpha \leq 1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 总 $\beta \leq 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ Total $\alpha \leq 1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, total $\beta \leq 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$
《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770—2014) Emission standards of pollutants from Sn, Sb, Hg industry	未做具体规定 No specific regulations have been made
《钒工业污染物排放标准》(GB 26452—2011) Discharge standard of pollutants for vanadium industry	执行 GB 18871 的规定 Implement the provisions of GB 18871
《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》(GB 23727—2020) Regulations for radiation protection and radiation environment protection in uranium mining and milling	铀: $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 镭-226: $1.1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 钍-230: $1.85 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 钍-210: $0.5 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 铅-210: $0.5 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ Uranium: $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Ra-226: $1.1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, Th-230: $1.85 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, Po-210: $0.5 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb-210: $0.5 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$
《铀加工与核燃料制造设施辐射防护规定》(EJ 1056—2018) Regulations for radiation protection for uranium processing and nuclear fuel fabrication facilities	铀: $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Uranium: $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 《污水综合排放标准》规定的限值对于伴生放射性矿适用性分析

按照我国标准化法的规定,未制定行业标准的伴生放射性矿开发利用企业应执行《污水综合排放标准》中流出物的排放浓度限值,即总 $\alpha \leq 1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$,总 $\beta \leq 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$,但该标准颁布20多年来,由于限值缺乏科学性,一直没有得到很好执行。主要存在的问题:一是该标准总 $\alpha \leq 1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 对于伴生放射性矿开发利用企业来说很难实现,以伴生放射性铀系为例,伴生放射性矿开发利用液态流出物中包含的 α 放射性核素有 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{226}Ra 、 ^{230}Th 、 ^{210}Po 等,如果这些核素处于平衡状态, ^{238}U 的活度浓度应小于 $0.16 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$,相当于 $\text{U}_{\text{天然}}$ 的质量浓度小于 $0.012 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,目前的放射性废水处理技术尚不能达到这个水平,如执行这个标准,很多伴生放射性矿开发利用企业不能做到达标排放;二是总 $\beta \leq 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 已经不符合辐射防护理念,在天然放射性核素中,铀系、钍系和镭系衰变链的核素主要是 α 放射性核素, β 放射性核素较少,总 β 的主要贡献的核素是 ^{40}K ,但 ^{40}K 现在归于排除范畴,不需要进行控制;三是控制具体核素的排放指标比控制总 α 更科学,掌握废水中单个核素的活度浓度有利于评价放射性影响,而总 α 在评价放射性的影响时没有具体的价值,只

是一个筛选水平。

3 制定伴生放射性矿液态流出物排放限值需考虑的因素

伴生放射性矿开发利用产生的放射性污染物和铀矿冶类似,都是天然放射性物质。目前《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》(GB 23727—2020)^[11]已发布,该标准中对于铀矿冶液态流出物的排放限值有明确的要求。伴生放射性矿开发利用液态流出物的排放限值可参考铀矿冶的标准来制定。为更科学地制定排放限值,还要考虑以下几个因素。

3.1 伴生放射性矿液态流出物排放需控制的项目

现有的与伴生放射性矿液态流出物排放限值有关的标准中,《稀土工业污染物排放标准》和《污水综合排放标准》规定的液态流出物排放限值分别是铀、钍的总量和总 α 、总 β 。由于铀、钍系核素在伴生放射性矿开发利用过程中,核素的平衡状态已经被破坏,且废水处理技术对铀、钍系衰变链中核素的处理效率不一致,因此,从科学性和可操作性方面考虑,伴生放射性矿液态流出物排放限值应该单独规定核素。但是,铀、钍系衰变链的核素种类太多,半衰期长短和放射性毒性大小均不一致,还需要进行综合

考虑。

参考国外 UNSCEAR1988 报告^[12], 考虑到对人体的影响, 给出了食物和空气中天然放射性核素参考放射性浓度, 放射性核素则给出了钍系、铀系中的主要核素, 其中, 钍系放射性核素包括 ^{232}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th ; 铀系则给出了 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{226}Ra 、 ^{230}Th 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 的数据, 这也是目前国内外研究评价中广泛认可的铀系关键核素。UNSCEAR1993^[13] 报告中, 在介绍开采工业的天然放射性时, 钍系核素也是以 ^{232}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 为研究对象。当前, 我国对铀系核素的研究、监测及评价工作已经比较成熟, 铀矿冶相关标准中也明确给出了需要关注的核素为 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{230}Th 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 等。

综合以上因素, 参考铀矿冶相关标准, 建议伴生铀的伴生放射性矿的液态流出物应该考虑设置铀 (或 ^{238}U)、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{210}Po 和 ^{210}Pb 的限值, 伴生钍的伴生放射性矿的液态流出物应该考虑钍 (或 ^{232}Th) 和 ^{228}Ra 的限值。但目前 ^{230}Th 和 ^{228}Ra 尚没有监测分析方法标准, 对这两个核素进行控制不符合实际情况, 可待相关分析方法标准发布后再考虑对这两个核素进行控制。

3.2 伴生放射性矿废水的放射性水平

某些伴生放射性矿开发利用项目由于工艺的特点, 放射性核素大部分溶解到溶液中, 部分伴生放射性矿中铀、钍的含量远超一般的铀矿石, 废水中放射性核素的浓度远超过铀矿冶废水中的浓度。如在锆英砂生产氧氯化锆、独居石生产稀土和铌钽精矿加工行业中, 废水中铀、钍的浓度达到 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 个别母液中铀、钍的浓度甚至达到 $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而铀矿冶废水铀的浓度在处理前一般为几到十几 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14]; 由于铀冶炼过程中 90% 的 ^{226}Ra 残留在尾矿中, 只有不到 10% 的 ^{226}Ra 进入到溶液中, 这些伴生放射性矿开发利用企业废水中 ^{226}Ra 的放射性水平也远大于铀矿冶行业。

3.3 伴生放射性废水的处理技术

伴生放射性废水的铀、钍系放射性物质的处理技术主要有离子交换法、沉淀法、吸附法、蒸馏法和反渗透法等。蒸馏法虽然可以经过多级蒸馏将废水中核素降到很低的水平, 但成本太高, 不适合伴生放射性矿开发利用产生废水中放射性物质的处理; 反渗透法虽然在处理天然放射性废水处理中也有应用, 但不适合水量大、盐分高、成分复杂的废水。伴生放射性废水的处理技术有一些研究和实践^[15], 多采用中和沉淀、吸附等方法组合处理, 图 2~4 是某伴生放射性企业废水处理设施。根据现有的实践, 液

态流出物中的铀和钍经处理后能够小于 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ^{226}Ra 的处理技术主要是硫酸钡共沉淀法和吸附法, 经处理后废水中 ^{226}Ra 的活度浓度一般能够小于 $1.1\text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



图 2 某伴生放射性废水处理设施-初步反应罐
Fig.2 Snapshot of treatment facilities-preliminary reaction tank for wastewater from associated radioactive ore



图 3 某伴生放射性废水处理设施-配药剂罐
Fig.3 Snapshot of treatment facilities-dispensing tank for wastewater from associated radioactive ore

3.4 国外同类废水天然放射性核素的限值

国外没有单独对伴生放射性矿液态流出物设置排放浓度限值, 一般与铀矿冶的废水排放浓度限值一致, 涉及天然放射性物质的相关标准规范也非常有限, 有的国家或机构给出了不同核素浓度的排放限值, 个别国家或机构是以废水年排放核素活度总量作为控制指标。根据相关资料^[16-18], 美国、加拿大和英国等有较为完善的核工业体系的国家, 废水中铀的排放浓度限值为 $0.22\sim 1.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ^{226}Ra 的排放浓度限值为 $0.18\sim 5\text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, 具体排放浓度限值见表 4。与这些国家相比, 我国废水中放射性核素的排放



图4 某伴生放射性废水处理设施-深度反应罐

Fig.4 Snapshot of treatment facilities-deep reaction tank for wastewater from associated radioactive ore

浓度控制相对较严格。另外还有一些没有完善的核工业体系的国家,对于矿产资源的开采仅仅为出口,目前也对环境的影响有所关注,但还没有规定相应的流出物排放限值。

表4 国外一些国家废水排放浓度限值对比
Table 4 Comparison of concentration limits for wastewater discharge in some foreign countries

国家 Country	铀 Uranium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	镭-226 Radium-226 / $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$
美国 America	0.4	0.18
加拿大 Canada	0.8	5
英国 Britain	0.8	1
法国 France	1.8	0.37
匈牙利 Hungary	0.22	1.1
日本 Japan	0.88	0.37

4 结语

综上所述,由于《污水综合排放标准》中放射性排放指标不够科学,导致伴生放射性矿液态流出物排放难以执行该标准规定的限值。为规范我国伴生放射性矿开发利用液态流出物排放,减少伴生放射性矿开发利用活动对辐射环境的影响,应尽快制定专门的伴生放射性矿流出物排放限值。考虑到伴生放射性矿开发利用废水量大、成分复杂的特点,且属于天然放射性,其处理技术、核素的毒性和对环境的影响与铀矿冶行业基本一致,因此,建议在制定伴生放射性矿液态流出物排放限值标准时要考虑以下几点:

1)伴生铀系的伴生放射性废水中的放射性核素和铀矿冶行业一致,部分行业放射性废水中核素浓度甚至还高于铀矿冶行业,其处理技术和铀矿冶行业也基本相同,因此伴生放射性矿液态流出物中核

素限制的种类和浓度可以参考铀矿冶目前成熟的经验,见表5。

表5 铀矿冶放射性核素排放浓度限值
Table 5 Concentration limits for radioactive nuclide emissions from uranium mining and metallurgy

放射性核素 Radionuclide	废水排放口处限值 Limit value at wastewater discharge outlet
$\text{U}_{\text{Nature}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.3
$^{226}\text{Ra} / \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$	1.1
$^{230}\text{Th} / \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$	1.85
$^{210}\text{Pb} / \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5
$^{210}\text{Po} / \text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5

伴生钍系的伴生放射性矿主要需要控制的核素为 Th (^{232}Th)和 ^{228}Ra ,根据目前废水的处理实践,钍经处理后能够低于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ^{228}Ra 由于目前没有标准监测方法,不合适设置排放限值,但 ^{228}Ra 采用硫酸钡沉淀法也能够达到 ^{226}Ra 的处理效果。

2)从国际上流出物天然核素排放的限值来看,并没有将伴生放射性矿中的核素限值和铀矿冶行业的排放限值分别规定,均是按照天然放射性物质(Naturally Occurring Radioactive Materials, NORM)等同对待。因此,我国在制定伴生放射性矿液态流出物排放限值时,参考铀矿冶的标准限值是合理的。与国际上其他国家相比,我国铀矿冶行业液态流出物的排放限值相对较为严格,也经过了多年的实践经验,符合当前的技术经济发展水平,且没有对周边的环境造成明显的影响,是可行的。

3) ^{230}Th 和 ^{228}Ra 也是伴生放射性矿液态流出物中需要关注的核素,但目前还没有相应的环境监测分析标准,对于制定限值有一定的困难,建议尽快组织制定 ^{230}Th 和 ^{228}Ra 的环境监测分析标准,为科学合理地制定伴生放射性矿开发利用液态流出物的排放限值提供技术支撑。

作者贡献声明 高思旂负责文章统筹规划,文章执笔人;谢树军提供文章整体思路,提供相关论点;张爱玲、廖运璇负责对文章进行审阅修改;周进负责收集图片和监测分析的内容;郑国峰负责收集相关数据。

参考文献

- 生态环境部. 第二次全国污染源普查公报(公告2020年第33号)[EB]. 北京, 2020.
Ministry of Ecology and Environment. Bulletin of the second national pollution source census (announcement No.33 in 2020)[EB]. Beijing, 2020.
- 生态环境部. 矿产资源开发利用辐射环境监督管理名录(公告2020年第54号)[EB]. 北京, 2020.
Ministry of Ecology and Environment. Directory of radiation environment supervision and management for the development and utilization of mineral resources (announcement No.54 in 2020)[EB]. Beijing, 2020.
- 国家环境保护总局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
General Administration of Environmental Protection, the State Bureau of Quality and Technical Supervision. Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996.
- 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 稀土工业污染物排放标准: GB 26451—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Emission standard of pollutants for rare earths industry: GB 26451—2011[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011.
- 国家质量监督检验检疫总局. 电离辐射防护与辐射源安全基本标准: GB 18871—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Basic standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources: GB 18871—2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002.
- 金问龙, 邓飞, 程晓波, 等. 对国标《稀土工业污染物排放标准》水污染物排放放射性控制要求的探讨[J]. 辐射防护, 2014, 34(3): 187 - 192.
JIN Wenlong, DENG Fei, CHENG Xiaobo, *et al.* Discussions on radioactivity limits for waste water in national emission standards of pollutants from rare earths [J]. Radiation Protection, 2014, 34(3): 187 - 192.
- 李洋, 蒋东民, 黄淑梅, 等. 氯化锆生产中放射性废水排放的监管[J]. 钛工业进展, 2019, 36(1): 44 - 48. DOI: 10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2019.01.014.
LI Yang, JIANG Dongmin, HUANG Shumei, *et al.* Environmental supervision of radioactive waste water release during zirconium oxychloride production[J]. Titanium Industry Progress, 2019, 36(1): 44 - 48. DOI: 10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2019.01.014.
- 冀东, 杜娟, 张贺飞, 等. 我国伴生放射性废渣特点及处置案例[J]. 核技术, 2023, 46(1): 010005. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.010005.
JI Dong, DU Juan, ZHANG Hefei, *et al.* Characteristics and disposal cases of associated radioactive waste residues in China[J]. Nuclear Techniques, 2023, 46(1): 010005. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.010005.
- 高思旂, 杨春, 谢树军, 等. 我国伴生放射性矿辐射环境监管的思考[J]. 核技术, 2023, 46(1): 010001. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.010001.
GAO Siyi, YANG Chun, XIE Shujun, *et al.* Consideration on radiation environmental supervision of associated radioactive mines[J]. Nuclear Techniques, 2023, 46(1): 010001. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.010001.
- 生态环境部. 伴生放射性矿开发利用企业环境辐射监测及信息公开办法(试行)(国环规辐射[2018]1号)[EB]. 北京, 2018.
Ministry of Ecology and Environment. Measures for environmental radiation monitoring and information disclosure of enterprises engaging in the development and utilization of associated radioactive mines (trial) (GHGRH [2018] No.1)[EB]. Beijing, 2018.
- 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定: GB 23727—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Regulations for radiation protection and radiation environment protection in uranium mining and milling: GB 23727—2020[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020.
- United Nations. Sources, effects and risk of ionizing radiation[R]. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1988 Report to the General Assembly with Annexes. United Nations, New York,

- 1988.
- 13 United Nations. Sources and effects of ionizing radiation [R]. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1993 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. United Nations, New York, 1993.
- 14 龚瑶. 邹家山矿床铀矿废水处理技术研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2016.
GONG Yao. Study on the treatment technology of Zoujiashan uranium mine waste water[D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2016.
- 15 何立宁, 杜娟, 迟曼, 等. 新排放标准下伴生放射性废水处理工程设计[J]. 工业水处理, 2023, 43(3): 192 - 196. DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0332.
- HE Lining, DU Juan, CHI Man, *et al.* Engineering design of associated radioactive wastewater treatment under new discharge standards[J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(3): 192 - 196. DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0332.
- 16 US EPA. National primary drinking water regulations: 40 CFR Part 141[S]. 2001.
- 17 Authority of the Minister of Health. Canadian guidelines for the management of naturally occurring radioactive materials(NORM)[S]. 2014.
- 18 Department for Environment Food & Rural Affairs. Guidance on the scope of and exemption from the radiation substance legislation in the UK[S]. 2011.