

新疆伊犁燃煤灰放射性核素水平与富集因子分析

加尔肯居马肯·爱特^{1,2}, 马浩亚·艾斯江¹,
巴哈尔古丽·别克吐尔逊¹, 王兴磊¹

1. 伊犁师范学院 化学与环境科学学院, 污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆 伊宁 835000;
2. 新疆伊犁州环境信息中心, 新疆 伊宁 835000

摘要: 为了探明新疆伊犁家用燃煤灰放射性核素比活度本底值, 分析了新疆伊犁河谷各矿区的 48 个有效燃煤炉灰样。分析结果表明: 燃煤灰²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra 和⁴⁰K 比活度范围分别为 11.5~682.0、7.5~88.7、11.4~926.0、LLD~372.0 Bq/kg; 比活度均值分别为 104.4、37.6、126.7、101.7 Bq/kg。计算得到 41 对燃煤与燃煤炉底灰放射性核素²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra、⁴⁰K 的富集因子为 0.1~26.6、3.3~309.2、0.4~284.0 和 1.7~225.5, ²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra 相对富集因子为 0.01~19.97、0.06~77.9 和 0.02~54.5。研究表明, 此次调查的家用燃煤灰放射性核素数据与其它地区和国家数据相比为最小, 燃煤与家用燃煤灰的富集因子与文献报道的相似, 根据联合国电离辐射效应委员会统计的全球煤及煤灰背景值资料, 此次数据均在正常值范围内。

关键词: ²³⁸U; ²³²Th; ²²⁶Ra; ⁴⁰K; 比活度; 家用燃煤灰; 富集因子; 新疆伊犁

中图分类号: TL13; TL71; TL751 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)05-0313-04

doi: 10.7538/hhx.2016.38.05.0313

Natural Radionuclides Concentration and Enrichment Factors in Burned-Coal Domestic Bottom Ash in Ili Valley of Xinjiang

Jarkhen Jumakhen Aite^{1,2}, Mahaoya Aisijiang¹, Bahaerguli Bieketuexun¹, WANG Xing-lei¹

1. Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment,
College of Chemistry and Environmental Sciences, Ili Normal University of Xinjiang, Yining 835000, China;
2. Ili Prefecture Environmental Information Center of Xinjiang, Yining 835000, China

Abstract: Due to measuring the background value of specific activity of radionuclides (²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra, ⁴⁰K), 48 collected samples of bottom ash of coal in the coalfields were analyzed by Gamma-ray spectrometer at China Nuclear Radiation Protection Research Institute. The results show that the specific activity are 104.4 Bq/kg (²³⁸U), 37.6 Bq/kg (²³²Th), 126.7 Bq/kg (²²⁶Ra) and 101.7 Bq/kg (⁴⁰K). The enrichment factors(EF) of the radionuclides in bottom ash relative to the input coal during the combustion process range from 0.1 to 26.6 for ²³⁸U, from 3.3 to 309.2 for ²³²Th, from 0.4 to 284.0 for ²²⁶Ra and from 1.7 to 225.5 for ⁴⁰K, whereas the relative enrichment factors(REF) are 0.01 to 19.97 (²³⁸U), 0.06 to 77.9

收稿日期: 2016-04-06; 修订日期: 2016-08-31

基金项目: 新疆伊犁师范学院污染物化学与环境治理重点实验室开放课题科研资助项目(2016HJYB09)

作者简介: 加尔肯居马肯·爱特(1965—), 男, 新疆乌鲁木齐人, 硕士, 高级工程师, 主要从事于旱区生态环境评价与污染治理及修复方面的研究

(^{232}Th) and 0.02 to 54.5 (^{226}Ra). The specific activity of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K present the lowest in bottom ash in Ili Valley of Xinjiang compared with other areas and nations.

Key words: ^{238}U ; ^{232}Th ; ^{226}Ra ; ^{40}K ; specific activity; bottom ash of burned-coal; enrichment factor; Ili Valley of Xinjiang, China

煤的放射性一般都很低,然而,在某些特定的环境中煤伴生放射性核素^[1-7]。近几十年来,国内外科学家和国际组织研究煤与煤灰的放射性核素^[8-13],提出煤在燃烧过程中,伴生放射性核素往往浓缩富集在煤灰中^[2-3,8,14],燃烧后的煤渣及煤灰可能增加环境的放射性水平^[4,15]。同时,煤在燃烧时对周围释放放射性核素及其子体,产生一定的放射性污染^[4,7,9],陈竹舟等^[16]指出煤中含有的铀、钍等放射性物质随排烟进入环境所造成的放射性危害一般比核电站大。

国家西部大开发和能源政策及当地优势资源转化战略引起全国的大中型煤矿企业纷纷投资新疆伊犁煤化工,从而导致煤灰产生量急剧增加。伊犁河谷地区家用燃煤灰与煤的放射性核素对环境的污染和对伊犁河谷地区的影响研究更必要和紧迫。

1 样品的采集与分析

新疆伊犁燃煤放射性共调查 202 个煤矿(道),共选取燃煤样 154 个。煤样的采集方法是按照“商品煤采样方法”(GB 478—83)随机地从生产矿井中运出的几批矿车中的前、中、后矿斗中采取煤样 2.5 kg 左右,充分混合后取 1.5 kg。混合煤样烘干后,粉碎,过 200 目筛,约称取 1.5 kg,密封 20~30 d 后测量分析。

新疆伊犁家用燃煤灰样由矿区自燃煤灰样 9 个、矿区家用炉灶底灰 9 个、模拟自燃煤灰 30 个

组成。矿区燃煤灰样是矿区中自燃煤堆燃尽后产生的煤灰,矿区家用炉灶灰采自各住户的炉灰。模拟自燃煤灰是模拟煤炭燃烧的方式,把研磨煤粉放在开口的铁质容器内,明火燃烧,取其剩余物,获得 30 个有效燃煤灰数据。燃煤灰取样后混合取 1.5 kg 样品备用,共取得 48 个有效的燃煤灰样品。燃煤灰样品为矿区煤堆自燃后残留灰、矿区住户燃煤炉底灰及模拟煤炭燃烧后的底灰三部分组成。它们都是露天充分供氧燃烧后的残留物。

调查的样品统一送中国辐射防护研究院进行 γ 能谱测量分析。测量仪器为美国 CANBERRA 公司产 HPGc 探测器-S/95 多道分析器 γ 能谱仪。探测器分辨率为 1.89 keV(^{60}Co 的 1 332 keV 伽马射线),相对探测效率为 31.3%。

探测器采用核工业北京地质研究院生产的纯铀、镭、钍、钾标准物质和中国计量研究院生产的 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 、 ^{152}Eu 标准溶液与分析纯 KCl 试剂掺入介质做成源物质及刻度源,并对标准源和制好的刻度源继续检验,再将样品直接放在探测器端帽上收集谱数据并进行样品分析,经计算后获得数据。

2 结果与讨论

新疆伊犁家用燃煤灰 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 比活度测量结果列于表 1。由表 1 可知,此次调查的数据比较分散,最小值与最大值相差巨大, ^{238}U 、

表 1 煤灰放射性核素比活度与其它国家和地区比较

Table 1 Comparison of average specific activity with other nation and area

样本来源	样本数	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	文献
中国伊犁河谷	48	104.4(11.5~682.0)	37.6(7.5~88.7)	126.7(11.4~926.0)	101.7(LLD ¹⁾ ~372.0)	本工作
中国(火电厂粉煤灰)	12	157.4(93.2~283.8)	142.7(80.3~238.8)	150.0(96.8~247.6)	232.7(115.6~447.4)	[3]
希腊(飞灰)		356(263~950)		366(142~605)	297(204~382)	[13]
巴西(锅炉底灰)		1 945(1 635~2 352)	62(45~92)	2 411(1 387~3 621)	486(422~525)	[4]
俄罗斯西伯利亚 (火电厂粉煤灰)		129(21~246)	72(29~121)	120(45~270)	360(174~489)	[7]
中国西安火电厂			74.3	67.6	225	[15]

注:1) LLD 为未检出,统计时用 LLD/2;LLD(^{40}K)=3.4 Bg/kg

^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 比活度分布范围分别为 11.5~682.0、7.5~88.7、11.4~926.0、LLD~372.0 Bg/kg。数据分布范围与中国(火电厂粉煤灰)^[3]及巴西(锅炉底灰)^[4]的数据分布近似。

根据文献[3-4,7,13,15],新疆伊犁家用燃煤灰的放射性核素除了 ^{226}Ra 比西安的高约一倍左右外,新疆伊犁家用燃煤灰的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的比活度与其它国家和地区相比(表1)为最小。 ^{238}U 比活度比中国火电厂粉煤灰的低将近一半,是巴西锅炉底灰的近1/20。 ^{232}Th 的比活度比中国火电厂粉煤灰的低近1/5,是西安火电厂和巴西锅炉底灰的近1/2。 ^{40}K 的比活度为其它国家和地区的0.20~0.45。而相比而言,巴西(锅炉底灰)的 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的比活度为最高, ^{232}Th 的比活度比其它核素的都低;伊犁河谷放射性核素的比活度与此类似,

^{232}Th 的比活度是其它核素的约1/3至1/2。

在48个新疆伊犁家用燃煤灰样品与154个燃煤样^[17]中,共有41对来源一致有效样品,其放射性核素比活度值列于表2。根据表2可知,伊犁燃煤样中的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 比活度平均值(分布范围)分别是33.8(LLD~311.0)、3.7(LLD~25.4)、16.6(LLD~116.0)、14.1(LLD~128.0) Bq/kg。 ^{238}U 与 ^{226}Ra 的比活度平均值与联合国电离辐射效应委员会(UNSCEAR)统计的全球煤的背景值(^{238}U 为20 Bq/kg、 ^{226}Ra 为35 Bq/kg)一致,而 ^{232}Th 和 ^{40}K 较低(UNSCEAR统计的 ^{232}Th 为30 Bq/kg、 ^{40}K 为400 Bq/kg)^[4,7-8]。与文献[4-7,11-15]相比,本工作调查的新疆伊犁煤的放射性核素比活度虽然在其分布范围内,但平均值相对低,而 ^{232}Th 和 ^{40}K 明显较低。

表2 燃煤、燃煤灰中核素的富集因子

Table 2 Enrichment factor of the radionuclides in bottom ash and coal

放射性核素	$a/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$		富集因子 ¹⁾	相对富集因子 ²⁾
	燃煤 ^[17]	家用燃煤灰		
^{238}U	33.8(LLD~311.0)	123.0(11.5~682.0)	5.0(0.1~26.6)	0.9(0.01~19.97)
^{232}Th	3.7(LLD~25.4)	36.8(7.5~88.7)	71.2(3.3~309.2)	8.3(0.06~77.9)
^{226}Ra	16.6(LLD~116.0)	149.4(11.4~926.0)	43.8(0.4~284.0)	5.4(0.02~54.5)
^{40}K	14.1(LLD~128.0)	100.4(22.0~370.0)	44.4(1.7~225.5)	

注:1) 富集因子为家用燃煤灰与燃煤放射性核素比活度之比

2) 相对富集因子(REF)采用文献[13-14]公式进行计算: $\text{REF} = \frac{a(\text{X})_{\text{sample}}/a(^{40}\text{K})_{\text{sample}}}{a(\text{X})_{\text{coal}}/a(^{40}\text{K})_{\text{coal}}}$

41对家用燃煤灰样品 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的比活度分别为123.0(11.5~682.0)、36.8(7.5~88.7)、149.4(11.4~926.0)、100.4(22.0~370.0) Bq/kg。相对煤的放射性核素水平,经过燃烧后,可看出新疆伊犁家用燃煤灰进行了富集。放射性核素 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的富集因子均值分别是5.0、71.2、43.8、44.4,富集因子变化幅度较大,分别为0.1~26.6、3.3~309.2、0.4~284.0、1.7~225.5,放射性核素 ^{238}U 的富集因子远远小于其它放射性核素。

^{238}U 富集取决于煤的物理和化学特性及燃烧过程,它以沥青铀矿和水硅铀矿的形式赋存于煤中。燃烧时, ^{238}U 可能形成挥发性与非挥发性的化合物^[4],一部分挥发逸出,非挥发部分集聚在底灰中;而 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 耐高温,燃烧后将留在灰烬中,比活度损失小^[14]。这是 ^{238}U 的富集因子

明显低于其它核素的原因之一。

由于燃煤及灰中 ^{40}K 的比活度相对恒定且损失小^[13-14],将它作为标准化因子计算相对富集因子,可屏蔽环境条件的扰动对某些核素比活度的剧烈影响,更加科学可靠。表2给出了燃煤燃烧后富集到燃煤灰中的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 的相对富集因子分别为0.9、8.3、5.4,变化范围分别是0.01~19.97、0.06~77.9、0.02~54.5。本工作的相对富集因子与文献[13-14]相比稍大。其原因是:本工作的燃煤炉底灰在露天燃烧获得,相比文献[13-14]在锅炉和除尘器内有限的氧气,露天燃烧的燃煤得到充分燃烧,因而大部分的放射性核素遗留在了炉底灰中,各个放射性核素富集较大。但这还需留待以后设置不同的条件,如各种温度对不同粒径的煤灰的影响进行进一步详细研究。

3 结 论

(1) 研究了新疆伊犁煤矿区各矿区自燃煤灰、燃煤炉底灰及模拟燃煤灰的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 的辐射水平及行为,获得了 48 个有效的燃煤灰样品中 4 种核素的比活度,以及 41 对有效燃煤灰与燃煤富集因子数据。

(2) 根据 UNSCEAR 统计的全球煤及煤灰背景值资料,调查的燃煤及矿区自燃煤灰、矿区家用炉底灰及模拟自燃煤灰中 4 种核素的比活度均在正常范围内。与其它地区和国家的数值相比,此次调查的燃煤灰与燃煤 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 比活度为最小。通过分析 41 对燃煤与燃煤灰放射性核素 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的数据后,获得的富集因子与文献报道相似,相对富集因子的应用能科学地说明燃煤及灰的富集程度,值得推广应用。

(3) 对于燃煤及燃煤灰的放射性核素比活度分布及迁移行为,今后还需关注不同燃烧条件、煤中放射性核素赋存形态、不同粒径的煤灰以及温度等条件的影响,这有待进一步的研究。

参考文献:

[1] 罗颖都,陈祚生,刘恩庆,等.煤质及化验基础知识[M].北京:煤炭工业出版社,1985.

[2] 叶崇开,黎旺生,钱位成,等.煤对环境的放射性污染[J].环境科学,1982,3(1):49-53.

[3] 杨俊诚,朱永懿,陈景坚,等.粉煤灰的农业利用及其环境放射性污染评价[J].核农学报,1999,13(5):299-304.

[4] Flues M, Camargo I M C, Silva P S C, et al. Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 270(3): 597-602.

[5] 喻亦林.滇西临沧褐煤放射性水平及区域污染分析[J].

地球与环境,2007,35(2):147-153.

[6] 熊正为,喻亦林,游猛,等.云南省煤的放射性污染调查分析[J].煤炭学报,2007,32(7):762-766.

[7] Jankovic M M, Todorovic D J, Nikolic J D. Analysis of natural radionuclides in coal, slag and ash in coal-fired power plants in Serbia[J]. Journal of Mining and Metallurgy, 2011, 47(2): 149-155.

[8] 潘自强,罗国栋.环境本底辐射测量和剂量评价[M].北京:国家环保局,浙江环境保护监测站,中国原子能科学研究院环保研究室,1986.

[9] 杨瑞瑛.山东煤矿样中微量因素的分布[J].现代仪器,2007(6):21-24.

[10] 陈冰如,杨绍晋,钱琴芳,等.中国煤矿样中砷、硒、铬、铀、钍元素的含量分布[J].环境科学,1989,10(6):23-26.

[11] 姜希文,刘秋生,李瑞香,等.我国煤中天然放射性核素水平[J].辐射防护,1989,9(3):181-188.

[12] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation, report of the united nations scientific committee on the effects of atomic radiation to the general assembly[R]. New York, USA: United Nations, 2000.

[13] Papastefanou C. Radioactivity of coals and fly ashes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 275(1): 29-35.

[14] Mora J C, Baeza A, Robles B, et al. Behaviour of natural radionuclides in coal combustion[J]. Radioprotection, 2009, 44(5): 577-580.

[15] Lu X W, Li L Y, Wang F L, et al. Radiological hazards of coal and ash samples collected from Xi'an coal-fired plants of China[J]. Environ Earth Sci, 2012, 66: 1925-1932.

[16] 陈竹舟,李学群,沙连茂.环境放射性监测与评价[M].北京:原子能出版社,1991.

[17] 加尔肯居马肯·爱特.新疆伊犁煤中放射性核素铀、钍、镭、钾活度浓度[J].新疆环境保护,2012,34(4):33-36.