

粉煤灰和煤矸石 再资源化利用中天然放射性及其 对环境的影响*

张 卫 郝玉怀 刘普灵 戚天庆 黄建英

提 要

由于粉煤灰和煤矸石均含有天然放射性,在再利用过程中,无论是制作建材,还是应用粉煤灰改良土壤,其中所含天然放射性物质对环境的影响,是人们关心的问题之一,也是关系到对它们的进一步开发利用的重要问题。本文通过对山西8个电厂粉煤灰中天然放射性核素含量测定,以及在农田施用粉煤灰后不同作物对放射性核素的积累和对用于制造建材的建筑物室内氡浓度的测定,进行了放射性安全评价,为其进一步资源化提供了依据。

一、引 言

煤炭在我国能源结构中占72%。随着煤炭工业的发展以及大量坑口电站的建设,煤炭开采中排出的大量矸石以及燃煤电厂排出的粉煤灰越来越多,全国矸石年排出量约5,000多万吨,粉煤灰年排出量为3,700万吨,这些工业废渣,不仅占用大量土地,而且污染环境。因此,对其进一步资源化早就受到国内外的重视。在国外,美、英、法、苏等一些发达国家对粉煤灰的利用一般在20~60%,主要用于制各种建材,我国自60年代开展粉煤灰综合利用以来,目前利用率可达20%左右,除用于制造各种建材、筑路外,还利用废弃灰场复土造田或直接施于农田改良低产田,获得明显的经济效益。

对于煤矸石的再资源化,除考虑用于发电,目前主要还是用于制造建材。但是,无论是将粉煤灰施于农田,或者利用它们制造建材,由于都含天然放射性物质,特别是在粉煤灰中大大富集了煤中所含的放射性核素,一些人研究指出,燃煤电厂的煤灰向周围环境中散发的放射性不亚于一个同功率安全运行的核电站^[1,7]。因此,对粉煤灰等再资源化的利用中放射性物质对环境的影响,越来越受到人们的关注,这也是关系到对它们的进一步综合利用的重要问题。山西能源基地居我国之首,本文就山西主要燃煤电厂的粉煤灰和煤矿矸石中天然放射性核素含量及其在再资源化利用中对环境影响的评价报告于后。

* 在采样过程中,得到山西省电力工业局环保处、煤炭工业管理局煤质处所属各厂、矿的大力协助;张钟先、田均良同志给予帮助和指导,李雅琦同志协助测定,孙润和李永潮同志参加部分采样、测定工作,在此深表感谢。

二、样品的采集与测定方法

1. 样品采集: 山西燃煤电厂装机容量大于10万千瓦以上的共有11个,考虑到地理分布及今后扩建,从中选取了8个具有代表性的电厂,按电厂煤灰去向,每一电厂分别采集了除尘器前、除尘器后和冲入灰场的湿灰,还采集了炉膛下的炉渣以及各电厂用煤。由于用煤产地有区别,相应地采集了主要供动力用煤的煤矿原煤,煤矸石样品,主要取自用于制造建材的煤矿。

粉煤灰盆栽试验用灰,采自太原第一热电厂灰场湿灰,供试作物为小麦、谷子、油菜和黄豆。粉煤灰或煤矸石砖混建筑物室内氡气浓度的测定,分别选择在陕西户县电厂粉煤灰砖混楼房和山西阳泉一矿矸石砖混楼房内进行定点测定。

2. 样品测定方法: 考虑到粉煤灰中铀、镭处于不平衡状态,因此,对粉煤灰中铀的测定,采用中子活化法,用NBS标准进行质量控制;其它样品中铀、镭、钍、及 ^{40}K 是用低本底单晶NaI (T1) γ 谱仪测定,采用逐道最小二乘法解析能谱,微机处理数据,单次测量偏差 $<10\%$ 。

植物样品中铀、钍分析,铀采用Br-PADAP分光光度法,钍采用铀试剂Ⅲ分光光度法,检出限量为 $0.005\mu\text{g/ml}$ 。

室内氡气浓度测定用FD-125型氡、钍分析仪,灵敏度(K系数)为 10^{-13} 克镭/脉冲/100秒。

样品总 α 放射性活性测定,用FJ-2603 α 、 β 弱放射性测量装置, α 本底为 0.004cpm (计数/分), β 本底为 0.05cpm ,相对偏差 α 是8-15%, β 2-5%。

三、结果与讨论

(一) 粉煤灰中天然放射性核素含量

燃煤电厂排出的粉煤灰中天然放射性,是人们关心的一个重要问题,表1给出了山西八个电厂的粉煤灰中U、Th、Ra、 ^{40}K 以及总 α 放射性活性的测定结果。可以看出,它们的平均含量铀是 $11.21 \times 10^{-6}\text{g/g}$,钍是 $30.08 \times 10^{-6}\text{g/g}$,镭是 $3.11 \times 10^{-12}\text{g/g}$, ^{40}K 是 $0.65 \times 10^{-6}\text{g/g}$ 。铀、钍含量与报导的我国20余个大型电厂粉煤灰的平均值相近,钾的数值略低于国内平均值,但仍在变化范围之内^[2]。还可以看出,各电厂的粉煤灰中,这些核素的含量,比原煤本身要高出2—5倍,这是因为煤在燃烧过程中,非挥发性元素被进一步富集。对铀来讲除少部分铀可能氧化成 UO_3 而挥发,大部分的铀与硅酸盐结合可转入炉灰中,钍和镭属高熔点元素,均可被富集于煤灰之中,它们的富集程度受其燃烧温度、煤粉粒度以及燃烧是否完全有关。以太原一电厂和神头电厂煤灰中U、Ra的含量为例,尽管太原一电用煤中U、Ra含量低于神头,然而在粉煤灰中的含量却高于后者,这与电厂用煤燃烧程度有关。但总的来看,各电厂粉煤灰中放射性核素的含量之差异,主要还是取决于电厂用煤。

另外,我们比较了8个电厂的粉煤灰中各核素的含量,显然大同电厂除 ^{40}K 含量较

高外,其他核素的含量均低于它们的平均值;试将神头和大同两电厂作一比较,可以看出,铀的含量前者较后者高出1.3倍,钍的含量高出2倍,镭的含量高出1.2倍,总 α 放射性活性的测定结果也可反映出这一趋势,从放射性核素含量考虑,大同电厂的粉煤灰更有利于再资源化。

表1 粉煤灰中U、Th、Ra和 ^{40}K 含量

核 素 电 厂		U 10^{-6}g/g	Th 10^{-6}g/g	Ra 10^{-12}g/g	^{40}K 10^{-6}g/g	总 α 10^{-9}Ci/kg
大 同	粉 煤 灰	5.22	13.52	1.50	0.95	1.06
	煤	1.20	2.60	0.37	—	0.11
神 头	粉 煤 灰	12.11	40.61	3.28	0.38	1.74
	煤	4.75	18.56	1.47	0.17	
娘子 关	粉 煤 灰	12.92	39.97	3.89	0.88	2.15
	煤	2.90	8.76	0.89	0.19	0.82
霍 县	粉 煤 灰	11.63	32.43	3.36	0.72	1.81
	煤	3.77	10.65	1.16	0.13	0.74
太原一 电	粉 煤 灰	13.96	29.06	4.06	0.55	2.17
	煤	4.58	8.81	1.42	0.11	0.89
太原二 电	粉 煤 灰	11.66	30.51	3.37	0.59	2.03
	煤	3.79	11.76	1.17	0.08	0.60
巴 公	粉 煤 灰	10.95	32.10	2.87	0.49	2.32
	煤	2.87	8.80	0.88	0.06	0.52
永 济	粉 煤 灰	11.23	24.44	2.54	0.61	1.88
	煤	3.87	12.76	1.19	—	0.49
8个 电厂 粉 煤 灰	范 围	5.22—13.96	13.52—40.61	1.50—4.06	0.38—0.95	1.06—2.32
	平 均 值	11.21	30.08	3.11	0.65	1.90

为了查明不同煤矿之间天然放射性核素的差异,取样测定了不同地区煤矿的煤样中放射性含量,表2列举的数据表明,测定的大同附近两个煤矿的煤中天然放射性核素含

量最低,太原西山煤矿及阳泉矿次之,潞安煤矿最高,和美国东部、西部及伊利诺斯州煤田中的铀、钍含量相比较 (U为1.2—1.5ppm, Th为2.1—4.4ppm)^[2],除大同煤矿

表2 煤中U、Th、Ra和⁴⁰K含量

煤 矿	核 素 含 量	U	Th	Ra	⁴⁰ K
		10 ⁻⁶ g/g	10 ⁻⁶ g/g	10 ⁻¹² g/g	10 ⁻⁶ g/g
大 同 王 村 矿		0.97±0.10	2.65±0.19	0.30±0.03	0.07±0.02
大 同 永 定 庄 矿		0.60±0.10	2.28±0.20	0.18±0.03	0.04±0.02
太原西山杜尔坪矿		2.60±0.15	9.51±0.30	0.80±0.04	0.03±0.02
太原西山白家庄矿		3.61±0.14	7.16±0.26	1.11±0.04	0.10±0.02
阳泉小南坑3号层		2.62±0.13	10.00±0.27	0.81±0.04	0.34±0.02
阳泉小南坑6号层		2.21±0.16	10.36±0.34	0.68±0.04	0.53±0.03
阳泉小南坑12号层		4.94±0.15	14.16±0.31	1.52±0.04	0.16±0.02
潞 安 王 庄 矿		3.74±0.25	15.34±0.52	1.15±0.07	0.64±0.04

较接近外,山西其他煤矿要高的多,同一煤矿不同煤层中放射性核素的含量虽有差异,但总的趋势是因地而异,它受其不同地区在成煤过程中原始物质和被埋藏的地层之间放射性物质的互相渗透的复杂因素影响。就山西煤田形成而论,除大同煤田主要是在侏罗纪,距今约13,000万年,其他大部分都是埋藏在距今2亿多年前的石炭一二迭纪的太原系和山西系的地层之中,以太原西山矿和大同矿相比较,它们正好代表了这两个不同的成煤时期,由于它们生成年代的原始植物不同,在成煤过程中沉积所处的环境条件及地层地下水流动的变迁的影响,可能造成两者放射性含量之差异。

(二) 作物对粉煤灰中天然放射性核素的吸收

农田施用粉煤灰改良土壤,已取得明显的经济效益^[3,4]。但是,作物对粉煤灰中天然放射性吸收程度,直接关系到人体健康,表3列举了盆栽条件下几种作物对铀、钍的吸收,从中可以看出,这些核素主要是积累在作物的根部,一般顺序是根>茎、叶>籽实(或豆荚);还可以看出,在小麦、油菜和谷子的各处理中,铀、钍含量差别不大,也没有看到随施灰量的增加而增加的趋势,其中铀的含量低于我国食品中放射性物质限量GBn54—77标准规定的容许含量的一个数量级,钍的含量低于规定值的3—10倍。

但在黄豆豆荚中,虽然铀的含量在全灰处理与对照(不施灰)相近,而钍的含量则高于无灰对照的1.5倍,也高出GBn54—77标准规定容许值0.2mg/kg的50%。将豆荚中钍的含量与小麦、谷子和油菜等作物籽粒相比较,在试验的各处理中,几乎均要高出5倍以上,有的甚至更高,这说明豆科植物对钍的富集能力较禾本科或十字花科植物要强。当然,我们的测定是包括豆荚在内的,按一般植物对放射性物质的富集是颖壳大于

表3 不同作物对粉煤灰中铀、钍的积累 (单位: mg/kg)

处 理	作 物 含 量	小 麦		油 菜		谷 子		黄 豆	
		U	Th	U	Th	U	Th	U	Th
100% 粉 煤 灰	籽 实	0.0125	0.020	0.01	<0.01	0.03	0.063	0.02	0.31
	茎、叶	0.18	0.22	0.08	0.06	0.10	0.025	0.125	0.23
	根	2.11	1.84	4.61	2.10	—	—	5.27	1.63
50%粉 煤灰+50% 土 壤	籽 实	0.01	0.020	0.01	<0.01	0.01	0.020	0.06	0.18
	茎、叶	0.01	0.06	0.06	0.06	0.04	0.16	0.04	0.19
	根	1.70	1.50	2.58	1.70	—	—	4.19	2.27
无灰对照 (土壤)	籽 实	0.015	0.015	0.01	<0.01	0.07	0.02	0.02	0.125
	茎、叶	0.03	0.05	0.05	0.06	0.02	0.026	0.05	0.205
	根	0.53	1.375	1.70	1.78	—	—	1.24	1.20

种子, 豆荚要高于豆粒, 豆粒本身钍的含量可能会低一些, 但考虑到豆类常常作为蔬菜供人们食用, 如四季豆、刀豆等往往豆荚也是食用部分。从试验的50%施灰量(即相当于每亩施灰8万公斤)处理看出, 豆荚中钍的含量低于规定的容许值。

另外, 我们还采集了太原南郊已有耕种10年以上历史的灰田里生长的作物和蔬菜, 测定了可食部分铀、钍的含量, 结果列于表4, 从中可以看出各类作物、蔬菜和薯类的可食部分铀、钍含量均低于国家规定值的一个数量级, 结合盆栽试验结果, 可以认为利

表4 灰田作物、蔬菜、薯类可食部分铀、钍含量

样 品	核 素	铀 (mg/kg)	钍 (mg/kg)	采 样 地 点
玉 米		0.01	0.01	太原南郊城北灰田
大 米		0.012	0.002	太原晋源县东街大队
小 麦		0.015	0.03	太原南郊城北灰田
红 薯		0.01	0.01	太原南郊城北灰田
白 萝 卜		<0.01	0.02	太原南郊城北灰田
茄 子		0.01	0.01	太原南郊城北灰田

用废弃灰场复土还田后种植作物或蔬菜（不包括豆类）的可食部分，放射性核素铀、钍含量，不会超过国家规定的允许值。

山西省农科院等单位利用粉煤灰改良土壤，根据重金属含量，提出亩施5万公斤以下是适宜的，在这种用量下，包括豆科植物在内，也不造成放射性铀、钍含量超标。

表5 建筑材料中总 α 、 β 射线放射性活度及U、Th、 ^{40}K 、Ra的含量

建 材	总 α $\times 10^{-9}$ (ci/kg)	总 β $\times 10^{-8}$ (ci/kg)	U 10^{-6} (g/g)	Th 10^{-6} (g/g)	^{40}K 10^{-6} (g/g)	Ra 10^{-12} (g/g)
蒸制粉煤灰砖	1.70 ± 0.26	3.38 ± 0.18	7.67 ± 0.31	22.82 ± 0.61	0.61 ± 0.05	2.37 ± 0.09
烧结煤矸石砖	0.76 ± 0.18	3.05 ± 0.16	4.85 ± 0.36	14.79 ± 0.70	2.01 ± 0.08	1.50 ± 0.11
粘 土 砖	0.69 ± 0.17	2.53 ± 0.15	3.03 ± 0.33	12.35 ± 0.66	2.23 ± 0.08	0.93 ± 0.10
白 粘 土	0.47 ± 0.14	2.20 ± 0.14	2.75 ± 0.28	10.55 ± 0.57	2.08 ± 0.07	0.85 ± 0.08

〈三〉不同建材中天然放射性含量及放射性安全分析

建材中天然放射性含量是造成室内氡浓度增加及辐射剂量增高的主要原因之一，表5列举了几种粉煤灰砖、矸石砖和普通粘土砖中铀、钍、镭和 ^{40}K 的含量，可以看出蒸制粉煤灰砖和烧结矸石砖中铀、钍、镭的含量均高于粘土砖，有的高出一倍以上，而 ^{40}K 含量相反，粘土砖高于其他两种砖。

根据清华大学张本正等人计算不同建材中每1 ppm浓度的放射性核素，所造成的年剂量率公式^[5]，即：

$$D_r = 6.83 \times D_u + 1.62 \times D_{Th} + 13.2 \times D^{40}\text{K} \quad (\text{mrem/year})$$

式中： D_u 、 D_{Th} 、 $D^{40}\text{K}$ 分别为U、Th、 ^{40}K 在建材中的浓度，单位为ppm。

设人们在室内活动时间平均为15小时/天，建筑物的门窗占墙壁的1/6，剩余部分为5/6，计算出各种建材对人的总外照射年剂量率（见表6）。从表中可以看出，其年剂量与广大居民第一器官最大允许剂量当量50 mrem/year相比要低的多，从造成的总外照射剂量率看是安全的。

表6 不同建材的总外照射年剂量率

建 材 名 称	粉煤灰砖	阳泉四矿矸石砖	阳泉一矿矸石砖	粘 土 砖	白粘土
外 照 剂 量 mrem/year	28.28	36.68	35.39	34.39	31.56

表7列举了粉煤灰等砖混建筑物室内氡浓度测定结果，在关闭门窗的情况下，这些建筑物室内氡及其子体浓度都高于当地的粘土砖混建筑物的2倍和1.5倍。也高出联合国原子辐射效应科学委员会（UNSCEAR）1977年报告中的建议值1 pCi/l（微微居里/升）的2—4倍^[6]。

表7 不同建筑材料的建筑物室内不通风情况下氡及其子体浓度

建材种类	氡浓度pCi/L (10^{-12} 居里/升)		氡子体浓度		
	波动范围	平均值	波动范围 MeV/L	平均值 MeV/L	工作水平 WL
阳泉矸石砖	2.75—3.36	2.99	3510—4289	3817	0.029
阳泉粘土砖	0.75—2.08	1.40	957—2655	1787	0.014
户县粉煤灰砖	4.66—5.85	5.21	5948—7468	6651	0.051
户县粘土砖	2.69—3.83	3.34	3434—4889	4264	0.033
室外*	0.42—0.85	0.54	536—1085	689	0.005

* 室外值为1986年8月份户县煤渣制品厂的测量值

尽管影响室内氡浓度的因素很多,例如建筑物的基底土层、房屋结构、气象条件以及所用建材本身镭的含量等。我们选取在相似条件下(如均选一层楼房且面积相当)进行比较,可以看出,利用这些工业废渣制造建材的建筑物室内氡浓度增加与它们本身所含天然放射性核素较高有关。

为了观测通风对室内氡浓度变化的影响,打开门窗让其自然通风半小时,测定氡浓度变化结果列入表8。明显地可以看出,自然通风半小时后,室内氡浓度显著降低,基本上达到或低于UNSCEAR1977年报告的建议值。

表8 自然通风对室内氡浓度的影响 (pCi/L)

状态 \ 建材	矸石砖	粉煤灰砖	粘土砖
关闭门窗	2.99	5.21	3.34
通风半小时	0.71	1.26	0.81

据我们测定,室内氡浓度变化规律,一般是清晨到上午10时前较高。因此,对居住在粉煤灰砖或矸石砖混楼房的居民,保持室内通风,显得尤为重要。

四、结 语

1. 通过对山西8个主要燃煤电厂粉煤灰中天然放射性测定结果看出,大同电厂的粉煤灰中天然放射性核素U、Th、Ra的含量,均低于其他几个电厂,也低于国内平均值,山西各电厂中,钍以神头电厂为最高,略高于国内平均值,铀以太原一电厂为最高,接近国内平均值。煤灰中天然放射性核素的含量,除受电厂本身燃烧温度等因素影响外,主要取决于电厂用煤中放射性含量的多少。被测定的山西几个煤矿的煤中放射性核素含

量趋势是大同矿<太原西山矿<阳泉矿<潞安矿,这与煤矿本身成煤的地质构造有关。

2.作物对粉煤灰中天然放射性的积累,主要富集在植物根部,一般是根>>茎、叶>籽实,按每亩施灰量在80,000kg以下,可食部分铀、钍含量均低于国家规定的允许值。

科植物较禾本科或十字花科植物更易于富集钍,控制施灰量,可以减少豆科植物对钍的积累。

3.利用粉煤灰或煤矸石砖建造居民住宅,室内氡浓度明显地高于当地粘土砖混建筑物,在不通风情况下,氡浓度超过了UNSCEAR1977年报告的建议值的2—4倍;注意室内通风是降低氡浓度的行之有效的措施。粉煤灰等建材所致室内 γ 辐射水平仍在允许范围之内。

参 考 文 献

1. 冯文社等,燃煤电厂烟道放出的放射性物质初步探讨,《环境科学》,1981年,2卷5期,23页。
2. 方栋等,粉煤灰建材制品的放射性对居民的辐照,《环境科学》,1983年,4卷6期,6页。
3. 孙本源等,粉煤灰在滨海盐渍地水稻土施用效果的研究,《辽宁农业科学》,1985年,1期,4—7页。
4. 粉煤灰在农业中应用研究组,粉煤灰农业应用可行性调查,《农业环境保护》,1985年,1期,28—28页。
5. 张本正等,矿渣,煤灰砖及其它建材中天然放射性元素含量的中子活化分析及辐射安全分析,《核技术》,1984年,8期,15—16页。
6. UNSCEAR "Sources and Effects of Ionizing Radiation", 1977.
7. J.P. McBride et al, Science, No.202, P1045, 1978.

Natural Radioactivity of Coal Ash and Coal Waste and Their Effects on the Environment in the Process of Re-utilization of Resources

Zhang Wei Hao Yuhuai Liu Puling

Qi Tianqing Huang Jianying

ABSTRACT

This paper deals with the natural radioactivity contents of coal ash from Shanxi coal-fired electricity station and coal waste and their effects on the environment in the process of re-utilization of resources. The results obtained are as follows;

1. U and Th absorbed by crops are mainly located in the roots, and their magnitude is the highest in roots, higher in stem and foliage, and the lowest in seeds. The capacity of legume for absorbing Th is much greater than that of grass or that of the mustard family plants.

2. The concentration of Rn in the rooms built up of coal ash or coal waste is three times or two and half times as many as those built up of clay bricks, even higher than the value suggested by UNSCEAR in the report of 1977. Based on the above facts, circulation of air is an effective measure for reducing Rn concentration in the room.