

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.1.05>

УДК 662.(67 : 613.132) : 539.164

А. К. АВЕНИРОВ, В. Н. АНТРОПОВ,
Р. В. БОГДАНОВ, Э. Т. ЛИППМАА,
А. А. ПИХЛАК

ИЗУЧЕНИЕ АЛЬФА-АКТИВНОСТИ ЛЕТУЧИХ ФРАКЦИЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

A. AVENIROV, V. ANTROPOV,
R. BOGDANOV, E. LIPPMAA,
A. PIHLAK

A STUDY OF α -RADIOACTIVITY OF OIL SHALE (KUKERSITE) FLY ASH

Введение

Поиски источников энергии, альтернативных ядерной энергетике, обусловили усиление внимания к работе систем пылеочистки тепловых электростанций, и в частности к эффективности удержания этими системами радиоактивных нуклидов.

Объект исследования настоящей работы — зола и пыль, образующиеся при сжигании в котлах тепловой электростанции эстонского сланца-кукерсита. Образцы отбирали по пути движения топочных газов в девяти точках тракта в следующей последовательности: топка, водяной экономайзер, циклон, форкамера, I—IV поля электрофильтров, дымовая труба (очищенные газы). В образцах определяли α -активность природных радионуклидов уранового ряда: урана-238 и -234, тория-230, радия-226, радона-222, полония-218, -214 и -210, — и ториевого ряда: тория-232 и -228, радия-224, радона-220, полония-216 и -212, — а для двух проб было определено содержание протактиния-231. Радиоактивность урана-235 и его дочерних нуклидов в большинстве случаев оказалась ниже пределов обнаружения.

Экспериментальная часть

В качестве метода исследования использован непосредственный α -спектрометрический анализ (без химической деструкции изучаемых веществ). Спектрометрический тракт состоял из цилиндрической ионизационной камеры, наполненной газовой смесью (90 % Ar + 10 % CH₄), с рабочим напряжением 4,5 кВ, низкошумящего предусилителя, линейного усилителя-преобразователя и накопителя-анализатора типа Nokia LP-47. α -Спектры обрабатывали вручную, чтобы уменьшить величину погрешности, которую вносит машинная аппроксимация низкоэнергетических шлейфов α -линий.

Пробу прокаливали в фарфоровом тигле в течение часа и тщательно растирали в ступке до размера зерен 1—4 мкм. 100—200 мг порошка равномерно наносили на четыре подложки из нержавеющей стали площадью 900 см² каждая, предварительно очищенные и покрытые 1 %-ным раствором канифоли в скипидаре. Подложки с нанесенным слоем выполняли в ионизационной камере роль излучающего электрода. Время экспозиции 10⁴ с. При необходимости измерения повторяли двух-трехкратно. Энергетическое разрешение составляло

150—250 кэВ в зависимости от количества взятого для измерения вещества и качества нанесенного слоя.

Надежность получаемых результатов определяется, во-первых, соотношением параметров сигнал—шум и, во-вторых, статистикой измерения, то есть активностью пробы и временем набора спектра. С учетом величины фона предел обнаружения и идентификации радионуклидов составляет $(1-2) \cdot 10^{-2}$ Бк, а погрешность измерений, включающая статистический разброс данных и погрешность анализа аппаратных спектров, — 2—30 %. Контрольные измерения с использованием нуклида ^{236}U , введенного в одну из проб, показали величину активности 1,2 (0) Бк при введенной активности 1,2 (6) Бк.

Дополнительный контроль отдельных проб проводили с помощью гамма-спектрометрии. Для нуклидов уранового ряда такие измерения выполнялись по γ -линиям радия-226 (186 кэВ) и изотопа свинца-214 (352 кэВ). При этом последнюю линию для не слишком мелкодисперсных образцов можно считать более информативной, поскольку самопоглощение γ -квантов с такой энергией в измеряемых образцах незначительно. Время набора спектра составляло 2 ч. Предел идентификации нуклидов по γ -линиям — $7 \cdot 10^{-2}$ Бк.

Содержание урана и тория в некоторых образцах определяли методом нейтронно-активационного анализа по Np-239 и Pa-233 соответственно. Погрешность определения величины активности σ рассчитывали по формуле

$$\sigma = \pm (N_{A+\Phi} + 3N_{\Phi})^{1/2},$$

где $N_{A+\Phi}$ — суммарная площадь под фотопиком; N_{Φ} — фоновая площадь.

Обсуждение результатов

Уровень α -активности исследуемых проб нетрудно оценить априори по содержанию урана и тория в исходном кукаерсите, определенному по данным активационного анализа. Для урана и тория оно равно соответственно 4 и 1,7 мкг/г, что в переводе на α -активность составляет $5 \cdot 10^{-2}$ и $0,7 \cdot 10^{-2}$ Бк/г или от нескольких десятков до нескольких сотен имп/г за время набора спектра 10^4 с в геометрии 2л. Сгорание керогена, то есть озоление сланца, увеличивает его удельную активность до величины не более $10 \cdot 10^{-2}$ и $1,4 \cdot 10^{-2}$ Бк/г соответственно.

Из таблицы, где приведены значения радиоактивности проб для всех стадий очистки, видно, что в топке зола обогащена фракцией тория-232 (до $10 \cdot 10^{-2}$ Бк/г), тогда как нуклидов уранового ряда, напротив, мало. Это согласуется и с данными о поведении урана и тория при сжигании диктионемового сланца в опытных топках с кипящим слоем. Если в исходном диктионемовом сланце, по нашим данным, урана содержалось 160 и тория — 8 мкг/г, то в золе из топки с кипящим слоем их соответственно стало 36 и 37 мкг/г. Нам представляется, что степень выгорания и выноса радиоактивности в конечном итоге зависит от режима работы тепловой электростанции. По-видимому, при определенных жестких условиях сжигания сланца возможен практически полный вынос радиоактивности в систему пылеочистки. Этот наш вывод основан на изучении проб золы из второй топки той же тепловой электростанции, уровень α -радиоактивности которых не превышает уровня фона.

Без специального исследования в модельных экспериментах невозможно составить представление о механизме летучести радионукли-

а-Радиоактивность образцов сланцевой летучей золы, отобранных на различных стадиях пылеочистки топочных газов, 10^{-2} Бк · г⁻¹
 а-Radioactivity of oil shale fly ash in different stages of flue gas dust filtration in power plant; 10^{-2} Bq · g⁻¹

Радио- нуклид Radio- nuclide	Стадии пылеочистки топочных газов Stages of flue gas dust filtration						Дымовая труба Smoke stack	
	Топка Furnace	Водяной эконо- майзер Water eco- nomizer	Циклон Cyclone	Форкамера Forecham- ber before electric filters	Поля электрофильтров Electric filter units			
				I	II	III	IV	
Урановый ряд Uranium series								
²³⁸ U	3,0	√2	√2	√2	√2	6	√2	√2
²³⁰ Th	6,0	√2	√2	√2	√2	6	45	√2
²³⁴ U	3,0	√2	√2	√2	√2	6	√2	√2
²²⁶ Ra	2,5	√2	√2	√2	√2	7	7	√2
²²² Rn	2,5	√2	√2	√2	√2	7	7	12,5
²¹⁸ Po	2,5	√2	√2	√2	√2	7	7	—
²¹⁴ Po	2,5	√2	√2	√2	√2	7	7	—
²¹⁰ Po	5,0	√2	√2	√2	√2	3,5	10	—
²³¹ Po	≤5,0	—	—	—	—	√7	—	—
Торийевый ряд Thorium series								
²³² Th	10	√2	√2	√2	√2	6	6	√2
²²⁸ Th	7	√2	√2	√2	√2	—	6	√2
²²⁴ Ra	7	√2	√2	√2	√2	—	6	√2
²²⁰ Rn	7	√2	√2	√2	√2	—	6	√2
²¹⁶ Po	7	√2	√2	√2	√2	—	6	√2
²¹² Po	4	√2	√2	√2	√2	—	6	√2

Примечание. Прочерк в графе означает, что измерения не производилось.
 Note. — no measuring was carried out.

дов при сжигании сланца-кукерсита. Однако есть основания для предположения, что перенос радиоактивности по тракту топочных газов определяется не столько собственной летучестью конкретных нуклидов, сколько способностью к их переносу со стороны относительно крупных минеральных образований. Причем эта способность неодинакова по отношению к нуклидам уранового и ториевого рядов, что обусловлено различием состава и свойств минеральных образований. Такую точку зрения подтверждает тот факт, что концентрирование тория-232 в топке не сопровождается аналогичным концентрированием тория-230. Способностью к атомарной сублимации обладают, по-видимому, свинец, полоний, радон, астат и, возможно, радий.

В определенном смысле образование и перенос радиоактивных аэрозольных частиц аналогичны формированию «горячих» частиц в энергетических ядерных установках, которое имеет место при аварийных выбросах. Как это видно из таблицы, радиоактивность концентрируется главным образом в золе электрофильтров, в основном в области III и IV полей. В пределах погрешности измерений α -активность большинства нуклидов уранового ряда находится здесь на уровне $(5-10) \cdot 10^{-2}$ Бк/г. Исключение составляют два нуклида:

— ^{210}Po , активность которого в III поле достигает $35 \cdot 10^{-2}$ Бк/г, что в 3,5 раза превышает равновесную величину по отношению к урану-238 и радю-226. Обнаружение относительно короткоживущего изотопа (время жизни 200 дней) свидетельствует о концентрировании родительского нуклида ^{210}Po , представляющего собой мягкий бета-излучатель с периодом полураспада 22 года.

— ^{230}Th , концентрирующийся в IV поле электрофильтров до уровня активности $45 \cdot 10^{-2}$ Бк/г, что в 4,5 раза превышает исходную удельную активность минеральной части кукерсита.

На выходе системы пылеочистки (в золе из дымовой трубы) активность всех нуклидов, за исключением радия, снижается до фоновой. Изотоп ^{226}Ra имеет здесь величину активности более $10 \cdot 10^{-2}$ Бк/г, что свидетельствует о недостаточной эффективности очистительной системы по отношению к этому нуклиду. В топке и в III поле электрофильтров отмечена активность с энергией α -частиц около 5 МэВ, что может свидетельствовать о концентрировании здесь протактиния-231. Величина радиоактивности $(5-7) \cdot 10^{-2}$ Бк/г свидетельствует о том, что фактор обогащения протактиния по отношению к равновесной концентрации урана-235 превышает 10 единиц. Следует, однако, добавить, что эти результаты нуждаются в дополнительной проверке.

Заключение

Установлено, что в золе, удерживаемой электрофильтрами тепловых электростанций, сжигающих эстонский сланец-кукерсит, концентрируется ряд радиоактивных нуклидов. В связи с этим не рекомендуется использовать эти фракции пыли в качестве раскислителя на сельскохозяйственных угодьях.

SUMMARY

1. Radioactivity of ash and dust, sampled along the gas path through the dust filtration system of an oil shale (kukersite) burning power plant, has been measured.

α -Radioactivity of the following nuclides has been measured: U-238, U-234, Th-230, Ra-226, Rn-222, Po-218, Po-214, Po-210 (uranium-238 series), and Th-232, Th-228, Ra-224, Rn-220, Po-216, Po-212 (thorium-232 series). For two samples, the content of Pa-231 has been determined.

2. The study was carried out by direct α -spectrometric technique using a cylindrical ionization chamber. The results were checked by γ -spectrometry. The detection level and identification limit for the above nuclides is $7 \cdot 10^{-2}$ Bk/g ($\pm 50\%$) by γ -spectrometry and 10^{-2} Bk/g ($\pm 30\%$) by α -spectrometry.

3.1. It has been shown that sublimation of the fly ash constituents results in only a limited change of the equilibrium ratio between the nuclides. It has been concluded that the reason of radioactivity transfer is volatility of relatively large particles with their original composition retained.

3.2. Non-uniform distribution of radioactivity along the path of flue gases has been detected. The highest level of radioactivity is in the vicinity of the electric filter units III and IV. For several uranium-238 series nuclides it is as high as $(1-5) \cdot 10^{-1}$ Bk/g (Table).

3.3. The level of α -radioactivity of ash in the furnace for different power plants varies from the background value of $1 \cdot 10^{-2}$ Bk/g to $4 \cdot 10^{-2}$ and $8 \cdot 10^{-2}$ Bk/g (for the uranium-238 and thorium-232 series, respectively), which is probably related to the burn-out degree of the initial oil shales (Table).

Поступила в редакцию
25.03.91

*Ленинградский государственный
университет*

*Государственный радиевый институт
им. В. Г. Хлопина*

Ленинград

Российская федерация

*Институт химической и биологической
физики Академии наук Эстонии*

Таллинн,

Эстонская Республика

Received 25 March 1991

*Leningrad State University
Russian Federation*

*Institute of Chemical and
Biological Physics,
Estonian Academy of Sciences
Tallinn,*

Estonian Republic