

蒸馏法处理液体闪烁体废液和回收 溶剂再利用的可能性研究

宫武秀男等: Radioisotopes, 33:146~149, 1984(日文)

由于日本同位素协会停止收集放射性有机废液,对放射性废物的处理,使目前很多事业单位成为一个大问题。日本1979年3月7日的修正法令规定,对 ^3H 、 ^{14}C 的废液浓度限制在 37Bq/cm^3 ($1 \times 10^{-3}\mu\text{Ci/cm}^3$)以下才可以进行焚烧处理。目前也有些事业单位进行焚烧处理。

放射性有机废液中大部分是液体闪烁体废液(以下简称闪废液)。以往有关液闪废液处理的方法,已有若干报道,从这些报道的内容来看,大致可分为①焚烧处理的方法;②使液闪废液能够或便于焚烧的各种预处理方法(用蒸馏法除去放射性核素和乳化剂,或者分解乳化剂回收有机溶剂等);③分离乳化剂的固化方法等。这些方法,可以说都是为最终实行焚烧处理作准备的。

本研究目的在于从液闪废液中回收溶剂,并探讨其再利用的可能性。研究中使用按一定组成配制的闪烁液,其中加有放射性标记化合物,然后用蒸馏法进行模拟试验。也就是在通常使用的甲苯系和二氧杂环己烷系闪烁液中,添加精制的 ^3H -胸腺嘧啶作为标记化合物,添加后立即进行减压蒸馏,或者放入棕色瓶内在室温下放置6个月至1年再行减压蒸馏。将馏出液作脱水处理,以及进行精馏,用液体闪烁计数器精确测定各处理步骤中所回收的溶剂中的 ^3H 浓度。根据测定结果,探讨用蒸馏法回收有机溶剂的再利用的可能性,也讨论了作为焚烧预处理的蒸馏法的有效性。

一、实验方法

1. 闪烁液:所用的闪烁液有二类。一类是甲苯体系,它是由500ml甲苯溶解2gPPO组成;另一类是二氧杂环己烷体系,它是由500ml二氧杂环己烷溶解2gPPO,50mgPOPOP,56g蔡所组成。为了接近通常使用情况,在做实验时向二氧杂环己烷体系闪烁液内加入10%的水。

2. 放射性标记化合物:〔甲基- ^3H 〕胸腺嘧啶,

2.0mCi/mg,用薄层色谱法(薄层为0.1mm厚纤维素)精制。以正丁醇:水:甲酸(77:13:10)作为展开剂展开后,风干,用层析扫描器研究 ^3H 在薄层上的分布情况。约有90%的放射性集中在相对于标准物质的Rf值(0.55)主峰上,记录了这部分数值后,用甲醇萃取,然后在甲苯体系闪烁液和二氧杂环己烷体系闪烁液中分别加入约0.5ml这种甲醇萃取液。

3. 大型旋转蒸馏器:本实验使用的旋转蒸馏器是具有三级冷却装置、容积为10升的旋转蒸馏器。为了除去混在馏出气相中的液体粒子、提高回收率和蒸馏效果,蒸馏器装有玻璃制的拉西环(填料)(Raschig ring)(DXH,8×8mm,总量约0.4升)和2升旋风除尘器。在第一级冷却器(带有水套的气体冷却器)里循环的循环液(乙烯二醇:水为1:1)是用温差冷却器冷却的,冷却温度对甲苯系来说为 $-4^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$,对二氧杂环己烷系来说为 $0^\circ\text{C} \sim 6^\circ\text{C}$ 。第二级冷却器采用低温循环槽(循环液和第一级的相同)使温度降到 -20°C 。第三级冷却器是用低温冷却器冷却达 -80°C 的乙醇进行冷却的。蒸馏条件为温度 40°C 、压力40mmHg柱,用水泵减压。回收蒸馏后的残留物(内含闪烁体、蔡等固体残渣)作为废物保管。

4. 馏出液的脱水和精馏:把由甲苯系闪烁液经减压蒸馏所得到的馏出液移入分液漏斗内,加入相当于其体积量20%的水,充分混和后静止分液。在分液所得的甲苯层中加入5A 1/16分子筛,放置一昼夜脱水。在由二氧杂环己烷系闪烁液蒸馏所得的馏出液中,加入过量的KOH(1升馏出液中加120g左右)。充分搅拌后,静止24小时以上。其结果,上层为二氧杂环己烷,下层为KOH饱和水溶液。分液后,在二氧杂环己烷层内加入金属钠,回流约9小时以除去过氧化物和脱水(蒸馏后残存的金属钠加甲醇溶解,作为废物保管)。脱水后的二氧杂环己烷,再用魏氏(Widmer)分馏装置(分馏管 $20\phi \times 300\text{mm}$),或者用组立式简易精密分馏装置(分馏管 $15\phi \times 100\text{mm}$)进行精馏。

5. 测定:把从大型旋转蒸馏器所得的馏出液,以

及经脱水、精馏所得各组分, 分别用液体闪烁计数器测定。测量样品的制备: 对馏出的甲苯来说, 每个样品取馏出液20ml, 加入PPO120mg; 对二氧杂环己烷馏出液来说, 每个样品取20ml, 加入PPO 120mg, 萘2g, 各制取2个平行试样, 每个试样用液闪计数器测量100分钟。另外, 分别用特级试剂制备各2个平行空白样品测量其本底值, 用以对上述测定值(均值)进行校正。用外标准道比法进行淬灭校正, 然后换算成dpm/ml。

二、结果和讨论

表 配制的闪烁液在室温下存放不同时间后的蒸馏情况

存放时间 (月)	³ H的浓度		
	配制的原始闪烁液 (A)	蒸馏器的馏出液 (B)	(B/A) × 100
甲苯闪 烁液*	(dpm/ml)	(dpm/ml)	(%)
0	1760.7	2.7	0.15
6	2749.6	5.1	0.19
12	2804.9	6.3	0.22
二氧杂环 己烷闪 烁液**			
0	1625.9	2.9	0.18
6	1557.5	2.9	0.19
12	2114.4	4.2	0.20

注*配制的甲苯闪烁液的组成是: 500ml甲苯加2g PPO和约0.5ml甲基-³H胸腺嘧啶甲醇溶液

**配制的二氧杂环己烷闪烁液的组成是: 500ml二氧杂环己烷加入2g PPO、50mg POPOP、56g萘、50ml水和约0.5ml甲基-³H胸腺嘧啶甲醇溶液。

由甲苯系闪烁液得到的馏出液, 经不同存放时间, 用水洗处理后, 仍然多少残存一些³H。但是经分子筛脱水处理后, 则可以完全除去³H。把甲苯系闪烁液用简易精密分馏装置或者用魏氏(Widmer)分馏装置精馏时的沸点为111°C, 这与特级甲苯的沸点(110.8°C)很一致。采用上述两种分馏装置无显著性差别。由二氧杂环己烷系闪烁液得到的馏出液, 尽管存放时间长短不同, 但是经KOH脱水处理后, 可以使³H浓度降低到本底水平。精馏脱水的二氧杂环己烷时的沸点为102°C, 这与特级二氧杂环己烷的沸点(101.4°C)很一致。

上述结果表明, 甲苯系闪烁液分别用①大型旋转蒸馏器蒸馏; ②水洗处理; ③分子筛脱水; ④分馏装置精馏等方法处理后, 二氧杂环己烷系闪烁液分别用①大型旋转蒸馏器蒸馏; ②KOH脱水; ③加金属钠回流; ④分馏装置精馏等方法处理后, 在回收的溶剂中几乎不含³H。回收溶剂因为有很高的化学纯度,

采用改进的大型旋转蒸馏器蒸馏0.5升甲苯, 回收率可达95%。未回收的甲苯约25ml, 这是由于在-80°C的凝集器内的溶剂几乎未被收集, 大部分吸附在蒸馏器壁上, 另有一部分作为甲苯饱和气挥发掉了的缘故。

用大型旋转蒸馏器蒸馏的结果列表如下。这里的存放时间是指从各闪烁试剂的配制到用大型旋转蒸馏器蒸馏为止这段时间。甲苯体系和二氧杂环己烷体系馏出液中的³H浓度随存放时间的增加稍有上升。但即使在存放一年的情况下, 至多达到(4~6)dpm/ml, 仅为原始液浓度的1/450~1/500。

所以用来作为配制闪烁溶剂是完全不成问题的, 并且还可以供给一般化学实验使用。因此, 上述对使用过的闪烁液的精制处理法, 既解决了放射性有机废液的处理问题, 还提供了液闪用的溶剂, 收到了预期的效果。

目前多数事业单位对放射性有机废液的处理问题一筹莫展, 其原因之一是下不了进行焚烧处理的决心, 况且, 一般认为还存在着对环境的污染问题。当今一般认为天然存在的³H与H原子比最高达100 氚比(TR, 1 氚比 = 1个³H原子/10¹⁶个H原子), 在合成生产的甲苯或二氧杂环己烷中, 采用此比值, 则甲苯和二氧杂环己烷中的氚浓度分别可达约0.5dpm/ml, 和0.6dpm/ml。

本实验对甲苯系闪烁液采用蒸馏后水洗处理, 以及对二氧杂环己烷系闪烁液采用蒸馏后KOH脱水处理, 均可使回收溶剂中的³H浓度降至本底值。因此, 即使把采用上述处理方法得到的回收溶剂再进行焚烧处

理,也不会增加环境中的³H浓度。而且在回收的溶剂中,几乎不含有害的或难以燃烧的杂质,而便于焚烧处理。不必担心会对环境引起污染。

本实验对闪烁溶剂研究了甲苯和二氧化杂环二个品种,标记化合物只研究了³H-胸腺嘧啶。在其他场合下蒸馏法的有效性尚需进一步验证。目前已经确定¹⁴C

化合物比³H化合物要难于进入馏出液。鉴于闪烁废液贮藏时间一长,馏出液中³H的浓度会有所增高,因此,应根据闪烁废液的组成加以分类存放,并避免不必要的长期放置,应尽早给予蒸馏处理。

[王泉弟节译 金益和 章仲侯审校]

放射性废物处理

Harrison JM: Science 226(4670):11~14,1984(英文)

国际原子能机构、经济合作与开发核能机构、欧洲共同体和经互会等国际组织对HLW (high level radioactive wastes) 的处置给予关注并协调了研究计划。

在回顾各国关于处置HLW的研究计划中,获悉阿根廷、巴西、中国、墨西哥和挪威等核能利用国还没有发表过处置HLW的详细研究计划;比利时、加拿大、西德、法国、日本、荷兰、瑞典、瑞士、苏联、英国和美国有陆上处理或海底处理,或两者均有的广泛的处理计划;澳大利亚、奥地利、丹麦、芬兰、意大利和西班牙有小规模的HLW处置研究计划。

下面是关于陆地处理、海上处理和环境转移报告的主要考虑:

1. 对HLW的处置(Disposal)是指不再回收的封存,而贮存放射性废物是指暂时的存放。

2. 应从安全和科学的角度确定选址原则。

3. 核废物与人们的健康有关,对它的处理必须寻找安全的方法。

4. HLW至少在10万年内有潜在危险,在这期间必须考虑到放射性核素的归宿。

5. 国际防护委员会发展的剂量限制系统是合理的,规定的剂量限制水平如此低,以至于其危险度可以与日常生活中的其他危险度相比较。

6. 对国际机构和由其资助、发起或协调的研究应给予重视,但必须结合各国的研究计划。

7. 评述应限于目前可利用的处理技术。

8. 环境转移工作组应考虑核素在生态中的转移规律,陆上和海洋处理工作组应评述核素从贮存所到生态的转移资料,某些重复是不可避免的,亦许是有用的。

指导委员会和工作组确信加紧研究,提供某些专门方法能够安全地处理HLW。所谓安全处理只是意味

着危险度降低到一个可以被接受的水平。

陆上或海底处理需要一套处理系统和密切协作,预先计划必须涉及各有关方面,包括废物容器的设计,废物库的设计和建造,以及运输、存放和对装满了的容器进行监测。必须注意确保封存HLW的过程对各类人群不引起更大的危险。

工作组作了注解的19项建议叙述如下:

1. 确保固体化的HLW安全贮存100年。

HLW的热容量随时间而迅速降低,减少处理介质中的热效应使处理有可能使用更小的地下空间。现有的资料对处理设施的最佳选择不充足的,所以应注意对特殊地点的研究。

2. 发展在整体岩石中建立地下实验室。

临时贮存可利用这种地下实验室进行材料试验,并且监测液体和气体50年以上。某些地下实验室还可以作为小型处理场所。

3. 需要更多的关于岩石和容器破裂与渗透性方面的资料。

需要预测破裂与渗透性的关系。岩石(如花岗岩)中的裂缝是令人担心的,但是在岩石(如油页岩)中的无数小破碎可阻止液体流动。需要探测破碎和估计通过破碎的流量。

4. 对HLW处置的研究应当与研究在大约5百万年内形成的地质沉积相结合。

通过对地质沉积的研究可以确定地层构造的稳定性以及气候改变、水位变化等因素的影响。尽管还不能预测地震,但对地震的研究同样是必要的。

5. 应仔细研究挖坑道的技术方法,以便保证放置HLW的最佳条件。

在开凿坑道时最重要的是最低限度地扰动岩石。采用大型机械钻探地下坑道,可减少使用爆破,意味