

1. JT Ed, NY Academic pr) 9 : 145, 1981.
3. Sonntag CV et al; ibid 9 : 109, 1981.
4. Cress AE et al; Radiat Res 95 : 610, 1983.
5. Wang TV et al; ibid 76 : 540, 1978.
6. McGrath RA et al; Nature 212 : 534, 1966.
7. Paul HF; 科学 3 : 21, 1982.
8. Grossman L; 国际化学致癌机理 讨论会论文摘要 中国上海, 1982.
9. Pardee AB; ibid 中国上海, 1982.
10. Cole A et al; Methanism of cell injury, In "Radiat Biol in Cancer Res" (Meyn RE et al Eds, NY Raven pr) P.33, 1980.
11. Dugle DL et al; Proc Natl Acad Sci USA 73 : 809, 1976.
12. Roots R et al; Radiat Res 78 : 38, 1979.
13. Murry D et al; ibid 100 : 171, 1984.
14. Meyn RE et al; ibid 94 : 14, 1983.
15. Sakai K et al; ibid 98 : 479, 1984.
16. 郑秀龙等; 生物化学与生物物理学报 15 : 17, 1983.
17. 郑秀龙等; 辐射研究与辐射工艺学报 3 : 28, 1985.
18. Ueno AM et al; Radiat Res 79 : 377, 1979.
19. Kanter PE; Int J Radiat Biol 38 : 4, 1980.
20. Szumiel I; Adv in Radiat Biol (Lett JT Ed, NY Academic pr) 9 : 281, 1981.
21. 郑秀龙; 上海生物物理学会(1984 学术会议论文摘要汇编) P.30, 1985.
22. Ono T et al; Int J Radiat Biol 25 : 291, 1974.
23. Koch CJ et al; Radiat Res 87 : 265, 1981.
24. Antoku S et al; J Radiat Res 25 : 305, 1984.
25. 郑秀龙等; 第二军医大学学报 6 : 364, 1985.
26. 孟祥顺等; 辐射研究与辐射工艺学报 2 : 45, 1984.
27. Lindahl T; Ann Rev Biochem 51 : 61, 1982.

## 放射性液闪废液的处理方法

苏州医学院放射化学教研室 强亦忠综述

核工业部原子能研究所 罗上庚审

### 一、前言

由于液闪测量技术具有许多突出的优点, 因而在 $\alpha$ 射线、低能 $\beta$ 和 $\gamma$ 射线及中子探测中得到了广泛的应用。其中用量最大的是在医学、生物学、有机合成等领域中作为示踪剂的 $^3\text{H}$ 和 $^{14}\text{C}$ 的测量。作为液闪测量重要物质基础的闪烁液, 其组成有多种形式, 但其中量最多的是易燃易爆的低沸点溶剂。因此, 随着液闪测量技术的推广, 液闪废液数量急剧增加, 其处理和处置问题日益突出, 如不及时解决, 将会成为进一步发展液闪测量技术的障碍。

通常都把贮存作为液闪废液的临时处理手段, 这是不很安全的。根据日本消防法等有关规定, 对甲苯、二甲苯一类有机溶剂, 贮量超过20升就需向消防部门申报; 超过100升必须设置单独的贮存场所<sup>[1]</sup>。为了防火和防止放射

性污染, 对液闪废液的贮存有很严格的要求<sup>[2]</sup>, 如建筑物的耐火结构, 防火防爆, 通风设施, 与其它建筑物之间的安全距离等, 这对每个使用液闪的部门来说, 实现起来有困难。因此, 寻求合适的处理方法就成为人们十分关心的问题。

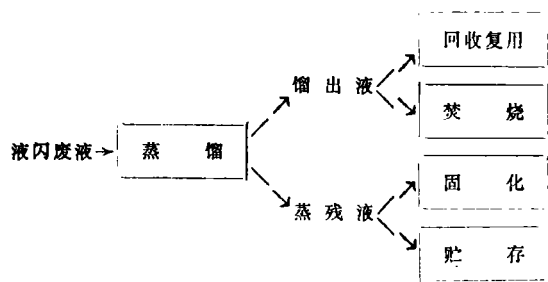
### 二、液闪废液处理方法

液闪废液的处理方法应满足以下要求: 安全可靠; 不产生新的放射性废物; 不污染内、外环境; 设备简单, 操作方便, 花钱少, 易实现等。现将已研究和采用的处理方法简介如下:

#### (一) 蒸馏法

这是液闪废液处理常用的方法, 它可单独使用, 也可与固化法、焚烧法联合使用(见图)。由于液闪废液是多组份有机溶液, 在高温下易发生分解和其他化学反应, 因此一般都

采用真空蒸馏<sup>[8~6]</sup>, 蒸馏温度控制在50℃以下为宜。



简单蒸馏法对真实液闪废液的净化系数不高: 对<sup>14</sup>C为17(乳化闪烁液)和480(各种闪烁剂混合液), 对<sup>3</sup>H均小于10<sup>[4]</sup>。这是由于真实液闪废液中的标记化合物在贮存中发生化学反应的缘故。采用回流蒸发器则净化效果大为改善。据宫武秀男等报道<sup>[8]</sup>, 在10升回流蒸发器的出口装上0.4升 $\phi 8 \times 8\text{mm}$ 玻璃拉西环及2升的旋风分离器, 尾气再接上三级冷凝冷却装置: (1)套管式冷却器, 温度控制在-4~0℃(对甲苯系液闪废液)或0~6℃(对二氧杂环己烷系液闪废液); (2)低温循环槽, 冷却到-20℃; (3)冷阱, 将尾气管浸入-80℃的酒精中。溶剂回收率达95%(其余5%留在蒸发器中), 对存放时间从0~12个月的液闪废液, <sup>3</sup>H去除率在99.78%以上。但随着存放时间的延长, 净化效果有所下降。因此, 液闪废液应及时处理, 不可长时间存放, 并按废液组成分类存放, 不可混杂。

宫武等人还做了对馏出液进一步脱水和精馏的处理实验: 将上述甲苯系馏分经水洗后加入分子筛, 脱水24小时; 对二氧杂环己烷系馏分, 则加入过量的KOH(1升馏出液加120克), 充分混合后分相, 再加入金属钠丝, 回流9小时进行脱水和去除过氧化物。经上述处理后, 再用Widmer分馏装置(分馏管为 $\phi 20 \times 300\text{mm}$ )或组合式简易精密分馏装置(分馏管为 $\phi 15 \times 1000\text{mm}$ , 并充填螺旋填料)进行精馏, 结果: 分子筛脱水或KOH脱水的馏分及精馏馏出液的放射性均为本底值, 甲苯馏分的沸点为111℃, 二氧杂环己烷馏分的沸点为102℃, 与纯

试剂的沸点十分一致。因此, 蒸馏加精馏不仅是处理液闪废液的有效方法, 而且回收的溶剂可以复用, 达到一箭双雕的效果。

## (二)碱处理法

碱洗涤是放射性有机溶剂常用的净化方法, 液闪废液也可用碱来处理。前面提到的KOH脱水处理二氧杂环己烷馏分就是一种碱处理法, 但更常用的是NaOH处理法。将颗粒状的NaOH直接加到二氧杂环己烷系液闪废液中, 控制NaOH在水相中的浓度不小于10%, 振荡15分钟, 静置30分钟, 一次处理对<sup>3</sup>H的去除率为85~90%, 两次处理可去除98%, 四次即可达到本底。回收的液闪废液与新鲜的性能十分接近, 可以复用<sup>[7]</sup>。有人控制NaOH在水相中的浓度为25%, 结果一次处理对<sup>3</sup>H的去除率达93%以上, 三次处理即达到本底, 可重新使用<sup>[8]</sup>。因此, 碱处理法是一种简便、快速、经济的处理方法。

## (三)盐处理法

木方行郎曾研究用无机盐溶液处理液闪废液<sup>[9]</sup>, 但净化效果不很理想。后来有人改用无机盐固体进行处理, 效果大为改善<sup>[10、11]</sup>, 可作为焚烧前的预处理方法。

小岛周二等为了改善长期存放的二氧杂环己烷乳化液闪废液在蒸馏处理时的净化效果, 用多种脱水剂(或离子交换剂和吸附剂)做了对馏出液的去污试验<sup>[12]</sup>, 其方法是取10ml馏出液加1克脱水剂, 在室温下振荡30分钟, 静止分相。结果表明,  $\text{CaCl}_2$ 处理的去污效果较好。实际上 $\text{CaCl}_2$ 也是无机盐。他们还做了三种不同处理工艺流程的去污效果, 结果见表1。除液闪废液a外, 其余5种废液用三种处理方法的净化效果大致相同, 然而Ⅱ法特别是Ⅲ法比Ⅰ法要简单得多; Ⅱ法和Ⅲ法对液闪废液a的效果虽也不理想, 但比Ⅰ法好得多。这说明 $\text{CaCl}_2$ 处理可代替蒸馏, 某些情况下甚至更好。此外, 还再次提示我们: 液闪废液不可久存, 应及时处理。

## (四)固化法

固化法早就被人们用于有机废液的处理。

日本在1965~1970年间用蒸馏-水泥固化法处理了近50m<sup>3</sup>有机废液<sup>[4]</sup>。但由于水泥固化体的轴向抗压强度较低,不符合海洋投弃的要求(150kg/cm<sup>2</sup>),且水泥固化物中的<sup>3</sup>H、<sup>14</sup>C浸出率较大,因此水泥固化还有待进一步研究。

表1 液闪废液蒸发和CaCl<sub>2</sub>处理对放射性的去除率(%)

液闪废液 种类	去除率(%)		
	I.两次 蒸馏处理	II.蒸馏- CaCl <sub>2</sub> 处理	III.两次 CaCl <sub>2</sub> 处理
长期存放的含 <sup>3</sup> H废液a	0.0	62.2	62.5
配制的含 <sup>3</sup> H废液b	99.2	99.3	92.7
配制的含 <sup>3</sup> H废液c	96.5	99.8	99.0
配制的含 <sup>3</sup> H废液d	97.7	99.1	94.1
配制的含 <sup>14</sup> C废液e	99.8	99.9	99.6
配制的含 <sup>14</sup> C废液f	99.9	99.9	99.8

液闪废液蒸残液可用聚合剂固化成不燃性固体废物,以便安全存放。金子孝夫用聚胺酯

和环氧树脂对三种液闪废液蒸残液做了固化实验<sup>[13]</sup>,结果见表2。环氧树脂固化体的体积和重量比原废液减少了近1/2,因此虽价格比聚胺酯贵一些,但仍比后者为优。聚合物固化操作可直接在聚乙烯贮存容器中进行,操作简单,也减少了污染的可能性。

唐沢明等人往乳化液闪废液蒸残液中加入无机盐溶液,充分混合后再进行冷冻干燥处理,使之粉末化<sup>[5]</sup>。他们研究了NaCl、KCl、BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和无水Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等六种盐类的粉末化,以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和BaCl<sub>2</sub>效果最好。虽粉末化处理后的体积比原废液体积增加了2~2.6倍,但可用简单的压缩操作将其减少到原废液的体积。这种粉末不可燃,可安全暂存。其他四种盐所得到的粉末均有明显的吸湿性,放置1~2天后即变为液体。无机盐粉末固化比聚合物固化简便,经济,可作为小规模暂存处理方法。但由于粉末易散逸,因此不可作为长期贮存的处理方法。

表2 聚合物固化时体积、重量的变化(取液闪废液的体积和重量均为1.00)

乳化液闪剂	蒸 残 液		环氧树脂固化		聚 胺 酯	
	体积	重量	体积	重量	体积	重量
甲苯-TritonX-100	0.35	0.39	0.43	0.51	1.10	1.28
Aquasol-2	0.39	0.41	0.46	0.55	1.26	1.37
Scintisol-500	0.41	0.45	0.52	0.60	1.27	1.50

(五)焚烧法

对于有机废液的焚烧处理,已有许多报道<sup>[4, 6, 10, 14~19]</sup>,其焚烧装置和工艺流程各具特色。马场茂雄等对市售的煤气火炉进行了改进,用来焚烧液闪废液<sup>[16]</sup>。废液通过液位调节器限量地泵入汽化器,与风机送来的空气按比例混合,送入煤气火炉焚烧,尾气送入排风系统。青木胜已等采用主燃烧室和补充燃烧室两级焚烧炉,用煤气做辅助燃料,可保证各种液闪废液都能充分燃烧,尾气用两级洗涤塔捕集<sup>[14]</sup>。有人用喷雾式焚烧炉处理有机废液:将经过滤和中和的液闪废液或直接经蒸馏后与压缩空气一起喷入焚烧炉,可得到充分燃

烧,尾气经水冷却塔、填料塔及HEPA过滤器处理,净化效果较好<sup>[4]</sup>。

液闪废液直接焚烧时容易发生故障,放射性浓度过高的液闪废液也不允许直接焚烧。为此,常采用蒸馏或无机盐预处理来降低液闪废液的粘度、含水量和放射性,使之符合焚烧要求。其中无机盐处理法操作简单、快速,对含大量无机盐和不燃性组分的液闪废液的处理更为有效<sup>[11, 13]</sup>。

关于焚烧法另有综述,这里就不再多述。

三、几点看法

1. 在我国,随着液闪测量技术的广泛应

用,液闪废液已成为一个亟待解决的问题,必须引起有关单位及上级有关部门的高度重视。要切实加强管理,尽早制定法规,提出处理的技术要求和安全标准,以防各行其事,造成混乱。

2. 碱处理法和盐处理法是目前最简便易行的方法。碱处理后的闪烁液可重新使用,至少可用于对本底要求不太高的测量,大大减少液闪废液的量。这两种处理方法均可考虑用作焚烧法的预处理方法。

3. 蒸馏法是一种效果较好而又较易实现的处理方法,回收的溶剂还可重新使用,因此可作为一般单位常规的处理手段和焚烧法的预处理方法。

4. 水泥固化、聚合物固化和无机盐粉末化均可用于蒸残液的处理,以实现蒸残液的安全暂存。但这些方法的减容比小,对放射性核素的浸出研究得还不充分,方法尚不够理想,更不能作为永久处置的手段,还有待进一步研究。

5. 焚烧法是目前处理液闪废液最理想的减容法。但由于焚烧法装置复杂,投资多,涉及面广,安全要求高,因此各个单位都搞一套

既无必要,也不现实。还是以几个单位或一个地区联合搞一套为宜。为此,也应对焚烧法的流程、设备及工艺条件开展研究。

### 参 考 文 献

1. 菊地晟: 保健物理 19:419, 1984.
2. 西沢邦秀等: Radioisotopes 30:521, 1981.
3. 宫武秀男等: Radioisotopes 33:146, 1984.
4. ニッ川章二等: Radioisotopes 30:288, 1981.
5. 唐沢明等: Radioisotopes 30:219, 1981.
6. 马场茂雄等: Radioisotopes 28:775, 1979.
7. Sachan SR et al, Health Phys 36:67, 1979.
8. 高平印等: 核技术 5:54, 1984.
9. 木方行郎: Radioisotopes 25:474, 1976.
10. 木村捷二郎等: Radioisotopes 33:808, 1984.
11. 木村捷二郎等: Radioisotopes 31:434, 1982.
12. 小島周二等: Radioisotopes 28:447, 1979.
13. 金子孝夫等: Radioisotopes 28:92, 1979.
14. 青木胜已等: Radioisotopes 28:514, 1979.
15. 加藤青: 保健物理 9:81, 1974.
16. 马场茂雄等: Radioisotopes 28:778, 1979.
17. 小西恵美子等: 保健物理 17:45, 1982.
18. 日本アイソトープ協会有机废液特别对策委员会: 有机废液对策调查检讨结果报告书, 1979.
19. 中野崇荣三: 公害と対策 15:657, 1979.

## 放 射 性 液 闪 废 液 的 焚 烧 法 处 理

上海市放射医学研究所 李金全综述 丛树越 罗上庚\*审

### 前 言

近几年来,在生命科学领域里,随着测定仪器的普及和性能的提高,放射性同位素的使用正在迅速扩大。在这种研究中,使用 $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 等低能 $\beta$ 核素正在成为示踪实验的主体,而在这些微量同位素测量中,极大多数都是使用液体闪烁计数技术。但随着液体闪烁计数技术的广泛应用,造成液体闪烁废液贮量愈来愈大,

因此液闪废液的有效处理就成了紧迫之题。

液闪计数技术中使用的闪烁体主要为POPOP、PPO、萘等,使用的溶剂分别有甲苯、二甲苯、二氧六环等。因此由测量而产生的废液,不仅含有放射性同位素,而且还含有有害有机物质,而实际上处理液闪废液时,处理废液中的有机物比处理放射性核素更重要。正如ICRP第25号出版物第218条<sup>[1]</sup>指出的,“一般情况下,放射性浓度不超过 $2\mu\text{Ci/kg}$ ,

\*核工业部原子能研究所