

放射性示踪剂在工业上的应用

牛 芳

(中国科学院近代物理研究所)

在近廿年里放射性示踪剂的应用在农业、医学、水文地质学和工业生产的许多部门里,在应用的范围和品种上都有了一个飞快的进展。尤其在化学工业、石油工业、冶金工业、工业探漏和环境保护方面的应用成就更令人瞩目,已经显示出重大的效益。本文扼要介绍了示踪剂工业应用的概况。

一、示踪剂的概念、特点和选择

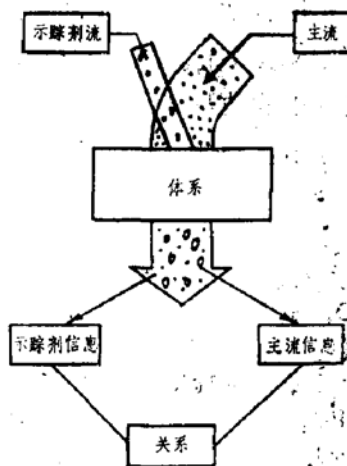


图1. 示踪方法的基本原理

示踪剂的概念紧密地和群体 (population) 的概念、信息 (information) 的概念、体系 (System) 的概念相联系 (见图1)。体系中每一组群体都是有共同特征的一组成员,如同位素 (例如 ^{24}Na), 元素 (Na), 离子 (Na^+), 分子 (Na), 微粒 (如溶剂化分子) 等, 它们在体系里反应、变化。示踪剂就是这样一种物质, 它是被故意加进体系里的, 它的行为相似于体系中主群体或主流 (bulk flow) 的行为, 不过用核探测器可以把它从主流里鉴别出来。这样, 在一个动力学体系 (如化学的, 水文地质的, 生物学的体系) 的研究中加进放射性示踪剂就可以追踪体系中的某一成份而得到许多有用的资料, 如化学反应器中物料的流动、混合模型和居留时间分布, 从而为指导、评价工业生产提供依据, 又如工业中的探漏和堵塞定位, 利用放射性示踪剂能快速准确地诊断工业体系里的运行故障。

和传统的化学示踪剂 (如染料) 以及荧光示踪剂比较起来, 放射性示踪剂能够提供理想的示踪条件。例如要研究一个体系里

33(1)(1986)310

2. H. Grassmann et al., Nucl. Instr. and Meth. A234(1985)122

3. J. Markakis et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-32(1)(1985)559

4. A. Lightstone et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 33(1)(1986)456

5. A. Drukier, Nucl. Instr. and Meth. 201(1982)77

6. A. Drukier et al., Phys. Rev. D30

(1984)2295

7. D. Mocammon et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 33(1)(1986)236

8. J. Kemmer, Nucl. Instr. and Meth. 226(1984)89

9. M. J. Weber et al., J. Appl. Phys. 44(1973)5495

10. M. Moszynski et al., Nucl. Instr. and Meth. 226(1984)534

NaOH物料的动力学行为, 加入放射性示踪剂 $^{24}\text{NaOH}$ 是很理想的, ^{24}Na 是放射性的, 而示踪剂的物理化学行为和母体完全一样。这在研究质量传递的动力学过程时是唯一的方法。其次示踪方法具有很高的灵敏性, 大多数化学示踪剂不可能测到ppm水平, 而用放射性示踪剂却可以轻易地测到 10^{-9} 克/升这样的低浓度, 这个性质使得有可能只引进微量的放射性就能在一个工业体系里产生足够的动力学响应。并且对过程只是一个瞬间的刺激而不扰动过程的物理—化学行为。最后, 使用放射性示踪剂有广泛的选择性, 可以把放射性原子标记到数目众多的化合物分子上, 而且可以在现场使用, 因为 γ 辐射的贯穿特点提供了外部探测的方便, 可以把核辐射探测器放在系统外在现场探测, 而这用化学示踪剂是办不到的。

在工业应用里, 放射性示踪剂的选择既要考虑它的核性质, 又要考虑它的物理化学性质。示踪剂的化学形式是这样选择的: 不仅它和被示踪的物质是一致的, 可以共存, 而且含有其中一个元素的合适的放射性同位

素。所谓合适的同位素是指它的核性质如半衰期 ($T_{1/2}$)、辐射类型和能量、放射性比度等对于所进行的研究是最佳的。放射性同位素的半衰期应该比研究持续的时间长。不过, 现在在工业应用中也倾向于使用反应堆中生产的短寿命同位素, 这样, 试验可以反复多次进行, 而没有严重的放射性沾污问题。可以通过使用较多的放射性和做衰变校正来兼顾放射性同位素半衰期短的缺点。加入的示踪剂的量应该能在研究的最后阶段以所要求的精度测得所要的数据。辐射类型和能量与现场的探测能力有关。显然, γ 放射性是最好的, 因为从容器的外部就可以探测到它们。放出 β 射线的示踪剂在现场测量的场合不能使用, 有一些 β 放射性如 ^3H , ^{32}P , ^{35}S 只用在研究它们的化合物的情况下。现在工业上应用的示踪剂范围从简单的化学试剂到结构复杂的螯合剂, 还有一些特殊的示踪剂如溶于石油的化合物 (^{131}I 标记的三油精, triolein)和气体示踪剂。表1总结了工业上用过的一些有用的放射性同位素, 它们几乎都是在反应堆中生产的。

表1 工业应用中的一些同位素

同位素	$T_{1/2}$	使用的辐射	能量KeV	化学形式	适用的体系
H-3	12.3y	β	19	H_2O , H_2	水, 水汽
C-14	5730y	β	155	有机化合物	生物
Na-24	10.05h	γ	1370, 2755	Na_2CO_3 , 水杨酸钠	固体, 液体
P-32	14.3d	β	1709	P , PO_4^{-3}	固体, 液体
S-35	87.2d	β	167	S , SO_4^{-2}	固体, 液体
Ar-41	1.83h	γ	1294	气体	气体, 蒸汽
Ca-45	165d	β	254	CaCO_3	固体, 气体
Sc-46	83.8d	γ	889, 1120	Sc_2O_3	固体
Cr-51	27.8d	β	325	Na_2CrO_4	液体
Co-60	5.3y	γ	1170, 1332	Co	放射源
Ga-68	68m	γ	511, 1080	^{68}Ge — ^{68}Ga	水溶液, 有机物
As-76	26.5h	γ	500	As_2O_3 , AsH_3	水溶液, 气体
Br-82	35.4h	γ , β	550, 1480	NaBr , NH_4Br , 溴代烷, 三溴苯	水溶液 有机液体
Kr-85	10.7y	β , γ	840, 513	气体	气体, 蒸汽
I-131	8.04d	γ	400	NaI , 三油精	水溶液, 石油
Xe-133	5.25d	β	346	气体	气体, 蒸汽
La-140	40.3h	γ	487, 1596	La_2O_3	固体, 水溶液
Au-198	2.7d	γ	412	Au , Au^+	水溶液
Hg-203	46.7d	γ	279	Hg , Hg^+	汞重量法

一个放射性示踪剂研究方案包括以下内容：

1. 为了获得所希望得到的数据、资料，选择合适的示踪方法；
2. 选择合适的放射性示踪剂；
3. 计算加入的放射性示踪剂的量；
4. 测量的精度要求；
5. 建立合适的辐射探测系统；
6. 辐射防护安排，包括放射性废水处理。

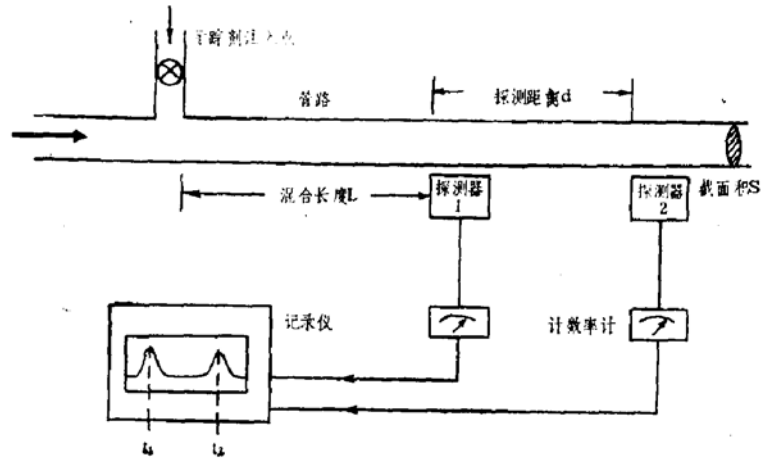


图2 用速度方法测量流速的实验布置

S 是流体的流动截面。这个方法的示意图见图2。

2) 稀释方法

这个方法适用于敞开的管道。以一个固定的流速 q 注入浓度为 C_1 的示踪剂，在示踪剂与流体充分混合的下游(downstream)某一点测得流体中的示踪剂浓度为 C_0 ，则体积流速 $Q = \frac{qC_1}{C_0}$ ，这个方法的优点是不需要知道流体的流动截面，该方法如图3所示。

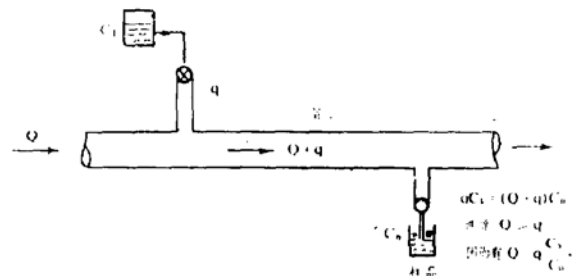


图3. 用稀释方法测量流速的示意图

3) 示踪剂积分方法

在这个方法里是把已知量为 A 的放射性示踪剂很快注进流体，并在充分混合的下游某点记录下放射性浓度 C_t 随时间的变化，得到体积流速 $Q = \frac{A}{\int C_t dt}$ ，用这个方法也不需要知道流体流动的截面。

已经把上面的方法用于水力学研究，如测量河水、地下水的流速，水流穿过水力发电站闸门的流速，海湾里淤泥、砂子的流动等，在化学工业上用来校正工业流量计，评价水力涡轮的效率，测量埋在地下的管路中

二、示踪剂在工业上的种种应用

放射性示踪剂在工业上的应用，主要集中在化学工业、石油工业、冶金工业、工业探漏和环境保护领域，广泛应用在下面的过程中：

流体的流动速率、流动模型测定以及流动过程中的分流、暗流探测；

反应器中物料的居留时间和分布测定；

容器中流体、粉末、泥浆、气体等的混合时间和效率的测定；

在管路中和地下管线中探漏和堵塞定位，石油井口水渗漏地带的定位；

制碱工厂中电解槽里汞的核算；

耐火衬里的磨损监测，钢中非金属杂质鉴定，空气和水的污染研究；

对体系里一个特殊成份的追踪等。

1. 流动速率测量

为了测量管路或者通道中的流体的流动速率，使用了三种方法：

1) 速度方法

这个方法适用于管道。用这个方法时将放射性示踪剂很快注入管道，把两个辐射探测器放在管道外边测量并记录下放射性示踪剂到达的距离为 d 的两点时间 t_1 和 t_2 ，则得到

速度 $V = \frac{d}{t_2 - t_1}$ 和体积流速 $Q = V \cdot S$ ，这里

的流体的流速，污水和处理过的化学物料的流速，以及气体的流动。这个方法的优点是精度高，在恶劣条件下也能采用。

2. 居留时间分布研究

这是揭示一个化学体系效率的重要参数，提供了这个体系里物料流动的资料，如这个流动是“块”(plug)流动，还是全部混合或者部分混合的流动，见图4，另一个有关的参数是平均居留时间(mean residence time)，这是体系里一组成分居留的平均时间，由它可以得出体系内物料的居留体积。

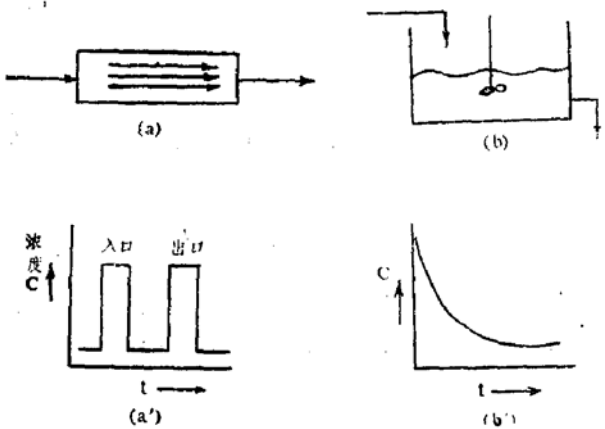


图4. 理想体系里的流动

- (a) 'plug'流动 (a') 'plug'流动图
 (b) 搅拌条件下流动 (b') 搅拌条件下的流动曲线

一个典型的RTD研究过程是：在入口把少量示踪剂迅速注入体系，而后再用核探测器监测出口，装置见图5。这样，画出的示踪剂浓度对时间的曲线，同一个选定的数学模型如轴向分散模型(axial dispersion model)或多室模型(multi-compartment model)作比较，通过对实验曲线的修正可以得到这个体系在各种操作条件下的物料混合和分散特点的资料。把RTD函数 $E(t)$ 定义为：

$$E(t) = \frac{\text{在时间 } t \text{ 时的示踪剂浓度}}{\text{示踪剂总浓度}}$$

$$= \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$$

典型的RTD曲线见图6。

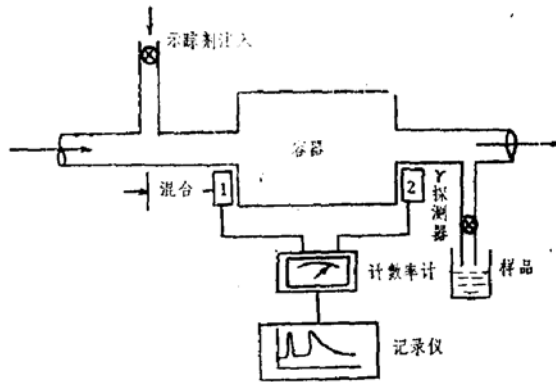


图5. 测量居留时间的实验布置图

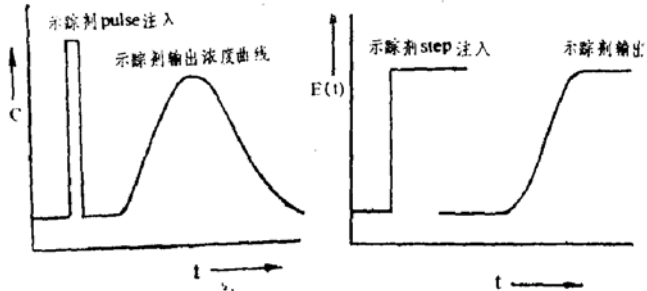


图6. 典型的RTD曲线

在大多化工厂里混合是一个基本的过程。从生产操作和质量控制的要求出发，需要知道最佳的混合时间和混合效率。混合时间定义为：容器中示踪剂浓度的变化到达放射性计数统计涨落内的时间。实验方法类似于RTD研究中使用的，不同的是，在一个容器里的一个或几个地方监测示踪剂浓度变化，物料不处于流动状态。已经用示踪技术评价过一个粘性物料混合器里的混合效率。

3. 稀释研究

已经做过这样的研究：在制碱工厂的生产苛性钠的电解槽里加入放射性 ^{203}Hg ，可以核对作为阴极的汞的物料清单(inventory)。在电解槽里有几吨汞在循环流动，见图7。在电解过程中，需要对汞的损失仔细控制，因为汞除了价格贵，它还是一个影响深远的环境污染物质。传统的重量法比较麻烦，用示踪方法优点多，不需要停产，分析、核对化费的时间短，而且大大降低了汞的污染的可能性。

方法的原理是：在电解槽里加入已知量(m)的放射性 ^{203}Hg ，待放射性混合均匀后，从电解槽里取样，测得放射性浓度为C。再

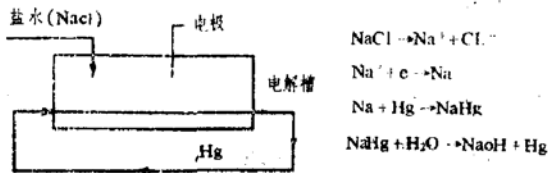


图7. 电解槽里的汞循环

通过稀释原始放射性制备一个参考样品，测得其放射性浓度为 C^* ，其稀释因子为 K ，则可以求得在电解槽中循环流动的汞的量为

$$W = \frac{mkc^*}{C}$$

4. 探漏和泄漏定位

这是放射性示踪剂在工业故障检修中用得最广泛的一项技术，也是所有同位素工业应用中最有经济效益的项目。最感兴趣的是埋在地下的管路的探漏。也研究过水坝和河床的渗漏和埋在地下的电缆中充的气体的泄漏。漏洞是指一个体系里的隔离部分之间或者两个体系之间不希望有的内部连结。有泄漏的时候会造成压力减小，产品污染和流程效率降低等。把放射性示踪剂注入怀疑有漏的地方，并对沾污监测就可查出漏洞。探测地下管线泄漏的方法有以下几个。

1) 储运器方法

这个方法特别适用于探测 pig 能移动的管路 (直径 $> 20\text{cm}$) 中的泄漏。如图 8，在猜想有漏的地段，沿着管线的几个地方挖沟放入 ^{60}Co 源作为标志，然后用含示踪剂 (通常使用 $\text{NH}_4^{82}\text{Br}$) 的水充满这段管路并加压到管路正常操作水平，保持压力几小时，以使含示踪剂的水泄漏直到容易检测出来。随后取掉管道压力，并用清

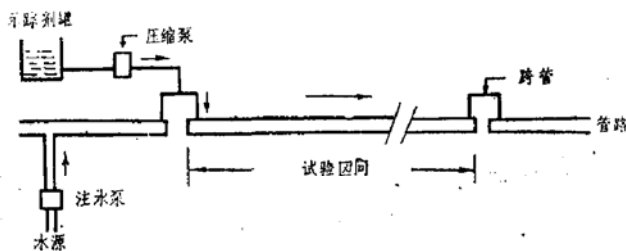


图8. 示踪剂注入管路探漏

洁的水洗涤直到该地段管道中的水接近本底。然后用水压送一个带着“detector-tape recorder package”的 pig 通过管路，在这个地段的另一端回收 pig 。在一台窄图记录仪上把磁带上的数据放出来，见图 9，由 ^{60}Co 标志峰之间花费的时间可以求出 pig 的速度，进而定出泄漏的位置。用这个方法可以探测出管路里 $\sim 20\text{ml}/\text{分}$ 到 $\sim 200\text{ml}/\text{分}$ 的漏洞。

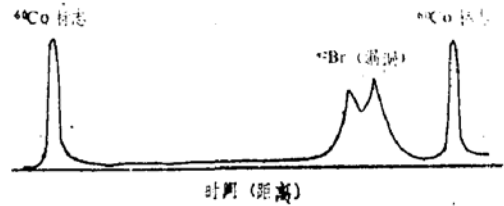


图9. 在漏洞处记录下的示踪剂

2) 速度降落方法

这个方法对地下管路的大漏洞有用。在漏洞之后管路中的流速下跌。使用这个方法时，要在管道上面的若干点监测，一旦确定了速度下跌的地方，就在那儿重复试验，把漏洞找出。图 10 是一家染料工厂里的水干道探漏图。所使用的示踪剂是 $^{24}\text{NaCO}_3$ ，确定

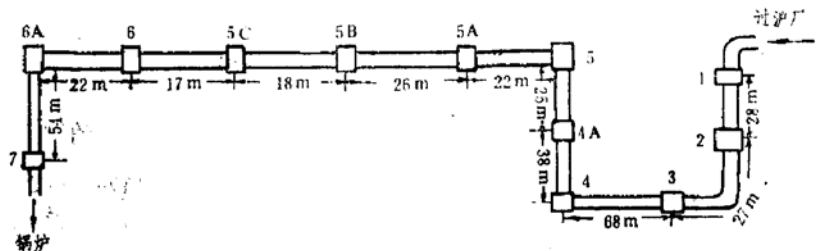


图10. 水干道探漏图

了漏洞在 5A 与 5B 之间，在那里水速从 $13\text{m}/\text{分}$ 分锐降到 $< 1\text{m}/\text{分}$ 。

3) 示踪剂小块移动方法

这个方法适用于直径小的管路的小漏洞。在管路的一段注入放射性示踪剂。用水充满管路而使出口一端封闭。在适当的地点监测示踪剂小块的移动，连续补充由于管道泄漏而损失的水，以保持在整个试验过程中管路中有一个固定的压力。在静止的条件下示踪剂会在泄漏的地方被监测到，见图 11。已经把这个技术用于检测一条长 2Km ，管径 10cm 的管路上的漏洞，示踪剂是 $\text{NH}_4^{82}\text{Br}$ ，

水压4Kg/cm²,示踪剂块移动速度70m/小时,移动1.5Km后不再前进,确定的漏洞的泄漏速率是15l/分。

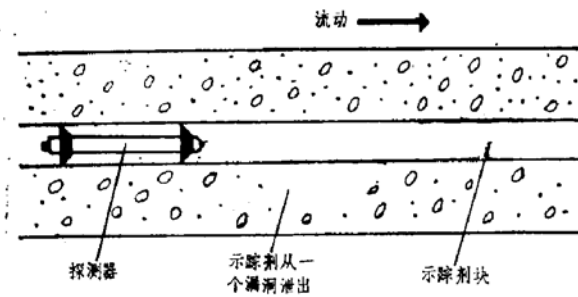


图11. 静止的条件下探测地下管漏

气体放射性示踪剂CH₃⁸²Br已应用于地下同轴电话电缆线内的N₂气泄漏探测。一个特别制备出来的可以溶于石油的示踪剂,¹³¹I标记的三油精已成功的用来探测润滑油漏进离心压缩机的气体中。

放射性示踪剂在管路堵塞定位和鉴别同一管路中流过的不同液体之间的界面时也很有用处。在管路中引进pig,沿着管路监测pig的到达,在那个监测点没到达,就表明在那一点的上游有堵塞。相似的试验确定了管路中航空汽油(ATF)和领先的水流间的界面到达。所使用的是一个装了⁶⁰Co源的橡皮pig。用¹³⁷Cs源和核探测器探测出一个炸药制造工厂里的硝酸塔中出现蒸馏水的阻塞,进一步使用NH₄⁸²Br进行示踪试验,查明在硝酸塔的第十五格有堵塞,避免了拆开整个塔来检修。见图12。

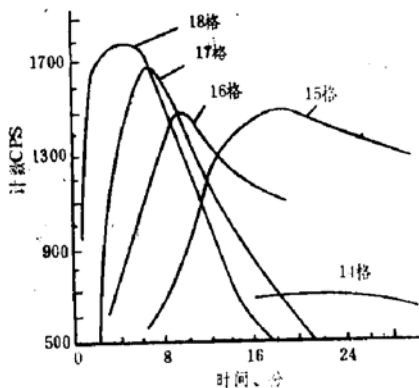


图12. 在硝酸塔中的堵塞定位试验

5. 高炉的耐火衬里磨损监测

监测高炉中灼热的金属混合物对耐火衬里的磨损是放射性示踪剂在钢铁工业上的一个最重要的应用。

在高炉建设装衬里时把足够强度的⁶⁰Co密封源(每个约10mci')放进选好位置的耐火砖中,当耐火砖在高炉运行过程中被腐蚀时,放进去的放射源丸也被腐蚀离去,因而炉壁外测到的γ辐射剂量下落,表明了此处耐火衬里已腐蚀。离开炉壁的⁶⁰Co将熔化在金属混合物中,因此使用的放射性量要尽量低。

三、示踪剂工业应用的效益

任何一种放射性同位素技术在工业应用中的增长都取决于它在工业应用中产生的经济效益。示踪剂的经济效益分析可以从以下三方面考虑:

1. 用放射性示踪技术代替传统技术时由于前者花费低而带来的直接节省;
2. 由于使用放射性示踪技术较快地完成了工作,避免了生产上的损失而带来的效益,因为使用传统技术往往花费比较长的时间;
3. 避免了使用传统技术需要较长时间而使资金和设备积压造成的利润损失。

在许多场合,没有直接的经济收益,不能做出费用/收益分析,但是由于获得了正确的资料而避免经济损失或者通过示踪剂试验能制订出一套安全操作规程也是有价值的。通过一些例子可以解释示踪剂工业应用中的费用/收益分析。一个例子是一条长140KM地下石油管线的探漏。这项研究费用约为US\$18,600,其中:

示踪剂	US\$ 850
探测器(只计此项的20%)	250
其它设备	2500
工作人员	7500
劳务	4500
运输	3000

用2—3个月完成了这项工作,而用传统的方法需要9个月,费用是示踪研究的10

倍。进一步作这样的分析：按照传统的方法检漏，炼油厂至少要多耽误六个月的生 产。如果这个厂的年生产能力是 6×10^6 吨，这就意味着要损失 3×10^6 吨产量。再假定每吨产品的价格为 US \$ 250，如利润是 10%，那么六个月损失的利润就是 $\$ 7.5 \times 10^7$ 。考虑到直接费用节省 9/10，又避免了这么多的利润损失，可见采用示踪技术是完全有理的。另一个例子是用示踪剂核算生产苛性钠电解槽的汞，通常对一个这样的中等工厂的收费标准大约是 US \$ 1500，而用传统的重量法冗长费时，至少要损失产值 $\$ 150,000$ 。按 10% 的利润计算，则损失 $\$ 15,000$ ，因而这项应用的费用/收益比为 1/10。除此之外，还有避免长时间、大量操作汞的好处，用示踪法检查 50 多个电解槽，费时不到 36 小时。

关于同位素、示踪剂技术应用于工业生产所产生的经济效益，国际上不断有报导和分析。1953 年 USAEC 公布的工业上由于使用同位素的经济效益是 $\$ 122M$ 。1957 年在巴黎召开的 UNESCO 放射性同位素会议上 W. F. Libby 订正上面的数字为 $\$ 400M$ 。

(上接 50 页)

最后，选择合适的加工工艺。这样一来，设计加工一台高精度的磁铁就有了可能。贵州凯山风华机器厂承担并完成了磁铁和线圈的加工任务。经我们实测极面平行度公差为 0.019 毫米，达到和超过了我们图纸设计的要求。经过三年定位考验，未发现变形影响。

线圈设计采用如下公式^[2]：

$$IN = 1.1 \frac{B_{max}g}{\mu_0} \quad (5)$$

IN：总安匝数； $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ 亨/米； $B_{max} = 0.4$ 特； $g = 60$ 毫米。公式已考虑了漏磁因素。线圈导线选用内水冷却，规格为 9×9 ($\phi 6$) 毫米²T₂紫铜管。N=108 匝，I=200 安培，V=40 伏、线圈采用两层一并中心绕制工艺和先绕制后包绝缘材料的方法，最后经过加热固化处理。

四、测量结果

磁铁测量采用一套自制的霍尔测磁装置，结果打印输出。磁场测量相对精度为 5×10^{-5} ，位置精

1958 年在日内瓦和平利用原子能国际会议上，苏联代表报告在 USSR 节省了 1700M 卢布。1962 年 IAEA 进行了一次调查，结果发表在“Industrial radioisotope economics in 1965”，(Tech. report series-40)。1978 年 IAEA 又在哥本哈根召开了关于工业同位素经济学咨询会议，1981 年在 Grenoble 国际同位素会议上进一步展望了同位素经济学，最近的一次有关的国际会议是在 1984 年在孟买召开的，IAEA 的 Dr. M. Koboyashi 和 Dr. J. Guizerix 发表了报告，“The benefits of industrial applications of radioisotopes and radiation”。总之同位素技术、放射性示踪剂的应用越来越广泛，正在不断取得重大的进展和显著的经济效益，正在兴起一次新技术革命。

(资料来自“UNDP/IAEA/RCA Training-Demonstration on The Use of Tracer Technology In Industry, Nov. 10—28, 1986, BARC, Bombay, India.”)

度为 1 毫米。测得其径向场均匀度 $\leq 1.6 \times 10^{-4}$ (在 80 毫米范围内) 或 $\leq 1 \times 10^{-3}$ (在 124 毫米范围内)，测量的部分结果见图 2。测磁结果表明，本磁铁精度

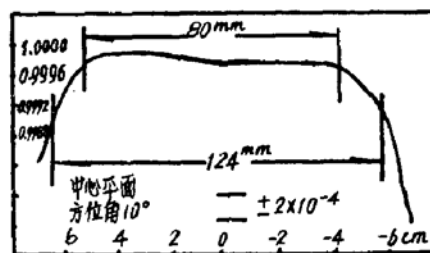


图 2 径向场分布曲线

以可同先进国家的同类产品相比。这样，它就为本所在线同位素分离器的建成打下了良好的基础。本组的黄业成、谈锦封同志以及张贵谦、白鹏举等同志也参加了部分工作，本文特此感谢。

参考文献

- [1]: L. A. Septicx, «Focusing of charged Particles» Vol I (1967)
- [2]: I. S. Grant et. al.,
On-Line Isotope Separator at the NSF