

辐 射 加 工 工 艺

吴 季 兰

(北京大学技术物理系)

本文讨论了辐射加工工艺学的定义，评述了它的主要领域（辐射消毒、辐射交联、电子束固化涂层、辐照食品、辐射处理三废和辐射在生物医学工程及材料科学中的应用）的进展与发展趋势，还对发展我国的辐射工艺提出了具体建议。

关键词 辐射加工工艺，辐射消毒，辐射交联，辐射固化，食品辐照，辐射加工污泥，辐射法净化烟道气。

一、前 言

辐射加工工艺已有将近20余年的历史，国际上通常用 **Radiation Processing** 或 **Radiation Technology** 表达，但无明确定义，我国一般译作辐射加工，但这一译法似嫌简单，易使人误解为简单的辐射处理。一个时期内，我国一些企业家把辐照食品技术和辐射交联技术看得过于简单，认为只要建一钴源或引进加速器就可开业。待建成后问题很多，远达不到预期的经济效益，这种情况的出现与译法和启蒙介绍的简单化有一定的联系。

辐射加工工艺学是研究和开发下述内容的一门科学：利用电离辐射，有效的实现某一物理、化学或生物学过程，以（1）得到优质的化工产品、新材料或材料改性；（2）消毒医疗用品；（3）提高农作物产量和食品质量以及储存食品；（4）处理加工工业三废等。为了达到上述目的，需要进行与之相关的辐射化学与辐射生物学的研究，辐照设备的设计和生产及辐照工艺研究，后者在我国尤为薄弱。

自1976年，国际上每两年召开一次国际会议，讨论辐射加工工艺，目的是为交流辐射（包括紫外线，等离子体气体放电）加工工艺方面的科研成果，促进工业化开发的进展以及交流辐射源装置进展情况等，以适应和推动这一新兴工业领域的发展。

辐射加工工艺的前景如何？根据辐照产品销售值的统计，在80年代初每年以20%速度递增。1981年9月28日在法国Grenoble由IAEA召开的同位素工业应用及辐射加工工艺国际会议上，专家们估计年销售值为20—30亿美元，这一数值包含辐射消毒医疗产品的销售值^[1]。销售值的估计较为谨慎，同时，一般辐照站的收入为商业秘密，不愿公开。但是如收集一下⁶⁰Co源及电子加速器功率及数量的增长情况，可看出辐射加工仍在发展之中。1980年Morganstern^[2,3]

1988年6月28日收到。

报道钴源的功率约为1MW即2500PBq(67.57MCi)。M.Zifferero在1988年12月日内瓦辐照食品的接受、管理及国际贸易会议上的报告提及过去30年从加拿大输出⁶⁰Co总量约为7400PBq(200MCi)，加拿大AECL1987年报告其年生产量为740—1110PBq(20—30MCi)，在1990预期达到1850PBq(50MCi)，世界上90%的⁶⁰Co由AECL供应^[4]。根据⁶⁰Co每年约蜕变12.6%，因此目前用于辐射加工工艺的⁶⁰Co约5550—7400PBq(150—200MCi)即2—3MW。在8年中增长为1—2倍。⁶⁰Co源主要用于医疗器材的消毒。关于电子加速器的增长情况：根据1982年Dubrovnik辐射加工会议Snyder^[5]报告约为300台；而1989年东京IAEA召开的EAG会议Mizusawa^[6]报告目前辐射加工电子加速器的数量为600台，功效为20MW，7年内其数目几乎增长一倍。又根据1984年San Diego辐射加工会议Sakamoto^[7]报告，在日本电子加速器总数从1981年的60台增长到1984年的85台，功率从2485kW增长到3520kW，三年约增长50%。

根据辐照设施增长的估计，使用辐射工艺的产品年销售值1989年约超过100亿美元。

我国目前应用于辐射加工的电子加速器为6台，有10座以上活度大于3.7PBq(0.1MCi)⁶⁰Co源辐照设施。

现有的辐射加工工艺大致可分为三类。第一类较为成熟，应大力推广的；第二类已做过详尽的研究，技术上是可行的，并可直接投产，由于和其他方法的竞争和投资较贵等，仍需克服不少困难，以期尽快取得较大的经济效益和社会效益；第三类是正在研究的，颇有前途的课题。

二、辐射消毒灭菌^[8, 9]

近年来用电离辐射消毒一次性医疗用品获得迅速发展，这一技术并已向发展中国家推广。美国在1964年开始建立第一座⁶⁰Co商业辐射灭菌工厂，现北美（美国、加拿大和墨西哥）已有50余座⁶⁰Co源装置，1984年统计每年处理医疗用品2Mm³，占一次性医疗用品消毒量的35%，预计1990年将达到90%。英国现有12座⁶⁰Co装置(~ 259 PBq, 即 ~ 7 MCi)，日本现已有总容量为259PBq的⁶⁰Co装置。自1970年以来，许多发展中国家在国际原子能机构和联合国计划开发署的帮助下也开展了辐射消毒工作和建立了辐射消毒工厂，主要国家有埃及、匈牙利、印度、南斯拉夫等。印度和南朝鲜各建成了11.1PBq(0.3MCi)的⁶⁰Co源装置，作为培训中心，为亚太地区的国家培训从事辐射消毒的工作人员。印度在Bangalore的11.1PBq辐照装置每年可处理10000m³的医疗用品等。

医疗用品的常规消毒法是环氧乙烷(ETO)化学法。然而ETO是一种致癌物和诱变剂，为控制其残留量，一般需将处理过的医疗用品存放两周。此外，ETO消毒条件要求严格，稍有变动即会影响消毒效果。成本也较辐射消毒法高。

医疗用品辐射消毒法之所以能取得较快发展，并有可能逐渐取代化学法，其原因在于：

- (1) γ射线穿透能力强，消毒剂量不大于25~35kGy，且均匀、彻底、无毒性残留物；
- (2) 效率高，便于连续操作；(3) 发展了一批耐辐照，可用于医疗用品和包装的高分子材料；
- (4) 钴源装置价格较低，维修控制简便；(5) 提高了剂量监测水平；(6) 管理、协调工作有较大的发展；(7) 公众对这一过程的安全可靠性有了足够的了解。

上述条件不仅保证了一次性医疗用品消毒得以迅速发展，同时已开始应用于药物及其原

材料的消毒灭菌和生物组织的消毒储存^[10]。

若干热敏药物及原料并不宜用ETO消毒，某些产品如滑石粉虽可用ETO或加热消毒，但难于找到合适的包装。在上述情况下需考虑应用辐射消毒。目前已较详细地研究了药物的辐解效应，这些研究材料可为药物管理局批准使用辐射灭菌法提供依据。

在澳大利亚、欧洲、印度、印度尼西亚、以色列、挪威、英国及美国等分别批准了若干种药物或药物原材料使用辐射法灭菌。如澳大利亚：润滑霜、新霉素、多链丝霉素、杆菌肽等；欧洲：肌肉及静脉注射用四环素粉；四环素眼膏、兽医产品等；印度：生理盐水、麦角粉、木瓜酶、蛋白酶等；印尼：草药等；美国：抗菌素、色素、类固醇、滑石粉等。

γ 辐照消毒人或动物组织，以应用于移植外科和处理烧伤亦在迅速推广。

我国目前正在发展辐射消毒一次性医疗器材消毒和药物原材消毒。 ^{60}Co 源装置主要用于辐射消毒。

三、辐射交联产品

辐射交联产品为辐射加工工艺中具有代表性，显著经济效益的项目。与化学交联法相比，辐射交联具有一系列技术上的优点。辐射交联不需压力，反应可在低温完成。因此，使用热敏添加剂时，可用辐射交联法。如HDPE，PVC，含氟高聚物等都易于辐射交联。辐射交联亦适用于融化温度较高的高聚物，这些高聚物融化时，其相应的过氧化物已达分解温度。

辐射交联的其他优点为：只要控制吸收剂量，交联度易于控制并易于再现；电子束交联生产线速度高于化学法交联若干数量级；终产物较纯净，不含化学法所用的引发剂，无废物产生。

辐射交联工艺的主要问题为一次性投资过高，对技术人员和操作人员的素质要求较高，并需有严格的管理制度和有效的防护措施。

主要的辐射交联产品为：^[11-15] (1)辐射交联热收缩材料。主要用于电力，石油化工部门。对于各种化工管道、煤气管道的接头防腐所需的热收缩管数量很大。1989年世界年销售量将接近2亿美元。(2)辐射交联电线电缆。主要用作机器的泛用配线材料。机器的可靠性提高得快，并要求小型化，价廉等，因此在短期内线材品种常被更换并要求多样化。例如汽车马达装置用的辐射交联聚氯乙烯线需耐热，耐油，耐燃。辐照聚乙烯，聚氯乙烯产品，其耐热性可从70℃提高到90℃，105℃，125℃或150℃，且显著提高短时过载温度达250—300℃，这使产品在焊接时不发生绝缘收缩变形等弊病。此外，亦可改善机械性能，提高抗张强度和耐磨性。但辐射交联工艺尚不能应用于厚绝缘高压电缆，主要由于辐照时温度升高，不易冷却($5\text{ }^{\circ}\text{C}/10^4\text{Gy}$)及产生的H₂会产生微孔等问题尚未解决。因此，正在研究添加辐射敏化剂，以减低吸收剂量及寻求辐射交联生产耐电压(从20kV提高到200kV)，直径较粗(25mm)电缆的方法等。辐射交联电线电缆年产值约在3亿美元以上。(3)辐射交联聚乙烯泡沫塑料。交联聚乙烯泡沫塑料有很广范围的造形性质，同时又有小而均匀的孔结构，控制交联聚乙烯泡沫塑料的孔径大小可以生产出各种规格光滑的薄板，因而用途广泛。可在室温条件下，很短的时间内进行辐射交联，所需剂量较低，效率较高，交联度易于调节。由于开始时投资较高，如月产量超过100t，其成本才低于化学法，日本东丽工艺有限公司和积水化学有限公司首先实现聚乙烯泡沫板材辐射交联连续发泡工艺，并形成连续生产线。70年代末期日本已将该项技术向美国、

英国、意大利等国转让，形成了较大的生产能力。估计世界年产值超过1亿美元。(4)橡胶辐射硫化。与常规硫化相比，有明显优点：不需添加硫化剂，产品纯度高，在常温常压下进行硫化，工艺简单。美国Goodyear辐射处理橡胶量约为每年数百百万磅^[5]。全球产值约1亿美元/年。在IAEA及UNDP帮助下，印尼有一11.1PBq(0.3MCi)⁶⁰Co设备处理天然橡胶，质量尚不十分稳定，质量与硫化天然橡胶相似。

我国目前正致力于发展辐射交联产品，热收缩材料和辐照交联电线电缆，由于电子束加工工艺一环较弱，目前产值较低，热收缩材料产品有一半采用γ辐照技术，在需求量较小时，这是可行的。

四、电子束固化涂层技术^[16,17]

用电子束或紫外线进行涂层固化，这项研究目前国外进行得十分活跃，尤其在美国和日本。该固化法已应用于纸张、布匹、纤维、金属板的印刷、染色和磁性介质的粘附层（磁带、磁盘）等。电子束涂层固化工具有无污染、节能和质量好等优点，但加工时需充N₂气或涂料为抗氧的特殊配方。这一工艺的特点是优点突出，前景很好，但需克服的困难也不少。

据1977年统计，欧美和日本约有30台低能电子加速器用于涂料固化。日本很重视这一新工艺，1981年使用该工艺电子加速器的功率为183kW，而1984年为365kW，三年内为100%的增长。最近电子帘型加速器进入市场，更将促进电子固化的发展。

与电子束加工法相竞争的是紫外线(UV)法。由于UV法具有设备投资较低，无氧气的影响，安全性好等优点，UV法仍占优势。但电子束固化仍有很好的发展前途，电子束能量穿透性可选择，固化时间仅几分之一秒，固化程度完全，生产线速度快，能量利用率高(<80%)，可固化的涂层厚度较厚和操作成本低，这些特点UV法无法与之比拟。特别应该提出的电子束涂料固化可能在磁性材料的应用方面，找到突破口。磁性材料Fe₂O₃等在采用UV法时，遇到了困难。据1984年报道，至少有35个实验室和中间试验室采用电子束固化进行磁性材料涂层，已投入生产或半生产，加工宽度为30.48—121.92cm。TDK现已有一台电子加速器，用于磁性材料的涂层固化。由于录音带涂层粘合剂常为非交联型，所以用于计算机磁带涂层更为合适。电子束法还可望应用于软盘、硬盘和录像带的生产，仅后三者1983年产值约为43亿美元。这是由于电子束加工还有这样几个特点：(1)固体涂层成份较高时不至于超过粘度的限度；(2)生产硬盘产品时，能减少介质加热和固化时间；(3)具有迅速使液体变为固体(凝胶)的能力。但是，目前此项固化工艺成本较高，这就需进一步研究电子束固化的化学体系。我国应重视工艺和涂料配方等方面的应用基础研究以解决上述难题，促使电子束涂料固化工艺实现工业化。

以上三类产品较为成熟，应努力推广。此外，辐照食品和电离辐射治理环境污染中的应用，技术上也已成熟，工业化的潜力很大，但尚存在普遍推广的困难。

五、辐照食品

辐照食品的安全性和技术上的可行性已基本解决，国际原子能机构和世界卫生组织，世界粮农组织亦积极在推广这一技术，但辐照食品的商品化过程将是缓慢的。它所遇到的困难

主要为公众心理上的障碍。受其影响，许多国家的公共卫生部门仍然继续执行有附加条件的批准个别食品的政策。此外，由于辐照食品缺乏检查方法以保证质量，亦增加人们的疑虑，在国际贸易中受到不少限制。辐照食品欲在我国食品加工工业占有一席之地，必须发挥它的特色，如在检疫、灭菌、灭虫中的应用。为了防止外来的病虫害，可对进口原料进行低剂量照射。这样既可灭虫，种子又不能发芽，防止了粮食种子流入农村进行种植。配合执行食品法以电离辐射杀灭寄生虫和有害细菌，如猪肉的旋毛虫和家禽、虾的沙门氏菌等。辐照食品的研究方向，目前需注意几点：(1) 在辐照工艺方面，向较低剂量发展($1\text{--}4\text{kGy}$)；美国正在研究用 $1\text{--}4\text{kGy}$ 剂量使鱼、鸡延长货架时间，而香肠采用的剂量约为 8kGy ，辐照温度为零度左右。(2) 辐照食品检测方法的研究；(3) 更严格的监督超剂量照射。

六、辐射在处理三废中的应用^[16, 18]

核辐射净化环境污染物（废气、废水和固体废物）是近十年内迅速发展起来的一项环境治理新技术。70年代初，日本率先开展了辐射法净化废气中的 SO_2 和 NO_x 的研究，美苏等国也相继开辟这项工作。在不到十年的时间里辐射法除去废气中的 SO_2 和 NO_x 的技术已在实验室获得成功。最近，美国Ebara国际公司用电子束处理烟道气体获得进展。据N. Frank估计，用电子束处理 SO_2/NO_x （以 NH_3 引发）投资为 $122\text{美元}/\text{kW}$ ，而洗涤塔法为 $201\text{美元}/\text{kW}$ 。同时，电子束处理可得到氮肥，能较快地回收投资。1986年在西德的Karlsruhe建立了一个用此法处理烟道废气的实验性工厂，每小时可处理烟道废气 20000m^3 。对这一领域的进展应给予足够重视。由于发达国家在20多年前已建立洗涤塔法处理废气，效果很好，目前尚不需更新设备。发展中国家推广该法遇到的困难为一次性投资较大。设法降低加速器的成本将成为推广该法的关键。

辐照法处理污泥，不仅能灭菌，并促使泥浆加速沉降，灭菌的活性淤泥可肥田或作辅助饲料。该法已进入实用化阶段，西德慕尼黑附近投产的污泥辐照装置迄今已安全运转17年。美国桑地亚辐照湿、干污泥的几个中试装置的试验成功，促使美政府决定在1981—1990年内建造5—10个大型工业性污泥辐照厂，如建成了 $629\text{PBq}(17\text{MCi})^{137}\text{Cs}$ ，日处理 30t 干泥辐照系统。考虑到小型分散用户的需要，瑞士苏尔茨公司设计制造出小型成套 γ 辐照医院污水的装置。

由于印度已能生产 ^{60}Co 约 $37\text{PBq/a}(1\text{MCi/a})$ ，并能提供出口，因此在孟买附近 Baroda 将建成 $18.5\text{PBq}(0.5\text{MCi})^{60}\text{Co}$ 装置，以处理污泥 $110\text{m}^3/\text{日}(4.5\% \text{ 固体})$ 。

以 γ 射线分解废水中的有毒物质，较为困难，但近期研究工作表明，对处理有机氯化物可能有所突破，如添加异丙醇， γ 辐解有机氯化物为一链式反应，有较高的G值。

七、辐射在生物医学工程及材料科学中的应用^[16, 19, 20]

辐射在生物医学工程中的应用是受人重视的新领域。目前全世界每年生产的医用高分子材料，包括医疗用品在内多达 8Mt ，价值30亿美元。例如人造皮肤、软骨、角膜以及人工喉等。此外还用于体外的人工肺、肾、肝和心脏起搏器等。与此同时，高分子药物、固定化酶、人工细胞、标记细胞、免疫吸附剂等也都有了新的进展。作为生物医学用的高分子材料要求

很严格，尤其在体内使用的高分子材料，要求具有良好的化学惰性、生物稳定性和组织相容性。辐射法在上述一些领域的应用研究已取得众多成果。辐射化学方法制得的高分子材料纯度高，不含化学引发剂，可以在低温或常温下合成高分子材料与天然生物物质的复合物，防止生物物质的破坏，还可以起到消毒作用。因此，近年来这方面的应用研究进展颇为迅速，个别项目如辐射化学法制备水凝胶已实用化，我国用辐射法制备接触眼镜亦已投产。

辐射法合成功能高分子材料亦值得注意，如辐射接枝法合成选择性渗透膜，辐射接枝法制备电活性共聚物等。

日本高崎所应用离子束于材料科学的研究，有一长期计划^[2,1]。在1992年以前，高崎所将建立一组各种能量配合的加速器，如回旋加速器以提供高能重离子束，串列式加速器以提供中能重离子，静电加速器以提供中能轻离子，离子注入器提供各种低能离子。这一加速器组将用于研究(1)空间开发所需材料；(2)核聚变所需材料；(3)新功能材料；(4)生物工程。

八、关于发展我国辐射工艺的建议

我国辐射加工工艺具有较好的基础^[2,2]，已有一支数百人的技术队伍，辐照设施亦较完备。生产了辐射高分子产品十余种，如辐射交联聚乙烯热收缩管、辐射交联电线电缆、辐射交联硅橡胶、聚丙烯酰胺、聚乙烯接枝甲基丙烯酸电池隔膜等，这些产品的年销值超过一千万元。医疗器材的辐射消毒，辐照食品等亦在全国范围内推广。但与国家投资相比，没有达到预期经济效益。其主要原因可能为(1)对辐射加工工艺的研究和推广需要多种学科的相互配合认识不够，如电子加速器辐照工艺研究甚为薄弱，又如辐照食品长期以来食品专家参加者甚少。(2)现有队伍素质极需提高，由于辐射加工工艺涉及面很广，研究人员的专业纵然有所分工，但仍要掌握这一领域所涉及的基础知识，这样便可使得研究工作事半功倍之效。如某些产品虽已生产，但专业人员缺乏严格的剂量概念及测定，因而导致产品质量的不稳定。若能克服上述缺点，预期辐射加工工艺将会在我国稳步发展。

参 考 文 献

- [1] Chapiro, A., Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology Conference Proceedings Grenoble, Vienna, 1982, p.117.
- [2] Morganstern, K.H., 3rd International Meeting on Radiation Processing(Full Texts of Invited Paper), Tokyo, 1980, p.1.
- [3] 吴季兰，大自然探索，2，54（1983）。
- [4] O'Neill, W.P. and Evans, D.J.R., Proceedings of the Sixth Pacific Basin Nuclear Conference, Beijing, 1987, p.360.
- [5] Snyder, C.E., *Radiat. phys. Chem.*, 22, 3 (1983).
- [6] Mizusawa, K., Present Status and New Developments in EB Radiation Technology, Internal Report of UNDP/RCA/IAEA Expert Advisory Group Meeting on "New Developments and Trends in Radiation Chemistry and Technology", Tokyo and Takasaki, 4-7 April, 1989.
- [7] Sakamoto, I. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 25, 911 (1985).
- [8] 周瑞英，辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告，北京，国家科委新技术局，1987年，第22页。
- [9] John Masefield., 5th International Meeting on Radiation Processing Abstract Book, 1984 p.93.

(下转封三, Continued on inside back cover)

Further Study on Parameterization of Reactor NAA II. Parameterized Corrections for Threshold Reaction Interferences Induced by Reactor Fast Neutrons	Tian Weizh , Zhang Shuxin (84)
Studies on the Determination of Ultra-Low Level Uranium Using Laser-Induced Optical Fiber Fluorimetry	Jia Weijie, He Adi (113)
Preliminary Study on the R_f Values for Radioactive Pharmaceuticals by PC- Chromatographic Behaviour for the Mercury Ion	Chen Suzhen, Li Wenyi (124)
Analysis of Inorganic Anions in the Off-Gas Effluent from High-Level Radioactive Waste Vitrification	Wu Shuyun, Lai Yuzhang(177)
Electroless Deposition of Amorphous Nickel-boron Alloy on Steel	Hu Shilin, Liu Lifei(183)
Some Progress of Radiochemical Analysis in Recent Years	Luo Wenzong (242)

(上接第241页, Continued from p.241)

- [10] Gopal, N.G.S. et al., IAEA-TECDOC-454, Vienna, 1988, pp 15—68.
- [11] 周世良, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第9页。
- [12] 王寿泰, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第12页。
- [13] 陈文秀, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第33页。
- [14] 高振镛等, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第67页;
- [15] Wiesner, L., IAEA-TECDOC-454, Vienna, 1988, p.87.
- [16] 吴季兰等, 国际学术动态, 2, 51 (1985) .
- [17] 马瑞德等, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第60页。
- [18] 杨景田, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第95页。
- [19] 哈鸿飞等, 国际学术动态, 3, 27 (1988) .
- [20] 哈鸿飞等, 辐射工艺某些重要领域的发展与对策专题调研报告, 北京, 国家科委新技术局, 1987年, 第103页。
- [21] Miyake Hagiwara, Advanced Radiation Technology Project Using Ion Beams., Internal Report
EAGM on "New Developments and Trends in Radiation Chemistry and Technology" , Tokyo and
Takasaki, 4—7, April, 1989.
- [22] Wu Jilan and Wang Guanghui, Radiation Chemistry in China, Internal Report of EAGM on "New
Developments and Trends in Radiation Chemistry and Technology" Tokyo and Takasaki, 4—7, April,
1989.

RADIATION PROCESSING

WU JILAN

(Technical Physics Department, Beijing University)

In this paper definition of radiation processing or radiation technology is discussed and new trends and assessments of radiation processing are described. Besides, comments are given for developing radiation technology in China.

Key words Radiation Processing, Radiation Sterilization, Radiation crosslinking, Radiation curing, Food irradiation, Radiation processing of sewage sludge, Radiation processing of flue gas.