

РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

С. И. Бычков¹, Д. В. Жирников², В. Н. Алексеенко², В. И. Мацеля²

¹ООО «Корпорация по ядерным контейнерам», Москва

²ФГУП «Горно-химический комбинат», Железногорск, Красноярский край

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2021 г.

Предложен способ переработки металлических радиоактивных отходов (МРО) (высоколегированная нержавеющая сталь и сплавы), содержащих трансурановые радионуклиды. Данный вид отходов образуется при эксплуатации и выводе из эксплуатации оборудования радиохимического производства по переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Для обеспечения повторного использования ценных компонентов дезактивация МРО и кондиционирование регенерированных слитков до сортового металла организуются в двухстадийном технологическом переделе, включающем переплав МРО, при котором на первой стадии осуществляется глубокая дезактивация металла под слоем рафинирующего флюса, а на второй стадии производится доочистка металла от радиоактивных и стабильных примесей, а также легирование металла для компенсации «выгоревших» ценных компонентов и выравнивание химического состава. Процесс проводится на одном предприятии, специализирующемся на переработке радиоактивных отходов (РАО) и имеющем соответствующую инфраструктуру и лицензии для работы с радиоактивными материалами. В результате регенерации металлических РАО получается сортовой металл, который по уровню остаточного радиоактивного загрязнения может быть снят с радиационного контроля и использоваться без ограничений. Экспериментально доказано, что применение электрошлакового переплава (ЭШП) для дезактивации МРО позволяет получить сортовую высококачественную сталь, пригодную для повторного использования.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, высоколегированная нержавеющая сталь, двухстадийный переплав, коэффициент очистки от плутония, металлические радиоактивные отходы, остаточная радиоактивность, отработанное ядерное топливо, электрошлаковый переплав.

Введение

На радиохимических производствах, в том числе и при переработке отработавшего ядерного топлива, применяется оборудование, изготовленное из высококачественных высоколегированных коррозионностойких, жаропрочных и износостойких сталей и сплавов. В результате эксплуатации данного оборудования и далее на стадии вывода из эксплуатации образуется значительное количество МРО, загрязненных продуктами деления, включая трансурановые радионуклиды.

Утилизация МРО представляет собой сложную и дорогостоящую техническую задачу, при решении которой должна в первую очередь рассматриваться возможность повторного использования ценных компонентов (металлов и сплавов), в том числе для обеспечения существующих и вновь создаваемых объектов ядерной энергетики и радиохимических производств.

Регенерация металлических радиоактивных отходов радиохимических производств для целей повторного использования металлов и

сплавов должна повысить экономические показатели производства в целом, а также обеспечить снижение экологической нагрузки на окружающую среду вследствие сокращения количества хранимых и подлежащих захоронению РАО.

Особенности металлических радиоактивных отходов радиохимических производств и проблемы практики обращения

Характер и уровень загрязнения металлических РАО радиохимических производств зависит от условий эксплуатации оборудования, степени изношенности и коррозионного повреждения. Так, для оборудования радиохимической переработки ОЯТ характерна питтинговая коррозия нержавеющей стали и сплавов в азотно-кислых средах, коррозионное растрескивание стали в кислых и щелочных средах (аппараты упаривания «хвостовых» растворов) и высокотемпературная коррозия и эрозия специальных сплавов при получении готовой продукции (регенерированного урана и т. п.). Радиоактивные загрязнения имеют свойство проникать глубоко в структуру металла и полностью не удаляются при травлении или механической обработке поверхности отходов.

В существующей практике обращения с МРО утилизируемое оборудование сначала подвергают жидкостной или механической дезактивации, затем наносят защитно-аккумулирующие и лакокрасочные покрытия на металлические поверхности для предотвращения выхода радионуклидов вовне, и далее для долговременного хранения и/или захоронения проводится цементирование МРО в соответствующих упаковках для РАО. Таким образом, значительные количества высококачественных высоколегированных, коррозионностойких, жаропрочных и износостойких сталей и сплавов безвозвратно утрачивают возможность повторного использования.

Если предварительно дезактивированные жидкостными и/или механическими методами МРО подвергать металлургической регенерации в индукционных, дуговых или вакуумно-дуговых печах с использованием специализированных флюсов, то происходит достаточно хорошая очистка от практически всех радионуклидов [1]. Метод имеет следующие особенности:

- регенерированная сталь или сплавы имеют пониженные химические характеристики вследствие потери в процессе переплавки некоторых ценных компонентов, имеющих высокое сродство к кислороду (титан, алюминий, ниобий, кремний и т. п.);

- регенерированная сталь или сплавы имеют пониженные технологические характеристики, так как при охлаждении в слитках происходят ликвационные процессы и, как следствие, образуются зоны, обогащенные отдельными компонентами стали и сплавов;

- регенерированная сталь или сплавы не могут быть повторно использованы, так как из-за ликвационных неоднородностей распределения остаточного радиоактивного загрязнения невозможно точно отобрать представительную пробу очищенного металла и оценить уровень радиационного загрязнения всего слитка, особенно по альфа-активным трансурановым элементам.

Таким образом, для регенерированных в индукционных, дуговых или вакуумно-дуговых печах сталей и сплавов требуются дополнительные металлургические и механические операции по доочистке от радиоактивного загрязнения, легирование металла для компенсации потерь ценных компонентов и выравнивание химического состава и структуры слитка. При дополнительной переработке регенерированного металла на общепромышленном металлургическом предприятии должны быть предусмотрены технические решения по локализации выхода радиоактивности на высокотемпературных стадиях переплава, загрязнения футеровок промышленных печей, а также радиационного воздействия на персонал и окружающую среду [2]. Как правило, предприятия не имеют соответствующей инфраструктуры и разрешительных документов для работы с радиоактивными материалами, что не позволяет повторно использовать радиоактивно загрязненные высококачественные стали и сплавы, увеличивая тем самым количество захораниваемых РАО.

Для решения вышеуказанных проблем и обеспечения повторного использования ценных компонентов дезактивацию МРО и кондиционирование регенерированных слитков до сортового металла целесообразно организовать в двухстадийном технологическом переделе, включающем переплав МРО, при котором на первой стадии осуществляется глубокая дезактивация металла под слоем рафинирующего флюса, а на второй — производится доочистка металла от радиоактивных и стабильных примесей, а также легирование металла для компенсации «выгоревших» ценных компонентов и выравнивание химического состава. Процесс должен проводиться на одном предприятии, специализирующемся на переработке РАО и имеющем соответствующую инфраструктуру и лицензии для работы с радиоактивными материалами.

В результате регенерации металлических РАО должен получаться сортный металл, который по уровню остаточного радиоактивного загрязнения может быть снят с радиационного контроля и использоваться без ограничений.

Далее описывается способ регенерации металлических радиоактивных отходов радиохимических производств с использованием двухстадийного технологического передела и получением сортной высококачественной стали, пригодной для повторного использования.

Способ регенерации металлических радиоактивных отходов радиохимических производств

На первой стадии двухстадийного технологического передела могут быть применены различные методы переплава с использованием дезактивирующего флюса: в электродуговой, индукционной, плазменно-дуговой, газлифтной или других печах с хорошим перемешиванием загрузки. После первой стадии переплава изготавливается расходный электрод из дезактивированного металла, затем на второй стадии он переплавляется с использованием электрошлакового переплава (ЭШП). При этом производится дополнительная очистка металла от остаточного радиоактивного загрязнения и вредных неметаллических примесей (фосфора, серы, углерода, азота, кислорода и др.), а также его легирование недостающими, «выгоревшими» на предыдущей стадии элементами (титан, ниобий, алюминий, кремний и т. д.) путем подпитки этих элементов в процессе переплава.

На рис. 1 представлена предлагаемая принципиальная схема переработки МРО.

Далее приводится обоснование необходимости использования ЭШП на заключительной стадии переработки. В этом процессе, в результате рафинирования активным шлаковым расплавом, переплавляемый металл очищается от вредных примесей, газов, неметаллических включений, а последовательная (снизу вверх) управляемая кристаллизация слитка обуславливает формирование плотного литого металла с высокой химической и структурной однородностью. При ЭШП получается слиток высококачественного металла, не имеющий усадочной раковины и пористости, со сравнительно меньшим количеством и меньшим размером включений, хорошей структурой и однородным химическим составом, отсутствием слоистости и зональной ликвации. Также происходит улучшение характеристик пластичности и ударной вязкости по сравнению с исходной недезаktivированной сталью, улучшаются свариваемость металла и эксплуатационные свойства при повышенной температуре. Полученные при ЭШП слитки имеют чистую гладкую поверхность, не требующую дополнительной механической обработки, значительно увеличивается коррозионная стойкость металла [3].

Преимуществом ЭШП является то, что, в зависимости от назначения дезактивированного металла, можно получать слитки разной формы и сечения (круглого, квадратного, прямоугольного, многогранного, полые трубные заготовки), также можно получать слитки-слябы (заготовки для листового проката). ЭШП обеспечивает

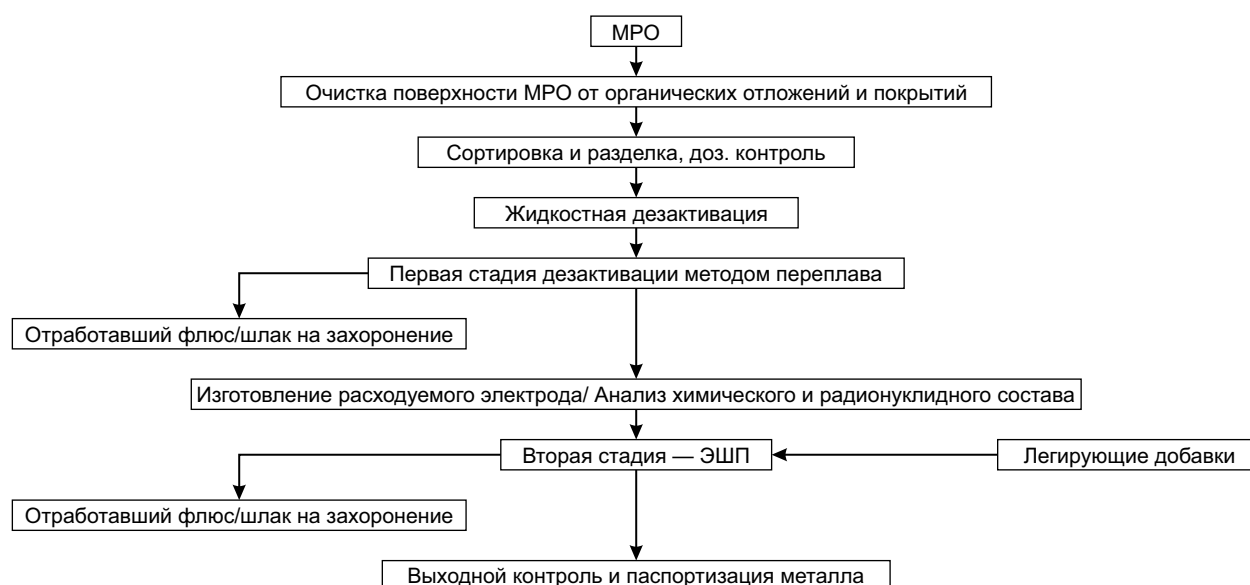


Рис. 1. Принципиальная схема переработки МРО

наибольший выход в годное по переплавляемому металлу из всех известных металлургических методов [4]. Также немаловажное преимущество электрошлакового переплава — это простота паспортизации переплавленного металла: достаточно отобрать пробу с поверхности слитка, чтобы сделать заключение о химическом составе, остаточном радиоактивном загрязнении, механических и структурных характеристиках всего слитка.

Опыт использования ЭШП для дезактивации МРО

В период с 1999 по 2000 год на площадке ФГУП «ГХК» была проведена экспериментальная проверка способа электрошлаковой дезактивации стали и промышленная проверка пригодности ЭШП для дезактивации сильно загрязненной нержавеющей стали от радиохимической переработки облученного ядерного топлива [5].

Были изготовлены расходные электроды из нержавеющей стали 12Х18Н10Т в виде собранных друг в друга загрязненных радионуклидами труб, вырезанных из технологического оборудования. Трубы были приварены к инвентарной головке (держателю электрода), которая крепилась при переплаве к токоподводу (рис. 2). Для более точной оценки эффективности электрошлаковой регенерации металла по трансурановым радионуклидам внутрь электродов вваривали электроды-метки в виде нержавеющей трубок, содержащих на внутренней поверхности по всей длине известное количество диоксида плутония в виде прочно фиксируемого слоя. В процессе переплавки использовали два типа рафинирующего флюса: АНФ-6 (торговая марка, состав: 70 % CaF_2 + 30 % Al_2O_3)

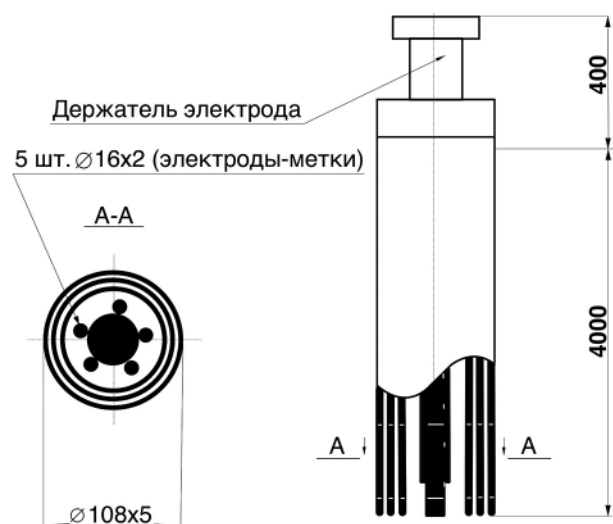


Рис. 2. Расходный электрод в сборе

и флюс №77 (регламент предприятия, состав: 56,7 % CaF_2 + 15 % CaO + 28,3 % Al_2O_3).

В результате регенерации стали при использовании флюса АНФ-6 были достигнуты следующие показатели: суммарная остаточная радиоактивность по альфа-излучателям (^{239}Pu) составила (99,0—2000,0) Бк/кг и по гамма-излучателям — менее $3,7 \cdot 10^{-3}$ Бк/кг. Коэффициент очистки стали от Pu составил от 84 до 489, при этом коэффициент распределения Pu между флюсом и металлом находился в диапазоне от 20671 до 417600. Для стали с флюсом №77 показатели составили: суммарная остаточная радиоактивность по альфа-излучателям (^{239}Pu) составила (75,0—192,0) Бк/кг и по гамма-излучателям — менее $12,88 \cdot 10^{-1}$ Бк/кг, коэффициент очистки стали от Pu составил от 815 до 1582, коэффициент распределения Pu между флюсом и металлом находился в диапазоне от 32427 до 10032.

При исследовании механических свойств дезактивированной стали было установлено следующее: предел прочности стали при использовании флюса АНФ-6 при испытаниях на статическое растяжение составил 450 МПа, условный предел текучести стали, определенный при остаточной деформации 0,2 % от удлинения образца, составил 184 МПа; для стали с флюсом №77 — 422 и 178 МПа соответственно; относительное удлинение образцов 39,6 % и 45,3 % (АНФ-6 и №77 соответственно).

Было отмечено в дезактивированной стали равномерное распределение остаточного радиоактивного загрязнения и стабильных компонентов, установлено значительное снижение углерода (на 50 % от исходного содержания), серы (не менее чем в 2—4 раза), снизилось также содержание титана, что несколько ухудшило коррозионную стойкость дезактивированной стали. В целом по своему химическому составу и техническим характеристикам она может быть отнесена к стали 08Х18Н10 (аналог США — сталь 302 по AISI).

Достигнутые показатели дезактивации позволяют сделать заключение о том, что полученную сталь можно применять в промышленности без ограничений, ее применение в сильно окислительных средах (концентрированных растворах азотной кислоты) возможно после дополнительного легирования титаном или ниобием [4].

Отработавшие дезактивирующие флюсы (шлаки) имели механически прочную и химически стойкую структуру, пригодную для длительного хранения или захоронения. При получении слитка дезактивированной стали массой до 300 кг масса отработавшего флюса (шлака) составляла не более 12 кг.

Выводы и предложения

Для переработки МРО нержавеющей стали и сплавов, образующихся при демонтаже оборудования радиохимических производств, загрязненных плутонием, целесообразно использование двухстадийного технологического передела, второй стадией которого является ЭШП.

В результате такой переработки будет получена сортная высококачественная сталь, пригодная для повторного использования.

Проведенные ранее исследования показали пригодность ЭШП не только для дезактивации стали, но и для получения металла с низким равномерным остаточным загрязнением.

Полученные в результате переплава отработавшие флюсы (шлаки) имеют компактную форму и пригодны для длительного хранения и захоронения.

При использовании предложенной двухстадийной технологии переработки МРО в десятки раз снижаются объемы РАО, класс МРО снижается со 2–3 до 4 (ОНАО) и большая часть очищенного металла может быть снята с радиационного контроля и использоваться в промышленности без ограничений.

Регенерация металлических радиоактивных отходов радиохимических производств для целей повторного использования металлов и

сплавов должна повысить экономические показатели производства в целом, а также обеспечить снижение нагрузки на окружающую среду вследствие сокращения количества хранимых и подлежащих захоронению РАО.

Литература

1. Андреев Д. Е., Гелбутовский А. Б., Трошев А. В., Черемисин П. И. Существующая практика и экономические аспекты проблемы обращения с металлическими радиоактивными отходами // Материалы конференции «Безопасность ядерных технологий: экономика безопасности и обращение с источниками ионизирующего излучения», 2005.
2. Курдяев Ю. Б., Трошев А. В., Черемисин П. И., Черемисин В. И., Черниченко А. А., Шамов В. П. Проблемы утилизации металла, использовавшегося в ядерной технологии. Серия: Препр. Всесоюз. проект. и НИИ комплекс. энерг. технологии; ВНИПИЭТ-19. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1989. 14 с.
3. Глебов А. Г., Мошкевич Е. Н. Электрошлаковый переплав. М.: Металлургия, 1985.
4. Медовар Б. И., Медовар Л. Б., Саенко В. Я. Развитие электрошлакового процесса в специальной электрометаллургии // Автоматическая сварка. 1999. № 9 (558). С. 7.
5. Электрошлаковая дезактивация : Отчет ГХК по контракту от 18.08.1999 № АХ-2071.

Информация об авторах

Бычков Сергей Иванович, помощник генерального директора, ООО «Корпорация по ядерным контейнерам» (123298, Москва, ул. Маршала Бирюзова, д. 1, корп. 1), e-mail: bychkov7525@mail.ru.

Жирников Даниил Валентинович, главный инженер производства, Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (662972, Красноярский край, Железногорск, ул. Ленина, д. 53), e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su.

Алексеев Владимир Николаевич, кандидат технических наук, начальник отделения, Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (662972, Красноярский край, Железногорск, ул. Ленина, д. 53), e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su.

Мацеля Владимир Иванович, начальник отдела, Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (662972, Красноярский край, Железногорск, ул. Ленина, д. 53), e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su.

Библиографическое описание статьи

Бычков С. И., Жирников Д. В., Алексеев В. Н., Мацеля В. И. Регенерация металлических радиоактивных отходов радиохимических производств для целей повторного использования металлов и сплавов // Радиоактивные отходы. 2021. № 2 (15). С. 33–38. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-2-33-38.

REGENERATION OF METAL RADIOACTIVE WASTE FROM RADIOCHEMICAL INDUSTRIES FOR METAL AND ALLOY RECYCLING PURPOSES

Bychkov S. I.¹, Zhirnikov D. V.², Alekseenko V. N.², Matselya V. I.²

¹LLC “Corporation for Nuclear Containers”, Moscow, Russia

²FSUE “Mining and Chemical Combine”, Zheleznogorsk, Krasnoyarsk Region, Russia

Article received on April 12, 2021

The paper proposes a processing method for metal radioactive waste (high alloyed stainless steel and its alloys) containing transuranic radionuclides. This type of waste is generated during operation and decommissioning of SNF reprocessing equipment at radiochemical production facilities. To ensure the recycling of valuable components, decontamination and conditioning of the regenerated ingots to high-quality metal is arranged in a two-staged process involving MRW remelting: its first stage involves in-depth metal decontamination under a layer of a refining flux, whereas the second stage provides for additional metal treatment to remove radioactive and stable impurities, as well as metal alloying to make up for the “burnt out” valuable components and to level its chemical composition. The process is implemented at an enterprise specialized in RW processing having appropriate infrastructure facilities and licenses authorizing relevant operations with radioactive materials. Metal radioactive waste regeneration results in a grade metal, which in terms of its residual radioactive contamination level can be released from radiation control and admitted to unrestricted use. It has been experimentally demonstrated that ESR, when used for MRW decontamination purposes, allows to obtain high-quality steel suitable for future reuse.

Keywords: high-alloyed stainless steel, two-staged remelting, plutonium decontamination factor, metal radioactive waste, residual radioactivity, spent nuclear fuel, radioactive waste, electroslag remelting.

References

1. Andreev D. E., Gelbutovskiy A. B., Troshev A. V., Cheremisin P. I. *Sushchestvuyushchaya praktika i ekonomicheskiye aspekty problemy obrashcheniya s metallichesкими radioaktivnymi otkhodami* [Radioactive Waste Management Challenge: Current Practice and Economic Aspects]. Proceedings of the conference “Safety of Nuclear Technologies: Safety economics and Management of ionizing radiation Sources”, 2005.
2. Kurdyayev Yu. B., Troshev A. V., Cheremisin P. I., Cheremisin V. I., Chernichenko A. A., Shamov V. P. *Problemy utilizatsii metalla, ispol'zovavshegosya v yadernoy tekhnologii* [Challenges Associated with the Disposition of Metal Used in the Nuclear Sector]. Preprint VNIPIET-19. Moscow, TsNIIatominform Publ., 1989. 14 p.
3. Glebov A. G., Moshkevich E. N. *Elektroshlakovyy pereplav* [Electroslag remelting]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985.
4. Medovar B. I., Medovar L. B., Sayenko V. Ya. *Razvitiye elektroshlakovogo protsessa v spetsial'noy elektrometallurgii* [Electroslag Process Development for Special Grade Electrometallurgy]. *Avtomaticheskaya svarka — Automatic Welding*, 1999, no. 9 (558), p. 7.
5. *Elektroshlakovaya dezaktivatsiya* [Electroslag Decontamination]. MCC report under a contract of August 18, 1999, no. AKh-2071.

Information about the authors

Bychkov Sergei Ivanovich, Ph.D., Assistant to the General Director, LLC “Corporation for Nuclear Containers” (1, building 1, Marshal Biryuzova St., Moscow, 123298, Russia), e-mail: bychkov7525@mail.ru.

Zhirnikov Daniil Valentinovich, chief production engineer, Federal State Unitary Enterprise “Mining and Chemical Combine” (53, Lenin St., Zheleznogorsk, Krasnoyarsk Region, 662972, Russia), e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su.

Alekseenko Vladimir Nikolayevich, Ph.D., head of department, Federal State Unitary Enterprise “Mining and Chemical Combine” (53, Lenin St., Zheleznogorsk, Krasnoyarsk Region, 662972, Russia), e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su.

Matselya Vladimir Ivanovich, Head of Technical Management Department, Federal State Unitary Enterprise “Mining and Chemical Combine” (53, Lenin St., Zheleznogorsk, Krasnoyarsk Region, 662972, Russia), e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su.

Bibliographic description

Bychkov S. I., Zhirnikov D. V., Alekseenko V. N., Matselya V. I. Regeneration of Metal Radioactive Waste from Radiochemical Industries for Metal and Alloy Recycling Purposes. *Radioactive waste*, 2021, no. 2 (15), pp. 33–38. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-2-33-38. (In Russian).