



Choice of Technological Diagram for Metallic Radioactive Waste Processing

Yavor LUKARSKI, Christo ARGIROV

Bulgarian Academy of Science, Institute of Metal Science, Equipment, and Technologies
with Center for Hydro- and Aerodynamics “Acad. A. Balevski”, Sofia, Bulgaria,
e-mails: yasu@abv.bg, h.argirov@ims.bas.bg

Abstract

Theoretical aspects of pyro-metallurgical metallic radioactive waste processing are presented. Thermo dynamical regulatory of the process are considered and recommendations for waste utilization are established. Different technological variants of the metallic radioactive waste utilization process are presented and compared.

Keywords: Radioactivity, metallic radioactive waste, installation for radioactive waste remelting, thermodynamic

Избор на технологична схема за преработка на метални радиоактивни отпадъци

Явор ЛУКАРСКИ, Христо АРГИРОВ

1. Увод

Ядрената енергетика обезпечава евтина и екологична енергия за обществото от доста години. Както се вижда, този процес ще продължи и в далечно бъдеще. По тази причина ядрено-енергийни програми се реализират в над 35 държави в света и техният брой продължава да расте.

Важно е да се отбележи, че наред със всичките си предимства, ядрената енергетика има един сериозен недостатък. Експлоатацията на атомните електроцентрали (АЕЦ) в зависимост от типа и мощността си „произвежда“ на година от 100,0 до 300,0 t метални радиоактивни отпадъци. При експлоатация на инсталация с ядрен топлинен цикъл (ЯТЦ), може да се образуват от $7 \cdot 10^2$ до $7 \cdot 10^3$ t/год. метални радиоактивни отпадъци (МРАО). При извеждане от експлоатация на такива съоръжения количеството на МРАО значително нараства и може да достигне $15 \cdot 10^3$ t, а при извеждане от експлоатация на най-мощните ЯТЦ (газодифузионни заводи за обогатяване на уран)–до $23 \cdot 10^4$ t. По съществуващи данни [1] само в Русия до преди пет години бяха натрупани около $1 \cdot 10^6$ t МРАО. От тях около $34 \cdot 10^4$ t са високолегирани стомани и цветни метали и сплави. Основните източници на метални отпадъци са: атомните електростанции, радиохимическите предприятия, военният и гражданският флот, съдоремонтната промишленост, предприятията на нефтогазовия комплекс и други.

Ежегодната динамика на натрупване на метални радиоактивни отпадъци е около– $10 \cdot 10^3$ - $20 \cdot 10^3$ t [1, 2]. Съгласно оценки, направени в САЩ, в резултат на експлоатацията и извеждането от експлоатация на всички действащи на настоящия етап съоръжения и инсталации, количеството на МРАО в света към 2018г. е около $12 \cdot 10^6$ t [3, 4]. Тук се включват и МРАО от спрените блокове на АЕЦ „Козлодуй“. По изчисления на руски специалисти на площадката на затворените блокове 1-4 на АЕЦ „Козлодуй“ има за утилизирани над $3 \cdot 10^4$ t.

С други думи, за кратък период от време се явяват в наличност огромни количества отпадъци, които трябва да бъдат демонтирани и деактивирани (процес D&D).

Такава е и основната задача на представената разработка – да бъде избрана подходяща ефективна технологична схема, която да позволи да се дезактивират и утилизират натрупващите се в ядрената енергетика метални РАО от стомана, цветни метали и различни видове сплави без да се допуснат поражения на околната среда и популацията.

2. Видове технологични схеми

Изхвърлените значими количества РАО при извеждане от експлоатация на АЕЦ или отделни блокове следва да се охарактеризират и сортират за да се използват най-добрите налични техники (НДНТ) при вземането на решения за тяхното третиране [5]. Намалването на обема, уплътняването и изгарянето са някои от процесите, които могат да се окажат подходящи. Разходите по дезактивирането, регулациите, транспортът и характера на съоръжения са част от проблема.

Рециклирането на радиоактивните отпадъци от затворените блокове на АЕЦ е изключително сложна екологична и технологична задача. Основният проблем, който стои за решаване при утилизиране на металните отпадъци от атомните електроцентрали е намаляване на степента на тяхната радиоактивност с цел евентуалната им по-нататъшната употреба.

Процесът на дезактивиране на МРАО се дефинира като отстраняване на замърсявания от повърхностите на съоръжения или оборудване чрез промиване, топене, химични или електрохимични въздействия, механично почистване или други техники. Възможна е и комбинация от няколко подхода. В програмите за извеждане от експлоатация на ядрените съоръжения основните цели на обеззаразяването са:

- Намаляване на излагането на радиация на персонала и околната среда;
- Съхранение на годно оборудване и материали за евентуална бъдеща употреба или депониране;
- Намаляване на обема на оборудване и материали, изискващи съхранение и обезвреждане в лицензирани съоръжения за депониране;
- Възстановяване на обекта и съоръжението или части от тях за безусловна държавна употреба;
- Намаляване на размера на остатъчното радиоактивно излъчване предвид съображения за общественото здраве и безопасност.

Идеалният вариант като резултат от процеса на дезактивация би бил пълно дезактивиране на МРАО и неограниченото им по-нататъшно използване в металургията и леярството като скрап. В повечето случаи обаче, след дезактивация в метала има остатъчно количество радиоактивни нуклиди, което налага използването му за изработка на детайли за ядрената енергетика-радиационни екрани, контейнери за превоз на РАО и др., които позволяват остатъчна радиоактивност в определени граници.

При най-неизгодния вариант е необходимо тези отпадъци да бъдат компактирани, за да не заемат много място при тяхното депониране за дълъг срок. Това е така, защото изведените от употреба метали са с различни размери и конфигурация-тънка и дебела ламарина, тръби с различен диаметър и дебелина на стената, винкели и всякакви други форми на металните материали, използвани при строежа на ядрените блокове.

Намаляването на обема на МРАО е възможно единствено чрез претопяване на тези отпадъци и изливането на течния метал в кокили с подходящ обем и форма. При това положение обемът на метала, изпращан за съхранение може да бъде намален понякога до 20 пъти.

В повечето случаи за дезактивация се използват известни и налични техники и технологии. Не всички те обаче дават възможност за обеззаразяване с получаване на по-ниско и безопасно съдържание на нуклиди. Следователно, в някои случаи се налага комбиниране на някои методи за постигане на необходимите цели.

Въз основа на тези съображения, при избора на конкретна технология за дезактивиране трябва да се вземат предвид следните критерии:

- **Безопасност:** Прилагането на избрания метод не трябва да доведе до повишена радиация, която да засегне обслужващия персонал и околната среда. Също така, не трябва да се допускат и други видове замърсявания като химични, въздействие на магнитно и електрическо поле и др.;

- **Ефективност:** Избраният метод за дезактивиране на металните отпадъци трябва да отстрани радиоактивността от повърхността до ниво, което би позволило ръчна работа с продуктите на дезактивация, без използване на роботи, да позволи рециклиране (повторно използване на материалите), или поне те да минат в по-ниска категория на замърсяване. Освен това, избраните методи за дезактивация не трябва да са трудоемки, поради това, че става дума за големи количества метали;

- **Ефективност на разходите:** Въпреки, че при случаите на дезактивиране на големи количества радиоактивно замърсени метали цената не е от основно значение, все пак трябва да се държи сметка и на съотношението разходи за дезактивиране/приходи от продажба на готови продукти. Когато е възможно, замърсеното оборудване трябва да се обеззаразява с цел повторна употреба;

- **Минимизиране на отпадъците:** Методът на дезактивация не трябва да доведе до получаването на по-големи количества вторични отпадъци в сравнение с обработените, които изискват допълнителни грижи за изхвърляне или съхранение. Това ще доведе до прекомерни разходи по отношение на радиационна защита на персонала и околната среда.

2.1. Критерии за освобождаване от регулиране на металния скрап

Съгласно действащата в момента наредба за ОНРЗ-2018 (Наредба за радиационна защита) [6], критериите за безусловно освобождаване са:

Чл.11 (3). В съответствие с критериите по алинея 2 радиоактивен материал от регулирани дейности може да бъде освободен от регулиране безусловно, ако е осигурено:

- Специфичната активност на отделен радионуклид от техногенен произход не превишава нивото за освобождаване от регулиране, посочено в Таблица 2 [6];
- За радиоактивен материал, съдържащ повече от един техногенен радионуклид, сумата от отношенията на специфичната активност на всеки от присъстващите радионуклиди към специфичната активност на съответния радионуклид, посочена в Таблица 2 [6], не надвишава единица.

Чл. 12 (2). Метали могат да бъдат освободени от регулиране условно, за последващо рециклиране, ако сумата от отношенията на специфичната активност на всеки от присъстващите радионуклиди към специфичната активност на съответния радионуклид, посочена в Таблица 4 [6] не надвишава единица. За всеки конкретен случай заявителят обосновава и допустими нива на повърхностно радиоактивно замърсяване.

Извадка от Таблицы 2 и 4 от ОНРЗ-2018 за радионуклидите, присъстващи в подлежащите на дезактивация метални радиоактивни отпадъци, е показана по-долу в Таблица 1.

Ключови, лесно измерими нуклиди са Co^{60} и Cs^{137} , чиято обща специфична активност е между 75 и 95% от сумата от специфичните активности на всички нуклиди, включени в нуклидния вектор. За условно освобождаване на метали, подлежащи на рециклиране консервативно може да се приеме максимални стойности за сумата от специфичните активности на Co^{60} и Cs^{137} величината 0,75 Bq/g.

Таблица 1. Извадка от Таблица 2 и Таблица 4 от ОНРЗ-2018 [6].

<i>Радио-нуклид</i>	<i>Специфична активност за безусловно освобождаване (Bq/g)</i>	<i>Специфична активност за освобождаване от регулиране на метали, подлежащи на рециклиране (Bq/g)</i>
Co^{60}	0,1	1,0
Cs^{137}	0,1	1,0
Am^{241}	0,1	1,0
Pu^{241}	10	10
Sr^{90}	1,0	10

2.2. Основни типове технологични схеми

В самото начало на процеса на подбор на технологии за дезактивиране е важно да се извърши анализ на разходите и ползите от провеждане на процеса, за да се установи дали действително си струва обеззаразяване на компонента или съоръжението или усилията да се насочат към т. нар. „меко“ обеззаразяване на ниска цена, което е по-изгодно в сравнение с „агресивното“ обеззаразяване на по-висока цена. Този анализ обикновено е придружен от широка предварителна експериментална работа и се провежда в избрани пробни места от съоръжението. По този начин се прави окончателният избор на техника за обеззаразяване.

В практиката са известни няколко подхода за дезактивиране на МРАО [7]:

2.2.1. Химично обеззаразяване

То включва използването на концентрирани или разредени разтвори на различни реагенти, в които се потапят радиоактивните метали.

Основните предимства на химическо обеззаразяване са както следва:

- То е сравнително елементарен процес и е лесно за обслужване и работа;
- С правилен подбор на химикали може да се премахнат почти всички радионуклиди от повърхността на обработвания елемент;
- Може да премахне радиоактивност от вътрешни и скрити повърхности;
- Има сравнително малко проблеми с въздушни замърсявания и е податливо на подхода «затворена система».

Химичното обеззаразяване има и някои недостатъци, а именно:

- Основният недостатък е генерирането на относително големи обеми на течни вторични отпадъци, които трябва да бъдат обработени допълнително или депонирани в специализирани хранилища. Освен това, в някои случаи на вътрешни и скрити повърхности, ефективността на обеззаразяване може да бъде относително ниска;
- Разтворът се загрява до относително висока температура 70-90°C, с цел подобряване на кинетика на процеса на обеззаразяване. Това може да създаде редица проблеми при работа с инсталацията за химична дезактивация;

- Химичното обеззаразяване обикновено не е ефективно за обработка на порести повърхности.

2.2.2. Електрохимично обеззаразяване

Може да се разглежда като химично обеззаразяване, подпомагано от електрическо поле. Така наречения Electropolishing процес е широко използван в различни индустриални процеси за отстраняване на повърхностния слой, при което се получава гладка, полирана повърхност на метала. Предимства:

- Технологията е достъпна за потребителите и се предлага на пазара;
 - Може да обеззаразява равнинни площи, ъгли, вдлъбнати геометрии, резервоари и т.н.;
 - В сравнение с обема на течностите, необходими за химично обеззаразяване, обемите електролити за електрохимично обеззаразяване са относително ниски.
- Електрохимичните процеси на обеззаразяване имат и някои недостатъци:
- Използването на електрохимичното обеззаразяване е ограничено от размера на ваната, когато се използва на кисване и от геометрията на обработваните повърхности;
 - Electropolishing не премахва (или премахва трудно) гориво, утайки и изолационни материали от повърхностите;
 - Скрытите части на отпадъците, например вътрешната страна на тръбите, не могат да се обработят добре;
 - При обработката на отделни компоненти може да се стигне до допълнително непредвидено и неконтролируемо облъчване на персонала и околната популация.

2.2.3. Механично обеззаразяване

Това по същество са физични методи. Тук се включват промивки, измивания, използване на пенообразуващи агенти и отлепващи покрития. Механичните техники могат също да включват мокро или сухо бластиране, смилане на повърхности и др.

Има няколко предимства при използването на тези методи:

- Като цяло, абразивните техники са доказали с течение на годините своята ефективност;
- Могат да се използват различни методи за отстраняване на повърхностния слой на металите, вкл. слоеве с напреднала корозия;
- Процесът протича с относително висока скорост.

Тези методи имат и някои недостатъци:

- Обикновено се получават големи количества отпадъци. В сухоабразивни системи може да се наложат необходими мерки за контрол на запрашаването;
- Трябва да се внимава да не се въвеждат радиоактивни замърсители във вече почистени повърхности.

2.2.4. Предварителна термична дезактивация

Предварителната термичната дезактивация се прилага за РАО от мед и медни сплави и по-рядко при дезактивиране на конструкционни и неръждаеми стомани. По същество това е нагряване на отпадъците в награвателна пещ до определена температура

(максимум 1200°C за стоманите) при което изгарят радиоактивните покрития на нагрвания материал.

2.2.5. Дезактивация чрез топене

Дезактивацията чрез топене има предимството да преразпределя редица радионуклиди между метала, шлаката и прахът от НЕРА филтрите, получени при топене на МРАО като по този начин се стига до пълно или частично радиоактивно обеззаразяване на първичния материал [7].

Топенето може да стане важна стъпка при освобождаване на компоненти със сложна геометрия и опростяване на процедурите за охарактеризиране на радиоактивните метали. В допълнение, към неговия обеззаразващ ефект се решава и въпросът за отстраняване на остатъчната радиоактивност в недостъпните места и повърхности. Получава се слитък с хомогенна по отношение на радиоактивните нуклиди обща маса.

Следователно, топенето може да бъде последна стъпка в обеззаразяването и освобождаването от регулиране на компоненти със сложни геометрични форми, след като тези части са обеззаразени предварително чрез други методи, например химични. При тяхното приложение са отстранени радионуклиди като Co^{60} от повърхностния слой на материала. В противен случай те ще останат в слитъка след стопяване.

Един такъв отличен пример е построената в Япония инсталация (AVRF) за преработка на МРАО на Японската агенция за атомна енергия JAEA [8]. Тази инсталация се състои от съоръжения за намаляване на размера на отпадъците, съоръжения за съхранение (WSRSF) и съоръжения за намаляване на размера на отпадъците (VWRF). В първият участък има агрегати за рязане на отпадъците с големи размери, а в последния има устройства за топене и супер компактор. В инсталацията за рязане са обработени до момента над 750 m³, а коефициентът на намаляване на обема е от 1,7 до 3,7 пъти. Максималният размер на отпадъците, които могат да бъдат третирани на участъка е 3x3x7 m и маса до 7,0 t. Пресата за уплътняване е 2 000 t. Топенето се извършва в индукционни пещи. Всички операции в инсталацията са автоматизирани и роботизирани. Предприети са всички необходими мерки за предотвратяване на изтичането на радиоактивни частици в околната среда извън инсталацията.

Както вече беше казано около 95% от радиоактивността в металните отпадъци, получени при демонтаж на оборудването от АЕЦ, се обуславя от изотопите на Cs^{137} и Co^{60} . В процеса на претопяване на метала основните радионуклиди с по-дълъг период на полуразпад (цезий, стронций, уран, плутоний) преминават в шлаката и праха, който се задържа от филтрите, а в метала остава основно изотопа на Co^{60} с период на полуразпад 5,3 години, който се разпределя хомогенно в слитъка. Това значително съкращава времето за съхранение, при необходимост, за достигане на нивата за освобождаване от регулаторен контрол.

Контейнерите със скрап могат да съдържат единствено скрап от конструкционна и неръждаема стомана, като в един контейнер може да има само от един вид отпадъци. Не се разрешава наличие в контейнерите на скрап, замърсен с органични и неорганични материали, както и самостоятелни такива. Не се разрешава наличието и на отпадъци, представляващи затворени съдове и съдове под налягане, както и такива, съдържащи вещества, които отделят голямо количество газове. Това може да затрудни работата на аспирационните и газоочистни съоръжения и/или да предизвика аварии.

Металите, подавани за претопяване в инсталацията за металургична дезактивация трябва да имат радиоактивно замърсяване както следва:

- Повърхностно замърсяване – до 10 000 β -частици/(cm².min), до 1000 α -частици/(cm².min).

- Относителна активност – до $1,0 \cdot 10^6$ Bq/kg на β и γ -изотопи, до $1,0 \cdot 10^5$ Bq/kg на α -изотопи;
- Мощност на дозата гама-излъчване на разстояние 0,1 m от повърхността – до 0,3 μ Sv/h.

За сравнение са дадени изискванията на някои западни оператори на инсталации за дезактивация:

Критерии за приемане на метали в инсталацията на Studsvik, Швеция:

- Размери на металния скрап на вход на пещта-диаметър/ширина – $<0,6$ m, дължина – $<1,2$ m;
- Мощност на дозата на контакт $< 0,2$ mSv/h;
- Повърхностно замърсяване с α - частици <10 Bq/ cm^2 ;
- Специфична активност на γ - нуклиди, $\Sigma < 50$ Bq/g.

Критерии за приемане на метали в инсталацията на Siempelcamp, Германия:

- Специфична активност по проект 200 Bq/g, повишена през 2008 год. до 1000 Bq/g (общо за α -, β - и γ - емитери). За β -емитери Fe^{55} , Ni^{63} , C^{14} и H^3 се позволява до 10 000 Bq/g, дялящи се материали (U^{233} , U^{235} , Pu^{239} , Pu^{241}) < 15 g/100 kg скрап;
- NORM (Ra^{226} , U^{238} , Th^{232}) – 1,000 Bq/g.

Във всеки контейнер има метален скрап с една и съща степен на радиоактивно замърсяване:

- „чист“ по отношение на радиоактивно замърсяване скрап;
- скрап със средна степен на радиоактивно замърсяване;
- скрап, с висока степен на радиоактивно замърсяване.

Повечето разработени от водещите фирми технологии за утилизиране на радиоактивно замърсените метали включват няколко основни етапа:

- Сортиране на металите от демонтираните съоръжения по степен на радиоактивно замърсяване, като се определят отделни потоци за отпадъците [1, 3];
- Рязане. Използват се различни методи на рязане;
- Предварителна дезактивация. Използва се за отстраняване на продукти на делене и активиране, съдържащи се в покрития, оксидни слоеве и др.

Стоманените РАО постъпват в топилни пещи, където се стопяват. След това, при определена температура се добавят специални рафиниращи флюси, които свързват радиоактивните изотопи и ги привеждат в голямата си част в шлаката. Металът се разлива на блокове. В зависимост от остатъчното им радиоактивно замърсяване, блоковете се използват в промишлеността без ограничения, под условие (за съоръжения, използвани в атомната промишленост) или се съхраняват в хранилища за РАО до окончателен разпад на намиращите се в тях радионуклиди.

Блоковете метал, предназначени за неограничено използване в промишлеността са екологично безопасни при всякакъв вид по-нататъшна преработка. Освен това, благодарение на дълбокото почистване на метала от тежките нуклиди като Cs, Sr, U и Pu се съкращава времето, необходимо за съхранение на силно замърсените блокове до разпада на останалите в тях радионуклиди (основно Co^{60}).

Претопяването представлява важна стъпка при освобождаване от контрол на металните РАО и опростяване на процедурите за охарактеризирането им. Остатъчната радиоактивност след претопяване се хомогенизира и разпределя в целия обем на слитъка от вторичен метал. Следователно, претопяването може да бъде последна стъпка в намаляване на замърсяването и освобождаването на радиоактивни компоненти със сложни геометрични форми, след като те са предварително обработени чрез други методи (химични, механични и т. н.), които отстраняват леките радионуклиди като Co^{60}

от повърхностния слой на материала, които в противен случай ще останат в слитъка след стопяване.

Едно от основните предимства на дезактивацията на метални РАО чрез претопяване е преразпределението на тежките радионуклиди между металните блокове, шлаката и праха от филтрите. По този начин се получава значително премахване на радиоактивното замърсяване на първичния материал. В Таблица 2 е показано разпределението на основната част от радиоактивните изотопи, намиращи се в металните РАО между стопения метал, шлаката и праха от филтрите за очистка на въздуха [2]. Такива в общи линии са съотношенията на нуклидите и в преработвания метал.

Таблица 2. Разпределение на радиоактивните изотопи между метала, шлаката и праха от НЕРА филтрите за очистка на въздуха [2].

<i>Нуклид</i>	<i>Метал, %</i>	<i>Шлака, %</i>	<i>Прах, %</i>
Mn ⁵⁴	24-100	1-75	0-5
Co ⁶⁰	20-100	0-1	0-80
Zn ⁶⁵	0-20	0-1	80-100
Sr ⁹⁰	0-20	95-100	0-10
Cs ¹³⁷	0	0-5	95-100
U	0-1	95-100	0-5
Pu	0-1	95-100	0-5
Am ²⁴¹	0-1	95-100	0-5

3. Заключение

Разгледани са подробно методите и технологиите за дезактивиране на метални РАО, като са описани подробно световните постижения в тази област.

Описани са методите за предварителна дезактивация на МРАО.

След направените изследвания и сравнения на свойствата и приложимостта на различните методи за дезактивация е направено обосновано заключение, че най-подходящ е методът на топене на металните отпадъци с използване на специални шлаки, като МРАО са обработени предварително по някой от другите методи.

Литература

1. Saobshtenie Uralskogo Elektrohimicheskogo Kombinata, Out № 16-30/659 from 13.05.99 y, (in Russian).
2. Saobshtenie Sibirskogo Himicheskogo Kombinata. Out. № 02-10/480 from 16.06.99 y, (in Russian).
3. Bishop A. et all. Recycle and Reuse of Materials in the Controlled Nuclear Sector. 3rd European Technical Seminar on Melting and Recycling of Metallic Waste. Materials from the Decommissioning of Nuclear Installation, June, 11-13, 1997, Nykoping, Sweden, pp. 61-77.
4. William M., P.Daniel, Recycling Contaminated Scrap from Decommissioning. U.S. Department of Energy Nuclear Installations. 3rd European Technical Seminar on Melting and Recycling of Metallic Waste Materials from the Decommissioning of Nuclear Installations, June 11-13, 1997, Nykoping, Sweden, pp. 315-325.

5. Atanasov, I., S. Todorov: Process Flow Problems and Perspectives Upon Radioactive Metal Waste Processing, VIth Int. Scientific Conf., Summer Session, Industry 4.0, June, 23 – 26, 2021, Varna, Bulgaria, Int. Scientific J. "Industry 4.0", ISSN PRINT 2534- 8582, ISSN ONLINE 2534-997X.
6. Ordinance on radiation protection. Resolution No. 20 on the Council of Ministers from 14.02.2018.
7. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2001, Technical Reports Series № 401.
8. Nakashio, N., Higuchy, X., et all. Equipment for LLW in JAEA, J. of Nuclear Sci. and Technology, (2007), 44: 3, 441-447, <http://dx.doi.org/10.1080/18811248.2007.971106>.