

УДК 621.039.736

*В.И. Гуменюк, В.Н. Ломасов,
А.В. Моторный, А.Р. Коробицын*

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО МЕТАЛЛА С ЦЕЛЬЮ ПЕРЕВОДА ОСНОВНОЙ ЧАСТИ РАДИОНУКЛИДОВ В ШЛАК

В современном мире по прежнему одной из актуальных проблем остается утилизация металлических радиоактивных отходов (МРО) с целью перевода основной части радионуклидов в шлак и повторного использования пригодного металла для промышленности

В результате деятельности предприятий атомного комплекса, реализации оборонных программ, использования в народном хозяйстве источников ионизирующего излучения в хранилищах ФААЭ России хранится около 10 млн т радиоактивных ломов, загрязненных металлоконструкций и специальной техники с суммарной активностью не менее 10 млн Ки. Ежегодная наработка радиоактивных ломов на российских АЭС оценивается в размере 1 тыс. т.

Основная технология переплава загрязненного радионуклидами сплава железа в настоящее время — переплав в индукционных и дуговых электрических печах. Переплав цветного металла в дуговых электрических печах в небольших масштабах практикуется фирмами Studsvik (Швеция) и BNFL (Великобритания). Черный металл и нержавеющую сталь в дуговой печи переплавляет фирма INFANTE (Франция). Плавка в дуговой печи имеет преимущества перед плавкой в индукционной печи в силу значительно лучшего прогрева шлака и, как следствие, возможности широкого варьирования его состава. Но плавка сплавов железа в индукционных печах дает меньший выброс газов и пыли из плавильного пространства. К тому же плавильный тигель индукционной печи можно оснастить эффективным укрытием и отсосом газов, что затруднительно для дуговой печи. Кроме того, электрическая дуга вызывает испарение металла и шлака.

Существующие способы переплава загрязненного радионуклидами стального скрапа в электрических индукционных печах малотоннажны, а также имеют недостаток, присущий индукционным печам: для расплавления и на-

грева до необходимой температуры шлака требуется разогреть и расплавить металл; от него шлак получает тепло.

Переплав стального скрапа на чугуна в шахтной печи типа вагранки позволит уменьшить температуру процесса и обеспечить постоянное и непрерывное (несколько недель, месяцев) его течение с первоначальным расплавлением шлака и поверхностных загрязненных слоев скрапа.

Отходящие газы, образующиеся при сгорании топлива (кокс и уголь), не могут содержать радионуклиды скрапа. В газах может быть пыль, образовавшаяся при трении и ударах кусков скрапа, и возгоны из жидких металла и шлака. Но процесс плавления и температурный режим можно организовать с минимизацией этого.

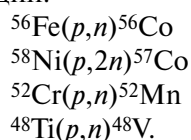
В этой связи интересно исследовать данный плавильный процесс для перевода радионуклидов в жидкий шлак с образованием чугуна. Производительность современных вагранок позволит на одном заводе сконцентрировать переплав всех стальных МРО, накопленных и образующихся в России и в мире.

Методика эксперимента и оборудование

Лабораторное исследование переплава стали, загрязненной радионуклидами, имеет целью показать эффективность перехода радионуклидов из поверхностных слоев скрапа в жидкий шлак при плавлении с образованием чугуна в соответствии с ГОСТ Р 51713–2001 «Слитки черных и цветных металлов. Допустимые уровни удельной активности гаммаизлучающих радионуклидов», без заметного радиоактивного загрязнения отходящих газов. Для исследования применен процесс плавления в тигле. Характерное для противоточной шахтной печи движение шихты и газов имитировано путем послойного расположения в тигле материалов: шлакообразующих — внизу, нарезки радиоактивной стали — над ними, углеродосодержащий материал — между ними.

Образцы сплавов железа готовили из смеси стали X18H10T, облученной на циклотроне МГЦ-20, и загрязненной стали из хранилища.

Радионуклиды в нержавеющей стали получают в результате ядерных реакций. Радионуклидный состав облученных образцов зависит от содержания компонентов в сплаве, времени облучения, периода полураспада радионуклидов и сечения (вероятности) захвата протонов. В нашем случае наиболее вероятны следующие реакции:



Радионуклидный состав образцов до и после переплавки определялся по наиболее интенсивным гамма-линиям. Сведения о характеристиках гамма-спектров анализированных нуклидов приведены в табл. 1.

Измерения спектров гамма-излучения сплавов до и после переплавки, а также спектров излучения образовавшихся шлаков проводили с использованием полупроводникового детектора, обладающего высоким разрешением, что позволило достаточно точно определять изотопный состав образцов до и после переплавки.

Подготовка образцов и плавка

Для переплавки образцы сплавов железа смешивали с шихтой различного состава. Состав шихты выбирался на основе имеющегося у авторов опыта; он приведен в табл. 2.

Для всех составов масса стали составляла 4 г, графита — 0,5 г.

В работе использовали реактивы следующей квалификации: магнезия MgO — «Ч»; мел CaCO_3 — «Ч»; окалина Fe_2O_3 — «ЧДА»; сода безводная — Na_2CO_3 — «Ч»; кварцевый песок SiO_2 — «Ч»; корунд Al_2O_3 — «Ч»; углерод С — БАУ-А ГОСТ 6217; бура — марка Б ГОСТ 8429–77.

В графитовые тигли типа АТ 4/0 помещали шихту в соответствии с табл. 2, добавляли уголь, насыпали металлические отходы, кусочки нержавеющей стали и облученную фольгу. Спектр гамма-излучения измеряли с использованием полупроводникового детектора.

Облучение образцов стали X18H9T проводили на циклотроне протонами с энергией 18 МэВ током 15 мкА в течение 24 часов. Далее облученные образцы разрезали на несколько частей и подбирали кусочки с примерно одинаковой активностью.

Подготовленные к плавке образцы в графитовых тиглях помещали в алундовые тигли КТЦ-

Таблица 1

Ядерные характеристики радионуклидов (выделены аналитические гамма-линии)

Радионуклид	Период полураспада, сут	Энергия гамма-линий, кэВ	Относительная интенсивность гамма-линии (фотон/распад), %
${}^{56}\text{Co}$	77,3	846,8	99,96
		1037,9	14,1
		1175,1	2
		1238,3	66
		1360	4,3
		1770	15,5
${}^{52}\text{Mn}$	5,6	744,2	90,4
		935,5	94,9
		1333,6	5,1
		1434	100
${}^{48}\text{V}$	15	983,5	100
		944,1	7,75
		1312,1	99,98

Таблица 2

Составы шихты для переплавки образцов (масса в г)

№ п/п	Содержание (масса), г						
	Si O ₂	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	Бура	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
1	1	1,66	–	–	–	–	
2	1	1,66	0,1	–	–	–	
3	1	1,66	–	0,1	–	–	
4	1	1,66	–	–	0,05	–	
5	1	1,66	0,1	–	0,1	–	
6	0,9	1,66	–	–	–	0,1	
7	0,9	1,66	0,1	–	–	0,1	
8	1	1,56	–	–	–	–	0,1
9	1	1,56	0,1	–	–	–	0,1
10	0,9	1,56	0,1	–	0,1	0,1	0,1

30 с целью сохранения образцов в случае возможного разрушения графита в процессе плавки.

Плавку осуществляли в хромит-лантановой электропечи, позволяющей развивать температуру до 1750 °С. Управление нагревом осуществляли с помощью регулятора VARTA-407. Температура переплавки образцов была выбрана равной 1500 °С.

Подготовленные образцы помещали в холодную печь. Программа разогрева печи для всех образцов была одинаковой. По достижении температуры в 1500 °С образец выдерживали при этой температуре в течение часа. После этого печь остывала естественным путем.

Тигель после охлаждения разбивали, а спекшийся образец помещали в металлическую «ступку» и раскалывали. Получившиеся обломки чугуна и шлака разделяли путем магнитной сепарации. Образец чугуна был монолитным, а шлак представлял собой порошок.

Радионуклидный состав разделенных таким образом металла и шлака определялся путем измерения спектров гамма-излучения с использованием полупроводникового детектора.

Полученные результаты приведены в табл. 3. Анализ изменения состава металла после переплава проводился по наиболее отчетливым спектрам изотопов ⁴⁸V, ⁵²Mn и ⁵⁶Co.

Таблица 3

Изотопный состав и активность образцов и шлаков после переплавки

Номер образца	Масса металла после переплава, г	Ток датчика радиоактивности, нА			Содержание нуклида в металле после переплава % к общему		
		Металл	Отходы	Доля активности в металле, %	⁵² M	⁵⁶ Co	⁴⁸ V
1	3,492	63,4	15,7	80	76	80	78
2	3,208	51,3	13,1	80	77	82	78
3	3,143	61,5	15,0	80	32	82	59
4	3,173	60,5	17,3	78	43	100	79
5	3,198	51,1	12,3	81	45	100	78
6	3,360	57,2	13,9	80	45	100	75
7	3,088	57,7	12,0	83	39	79	67
8	3,482	57,3	14,1	80	45	80	87
9	3,251	122	31,3	80	41	100	80
10	3,084	71,5	18,7	79	42	99	65

Измерения активности образцов и содержания радионуклидов в металле проводились в два этапа.

На первом этапе активность образцов и полувыведенного шлака оценивалась по датчику дозиметра РИС-1А, который оборудован ионизационной камерой. Прибор измеряет ионизационный ток камеры, а микропроцессор пересчитывает это значение в единицы радиоактивности в соответствии с заложенными в память прибора коэффициентами. На мониторе прибора результаты измерения могут быть представлены в единицах тока (пА или нА) и в единицах радиоактивности (мКи или МБк) для выбранного нами радионуклида.

В нашем случае мы измеряли активность смеси радионуклидов и не могли выделить этим прибором отдельный нуклид. Эти измерения проводились с целью получения оперативных сведений о возможности перевода части радионуклидов в шлак.

Поскольку выполненные таким образом измерения показали, что часть активности переходит в шлак, последующие измерения проводились с применением ППД, что позволило с точностью $\pm 5\%$ определить радиоизотопный состав металла и шлака.

В последних столбцах табл. 3 приведены данные по содержанию трех изотопов в металле в процентах от общего их количества в соответствующем образце.

Измерение активности отходящих газов (как и сравнение активности образцов до и после переплавки) показало, что отходящие газы не радиоактивны.

Анализ приведенных результатов показывает, что введение буры, соды и корунда позволяет вывести в шлак значительную часть радиоактивного марганца и ванадия, в то время как кобальт в основном остается в металле.

Полученные результаты говорят о том, что при использовании переплавки для удаления радионуклидов из металла необходимо подбирать состав шихты в соответствии с предварительным радиоизотопным анализом.

Загрязненные радионуклидами сплавы железа разнородны по составу радионуклидов, по причинам загрязнения, по расположению загрязнений и по своему химическому составу.

Состав и расположение радионуклидов в сплавах во многом связан с причинами загрязнения. Например, состав и расположение радионуклидов в сплавах при наведенной радиоактивности, в одном случае, в ядерном реакторе и, в другом случае, в бурительных трубах с отложениями природных веществ не имеют ничего общего между собой.

По мере развития атомной энергетики и горнодобывающей отрасли все больше накапливаются конструкционных и низколегированных сталей, загрязненных (в основном поверхностно) радионуклидами разнообразного состава. Переплав таких сталей с переводом большей части радионуклидов в шлак должен быть экономически выгодным, чего можно достичь, упростив (не в ущерб безопасности) технологию переплава и конструкции установок, а также увеличив масштаб производства примерно на порядок по сравнению с настоящим временем.

Технология переплава в шахтной противоточной печи типа модернизированной вагранки позволит достичь указанной цели. Причины этого — в применении для плавления металла кокса, угля, антрацита взамен электроэнергии, уменьшение температуры ведения плавки (ввиду получения жидкого чугуна, а не стали), использование дешевых шлакообразующих материалов, более дешевого оборудования, чем у электрических печей, в большем масштабе производства (до десятков и сотен тысяч тонн чугуна в год). К большому экономическому эффекту и повышению безопасности работы может привести уменьшение либо полный отказ от дезактивации металла перед переплавом. Такую возможность необходимо исследовать на опытной установке.

Безопасность процесса может повышаться за счет относительно низких ($1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$) температур плавления, что уменьшает переход в газовую фазу радионуклидов, а также очистки газа в шахте печи при его прохождении через слой шихты, которая содержит кокс и уголь, являющиеся сорбентами. Вся установка, включая газоочистку, должна быть герметичной и газоплотной. Содержание радионуклидов в газах и пыли, выход газа и пыли целесообразно измерять на опытной установке при переплаве образцов реальной шихты.

Наш эксперимент по плавке металла и его взаимодействию со шлаком в результате дал металл с составом, характерным для чугуна. Полученные результаты позволяют предположить, что опытная промышленная установка должна представлять собой вагранку. Применение вагранки для переплава стальных малорадиоактивных отходов потребует модернизации ее конструкции и оборудования, доработку технологии плавки с учетом требований, предъявляемых при их переплавке. Одно из основных требований — газоплотность вагранки и безопасная эффективная очистка отходящих газов. Это может быть достигнуто приданием конструкции и оборудованию вагранки некоторых элементов, присутствующих современной доменной печи, включая:

- стальной газоплотный сварной корпус;
- горн с возможностью накопления в нем расплавленных чугуна и шлака;
- высокоостойкую футеровку;
- водяные охлаждения элементов конструкции;

- шлюзовое загрузочное устройство;
- эффективную очистку отходящих газов (в том числе и от шлюзового загрузочного устройства) в газоплотной сухой газоочистке;

- устройства для механизированного вскрытия и заделки лётки выпуска чугуна и шлака;

- укрытие мест выпуска чугуна и шлака и мест их обработки, сухую очистку аспирируемого воздуха.

Шлакообразующие материалы ваграночной плавки — это зола топлива (кокса, угля, антрацита), флюсы (известняк и доломит) и добавки для придания шлаку нужных свойств (например, плавиковый шпат, окалина и прочие). Необходимые свойства затвердевшего шлака — прочность, отсутствие саморассыпания, нерастворимость в воде и агрессивных средах.

В чугуне (без применения в шихте ферросплавов) будет содержаться примерно 4,5 % углерода и сотые доли процента кремния. Количество марганца, хрома, никеля, титана и других элементов будет зависеть от химического состава металлической шихты. Можно ожидать содержание серы 0,03–0,05 %, фосфора — до 0,1 %. Таким образом, получающийся «синтетический» чугун будет отличаться от доменного в основном по кремнию, марганцу и легирующим элементам, тем не менее он будет ценным

товарным продуктом (его цена во многом будет определяться содержанием легирующих элементов).

В шлаке, как указывалось выше, соотношение кремнезема и оксида кальция будет около единицы, что обеспечит его требуемые свойства. Количество остальных окислов и соединений будет зависеть от конкретной шихты.

Переплав загрязненных радионуклидами сплавов железа на чугун в модернизированной вагранке будет проводиться по технологической схеме, включающей следующие операции:

- загрузку и подготовку поступающего радиоактивного металла (прием, разгрузка, дезактивация, разделка, разделение по видам и фракциям, сушка, хранение);

- прием технологического топлива, флюсов и добавок, их подготовку и хранение;

- дозирование шихтовых материалов перед загрузкой в плавильную печь;

- загрузку шихтовых материалов в плавильную печь через шлюзовое устройство;

- плавку шихты в печи (модернизированная вагранка);

- выпуск из печи продуктов плавки (жидкие чугун и шлак);

- разделение жидких чугуна и шлака в желобе;

- разливку чугуна в чушки «на плацу» либо (при большом объеме производства) на специальной разливочной машине;

- складирование чугунных чушек (развес примерно по 12–15 кг) в насыпном штабеле;

- разливку шлака в футерованные приямки;

- механизированное дробление застывшего шлака;

- загрузку дробленого шлака в контейнеры и хранение их на отгрузочном складе;

- сухую газоочистку отходящего из вагранки газа и аспирируемого воздуха;

- загрузку пыли газоочистки и аспирации, пыли и мелочи от разделки и дезактивации скрапа, а также пыли от дробления шлака в плавильную печь (возможно, с комкованием пыли).

Выполненный в работе эксперимент показал, что в результате переплавки радиоактивного металла можно перераспределить радионуклиды между шлаком и выплавленным металлом.

Этот результат получен на примере радионуклидов ^{48}V , ^{52}Mn и ^{56}Co . Количество и состав



перешедшей в шлак примеси зависит от состава шихты.

Наличие радионуклидов в составе отходящих газов не обнаружено.

Полученные результаты свидетельствуют, что при использовании переплавки для удале-

ния радионуклидов из металла необходимо проводить предварительный анализ радионуклидных загрязнений с применением ядерно-спектрометрической аппаратуры высокого разрешения и подбирать в соответствии с этим состав шихты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Круглов, А.К.** Как создавалась атомная промышленность в СССР [Текст] / А.К. Круглов.— М.: ЦНИИАТОМИНФОМ, 1995.— 380 с.

2. **Андрюшин, И.А.** Укрощение ядра. Страницы истории ядерного оружия и ядерной инфраструктуры СССР [Текст] / И.А. Андрюшин,

А.К. Чернышев, Ю.А. Юдин.— Саров, Саранск: Типография «Красный Октябрь», 2005.— 481 с.

3. **Ключников, А.А.** Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними [Текст] / А.А. Ключников, Э.М. Пазухин, Ю.М. Шигера, В.Ю. Шигера.— Чернобыль, 2005.— 495 с.