

# 核设施退役放射性废金属的熔炼处理

邓浚献

(北京核工程研究设计院 北京 840 信箱 100840)

**摘 要:** 核设施退役将产生大量放射性废金属, 熔炼处理可使其减容、再循环再利用, 以大量减少放射性废物处置量, 回用绝大部分金属。熔炼处理有减容、整备、包容放射性核素、降低比活度、便于放射性监测等优点, 和产生二次废物、对一些放射性核素的去污效果不理想等缺点。因此采用这项工艺要预先用其它去污工艺去污, 预计去污效果和落实再循环再利用的去向, 还必须有效控制二次废物。

本文主要研究反应堆退役产生的放射性废金属的熔炼处理, 这部分工作是放射性三废处理和处置范畴内的主要内容。

**关键词:** 核设施退役、放射性废金属、熔炼处理

## 1 引 言

核设施退役将产生大量放射性非金属, 不同核设施废金属被活化或受污染有不同情况。本文主要研究反应堆退役的放射性废金属的处理

反应堆退役作业, 以及运行期间的维修和设备更换产生大量金属废物。在许多情况包括能够再循环的宝贵材料, 如压力容器钢和不锈钢<sup>[1]</sup>, 例如拆除俄国的 RBMK1000 反应堆将产生大约 35000 吨 Cr-Ni 钢, 其中大部分将适合于去污后再循环<sup>[2]</sup>。

通过熔炼处理轻污染的废金属, 能够回收许多宝贵金属, 同时节省最终处置设施的容量和空间<sup>[1]</sup>。

## 2 放射性金属废物的产生

反应堆停运和卸出辐照过的燃料后剩余放射性核素存量分为两类。

## 2.1 中子活化材料

这些材料位于和接近堆芯并已被中子辐照。反应堆堆芯是反应堆结构的最受活化的部分。反应堆暴露于较低中子注量的部分主要是生物屏蔽。

## 2.2 被污染的材料

污染来自于由冷却剂运载的腐蚀和侵蚀产物在流经堆芯时受辐照产生的活化产物，以及贯穿燃料包壳破损漏出的裂变产物等两者的扩散。

此外，污染还由于一回路泄漏，放射性流出物和废物的处理和贮存系统的泄漏，维修活动和卸料操作的事故。气载污染也可引起放射性物质沉积在墙壁、天花板和通风系统中。

反应堆停运后退役工作开始之前，核燃料和工艺流体已从反应堆去除。然而在某些情况下，特别是反应堆经历过异常条件，例如燃料元件破损，这些产物的残余会存留，这些都应包括在放射性存量之中。

应当注意，活化的部件一般将被污染，但被污染的区域可能未活化，这是由于污染物被输送到中子注量影响以外一定范围的区域内<sup>[3]</sup>。

反应堆冷却剂系统材料为不锈钢，其均匀腐蚀速率很低，由于冷却剂回路中冷却剂浸润面积很大，所以腐蚀产物总量还是相当可观的。腐蚀发生在材料表面，但腐蚀产物并非静止不动，基体金属腐蚀产物大部分构成了表面的氧化层或沉积层，受到冷却剂温度和 pH 变化的影响腐蚀产物溶解、悬浮、沉积和剥落。这种连续的溶解、沉积过程将使堆芯和回路的腐蚀产物互相传输均匀，经过一段时间后沉积在各处的腐蚀产物的组成几乎相同。释入冷却剂的腐蚀产物除少量溶解外，大部分则悬浮在水中，它们极易沉积在设备的管道表面，特别是死角、缝隙和低流速处<sup>[6]</sup>。

## 3 熔炼处理的效果

### 3.1 减 容

熔炼工艺的主要优点是大大减容（对金属为 2 至 10 倍）<sup>[4]</sup>。世界上早期熔炼放射性材料的厂是在美国爱德华的废物实验减容设施（WERF）和英国钢技术的

用于放射性废钢料减容的钢熔炼厂，它们的都是减容<sup>[5]</sup>。

### 3.2 整 备

熔炼工艺使废金属形成有足够抗放射性核素浸出特性的紧凑废物型式。存留在熔炼材料中的放射性核素均匀分布，并因此有效地被固定，这样减少了污染扩散的可能性，不需要进一步整备<sup>[4]</sup>。

### 3.3 降低废金属比活度

熔炼做为去污技术，只有污染是挥发的或者集中在炉渣中或浮渣（如钡）中而不是在熔炼的金属中才是有效的。去污的效率取决于放射性核素的存在，差别很大。在熔炼过程中  $^{137}\text{Cs}$  累积在由通风系统过滤器收集的灰中，由于  $^{137}\text{Cs}$  的去除铸造工人在以后的锭熔炼期间的辐照大大降低<sup>[1]</sup>。放射性核素预计分布在熔体、渣和过滤器灰中。90%的铁组金属如  $^{60}\text{Co}$  和  $^{63}\text{Ni}$  在熔体中，而大约 10%在渣中。 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{154}\text{Eu}$  和锕系核素浓集在渣中（约 95%）。 $^{137}\text{Cs}$  则分别落入渣和灰中各半。大多数氙在 250℃挥发（85%~90%）而在 660℃近乎全部的氙都已排放，在特殊条件下氙能从废气中用分子筛去除<sup>[5]</sup>。熔炼工艺使不同组成物分离，分离程度由放射性核素存在的化学和物理性质所控制<sup>[2]</sup>。熔炼去污的效果与助熔剂种类、熔炼时间和熔炼温度等因素有关<sup>[10]</sup>。据德国 Siempelkamp 熔炼大约 15000t 废金属的统计，熔炼后锭中存留绝大部分的  $^{55}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{63}\text{Ni}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{96}\text{Nb}$ ，近于一半的  $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{103}\text{Ru}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ ，小部分  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ ，极少量的  $^{152}\text{Eu}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{231}\text{Th}$ 、 $^{234}\text{Th}$ 、 $^{234\text{m}}\text{Pa}$ 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ <sup>[7]</sup>。锭中存留的主导核素是  $^{60}\text{Co}$ ，它的半衰期是 5.3 年，存留的其它核素有甚至更短的半衰期。因此有适当低的比活度的锭可在贮存一定时间后再循环<sup>[1]</sup>。瑞典 studsvik 把比活度低于 14Bq/g 和 7Bq/g 的钢锭贮存 20 年达到比活度低于 1Bq/g 和 0.5Bq/g 后，分别自由开放重熔或按法规自由开放（即不需要新许可证）。 $^{60}\text{Co}$  存留于锭中，因此  $^{60}\text{Co}$  污染钢应当在熔炼前去污，日本的试验结果表明  $^{60}\text{Co}$  和  $^{63}\text{Ni}$  污染的钢能够用氧化和还原去污<sup>[2]</sup>。

熔炼处理的另一个正的工艺效果是把归入放射性污染的废金属，经熔炼使放射性核素在整个锭中扩散。大块金属中活度的均匀化使其降低，可能符合再循环

准则。

熔炼处理后一部分放射性核素富集在浮动的熔层，固化在熔锭的顶部，并能切除做为放射性废物处理。锭包含比先前废金属更低的活性因此有去污效果<sup>[4]</sup>。

### 3.4 废物再循环再利用

对于大多数退役项目熔炼是金属再循环的一种适当的方法<sup>[2]</sup>。钢锭可以有限制或无限制再利用，或贮存衰变适当时间后再利用<sup>[1]</sup>。熔炼处理工艺广泛使用的一个预先要求是确立有限制开放、无限制开放和再循环的专项核素比活度准确限值的法规<sup>[4]</sup>。我国国家标准有 GB13367<sup>[8]</sup>和 GB17567<sup>[9]</sup>对此有规定。德国规定高于 74Bq/g 者应去污，不可去污者只能整备和处置，对低于 74Bq/g 者进行熔炼处理，处理后高于 3.7Bq/g 者可用于核领域，在 3.7Bq/g 和 0.37Bq/g 之间者开放但不能用于日常，低于 0.37Bq/g 者可以无限制开放。瑞典规定低于 1Bq/g 者可自由开放重熔，低于 0.5Bq/g 者可自由开放。

做为一种方案某些高于自由可开放的比活度水平的钢锭可以重熔，制作屏蔽块或轧制用于放射性废物的容器在核工业内再循环<sup>[1]</sup>。

按 IAEA 安全系列 No.111-P-1.1 节对关键组成员个人剂量应当是极微的，并且群体剂量应当低于 1men-Sv。如果个人剂量低于 10  $\mu$  Sv/年，两个准则都应满足。一个欧共体专家组已推荐一个对  $\beta$  和  $\gamma$  发射体 1Bq/g 的清洁解控水平（CEC 辐射防护丛书 No. 43 芦森堡），这个推荐值将予以修改。德国 SSK 已推荐对无限制开放更加严格的 0.1Bq/g 比活度水平，和用于直接发送铸造厂的 1Bq/g。其它国家采用在这两者之间的比活度限值，如日本（0.5Bq/g）或英国（0.4Bq/g）<sup>[5]</sup>。

### 3.5 便于废金属放射性监测

放射性废金属常常来自于的有复杂的几何形状设备，使得确定内表面活性的准确位置和水平成为特别困难、耗时、耗资的任务。熔炼处理后消除了不可达到表面的问题，存留的活性在锭的整体内均匀化。活性能用每个锭的采样准确定，简化放射性金属特性调查的监测工序<sup>[1]</sup>。

### 3.6 产生二次废物

二次废物包括来自固化在熔锭顶部的切块和熔炼的渣，以及来自通风过滤器的灰。二次废物仅包括熔炼废金属 1~4% 的重量<sup>[1]</sup>。如果再加上炉衬和废工具则总共大约是熔炼金属的 5~10% 的重量<sup>[5]</sup>。

产生的颗粒物总量典型的大约为熔炼金属重量的 1%。若干研究显示熔炼操作产生介质直径大约 1  $\mu\text{m}$  或以下的气溶胶。气溶胶可用预过滤器跟随高效微粒过滤器（HEPA）成功地收留。已经试验了若干类型的预过滤器：电过滤器、旋风过滤器、电旋风过滤器、和袋室过滤器。数据比较显示电过滤器比其它过滤器更有效。

渣是从熔化的金属锭表面回取的非金属和在坩埚中由熔炼添加剂和氧化物产生的。熔炼操作期间产生的渣是处理的金属总重量的 5%。当金属要再利用就要将渣与锭分离。分离出的渣在按活度水平选择的固体基体内固定。如果熔炼的金属是要处置的废物，渣的分离就不重要<sup>[4]</sup>。

## 4 国外熔炼工艺开发情况<sup>[1][5][11][12]</sup>

### 4.1 早期的熔炼设施

#### (1) 美国爱德华的实验减容设施（WERF）

这是第一个放射性材料熔炼厂，它的目的是减容，由于当时美国废物处置的低成本而在 1975 年停运了。

#### (2) 英国钢技术的放射性废钢减容熔炼厂

在 1981 年至 1985 年运行，由于经济原因和贸易联盟的异议而停运。

### 4.2 近期的熔炼设施

#### (1) 德国 Siempelkamp 的 Carla 厂

3.2t 中频坩埚感应炉，熔炼过钢、黄铜、紫铜、铝、铅。废料的专项比活度可达 200Bq/g。自 1989 年开始。

#### (2) 瑞典 studsвик

先运行一个 2t 感应炉熔炼钢和一个较小的电弧炉用于铝。后来运行两个 3.5t 感应炉，产出量 1.5t/h 每批 6 个锭，每个锭 600kg。自 1987 年开始。

(3) 法国 CEA-UDIN 在 Marcoule 的 Infante 厂

14t 电弧炉，废料  $^{60}\text{Co}$  专项活度高达  $250\text{Bq/g}$ ，自 1992 年开始。

(4) 美国科学生态集团 (SEG) 在橡树岭的厂

20t 感应炉，熔炼组成物有高达  $20\text{kBq/g}$  重污染，有高达  $0.12\text{Sv/h}$  的剂量率，自 1992 年开始。

(5) 美国制造科学公司 (MSC) 在橡树岭的设施

自 1996 年开始。

(6) 日本的实验厂

(7) 斯洛伐克的实验厂

### 4.3 熔炼处理的工艺

(1) 常规的金属熔炼

多数采用感应炉，如德国 Kredfeld 的 Siempelkamp 铸造厂的专用炉；法国电力公司 1984 年决定用感应炉，1986 年法国 Saclay 熔炼炉容量每批  $700\text{kg}$ ，废料最大比活度  $10^4\text{Bq/kg}$  (Co、Sr、Cs)。

(2) 电渣熔炼

如日本东海的电渣重熔设施，包括进料器、炉体、渣破碎器、尾气处理机组，容量大约每批  $100\text{kg}$ ，两个  $50\text{mm}$  钨棒做为不可燃电极，尾气输送到常规焚烧工艺中。

(3) 等离子熔炼

用等离子枪加热。

## 5 结 论

熔炼处理有其明显的效果，采用时要注意下列问题：

(1) 放射性废金属熔炼的去污效果

如前所述熔炼去污对铜系、铟、银以及镉、锌的放射性同位素效果明显，对铈、锰、钨的放射性同位素也有一定的效果，但对铁、钴、镍、铋、铌的放射性同位素无明显效果。因此采用此工艺要预先用其它去污工艺，如高压水、超声、机械、化学去污工艺等进行去污，使其达到理想的效果。

## (2) 放射性废金属的再循环再利用

如前所述要预先对放射性废金属进行准确测量，测出其所包括的放射性核素和比活度，应进行去污和监测，最好达到清洁解控水平后再进行金属熔炼和回收利用<sup>[10]</sup>。要明确再循环再利用的专项活度准确限制的法规和监测方法。落实铸锭的用途和去向，避免积压。

## (3) 有效控制二次废物

二次废物包括尾气滤灰、炉渣、废工具和炉衬等。

## 参考文献

[1] IAEA, Methods for the Minimization of Radioactive Waste from Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities, Technical Reports Series No401, IAEA, Vienna,2001, 89-91.

[2] IAEA, State of Art Technology for Decontamination and Dismantling of Nuclear Facilities, Technical Repots Series No. 395, IAEA, Vienna, 1999,95-98.

[3] IAEA, Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes, Technical Reports Series No. 389, IAEA, Vienna, 1998,14-16.

[4] IAEA, Status of Technology for Volume Reduction and Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Waste, Technical Reports Series No.360, IAEA, Vienna, 1994,45-50,73-83.

[5] Manfred LASER, Melting makes the most of scrap metals, Nuclear Engineering International Vol.39 No.476, March 1994, 51-52.

[6] 张绮霞等，压水反应堆的化学化工问题，原子能出版社，北京，1984年3月，121-141。

[7] Siempelkamp Nukleartechnik, Melting of radioactively contaminated metallic residues in the C.A.R.L.A.-Plant.

[8] 中华人民共和国国家标准，GB13367-92 辐射源和实践的豁免管理原则，国家技术监督局。

[9] 中华人民共和国国家标准，GB17567-1998 核设施的钢锭和铝再循环再利

用和清洁解控水平，国家质量技术监督局。

[10] 国防科技名词大典总编委会，国防科技名词大典核能，航空工业出版社，兵器工业出版社，原子能出版社，北京，2002，260。

[11] K. Pelugrod et al, Decommissioning of Nuclear Installation, EUR12690, Elsevier applied science,1990,473-503.

[12] M.Sappok, Recycling of metallic materials from the dismantling of nuclear plants, Kerntechnik Vol. 56 No.6, 1991, 376-378.