

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОТХОДЫ РАДИОАКТИВНЫЕ

**Определение химической устойчивости
отвержденных высокоактивных отходов методом
длительного выщелачивания**

Издание официальное

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН ФГУП Всероссийским научно-исследовательским институтом неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 30 октября 2003 г. № 305-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Июль 2006 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2003

© Стандартиформ, 2006

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОТХОДЫ РАДИОАКТИВНЫЕ

Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов
методом длительного выщелачиванияRadioactive waste.
Long time leach testing of solidified radioactive waste forms

Дата введения 2004—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов и их имитаторов (далее — отвержденных отходов) посредством выщелачивания радионуклидов и макрокомпонентов при длительном контакте с водой и водными растворами.

Стандарт применяется для определения химической устойчивости отвержденных отходов и их имитаторов, разработки технологий отверждения, качественной оценки измерения их свойств в процессе хранения, для сравнения результатов, полученных при исследовании образцов в различных лабораториях и при различных технологических процессах отверждения.

Метод позволяет получать результаты изменения химической устойчивости в условиях, приближенных к реальным условиям захоронения, изменением некоторых параметров проведения экспериментов (давления, температуры, состава контактной воды).

Стандарт не распространяется на отвержденные отходы, находящиеся в условиях длительного хранения и захоронения в глубоких геологических формациях, так как метод, устанавливаемый данным стандартом, не учитывает геохимических и гидрологических условий геологических формаций (давление, скорость движения и состав грунтовой воды) и не пригоден для количественной оценки долговременной стабильности отходов, находящихся в реальных условиях захоронения.

В настоящем стандарте используют термины по ГОСТ Р 50996 и соответствующие им определения.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 2211—65 (ИСО 5018—83) Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности

ГОСТ 2409—95 (ИСО 5017—88) Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения

ГОСТ 2768—84 Ацетон технический. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 50926—96 Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования

ГОСТ Р 50996—96. Сбор, хранение, переработка и захоронение радиоактивных отходов. Термины и определения

3 Сущность метода

3.1 Перед проведением эксперимента необходимо измерить линейные размеры образца (для определения площади его открытой геометрической поверхности) и удельную активность (или массовую концентрацию) нуклидов в образце, определить плотность материала образцов.

3.2 Образцы отвержденных отходов (или их имитаторы) подвергают длительному контакту с определенным объемом дистиллированной воды или водного раствора с соевым составом, соответствующим составу воды в месте предполагаемого захоронения. В процессе эксперимента отбирают пробы контактного раствора, измеряют активность (массу) нуклида (или смеси нуклидов), перешедшего в контактный раствор за данный интервал времени (анализируют наиболее растворимые радионуклиды и компоненты матрицы).

Скорость выщелачивания отдельных радионуклидов (или их смеси) R_n^i , г/(см²сут), вычисляют по формуле

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A_0^i S t_n}, \quad (1)$$

где a_n^i — активность, Бк, или масса, г, отдельного нуклида (или их смеси), выщелоченного за данный интервал времени;

A_0^i — удельная активность, Бк/г, или массовая концентрация, г/г, нуклида (или их смеси) в исходном образце;

S — площадь открытой геометрической поверхности образца, см²;

t_n — продолжительность n -го периода выщелачивания, сут.

Значения a_n^i и A_0^i следует корректировать с учетом периода полураспада радионуклидов.

В случае определения выщелачиваемости радионуклидов, период полураспада которых соизмерим с продолжительностью опыта, значение A_0^i должно быть умножено на $e^{-\lambda \tau}$ (где $\lambda \tau$ — период полураспада i -го компонента).

Пробы отбирают до тех пор, пока скорость выщелачивания не будет оставаться постоянной. Значения скоростей выщелачивания для разных нуклидов приведены в ГОСТ Р 50926.

3.3 После проведения эксперимента измеряют линейные размеры образцов, их массу, плотность.

Суммарная погрешность любых измерений должна быть не более $\pm 10\%$ измеряемой величины.

3.4 Для обеспечения сравнимости результатов испытания должны быть проведены в стандартных условиях.

Стандартными условиями проведения испытаний по определению химической устойчивости отвержденных материалов для стеклоподобных, минералоподобных и керамических материалов с высоким уровнем удельной активности являются:

- температура проведения испытаний $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ и $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$;

- отбор проб воды через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут и далее (при необходимости) ежемесячно от начала опыта (допускается в отдельных случаях проведение испытаний высокоактивных образцов при температурах $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$, $(70 \pm 3)^\circ\text{C}$ и $(100 \pm 3)^\circ\text{C}$).

4 Средства измерений

Для проведения испытаний необходимо использовать методики, аттестованные в установленном порядке в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Атомно-абсорбционный спектрометр для анализа контактного раствора, диапазон измерений 0,1—1000 мг, предел допускаемой погрешности измерения не более 1 %.

Спектрометры для определения изотопного состава радионуклидов с пределом допускаемой погрешности не более 30 %.

Кондуктометр для измерения удельной электропроводимости дистиллированной воды, диапазон измерений 0,1—90 мксм/см, предел допускаемой погрешности не более 1 %.

pH-метр с диапазоном измерений 0—14 pH, погрешность измерения не более 0,01 pH.

Удельную поверхность дробленого образца определяют методом тепловой десорбции азота по изотермам сорбции-десорбции азота. Предельно допустимая погрешность измерения не должна превышать 5 %.

Для определения объема контактирующего раствора используют волюмометрический метод с погрешностью измерения 1 см^3 .

Термопара для определения температуры, работающая в интервале температур $20\text{—}900^\circ\text{C}$, погрешность измерения 3°C .

Термостатирующий шкаф с вмонтированным электронным регулятором температуры с дискретностью 1°C для поддержания необходимых значений температуры.

Самопишущий автоматический потенциометр и контрольная термопара для проведения контроля температуры и возможных отклонений от заданного режима.

Весы аналитические для измерения массы образца с диапазоном измерений $0,001\text{—}200 \text{ г}$, погрешность взвешивания $0,1 \text{ мг}$.

Штангенциркуль для измерения линейных размеров монолитного образца, диапазон измерений $0\text{—}150 \text{ мм}$, погрешность измерения не более 1 мкм .

5 Порядок подготовки к проведению испытаний

5.1 Подготовка образцов

5.1.1 Образцы готовят в лаборатории (лабораторные образцы) или отбирают из реальных отвержденных отходов.

Образцы должны быть монолитными или дроблеными.

Монолитные образцы должны быть цилиндрической или прямоугольной формы, с ровной, но неполированной поверхностью, объемом не менее 1 см^3 .

В зависимости от типа материала и его удельной активности нижний и верхний пределы площади открытой поверхности монолитного образца должны быть от 10 до 100 см^2 .

Образцы реальных отходов могут быть получены в промышленных условиях выпиливанием или высверливанием из большого объема отвержденного материала или заполнением форм при выгрузке расплава отверждаемого продукта из плавителя.

5.1.2 Дробленые образцы используют в следующих случаях:

- при невозможности отбора проб строго геометрической формы (что усложняет или делает невозможными расчеты площади открытой геометрической поверхности);

- при низкой скорости выщелачивания радионуклидов и компонентов матрицы из материала (что делает возможным достижение достаточных для измерения концентраций элементов в растворе за заданное время).

При наличии этих проблем следует применять искусственное разветвление открытой поверхности образца дроблением материала и отбором соответствующей фракции (приложение А) или изменением отношения площади поверхности образца к его объему.

5.2. Среда для выщелачивания

Средой выщелачивания является дистиллированная вода с удельной электрической проводимостью не ниже 5 мкСм/см , отвечающая по качеству ГОСТ 6709, водные растворы с химическим составом, аналогичным химическому составу подземных (грунтовых) вод в зоне расположения предполагаемого хранилища отвержденных радиоактивных отходов.

5.3 Контейнер для выщелачивания

Контейнер для выщелачивания должен быть изготовлен из материала, который не реагирует с контактным раствором, не сорбирует радионуклиды или стабильные нуклиды, для которых определяют скорость выщелачивания, и достаточно устойчив к дозе радиации, получаемой во время испытаний радиоактивных образцов. В качестве материалов для контейнеров применяют тефлон, полиэтилен, кварц. Для автоклавных контейнеров используют нержавеющую сталь с тефлоновыми вставками для определения выщелачивания при высоких температурах (свыше 100°C).

Габариты контейнера должны быть такими, чтобы отношение объема контактного раствора к площади открытой геометрической поверхности образца было от 3 до 10 см . Открытую геометрическую поверхность рассчитывают из измерения всех линейных размеров образца.

Контейнер во время испытаний должен быть закрыт крышкой. Потеря контактного раствора за счет испарения в каждом интервале между его сменами не должна превышать 3% .

5.4 Температура выщелачивания

Выщелачивание следует проводить при температурах $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ и $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$ для стеклоподобных, минералоподобных и керамических материалов высокого уровня активности (более $3,4 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$).

Температура выщелачивания может быть иной, если выщелачивание проводится для сравнения с данными других лабораторий, в которых проводят исследования при других температурах.

Выщелачивание стеклоподобных, минералоподобных и керамических материалов допускается проводить и при температуре выше 100 °С, при этом применяют автоклавные сосуды. Испытания при повышенных температурах проводят в термостатирующем шкафу с погрешностью не более ± 1 °С.

6 Порядок проведения испытаний

6.1 Для обеспечения сопоставимости результатов испытывают не менее трех образцов.

6.2 Измеряют линейные размеры образцов (площадь открытой геометрической поверхности) с помощью штангенциркуля, массу образцов с помощью аналитических весов и определяют плотность образцов по ГОСТ 2211 или ГОСТ 2409.

Для очистки образцов от механических загрязнений их погружают в промывочный раствор на 5—7 с. В качестве промывочного раствора используют ацетон по ГОСТ 2768, этиловый спирт по ГОСТ 18300 или любую неводную жидкость, химически не взаимодействующую с материалом образцов. Промытые образцы высушивают на воздухе не менее 30 мин или в сушильном шкафу при температуре (70 ± 3) °С не менее 10 мин.

6.3 Измеряют удельную активность нуклидов в образце с помощью специально подготовленных проб на α -, β -, γ -радиометрах и α -, β -, γ -спектрометрах в зависимости от контролируемых нуклидов и их активности. Для выполнения α -, β -, γ -радиометрических и α -, β -, γ -спектрометрических измерений должны быть использованы средства измерений, внесенные в Госреестр. Концентрации элементов в контактной воде определяют методом ионно-плазменной или плазменной спектроскопии. Чувствительность указанных методов для различных нуклидов может меняться от 0,001 до 1 мг/дм³.

6.4 Промытый образец помещают в контейнер для выщелачивания и заливают контактным раствором, имеющим заранее известный объем.

Контактную воду меняют через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут, далее (при необходимости) ежемесячно от начала опыта.

В установленное время образцы извлекают из емкости, промывают свежим контактным раствором, объемом, равным объему контактного раствора. Промывной раствор присоединяют к отработанному контактному раствору. Образец, не давая ему высохнуть, необходимо поместить в тот же контейнер и залить новой порцией контактного раствора. В случае образования осадка в процессе выщелачивания необходимо следить за его переносом вместе с контактной водой.

Измеряют удельную активность растворов после выщелачивания методами, применяемыми для измерения удельной активности нуклидов в образце.

При изменении порядка смены контактного раствора, установленного в 3.4, фиксируют время смены воды.

Испытания по выщелачиванию прекращают, когда скорость выщелачивания станет постоянной (значения скоростей выщелачивания могут отличаться друг от друга на значение, не превышающее 10 %).

После проведения испытаний измеряют линейные размеры образцов, массу образцов с помощью аналитических весов, определяют плотность материала образцов.

Суммарная погрешность любых измерений не должна превышать ± 10 %.

7 Правила оформления испытаний

7.1 Результаты проведения испытаний должны быть оформлены в виде таблицы, содержащей:

- характеристику материала, подвергающегося испытаниям (тип матричного материала, состав и активность отвержденных радиоактивных отходов, массовую долю отходов в конечном продукте);
- описание способа отбора пробы из промышленного отвержденного продукта или метода приготовления образца в лабораторных условиях с указанием специальной предварительной подготовки (термическая обработка, условия охлаждения, облучение);
- плотность, массу, площадь открытой геометрической поверхности и объема образцов до и после испытаний;
- характеристику контактного раствора — химический состав (количество растворенных солей в миллиграммах и водородный показатель), pH;
- температуру проведения испытаний, °С;

- отношение объема контактного раствора V к площади открытой поверхности образца S . Если отношение V/S выходит за интервал, установленный в 5.3, то должны быть указаны причины отклонения;

- детальное описание используемых методов определения активности и радионуклидного состава с указанием погрешности.

7.2 Результаты испытаний должны быть представлены в виде таблиц и графиков зависимости скорости выщелачивания стабильных элементов и радионуклидов из образцов от времени их контакта с раствором. Скорость выщелачивания отдельных радионуклидов (или их смеси) вычисляют по формуле (1).

8 Требования безопасности

Все работы с радиоактивными образцами должны быть проведены в соответствии с требованиями защиты населения и охраны окружающей среды от вредного радиационного воздействия [1]—[7].

ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое)

Увеличение открытой поверхности образцов дроблением матричного материала

А.1 Разработка матричных материалов «второго поколения» (минералоподобных, керамических), химически более устойчивых по сравнению с применяемыми в настоящее время стеклоподобными, может привести к тому, что концентрации нуклидов, перешедших в контактную воду, окажутся недостаточными для возможности их определения или для достижения достаточной степени точности анализа. В этом случае искусственно увеличивают открытую поверхность путем дробления материала и проведения ситового анализа. Для исследования отбирают необходимое количество определенной фракции, полученной от ситового анализа. Поверхность выбранной фракции предварительно измеряют известными методами (например, метод определения величины поверхности по сорбции-десорбции гелия из его смеси с азотом). Дальнейшую процедуру проводят в соответствии с требованиями, указанными в разделе 6 настоящего стандарта.

А.2 Если при использовании дробленого материала в процессе испытаний невозможно соблюдать заданное настоящим стандартом соотношение объема контактного раствора и площади открытой поверхности образца, то для определения его химической устойчивости ($R_{\text{дробл}}$) используют метод сравнения. Параллельно проводят контрольное определение скорости выщелачивания нуклидов для дробленого образца материала с известной химической устойчивостью $R_{\text{изв}}$. Это позволяет рассчитать отношение $R_{\text{дробл}}/R_{\text{изв}}$, произвести относительное сравнение химической устойчивости вновь разработанного материала с материалом, для которого заранее известна скорость выщелачивания нуклидов.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)

Библиография

- | | |
|---------------------|--|
| [1] ОСПОРБ—99 | Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (утверждены Министерством здравоохранения Российской Федерации 27 декабря 1999 г.) |
| [2] НРБ—99 | Нормы радиационной безопасности (утверждены Министерством здравоохранения Российской Федерации 2 июля 1999 г.) |
| [3] СПОРБ—85 | Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (утверждены Министерством здравоохранения СССР 1 октября 1985 г.) |
| [4] СП АС—99 | Санитарные правила проектирования и эксплуатации атомных станций (утверждены Министерством здравоохранения Российской Федерации) |
| [5] ПНАЭ Г-1-011—97 | Общие положения обеспечения безопасности атомных станций (утверждены Госатомнадзором России) |
| [6] НП-002—97 | Правила безопасности при обращении с радиоактивными отходами атомных станций (утверждены Госатомнадзором России) |
| [7] НП-020—2000 | Сбор, переработка, хранение и кондиционирование твердых радиоактивных отходов. Требования безопасности (утверждены Госатомнадзором России) |

Ключевые слова: радиоактивные отходы, выщелачивание, химическая устойчивость, образец, контактный раствор

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Подписано в печать 24.07.2006. Формат 60 × 84¹/₈. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,65. Тираж 21 экз. Зак. 204. С. 3100.

ФГУП «Стандартинформ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано и отпечатано во ФГУП «Стандартинформ»