ГОСТ Р 52126—2003

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОТХОДЫ РАДИОАКТИВНЫЕ

Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

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
© Стандартинформ, 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 выщелачивания

Radioactive 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

Издание официальное

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 солевым 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^i_n, г/(см^{2}сут), вычисляют по формуле

$$R^i_n = \frac{a^i_n}{A^i_0 S t_n}, \qquad (1)$$

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

A^i_0 — удельная активность, Бк/г, или массовая концентрация, г/г, нуклида (или их смеси) в исходном образце;

S — площадь открытой геометрической поверхности образца, см^2;

t_n — продолжительность n-го периода выщелачивания, сут.

Значения a^i_n и A^i_0 следует корректировать с учетом периода полураспада радионуклидов.

В случае определения выщелачиваемости радионуклидов, период полураспада которых соизмерим с продолжительностью опыта, значение A^i_0 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 ± 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±3)°С и (90±3)°С;
- 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 ± 3)°С, (70 ± 3)°С и (100 ± 3)°С.

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—900 °С, погрешность измерения 3 °С.

Термостатирующий шкаф с вмонтированным электронным регулятором температуры с дискретностью 1 °С 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—200 г, погрешность взвешивания 0,1 мг.

Штангенциркуль для измерения линейных размеров монолитного образца, диапазон измерений 0—150 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 дробленными.

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 развертывание 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 °С).

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 ± 3) °С и (90 ± 3) °С для стеклоподобных, минералоподобных и керамических материалов высокого уровня активности (более $3,4 \cdot 10^{10}$ 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 свыше 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/дм^3.

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 ($R_{дробл}$) используют метод сравнения. Параллельно проводят контрольное определение скорости выщелачивания нуклидов для дробленого образца материала с известной химической устойчивостью $R_{изв}$. Это позволяет рассчитать отношение $R_{дробл.}/R_{изв}$, 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]	СПОРО—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)

УДК 621.039.7 : 006.354 ОКС 13.280 Ф59 ОКСТУ 0017

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 × 84$^1/_8$. 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.
gost.e-ecolog.ru
Набрано и отпечатано во ФГУП «Стандартинформ»

gost.e-ecolog.ru