

放射性废物固化体抗浸出性快速测定方法探讨

范智文¹, 郭喜良², 冯声涛²

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006)

摘要: 固化体的抗浸出性是放射性废物安全管理的一重要参数。目前, 国内采用国标 GB 7023—86 中的标准浸出试验方法测试固化体的抗浸出性, 试验周期长。并且, 国标 GB 14569.1—93 仅对核素第 42 d 的浸出率作了规定。这一规定不能很好反映不同固化基材、不同配方固化体间抗浸出性的差异。美国国家标准 ANSI/ANS-16.1—2003 采用快速浸出试验方法, 并用浸出因子来表征核素的抗浸出性。本工作参照美国标准对试验结果的处理方法, 对以往获得的真实或模拟放射性废物水泥固化体的浸出试验数据进行重新计算。计算结果表明, 当核素累积浸出百分数小于 20% 时, 核素的浸出率与浸出因子间存在一定的换算关系。据此, 可考虑建立快速浸出试验方法和新的试验结果表述式, 以较全面地判定放射性废物固化体的抗浸出性能。

关键词: 放射性废物; 水泥固化体; 浸出试验; 浸出率; 浸出因子

中图分类号: TL941.113

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)05-0540-06

Discussion on Method for Accelerated Leach Test of Radioactive Waste Form

FAN Zhi-wen¹, GUO Xi-liang², FENG Sheng-tao²

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. China Institute for Radiation Protection, P. O. Box 120, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The measurement of the leach resistance of waste forms is important in waste management. The used method for leach test is the published national standard method (GB 7023—86) in China. However, some lack in the standard method need to be modified. The period of test is too long, and only the leaching rate on the 42nd day of cemented waste is required in GB 14569.1—93. And the leaching rate of nuclides on the 42nd day is used to evaluate the leach resistance of waste form, which cannot roundly reflect the difference of waste form. The accelerated leach method was adopted and the leachability index of nuclides was used to evaluate the leach resistance of waste form in American standard ANSI/ANS-16.1. The data from the leach test during the several past years were calculated newly referring to ANSI/ANS-16.1. It is found that the leachability index of nuclides can be educed from the leaching rate when the cumulative fraction leached is less than 0.20, and it is possible to establish a test method with a

short-term test procedure and use the leachability index to evaluate the leach resistance of waste form.

Key words: radioactive waste; cemented waste; leach test; leaching rate; leachability index

用水泥、沥青或其它固化基质对放射性废物实施固化后,为防止废物处置后对环境的污染,必须对废物固化体进行评价。放射性从废物固化体中转入环境的主要途径是通过溶解、扩散机制进入地下水。通常,测定废物固化体中放射性核素的浸出率,以确定废物固化体的抗浸出性。

浸出率是低、中水平放射性废物固化体重要的性能之一,对其有一严格的限值要求。以水泥固化体为例,国标 GB 14569.1—93《低、中水平放射性废物固化体性能要求》^[1]中明确规定:水泥固化体试样在 25 °C 的去离子水中浸出,第 42 d 核素的浸出率应分别低于下列限值:⁶⁰Co, $\leq 2 \times 10^{-3}$ cm/d; ¹³⁷Cs, $\leq 4 \times 10^{-3}$ cm/d; ⁹⁰Sr, $\leq 1 \times 10^{-3}$ cm/d; ²³⁹Pu, $\leq 1 \times 10^{-5}$ cm/d。水泥固化体中其它 β 、 γ 放射性核素(不包括 ³H)的浸出率应低于 4×10^{-3} cm/d,其它超铀核素的浸出率应低于 1×10^{-5} cm/d。

上述规定存在着两个问题:一是至少需在 42 d 后才能报告浸出率数据,浸出试验周期长;二是只规定了第 42 d 的浸出率限值,而未对浸出试验期间的累积浸出分数做出限定。实践表明,对配方或固化材料不同的水泥固化体,第 42 d 的浸出率虽均满足标准规定的限值要求,但累积浸出分数却可能存在较大差异。显然,仅靠 42 d 的浸出率不能很好反映固化体间抗浸出性能的差异。因此,有必要寻找 1 种快速浸出试验方法,并给出 1 个能较全面反映固化体抗浸出性能的结果表达方式。

1 国内外浸出试验方法比较

对于浸出率的测定,所采用的测定方法应能用于对同一实验室或不同实验室所采用的 1 种或多种固化方法进行相互比较;测定方法给出的测定结果能估计废物固化体在环境中的行为。为此,需建立一标准浸出试验方法。

1.1 IAEA 推荐方法

IAEA 在 1969 年 8 月,召集了这一领域有经验的研究人员会议,讨论推荐浸出试验的标

准方法,1971 年发表了这次会议的结论^[2]。IAEA 建议的方法称为相互比较法。该法要求详细记录样品和浸出容器的结构材料、容器的尺寸和形状;要求记录浸出剂体积与样品的暴露表面积之比;要求说明制备样品方法。此外,指定了取样和更换浸出液的次数及分析方法。

在相互比较法中,浸出试验的结果用样品中放射性核素的累积浸出分数对应于总浸出时

间的函数关系曲线来表示,即 $\frac{\sum a_n}{A_0} / \frac{F}{V} \sim$

$\sum t_n$ 或 $\frac{\sum a_n}{A_0} \sim \sum t_n$,也可用浸出率 R_n 对浸

出时间 t (d) 的函数曲线 $R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V)t_n}$ 表示。式

中: R_n 为浸出率,cm/d; a_n 为第 n 浸出周期中浸出的放射性核素的活度(Bq)或质量(g); A_0 为样品中放射性核素的初始活度(Bq)或质量(g); F 为样品的暴露表面积,cm²; V 为样品的体积,cm³; t_n 为第 n 浸出周期的持续天数,d; t 为累积的浸出天数,d, $t = \sum t_n$ 。

1.2 国际标准化组织发布的国际标准 ISO 6961—1982(E)^[3]

国际标准化组织在 1982 年发布了国际标准 ISO 6961—1982(E)《放射性固化体长期浸出试验》。该标准对试验样品、材料、设备、浸出试验程序、样品测定以及试验报告均作出了详细规定。

该标准规定,浸出试验结果仅以浸出率 R_n

与浸出时间 t 的关系^[3] $R_n = \frac{a_n}{A_0 F t_n}$ 表示。式中

的 a_n 为第 n 次浸出周期中某核素浸出的放射性(Bq)或质量(kg); A_0 为样品中某核素原有的放射性比活度(Bq/kg),或质量分数;当以质量表示时,浸出率 R_n 的单位为 kg/(m²·s)。

1.3 国标 GB 7023—186^[4]

中国在 1986 年发布了国家标准 GB 7023—86《放射性废物固化体长期浸出试验》。国标的编制参照了 ISO 6961—1982(E)。但在浸出率 R_n 的表示方法上又不同于国际标准 ISO

6961—1982(E),而与 IAEA 建议的表示方法相同。国标规定,浸出试验结果以浸出率 R_n 及累积浸出分数 P_t 与浸出时间 t 的关系表示,有:

$$R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V)t_n}, P_t = \frac{\sum a_n/A_0}{F/V}.$$

1.4 美国国家标准 ANSI/ANS-16.1—2003^[5]

1986年,美国就低水平放射性废物固化体编制了国家标准(新版本为 ANSI/ANS-16.1—2003)《低水平放射性废物固化体抗浸出性能测定的短期浸出试验程序》。

现将以上4个标准列于表1。从表1可看出,4个标准在取样时间、取样次数和结果表示方面显著相同,而在样品制备、浸出剂用量、浸出试验条件以及浸泡方法上则大同小异。美国标准规定,浸出试验时间为5d,取样7次,浸出试验周期短,并采用浸出因子表示废物固化体的抗浸出性能。

2 ANSI/ANS-16.1—2003 简介

美国国家标准 ANSI/ANS-16.1—2003《低水平放射性废物固化体抗浸出性能测定的短期浸出试验程序》对样品制备、样品和浸出容器的结构材料、容器的尺寸和形状、浸出剂体积与样品的暴露表面积之比、取样和更换浸出液的次数和分析方法以及记录要求均有详细规定(表1)。另外,该标准对浸出试验数据的计算处理作了明确规定。该标准规定,在核素累积浸出百分数小于20%时,均匀、形状规则的固化体的浸出行为接近于一半无限介质的浸出行为,标准中指出20%是一足够精确的近似值。此时,可通过质量迁移方程计算有效扩散系数 D 和浸出因子 L ,有:

$$D = \pi \left[\frac{a_n/A_0}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T \quad (1)$$

$$L = \frac{1}{7} \sum_1^7 \left(\lg \frac{\beta}{D} \right)_n \quad (2)$$

式中: $(\Delta t)_n = t_n$ 为第 n 次浸出周期的持续时间, s; β 为常数, 取为 $1, \text{cm}^2/\text{s}$; T 为平均浸出时间, $T = \left[\frac{1}{2} \left(\left(\sum (\Delta t)_n \right)^{1/2} + \left(\sum (\Delta t)_{n-1} \right)^{1/2} \right) \right]^2$ 。

当核素累积浸出百分数 F ($F = \frac{\sum a_n}{A_0}$) 大于20%时,根据 F 值,查表^[5]获得相应的 G 值,

进而再由下式计算扩散系数:

$$D = Gd^2/t \quad (3)$$

式中: G 是与累积浸出分数和圆柱体长径比相关的一时间因子(无量纲); t 为累积的浸出时间, s; d 为圆柱形固化体样品直径, cm。

3 浸出因子 L 与浸出率 R_n 间的关系

在 GB 7023—86 中, R_n 计算公式为:

$$R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V)t_n} \quad (4)$$

式中: $t_n = (\Delta t)_n$ 。

由式(1)、(4)可得:

$$D = \pi R_n^2 T \quad (5)$$

当 $F < 20\%$ 时, L 与 R_n 有如下关系:

$$L = \frac{1}{7} \sum_1^7 \left[\lg \left(\beta / (\pi R_n^2 T) \right) \right]_n \quad (6)$$

图1所示为核素累积浸出百分数小于20%时, L 与 R_n 间的关系曲线。

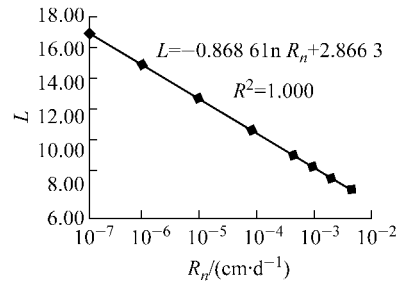


图1 R_n 与 L 间的关系曲线

Fig. 1 Leaching rate vs. leachability index

图1显示,当核素累积浸出百分数小于20%时, L 与 R_n 成反比关系, R_n 愈低, L 愈大,固化体的抗浸出性能愈好。

按式(6)将核素累积浸出百分数小于20%的情况下国标 GB 14569.1—93 中规定的重要核素的 R_n 限值所对应的 L 值列于表2。

4 浸出因子试算实例

按美国 ANSI/ANS-16.1—2003 计算浸出因子 L 的方法,将中国辐射防护研究院曾对4个单位的真实或模拟放射性废物水泥固化体样品按 GB 7023—86 测定的浸出率试验数据进行重新计算。当核素的累积浸出百分数小于20%时,用式(1)和(2)计算 L ; 累积浸出百分数

表 1 4 种浸出试验标准方法
Table 1 List of four kinds of standard methods for leach test

项目	ANSI/ANS-16.1—2003	IAEA 相互比较法	ISO 6961—1982(E)	GB 7023—86
使用范围	低放废物固化体	低中放和高放废物固化体	低中放和高放废物固化体	低中放和高放废物固化体
取样时间	2 h, 7 h, 24 h, 2 d, 3 d, 4 d, 5 d	一周内每天 1 次, 半年内每月 1 次, 随后每年 2 次	1, 3, 7, 10, 14, 21 和 28 d	1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35 和 42 d, 随后每月 1 次
试验样品	圆柱形固化体, 推荐的最小直径为 1 cm; 固化体长径比为 0.2~5.0	圆柱形固化体, 尺寸严格规定 (高放固化体至少 2.5 cm 高, 直径 2.5 cm), 除某个端面外, 其它表面均用密封材料使其与浸出剂隔离	圆柱形固化体, 样品几何表面积为 10~5 000 cm ² , 长径比约为 1	圆柱形固化体, 样品几何表面积为 10~5 000 cm ² , 长径比约为 1
浸出剂	去离子水, 25 °C 下的电导率小于 500 μS/m, 总有机碳(TOC)小于 3×10 ⁻⁶	去离子水	去离子水, 25 °C 下的电导率小于 150 μS/m; 合成海水; 典型的处置场水	去离子水, 25 °C 下的电导率小于 150 μS/m; 合成海水; 典型的处置场水
浸出剂用量	浸出剂体积/样品几何面积为 (10.0±0.2) cm	浸出剂体积/样品几何面积 ≤ 10 cm	浸出剂体积/样品几何面积为 10~20 cm	浸出剂体积/样品几何面积为 10~15 cm
浸出容器	满足干扰性、密封性和尺寸要求。密封性要求: 24 h 内浸出剂因蒸发而损失的量不超过初始体积的 2%	惰性材料	无反应, 耐辐照, 器壁吸附少; 浸出剂因蒸发而损失的量不超过初始体积的 10%	无反应, 耐辐照, 器壁吸附少
浸出温度	17.5~27.5 °C	25 °C	40, 70, 90 °C	中低放, 25 °C (42 d) 和 40 °C (28 d); 高放, 40 °C 和 70 °C (28 d)
结果表示	扩散系数与浸出因子 $D = \pi \left(\frac{a_n/A_0}{(\Delta t)_n} \right)^2 \left(\frac{V}{S} \right)^2 T$ $L = \frac{1}{7} \sum_1^7 \left(\lg \frac{\beta}{D} \right)_n$ 样品表面积 $T = \left[\frac{1}{2} \left(\left(\sum (\Delta t)_n \right)^{1/2} + \left(\sum (\Delta t)_{n-1} \right)^{1/2} \right) \right]^2$ β=1, 浸出因子无量纲	1) 累积浸出分数 $\frac{\sum a_n/A_0}{F/V} \text{ 对 } \sum t_n \text{ 或}$ $\frac{\sum a_n}{A_0} \text{ 对 } \sum t_n^{1/2} \text{ 作图}$ 2) 浸出率 R _n 与 t 的关系 $R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V)t_n}$ F/V = 样品表面积/体积 浸出率, 单位为 cm/d	浸出率 R _n 与浸出时间 t 的关系 $R_n = \frac{a_n}{A_0 F t_n}$ 浸出率单位为 kg/(m ² ·s)	浸出率 R _n 及累积浸出分数 P _t 与浸出时间 t 的关系 $R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V)t_n}$ $P_t = \frac{\sum a_n/A_0}{F/V}$ 浸出率单位为 cm/d, 累积浸出分数单位为 cm

大于 20% 时, 用式(2)和(3)计算 L。以 ¹³⁷Cs 的浸出因子 L 计算为例, 图 2 示出了计算出的 ¹³⁷Cs 的浸出因子随浸出时间的变化。

图 2 中的 A~G 表示来自甲、乙、丙、丁 4 个单位不同固化配方的水泥固化体样品代号。水泥固化体的尺寸为 φ5 cm×5 cm。

从图 2 可以看出:

1) 随浸出时间 t 的增长, 浸出因子 L 变化不大。当用 L 表征固化体抗浸出性能的特定参数时, 浸出试验的终止时间可提前。美国标准 ANSI/ANS-16.1—2003 规定的浸出试验周期为 5 d, 与国标 GB 7023—86 相比, 浸出试验

表2 与 R_n 限值相对应的 L 值
Table 2 Leachability index and leaching rate of some important nuclides

核素	$R_n / (\text{cm} \cdot \text{d}^{-1})$	L
^{60}Co	$\leq 2 \times 10^{-3}$	≥ 8.3
^{137}Cs	$\leq 4 \times 10^{-3}$	≥ 7.7
^{90}Sr	$\leq 1 \times 10^{-3}$	≥ 8.9
^{239}Pu	$\leq 1 \times 10^{-5}$	≥ 12.9
其它 β, γ 放射性核素 (不包括 ^3H)	$\leq 4 \times 10^{-3}$	≥ 7.7
其它超铀核素	$\leq 1 \times 10^{-5}$	≥ 12.9

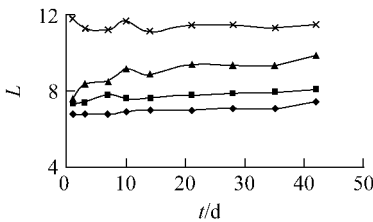


图2 浸出因子与浸出时间的关系

Fig. 2 Leachability index vs. leaching time

◆——甲 B; ■——丁 G;
▲——乙 C; ×——丙 D

周期大大缩短。

2) 水泥固化体样品的配方或固化材料不同,浸出因子显示出明显差异。丙单位 D 样品使用了特种水泥,在 4 种固化体中,D 样品的 ^{137}Cs 浸出因子最大;甲单位 B 样品、乙单位 C 样品和丁单位 G 样品虽均用普通水泥,但它们之间固化配方各不相同, ^{137}Cs 浸出因子 L 也显示出差异。

以上结果表明,应用 L 评定固化体抗浸出性能的特定参数不仅可大幅缩短浸出试验周期,而且能够对不同固化材料和固化配方的固化体的抗浸出性能差异作出评定。

现将 4 个单位不同固化材料和配方的水泥固化体的第 42 d 浸出率 R_n 和累积浸出分数 P_t (按 GB 7023—86 计算)以及浸出因子 L (按 ANSI/ANS-16.1—2003 计算)列于表 3。

从表 3 可以看出:

1) 4 个单位不同固化配方的 10 个水泥固化体样品,各核素第 42 d 的浸出率均低于国标 GB 14569.1—93 中规定的限值;

2) 10 个样品中 ^{137}Cs 的 42 d 累积浸出分数 P_t 值差异显著,两个单位的样品小于 0.17 (国标定义,累积浸出分数 $P_t = \frac{\sum a_n / A_0}{F/V}$ 。其

中, $\sum \frac{a_n}{A_0}$ 一般也称为累积浸出份额,美国国标用百分数表示,故称之为累积浸出百分数。对尺寸大小为 $\phi 5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的水泥固化体而言, $F/V = 1.2$, 因此,累积浸出百分数为 20% 时, P_t 为 0.17 cm), 1 个单位的样品小于 0.05, 其他 2 个单位的样品大于 0.17, 最高超过 0.50; 其它核素的 42 d 累积浸出分数 P_t 值均小于 0.17。这一结果表明,核素第 42 d 浸出率均低于 GB 14569.1—93 规定限值,但固化材料和配方不同,42 d 累积浸出分数则差异明显。

3) 用 L 来表达水泥固化体抗浸出性能时,在核素累积浸出百分数小于 20% (累积浸出分数值小于 0.17) 条件下,第 42 d 浸出率能满足国标 GB 14569.1—93 中规定的浸出率限值,则按浸出因子与浸出率间的关系式(式(6))计算出的浸出因子值同时满足;核素累积浸出百分数在 20%~31% (累积浸出分数值为 0.17~0.26) 之间时,则对应关系不都能满足;当核素累积浸出百分数大于 31% (累积浸出分数值大于 0.26) 时,均不能满足。由此可见,对任一核素均需确定一浸出因子限值,以使在较大累积浸出分数范围内,计算得到的浸出因子不小于设定的浸出因子限值。

5 结论

放射性废物固化体浸出试验方法若参照美国标准 ANSI/ANS-16.1—2003 进行修改,可大幅缩短浸出试验周期。

浸出试验的结果若采用浸出因子表示,可较全面判定放射性废物固化体抗浸出性能,判定结果直观、明了。

对各核素的浸出因子限值,尚待深入研究予以确定。

表3 浸出率与浸出因子计算结果
Table 3 Calculated leachability index and leaching rate

样品 编号	$R_n / (\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}), P_t / \text{cm}, L$				总 γ	总 β
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{239}Pu		
A1	2.17×10^{-3}	2.77×10^{-4}	1.09×10^{-5}			
	0.256	1.31×10^{-2}	1.27×10^{-3}			
	7.7 ¹⁾	10.6	12.6			
A2	1.53×10^{-3}	8.01×10^{-4}	1.46×10^{-5}			
	0.23	2.02×10^{-2}	1.56×10^{-3}			
	7.8 ¹⁾	10.3	12.6			
B1	2.10×10^{-3}	3.08×10^{-4}	2.26×10^{-5}			
	0.438	1.14×10^{-2}	3.28×10^{-3}			
	7.0 ¹⁾	10.7	11.8			
B2	1.31×10^{-3}	5.81×10^{-4}	1.17×10^{-5}			
	0.507	1.29×10^{-2}	3.81×10^{-3}			
	6.7 ¹⁾	10.8	11.9			
C1	3.21×10^{-4}		2.54×10^{-4}		3.08×10^{-4}	
	0.11		2.40×10^{-2}		0.105	
	8.9		10.0		9.0	
C2	6.99×10^{-4}		3.44×10^{-4}		6.91×10^{-4}	
	9.72×10^{-2}		2.18×10^{-2}		9.36×10^{-2}	
	9.0		10.0		9.0	
D	5.67×10^{-5}	1.80×10^{-4}	2.58×10^{-7}			
	4.29×10^{-3}	8.55×10^{-3}	1.94×10^{-5}			
	11.4	10.9	16.1			
E	5.90×10^{-4}	1.34×10^{-4}		1.13×10^{-6}		7.44×10^{-4}
	0.23	1.21×10^{-2}		2.32×10^{-4}		0.253
	7.4 ¹⁾	10.6		13.8		7.4 ¹⁾
F	5.07×10^{-4}	1.84×10^{-5}		2.62×10^{-6}		4.77×10^{-4}
	0.214	3.64×10^{-3}		5.29×10^{-4}		0.201
	7.6 ¹⁾	11.7		13.4		7.6 ¹⁾
G	4.68×10^{-4}	1.45×10^{-5}		2.23×10^{-6}		4.42×10^{-4}
	0.201	3.58×10^{-3}		5.57×10^{-4}		0.187
	7.7 ¹⁾	11.9		13.3		7.9 ¹⁾

注:1) $P_t > 0.17 \text{ cm}$ (累积浸出百分数 $>20\%$);L由式(2)、(3)计算

参考文献:

[1] 核工业标准化研究所. GB 14569.1—1993 低、中水平放射性废物固化体性能要求:水泥固化体[S]. 北京:中国标准出版社,1994.

[2] HESPE E D. Leach testing of immobilized radioactive waste solids[J]. Atomic Energy Review, 1971, 9(1):195.

[3] International Organization for Standardization. ISO 6961 Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms[S]. Switzerland: ISO, 1982.

[4] 核工业标准化研究所. GB 7203—1986 放射性废物固化体长期浸出试验[S]. 北京:中国标准出版社,1987.

[5] American Nuclear Society. ANSI/ANS-16.1—2003 Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure [S]. USA: ANSI/ANS, 2003.