

HODNOTENIE HMOTNOSTNÝCH ÚBYTKOV V RÁMCI KORÓZNEHO PROGRAMU MONITOROVANIA NÁDRŽÍ PRE SKLADOVANIE KVAPALNÝCH RÁDIOAKTÍVNYCH ODPADOV

EVALUATION OF MASS LOSSES COUPONS IN A CORROSION MONITORING PROGRAM FOR LIQUID RADIOACTIVE WASTE STORAGE TANKS

Michal Hajas^{a)} a Dávid Slnek^{a, b)}

^{a)} VUJE a.s., Okružná 5, 918 64, Trnava, Slovenská republika

^{b)} Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Jána Bottu č. 2781/25, 917 24, Trnava, Slovenská republika

Abstrakt

Odolnosť proti korózii prevádzkovaných komponentov je jednou z najdôležitejších podmienok dlhodobého, ale hlavne bezpečného prevádzkovania všetkých jadrových zariadení, zariadenia určené pre skladovanie rádioaktívnych odpadov nevynímajúc. Je to jedným z dôvodov pre zavádzanie rôznych korózných monitorovacích programov. Jedným z takých programov je aj program overovacích vzoriek, ktorý má pomôcť monitorovať jednotlivé časti prevádzkovaných zariadení priamo v reálnom prostredí, v ktorom sa zariadenie používa.

V príspevku sú uvedené zaznamenané zmeny vlastností a parametrov overovacích vzoriek z korózneho programu, ktorý bol navrhnutý a realizovaný spoločnosťou VUJE, a.s. Príspevok popisuje zmeny v parametroch vzoriek pre sledovanie hmotnostných úbytkov v celom období realizácie tohto projektu. Vzorky pre sledovanie hmotnostných úbytkov boli umiestnené priamo vo vnútri nádrží, ktoré sa používali pre skladovanie kvapalných rádioaktívnych odpadov (KRAO) a boli tak priamo vystavené pôsobeniu tohoto druhu média. Primárne bola sledovaná rýchlosť korózie na vnútornej výstelke skladovacej nádrže. V príspevku sú zhrnuté všetky výsledky získané v priebehu projektu, teda za obdobie od roku 2013 do roku 2021.

Abstract

The corrosion resistance of the operating components of all nuclear facilities and facilities intended for the storage of radioactive waste including is one of the essential requirements for long-term and safe operation. It is also the reason for the implementation of various corrosion programs. One such program is the surveillance specimen program, which is intended to monitor the individual parts of the equipment being operated in the given environment directly in which the equipment is used.

The paper presents the detected changes in the properties and parameters of the surveillance samples from the corrosion program that was designed and implemented by VUJE, a.s. The paper describes the changes in the parameters of the corrosion coupon samples for weight loss monitoring throughout the entire period of project implementation. The corrosion coupon samples for the mass loss monitoring were placed directly inside the tanks that were used for the storage of liquid radioactive wastes (LRAW) and were thus directly exposed to this type of medium. The corrosion rate on the inner lining of the storage tanks was primarily monitored. The paper summarizes all results obtained during the project, i.e., for the period from 2013 to 2021.

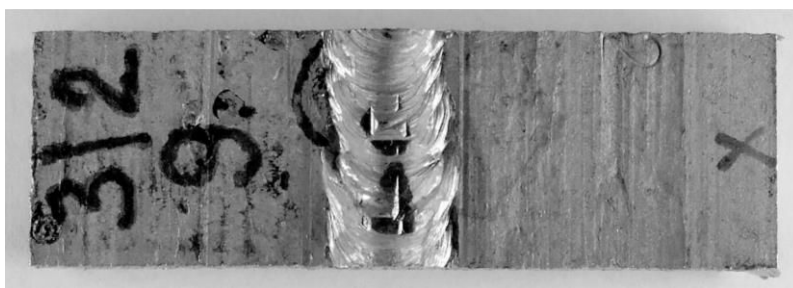
Úvod

Odolnosť prevádzkovaných komponentov proti korózii je dôležitou podmienkou pre dlhodobú a bezpečnú prevádzku všetkých jadrových zariadení. Rovnakú podmienku musia spĺňať aj zariadenia určené pre skladovanie rádioaktívnych odpadov. K týmto zariadeniam patrili aj podzemné nádrže pre skladovanie KRAO. Nachádzali sa v areáli jadrovej elektrárne (JE) A1 v Jaslovských Bohuniciach. Tieto skladovacie nádrže boli vyrobené z betónu ešte v roku 1967. Boli valcového tvaru a vnútro mali obložené výstelkou, ktorá bola vyrobená z austenitickej chróm-niklovej nehrdzavejúcej ocele stabilizovanej titánom (STN 417246). V čase ich výroby neboli vôbec špecifikované požiadavky na kvalitu a bezpečnosť. Z tohto dôvodu boli nádrže v roku 1994, v súlade s vyhláškou ČSKAE č. 436/90, zaradené do bezpečnostnej triedy 3 vybraných jadrovo-energetických zariadení. Potom nasledovalo vypracovanie plánov kvality, ktoré zahŕňali aj rozsah defektoskopických kontrol vnútornej výstelky a ich periodicitu. Tá bola určená na 4 roky [1].

Počas nedeštruktívnych kontrol (NDT) výsteliiek nádrží sa preukázala ich vysoká úroveň kvality a odolnosti. Tieto výsledky prispeli k úvahám o predĺžení času medzi intervalmi NDT kontrol, no zároveň bolo potrebné zachovať všetky bezpečnostné aspekty. Snahou bolo najmä predchádzať vzniku nových KRAO a zabrániť zbytočnému manipulovaniu s už jestvujúcim KRAO, ktoré sa už v nádržiach nachádzalo. Všetky tieto podmienky pomohol naplniť korózný program, ktorý bol založený na monitorovaní stavu výstelky nádrží pomocou kompaktných overovacích vzoriek [2].

V roku 2013 bol do skladovacej nádrže s označením N1/3 vložený monitorovací systém s prvou kompletnou náplňou porovnávacích vzoriek. V tejto nádrži bol monitorovací systém uložený do leta roku 2015. V tomto roku bol monitorovací systém presunutý do nádrže N1/2, kde zostal až do augusta 2021. Dôvodom presunutia monitorovacieho systému bola príprava na pravidelnú NDT kontrolu nádrže N1/3. V roku 2022 bola plánovaná likvidácia týchto skladovacích nádrží.

V príspevku je uvedený stručný popis korózneho programu, ako aj výsledky z vyhodnocovania vzoriek určených pre sledovanie hmotnostných úbytkov. Hlavným cieľom vyhodnocovania tohto typu vzoriek bolo zistiť úbytok hmotnosti a objemu materiálu z výstelky, za obdobie ôsmich rokov expozície v prostredí KRAO, a vyhodnotiť tak odolnosť použitého materiálu STN 417246 voči tomuto prostrediu.



Obr. 1: Jeden z použitých segmentov monžíka, použitého na výrobu vzoriek

Podmienky experimentu

V podzemných skladovacích nádržiach KRAO sa od ich uvedenia do prevádzky zachytávali rôzne druhy kalov a kvapalných odpadov, ktoré pochádzali prevažne z prevádzky JE A1. Bola to zmes rôznych chemických zlúčenín od čistiacich a dekontaminačných prostriedkov, až po organické zvyšky a pod. Prostredie, ktoré tieto kaly, chemikálie a kvapaliny vytvorili, bolo veľmi agresívne. Zistila sa aj prítomnosť prvkov, ktoré za určitých podmienok môžu byť pre

dlhodobú životnosť kovových komponentov veľmi nebezpečné. Boli to napríklad prvky ako Na, K, Ca, Cl, O, S, P.

Najdôležitejším krokom pri príprave monitorovacieho systému bolo získanie vhodného materiálu pre výrobu vzoriek. Materiál by mal reprezentovať referenčný stav reálnych častí nádob. Okrem toho, že materiál by mal mať rovnaké chemické zloženie, bolo dôležité, aby mal aj približne rovnakú prevádzkovú históriu. Tieto podmienky spĺňali materiály zo zlikvidovaných monžíkov (obr. 1). Tie sa pôvodne používali na prečerpávanie kalov z nádrže N3, ktorá bola už v tom čase demontovaná; a rovnako aj z nej sa využil materiál pre výrobu vzoriek.

Tieto získané materiály boli podrobené skúškam mechanických—vlastností, metalografickými skúškami, ako aj skúške odolnosti proti medzikryštálovej korózii. Týmto skúškami bola overená vhodnosť materiálov pre ich použitie na výrobu porovnávacích vzoriek. Rovnako sa pomocou nich získal počiatočný, tzv. nulový stav, ktorý sa neskôr použil pri porovnávaní získaných výsledkov.

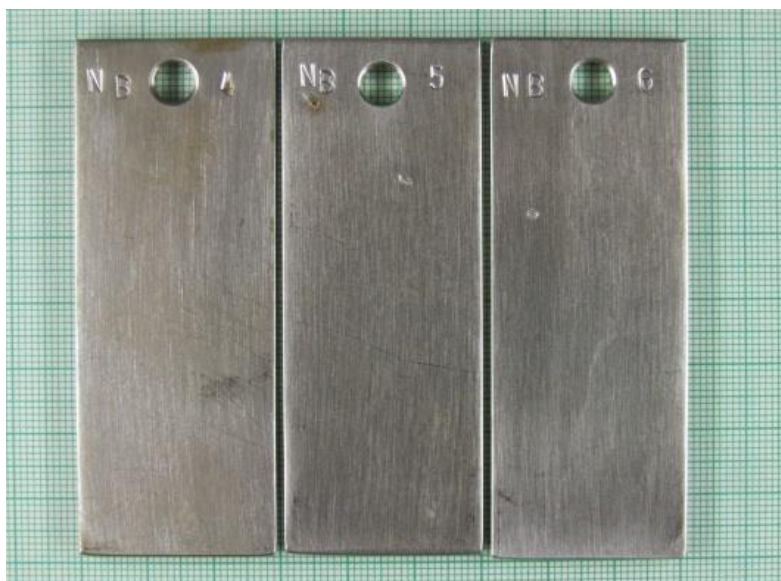
V rámci navrhnutého monitorovacieho programu korózie boli použité tri druhy vzoriek:

- vzorky pre sledovanie štrbinovej korózie,
- vzorky pre sledovanie korózneho praskania pod napätím, tzv. U-bendy,
- vzorky pre sledovanie hmotnostných úbytkov (obr. 2).

Pre každý z použitých druhov vzoriek sa použili tri typy materiálu:

- základný materiál z monžíkov (označenie na vzorkách MB),
- základný materiál z nádrže N3 (označenie na vzorkách NB),
- materiál obsahujúci zvarový kov spolu s tepelne ovplyvnenou zónou (označenie na vzorkách MW).

Vzorky sa následne rozdelili na dve skupiny. Prvá skupina bola určená pre krátkodobé sledovanie zmien, kedy sa vzorky vyhodnocovali s ročnou periodicitou. Druhá skupina vzoriek bola určená pre monitorovanie so štvorročnou periodicitou hodnotenia.



Obr. 2: Vzorky pre sledovanie hmotnostných úbytkov – základný materiál z nádrže N3

Pred ich prvým umiestnením do nádrže KRAO v roku 2013 boli všetky vzorky pre sledovanie hmotnostných úbytkov odvážené na laboratórnych analytických váhach. Tieto hmotnosti sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1: Počiatočné hmotnosti vzoriek z roku 2013

Vzorka	MB 1	MB 2	MB 3	MW 1	MW 2	MW 3	NB 1	NB 2	NB 3
Hmotnosť [g]	40,5884	42,5890	50,9324	56,5749	57,5661	54,5894	39,3817	42,4750	40,6215
Vzorka	MB 4	MB 5	MB 6	MW 4	MW 5	MW 6	NB 4	NB 5	NB 6
Hmotnosť [g]	38,5549	51,7980	45,1598	57,1825	56,9671	55,7454	39,7557	40,9521	41,7385

V lete roku 2014 nasledovalo prvé váženie vzoriek MB 4-6, MW 4-6 a NB 4-6. Pred samotným vážením boli vzorky podrobené viacnásobnému ultrazvukovému a mechanickému čisteniu. Následne sa vzorky vysušili.

Avšak v roku 2015 sa musel monitorovací systém presunúť do vedľajšej nádrže. Dôvodom bolo vykonávanie plánovaných kontrol v aktuálnej nádrži. Presunutie nemalo žiadny vplyv na výsledky ďalších analýz. Z tohoto dôvodu mohlo čistenie a váženie krátkodobých vzoriek pokračovať každý rok bez prerušenia až do leta v roku 2017.

V tomto roku boli prvý raz vybrané aj vzorky pre dlhodobé hodnotenie hmotnostných úbytkov. Boli to vzorky MB 1-3, MW 1-3, NB 1-3. Postup očistenia a vysušenia vzoriek pred vážením zostal zachovaný, ako pri krátkodobo sledovaných vzorkách, aby nedošlo ku skresleniu výsledkov. Rovnako sa postupovalo aj v ďalších rokoch, až do augusta roku 2021. Vtedy sa vzorky čistili a hodnotili posledný krát.

Výsledky a diskusia

Každý rok boli zaznamenané a vyhodnocované hmotnosti vzoriek pre krátkodobé hodnotenie (MB 4-6, MW 4-6, NB 4-6). Pri nich sa získalo, vrátane počiatočnej hmotnosti, deväť záznamov (roky 2013–2021). Pri vzorkách pre dlhodobé sledovanie a hodnotenie hmotnosti (MB 1-3, MW 1-3, NB 1-3) sa spolu získali tri záznamy (roky 2013, 2017, 2021).

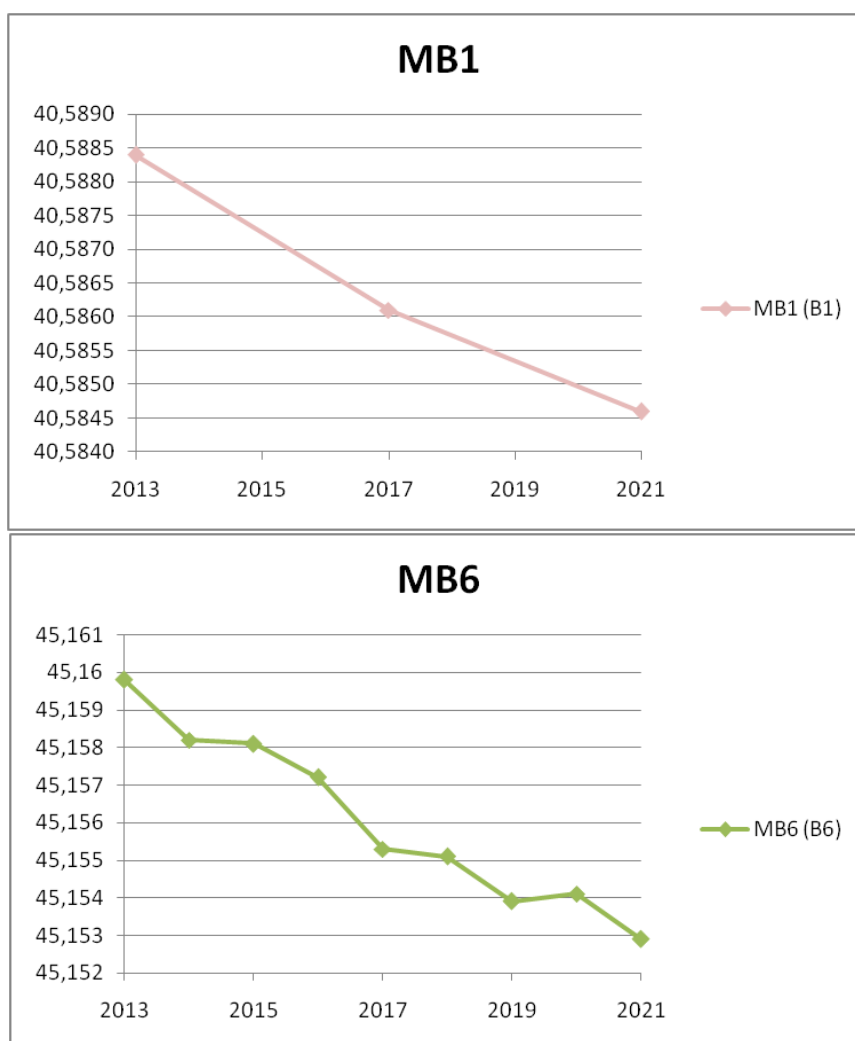
Hmotnostné úbytky, alebo prírastky, boli stanovené odčítaním získanej hmotnosti z predchádzajúceho roku od hmotnosti získanej v aktuálnom roku.

Tab. 2: Zaznamenané hmotnostné úbytky za roky 2013-2021

Vzorka	Úbytok hmotnosti [g]								
	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Ø úbytok/rok
MB 1	-	-	-	0,0023	-	-	-	0,0015	0,0005
MB 2	-	-	-	0,0018	-	-	-	0,0005	0,0003
MB 3	-	-	-	0,0011	-	-	-	0,0005	0,0002
MW 1	-	-	-	0,0006	-	-	-	0,0011	0,0002
MW 2	-	-	-	0,0001	-	-	-	0,0008	0,0001
MW 3	-	-	-	0,0010	-	-	-	0,0011	0,0003
NB 1	-	-	-	0,0036	-	-	-	-0,0003	0,0004
NB 2	-	-	-	0,0015	-	-	-	0,0001	0,0002
NB 3	-	-	-	0,0021	-	-	-	0,0003	0,0003
MB 4	0,0008	0,0002	0,0003	0,0017	0,0013	0,0003	-0,0005	0,0008	0,0006
MB 5	0,0013	0,0007	0,0000	0,0007	0,0008	0,0004	-0,0003	0,0006	0,0005
MB 6	0,0016	0,0001	0,0009	0,0019	0,0002	0,0012	-0,0002	0,0012	0,0009
MW 4	0,0002	0,0002	0,0003	0,0008	0,0011	0,0003	0,0004	0,0013	0,0006
MW 5	0,0002	0,0005	0,0000	0,0014	0,0008	0,0005	0,0007	0,0016	0,0007
MW 6	0,0008	0,0005	0,0000	0,0013	0,0014	0,0005	0,0003	0,0004	0,0007
NB 4	0,0000	0,0014	0,0028	0,0010	0,0007	0,0005	0,0011	-0,0008	0,0008
NB 5	0,0001	0,0010	0,0008	0,0011	0,0019	0,0003	0,0004	-0,0009	0,0006
NB 6	0,0000	0,0006	0,0002	0,0009	0,0003	0,0006	0,0007	-0,0009	0,0003

Priemerná hodnota hmotnostných úbytkov sa pri vzorkách pre krátkodobé sledovanie pohybovala v intervale od 0,0003 g do 0,0009 g za rok (celková priemerná hodnota na rok bola 0,0006 g). Pri vzorkách pre dlhodobé hodnotenie to bolo intervale od 0,0001 g do 0,0005 g (celková priemerná hodnota na rok bol 0,0003 g). Všetky zmeny hmotností vzoriek, zaznamenané počas celého sledovaného obdobia sú uvedené v tab. 2. Vzhľadom na maximálnu prípustnú ročnú zmenu hmotnosti 0,0041 g možno konštatovať, že monitorovaný materiál výstelky bazénov pre skladovanie KRAO dosahoval vysoký stupeň odolnosti voči korózii.

Ako je možné vidieť z hodnôt uvedených v tabuľke, tak pri každoročnom čistení vzoriek pre krátkodobé hodnotenie dochádzalo k narúšaniu ochrannej vrstvy oxidov. Táto jemná vrstva sa vždy po jej narušení zregenerovala potom, ako boli vzorky opätovne vystavené prostrediu KRAO v nádrži. Jej častá regenerácia (reagovanie s prostredím, najmä s prítomným kyslíkom) urýchlila ubúdanie materiálu v porovnaní so vzorkami pre dlhodobé sledovanie. Je to dobre vidieť aj na grafickom znázornení vývoja úbytkov hmotnosti uvedenom na obr. 3.



Obr. 3: Grafické znázornenie úbytkov hmotnosti:
Vzorka hore MB1 – dlhodobé sledovanie
Vzorka dolu MB6 – krátkodobé sledovanie

Záver

Na základe predložených zistení možno povedať, že napriek absencii špeciálnych kritérií pre zaručenie bezpečnosti prevádzky podzemných nádrží, vtedajší dodávatelia nepodcenili dôležitosť vnútornej oceľovej výstelky a vybrali veľmi vhodný a korózne vysoko odolný materiál.

U oboch skupín vzoriek použitých na hodnotenie hmotnostných úbytkov sa preukázala veľmi dobrá chemická odolnosť. Pri vzorkách, ktoré boli hodnotené raz za 4 roky možno povedať, že pri porovnaní so vzorkami hodnotenými každý rok, bola rýchlosť ubúdania materiálu o polovicu pomalšia. Priemerný ročný úbytok na hmotnosti vzoriek pre krátkodobé vyhodnotenie dosahoval 0,0006 g/rok. Naproti tomu pri vzorkách, ktoré sa vyhodnocovali raz za štyri roky to bola zmena hmotnosti v priemere o 0,0003 g/rok.

Ďalším zistením bolo, že žiadna z vyhodnotených vzoriek počas obdobia ôsmich rokov existencie monitorovacieho systému nedosiahla maximálne prípustnú zmenu hmotnosti v úbytku, čiže 0,0041 g/rok. Z toho vyplýva, že navrhnutý a prevádzkovaný monitorovací korózný program výraznou mierou prispel k úspore časových a finančných prostriedkov spoločnosti JAVYS, a.s., ktorá prevádzkovala a likvidovala tieto podzemné nádrže pre skladovanie KRAO. Ak by nedošlo ku vývoju daného monitorovacieho systému, tak by sa museli nádrže prečerpávať, čistiť a v pravidelných ročných intervaloch podrobovať detailným meraniam na stenách konkrétnych nádob KRAO. To by výrazne predĺžilo a predražilo ich likvidáciu.

Literatúra

- [1] HOLICKÁ, Z., *Koncepcia nakladania s KRAO z podzemných nádrží obj. 44/10*. Technická správa, Ev. Č.: VUJE-A1_IIúVO-HVB 2.1.6./SPR/VUJE/11/00
- [2] KUPČA, L. a kol., *Návrh programu monitorovania materiálu austenitickej výstelky nádrží pre dlhodobé skladovanie kvapalných rádioaktívnych odpadov (KRAO)*. Technická správa VUJE ev. č.: 0360/18/2011 vydané 27.07.2011