

CORROSIÓN DE TAMBORES METÁLICOS CONTENIENDO RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y CENIZAS DE INCINERACIÓN INMOVILIZADAS

Marotta, F.¹; Schulz Rodriguez, F.M.^{2,3}, Farina, S.B.^{2,3,4} y Duffó, G.S.^{2,3,4}

(1) Politecnico Di Milano, Dipartimento di Chimica (Milano, Italia)

(2) Comisión Nacional de Energía Atómica – GAEN – GIDAT – U.A. Materiales

(3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

(4) Universidad Nacional de Gral. San Martín

Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina

e-mail duffo@cnea.gov.ar

Resumen.- El diseño argentino del repositorio para la disposición final de residuos radioactivos de baja y media actividad está basado en el uso de barreras múltiples, redundantes e independientes, donde los residuos son debidamente acondicionados en tambores metálicos o en contenedores especiales de hormigón armado. Dentro de estos residuos, cabe destacar a las resinas de intercambio iónico agotadas provenientes de las centrales nucleares de potencial y a las cenizas provenientes de la incineración de determinada clase de residuos. Estos sólidos deben ser inmovilizados antes de su disposición final en el repositorio a efectos de mejorar su estabilidad mecánica y retardar la liberación de radionucleídos al medio. Para ello, la cementación es el proceso más comúnmente empleado, dada su simplicidad y por razones económicas. Los residuos son inmovilizados en tambores metálicos que eventualmente pueden sufrir corrosión dependiendo de la presencia de determinados agentes agresivos en su interior. Este trabajo forma parte de un estudio sistemático de la corrosión de los tambores metálicos en contacto con resinas de intercambio iónico y cenizas de incineración cementadas conteniendo diferentes tipos y concentraciones de especies agresivas. Los resultados obtenidos al presente permiten mostrar la fuerte influencia del contenido de cloruro en la matriz sobre la susceptibilidad a la corrosión de los tambores

CORROSION OF STEEL DRUMS CONTAINING IMMOBILIZED ION EXCHANGE-RESINS AND INCINERATION ASHES

Abstract.- The Argentine Atomic Energy Commission (CNEA) is responsible for developing the management nuclear waste disposal programme. This programme contemplates the design and construction of a facility for the final disposal of intermediate-level radioactive wastes. The proposed model is a near-surface monolithic repository similar to those in operation in El Cbril, Spain. The design of this type of repository is based on the use of multiple, independent and redundant barriers. The intermediate radioactive waste consists mostly in spent ionic exchange resins and filters from the nuclear power plants, research reactors and radioisotopes production facilities. The spent resins, as well as the incineration ashes, have to be immobilized before being stored to improve leach resistance of waste matrix and to maintain mechanical stability for safety requirements. Generally, cementation processes have been used as immobilization techniques for economical reasons as well as for being a simple operation. The immobilized resins and incineration ashes are thus contained in steel drums that, in turn, can undergo corrosion depending on the ionic content of the matrix. This work is a part of a systematic study of the corrosion susceptibility of steel drums in

contact with immobilized cemented exchange-resins with different types and contents of aggressive species and incineration ashes. To this purpose, a special type of specimen was manufactured to simulate the cemented waste in the drum. The evolution of the corrosion potential and the corrosion current density of the steel, as well as the electrical resistivity of the matrix are being monitored along time. The aggressive species studied were chloride ions (the main ionic species present in nature) and sulphate ions (produced during the radiolysis process of the cationic exchange-resins after cementation). Preliminary results show the strong effect of chloride on the corrosion susceptibility of the steel. Monitoring will continue for the short and medium term.

Introducción

Se considera residuo radiactivo a cualquier material o producto de desecho, para el cual no está previsto ningún uso posterior y que contiene o está contaminado con radionucleidos en concentraciones o niveles de actividad superiores a los establecidos por la Autoridad Regulatoria Nuclear. Hay una amplia gama de residuos radioactivos y algunos de los criterios que se utilizan como base para el establecimiento de una clasificación son: el estado físico, el tipo de radiación emitida, el período de semidesintegración, la actividad específica y la radiotoxicidad. Desde el punto de vista de la actividad, se define a los residuos de baja y media actividad como aquellos que poseen actividad específica por elemento radiactivo baja, que no generan calor, que contienen radionucleidos emisores beta-gamma con períodos de semidesintegración inferiores a 30 años (lo que quiere decir que reducen su actividad a menos de la milésima parte en un período máximo de 300 años) y que su contenido en emisores alfa debe ser inferior a 0,37 Gbq/t. (0,01 curios/tonelada en promedio). Algunos ejemplos de radionucleidos contenidos en los residuos de baja y media actividad son el ^{137}Cs , el ^{90}Sr y el ^{60}Co .

Estos residuos deben ser aislados a fin de proteger a las personas y al medio ambiente de las radiaciones que emiten los radionucleidos contenidos en los residuos radiactivos [1]. Este proceso, consiste en aislarlos de tal modo que, durante los períodos que permanezcan activos, no salgan a la biosfera por ninguno de los caminos posibles y posteriormente, a través de las cadenas tróficas, puedan llegar al ser humano. Esta acción forma parte de la denominada “Gestión de los residuos radioactivos”, cuyo objetivo final consiste en su inmovilización y aislamiento por el período de tiempo necesario, mediante la interposición de una serie de barreras artificiales (matrices de inmovilización, paredes de hormigón, arcillas especiales, etc.) y naturales (formaciones geológicas diversas) entre los residuos y el ser humano, que impidan la llegada de los radionucleidos al medio ambiente, hasta que hayan perdido su actividad. Puesto que los sólidos tienen menor movilidad que los líquidos, la primera barrera o “barrera química” se constituye inmovilizando el residuo en una matriz sólida, estable y duradera, que sea químicamente inerte. Esta operación se denomina “acondicionamiento”. Las matrices más utilizadas en el mundo para los residuos de baja y media actividad son el cemento, el asfalto y los polímeros.

El cemento es uno de los materiales más adecuados para la inmovilización de residuos de baja y media actividad, debido a sus buenas propiedades físicas, químicas y mecánicas. Este tipo de inmovilización presenta varias ventajas frente a otras técnicas ya que requiere equipamiento sencillo, es fácil de implementar a gran escala, se realiza a

bajas temperaturas, sin problemas de escapes de gas que perjudiquen el ambiente y es de relativo bajo costo. Existen numerosos estudios desde la década del 90 y principios del 2000 que se han ocupado de optimizar la técnica de inmovilización de residuos de baja y media actividad [2-12], y su objetivo principal ha sido incrementar al máximo la cantidad de residuo a cementar; la reducción de las pérdidas de nucleidos al medio, ya que la matriz cementícea es un material poroso; la optimización de la resistencia a la compresión de la matriz cementícea y el control del calor de hidratación durante la cementación. Investigaciones recientes han encontrado que, en líneas generales, la inclusión de residuos no afectaría al proceso de hidratación del cemento y no implicaría cambios en los principales productos de hidratación formados. Sin embargo, la composición del cemento, la relación agua/cemento, las propiedades de los residuos a inmovilizar, la composición de aditivos y las condiciones de moldeo determinan la estructura porosa de la matriz y, en consecuencia, las propiedades mecánicas de la misma.

De los residuos radioactivos de baja y media actividad a inmovilizar, los más importantes son las resinas de intercambio iónico provenientes de las centrales nucleares de potencia, y las cenizas provenientes de los procesos de incineración de material radioactivo (papeles, telas, caños plásticos, etc.). De acuerdo con el diseño previsto para el repositorio de residuos radioactivos de la República Argentina, estos residuos sólidos, una vez inmovilizados, se colocarán en tambores de acero pintados que posteriormente serán depositados en los contenedores fabricados en hormigón armado. Dichos tambores, están fabricados en acero de bajo carbono y pueden sufrir ataque corrosivo debido a iones agresivos provenientes de la radiólisis de las resinas, a las diversas especies que forman parte de las cenizas, como así también de iones incorporados durante su inmovilización. Si bien desde el punto de vista del Análisis de Seguridad Radiológico, se ignora la presencia del tambor, es decir que se considera que dicha barrera física no existe a la hora de evaluar la vida útil de la facilidad, es de suma importancia establecer la durabilidad de los tambores en presencia de determinados iones agresivos para asegurar una vida útil mayor que la prevista por los análisis de seguridad.

En el presente trabajo se presentan los primeros resultados de estudios realizados sobre la resistencia a la corrosión de los tambores que contienen resinas de intercambio iónico agotadas e inmovilizadas provenientes de las Centrales Nucleares y cenizas de incineración inmovilizadas. Debido a que el control institucional del repositorio de residuos radioactivos de media actividad está previsto en 300 años, y el objetivo de esta línea de trabajo es asegurar a través de ensayos de corta y mediana duración que se logrará este cometido, estas mediciones continuarán en los próximos años determinando la variación de los distintos parámetros y estableciendo su relación con las condiciones existentes dentro de los tambores.

Procedimiento experimental

Las probetas diseñadas, cuya foto se ve en la Figura 1, consisten en una chapa del material de construcción de los tambores, de $6 \times 6 \text{ cm}^2$, a la cual se le adhiere, por medio de una resina especial, un tubo de PVC de 4,5 cm de diámetro y 7,0 cm de altura. La composición química del acero empleado es (% en peso): C, 0,069; Si, 0,08; Mn, 0,43; P, 0,009; S, 0,005, Fe, balance. Esta composición corresponde a un acero tipo

SAE 1006. Dentro del tubo de PVC, se inserta un contraelectrodo de grafito pasante, de 1,2 cm de diámetro, y un electrodo de referencia del tipo Metal-Oxido de Metal (MOM) [13], que llega hasta el centro del tubo de PVC. La matriz cementícea (cuyas características se indicarán más abajo) se cuela dentro del tubo y el conjunto, una vez tapado adecuadamente, se deja expuesto al ambiente de laboratorio, donde la temperatura es de $22,4 \pm 1,7$ °C y la humedad relativa ambiente de $45 \pm 9\%$.

La formulación óptima de las resinas cementadas proviene de desarrollos experimentales llevados a cabo en conjunto entre la CNEA y el Centro de Construcciones del Instituto Nacional de Tecnología Industrial [14]. La simulación de los lechos de resinas de intercambio agotadas se efectúa poniendo en contacto Resina Catiónica Lewatit S100 KR/H+ y Resina Aniónica Lewatit M500 KR/OH-, de Bayer Chemicals en una proporción de 1,137 (en peso) con una solución acuosa que contiene 15% p/p de NaNO_3 y 3,7 % p/p de NaOH (ambos reactivos de grado analítico). De esta forma, se dispone de suficiente cantidad de aniones y cationes para saturar completamente los grupos reactivos de las resinas. Luego de 24hs de contacto (agitando periódicamente), se decanta el líquido sobrenadante y se efectúan 5 lavados con agua de alta pureza. Al producto resultante se le adiciona cemento y agua y se procede al mezclado según normas ASTM C-305 y AASHTO T-162 para la preparación de morteros. La mezcla final tiene la siguiente composición: resinas de intercambio (sobre base seca) 14,2%; cemento (CPN 40 ARS, Loma Negra) 56,8% y agua, 29%. De esta manera, se logra una formulación cuya relación agua/cemento (a/c) es igual a 0,51 y el porcentaje de resina inmovilizada es semejante a los informados en la literatura.

Esta mezcla se vierte posteriormente dentro de los tubos de PVC y se vibra adecuadamente las probetas de forma de asegurar homogeneidad en su llenado. A otro conjunto de probetas, se las llenó con esta mezcla a la que previamente se le añadió durante el amasado, iones cloruro (como NaCl) para que la mezcla final contenga 0,5 y 5% de iones cloruro respecto de cemento. Finalmente a un tercer conjunto de probetas se les añadió iones sulfato (como Na_2SO_4) en una concentración de 2,3% respecto de cemento. Esta concentración simula la degradación por radiólisis del 33% de las resinas catiónicas existentes en la mezcla final, que genera iones sulfato a partir de los grupos sulfónicos presentes en las resinas. Cada conjunto consiste en una partida de 6 probetas del tipo de las anteriormente mencionadas, además de otras prismáticas para ensayos mecánicos y observaciones al microscopio.

La ceniza de incineración fue simulada en laboratorio utilizando reactivos analíticos. La composición química de las cenizas simuladas se obtuvo del informe "Caracterización de Cenizas de Residuos Radiactivos Simulados y Evaluación de Métodos de Acondicionamiento" [15] y se muestra a continuación: SiO_2 , 12,100%; Al_2O_3 , 3,700%; Fe_2O_3 , 4,600%; CaO , 12,200%; MgO , 6,200%; TiO_2 , 28,600%; NaCl , 15,660%; K_2SO_4 , 1,596%; Na_3PO_4 , 8,310% y C, 7,034%. Como aún no ha sido determinada la formulación óptima de inmovilización, se cementaron cenizas en una proporción de 0 %, 10%, 30% y 50% respecto del cemento utilizado (que fue del mismo tipo al empleado en la inmovilización de las resinas) y con una relación agua/material sólido constante e igual a 0,5 (correspondiente a una relación agua/cemento igual a 0,5; 0,55; 0,71 y 1, respectivamente).

Los parámetros electroquímicos monitoreados en el presente trabajo, son los empleados habitualmente para caracterizar el comportamiento de la corrosión de barras de refuerzo en hormigón armado: potencial de corrosión (E_{corr}), medido frente al electrodo MOM; la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenida de mediciones de resistencia de polarización (R_p) y la resistividad eléctrica de la matriz cementícea (ρ) determinada mediante mediciones de resistencia eléctrica entre la chapa de acero y el electrodo de grafito, y convertidas en resistividad a partir de la constante de celda previamente determinada.

Resultados y discusión

La Figura 2 muestra el aspecto de la matriz obtenida luego de inmovilizar las resinas en el cemento. Se pueden apreciar las esferas correspondientes a las resinas, embebidas en el mortero. En algunos casos, debido al proceso de fractura de las muestras para poder ser observadas al microscopio electrónico de barrido, se aprecia que las esferas se han desprendido de la matriz, dejando en su lugar una oquedad.

En el caso de las probetas conteniendo resinas cementadas, los resultados de la resistividad eléctrica de la matriz muestran que la misma es independiente de la presencia o no de contaminantes, y que tiene una tendencia creciente con el tiempo, lo que da cuenta del continuo proceso de curado y secado de la matriz. Parte de aproximadamente 10^3 ohm.cm a las 24 hs del colado de las probetas, y alcanza un valor cercano a 4×10^4 ohm.cm luego de 300 días de ensayo.

Los potenciales de corrosión para el caso de las resinas sin contaminantes o con la presencia de 2,3% de iones sulfato (Figura 3), muestran un valor casi constante desde el inicio de las mediciones cercano a 0 V_{MOM} (equivalente a -1,220 V respecto del electrodo de cobre/sulfato de cobre saturado). Este valor, de acuerdo con la norma ASTM C-876 [16], corresponde a una baja probabilidad de que ocurra corrosión. Por su parte, los potenciales de corrosión de las probetas contaminadas con cloruro, muestran un valor decreciente con el tiempo (0,5 % Cl) o un valor bajo desde el principio del ensayo (5% Cl) que en ambos casos corresponde a una alta probabilidad de corrosión de acuerdo con la norma mencionada.

Los valores de velocidad de corrosión medidos (Figura 4), son consistentes con los datos cualitativos aportados por los potenciales de corrosión. Para las probetas sin contaminantes o con 2,3% de sulfato, las velocidades de corrosión están comprendidas entre 0,1 y 0,7 $\mu\text{m/año}$ desde el inicio del ensayo, con una tendencia general decreciente con el tiempo. Estos valores, de acuerdo con la literatura, son equivalentes a “velocidades de corrosión despreciables” [17]. Por su parte, las probetas contaminadas con 0,5 % de cloruro muestran un tiempo de inducción a partir del cual la velocidad de corrosión aumenta abruptamente hasta alcanzar 10 $\mu\text{m/año}$ y luego comienza a descender muy lentamente. Las probetas contaminadas con 5% de cloruro muestran una alta velocidad de corrosión desde el principio (del orden de 30 $\mu\text{m/año}$) para luego comenzar a descender muy lentamente. Probablemente este descenso de la velocidad de corrosión esté asociado al agotamiento del oxígeno presente en las probetas estancas, hecho que debe ser confirmado continuando las mediciones a lo largo del tiempo.

En cuanto al comportamiento del acero en contacto con las cenizas cementadas, la tendencia general es que la agresividad del medio depende fuertemente del contenido de cenizas en la matriz: los potenciales de corrosión decrecen al aumentar el contenido de cenizas y la velocidad de corrosión, que para la matriz sin ceniza es de aproximadamente 0,2 $\mu\text{m/año}$, pasa a 1,5; 5,0 y 25 $\mu\text{m/año}$ cuando el contenido de cenizas es del 10, 30 y 50% (Figura 5). Este efecto es debido a el incremento en el contenido de cloruro cuando aumenta el porcentaje de ceniza inmovilizada. Sin embargo, es de destacar que la velocidad de corrosión tiende a un valor constante luego de 150 días, probablemente debido al agotamiento del oxígeno presente en las probetas, cuya reacción catódica es el paso controlante durante el proceso de corrosión operante en estos ensayos. A efectos de confirmar la validez de esta presunción, será necesario efectuar mediciones hasta el mediano plazo y observar la tendencia.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos al presente respecto de la susceptibilidad a la corrosión de tambores conteniendo residuos inmovilizados, se puede destacar que se ha desarrollado un dispositivo experimental adecuado para la medición de los parámetros involucrados en el proceso de corrosión, y que hasta el momento se encuentra que la velocidad de corrosión del acero depende únicamente del contenido de cloruro en la matriz, tanto en los ensayos con resinas de intercambio iónico como con cenizas de incineración simuladas. Dado que con estos ensayos se deberá determinar la vida útil de los tambores que formarán parte de la facilidad de disposición final de residuos radioactivos de media actividad, y que la vida útil de la misma debe ser superior a los 300 años, hay que continuar con las mediciones en el corto y mediano plazo a efectos de garantizar la durabilidad de los tambores.

Referencias

1. V.M. Efremkov, "Radioactive waste management at nuclear power plants"; *IAEA Bulletin* 4 (1989) 37-42.
2. "Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers"; Technical Reports Series N° 408, International Atomic Energy Agency, (Vienna, 2002).
3. F.P. Glasser; "Progress in the Immobilization of Radioactive Wastes in Cement"; *Cem. Concr. Res.*, 22 (1992), p. 201-216.
4. J.D. Palmer and G.A. Fairhall, "Properties of Cement Systems Containing Intermediate Level Wastes"; *Cem. Concr. Res.*, 22 (1992), p. 325-330.
5. M.L.D. Gougar, B.E. Scheetz and D.M. Roy, "Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization: A Review"; *Waste Manage.*, 16 (1996), p. 295-303.
6. J.M. Ducoulombier, B. Lantes and M. Bordier, "Low and intermediate level waste management in EDF PWRs"; *Nucl. Eng. Des.*, 176 (1997), p. 27-34.
7. P. Le Bescop, P. Bouniol and M. Jorda, "Immobilization in Cement of Ion Exchange Resins"; *Mat. Res. Symp. Proc.*, 176 (1990), p. 183-189.
8. I. Plecas, R. Pavlovic and S. Pavlovic, "Leaching behavior of ^{60}Co and ^{137}Cs from spent ion exchange resins in cement-bentonite clay matrix"; *J. Nucl. Mater.*, 327 (2004), p. 171-174.

9. L. Junfeng, Z. Gang and W. Jianlong, "Solidification of low-level-radioactive resins in ASC-zeolite blends"; Nucl. Eng. Des., 235 (2005), p. 817-820.
10. L. Junfeng and W. Jianlong, "Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review"; J. Hazard. Mater., B135 (2006), p. 443-448.
11. X. Gan, M. Lin, L. Bao, Y. Zhang and Z. Zhang, "Investigation of the Immobilization of the Radioactive Ion Exchange Resins into Specific Cement Using the Mixture Response Surface Approach"; J. Nucl. Sci. Technol., 45 (2008), p. 1084-1090.
12. F. Frizon and C. Cau-dit-Caumes, "Cementation of ILW ion exchange resins: Impact of sulphate ions released by radiolysis on hydrated matrix"; J. Nucl. Mater., 359 (2006), p. 162-173.
13. G.S. Duffó, S.B. Farina and C.M. Giordano, "Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures"; Electrochim. Acta, 54 (2009), p. 1010-1020.
14. Informe de Investigación y Desarrollo, Convenio Específico CNEA-INTI. Informes 1-8 y Complementarios (desde 22/junio/2004 a 3/abril/2008).
15. Caracterización de cenizas de residuos radioactivos simulados y evaluación de métodos de acondicionamiento. Informe Final. Asociación de Investigación y Cooperación Industrial de Andalucía IP/IQ-001-262/89, Sevilla, España (1989).
16. ASTM C 876, "Standard test method for half-cell potential for uncoated reinforcing steel in concrete", American Society of Testing and Materials, Philadelphia (1987).
17. M.C. Andrade y M.C. Alonso, "On-site measurements of corrosion rate of reinforcement"; Construction and Building Materials, 15 (2001), p. 141-145.

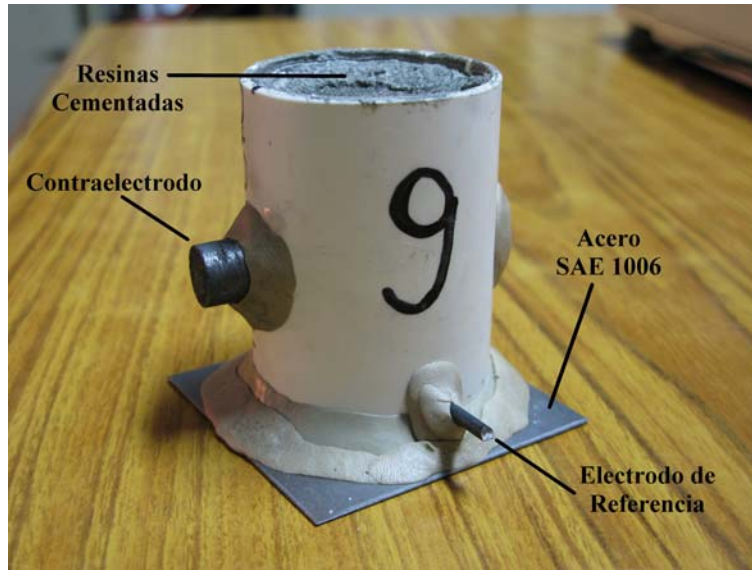


Figura 1. Probeta para la determinación de parámetros electroquímicos del acero en contacto con los residuos cementados.

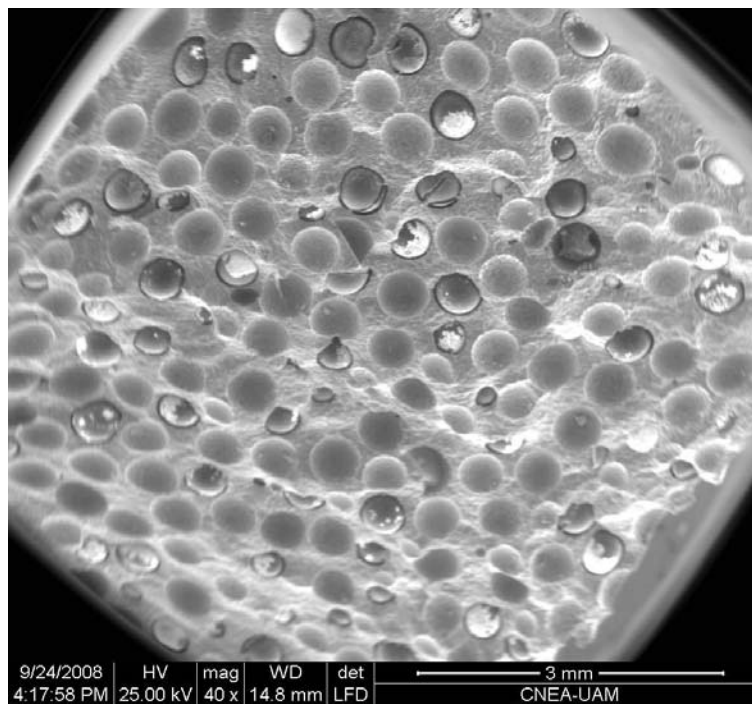


Figura 2. Aspecto de las resinas cementadas observadas con el microscopio electrónico de barrido.

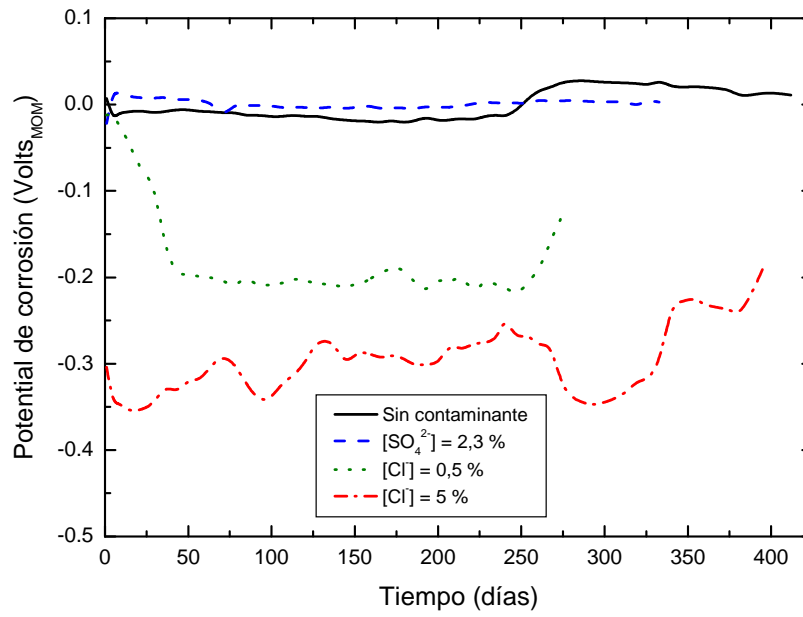


Figura 3. Evolución del potencial de corrosión de especímenes conteniendo resinas inmobilizadas sin contaminación y contaminadas.

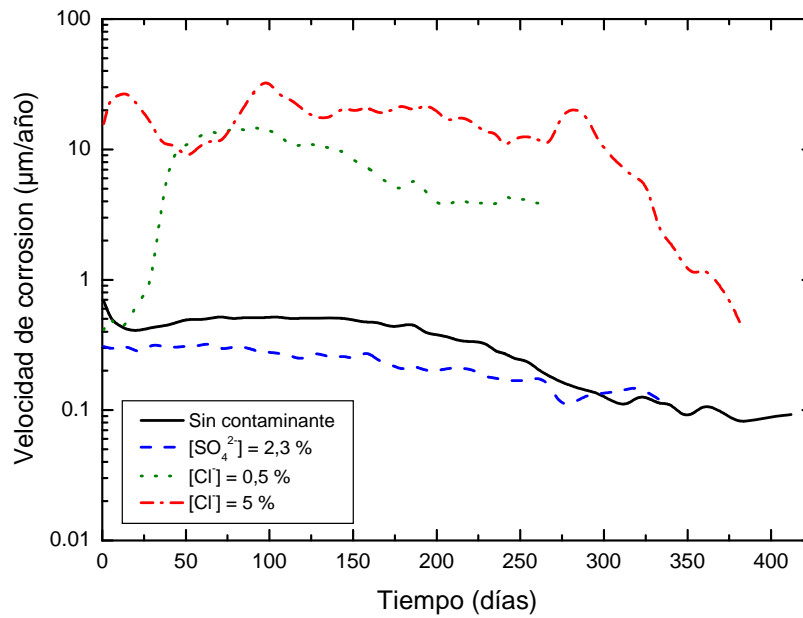


Figura 4. Evolución de la velocidad de corrosión de especímenes conteniendo resinas inmobilizadas sin contaminación y contaminadas.

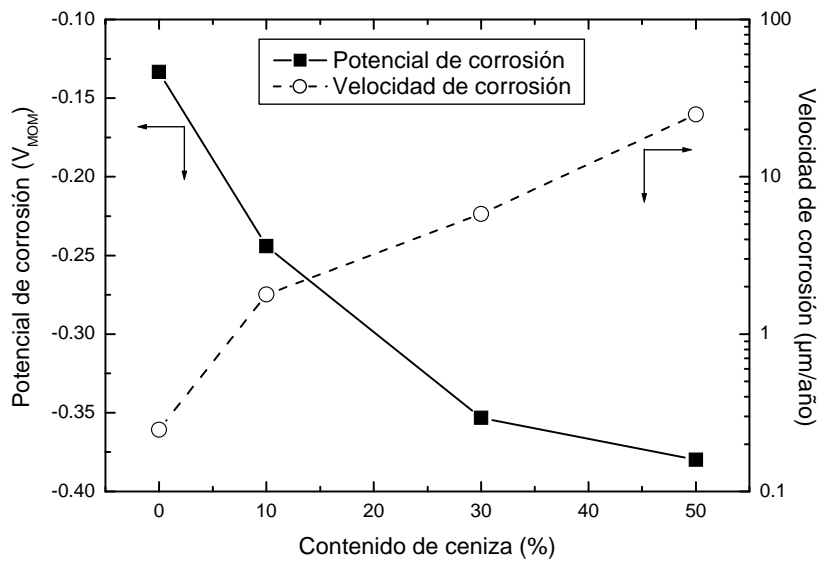


Figura 5. Potencial de corrosión y velocidad de corrosión del acero en contacto con cenizas cementadas después de 140 días de ensayo.