

TECHNISCHER BERICHT 93-27

**Wasserstoffentwicklung durch
Korrosion von Eisen und Stahl
in anaeroben, alkalischen Medien
im Hinblick auf ein SMA-Endlager**

Mai 1993

P. Kreis

Sulzer Innotec, Winterthur

WASSERSTOFFENTWICKLUNG DURCH KORROSION VON EISEN UND STAHL IN ANAEROBEN, ALKALISCHEN MEDIEN IM HINBLICK AUF EIN SMA-ENDLAGER

ZUSAMMENFASSUNG

Die Produktion von Wasserstoff durch Korrosion von Eisen ist ein wichtiger Aspekt bei Endlagern für schwach- und mittelaktive Abfälle, da grosse Mengen an Eisen und Stahl in den Lagern enthalten sind. Der grösste Teil dieses Eisens befindet sich in einer zementhaltigen, anaeroben Umgebung.

Um Anhaltspunkte für Planung und Design eines zukünftigen Endlagers zu erhalten, wurden die Wasserstoffentwicklungsraten des korrodierenden Eisens in alkalischen, anaeroben Medien bestimmt. Die Messungen erfolgten mit Hilfe einer volumetrischen Methode, die sehr lange Versuchszeiten erlaubte.

Medium	maximale H ₂ -Entwicklungsrate [mmol / (m ² ·a)]	H ₂ -Entwicklung nach 16000 h [mmol / (m ² ·a)]
NaOH pH 12.8	13	0.5-1
KOH pH 12.8	13	0.5-1
Ca(OH) ₂ pH 12.8	2	0.5
Zementporenw. Ia pH 13.2	4	1-2
Zementporenw. Ib pH 12.9	2.5	1-2
Zementporenw. II pH 12.5	1	0.5

Tabelle 1: Zusammenfassung der Resultate

Die gemessenen H₂-Entwicklungsraten nach 16000 h sind tiefer als sie in der Literatur postuliert werden. Bei der Auslegung eines Endlagers sollte man aber konservativerweise eher von der maximal gemessenen Rate von 10 - 13 mmol H₂ / (m²·a) ausgehen.

Stichworte: Korrosion, Wasserstoffentwicklung, Zementporenwasser, anaerobe Korrosion

SUMMARY

The production of hydrogen gas from the corrosion of iron is an important issue in low-/intermediate-level nuclear waste repositories, where large quantities of iron and steel accompany the waste. Most of the iron in these repositories is in a cementitious, anaerobic environment.

As input for the design of a waste repository, the amount of hydrogen evolution from corroding iron in alkaline, anaerobic media was determined. The measurements were carried out using a volumetric method, which allows very long measuring times up to 16000 h.

media	maximum H ₂ -evolution rate [mmol / (m ² ·a)]	H ₂ -evolution rate after 16000 h [mmol / (m ² ·a)]
NaOH pH 12.8	13	0.5-1
KOH pH 12.8	13	0.5-1
Ca(OH) ₂ pH 12.8	2	0.5
cement pore w. Ia pH 13.2	4	1-2
cement pore w. Ib pH 12.9	2.5	1-2
cement pore w. II pH 12.5	1	0.5

Table 1: Summary of results

The hydrogen evolution rates determined after 16000 h (2 years) are lower than reported in the literature. However for the design of a repository it would be wise to assume the maximum measured value of 10 - 13 mmol H₂ / (m²·a) since the different behaviour of monovalent and bivalent basis is not conclusive.

Keywords: corrosion, hydrogen evolution, cement pore water, anaerobic corrosion

RESUME

La formation d'hydrogène par suite de la corrosion du fer est un aspect important à prendre en considération lors du stockage de déchets faiblement et moyennement radioactifs. En effet, le dépôt contient, à part les déchets proprement dits, des quantités importantes de fer et d'acier. La plus grande partie du fer se trouve dans un environnement anaérobique à base de ciment.

Afin d'estimation pour la conception d'un dépôt final, la quantité d'hydrogène formée lors de la corrosion du fer en milieu alcalin anaérobique a été déterminée. Une méthode volumétrique permettant des temps d'exposition très longs - jusqu' à 16000 heures - a été utilisée.

Environnement	Taux maximal de production d'hydrogène [mmol / (m ² ·a)]	Taux de production d'hydrogène après 16000 h [mmol / (m ² ·a)]
NaOH pH 12.8	13	0.5-1
KOH pH 12.8	13	0.5-1
Ca(OH) ₂ pH 12.8	2	0.5
eau de pores c. Ia pH 13.2	4	1-2
eau de pores c. Ib pH 12.9	2.5	1-2
eau de pores c. II pH 12.5	1	0.5

Table 1: Résumé des résultats

Les taux de production d'hydrogène déterminées après 16000 heures (2 ans) sont plus bas que ceux que l'on pourrait déduire d'une étude bibliographique. Toutefois pour la conception d'un dépôt final, il apparaît prudent de choisir la valeur maximale mesurée, à savoir 10 - 13 mmol H₂ / (m²·a), vu qu'on ne peut pas encore expliquer le comportement différent des bases mono- et bivalentes.

Mots clefs: corrosion, formation d'hydrogène, eau de pores de ciment, corrosion anaerobique