

PM angående användningen av resultat från LOT projektet vid Kärnavfallsrådets seminarium ”Mechanisms of Copper Corrosion in Aqueous Environments”

Sammanställt av Ola Karnland och Martin Birgersson (projektledare i LOT-projektet)

Bakgrund

Elva av de totalt åttiofem PowerPoint-bilderna i Dr. Peter Szakálos presentation berörde SKB:s pågående LOT-projekt. Flertalet av dessa bilder innehöll inkorrekt information i sådan omfattning och av sådan karaktär att vi finner det nödvändigt att påtala detta. Vi vill betona att nedanstående kommentarer avser uppenbara sakfel, och att det således inte är en fråga om olika tolkningar av resultaten.

LOT-försöken

I LOT-projektet används försökspaket som simulerar förvarsliknande förhållanden, samt försökspaket där skadliga processer i bufferten accelereras. Försökspaketen placeras i borrhål på 450 m djup i SKB:s berglaboratorium i Äspö. I varje försökspaket finns ett centralt, uppvärmt kopparrör som simulerar kopparkapseln i ett slutförvar. Kopparröret är omgivet av bentonit som innehåller mätinstrument och olika testmaterial. I likhet med bentoniten i ett slutförvar så innehåller försökspaketen luft då de placeras i berget. Luften innesluts då bentoniten tar upp grundvatten från omgivande berg, och luften koncentreras därmed vid det centrala kopparröret. Syret i luften förväntas reagera med kopparkoppar och mineral i bentoniten. Efter olika lång exponeringstid i berget friborras försökspaketen och omfattande analyser och tester genomförs. Huvudsyftet med LOT-projektet är att studera bentonitlerans egenskaper och långtidsstabilitet. Dessutom genomförs även mindre specialstudier av kopparkorrosion, katjondiffusion och bakterieaktivitet i bentoniten. Det senast undersökta försökspaketet (A2) analyserades vid totalt 9 oberoende laboratorier i 5 länder. Korrosionsstudien genomförs på speciella välkaraktäriserade kopparkoppar i bentoniten och inte på det centrala kopparröret. Orsaken till detta är i första hand att erhålla korrekta randvillkor och att använda rätt kopparkoppar. Kopparrörets funktion är att ge en möjlighet att studera eventuella effekter på bentoniten av frigjord koppar. Mer detaljerad information finns i SKB:s rapporter TR-00-22, TR-09-29 och TR-09-31.

Kommentarer till Dr Szakálos presentation

Punkt 1

I presentationen användes data från det tyska laboratoriets (BGR) undersökning av kopparkopparhalten runt centralröret i LOT A2-paketet. I texten påstods att innehållet av kopparsulfider motsvarar en korrosionshastighet av cirka 4 $\mu\text{m}/\text{år}$, samt att om all koppar i bentoniten och grundvattnet beaktas så är det högst sannolikt att korrosionshastigheten varit minst 10 $\mu\text{m}/\text{år}$.

“A significant part of the copper in bentonite are precipitated as Cu- and Cu(Fe)-sulphides, representing ca 4 $\mu\text{m}/\text{y}$ in corrosion rate. Considering the total amount of copper in corrosion product, bentonite and groundwater it is most likely that the copper corrosion rate is at least 10 $\mu\text{m}/\text{y}$ (pitting corrosion not taken into account).”

Kommentar 1

Samtliga analysmetoder (ICP/AES, ICP/MS, XRF och μ XRF) som använts, för att bestämma kopparhalten i bentoniten, ger den totala mängden koppar i materialet. Att kompensera för ytterligare kopparinnehåll i "bentonit och grundvatten" är därför felaktigt, och kvantifieringen av korrosionshastigheten varit minst $10 \mu\text{m}/\text{år}$ saknar därmed grund. Påståendet att gropfrätning (pitting) inte inkluderats är onödig eftersom ingen sådan korrosion har konstaterats i LOT-projektet.

Utvärderat som en medelkorrosionshastighet ger den uppmätta mängden koppar enligt BGR:s olika dataserier $1.1 \mu\text{m}/\text{år}$, $2.7 \mu\text{m}/\text{år}$, $1.2 \mu\text{m}/\text{år}$, och $1.2 \mu\text{m}/\text{år}$. Motsvarande värden baserat på data från ANDRA (Frankrike) är $1.7 \mu\text{m}/\text{år}$, och från SKB $1.8 \mu\text{m}/\text{år}$, $1.3 \mu\text{m}/\text{år}$, och $0.14 \mu\text{m}/\text{år}$.

Punkt 2

Presentationen innehöll ett diagram som illustrerade kopparhalten i bentoniten runt centralröret på en specifik nivå i LOT A2-försöket. Diagrammet visade en interpolation mellan tre utvalda mätpunkter från en av BGR:s mätserier.

Kommentar 2

BGR redovisar ytterligare två mätserier med fler än totalt 1600 mätpunkter, och tillsammans ger den samlade datamängden en god uppfattning om hur kopparn är fördelad i bentoniten. Den presenterade interpolationen mellan de tre utvalda mätpunkterna avviker däremot kvalitativt från denna fördelning.

Punkt 3

I presentationens bildmaterial påstods att KTH-gruppen och andra forskare, inklusive SKB, har uppmätt korrosionshastigheter mellan $3-20 \mu\text{m}/\text{år}$ vid exponering i syrgasfritt vatten vid rumstemperatur. (presenterades på svenska)

"Vi och andra forskare (inkl. SKB) uppmäter $3-20 \mu\text{m}/\text{år}$ "

I ett annat avsnitt av presentationen angavs att korrosionshastigheter i syrefritt vatten har uppmätts till $1-20 \mu\text{m}/\text{år}$, vilket påstods vara bekräftat av SKB:s LOT-försök.

"We have shown experimentally that copper corrodes in oxygen-free water $1-20 \mu\text{m}/\text{y}$. These results have been confirmed from SKB's own long term exposures (LOT)"

I ett tredje sammanhang jämfördes de påstådda korrosionshastigheterna $10-20 \mu\text{m}/\text{år}$ med en teoretisk korrosionshastighet för koppar i vatten utan löst syre ($0.003 \mu\text{m}/\text{år}$), och den stora differensen påtalades.

"This laboratory study confirm the LOT in-situ exposure, i.e. the general corrosion rate of heated copper is $10-20 \mu\text{m}/\text{y}$ "

"SKB safety analysis: $0.003 \mu\text{m}/\text{y}$, i.e. 1.000- 10.000 times lower than the measured corrosion rates"

Kommentar 3

Eftersom LOT-paketen initialt innehåller stora mängder luft är en direkt jämförelse med kopparkorrosion i vatten utan löst syre inte meningsfull. Bentoniten innehåller även begränsade mängder sulfider vilka initialt bidrar till korrosionen. Testplanen för LOT-försöken anger en förväntad medelkorrosionshastighet på maximalt 7 $\mu\text{m}/\text{år}$ för oxiderande förhållanden. De uppmätta medelkorrosionshastigheterna i de hittills analyserade försökspaketen är mellan ~ 0.3 och ~ 4 $\mu\text{m}/\text{år}$.

Sammanfattande kommentarer

Huvudfrågan vid Kärnavfallsrådets seminarium var under vilka förutsättningar och i vilken omfattning koppar korroderar i vatten utan löst syre, vilket också var titeln på Dr. Szakálos presentation ("*Thermodynamics and kinetics of copper corrosion in oxygen free water*"). Det är därför förvånande att resultat från LOT-försöken användes i så stor omfattning i argumentationen kring denna process med tanke på det stora initiala innehållet av syre. Framförallt är det anmärkningsvärt att den dominerande oxiska korrosionen helt försumrades, och att all uppmätt korrosion tillskrevs syrefria förhållanden. Vidare är det oförståeligt att det genomgående påstods att resultat från LOT-försöken bekräftar korrosionshastigheter på upp till 20 $\mu\text{m}/\text{år}$ i vatten utan löst syre, trots att de uppmätta medelkorrosionshastigheterna är mellan ~ 0.3 och ~ 4 $\mu\text{m}/\text{år}$ och inkluderar oxisk korrosion. Sammanfattningsvis anser vi att hela hanteringen av resultat från LOT-försöken i presentationen saknade rimlig vetenskaplig stringens.