

Nagra

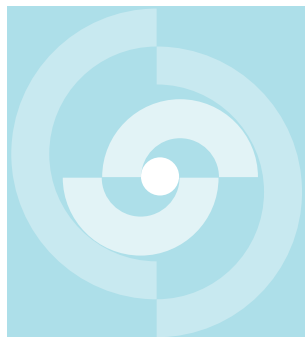
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive



TECHNISCHER BERICHT 83-16

Experimente zur korrosionsbedingten
Wasserstoffbildung in Endlagern
für mittelaktive Abfälle

R. Schenk

Dezember 1983

Gebrüder Sulzer AG, Winterthur

Nagra

Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 83-16

Experimente zur korrosionsbedingten
Wasserstoffbildung in Endlagern
für mittelaktive Abfälle

R. Schenk

Dezember 1983

Gebrüder Sulzer AG, Winterthur

Der vorliegende Bericht wurde im Auftrag der Nagra erstellt. Die Autoren haben ihre eigenen Ansichten und Schlussfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht unbedingt mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

Le présent rapport a été préparé sur demande de la Cédra. Les opinions et conclusions présentées sont celles des auteurs et ne correspondent pas nécessairement à celles de la Cédra.

This report was prepared as an account of work sponsored by Nagra. The viewpoints presented and conclusions reached are those of the author(s) and do not necessarily represent those of Nagra.

Zusammenfassung

Aerober und anaerober Abbau organischer Komponenten in Lagerstätten für mittelaktive Abfälle setzt Kohlendioxid frei, das an metallischen Behältern zu Säurekorrosion unter Wasserstoffentwicklung führen kann. Das Ausmass der allfälligen Wasserstoffproduktion geht in die Bestimmung der Langzeitsicherheit der Lagerstätte ein.

Nach thermodynamischen Berechnungen ist Wasserstoffbildung an Eisen im Lager grundsätzlich schon bei Anwesenheit von reinem Wasser möglich. Die verfügbaren kinetischen Daten zur Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit sind jedoch nicht ausreichend und deshalb experimentell zu ergänzen.

Im vorliegenden Bericht wurden im Wasser liegende Stahlproben mit verschiedenen Mischungen von Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff begast und die Wasserstoffentwicklung quantitativ erfasst.

Bei Kohlendioxidgehalten zwischen 1 und 20 Vol % wurden Wasserstoffentwicklungsraten von 1.4 - 28 ml H₂ pro Quadratmeter Eisenoberfläche und Stunde ermittelt. Wenn sich am Stahl sogenannte Belüftungselemente ausbilden, wird Wasserstoff sogar in neutralem Wasser in Abwesenheit von Kohlendioxid produziert. Erst bei pH-Werten oberhalb 8.5 konnte Wasserstoff nicht mehr nachgewiesen werden.

Alle Versuchsergebnisse beziehen sich auf reines begastetes Wasser bei 25 °C und Atmosphärendruck. Es ist davon auszugehen, dass natürliche Wässer mit unterschiedlichen Salzgehalten die Wasserstoffentwicklung sowohl erheblich verstärken wie auch reduzieren können und höhere Temperaturen und Drücke, insbesondere der CO₂-Partialdruck, grössere Wasserstoffraten verursachen.

Résumé

Du dioxyde de carbone, dégagé par suite de la décomposition aéro-bique ou anaéro-bique des composants organiques présent dans les entrepôts des déchets moyennement radioactifs, peut provoquer une corrosion avec formation d'hydrogène sur des récipients métalliques.

Pour déterminer la sécurité à long terme de l'entrepôt, les quantités probables d'hydrogène dégagé doivent pouvoir être estimées.

Des calculs thermodynamiques montrent qu'en présence de fer l'eau pure suffit déjà à elle seule pour la formation d'hydrogène dans l'entrepôt. Cependant, les données cinétiques disponibles sont insuffisantes pour calculer la vitesse de la corrosion; elles doivent être complétées expérimentalement.

Pour la présente étude on a fait barboter un mélange gazeux d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'azote dans de l'eau préalablement déminéralisée, dans laquelle on avait placé des échantillons en acier doux. Puis le développement d'hydrogène a été suivi en fonction du temps grâce à des analyses en continu.

Des teneurs de dioxyde de carbone entre 1 et 20 % en volume ont conduit à des quantités d'hydrogène de 1,4 jusqu'à 28 ml H₂ par mètre carré de surface de fer et heure.

Lors de la formation d'éléments par aération différentielle, de l'hydrogène est produit même dans de l'eau douce neutre exempte de dioxyde de carbone. Ce n'est qu'à partir d'un pH supérieur à 8.5 qu'on n'a plus détecté d'hydrogène.

Tous ces résultats se rapportent aux eaux pures aérées sous pression atmosphérique et à une température de 25 °C. Quant aux eaux naturelles (avec des degrés de salinité quantitatifs et qualitatifs divers) il faut s'attendre soit à une augmentation du taux d'hydrogène formé soit à une réduction, suivant la nature des sels dissous. Des températures et des pressions plus élevées, en particulier celle du dioxyde de carbone, peuvent également accélérer le développement d'hydrogène.

Summary

Organic components in an intermediate level waste repository decompose under both aerobic and anaerobic conditions to produce carbon dioxide, which may lead to acid corrosion of metallic containers and hence to hydrogen production.

The possibility of hydrogen production within the repository must be considered in determining the long term safety.

Thermodynamic calculations show that only pure water is required to produce hydrogen with iron in a repository. The hydrogen evolution rate is thus the important parameter. However, the available kinetic data is insufficient and needs to be supplemented experimentally.

Carbon steel specimens were immersed in water over which several gas mixtures containing nitrogen, oxygen and carbon dioxide were passed; the amount of hydrogen picked up by the gas stream was measured.

1.4 - 28 ml hydrogen per square meter per hour was evolved when the gas mixture contained 1 and 20 volume per cent carbon dioxide respectively. Hydrogen was also detected in natural CO₂-free water when oxygen concentration cells are present. No hydrogen could be detected at pH 8.5 and above.

The experiments were all carried out at 25 °C and atmospheric pressure and restricted to the carbonate system. Natural waters contain a mixture of salts; this may increase or reduce the hydrogen evolution rate. Higher temperatures and pressures, in particular a higher partial pressure of carbon dioxide, will probably lead to an increase in the hydrogen evolution rate.

	<u>Seite</u>
Zusammenfassung	I
Résumé	II
Summary	III

Inhaltsverzeichnis

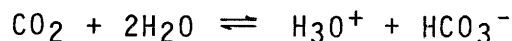
1. PROBLEMSTELLUNG	1
2. DAS MAA-LAGER ALS KORROSIONSMEDIUM BETRACHTET; MODELLVORSTELLUNGEN FUER DIE VERSUCHSPANUNG	2
3. GRUNDLAGEN UND LITERATURDURCHSICHT ZUR KORROSIONSBEDINGTEN WASSERSTOFFENTWICKLUNG	4
3.1 Korrosionsvorgänge, thermodynamische Aspekte	4
3.2 Bemerkungen zur Kinetik der Wasserstoffbildung	6
EXPERIMENTELLER TEIL:	
4. WASSERSTOFFENTWICKLUNG AN UNLEGIERTEM STAHL IN CO ₂ - UND O ₂ -HALTIGEM WASSER	12
4.1 Kurze Versuchsbeschreibung	12
4.2 Resultate und Diskussion	14
4.3 Zusammenfassung der wichtigsten Resultate	22
4.4 Schlussfolgerungen	23
4.5 Details zur Versuchsdurchführung	24
5. LITERATURVERZEICHNIS	28
5.1 Abkürzungen und Symbole	29

1. PROBLEMSTELLUNG

Einzulagernde mittelaktive Abfälle werden in unterschiedlicher Masse auch organische Stoffe, synthetischer oder natürlicher Herkunft, enthalten. Dabei kann es sich sowohl um kontaminiertes organisches Material, wie z.B. Ionenaustauscherharze oder auch nichtkontaminierte organische Hilfsstoffe, z.B. Bitumen als Behälterfüll- und Versiegelungsmaterial handeln (1).

Inwieweit Mikroorganismen in der Lage sind, unter den herrschenden Lagerbedingungen org. Kohlenstoffverbindungen u.a. in Kohlendioxyd (CO₂) umzusetzen ist ebenfalls Gegenstand von NAGRA-Studien (2). Wird - was nach dem jetzigen Wissensstand unterstellt wird - CO₂ produziert, bildet sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit oder auch grösseren Wassermengen ein saures, gegenüber Eisenwerkstoffen aggressives Medium.

In reinem Wasser dissoziiert CO₂ teilweise unter Bildung von Kohlensäure:



Der Vorgang stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar, wofür die Beziehung gilt:

$$\frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)_{\text{aq}}} = 10^{-6,52} f(T, p) \quad (3)$$

Steigender CO₂-Partialdruck führt also zu erhöhter CO₂ und H₃O⁺-Konzentration (tieferer pH-Wert) im Wasser. Eisenwerkstoffe, sofern sie nicht durch stabile Deckschichten geschützt sind, unterliegen darauf der Säure- bzw. Wasserstoffkorrosion:



Dieser Vorgang ist unter den Lagerbedingungen irreversibel. Theoretisch können somit bei ausreichendem CO₂-Volumen die gesamten Eisenwerkstoffe zu Korrosionsprodukten und Wasserstoff umgesetzt werden. Unter gewissen Voraussetzungen, die im folgenden noch diskutiert werden, verursacht der gebildete Wasserstoff in einer verschlossenen Kaverne mit kleingehaltenem Leervolumen einen Druckanstieg (1,4). Damit steigt, als wichtigste Konsequenz der Säurekorrosion, das Risiko der Verdrängung allenfalls kontaminierten Wassers in die Biosphäre.

Wenn Wasserstoffentwicklung nicht ausgeschlossen werden kann, sind zur Kalkulation dieses Risikofaktors Kenntnisse über die zu erwartenden Wasserstoffmengen im zeitlichen Verlauf erforderlich.

2. DAS MAA-LAGER ALS KORROSIONSMEDIUM BETRACHTET; MODELLVORSTELLUNGEN FUER DIE VERSUCHSPLANUNG

Für theoretische und experimentelle Ermittlungen über die Wasserstoffproduktion ist grundsätzlich die vollumfängliche Charakterisierung des Korrosionsmediums erforderlich. Insbesondere:

- Druck
- Temperatur
- Gaszusammensetzung, qualitativ und quantitativ
- Wasser und darin gelöste Stoffe qualitativ und quantitativ
- Umgebungsmaterial (Felsmaterial, Beton)

Naturgemäß sind diese Parameter in dem noch zu erstellenden MAA-Lager nicht vollständig bekannt. Zudem werden sie sich in Abhängigkeit der Lagerdauer (chemische, biologische, hydrologische Vorgänge) laufend ändern.

Unter diesen Voraussetzungen muss sich eine Korrosionsstudie zwangsläufig auf Vereinfachungen beschränken. Für den vorliegenden Bericht wurden deshalb nur die Parameter betrachtet, die erfahrungsgemäss dominant auf das Korrosionsverhalten von Eisen wirken: Wasser, Sauerstoff, Kohlendioxid, pH-Wert. Der Einfluss von im Wasser gelösten Salzen wurde im Rahmen dieser ersten Studie noch nicht untersucht.

Um den Versuchsumfang und die Zusammensetzung der Prüfmedien auf den praktisch interessierenden Bereich zu beschränken, wurde auf eine mögliche MAA-Lagerumgebung abgestellt, die sich in drei, korrosionsseitig verschiedene Phasen gliedern könnte.

- Phase I Bevor Mikroorganismen ihre Aktivität merklich entfaltet haben, ist das Korrosionsmedium Wasser (salzfreies Kondensat) und Luft mit dem natürlichen CO₂-Gehalt von ca. 0,03 Vol %.
- Durch die CO₂-Dissoziation resultiert pH 5.7.
- Phase II a) In der Phase mikrobiologischer Tätigkeit hat sich der CO₂-Gehalt in der Gasphase auf 1 Vol% erhöht, der O₂-Gehalt um 1% reduziert. Der pH-Wert stellt sich auf 5 ein.
- b) Wenn zur Produktion von CO₂ Luft die Hauptquelle für den Sauerstoff ist, resultiert als Grenzfall eine O₂-freie Gasphase mit ca. 20% CO₂ und ca. 80% N₂. Das Wasser nimmt den pH-Wert 4.3 an.

Phase III

In den Phasen I und II wird unterstellt, dass die Korrosionsvorgänge in den Stahlbehältern ohne Elektrolytaustausch mit der Lagerumgebung ablaufen. Sobald durch Korrosion Perforationen an den Behältern auftreten, wird jedoch dieser Austausch möglich. Ist - wie hier angenommen - die nähere Umgebung alkalisch reagierender Beton, wird CO_2 zu HCO_3^- und CO_3^{2-} umgesetzt. Je nach vorhandenem CO_2 -Volumen und Alkalikapazität des Betons verliert die Gasphase CO_2 und das Korrosionsmedium nimmt pH-Werte 7 an.

Entsprechend den hier unterstellten Phasen wurden die Versuche bei einem CO_2 -Gehalt zwischen 0,03 - 20 Vol %, einem O_2 -Gehalt zwischen 20 - 0 Vol % und pH-Werten von 4 - 10 durchgeführt. Abgesehen von den gewählten Konzentrationsbereichen sind die durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht an vorläufige Vorstellungen über die MAA-Lagerbedingungen gebunden.

3. GRUNDLAGEN UND LITERATURDURCHSICHT ZUR KORROSIONSBEDINGTEN WASSERSTOFFENTWICKLUNG

3.1 Korrosionsvorgänge, thermodynamische Aspekte

Das System Eisen, Wasser, CO₂ und O₂ beinhaltet die bekannten und im wesentlichen geklärten Grundreaktionen der elektrolytischen Eisenkorrosion (5):

- anodische Eisenauflösung nach der Reaktion $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ in O₂-freiem Wasser und $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ in einem zweiten Schritt bei Anwesenheit von Sauerstoff.
- Kathodische Reduktion von H⁺ und oder O₂ je nach pH und O₂-Gehalt.

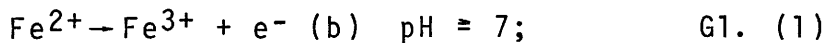
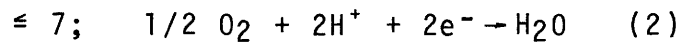
Die drei in 2., Seite 2 postulierten Phasen decken alle Grundreaktionen ab und lassen sich korrosionsseitig wie folgt gliedern:

Phase I

Eisenkorrosion in O₂-haltigem Wasser im Neutralbereich (pH 6-8)

anodisch

kathodisch



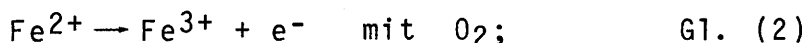
Lokal ungenügendes Sauerstoffangebot ermöglicht auch in dieser Phase die Reaktionen nach Gl. (3), (4).

Phase II

Eisenkorrosion in saurem Wasser:

anodisch

kathodisch

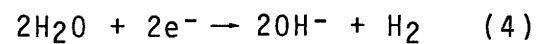
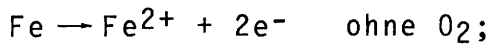


Phase III

Eisenkorrosion in neutralem-alkalischem Wasser mit und ohne Sauerstoff

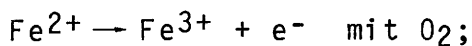
anodisch

kathodisch



mit O₂;

Gl. (1)



Gl. (1)

Die erwähnten Reaktionen haben bei 25°C folgende Gleichgewichtspotentiale:

$$(a) E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ V} + 0,03 \log (\text{Fe}^{2+})$$

$$(b) E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77 \text{ V} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Wegen dem Autoprotolysengleichgewicht des Wassers, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, sind die Reaktionen (1) und (2) bzw. (3) und (4) thermodynamisch gleichwertig und haben die Gleichgewichtspotentiale der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffelektrode:

$$(1), (2) E_{\text{O}_2/\text{H}^+} = 1,21 \text{ V} - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{für O}_2\text{-Partialdruck} = 0,2 \text{ bar})$$

$$(3), (4) E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad (\text{Atmosphärendruck: } 1 \text{ bar})$$

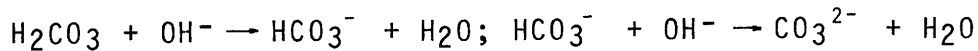
Im hier interessierenden pH-Bereich variiert $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ zwischen -0,59 V (pH 10) bis -0,18 V (pH 4).

Das Potential des Eisens richtet sich nach dem Bereich der möglichen Fe-Ionenkonzentration, der nach unten durch den praktischen Nullwert, d.h. $(\text{Fe}^{2+}) \approx 10^{-6} \text{ Mol/l}$, und nach oben durch das Löslichkeitsprodukt (L_p) limitiert ist.

Für Fe^{2+} ist $L_p \text{ Fe}(\text{OH})_2 = 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ Mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$ (6); bei pH 10 ist somit $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ maximal = -0,61 V. $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ ist bei gleichem pH -0,59 V, also immer noch positiver als $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$. Demnach ist die Reduktion von H^+ zu Wasserstoff in Wasser thermodynamisch selbst im Extremfall (kleinster Wert von $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ unter den gegebenen Bedingungen) noch möglich.

Eine wesentliche Rolle für die Wasserstoffbildung spielt der Sauerstoff:

- Bei der Reduktion von Sauerstoff wird Säure direkt Gl. (2) oder indirekt Gl. (1) verbraucht, steigt dabei der pH-Wert, verschiebt sich das Potential E_{H^+}/H^+ zu negativen Werten und das Kohlensäuregleichgewicht auf die Seite HCO_3^- und CO_3^{2-} .



- Da das Sauerstoffpotential E_{O_2}/H^+ stets positiver ist als E_{H_2}/H^+ , bei 0,2 bar O_2 (Luft) um 1,21 V, können die Reaktionen (a), (b) bei einem Potential ablaufen, bei dem Wasserstoffreduktion nur noch teilweise oder gar nicht mehr möglich ist.

3.2 Bemerkungen zur Kinetik der Wasserstoffbildung

Die Wasserstoffbildung an Eisen durch Wasserzersetzung nach Gl. (4) ist stark gehemmt. Die Korrosionsgeschwindigkeit in sauerstofffreiem neutralem Wasser (pH 6 - 8) liegt deshalb im Bereich weniger $\mu m/J$, nach Deckschichtbildung unter $1 \mu m/J$. Wasserstoffentwicklung, die allenfalls aus derart kleinen Korrosionsraten resultiert, ist offensichtlich ohne technischen Belang und daher kaum untersucht worden. Auch aktuelle Lehrbücher (5) verweisen immer noch auf die Arbeit im Jahre 1929 von Schikorr, der an Eisenspänen in Wasser "äusserst langsame, aber anhaltende Wasserstoffbildung" feststellte (7). Aus neuerer Zeit sind als Ausnahme Wasserstoffmessungen zur korrosionsseitigen Ueberwachung von Kesseln und Dampferzeugern zu erwähnen (8).

In den für die Praxis wesentlich wichtigeren sauerstoffhaltigen neutralen Wässern wird die maximale Korrosionsgeschwindigkeit (Gl. (a,1,2)) durch die O_2 -Diffusionsgrenzstromdichte limitiert, die bei 0,2 bar O_2 (Luft) ca. $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2}$ beträgt (\Rightarrow Eisenabtrag ca. 0,2 mm/J) (5). Die Grenzstromdichte für die Wasserstoffabscheidung beträgt dagegen bereits oberhalb pH 5 weniger als $1 \mu \text{Acm}^{-2}$ (\Rightarrow Eisenabtrag bei pH 6 ca. 0,001 mm/J). Wenn sich also Sauerstoff- und Wasserstoffreduktion bei pH \approx 6 nebeneinander abspielen, was energetisch ohne weiteres möglich ist, hat die wasserstoffbildende Säurekorrosion weniger als 1 % Anteil an der Gesamtkorrosionsrate. Durch Deckschichtbildung wird der Stofftransport zur Eisenoberfläche verlangsamt, möglicherweise weniger ausgeprägt für die H^+ -Ionen, womit sich zwar der Säurekorrosionsanteil relativ erhöhen kann, die Sauerstoffkorrosion aber immer noch dominiert.

Das bereits oben festgestellte mangelnde technische Interesse, die Wasserstoffbildung experimentell zu erfassen, trifft wohl für sauerstoffhaltige Wässer noch vermehrt zu. Nach unserer Literaturdurchsicht wurden denn bisher auch keine entsprechenden Messungen durchgeführt.

In oxidationsmittelfreien sauren Wässern ($\text{pH} < 6$), wo die Eisenkorrosion nur nach Gl. (a,3) erfolgen kann, sind gemessene Korrosionsraten bzw. elektrochemisch ermittelte Korrosionsströme immer proportional der gebildeten Wasserstoffmenge. Für diesen Grenzfall kann deshalb auf umfangreiches Datenmaterial der Korrosionsliteratur zurückgegriffen werden.

Grundsätzlich erfolgt die Wasserstoffproduktion, wie Abb. 1 zeigt, in Abhängigkeit der Säurekonzentration bzw. dem pH-Wert.

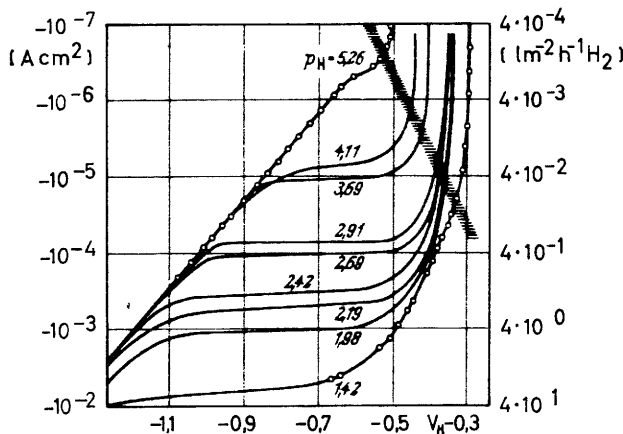


Abb. 1: Kathodische Summenstromdichte/Potentialkurven von Eisen in 4 % NaCl+HCl-Lösung, O₂-frei. Unterhalb des schraffierten Bandes identisch mit der Teil-Stromdichte/Potentialkurve der kath. Wasserstoffabscheidung (Stern)

Die horizontal verlaufenden Kurvenpartien sind Diffusionsgrenzströme die dann auftreten, wenn der Transport von H⁺-Ionen aus dem Lösungsinern zur Metalloberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt. Beim freien Korrosionspotential limitiert die jeweilige, dem pH entsprechende Grenzstromdichte die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung.

Schwache, d.h. unvollständig dissoziierte Säuren, zu denen auch CO₂ gehört, führen bei gleichem pH zu wesentlich höheren Grenzstromdichten bzw. Wasserstoffbildung. Während beispielsweise bei pH 4 mit Salzsäure nur H⁺-Ionen in einer Konzentration von 10⁻⁴ Mol/l für den Stofftransport zur Verfügung stehen, sind bei Schwefelwasserstoffsäure ($\text{p}K_s = 6.9$) zusätzlich ca. $8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H₂S vorhanden, welches direkt an der korrodierenden Metalloberfläche durch ständige Nachdissoziation weitere H⁺-Ionen liefert oder auch direkt reduziert ($\text{H}_2\text{S} + e^- \rightarrow \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2$) werden kann.

Der Mechanismus der Wasserstoffabscheidung in CO₂-haltigen Lösungen muss nach den in der Literatur vertretenen unterschiedlichen, teils widersprüchlichen Meinungen als unvollständig geklärt betrachtet werden. Der Grenzstrom erhöhende Effekt von CO₂ steht jedoch fest; Abb. 2.

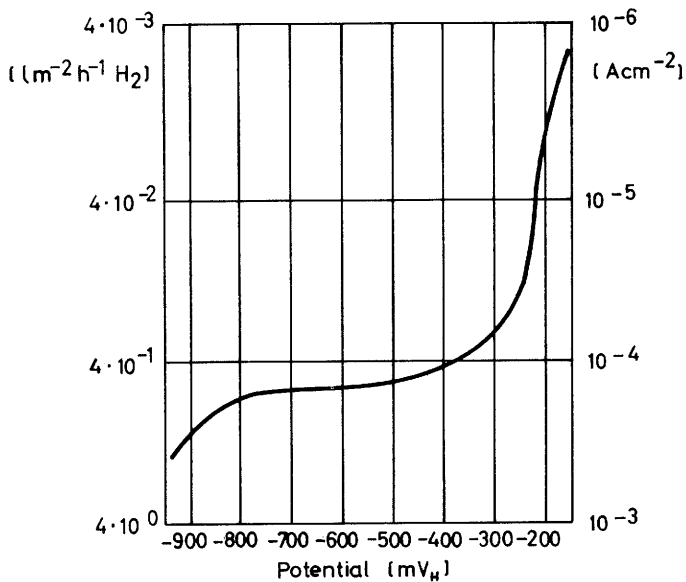


Abb. 2: kathodische Polarisationskurve von Pt in CO₂-gesättigter 0,5 M Na₂SO₄-Lösung, pH-Wert: 4.2 (Schwenk)

Schwenk (9) interpretiert den höheren Grenzstrom als CO₂-Diffusions-Grenzstrom und postuliert eine Wasserstoffabscheidung in 3 Teilschritten:

1. CO₂-Transport geschwindigkeitsbestimmend
2. CO₂-Hydratation und Dissoziation:

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$$
3. elektrochemische Phasengrenzreaktion

Schmitt und Rothmann (10), (11) folgern aus ihren Versuchen an rotierenden Scheibenelektroden, dass die Hydratation des CO₂ geschwindigkeitsbestimmend ist (\Rightarrow Reaktionsgrenzstrom). Die beschleunigte Wasserstoffabscheidung sei auf die direkte Reduktion von Kohlensäure zurückzuführen:

1. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ geschwindigkeitsbestimmend
2. $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^- + 1/2 \text{H}_2$
 nebst

$$2\text{H}^+ (\text{aus } \text{H}_2\text{CO}_3\text{-Dissoz.}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$$

Denselben Mechanismus unterstellen auch Fischer und Siedlarek (12). An einer Platinelektrode in HCl-Lösung mit pH 3 stellen sie bei CO₂-Spülung des Elektrolyten eine gegenüber N₂-Spülung um 130 mA cm⁻² erhöhte Grenzstromdichte fest. Ausserdem finden sie eine katalytische Wirkung auf die Wasserstoffabscheidung durch CaCO₃-Schichten auf der Metalloberfläche.

De Waard und Milliams (13) gehen davon aus, dass Kohlensäure direkt reduziert und dabei der Elektronentransfer geschwindigkeitsbestimmend ist.

Schmitt (14) gelangt in seiner 1983 erschienenen Arbeit nach Literaturrecherchen und eigenen Untersuchungen zur Ansicht, in O₂-freien Medien sei die CO₂-induzierte Wasserstoffentwicklung nunmehr geklärt und verlaufe nach dem Schema Abb. 3.

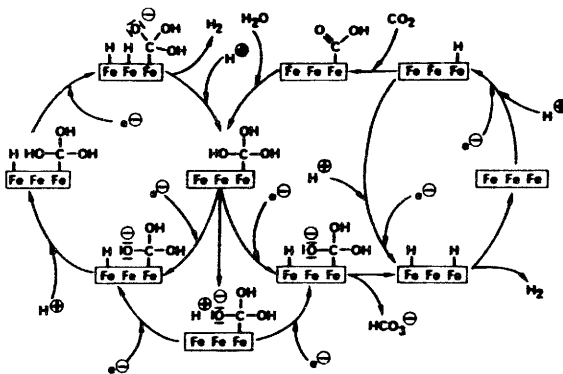


Abb. 3: Mechanismus der Wasserstoffentwicklung bei CO₂-Korrosion an Eisen (nach Schmitt).

Im Gegensatz zu anderen Autoren postuliert Schmitt Uebergangszustände mit Formiat- (COOH°) und H₃CO₃°-Radikalen.

Wenn nach der direkten Reduktion von Kohlensäure ($H_2CO_3 + e^- \rightarrow HCO_3^- + H^\circ$) HCO₃⁻ adsorbiert bleibt und wieder neu protoniert wird ($HCO_3^-_{ad} + H^+ \rightarrow H_2CO_3$) spricht Schmitt von einem katalytischen Zyklus.

Die zahlreichen ausgeprägt praxisbezogenen Arbeiten über CO₂-Korrosion (Rauchgaswäscher, Förderung und Transport von CO₂-haltigen Erdgas- und Oel, Solen, Tiefenwässern etc.) basieren auf zu komplexen Verhältnissen, als deren Ergebnisse auf die MAA-Lagerbedingungen bezogen werden könnten. Einige Versuchsergebnisse, die aus Korrosionsmessungen unter Luftausschluss stammen und sich deshalb auf Wasserstoffraten umrechnen lassen, sind in Tab. 1 Seite 11 wiedergegeben.

Bemerkenswert an diesen Daten sind insbesondere der Temperatureinfluss, um den Faktor 6 gesteigerte Wasserstoffentwicklung bei 60°C gegenüber 15°C, sowie der Unterschied zwischen Na₂SO₄-Lösung und destilliertem Wasser. Na₂SO₄, das hier offensichtlich die Deckschichtbildung am Eisen begünstigt ist ein deutlicher Hinweis auf die Bedeutung von Fremdionen.

Wie schon erwähnt, können sich die Sauerstoff- und H⁺-Reduktionsvorgänge überlagern. Die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff im Bereich der CO₂-Korrosion könnte deshalb prinzipiell die Gesamtkorrosionsrate erhöhen, ohne die Wasserstoffentwicklung zu beeinflussen.

Die wenig wirksame Deckschichtbildung, die bei blosser CO_2 -Säurekorrosion durch poröses FeCO_3 erfolgt (15), dürfte jedoch durch den Einbau von O_2 -korrosionsprodukten empfindlich beeinflusst werden. Um den O_2 -Einfluss abzuklären sind deshalb sowohl die Wasserstoffentwicklung, wie auch die Gesamtkorrosionsrate zu erfassen.

Schlussbemerkung

Zusammenfassend ist nach der Literaturdurchsicht und dem Stand der Theorie festzustellen, dass die vorliegenden kinetischen Daten, insbesondere im pH-Bereich > 4 , nicht zu einer zuverlässigen Abschätzung der zu erwartenden Wasserstoffentwicklung ausreichen.

Tab. 1

Ref.	Medium	Bemerkungen	CO ₂	Messmethode	Korrosionsrate	umgerechnet auf Wasserstoff*	
						ml·m ⁻² h ⁻¹	l·m ⁻² /J
(13)	H ₂ O, 1% NaCl 15°C	Strömung: 1 m sec ⁻¹	1 bar	Kurzzeitversuche el. chem. + gravi- metrisch	0,7 mm/J	0,28	2450
	H ₂ O, 1% NaCl 15°C	"	0,52 bar	"	0,4 mm/J	0,16	1400
	H ₂ O, 1% NaCl 60°C	"	0,8 bar	"	3,9 mm/J	1,56	13650
(9)	0,5 m Na ₂ SO ₄ , H ₂ O, 25°C, pH 4.5	undefinierte Strömung; Gas- einleitung ins Medium	Sättigung bei 1 bar ⇒ 0.8g CO ₂ /l	1000 h-Versuch el. chem., gravi- metrisch	40 μAcm ⁻² ≅ 0,4 mm/J	0,16	1400
(16)	0,5 m Na ₂ SO ₄ , H ₂ O, 25°C, pH 4.5	Gaseinleitung ins Medium	Sättigung bei p CO ₂ = 0,25 bar ⇒ 0,33 CO ₂ /l	250 h-Versuch gravimetrisch	0,05 mm/J	0,02	175
	dest. H ₂ O, 25°C, pH 4.2		Sättigung bei pCO ₂ =0,25bar⇒ >0,33 CO ₂ /l	"	0,18 mm/J	0,07	630

* 1 μAcm⁻² ≅ 10⁻² mm/J ≅ 10⁻² g Fe m⁻² h⁻¹ ≅ 4 · 10⁻³ l H₂ m⁻² h⁻¹ ≅ 35 l H₂ m⁻²/J

EXPERIMENTELLER TEIL;4. WASSERSTOFFENTWICKLUNG AN UNLEGIERTEM STAHL IN CO₂- UND O₂-HALTIGEM WASSER4.1 Kurze Versuchsbeschreibung (Details in Abschnitt 4.5)

Gasgemische von Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff wurden in variiertem Zusammensetzung kontinuierlich durch Korrosionszellen - 3 in Serie verbundene Infusionsflaschen mit unlegierten Stahlproben in bi-distilliertem Wasser - geleitet.

Um bei der Gaszufuhr keine undefinierten Röhreffekte im Wasser zu erzeugen, wurde das Wasser, wie in Abb. 4 Seite 27 und 5 Seite 25 ersichtlich, lediglich überspült. Damit konnte der Stofftransport für die Korrosion nur über die bei der Prüftemperatur von 25 °C herrschenden Eigenkonvektions- und Diffusionsvorgänge erfolgen.

Mit einem Gaschromatographen ist das jeweilige Versuchsgas nach Passierung der Korrosionszellen ständig auf den Wasserstoffgehalt analysiert worden. Diese Methode gestattete die quantitative Erfassung von minimal 10^{-6} l produzierten Wasserstoff pro Stunde, was bei der für die Versuche gewählten Fläche der Stahlproben (3x26 cm²) einer Säurekorrosionsrate von 0,3 µm/J entspricht.

Die Versuchsdauer wurde jeweils so lange fortgesetzt, bis die gebildete Wasserstoffmenge pro Zeiteinheit konstant blieb, bzw. im Diagramm $\frac{dH_2}{dt}$ eine konstante Steigung ermittelt wurde.

Bei Versuchsende wurde eine der drei Infusionsflaschen sofort geöffnet und der Massenverlust der Stahlproben bestimmt.

Die verbleibenden Flaschen wurden von der Gaszufuhr abgekoppelt und während rund einem Monat verschlossen ausgelagert. Nach der Auslagerungsperiode wurde die Druckänderung der Gasphase und deren Zusammensetzung untersucht.

Entsprechend den in Abschnitt 2. unterstellten MAA-Lagerphasen gelangten als Prüfgasgemische zur Anwendung:

- 0,03%	CO ₂ *	(Luft)		(Phase I)
- 1%	CO ₂ ,	20% O ₂ ,	Rest Ar + N ₂	(Phase IIa)
- 20%	CO ₂ ,	80% N ₂		(Phase IIb)
- kein	CO ₂ ,	1% O ₂ ,	Rest N ₂	(Phase III)

*) Um mit einer garantiert oelfreien, SO₂- und NO_x- freien Luft arbeiten zu können, wurde synthetische Luft verwendet, die wie sich nachträglich herausstellte einen CO₂-Gehalt < 0,01% aufwies.

Die pH-Werte im bi-distilliertem Wasser resultierten nach dem CO₂-Gehalt der Gasphase:

- pH > 6 bei CO₂ < 0,01%
- pH 5 bei 1% CO₂;
- pH 4.3 bei 20% CO₂.

Bei der Anwendung des CO₂ - freien Gases mit 1 % O₂ erfolgte die gewünschte pH-Einstellung mit NaHCO₃ / CO₃²⁻.

4.2 Resultate und Diskussion4.2.1 20 %, CO₂, Phase IIb

Bereits zwei Stunden nach Versuchsbeginn mit der 20% CO₂-Gasmischung wurde mit $2 \text{ ml H}_2 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$ deutlich Wasserstoffbildung indiziert. Danach steigerte sich die Wasserstoffentwicklung innert weniger als 20h bis auf $60 \text{ ml m}^{-2}\text{h}^{-1}$, fiel so dann etwas weniger rasch wieder ab und stagnierte nach weiteren 60 h bei $28 \text{ ml m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Eisenabtrag: $70 \mu\text{m/J}$), Abb. 6.

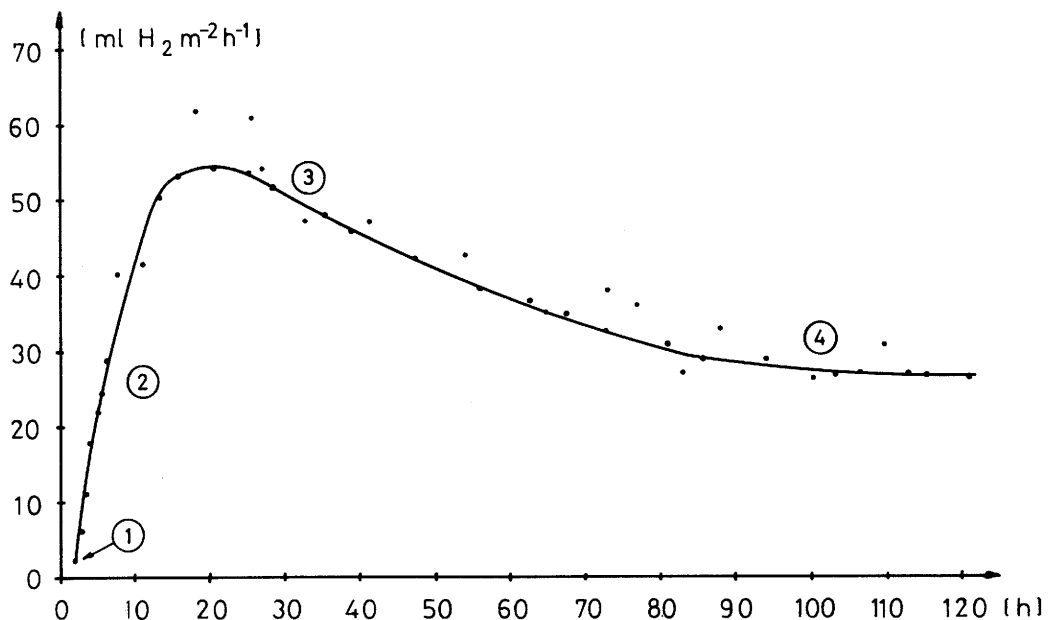


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung an unlegiertem Stahl im Wasser, 25 °C bei Ueberspülung mit 20% CO₂, Rest N₂.

Die Integration der Kurve über die gesamte Versuchsdauer ergab eine Wasserstoffproduktion von $4,3 \text{ l m}^{-2}$; dies entspricht einem Eisenabtrag von $10,7 \text{ g m}^{-2}$.

In der Versuchslösung, die farblos und transparent geblieben war wurde mit Atomabsorptionsanalyse (AAS) die Eisenionenkonzentration bestimmt.

Im weiteren wurde der Gewichtsverlust an den Stahlprobe ermittelt:

* Gewichtsverlust nach Integration der H ₂ -Kurve:	10,7 g m ⁻²
* Gewichtsverlust nach AAS:	8,9 g m ⁻²
Gewichtsverlust nach Differenzwägung:	9,3 g m ⁻²

* geschätzter Fehler: + 10%

Diese Resultate stehen tendenziell in guter Uebereinstimmung mit der Feststellung, dass die geprüften Stahlproben grünliche Deckschichten von Fe CO_3 (16) aufweisen. Demnach indiziert prinzipiell der gebildete Wasserstoff die effektive Korrosionsrate, während die AAS-Analyse und die Differenzwägung einen zu geringen Massenverlust vortäuschen.

Die Wiederholung des Versuches mit neuen Stahlproben bestätigte die ersten Resultate und brachte - bei einem solchen Verlauf nicht unbedingt erwartet - die gute Reproduzierung der Wasserstoffkurve.

Das bei ② - ③ auftretende Korrosionsmaximum ist ein eindeutiger Hinweis, dass die Gleichgewichtskorrosionsrate bei ④ nicht durch den CO_2 -Diffusionsgrenzstrom limitiert wird.

Bei einem reaktionskontrolliertem Vorgang wäre eine direkte Abhängigkeit von der CO_2 -Konzentration d.h. dem Partialdruck und Unabhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten:

Aus Tab. 1 ergibt sich nach Umrechnung auf 0,2 bar CO_2 :

- Ref. (13)	56-62 ml	$\text{H}_2 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$;	1% NaCl,	15 °C
- Ref. (9)	32	$\text{H}_2 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$;	0,5 M Na_2SO_4 ,	25 °C
- Ref. (16)	16	$\text{H}_2 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$;	0,5 M Na_2SO_4 ,	25 °C
- Ref. (16)	56	$\text{H}_2 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$;	H_2O	25 °C
nach eigenen Messungen	28	$\text{H}_2 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$;	H_2O	25 °C

Die Diskrepanz dieser Resultate und obige Ueberlegungen legen die Vermutung nahe, dass die Gleichgewichtskorrosionsrate durch FeCO_3 -Deckschichtbildung begrenzt wird. Da die Fe CO_3 -Schicht porös ist (15) und Fe CO_3 mässig gut löslich ist ($L_p \text{ FeCO}_3: 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{21-2} \Rightarrow$ Ueberschreitung des Löslichkeitsproduktes nur im Phasengrenzbereich mit höheren CO_3^{2-} -Angebot), wird die Deckschichtbildung wahrscheinlich durch Fremdionen, die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur empfindlich beeinflusst.

Als mögliche Interpretation des festgestellten Kurvenverlaufes kann eine Folge von 4 verschiedenen Reaktionsbedingungen angenommen werden:

- ① Startphase: Die angreifende Säure hat nur über Poren und Fehlstellen der Eisenoxidschicht Zugang zur Metalloberfläche.
- ② Durch Auflösung der Oxidschicht vergrößern sich rapid die freien Oberflächenbezirke; exponentieller Anstieg der Wasserstoffentwicklung.
- ③ Im Phasengrenzbereich Metall/Lösung wird das Löslichkeitsprodukt von FeCO_3 , $\text{LpFeCO}_3 : 3,3 \cdot 10^{-7}$, überschritten. Es findet ein Deckschichtaufbau statt, der die Wasserstoffabscheidung wieder verlangsamt.
- ④ Es wird ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Auflösung von FeCO_3 erreicht; die Deckschichtdicke und damit auch die Wasserstoffentwicklung bleiben konstant.

Korrosionszellen, die nach 5-tägiger Ueberspülung mit 20% CO_2 / 80% N_2 von der Gaszufuhr getrennt und dann verschlossen während 20 bzw. 64 Tagen aufbewahrt wurden, zeigten folgende Veränderungen:

	<u>20 d</u>	<u>64 d</u>
ΔG (Differenzwägung)	0,35 g m ⁻²	0,81 g m ⁻²
ΔG (AAS)	0,3 g m ⁻²	0,8 g m ⁻²
CO_2 -Verbrauch	1300 mlm ⁻²	3600 mlm ⁻²
CO_2 -Verbrauch in % des Anfangsvolumens	13 %	35 %
H_2 - Produktion	650 mlm ⁻²	1800 mlm ⁻²
ΔG (nach H_2 -Produktion)	1,6 g m ⁻²	3,9 g m ⁻²
ΔG (bei 100% Umsatz von CO_2)	13 g m ⁻²	

Wie Abb. 7 zeigt, verläuft der CO_2 -Verbrauch, bzw. die H_2 -Produktion in der gewählten Prüfdauer annähernd linear, jedoch erheblich langsamer als bei kontinuierlicher Gaszufuhr. Bei der Wasserstoffentwicklungsrate von $28 \text{ mlm}^{-2}\text{h}^{-1}$ hätte im Auslagerungsversuch nach 1 Tag bereits 10% des CO_2 -Volumens umgesetzt werden müssen, während aber ein CO_2 -Verbrauch von 13% erst nach 20 Tagen ermittelt wurde.

Rühreffekte kommen als Ursache nicht in Frage, da bei beiden Versuchsvarianten das wässrige Medium unbewegt blieb.

Auffallend sind die um einen Faktor 5 kleineren Gewichtsverluste nach Differenzwägung und AAS gegenüber dem aus der Wasserstoffproduktion gerechneten Wert, was auf ein weiteres Deckschichtwachstum hinweist.

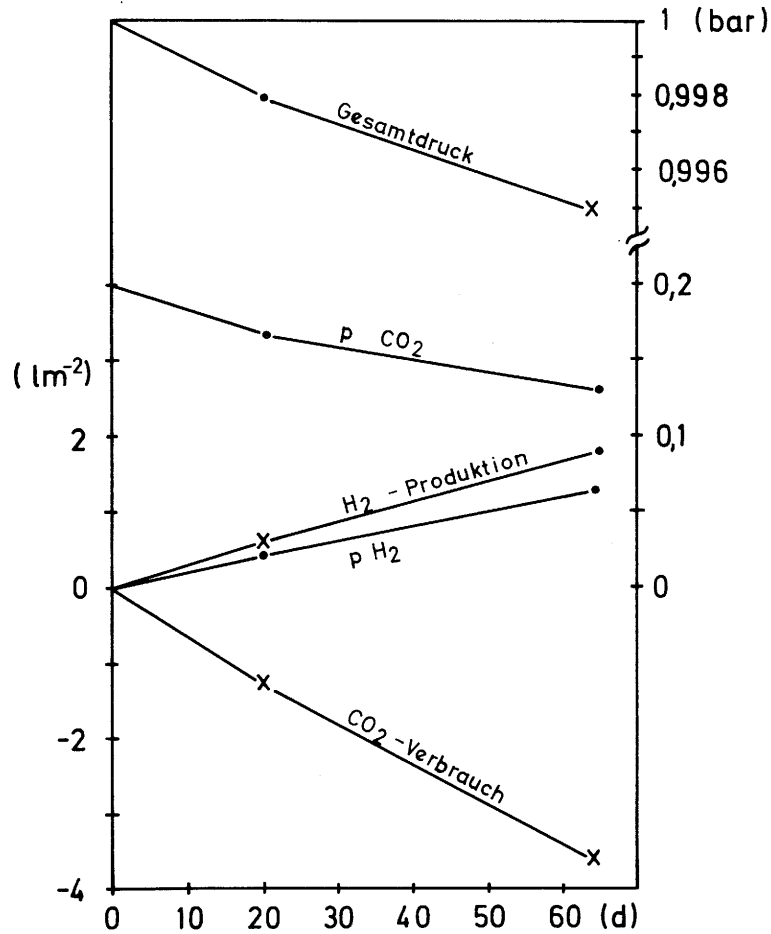
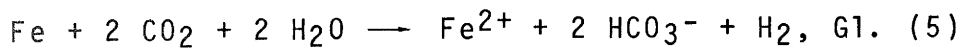


Abb. 7

Druckverlauf, bzw. H₂-Produktion und CO₂-Verbrauch im Auslagerungsversuch nach vorgängiger 5d Ueberspülung mit 20% CO₂ / 80% N₂.

Wasservolumen: Gasvolumen 1:1
 x: Messpunkte
 •: gerechnete Werte

Klar zu erkennen ist das Volumenverhältnis CO₂-Verbrauch: H₂-Produktion = 2 : 1; obwohl FeCO₃ - Deckschichten gebildet werden, verläuft demnach die CO₂-Korrosion bei pH ≈ 4 nach der Bruttogleichung:



Daraus ergibt sich hinsichtlich der Druckverhältnisse eine wesentliche Konsequenz: Bei einem Volumenverhältnis Gasraum/Wasser = 1 : 1, 2 ist CO_2 bei 20 °C (Löslichkeit in Wasser: 1,64 g/l bei 1 bar) zu je 50% in der Gasphase und im Wasser gelöst.

Wird in diesem Fall CO_2 quantitativ zu Wasserstoff umgesetzt, geschieht dies ohne Druckänderung (die Löslichkeit von H_2 im Wasser ist vernachlässigbar klein).

Die Vergrößerung des Wasservolumens gegenüber dem Gasraum verursacht dagegen einen Druckanstieg und die Verkleinerung einen Druckabfall.

4.2.2 1 % CO₂, Phase IIa

Von den 2 durchgeführten Versuchen mit 1 % CO₂, 20 % O₂, Rest N₂/Ar wurde jeweils nach 20 h Prüfdauer signifikant Wasserstoff nachgewiesen und nach 50 h reproduzierbar eine konstante Wasserstoffentwicklung von 1,4 ml m⁻²h⁻¹ gemessen, Abb. 8.

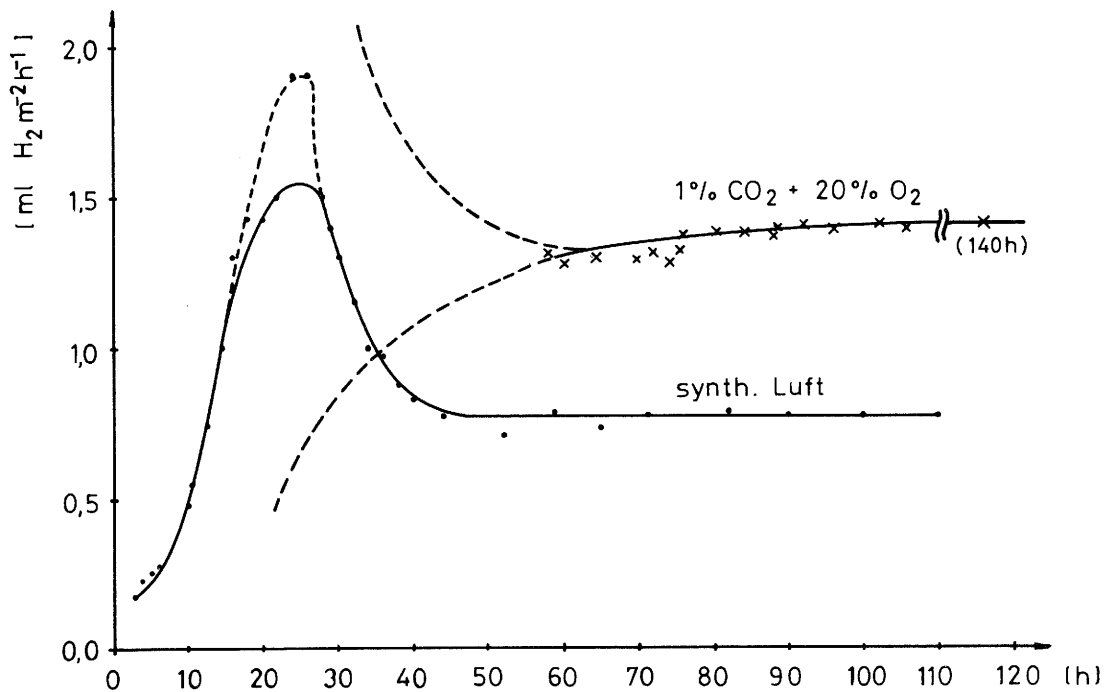


Abb. 8: zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung an unlegiertem Stahl in Wasser, 25°C bei Ueberspülung mit 1 % CO₂ + 20 % O₂, Rest N₂ und synthetischer CO₂-freier Luft. (Mit gebrochener Linie sind nicht reproduzierte Kurvenbereiche angegeben).

Nicht reproduziert werden konnte der Bereich zwischen 20 und 50 h; im ersten Versuch wurde ein Korrosionsmaximum wie im 20 % CO₂-Versuch, im zweiten Versuch ein direkter Uebergang zur konstanten Korrosionsrate gefunden. Während sich die Stahlprobe im 20 % CO₂-Versuch mit einer lückenlosen FeCO₃- Schicht bedeckten, entwickelten sich auf der Stahloberfläche im 1 % CO₂-Versuch nach 50 h dunkelbraune Flecken, Abb. 9; an den blank gebliebenen Bereichen wurde Gasblasenbildung beobachtet. Die Kontrolle der Proben nach Versuchsende zeigte deutliche Anätzungen an den blanken Stellen, während die dunklen Flecken - offensichtlich äusserst dünne Oxidfilme - die unangegriffene, glänzende Metalloberfläche durchschimmern liessen.

Der Metallabtrag in diesen Zonen ist beträchtlich:

	<u>nach 6 d</u>	<u>nach 60 d</u>
ΔG (Differenzwägung)	8.8 g m ⁻²	18 g m ⁻²
ΔG (nach H ₂ -Produktion)	0.4 "	0.53 "
ΔG (nach O ₂ -Verbrauch)		19 "
ΔG (nach O ₂ -Verbrauch)		0.5 "
CO ₂ -Verbrauch		400 ml m ⁻²
O ₂ -Verbrauch		5150 "
H ₂ -Produktion	170 ml m ⁻²	210 "
CO ₂ -Verbrauch in % des Anfangsvolumens		70 %
O ₂ -Verbrauch in % des Anfangsvolumens		90 %
Gesamtdruckabfall		1 → 0,8 bar

Folgerungen aus diesen Resultaten:

Die Korrosionsrate wird durch den Sauerstoff, der innert 60 Tagen nahezu quantitativ umgesetzt wurde, mit etwa 95 % Anteil an der Gesamtkorrosion dominiert.

Gleichzeitig wird aber auch CO₂ verbraucht und die nach Gl (5) stöchiometrische Wasserstoffmenge produziert.

Bemerkenswert ist, dass CO₂ bei einer Anfangskonzentration von 1 % in Gegenwart von Sauerstoff in 60 Tagen zu 70 % verbraucht wurde, wogegen beim 20 % CO₂-Versuch in der selben Zeit nur 35 % umgesetzt wurden. Dies lässt vermuten, dass die Wasserstoffreduktion an den blanken, deckschichtfreien Zonen stattfinden kann, der Sauerstoff also indirekt die Wasserstoffbildung begünstigt.

4.2.3 Luft, Phase I

Für die Versuche mit Luft kam die Druckluft aus dem Netz, d.h. komprimierte Luft aus der Umgebung (schwache Industriatmosphäre) nicht in Frage, weshalb synthetische Luft zur Anwendung gelangte. Entgegen den Angaben des Herstellers zeigte sich jedoch nachträglich, dass diese Luft noch ca. 1% Argon und Helium, aber kein CO₂ (CO₂-Gehalt < 0,01 %) enthielt. Nach den Ergebnissen mit synthetischer Luft hat sich dieser Irrtum allerdings eher als Vorteil erwiesen, zeigte sich doch, dass Wasserstoffentwicklung auch in CO₂-freiem, O₂-belüfteten Wasser in nicht unerheblichem Masse entstehen kann.

Wie im 20 % CO₂-Versuch durchläuft die Wasserstoffentwicklung wieder ein deutliches Maximum und stabilisiert sich dann bei einem konstanten Wert von 0,8 ml m⁻²h⁻¹, Abb. 8. Analog zum 1 % CO₂-Versuch entwickelten sich auf der Stahloberfläche Flecken aus schwarzen aber noch transparenten Filmen, nebst blanken angegriffenen Zonen, Abb. 9.

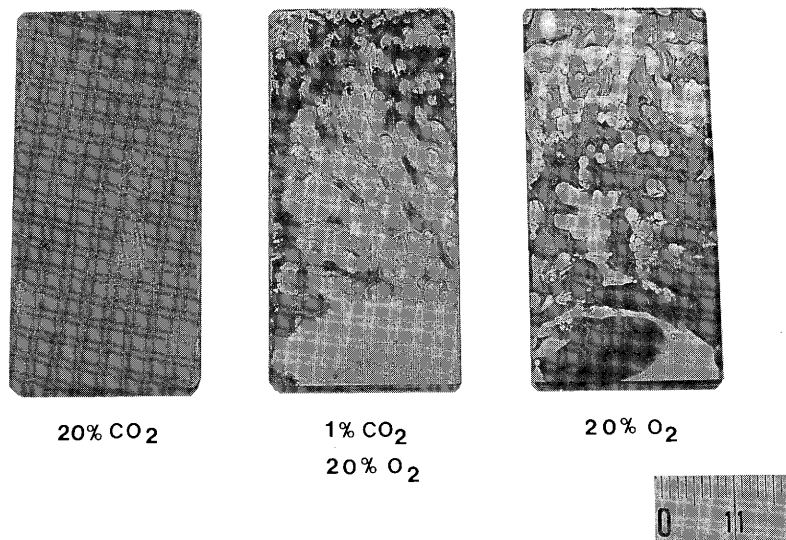


Abb. 9: Stahlproben nach 120 h Prüfdauer: Gleichmässige FeCO₃-Deckschicht bei 20 % CO₂; blanke angegriffene Zonen bei 1 % und 0 % CO₂.

Aus den Analysenwerten der Auslagerungsversuche geht eindeutig hervor, dass die Wasserstoffbildung nicht auf Spuren von CO₂ in Versuchsgas zurückzuführen ist. Durch den grossen Sauerstoffverbrauch resultierte wiederum ein erheblicher Druckabfall:

	nach 33 d	nach 52 d
Δ G (Differenzwägung)	13 g m ⁻²	14,5 g m ⁻²
Δ G (nach H ₂ -Produktion)	0,3 "	0,4 "
Δ G (nach O ₂ -Verbrauch)	14 "	16 "
H ₂ -Produktion	120 ml m ⁻²	150 ml m ⁻²
theoretisch mögliche H ₂ -Produktion aus CO ₂ -Verbrauch bei anfänglich 0,01 % CO ₂	3 "	
O ₂ -Verbrauch	3850 "	4460 "
O ₂ -Verbrauch in % des Anfangsvolumens	70 %	80 %
Druckabfall		1 bar → 0,9 bar

Die Koexistenz aktiver (deckschichtfreier) und passiver Bereiche ist wahrscheinlich eine Folge von Belüftungselementbildung. Unterschiedliches Sauerstoffangebot an der Stahloberfläche durch einen O_2 -Konzentrationsgradienten in der Lösung, ermöglicht lokal getrennte Metallauflösung ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) und O_2 -Reduktion ($1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2 OH^-$). An diesen aktiven Oberflächenbereichen kann offenbar auch die direkte Wasser-Reduktion ($2 H_2O + 2e^- \rightarrow 2 OH^- + H_2$), die sonst bei Temperaturen $< 100^\circ C$ stark gehemmt ist, in merklichem Ausmass erfolgen.

4.2.4 1 % O_2 , Phase III

In den Versuchen mit 1 % O_2 , Rest N_2 bei pH 8.5 und 10 blieben die Stahlproben während 4-monatiger Prüfdauer metallisch glänzend und Wasserstoffbildung konnte weder bei kontinuierlicher Gaszufuhr noch in den Auslagerungsversuchen nachgewiesen werden. Dieses Verhalten deutet auf die Richtigkeit der Hypothese, wonach die Bildung von aktiven Zonen durch Belüftungselemente die Voraussetzung für die Wasserstoffbildung aus Wasser darstellt.

4.3 Zusammenfassung der wichtigsten Resultate

20 % CO_2 , Rest N_2
 H_2O , $25^\circ C$
 unlegierter Stahl

Wasserstoffproduktion:
 $28 \text{ ml m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
 $245 \text{ l m}^{-2}/\text{Jahr}$

CO_2 -Verbrauch:
 $56 \text{ ml m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
 $490 \text{ l m}^{-2}/\text{Jahr}$

Druck:

- Konstanz, wenn Volumen
 H_2O : Gasphase = 1,2 : 1
- Anstieg, wenn Volumen
 H_2O : Gasphase $> 1,2$
- Reduzierung, wenn Volumen
 H_2O : Gasphase $< 1,2$

1 % CO_2 , 20 % O_2 ,
 Rest N_2 , $25^\circ C$
 unlegierter Stahl

Wasserstoffproduktion:
 $1,4 \text{ ml m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
 $12 \text{ l m}^{-2}/\text{Jahr}$

CO_2 -Verbrauch:
 $2,8 \text{ ml m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
 $24 \text{ l m}^{-2}/\text{Jahr}$

Druck:

- Reduzierung durch
 Sauerstoffverbrauch

20 % O₂, Rest N₂
 H₂O, 25 °C
 unlegierter Stahl

Wasserstoffproduktion:
 0,8 ml m⁻² h⁻¹
 7 l m⁻²/Jahr

Druck:
 - Reduktion durch
 Sauerstoffverbrauch

1 % O₂, Rest N₂
 H₂O pH 8 - 8,5,
 bzw. pH 10, 25 °C

Wasserstoffproduktion:
 unterhalb der Nachweisgrenze
 d.h. < 0,06 ml m⁻² h⁻¹
 < 0,5 l m⁻²/Jahr

4.4 Schlussfolgerungen

Wasserstoffbildung an unlegiertem Stahl kann schon in reinem CO₂-freiem Wasser bei 25 °C erfolgen.

Zur Bildung relevanter Mengen sind aber offenbar aktive Oberflächenzonen erforderlich, die als Folge differenzieller Sauerstoffbelüftung in unbewegtem Wasser entstehen können. In diesen Zonen kann Wasser wahrscheinlich direkt zu Wasserstoff reduziert werden, während diese Reaktion sonst bei Temperaturen unter 100 °C stark gehemmt ist.

Bleibt die Belüftungselementbildung infolge stark reduzierten Sauerstoffgehalt und pH Wert > 8 aus, sind offensichtlich auch die Voraussetzungen zu merklicher Wasserstoffproduktion nicht mehr gegeben.

Belüftungselementbildung tritt ebenfalls auf, wenn die Luft kleinere CO₂-Gehalte (1 %) aufweist. Im Unterschied zum CO₂-freien Medium wird dann aber Wasserstoff aus der leichter reduzierbaren Kohlensäure gebildet.

In sauerstofffreiem Wasser erzeugt die CO₂-Korrosion am unlegierten Stahl zwar Deckschichten aus FeCO₃, die jedoch porös bleiben und eine stetige, erhebliche Wasserstoffabscheidung ermöglichen.

In einem abgeschlossenen Raum kann der Wasserstoff nur dann zu einem Druckanstieg führen, wenn

- CO₂-gesättigtes Wasser bei 25 °C mehr als die Hälfte des Raumvolumens ausfüllt
- oder der Wasserstoff aus der Reduktion von Wasser stammt und gleichzeitig nicht wesentlich mehr Sauerstoff reduziert wird.

Abgesehen von diesen Bedingungen führt der Sauerstoff- und CO₂-Verbrauch, der durch die Wasserstoffproduktion nicht aufgewogen wird, zu einem Druckabfall.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen decken die Praxisbedingungen in einem sehr groben und lückenhaften Raster ab. Wesentliche Punkte, die teilweise auch von Interesse für hochaktive Lager (Wasserstoffbildung in Abwesenheit von CO₂) sind, sollten daher näher untersucht werden; im besonderen:

- Einfluss der Temperatur
- Einfluss höherer CO₂-Partialdrücke
- Einfluss von Fremdionen auf die Deckschichtbildung von FeCO₃. Erhöhte Wirkung durch Einbau von z.B. Ca²⁺, Mg²⁺ oder basischen Produkten aus Sauerstoffkorrosion oder reduzierte Wirkung durch komplexbildende Ionen wie Cl⁻?
- Verifizierung der Hypothese, wonach die direkte Wasserreduktion im wesentlichen an aktive Zonen von Belüftungselementen gebunden ist.
- Ermittlung der kritischen Sauerstoffkonzentration für die Ausbildung von Belüftungselementen in Abhängigkeit des pH-Wertes und der CO₂-Konzentration.

4.5 Details zur Versuchsdurchführung

(Ergänzungen zu 4.1)

Probenmaterial: unlegiertes Feinstahlblech, USt 13, nach DIN: Werkstoffbezeichnung 1.0333.
Schmelzanalyse:
0,10 % C; 0,3 % Mn; 0,1 % Si; N, P, S < 0,007 %

Masse: 50 x 24 x 1,5 mm Oberfläche: 26 cm²

Die Proben inklusive Kanten wurden nass bis Körnung 1000 geschliffen, mit Alkohol und Aceton entfettet und auf ± 0,1 mg gewogen.

Korrosionszellen: Je 75 ml bidestilliertes Wasser (für pH 8.5 und 10 mit 0.1 m NaHCO₃/Na₂CO₃) wurden in 150 ml-Infusionsflaschen mit Gummiseptum gefüllt und während 10 min über eine Glasfritte mit Stickstoff entlüftet. Anschliessend wurden die Proben eingesetzt, die Flaschen sofort verschlossen und wie in Abb. 5 ersichtlich an die Gasinjektionsnadeln gestochen. Im thermostatisierten Wasserbad wurden die Korrosionszellen bei 25 ± 0,5 °C gehalten.

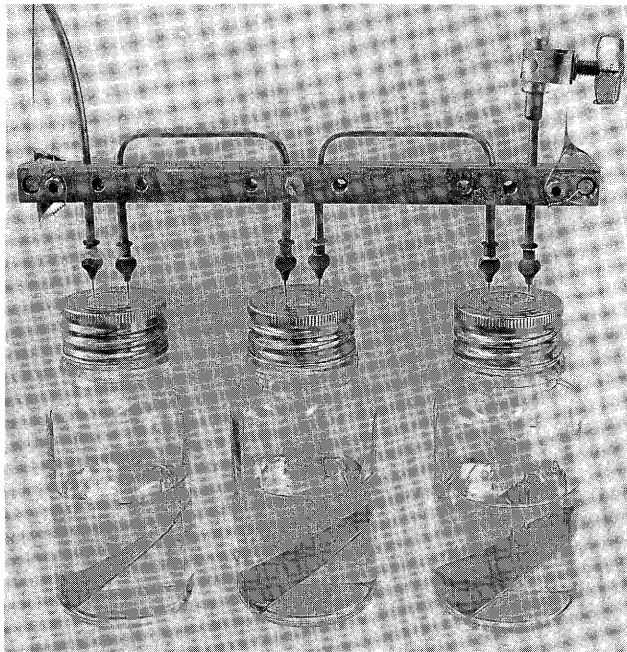


Abb. 5: Korrosionszellen (Massstab 1 : 3)

Gaszufuhr:

Die Regelung und Kontrolle der Gaszufuhr erfolgte nach dem in Abb. 4 gezeigten Schema. Nach dem Anbringen der Korrosionszellen wurde die unter Stickstoff stehende Apparatur mit dem jeweiligen Prüfgas während einigen Minuten intensiv durchgespült, danach wurde der Prüfgasdurchsatz, je nach Wasserstoffentwicklung auf konstant $100 - 500 \text{ ml h}^{-1}$ eingestellt.

**Verwendete Prüf-:
gasmisch**

- 20,7 Vol % CO_2 /Rest N_2
- 1,02 Vol % CO_2 /21,7 % O_2 , Ar /Rest N_2
- synthetische Luft: $\text{CO}_2 < 0,01 \%$ /21 % O_2 ,
Ar, He / Rest N_2
- 1,1 Vol % O_2 / Rest N_2

Wasserstoffanalyse: Die Ermittlung des gebildeten Wasserstoffs erfolgte mit einem Gaschromatographen HP 5840 A quasi kontinuierlich, d.h. in Abständen von 15 - 20 min. Wenn sich die Messwerte innerhalb einer Stunde kaum mehr änderten, wurden die Analysenintervalle auf 2 - 3 Stunden erweitert.

Die Nachweisgrenze lag bei $\approx 5 \text{ Vol ppm}$ Wasserstoff, die Messgenauigkeit:

- Messwert $\pm 1\%$ im Bereich 100 - 10000 ppm
- Messwert ± 1 Vol ppm im Bereich 10 - 100 ppm

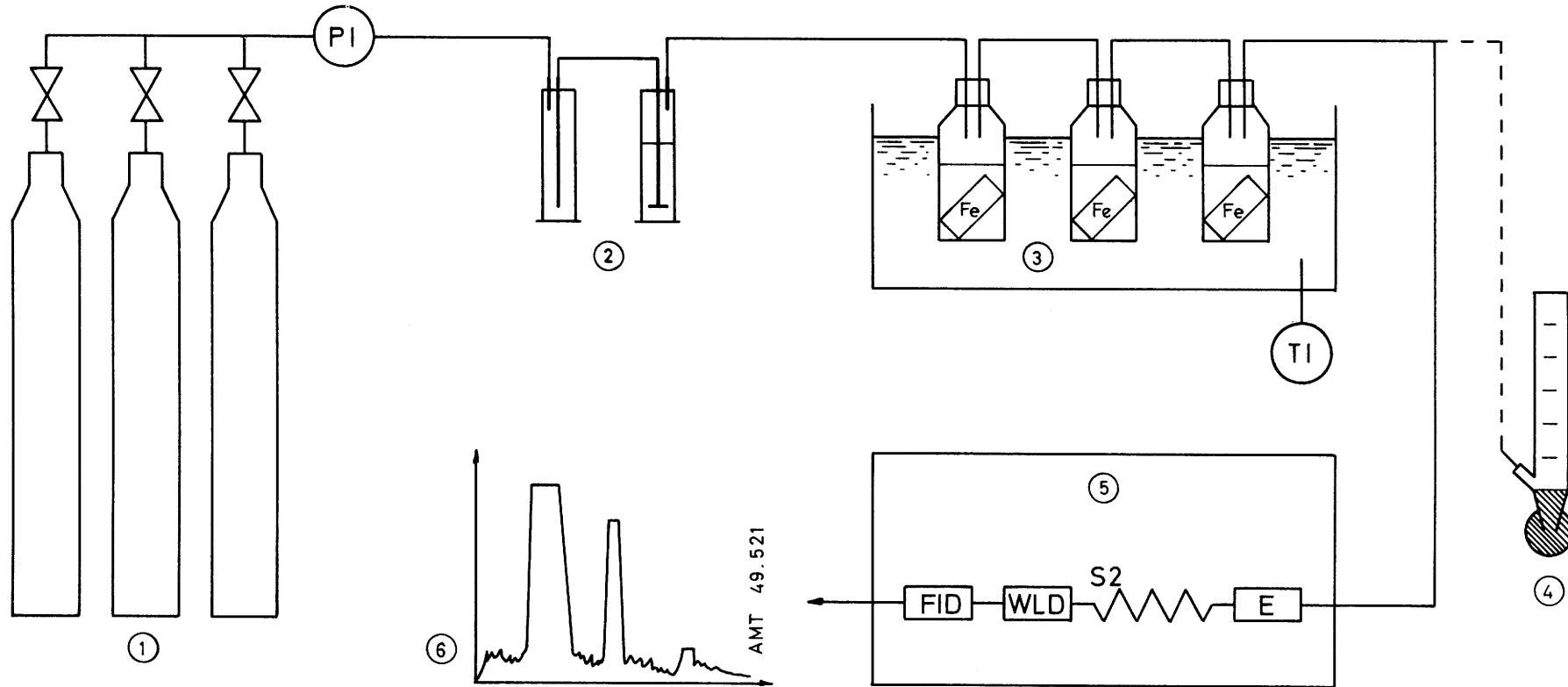
Bei einem Prüfgasdurchsatz von 100 ml h^{-1} konnte somit noch 10^{-6} l h^{-1} Wasserstoff auf $\pm 10\%$ genau bestimmt werden.

Auslagerungs- versuche:

Entsprechend dem Volumenverhältnis Gasphase: Wasser = 1 : 1 wiesen alle Korrosionszellen nach der Auslagerung einen unveränderten Druck oder einen Unterdruck auf. Zur Messung des Unterdruckes wurde in die Korrosionszellen eine Injektionsspritze ohne Kolben, gefüllt mit Paraffinoel eingeführt. Sobald die Unterdruckkompensation erreicht war, d.h. kein Paraffinoel mehr einfließen konnte, wurden die Korrosionszellen gewogen und das Kompensationsvolumen errechnet.

Mit einer Membranpumpe wurden anschliessend Proben aus der Gasphase entnommen und mit Gaschromatographie auf Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff analysiert. Beim Füllen und Spülen des Pumpensystems resultierte zwangsläufig ein Gasverbrauch von jeweils einigen Millilitern, was einer Verdünnung der zu untersuchenden Gasphase von einigen Prozenten gleichkommt. Die Absolutwerte können deshalb zwar maximal um 30 % zu tief liegen, während die Verhältniswerte aber unverändert bleiben und bei Konzentrationen $> 10'000 \text{ ppm}$ eine Genauigkeit $> \pm 5\%$ aufweisen. Dementsprechend war auch die Formulierung der Gl. (5), Seite 18 (CO_2 -Verbrauch: H_2 -Produktion = 2 : 1) zulässig.

Abb. 4: Versuchsanordnung zur Produktion und Messung von Wasserstoff



- 1 Prüfgase; Dosierung über Druckminderer und Metallkapillare
- 2 Gasbefeuchtung
- 3 Korrosionszellen im thermostatisierten Wasserbad
- 4 Kontrolle des Gasdurchsatzes mit "reibungslosem Kolben"
- 5 Gaschromatograph
- 6 Chromatogramm und digitale Wertangabe

5. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Study of chemical processes which can affect the integrity of safety barriers in L/I-LW-Repositoris
Kemakta Konsult, Motor Kolumbus (1982)
- (2) NAGRA, "Biologischer Abbau von Bitumen", Bachofen, Tesch (1981)
- (3) F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie (1970)
- (4) Arbeitsrapport SFR 81-09
- (5) H. Kaesche. Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag (1979)
- (6) F. Tödt, Korrosion und Korrosionsschutz, (1961)
- (7) G. Schikorr, Z. f. Elektrochemie, 35 (1929) 62-65
- (8) H. Kittel, Combustion 48 (1977) 21-27
- (9) W. Schwenk, Werkstoffe und Korrosion 25 (1974) 643-46
- (10) Schmitt und Rothmann, Werkstoffe und Korrosion 28 (1977) 816-822
- (11) Schmitt und Rothmann, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 98-100
- (12) Fischer und Siedlarek, Werkstoffe und Korrosion 28 (1977) 822-827
- (13) De Waard und Milliams, Corrosion - NACE, 31 (1975) 177-181
- (14) G. Schmitt, Corrosion 83 Paper No. 43 NACE-Tagung, California (1983)

- (15) Ikeda et al., Corrosion paper no. 45, NACE-Tagung, California (1983)
- (16) Schmitt und Rothmann, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 237-245

5.1 Abkürzungen und Symbole

MAA-Lager	Lager für mittelaktive Abfälle
h	Stunde
d	Tag
J	Jahr
AAS	Atomabsorptionsanalyse
Gl. (1)	Gleichung 1
ΔG	Gewichtsdifferenz
p	Partialdruck
ϑ	Temperatur
Lp	Löslichkeitsprodukt
E	Gleichgewichtspotential in Volt bei 25°C
pk _S	negativer Logarithmus der Säurekonstante
(), M	Konzentration in mol/l