

Kopparkapseln



Kopparkapseln

Kopparhöljet ska ge kemiskt skydd

Gjutjärnsinsatsen ska ge mekanisk stabilitet

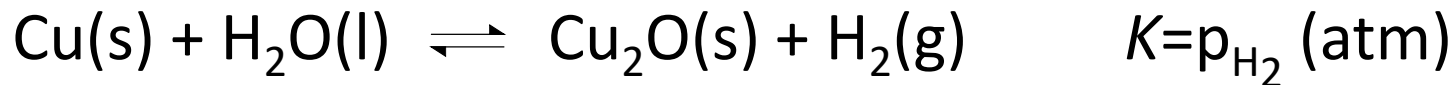
Koppars redoxkemi

Koppar oxideras av luftens syre för att bilda tunna skikt (mindre än millimeter) av koppar(I)oxid, Cu_2O .

Koppar oxideras också av svavelinnehållande föreningar som vätesulfid för att bilda tunna skikt av koppar(I)sulfid, Cu_2S . Vätesulfid finns i mycket låga koncentrationer i grundvatten under icke-oxiderande förhållanden som i slutförvaret i Forsmark.

Kan metallisk koppar oxideras i rent syrgasfritt vatten?

De enda ämnen som kan reagera med varandra i ett sådant system är koppar och vatten för att bilda koppar(I)oxid och vätgas:



Den stökiometriska jämviktskonstanten för denna reaktion är mycket liten, $K = 1.5 \cdot 10^{-15}$ atm.

Jämviktskonstanten för denna reaktion visar att den är kraftigt förskjuten åt vänster, och reaktionen borde avstanna redan vid extremt låga koncentrationer (partialtryck) av vätgas.

Prof. Gunnar Hultquist, KTH, rapporterade 1986 att hans experiment hade visat att metallisk koppar kan korrodera i rent syrgasfritt vatten, vilket är i motsats till det förväntade kemiska uppträdet. Hultquist hade observerat att betydligt större mängder vätgas hade bildats då metallisk koppar förvarats i rent syrgasfritt vatten.

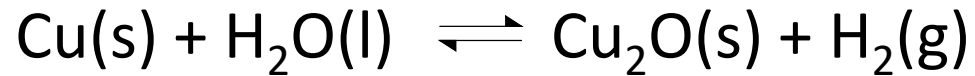
Detta överraskande resultat gjorde att flera forskare under de följande åren försökte upprepa de experiment Hultquist hade redovisat eller ifrågasatte riktigheten i de rapporterade resultaten. De forskargrupper som upprepade Hultquist's experiment med mindre modifieringar erhöll inte samma resultat som Hultquist.

Detta var inledningen på en vetenskaplig diskussion om koppar kan korrodera i rent syrgasfritt vatten under 1990-talet utan att samsyn kunde nås.

Hultquist och medarbetare publicerade 2007 nya förfinade försök och de kunde även då konstatera att betydligt större mängder vätgas bildats när koppar förvarats i rent syrgasfritt vatten. Återigen gjorde andra forskare olika typer av försök för att verifiera eller förkasta de resultat Hultquist och medarbetare redovisat utan att kunna verifiera de vätgasmängder Hultquist och medarbetare redovisat. Denna vetenskapliga diskussion hade nu utvecklats till en vetenskaplig kontrovers mellan forskare då knutna till KTH på ena sidan och ett flertal forskargrupper vid universitet runt om i världen och vid de företag som har i uppgift att slutförvara använt kärnavfall enligt KBS-3-metoden som bygger på att innesluta kärnavfallet i kopparkapslar, på den andra. Denna vetenskapliga kontrovers pågår fortfarande och redovisas i kapitel 5 i årets kunskapslägesrapport från Kärnavfallsrådet.

Slutsatser av litteraturstudien

Kända termodynamiska data visar att jämvikten för reaktionen



är kraftigt förskjuten åt vänster och att endast små mängder koppar(I)oxid och vätgas kan bildas innan kemisk jämvikt inträtt och reaktionen avstannar.

Hultquist och medarbetare drar slutsatsen i en rad undersökningar att rent syrgasfritt vatten kan korrodera ren metallisk koppar. Detta kan ske genom att det bildas en fast förening på kopparytan, H_xCuO_y . Denna måste vara betydligt mer termodynamiskt stabil för att reaktionen mellan koppar och syrgasfritt vatten ska vara termodynamiskt tillåten. Föreningen H_xCuO_y har inte karakteriserats med kemisk analys eller fysikalisk-kemiska metoder, och dess existens har ifrågasatts.

Hultquist och medarbetare har inte visat att den vätgas som bildats korrelerar med den massa som de bildade korrosionsprodukterna av koppar borde ha.

Litteraturgenomgången visar att den vetenskapliga kontroversen fortfarande pågår.

Studier av kopparkapselns integritet i Kanada

Kanada arbetar med ett liknande koncept som KBS-3-metoden för sitt slutförvar. I det konceptet har man en stålkapsel med ett 3 mm tjockt kopparhölje. I en översiktsartikel som publicerades 2021 "An evaluation of corrosion processes affecting copper-coated nuclear waste containers in a deep geological repository." anser man att kopparkorrosionen under en miljon år är maximalt 1.2 mm.