

KfK 2842  
August 1979

# **Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver Abfallösungen mit Zement: Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium**

G. Rudolph, R. Köster  
Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2842

PWA 18/79

Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittel-  
aktiver Abfalllösungen mit Zement: Auslaugbarkeit  
von Cäsium und Strontium



G. Rudolph, R. Köster

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,  
Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Zusammensetzung und Herstellung der Proben	2
3. Auslaugverfahren und Auswertung	4
4. Herabsetzung der Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium aus Zementprodukten	10
4.1 Mineralische Zusätze bei der Zementierung	10
4.2 Einfluß der Bentonitmenge	12
4.3 Herabsetzung der Strontium-Auslaugung	14
4.4 Weitere Versuche zur Verringerung der Cäsium- und Strontium- Auslaugbarkeit	15
4.5 Einfluß der Zementsorte	17
4.6 Einfluß der Auslaugtemperatur	21
4.7 Einfluß der Härtezeit	21
4.8 Einfluß des Auslaugmittels	27
4.9 Einfluß des Fließmittels	29
4.10 Einfluß des Phosphatgehaltes im Abfall	29
4.11 Einfluß eines erhöhten Cäsium oder Strontium- Gehaltes	31
4.12 Einfluß des Salzgehaltes im Produkt	33
5. Absetzverhalten von Zementmischungen	36
6. Schlußfolgerungen	37
Literatur	38

## Zusammenfassung

Mit Hilfe zweier Auslaugverfahren, nämlich der IAEA-Methode und eines Schnelltestes, wurde nach Wegen gesucht, die Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium aus Produkten, die bei der Zementierung mittelaktiver Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen entstehen, zu verringern. Ein bestimmter natürlicher Calciumbentonit setzt die Auslaugbarkeit von Cäsium um einen Faktor bis zu 100 herab, wobei die Wirkung mit der Menge des Zusatzes steigt. Die Strontium-Auslaugbarkeit läßt sich in geringerem Maße durch Zusatz eines Bariumsilicathydrates senken; diese Wirkung ist vor allem bei erhöhter Temperatur nachweisbar. Die Auslaugung in Salzlauge, die im Gleichgewicht mit Carnallit und anderen Salzen steht, ist deutlich geringer als die in destilliertem Wasser. Überschüssiges Cäsium steigert die Auslaugbarkeit von Cäsium. Andere Parameter wie Zementsorte, Härtezeit, Fließmittel, Salzgehalt haben wenig oder gar keinen Einfluß.

Versuche über das Absetzverhalten von Zementmörteln mit simulierter Abfalllösung ergaben ein sehr ungünstiges Verhalten von Hochofenzement.

## Material Investigations on Solidification of Intermediate-Level Waste Solutions in Cement: Leachability of Strontium and Cesium

### Abstract

Investigations are reported on reducing cesium and strontium leachability from products formed at the cementation of intermediate-level waste solutions from reprocessing plants. The leach tests used were the IAEA method and an accelerated test. One particular natural calcium bentonit lowers the cesium leaching by a factor up to 100, depending on the amount added. Strontium leaching is decreased, to a lesser extent, by addition of a barium silicate hydrate; this effect is found mainly at elevated temperatures. Leaching in a salt brine in equilibrium with carnallite and other salts is significantly lower than in distilled water. Excess cesium enhances cesium leaching. Other parameters such as type of cement, setting time, water reducing agents, salt content, have little, if any, effect. Tests on bleeding of cement grouts containing simulated waste solution showed an unfavorable behavior of blast furnace slag cement.

## 1. Einleitung

Das Konzept der Abfallkonditionierung im geplanten nuklearen Entsorgungszentrum der Bundesrepublik Deutschland basiert zum wesentlichen Teil auf der Zementierung der radioaktiven Abfälle, insbesondere der mittelaktiven Abfallkonzentrate. Die bisher vorliegenden Erfahrungen über die Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindern (1) sind für diese Anwendung noch unzureichend. Daher wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Untersuchungsprogramm begonnen, um die zu erwartenden Zementprodukte zu charakterisieren und in Bezug auf ihre sicherheitsrelevanten Eigenschaften zu optimieren. Die ersten Ergebnisse sind im vorliegenden Bericht zusammengestellt.

Die wichtigsten Parameter zur Beurteilung eines Zementproduktes sind die folgenden:

### 1. Eigenschaften des Zementmörtels:

- Fließfähigkeit
- Absetzverhalten
- Abbindegeschwindigkeit
- Hydratationswärme (Rißbildung!)

### 2. Eigenschaften des festen Produktes:

- Mechanische Eigenschaften: Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Elastizitätsmodul
- Thermische Stabilität
- Radiolyseverhalten
- Korrosionsbeständigkeit
- Auslaugbeständigkeit

Die hier beschriebenen Versuche betrafen vor allem die Bestimmung und Verbesserung des Auslaugverhaltens von MAW-Zement-Produkten; daneben wurde die Fließfähigkeit und das Absetzverhalten des Zementmörtels berücksichtigt. Die Untersuchung der übrigen Parameter ist im Gange; die Ergebnisse sind späteren Veröffentlichungen vorbehalten.

## 2. Zusammensetzung und Herstellung der Proben

Die Proben wurden mit einer simulierten MAW-Lösung ange-  
setzt, deren Zusammensetzung aus dem Fließschema des ge-  
planten Entsorgungszentrums berechnet wurde und in Tabelle 1  
angegeben ist. Ihre Dichte beträgt etwa 1,3, ihr Salzge-  
halt 42,3 Gewichtsprozent.

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben ist gegeben durch  
die vorgesehenen Zusätze, den Gehalt an simulierter  
Abfalllösung ( in der Regel 10% Salze im Endprodukt, das  
entspricht 23,6% Lösung) und das bei jedem Produkt ange-  
gebene Wasser/Zement-Verhältnis, das durch Vorversuche  
festgelegt wurde. Jedem Ansatz wurde ein Zementverflüssiger  
(Addiment BVF der Portland-Zementwerke Heidelberg AG) in  
einer Menge von 3 ml auf 100 g Zement zugesetzt. Der Ver-  
flüssiger sowie das in der simulierten Lösung enthaltene  
Wasser wurden auf den durch das Wasser/Zement-Verhältnis  
vorgegebenen Wassergehalt angerechnet.

Die Zusammensetzung eines Mörtels zum Beispiel, der ein  
Produkt mit 10% Bentonit, 6% Bariumsilicathydrat, 10%  
Salzgehalt und einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,88  
liefern soll, lautet demnach:

39,4	Gew.%	Zement
23,6	Gew.%	simulierte Lösung
10	Gew.%	Bentonit
6	Gew.%	Bariumsilicathydrat
1,2	Gew.%	Fließmittel
19,8	Gew.%	Wasser

In die Mischung von simulierter MAW-Lösung, Wasser und Zementverflüssiger, die zusätzlich pro 20 g Probengewicht ca. 20  $\mu\text{Ci}$   $^{137}\text{Cs}$  und 40  $\mu\text{Ci}$   $^{85}\text{Sr}$  enthält, wird die vorher hergestellte Zement-Bentonit-Mischung mittels eines Spatels eingerührt. Der Mörtel wird in Plastikgefäße eingefüllt, die mit einem Deckel verschlossen und 28 Tage zur Aushärtung stehen gelassen werden.

Tabelle 1

Zusammensetzung der simulierten MAW-Konzentratlösung

$\text{NaNO}_3$	450,0	g/l
$\text{NaNO}_2$	5,0	"
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,1	"
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,01	"
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0,01	"
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,15	"
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0,02	"
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,002	"
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,2	"
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$	0,02	"
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,03	"
Tributylphosphat	0,2	"
Dibutylphosphat	0,1	"
Kerosin	0,02	"
Natriumoxalat	10,0	"
Natriumtartrat	10,0	"
$\text{NaF}$	2,0	"
Detergentien	2,0	"
(1 g Marlox FK64)		
(1 g Marlophen 812)		
Cs als $\text{CsNO}_3$	0,01	"
P als $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,2	"

Die Lösung wurde mit  $\text{HNO}_3$  (~1 m) angesetzt. Vor der Verfestigung mit Zementen wurde mit  $\text{NaOH}$  auf pH 8,5-9 eingestellt.

### 3. Auslaugverfahren und Auswertung.

Für Auslaugtests an Produkten, die bei der Verfestigung radioaktiver Abfälle entstehen, hat die IAEA eine Standardmethode vorgeschlagen (2). Sie sieht für Zementproben im wesentlichen folgendes Verfahren vor: Die Probe befindet sich in einem zylindrischen Probehälter von 5 cm Durchmesser und 5 cm Höhe; die offene Seite liegt nach oben und mindestens 5 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche. Das Verhältnis (Volumen der Auslaugflüssigkeit) : (freiliegende Probeoberfläche) soll nicht größer als 10 cm sein. Die Zementprobe soll den Probehälter vollständig füllen. Die Oberfläche soll mit einem Spatel geglättet werden; anschließend soll die Probe 28 Tage in wasserdampf-gesättigter Atmosphäre abbinden. Als Auslaugmittel dient destilliertes Wasser bei Raumtemperatur, das nicht gerührt wird. Die Auslaugflüssigkeit wird während der ersten Woche täglich gewechselt, wöchentlich während der folgenden acht Wochen, dann monatlich während der folgenden sechs Monate und schließlich zweimal im Jahr, solange erforderlich.

Für die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Untersuchungen wurde dieser Test herangezogen. Wegen seiner langen Dauer wurde daneben, um rasch vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ein Schnelltest entwickelt, der für die Bestimmung der Auslaugung von Caesium und Strontium bevorzugt angewendet wurde.

Zur Durchführung des Auslaugtests wird ein mit einem Bügel dicht verschließbares Glas mit 1000 ml Auslaugflüssigkeit gefüllt und in einem Thermostaten auf 80°C temperiert. Die Probe (Zylinder von 16 mm Durchmesser und ca. 45 mm Höhe) wird auf einem Gestell derart in die Flüssigkeit eingebracht, daß ihre gesamte Oberfläche der Auslaugung ausgesetzt ist.

Nach 30 Minuten, 2 und 7 Stunden (oder auch öfter) wird je eine Probe von 10 ml entnommen. Die darin enthaltene Aktivität wird gemessen und auf die Gesamtmenge der Auslaugflüssigkeit umgerechnet. Nach der Messung wird die Probe in das Auslauggefäß zurückgegeben.

Bei beiden Auslaugverfahren ergibt sich, wenn die ausgelagte Aktivität  $a_t/A_0$  ( $a_t$ : zur Zeit  $t$  (in Tagen) in Lösung gegangene Aktivität;  $A_0$ : ursprünglich in der Probe vorhandene Aktivität) gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen wird, in den meisten Fällen eine Gerade. Aus der Steigung  $m$  dieser Geraden läßt sich nach

$$D = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot V^2}{4F^2} \quad \text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$$

ein Auslaugkoeffizient berechnen, der formal dem Diffusionskoeffizienten aus den Fickschen Gesetzen entspricht. Er ist eine von der Versuchszeit unabhängige Konstante und wird daher im folgenden als Maß für die Auslaugbarkeit benutzt. Die oft verwendete Auslaugrate, die von der Auslaugzeit abhängig ist, läßt sich aus  $D$  berechnen nach

$$R_t = \rho \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$$

( $\rho$ : Dichte der Probe; bei Zement meist  $\rho \approx 2$ )

Wie die Formeln zeigen, ist der Diffusionskoeffizient proportional zum Quadrat der Auslaugrate.

Die Auswertung der Versuche erfolgte mit Hilfe eines Computers. Abb. 1 zeigt ein Beispiel für damit erhaltene Darstellung der Ergebnisse eines Versuches nach dem Schnelltest-Verfahren.

Probe Nr. 94

PZ35F, 10% Sim.S.

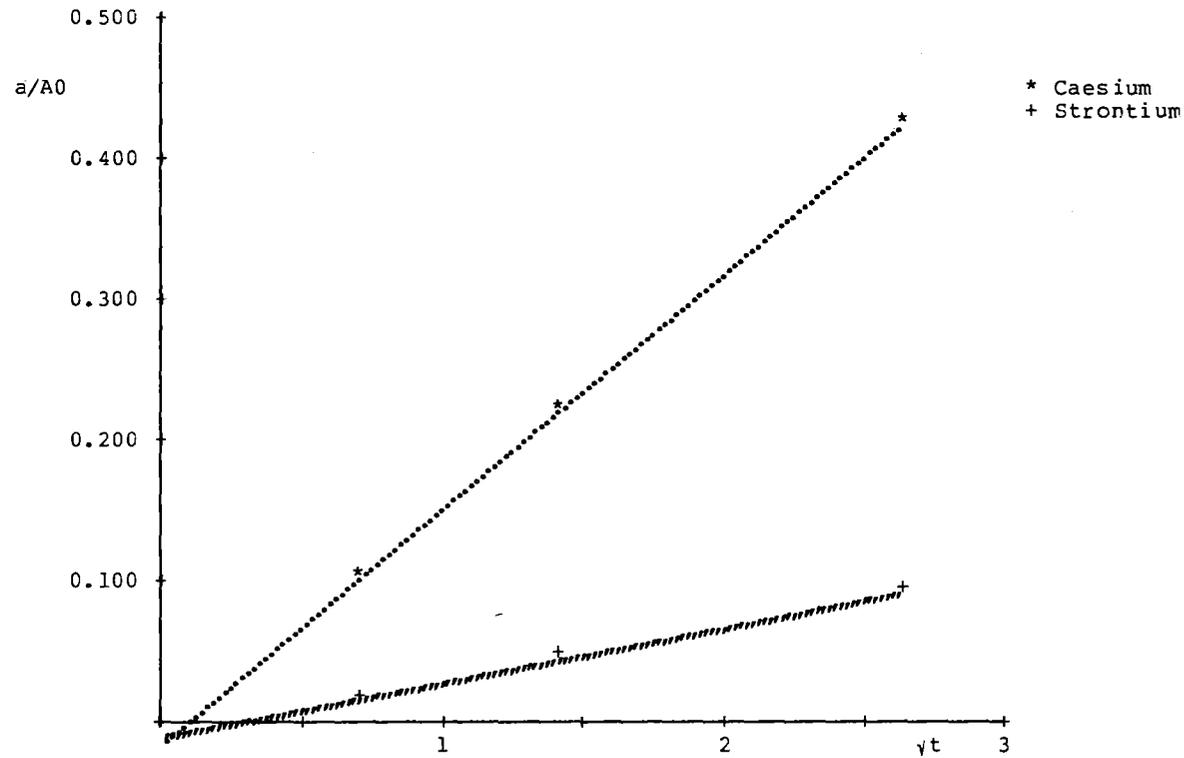
Oberflaeche der Probe: 28.651      Gewicht: 20.200      F/V-Verhaeltnis: 2.908  
 Cs-Anfangsaktivitaet: 20.500      Sr-Anfangsaktivitaet: 48.200  
 Auslaugmittel: NaCl-Loesung

Zeit t (Stunden)	$\sqrt{t}$	Cs-Auslaugung		Cs-Auslaugrate (g/qcm/d)	Sr-Auslaugung		Sr-Auslaugrate (g/qcm/d)
		abs.	%		abs.	%	
0.5	0.707	2.1400	10.44	3.53E 00	0.9400	1.95	6.60E-01
2.0	1.414	4.5800	22.34	2.52E 00	2.4200	5.02	5.66E-01
7.0	2.646	8.7600	42.73	1.45E 00	4.5700	9.48	3.21E-01

Cs-Auslaugung  $-1.28E-02 + 1.66E-01 * \sqrt{t}$   
 Diffusionskoeffizient:  $6.18E-02$

Sr-Auslaugung  $-6.42E-03 + 3.86E-02 * \sqrt{t}$   
 Diffusionskoeffizient:  $3.31E-03$

Abb. 1: Beispiel für die Computerauswertung eines Auslaugversuches



Um systematische Effekte von solchen zu unterscheiden, die lediglich durch zufallsbedingte Schwankungen zustande kommen, müssen statistische Testmethoden angewendet werden; bei Problemen der vorliegenden Art kommt vor allem die Varianzanalyse in Frage. Alle in diesem Bericht getroffenen Aussagen wurden mit solchen Verfahren auf ihre Signifikanz geprüft.

Zur Erläuterung dieses Verfahrens zeigt Tabelle 3 im Vorgriff auf S.12 die Varianzanalyse für die in Abb. 2 dargestellten Logarithmen der Auslaugkoeffizienten. Als Prüfgröße dient das Verhältnis der mittleren Quadratsumme des betrachteten Effektes zur mittleren Quadratsumme des "Restes", die als Schätzung derjenigen Varianz betrachtet wird, die durch die Versuchsstreuung zustande kommt. Die Tabelle zeigt, daß der Unterschied zwischen Caesium und Strontium sowie die Wirkung des Bentonitzusatzes stark gesichert sind. Die ebenfalls stark gesicherte Wechselwirkung zwischen Nuklid und Bentonitgehalt spiegelt die Tatsache wider, daß der Bentonitgehalt auf die Strontium-Auslaugung in ganz anderer Weise wirkt als auf die Caesium-Auslaugung. Bei den anderen Faktoren, insbesondere bei der Zementsorte, liegt die Prüfgröße innerhalb des Bereiches, in dem sie bei Nichtvorhandensein einer Wirkung mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% zu liegen hat. Damit sind die beobachteten Unterschiede als zufallsbedingt anzusehen.

Beim IAEA-Test verläuft die Linie, die beim Auftragen der ausgelaugten Aktivität gegen die Wurzel aus der Zeit entsteht, oft nicht als Gerade, sondern als sich abflachende gekrümmte Kurve. Bei der Auswertung wurde trotzdem rein formal durch die Punkte eine angepaßte Gerade gelegt und aus deren Steigung ein Auslaugkoeffizient berechnet. Für diesen ergaben sich dadurch mit fortschreitender Zeit keine konstanten, sondern absinkende Werte, die somit konservativ sind. Eine genauere Untersuchung des Langzeit-Auslaugverhaltens und seiner theoretischen Begründung ist im Rahmen dieser Untersuchungen nicht vorgesehen; es sei dazu auf die in Oak Ridge durchgeführten Arbeiten verwiesen (3,4,5).

Die Reproduzierbarkeit des Schnelltestes ist ausgezeichnet; dies sei durch Tabelle 2 belegt, in der die Ergebnisse einiger Wiederholungsmessungen (PZ 35F in dest. Wasser) zusammengestellt sind.

Weniger gut sind die Ergebnisse des IAEA-Testes: neben stärkeren absoluten Schwankungen treten hier, wenn Versuchsserien wiederholt werden, relative Verschiebungen auf, d.h. die Effekte lassen sich nicht immer gleichmäßig reproduzieren.

Tabelle 2 Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen beim Schnelltest (80°C, Proben aus PZ35F mit 10% Salzgehalt ohne Zusätze; W/Z = 0,38)

Cs		Sr	
D (cm <sup>2</sup> · d <sup>-1</sup> )	log D	D (cm <sup>2</sup> · d <sup>-1</sup> )	log D
6.1 E - 2	-1.21	2.0 E - 3	-2.70
5.4 E - 2	-1.27	1.7 E - 3	-2.77
9.4 E - 2	-1.03	6.5 E - 4	-3.19
6.4 E - 2	-1.19	1.1 E - 3	-2.96
2.8 E - 2	-1.55	1.7 E - 3	-2.77
5.4 E - 2	-1.27	1.2 E - 3	-2.92
6.2 E - 2	-1.21	9.9 E - 4	-3.00
Mittelwert	-1.247		-2.901
Standard-Abw.	0.157		0.169

Tabelle 3 Ergebnis der Varianzanalyse für die Faktoren Zementsorte, Nuklid und Bentonitgehalt (vgl. Abb. 2 ), basierend auf den dekadischen Logarithmen der Auslaugkoeffizienten

Faktor	Zahl der Freiheitsgrade	Quadratsumme	Mittlere Quadratsumme	Prüfgröße F
Zementsorte	1	0.1398	0.1398	2.323
Nuklide	1	2.3982	2.3982	39.845 +
Bentonitgehalt	3	6.1577	2.0525	34.101 +
Wechselwirkung Zement x Nuklid	1	0.2588	0.2588	4.300
Wechselwirkung Zement x Bent.Geh. 3	3	0.1457	0.0486	0.807
Wechselwirkung Nuklid x Bent.Geh. 3	3	9.7619	3.2540	54.061 +
Rest	3	0.1806	0.0602	-

F-Werte mit + sind signifikant (Signifikanzniveau 1%)

Nicht gezeichnete Werte sind nicht signifikant (Signifikanzniveau 5%)

1  
6  
1

#### 4. Herabsetzung der Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium aus Zementprodukten

##### 4.1. Mineralische Zusätze bei der Zementierung

Die Auslaugbarkeit von Caesium und anderen Radionukliden aus Zementblöcken läßt sich, wie schon lange bekannt ist, durch Zusätze von mineralischen Stoffen verringern. Unter dem Gesichtspunkt der Ionenaustauschkapazität kommen dabei, wie Tabelle 4 zeigt, vor allem Vermiculit, Bentonit und natürliche oder synthetische Zeolithe in Frage. Zur Fixierung von MAW-Abfalllösung wurden verschiedene Materialien untersucht:

- Vermiculit, natürlich und expandiert, in verschiedenen Korngrößen,
- natürlicher Bentonit (Calcium-Bentonit),
- aktivierter Bentonit (Natrium-Bentonit),
- säureaktivierter Bentonit,
- Illit,
- Attapulgit,
- Kaolinit,
- synthetische Zeolithe.

Tabelle 4

#### Ionenaustauschkapazität einiger Mineralien für Cs-Ionen (6)

	mVal/g
Vermiculit	1 - 1,5
Montmorillonit (Bentonit)	0,8 - 1,5
Illit	0,1 - 0,4
Kaolinit	0,03 - 0,15
Natürliche Zeolithe	2,0 - 10
Synth. Molekularsiebe	1,2 - 5,3

Tabelle 5 Einfluß verschiedener Tonmineralien auf die Cs - Auslaugung (IAEA-Test, Leitungswasser, 10% Salze, 5% Zusatz, W/Z = 0,38)

	D (cm <sup>2</sup> · d <sup>-1</sup> )
Ca-Naturbentonit (Kärlich)	5.4 E-7
Na-Naturbentonit (USA)	1.6 E-5
Na-Aktivbentonit (Geisenheim)	2.9 E-5
H -Bentonit (Niederbayern)	3.4 E-5
Ca-Naturbentonit (Niederbayern)	7.9 E-5
Ca-Naturbentonit (Geisenheim)	7.4 E-5
Na-Aktivbentonit (Kärlich)	1.2 E-4
Vermiculit	1.5 E-4
Kaolinit	2.4 E-4
Illit	2.4 E-4
Zeolith	1.3 E-3
Attapulgit	3.3 E-3
kein Zusatz	2.3 E-4

Tabelle 6 Abhängigkeit der Auslaugbarkeit vom Bentonitgehalt (Schnelltest, dest. Wasser, 10% Salzgehalt im Produkt)

	W/Z	D (cm <sup>2</sup> · d <sup>-1</sup> )	
		Cs	Sr
PZ 35F	0.38	6.3 E-2	2.0 E-3
PZ + 5% NB	0.47	7.4 E-4	2.3 E-3
PZ + 10% NB	0.52	2.5 E-5	3.9 E-3
PZ + 20% NB	0.80	6.3 E-6	5.3 E-3
TrZ 35L	0.38	1.7 E-2	7.7 E-4
TrZ + 5% NB	0.47	1.4 E-3	8.2 E-4
TrZ + 10% NB	0.52	8.2 E-5	1.3 E-3
TrZ + 20% NB	0.80	7.0 E-6	2.0 E-3

Eine Auswahl wurde nach der IAEA - Auslaugmethode getroffen. Dazu wurden Proben aus Portland - Zement mit simulierter Abfalllösung hergestellt, die 10 Gew.% Salze im Endprodukt sowie 5 Gew.% des jeweiligen Tonminerals enthielten. Unter allen untersuchten Substanzen hat sich nur ein bestimmter natürlicher Calciumbentonit aus einem Vorkommen in Mülheim-Kärlich bei Koblenz ("Kärlicher Grünton") als geeignet zur Cäsium - Rückhaltung erwiesen. Dieser Ton zeichnet sich gegenüber anderen Bentoniten durch einen relativ geringen Montmorillonit - Gehalt von ca. 60% aus (Rest hauptsächlich Kaolinit); er ist also für die meisten Anwendungen ein relativ schlechter Bentonit. Tabelle 5 zeigt die Diffusionskoeffizienten, die an einer Auswahl der untersuchten Tonmineralien bestimmt werden. Aus den großen Unterschieden ist zu schließen, daß das Ionenaustauschvermögen allein nicht für die Cäsium-Retention verantwortlich ist. Vermutlich spielen Feinheiten der mineralogischen Struktur eine große Rolle; dafür spricht zum Beispiel, daß der Kärlicher Grünton seine Retentionsfähigkeit bei unsachgemäßer Trocknung völlig verliert. Die weiteren Untersuchungen beschränkten sich auf den Kärlicher Grünton, im folgenden als "Naturbentonit" bezeichnet.

#### 4.2. Einfluß der Bentonitmenge.

Der Einfluß der Menge des zugesetzten Bentonites auf die Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium bei Versuchen nach der Schnelltest-Methode geht aus Tabelle 6 und Abb. 2 hervor. Es zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit der Cäsium-Auslaugung vom Bentonitgehalt, während die Strontium-Auslaugbarkeit durch einen hohen Bentonitgehalt eher verschlechtert wird. Der Unterschied zwischen Portland - Zement und Traßzement, der in Abb. 2 erscheint, ist in diesem Fall nicht signifikant (S. 7 ); siehe dazu aber Kapitel 4.5.

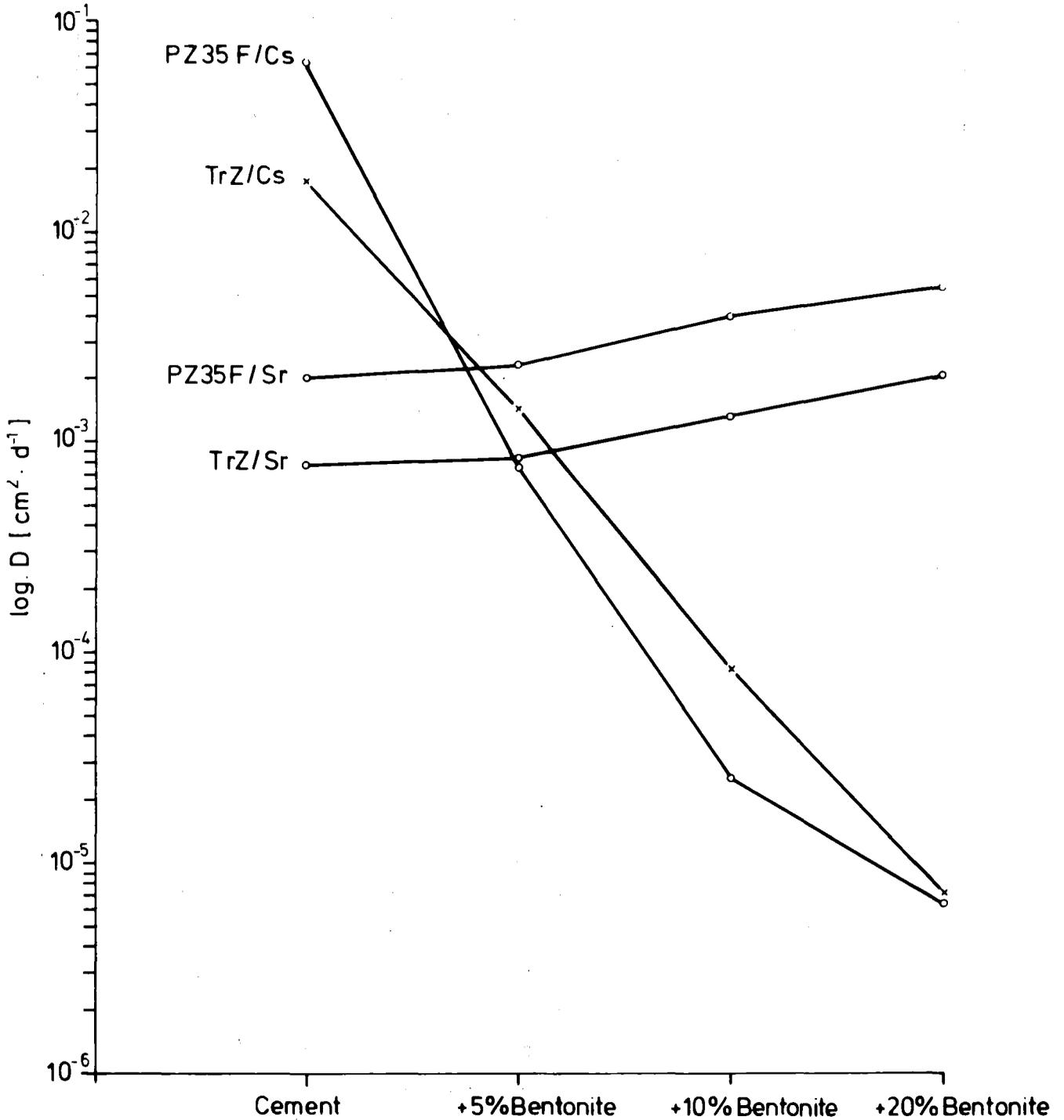


Abb. 2 Abhängigkeit der Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium aus Portlandzement- und Trapezement-Produkten vom Bentonitgehalt beim Schnelltest.

Tabelle 7 Auslaugkoeffizienten von Zementprodukten, die Zementdichtungsmittel enthalten (Schnelltest, dest. Wasser, 10% Salze im Produkt).

	W/Z	D (cm <sup>2</sup> · d <sup>-1</sup> )	
		Cs	Sr
PZ 35F	0,38	6,3 E - 2	2,0 E - 3
PZ 35F + 2% BaSiF <sub>6</sub>	0,39	1,1 E - 1	3,9 E - 4
PZ 35F + 4% "	0,46	1,7 E - 1	6,4 E - 4
PZ 35F + 6% "	0,48	1,4 E - 1	4,1 E - 4
PZ 35F + 2% BSH	0,39	7,7 E - 2	2,0 E - 4
PZ 35F + 4% "	0,46	5,3 E - 2	1,1 E - 4
PZ 35F + 6% "	0,48	3,6 E - 2	4,8 E - 5

BSH = Bariumsilicathydrat

#### 4.3. Herabsetzung der Strontium - Auslaugung.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, wird die Strontium - Auslaugbarkeit durch den Zusatz von adsorbierenden Tonmineralien kaum und eher ungünstig beeinflusst. Das mag an dem wegen der verdickenden Wirkung des Bentonits erhöhten Wasser/Zement - Verhältnis liegen. Allgemein steigt mit steigendem Wasser/Zement - Wert die Porosität des Zementsteins und damit seine Angreifbarkeit. Eine nennenswerte Verringerung läßt sich dagegen durch den Zusatz bestimmter schwerlöslicher Bariumsalze erreichen, von denen angenommen wird, daß sie nach dem Abbinden des Zementes eine Reaktion eingehen und dabei die verbleibenden Mikroporen im Zementblock abdichten (7). Wie Tabelle 7 und

Abb. 3 zeigen, ist dabei ein kommerzielles Bariumsilicathydrat der Kali-Chemie AG besonders wirksam; weniger günstig ist Bariumhexafluosilicat. Das gilt allerdings nur für Versuche nach der Schnelltest-Methode bei 80°C; wird die Auslaugung bei Raumtemperatur durchgeführt, dann bleibt der Zusatz von Bariumsilicathydrat wirkungslos (siehe S. 21). Der Einfluß beider Zusätze auf die Cäsium-Auslaugbarkeit ist verhältnismäßig gering.

Die Kombination von Naturbentonit und Bariumsilicathydrat ist geeignet, die Auslaugbarkeit beider Nuklide herabzusetzen (Tabelle 9, S. 18).

#### 4.4. Weitere Versuche zur Verringerung der Cäsium- und Strontium-Auslaugbarkeit.

Versuche, die Löslichkeit von Cäsium oder Strontium durch eine vorhergehende Fällung oder durch sonstige Zusätze herabzusetzen, blieben weitgehend erfolglos. Das gilt insbesondere für die Fällung von Strontium durch Natriumcarbonat und von Cäsium durch Kaliumtetraphenylborat. Ebenso wenig gelang es, die Strontiumauslaugbarkeit durch Zusatz von  $MnO_2$  herabzusetzen, weder in frischgefällter Form noch als natürlicher Pyrolusit. Der Zusatz von Wasserglas zum Zementbrei war auf beide Nuklide ohne Einfluß, desgleichen eine Titanatfällung.

Einen Erfolg brachte der Versuch, die Auslaugbarkeit von Strontium durch Mitfällung mit Bariumsulfat herabzusetzen. Dazu wurden pro 100 g Zementmischung 0,6 g  $BaCl_2$  und 5,1 g  $Na_2SO_4$  (12,5-facher Überschuß) zugegeben. Es wurde entweder Bariumchlorid oder Natriumsulfat der simulierten Lösung zugefügt und nach Zugabe der Nuklidlösung mit der jeweils anderen Komponente gefällt. Wie Tabelle 8 zeigt, läßt sich bei Vorlage von Natriumsulfat eine Wirkung in der gleichen Größenordnung erzielen, wie sie durch Bariumsilicathydrat erreichbar ist; die Vorlage des Bariumsalzes erweist sich als weniger wirksam. Auf die Cäsium-Auslaugung ist die Bariumsulfat-Fällung ohne Einfluß.

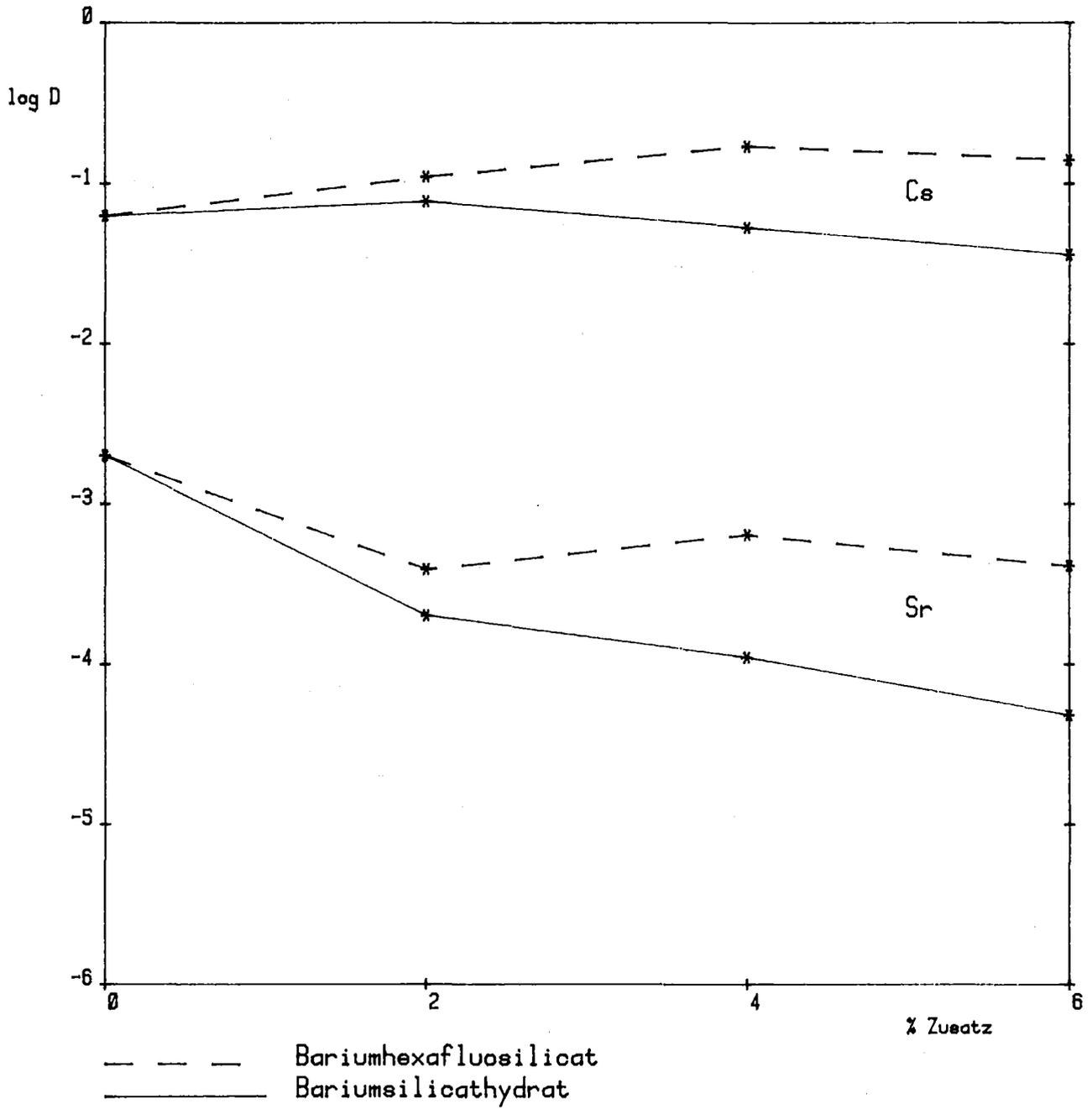


Abb. 3 Cs- und Sr- Auslaugung bei Zusatz von Zementdichtungsmitteln.

Tabelle 8 Herabsetzung der Sr-Auslaugung durch Mitfällung mit Bariumsulfat (Schnelltest, dest. Wasser, PZ 35F ohne Zusätze); Diffusionskoeffizient  $D(\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$

	W/Z	Cs	Sr
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ vorgelegt	0.38	7.5 E-2	5.3 E-5
$\text{BaCl}_2$ vorgelegt	0.38	8.4 E-2	1.9 E-4
PZ ohne Zusätze	0.38	6.3 E-2	2.0 E-3
PZ + 6% Bariumsilicathydrat	0.48	3.6 E-2	4.8 E-5

#### 4.5. Einfluß der Zementsorte.

Tabelle 9 zeigt die Auslaugkoeffizienten, die ohne Zusatz, mit 10% Naturbentonit und zusätzlich mit 6% Bariumsilicathydrat an mehreren Zementsorten nach dem Schnelltestverfahren gewonnen wurden. Diese Tabelle bestätigt die bereits beschriebenen Wirkungen der beiden Zusätze auf die Auslaugung von Cäsium und Strontium. Darüber hinaus ist bei der Cäsium-Auslaugung ein leichter Vorteil der Puzzolan-Zemente HOZ 35L/HS/NW und Traß-Zement zu erkennen, der allerdings nur wenig aus der Fehlergrenze der Meßwerte herausfällt. Die übrigen Zementsorten lassen sich nicht unterscheiden.

Tabelle 10 zeigt die bisher vorliegenden entsprechenden Ergebnisse nach dem IAEA - Test. Auch hier ist die Cäsium-Auslaugung bei Traß-Zement geringfügig, aber deutlich verbessert. Die Tabelle zeigt ferner, daß beim IAEA-Test keine Herabsetzung der Strontium-Auslaugbarkeit durch Bariumsilicathydrat nachzuweisen ist; hierauf wird in Abschnitt 4.6 (S.21 ) eingegangen werden.

Tabelle 9 Auslaugbarkeit  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ ) verschiedener Zementsorten (Schnelltest, dest. Wasser, 10% Salzgehalt).

		ohne Zu- satz	mit 10% NB	mit 10% NB + 6% BSH
W/Z		0,38	0,52	0,88
PZ 35F	Cs	6.4 E-2	8.1 E-4	9.3 E-4
	Sr	1.1 E-3	2.8 E-3	8.3 E-4
PZ 45F	Cs	1.0 E-1	1.3 E-5	1.3 E-5
	Sr	2.6 E-3	4.4 E-3	1.6 E-3
PZ 45F/HS	Cs	8.3 E-2	1.4 E-4	1.6 E-5
	Sr	2.1 E-3	3.4 E-3	8.0 E-4
EPZ 35F	Cs	5.7 E-2	1.3 E-4	2.5 E-6
	Sr	1.9 E-3	5.0 E-3	6.4 E-4
HOZ 35L/HS/NW	Cs	4.5 E-2	2.0 E-6	2.9 E-7
	Sr	1.4 E-3	1.7 E-3	3.9 E-4
TrZ 35L	Cs	1.7 E-2	8.2 E-5	4.1 E-6
	Sr	7.7 E-4	1.3 E-3	2.8 E-4

Tabelle 10 Auslaugung von Cäsium und Strontium bei verschiedenen Zementsorten nach dem IAEA - Test (10% Salzgehalt)

	ohne Zusatz		+ 10% Naturbentonit		+ 10% Naturbentonit + 6% BSH	
	( W/Z = 0,38 )		( W/Z = 0,52 )		( W/Z = 0,88 )	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
PZ 35F	1.8 E-3	1.5 E-5	2.1 E-8	3.7 E-5	1.6 E-8	6.0 E-5
PZ 45F/HS	2.8 E-3	5.8 E-5	5.2 E-8	6.2 E-5	7.7 E-8	3.2 E-5
PZ 35L/HS/NW	1.1 E-3	1.8 E-5	6.3 E-8	5.5 E-5	5.1 E-8	3.3 E-5
TrZ 35L	1.3 E-4	1.5 E-5	8.7 E-9	2.7 E-5	2.3 E-8	1.2 E-5

Tabelle 11 Auslaugung von Cäsium und Strontium bei verschiedenen Temperaturen (Schnelltest, dest. Wasser, 10% Salzgehalt im Produkt).

	PZ 35F		PZ 35F+10% NB		PZ 35F+10% NB + 6% BSH	
W/Z	0,38		0,52		0,88	
Temperatur	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
25°C	1.4 E-3	9.0 E-6	5.3 E-8	3.3 E-5	4.9 E-8	5.5 E-5
40°C	6.2 E-3	6.2 E-5	9.6 E-7	1.2 E-4	9.0 E-7	1.3 E-4
60°C	1.6 E-2	2.7 E-4	5.6 E-6	4.2 E-4	1.9 E-6	2.9 E-4
80°C	5.8 E-2	1.2 E-3	4.4 E-5	1.8 E-3	2.1 E-5	6.3 E-4

#### 4.6. Einfluß der Auslaugtemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Auslaugtemperatur wurde die Auslaugung unter den Bedingungen des Schnelltestes untersucht, wobei die Temperatur des Thermostaten variiert wurde. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse; sie sind in Abb. 4, 5 und 6 graphisch dargestellt. Erwartungsgemäß steigt die Auslaugbarkeit mit der Temperatur. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der bei Raumtemperatur gemessenen Werte mit denen aus dem IAEA-Test (Tabelle 10).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Zementdichtungsmittel Bariumsilylathydrat unter den Bedingungen des Schnelltestes die Strontium-Auslaugbarkeit herabsetzt (S. 15), nicht jedoch beim IAEA-Test, der bei Raumtemperatur durchgeführt wird (S. 17). Die letzte Spalte von Tabelle 11 bestätigt das: Bei 25°C liegt der Diffusionskoeffizient für Strontium im gleichen Bereich wie bei den Proben ohne Bariumsilylathydrat; bei 80°C ist er deutlich niedriger. Abb. 6 verdeutlicht ebenfalls die geringe Temperaturabhängigkeit der Strontium-Auslaugung.

#### 4.7. Einfluß der Härtezeit

Um den Einfluß der Abbindezeit festzustellen; wurden mehrere Parallelproben aus Portland-Zement ohne Zusatz, mit Naturbentonit und mit Naturbentonit plus Bariumsilylathydrat hergestellt und nach Härtezeiten zwischen einer Woche und einem halben Jahr nach der Schnelltestmethode in destilliertem Wasser und quinärer Salzlauge (siehe S.27) ausgelaugt. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse. Es zeigt sich, daß die Abbindezeit innerhalb des untersuchten Bereiches keinen nachweisbaren Einfluß auf die Auslaugbarkeit von Caesium und Strontium hat. Auf andere Regelmäßigkeiten, die sich aus Tabelle 12 ablesen lassen, wird in den entsprechenden Kapiteln eingegangen.

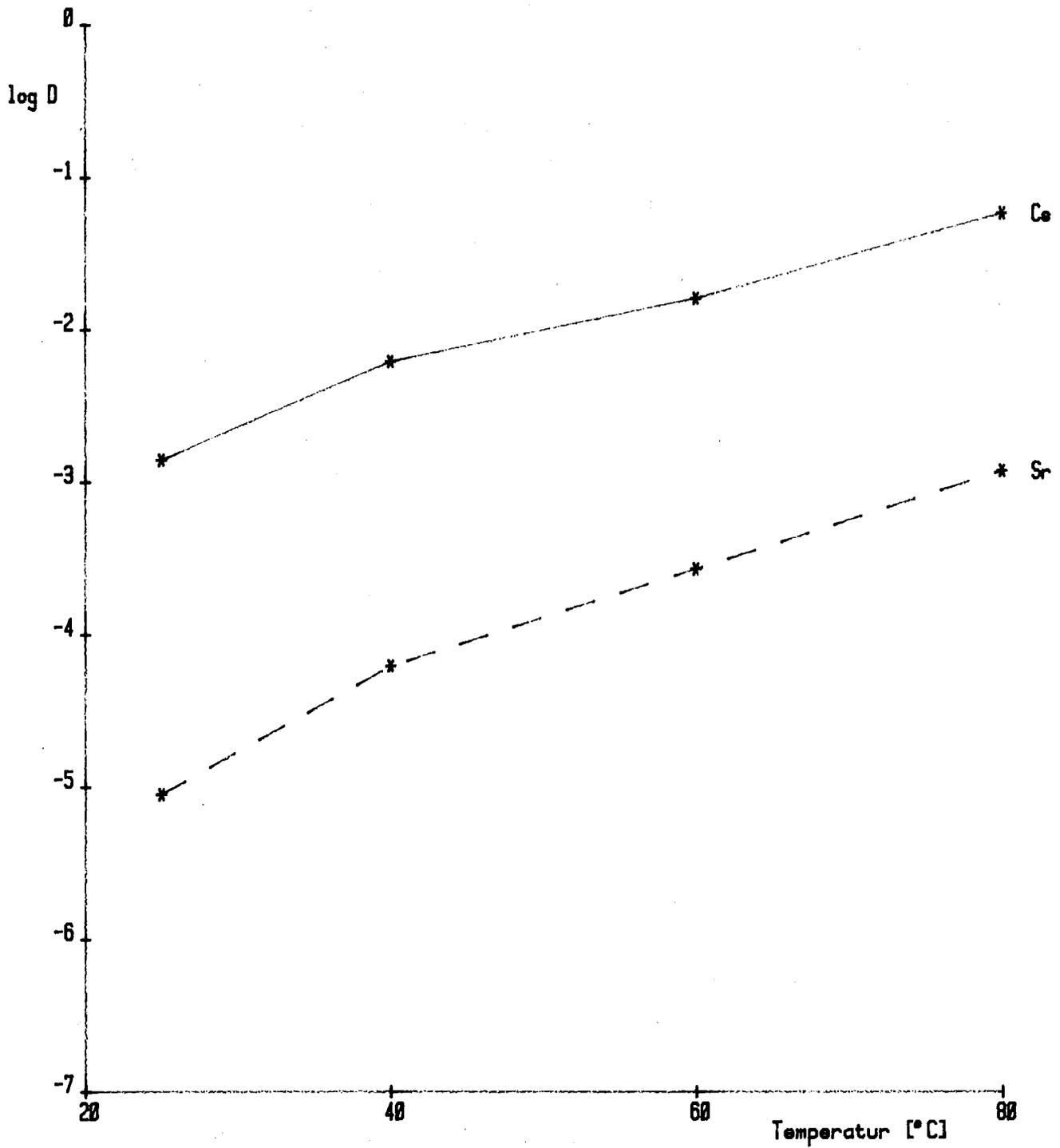


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit des Auslaugkoeffizienten bei Produkten aus PZ35F (Vgl. Tabelle 10).

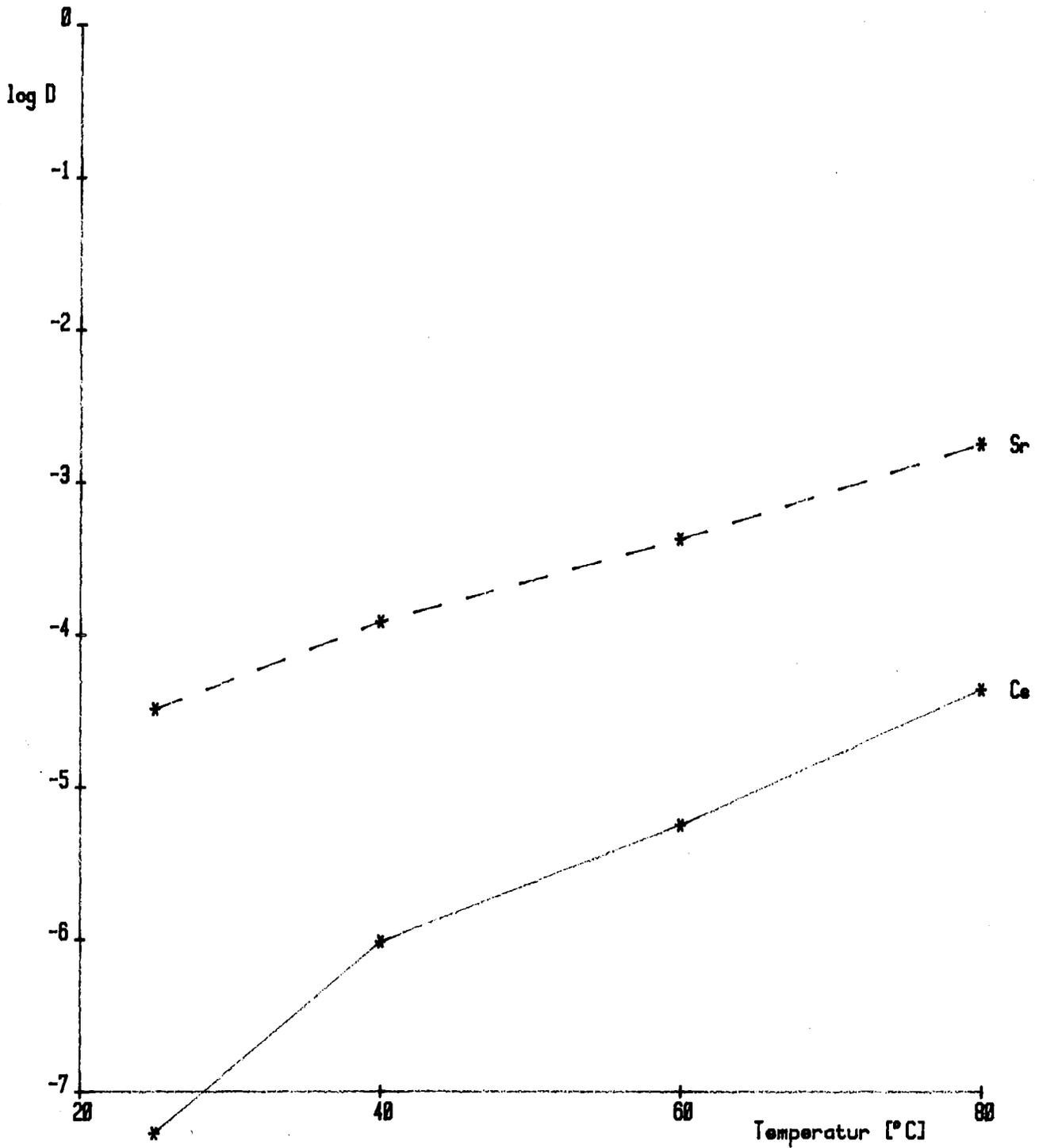


Abb. 5 Temperaturabhängigkeit des Auslaugkoeffizienten bei Produkten aus PZ35F mit 10% Naturbentonit (vgl. Tabelle 10).

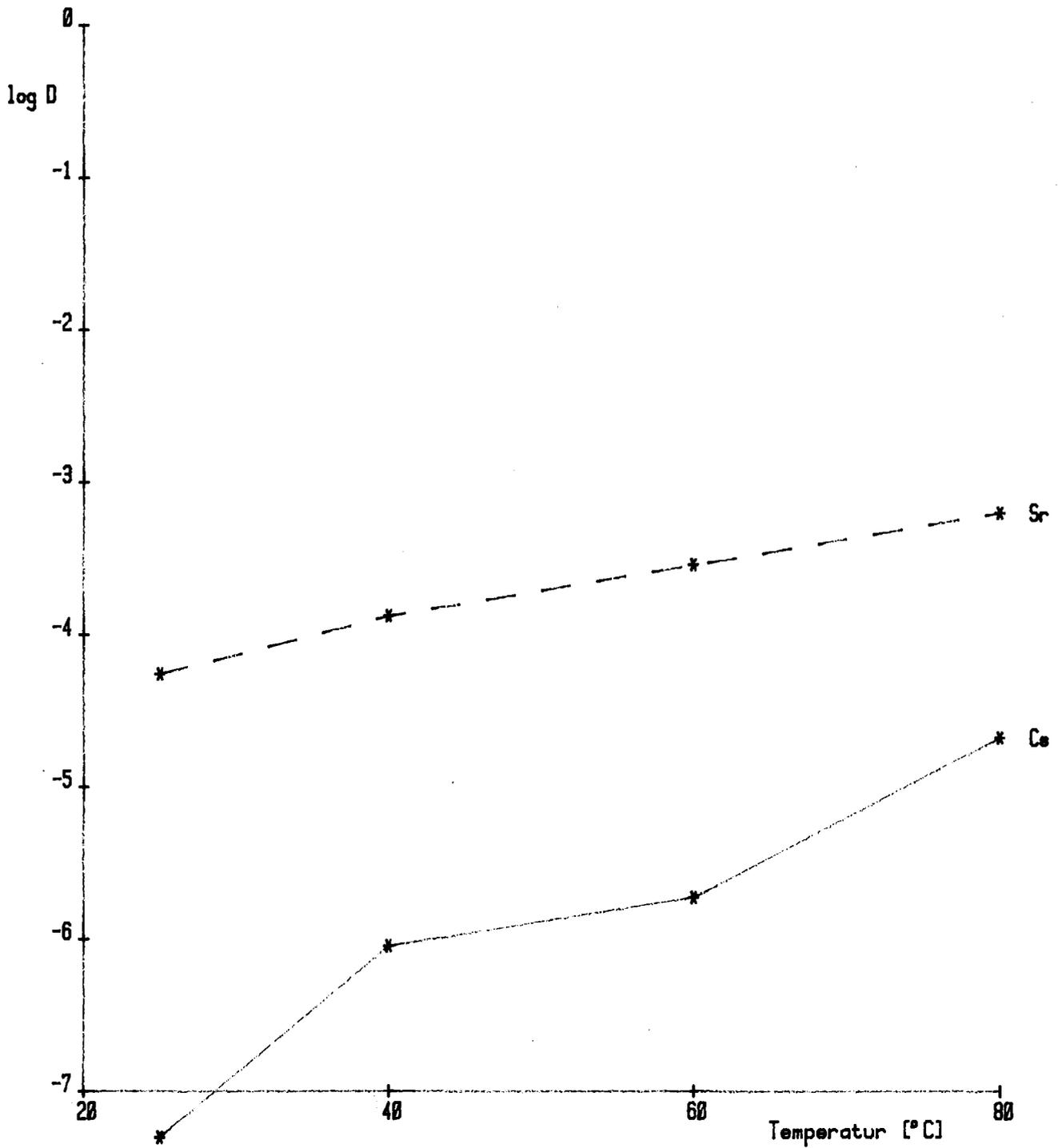


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit des Auslaugkoeffizienten bei Produkten aus PZ35F mit 10% Naturbentonit und 6% Bariumsilicathydrat (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 12 Auslaugung von Cs und Sr nach unterschiedlichen Abbindezeiten  
( 10% Salzgehalt; Schnelltest 80°C ).

Auslaugmittel dest. Wasser

		W/Z	7 Tage	14 Tage	28 Tage	61 Tage	190 Tage
PZ 35F	Cs	0,38	9.1 E-2	9.3 E-2	6.4 E-2	9.4 E-2	8.5 E-2
	Sr		1.6 E-3	2.5 E-3	1.1 E-3	2.2 E-3	3.2 E-3
PZ+NB	Cs	0.52	7.4 E-4	1.2 E-3	8.1 E-4	3.5 E-4	2.2 E-4
	Sr		3.3 E-3	2.4 E-3	2.8 E-3	3.7 E-3	3.5 E-3
PZ+NB + BSH	Cs	0.88	1.5 E-3	6.8 E-4	9.3 E-4	1.8 E-3	1.7 E-3
	Sr		1.9 E-4	1.1 E-3	8.3 E-4	1.3 E-3	1.7 E-3

Auslaugmittel quinäre Lauge

PZ 35F	Cs	0.38	1.4 E-2	8.8 E-3	5.9 E-3	5.4 E-3	3.0 E-3
	Sr		1.7 E-5	1.2 E-5	1.3 E-5	4.5 E-6	3.7 E-5
PZ+NB	Cs	0.52	2.1 E-5	6.3 E-5	2.2 E-5	7.4 E-6	1.5 E-6
	Sr		6.1 E-6	2.5 E-5	1.9 E-5	8.2 E-6	2.2 E-5
PZ+NB +BSH	Cs	0.88	1.3 E-4	1.1 E-4	7.0 E-5	5.2 E-5	4.0 E-5
	Sr		1.3 E-6	6.6 E-6	2.1 E-6	1.9 E-6	7.9 E-7

Tabelle 13 Auslaugkoeffizienten /cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>/ in verschiedenen Auslaugmedien nach IAEA-Methode (20°C) (10% Salzgehalt im Produkt).

		dest. Wasser	Leitungswasser	NaCl-Lösung	quinäre Lauge
PZ 35F ohne Zusatz (W/Z = 0,38)	Cs	4.1 E-4	2.4 E-4	7.0 E-4	7.3 E-5
	Sr	2.8 E-5	4.3 E-7	4.4 E-5	1.2 E-6
mit 5% NB (W/Z = 0,47)	Cs	6.9 E-5	2.6 E-5	9.9 E-5	1.3 E-5
	Sr	4.5 E-5	8.9 E-7	8.8 E-5	5.8 E-7
mit 20% NB (W/Z = 0,80)	Cs	1.7 E-7	1.0 E-8	7.2 E-7	2.1 E-8
	Sr	3.1 E-4	1.0 E-5	1.8 E-4	3.5 E-6
TrZ ohne Zusatz (W/Z = 0,38)	Cs	3.1 E-4	4.4 E-5	2.2 E-4	1.6 E-5
	Sr	3.6 E-5	7.4 E-6	6.6 E-5	1.1 E-6
PZ 45 F/HS ohne Zusatz (W/Z = 0,38)	Cs				7.1 E-5
	Sr				3.8 E-6
mit 20% NB (W/Z = 0,80)	Cs				1.2 E-6
	Sr				1.4 E-6

#### 4.8. Einfluß des Auslaugmittels

Die folgenden Auslaugmittel wurden bei den Auslaugversuchen verwendet:

- Destilliertes Wasser als wohldefinierte Substanz.
- Leitungswasser. Das im Kernforschungszentrum Karlsruhe vorhandene Leitungswasser hat eine Härte, die zwischen 14 und 17 °dH liegt.
- Gesättigte Kochsalzlösung als potentiellies Angriffsmedium im Falle des Absaufens eines Steinsalzbergwerkes.
- Quinäre Salzlauge. Damit wird die gesättigte Gleichgewichtslauge bezeichnet, die sich bei Gegenwart von Natriumchlorid, Magnesiumsulfat und Carnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) als Bodenkörper einstellt und etwa die Zusammensetzung 34%  $\text{MgCl}_2$ , 2%  $\text{MgSO}_4$ , 0.6%  $\text{KCl}$ , 0,2%  $\text{NaCl}$  und 63%  $\text{H}_2\text{O}$  hat. Sie simuliert demgemäß das Angriffsmedium, das beim Absaufen eines realen Salzbergwerkes, in welchem die angegebenen Salze vorkommen, entsteht.

Der Einfluß der Auslaugmittel geht deutlich aus Tabelle 13 hervor, die nach dem IAEA-Test gewonnene Werte zeigt. Es zeigt sich, daß die Auslaugmittel sich in zwei Gruppen einteilen lassen, nämlich einerseits destilliertes Wasser und Natriumchloridlösung, andererseits Leitungswasser und quinäre Salzlauge. In den erstgenannten Medien ist der Auslaugkoeffizient durchschnittlich um den Faktor 20, die Auslaugung also um fast den Faktor 5 höher als in den beiden anderen. Man kann dies vielleicht zurückführen auf die Bildung schwerlöslicher Calcium- oder Magnesium-silicate, die die Auslaugung behindern.

Die Schnelltestversuche wurden anfänglich parallel in destilliertem Wasser und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung durchgeführt. Nachdem sich hier - wie beim IAEA-Test - kein Unterschied zeigte, wurde in den folgenden Versuchen die Koch-

salzlösung durch quinäre Salzlauge ersetzt, so daß Aussagen gewonnen werden, die für Sicherheitsbetrachtungen relevant sind.

Wie Tabelle 14 zeigt (vgl. auch Tabelle 12), ist die Verringerung der Auslaugung in quinärer Salzlauge beim Schnelltest noch ausgeprägter, vor allem bei Strontium: der Auslaugkoeffizient von Cäsium wird etwa um den Faktor 10, der von Strontium um mehr als den Faktor 100 herabgesetzt.

Tabelle 14 Auslaugung verschiedener Zemente in dest. Wasser und quinärer Lauge (Schnelltest 80°C).

ohne Zusatz (W/Z = 0,38)

	dest. Wasser		quinäre Lauge	
	Cs	Sr	Cs	Sr
PZ 35F	6.4 E-2	1.1 E-3	5.9 E-3	1.3 E-5
PZ 45F	1.0 E-1	2.6 E-3	4.9 E-3	1.4 E-5
PZ 45F/HS	8.3 E-2	2.1 E-3	1.1 E-2	1.8 E-5
EPZ 35F	5.7 E-2	1.9 E-3	5.5 E-3	2.7 E-5
HOZ 45L/HS/NW	4.5 E-2	1.4 E-3	2.6 E-3	9.1 E-6

Mit 10% Bentonit und 6 % Bariumsilicathydrat (W/Z = 0,88)

PZ 35F	9.3 E-4	8.3 E-4	7.0 E-5	2.1 E-6
PZ 45F	1.3 E-5	1.6 E-3	2.6 E-6	5.9 E-6
PZ 45F/HS	1.6 E-5	8.0 E-4	4.9 E-7	5.0 E-6
EPZ 35F	2.5 E-6	6.4 E-4	3.1 E-7	3.6 E-6
HOZ 45L/HS/NW	2.9 E-7	3.9 E-4	1.8 E-7	6.1 E-6
TrZ 35 L	4.1 E-6	2.8 E-4	6.5 E-7	5.7 E-6

#### 4.9. Einfluß des Fließmittels

Wie bereits auf S.2 erwähnt, wird bei jedem Versuch ein Superverflüssiger in einer Menge von 3 ml pro 100 g Zement zugegeben. Damit soll ein niedriger Wasser/Zement-Wert ohne Beeinträchtigung der Fließbarkeit erreicht werden, sodaß eine größtmögliche Verdichtung des Produktes gewährleistet ist.

In einigen Fällen wurde das Fließmittel versuchsweise weggelassen. Unter den Bedingungen des Schnelltestes war dabei kein Einfluß auf die Auslaugraten festzustellen. Einige weitere Betonzusatzmittel der Portland-Zementwerke Heidelberg, die bei der praktischen Anwendung gegebenenfalls in Betracht kommen, wurden ebenfalls getestet. Dabei zeigte das Produkt VZ 2, ein Abbindeverzögerer mit verflüssigender Wirkung, eine schädliche Wirkung auf die Cäsium-Auslaugung. Das Produkt VZ 1, ein Verzögerer ohne Nebenwirkung, zeigte - im Gemisch mit dem Verflüssiger BVF - keine Auswirkung. Das gleich gilt von dem Produkt DM 1, einem Dichtungsmittel mit verflüssigender Wirkung.

#### 4.10. Einfluß des Phosphatgehaltes im Abfall

Gegenüber der in Tabelle 1 (S. 3 ) angegebenen Abfallzusammensetzung ist unter Umständen infolge einer Änderung des Fließschemas bei der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung mit einem um den Faktor 10 erhöhten Gehalt an Phosphat zu rechnen. Tabelle 15 zeigt, daß dadurch keine Verschlechterung des Auslaugverhaltens zu erwarten ist.

Tabelle 15 Einfluß eines zehnfach erhöhten Phosphatgehaltes auf die Auslaugung aus Zementprodukten (HOZ 35L/NW/HS, 10% Salzgehalt, Schnelltest bei 80°C).

	W/Z	Simulierte Lsg. nach Tabelle 1		Simulierte Lsg. mit 10fach erhöhtem Phosphatgehalt	
		Cs	Sr	Cs	Sr
Ohne Zusatz	0,38	4.5 E-2	1.4 E-3	4.5 E-2	1.2 E-3
+ 10% Naturbentonit	0,52	2.0 E-6	1.7 E-3	4.6 E-6	1.3 E-3
+ 10% Naturbentonit + 6% Bariumsili- cathydrat	0,88	2.9 E-7	3.9 E-4	5.0 E-5	3.6 E-4

Tabelle 16 Cäsium- und Strontium- Auslaugung bei verschiedenen Cäsium-Konzentrationen (Schnelltest, 80°C, PZ 35F, dest. Wasser, 5% Naturbentonit und 10% Salze im Produkt., W/Z = 0,47).

Cs-Überschuß +)	Cs	Sr
1fach	7.4 E-4	2.3 E-3
10fach	2.5 E-3	3.8 E-3
100fach	1.0 E-2	3.0 E-3

+ ) gegenüber der Konzentration im Abfall-Simulat gemäß Tabelle 1, S. 3 .

4.11. Einfluß eines erhöhten Cäsium- oder Strontium - Gehaltes.

Nach Literaturangaben soll eine Zugabe bereits von geringen Mengen inaktiven Strontiums die Auslaugrate des Strontiums verringern (4), während ein Zusatz von inaktivem Cäsium die Auslaugbarkeit des Cäsiums erhöht (5). Bei der Überprüfung unter den hier angewandten Bedingungen ließ sich dieser Einfluß nur für Cäsium bestätigen (Tabelle 16), während die Strontium-Auslaugrate selbst durch einen 1000fachen Strontium-Überschuß nicht beeinflusst wurde (Tabelle 17), die Auslaugbarkeit des jeweils anderen Nuklids bleibt erwartungsgemäß in beiden Fällen unbeeinflusst. Die Abhängigkeit der Cäsium-Auslaugrate von der Cäsiumkonzentration im Produkt ist graphisch in Abb. 7 dargestellt.

Tabelle 17 Cäsium und Strontium- Auslaugung bei verschiedenen Strontium - Konzentrationen (Schnelltest bei 80°C, PZ 35F, dest. Wasser, 10% Salze im Produkt, W/Z = 0,38).

Sr-Überschuß <sup>+) </sup>	Cs	Sr
1fach	6.9 E-2	2.0 E-3
10fach	3.7 E-2	1.3 E-3
100fach	4.0 E-2	1.5 E-3
1000fach	3.7 E-2	1.4 E-3

<sup>+)</sup>  gegenüber der Konzentration im Abfall-Simulat gemäß Tabelle 1, S. 3 .

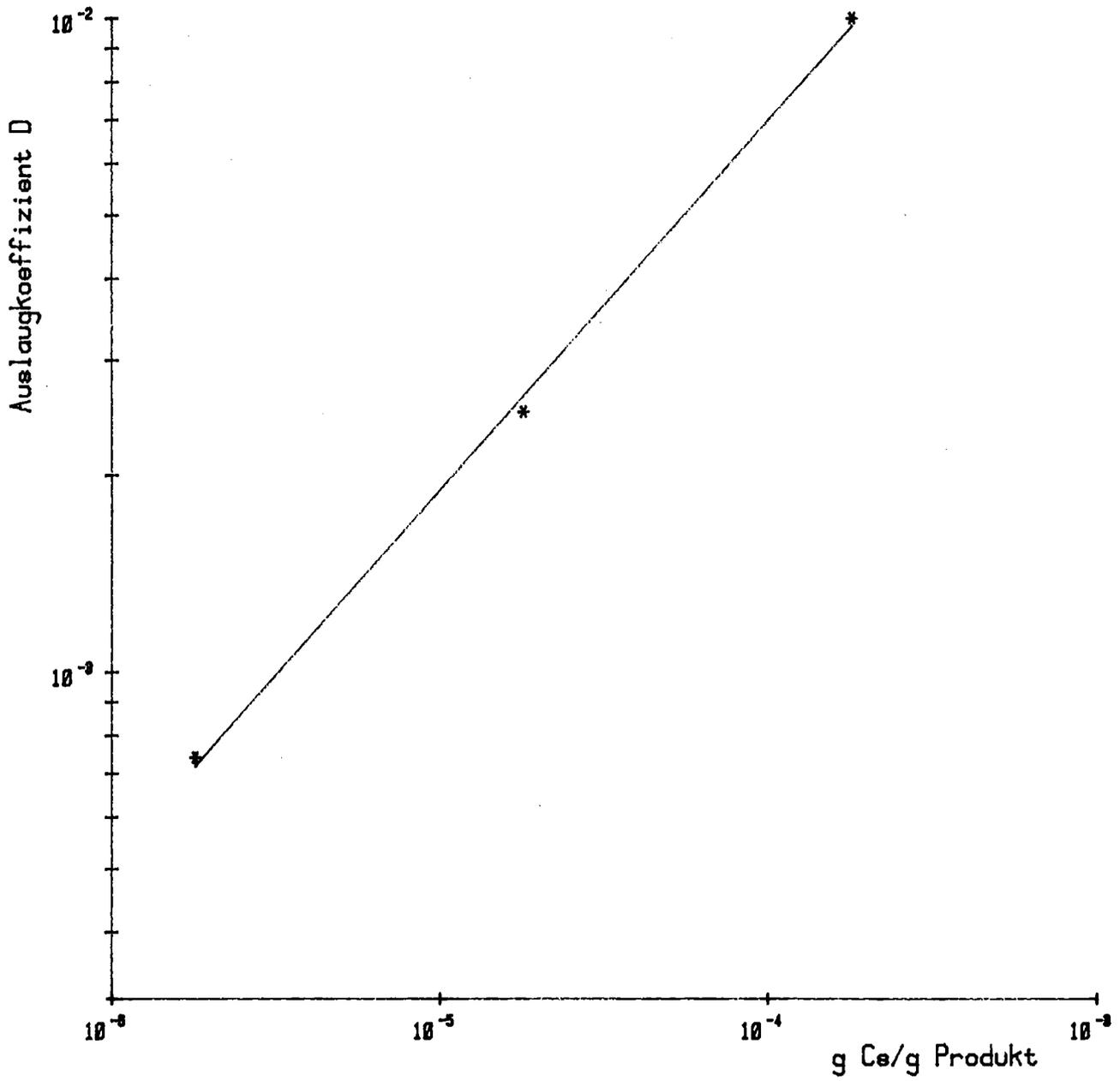


Abb. 7 Abhängigkeit der Auslaugbarkeit in dest. Wasser vom Cäsium-Gehalt (PZ 35F mit 5% Naturbentonit und 10% Salzen).

4.12. Einfluß des Salzgehaltes im Produkt.

Zur Bestimmung einer möglichen Abhängigkeit der Auslaugbarkeit vom Salzgehalt im Endprodukt wurden Proben hergestellt, deren Gehalt an Salzen (simulierte MAW-Lösung) zwischen 0% und 16,3% (bei Proben aus Portland-Zement) bzw. 19,5% (Proben mit Bentonit und Bariumsilycathydrat) variiert wurde. Die in Tabelle 17 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß lediglich bei den Proben, die Bentonit und Bariumsilycathydrat enthalten, eine gesicherte Abhängigkeit derart besteht, daß die Auslaugbarkeit für Cäsium mit zunehmendem Salzgehalt ansteigt. Bei Portland-Zement ohne Zusätze und bei Strontium sind keine Regelmäßigkeiten zu erkennen.

Tabelle 18 Abhängigkeit des Auslaugkoeffizienten vom Salzgehalt im Endprodukt (Schnelltest, 80°C, dest. Wasser).

Salzgehalt	PZ 35F (W/Z=0,39)		PZ 35F + 10% NB + 6% BSH (W/Z=0,77)	
	Cs	Sr	Cs	Sr
0	8.4 E-2	5.6 E-5	1.1 E-5	9.2 E-5
5	9.6 E-2	1.3 E-4	1.2 E-5	2.9 E-5
10	9.5 E-2	6.5 E-4	3.9 E-4	1.5 E-4
15	5.4 E-2	3.4 E-4	1.3 E-3	1.7 E-5
16,3	7.8 E-2	9.7 E-4	1.8 E-3	9.2 E-6
19,5	-	-	2.4 E-3	4.0 E-6

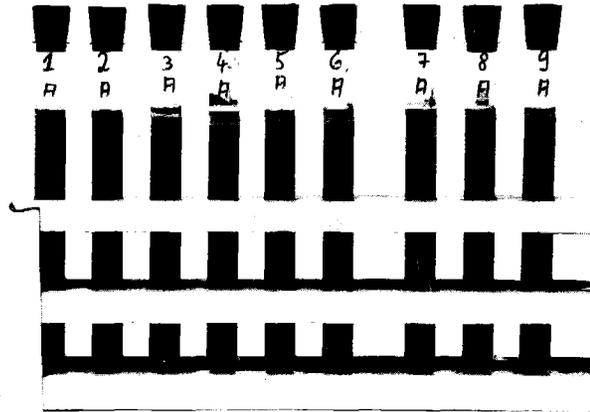


Abb. 8 Zement+Wasser  
(W/Z = 0,9)

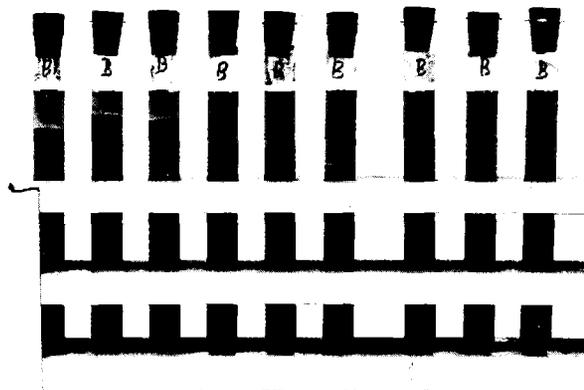


Abb. 9 Zement+ simulierte Abfalllösung  
(10% Salzgehalt) W/Z = 0,9)

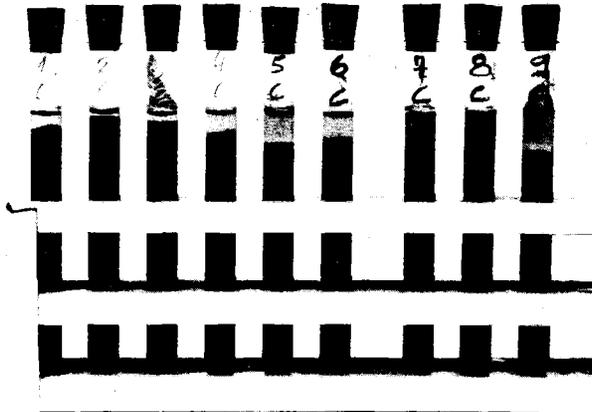


Abb. 10 Zement + simulierte Abfalllösung  
(10% Salzgehalt) + 10% Naturbentonit  
(W/Z = 1,5)

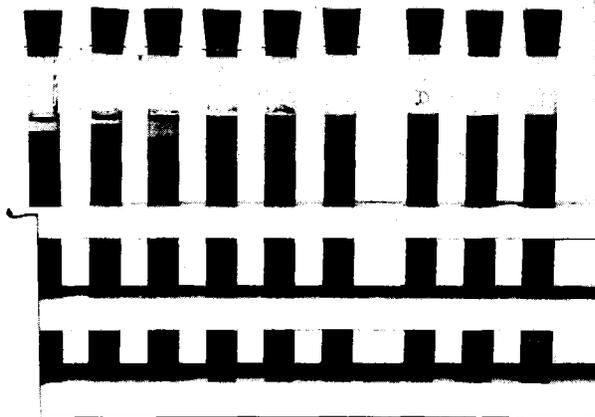


Abb. 11 Zement + simulierte Abfalllösung (10% Salz-  
gehalt) + 10% Naturbentonit + 6% Barium-  
silicathydrat (W/Z = 4,0)

## 5. Absetzverhalten von Zementmischungen.

Die unterschiedliche Neigung verschiedener Zementmischungen zum Absetzen unter Bildung einer überstehenden Flüssigkeit ("Bluten") wird durch die Abbildungen 8 bis 11 dokumentiert. Dabei wurden folgende Zementsorten untersucht;

1. PZ 35F
2. PZ 45F
3. PZ 55F
4. PZ 35L/NW/HS
5. PZ 45F/HS
6. EPZ 35F
7. HOZ 45L
8. HOZ 35L/NW/HS
9. TrZ 35L

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen, daß bei gleichem Wasser/Zement-Verhältnis die mit simulierter Abfallösung angesetzten, d.h. stark salzhaltigen Mörtel eine stärkere Neigung zum Absetzen haben als die mit Wasser angesetzten; gleichzeitig wird die besondere Absetzneigung des Zementes HOZ 35L/NW/HS deutlich, der 70% Hochofenschlacke enthält. Abb. 10 demonstriert die Erhöhung des Wasser/Zement-Verhältnisses durch die Verdickungswirkung des Bentonits, Abb. 11 die zusätzliche Verdickung durch Bariumsilycatthydrat.

Der Wasser/Zement-Wert einer gegebenen Zementmischung wird bestimmt einerseits durch die Notwendigkeit, ein fließfähiges Gemisch zu erhalten, andererseits durch die Neigung der Feststoffe zum Absetzen. Bei der hohen Salzkonzentration, die in den Ansätzen mit simulierter Abfallösung vorliegen, können die Grenzen des dadurch gegebenen Bereiches sehr eng beieinander liegen. Als Suspendierungshilfe zur Verringerung der Absetzneigung bei hohen Salzkonzentrationen wird in der Literatur (8) das stark quellfähige Tonmineral Attapulgit genannt. In der Tat läßt sich mit Zusätzen von etwa 0,5 Gew.% Attapulgit die Absetzneigung insbesondere der Zementmörtel aus schlackenreichem Hochofenzement wirksam herabsetzen. Andere kommerzielle Zementverdickungs- und -Suspendierungsmittel sowie quellfähige Bentonite sind dagegen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen unwirksam.

#### 6. Schlußfolgerungen.

Die Auslaugbarkeit von Cäsium aus Zementprodukten läßt sich durch einen Zusatz von Kärlicher Grünton, einem natürlichen Calciumbentonit, herabsetzen. Die zugesetzte Menge soll etwa 5% betragen, bezogen auf das Endprodukt. Mit höheren Mengen steigt zwar die Wirkung, aber auch das Wasser/Zement-Verhältnis und damit die Korrosionsgefahr. Dieses Ergebnis ist durch Kurz- und Langzeittests vielfach bestätigt.

Die Auslaugbarkeit von Strontium wird durch Zusatz eines Bariumsilicathydrates herabgesetzt. Die Wirkung ist von der Temperatur bei der Auslaugung abhängig; im Langzeittest bei Umgehungstemperatur ist sie nicht gesichert.

Für die Auswahl einer geeigneten Zementsorte können auf Grund der vorliegenden Untersuchungen folgende Hinweise gegeben werden:

- Hochofen-Zemente und Traß-Zement zeigen ein etwas besseres Auslaugverhalten als Portland-Zemente.
- Hochofen-Zement hat eine ausgeprägte Neigung zum Bluten, die durch hohe Salzkonzentrationen noch verstärkt wird.

Literatur

- (1) G. RUDOLPH, R. KÖSTER, KFK - 2535 (1977)
- (2) E.D. HESPE, Atomic Energy Review 9, 195 (1971)
- (3) H.W. GODBEE, D.S. JOY, ORNL-TM-4333 (1974)
- (4) J.G. MOORE, H.W. GODBEE, A.H. KIBBEY, D.S. JOY, ORNL-4962 (1975)
- (5) J.G. MOORE, ORNL-5142 (1976)
- (6) "Operation and Control of Ion-Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes".  
IAEA Technical Reports Series Nr. 78 (Wien 1967)
- (7) H. JAKLIN, Offenlegungsschrift DT 2348081 A1 (1975)
- (8) T. TAMURA, Nucl. Eng. Design 5, 477 (1967)