

KfK 3401
September 1982

Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Zementsuspensionen

G. Rudolph, S. Luo, P. Vejmelka, R. Köster
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 3401

Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Zementsuspensionen

G. Rudolph, S. Luo⁺), P. Vejmelka, R. Köster



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Karlsruhe

⁺) Institute of Atomic Energy, Academia Sinica,
Beijing, People's Republic of China

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Für die Auslegung eines Prozesses zur Zementierung radioaktiver Abfalllösungen ist neben der Qualität des Endproduktes auch das Verhalten der Zementsuspension vor und während des Abbindens von Bedeutung. Die Eigenschaften der für die Verfestigung mittelaktiver Abfalllösungen vorgesehenen Zementsuspensionen, vorzugsweise bestehend aus Zement, Bentonit, simulierter Abfalllösung und Wasser, wurden daher quantitativ untersucht. Dabei war vor allem das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Zementsorten von Interesse. Die untersuchten Eigenschaften umfassen Viskosität, Absetzverhalten, Volumenänderungen während des Abbindens, Einfluß von Verdichtung durch Rütteln, Abbindezeit, Hydratationswärme. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Zementtypen sind am Schluß des Berichtes in einer Tabelle zusammengestellt, die als Entscheidungshilfe bei der Auswahl einer geeigneten Zementsorte dienen kann.

Studies of the Setting Behavior of Cement Suspensions

Summary

The design of process for cementation of radioactive waste solutions is determined not only by the quality of the final product but also by the behavior of the cement grout before and during setting. For this reasons quantitative investigations were performed on the characteristics of the cement suspensions considered for solidification of intermediate level liquid wastes which are composed mainly of cement, bentonite, simulated waste solution, and water. Particular interest was given to the differences in behavior of the various types of cement. The parameters investigated include viscosity, bleeding, volume change during setting, influence of compacting by vibration, time of setting, heat of hydration. At the end of the report the merits and drawbacks of the different cements are tabulated. These data may serve as a decision aid in selecting an appropriate type of cement.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungen an Zementsuspensionen	1
2.1 Viskosität	1
2.2 Absetzverhalten von Zementmörtel ("Bluten")	11
2.3 Volumenänderungen während des Abbindens	14
2.4 Einfluß der Verdichtung	20
2.5 Abbindezeit	25
2.6 Hydratationswärme	32
3. Schlußfolgerungen	36
Literatur	39

1. Einleitung

Für die Konditionierung mittelaktiver Abfallkonzentrate (MAW) aus Wiederaufarbeitungsanlagen ist vorzugsweise die Einbindung in Zement vorgesehen. Dazu wird im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Untersuchungsprogramm durchgeführt, das die Erweiterung der Kenntnisse über das Verhalten von Zement-Abfall-Gemischen vor und nach dem Abbinden und die Entwicklung einer optimalen Produktzusammensetzung zum Ziele hat. Erste Ergebnisse, die vor allem Auslauguntersuchungen betrafen, sind in einem vorausgegangenen Bericht /1/ veröffentlicht. Als Fortsetzung davon wird hier eine Zusammenstellung einiger seither angefallenen Ergebnisse gegeben, die das Abbindeverhalten der mit Abfalllösung angerührten Zementsuspensionen betreffen. Die aus Zement, simulierter Abfalllösung, Wasser und weiteren Zusätzen hergestellten, noch nicht erhärteten Mischungen werden im folgenden auch als Mörtel bezeichnet.

Aus den verfügbaren Planungsdaten für ein nukleares Entsorgungszentrum und aus experimentellen Daten der WAK ließ sich die Zusammensetzung des MAW berechnen; diese wurde inaktiv simuliert und für die Zementierungsversuche verwendet, wobei in der Regel ein Salzgehalt von 10 Gew.-% im Endprodukt eingehalten wurde. Es zeigte sich, daß die Auslaugbarkeit von Cäsium durch Zugabe eines bestimmten Naturbentonits und die von Strontium in geringerem Maße durch Zusatz eines Bariumsilicathydrates herabgesetzt wird; daher wurden hauptsächlich Mörtel untersucht, die eine oder beide dieser Substanzen enthielten. Weitere Einzelheiten über Zusammensetzung und Herstellung der Proben sind dem vorangegangenen Bericht zu entnehmen /1/.

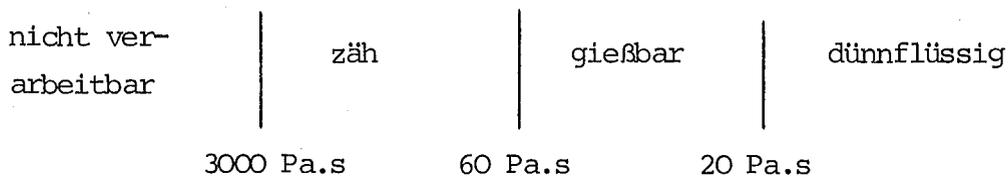
2. Untersuchungen an Zementsuspensionen

2.1 Viskosität

Die Viskosität eines Zementmörtels steigt naturgemäß im Verlauf der Zeit. Daneben hängt sie einerseits von Art und Menge der Bestandteile, andererseits vom Wasser/Zement-Wert (W/Z) ab.

In der Regel sind die Bestandteile vorgegeben und der W/Z-Wert muß entsprechend der gewünschten Konsistenz eingestellt werden. Um die dazu erforderlichen Vorversuche vorwegzunehmen, wurden die nachfolgend beschriebenen Messungen durchgeführt.

Die Meßergebnisse sind in Pa.s dargestellt ($1 \text{ Pa.s} = 10^3 \text{ cP}$). Folgendes Schema gibt ungefähr den Zusammenhang zwischen gemessener Viskosität und Konsistenz wieder:



Die Messungen wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter Modell RVT durchgeführt. Da bei den üblichen zylindrischen Meßspindeln die Gefahr besteht, daß sich ein Kanal bildet und der Meßkörper leer läuft, wurden die Messungen mit einer von Brookfield angebotenen speziellen T-förmigen Spindel durchgeführt, die zudem während der Messung vertikal bewegt wird, so daß eine Schraubenbewegung resultiert.

Die Messungen wurden innerhalb von 15 Minuten nach Ansetzen der Zementmischung mehrmals durchgeführt, wobei der Brei wiederholt durchgerührt wurde, um Absetzen zu vermeiden. Aus den Einzelmessungen wurde das arithmetische Mittel genommen. Effekte wie Zementversteifung oder Thixotropie wurden im Rahmen der angestrebten Meßgenauigkeit vernachlässigt. Da derartige Effekte keineswegs auszuschließen sind, sind alle hier angegebenen Viskositäten mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, die zu ca. ± 20% abgeschätzt werden kann.

Bei der Auswertung der Messungen zeigt sich in der Regel, daß die Logarithmen der Viskositäten auf einer geraden Linie liegen, wenn sie gegen die Wasser/Zement-Werte aufgetragen werden, sich also durch eine Gleichung

$$\log \eta = a + b.W \quad (1)$$

darstellen lassen (η : Viskosität des Mörtels, W: Wasser/Zement-Wert).

Zur Beschreibung des Viskositätsverhaltens sind also für jede Mörtelart die zwei Kennzahlen a und b erforderlich, was Vergleiche sehr erschwert. Daher wurde mit Hilfe der umgeformten Geradengleichung (2) auf denjenigen W/Z-Wert extrapoliert, der einer Viskosität von 10 Pa.s entspricht, also eine relativ dünnflüssige Mörtelkonsistenz. Diese Werte sind in den folgenden Tabellen angegeben.

$$W = \frac{\log \eta - a}{b} \quad \text{mit } \log \eta = 1 \quad (2)$$

Die Mörtel wurden mit einer simulierten MAW-Lösung so hergestellt, daß der Salzgehalt im Endprodukt 10 % beträgt. Sie enthielten ferner Bentonit, Bariumsilycat hydrät sowie Zementverflüssiger BVF der Portland-Zementwerke Heidelberg. Angaben über Prozentgehalte beziehen sich auf den gesamten Mörtel; lediglich die Verflüssigergehalte sind auf 100 g Zement bezogen.

Die Abhängigkeit der Viskosität vom W/Z-Wert ist für sechs verschiedene Zementtypen in Abb. 1 dargestellt; die berechneten W/Z-Werte für die Viskosität von 10 Pa.s finden sich in Tabelle 1. Diese Werte sagen folgendes aus:

- Der Zusatz des Fließmittels setzt den Wasserbedarf der Mischungen, wie zu erwarten, deutlich herab.

Abbildung 1: Abhängigkeit der Viskosität vom W/Z-Wert bei verschiedenen Zementsorten

- | | |
|-----------|------------------|
| 1. PZ 35F | 4. PZ 45F-HS |
| 2. PZ 45F | 5. HOZ 35L-NW-HS |
| 3. PZ 55 | 6. TrZ 35L |

Die Kurven bedeuten:

1. Zement/Wasser
2. Zement/Wasser mit Verflüssiger
3. Zement/sim. MAW
4. Zement/sim. MAW mit Verflüssiger

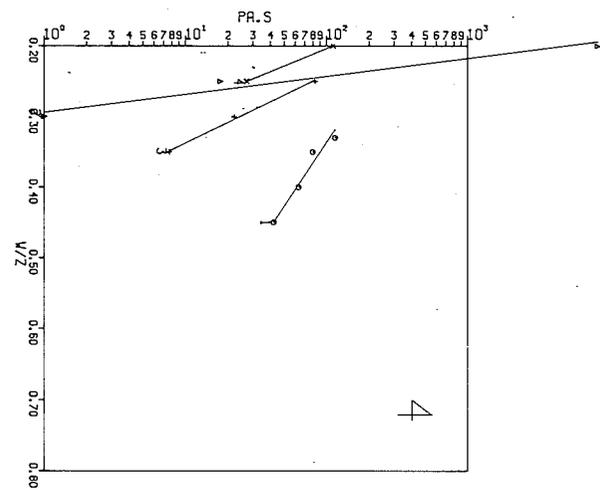
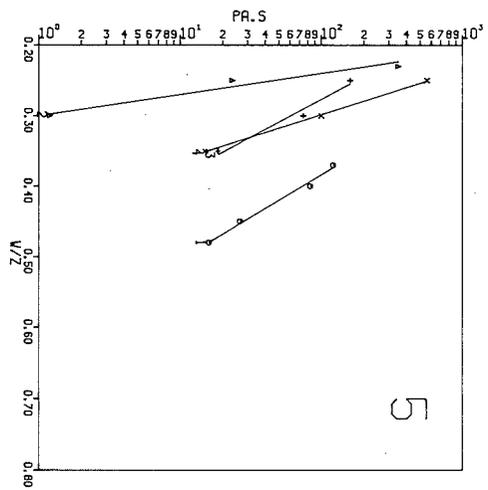
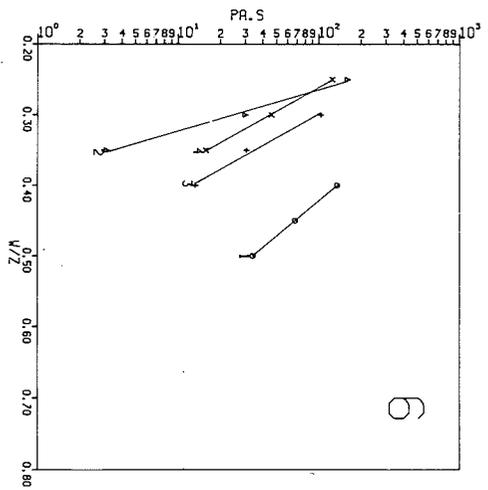
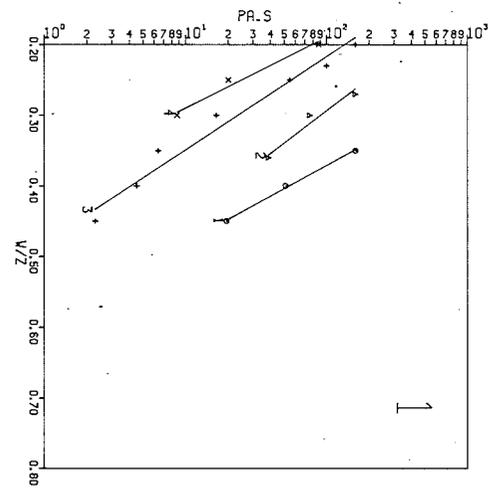
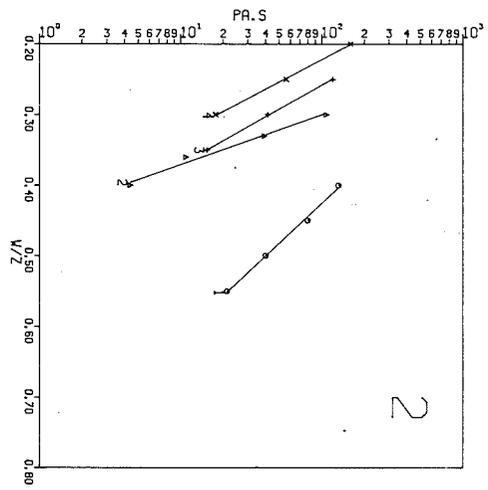
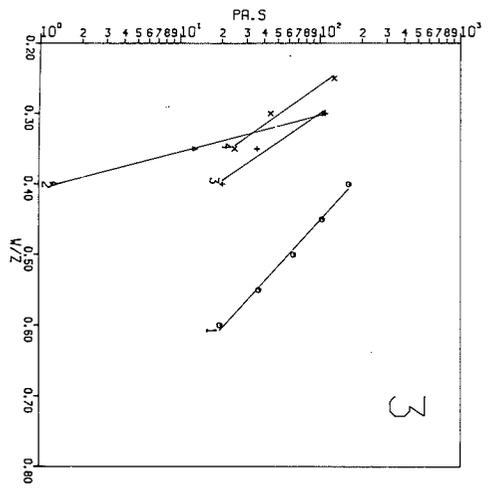


Abbildung 2: Abhängigkeit der Viskosität vom W/Z-Wert bei Zusatz
von Naturbentonit und Bariumsilycathydrat
(3% Verflüssiger BVF)

1. PZ 35F/Wasser
2. HOZ 35L-NW-HS/Wasser
3. PZ 35F/sim. MAW
4. HOZ 35L-NW-HS/sim. MAW

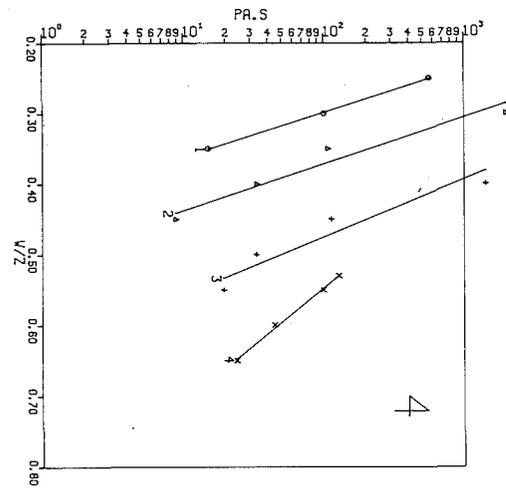
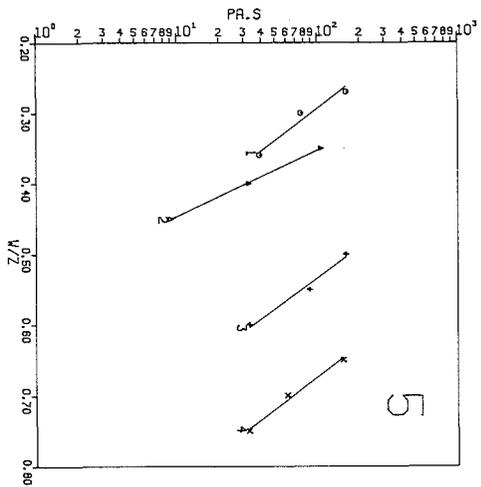
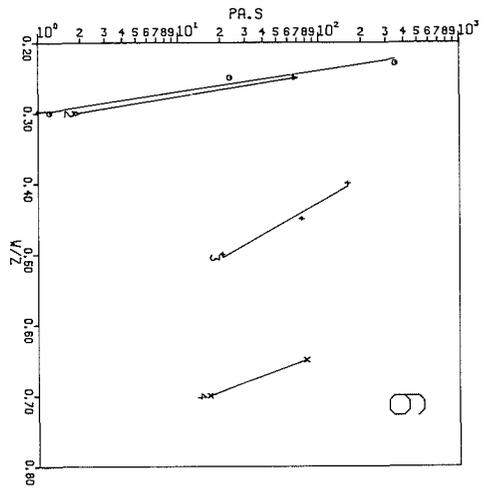
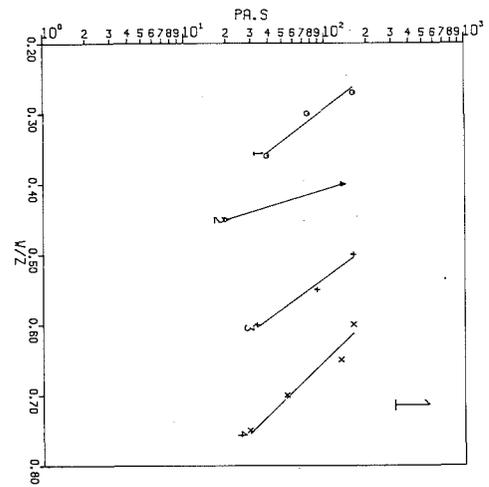
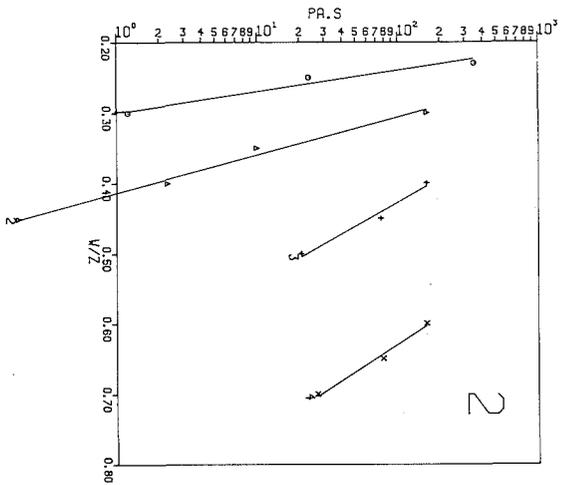
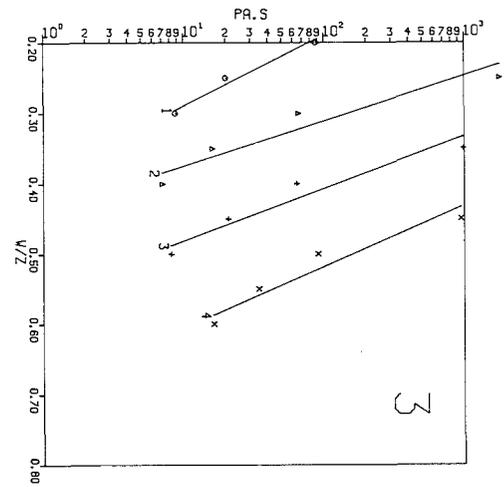
Die Kurven bedeuten:

1. Ohne Zusatz
2. 5% Naturbentonit
3. 10% Naturbentonit
4. 15% Naturbentonit

5. PZ 35F/Wasser
6. HOZ 35L-NW-HS/Wasser

Die Kurven bedeuten:

1. Ohne Zusatz
2. 6% Bariumsilycathydrat
3. 10% Naturbentonit
4. 10% NB + 6% BSH



- Der Zusatz von simulierter Abfalllösung setzt den Wasserbedarf etwa genau so weit herab wie der Zusatz von Fließmittel.
- Die Kombination von Simulat und Fließmittel bewirkt etwa den gleichen Wasserbedarf wie jeder der Zusätze allein. Die Zugabe eines Verflüssigers ist also bei der Zementierung von Abfalllösungen des untersuchten Typs und unter den gegebenen Randbedingungen bei genauer Betrachtung entbehrlich.
- Unterschiede zwischen den Zementsorten sind wegen ungleichmäßiger Auswirkung der Zusätze kaum ausgeprägt. In der ersten Spalte der Tab. 1 (kein Simulat, kein Fließmittel) zeigt sich deutlich eine Erhöhung des Wasserbedarfs mit zunehmender Mahlfeinheit des Zements; auch Traß-Zement zeigt einen hohen Wert. Die Daten für Hochofenzement sind wegen dessen starker Absetzneigung schwierig zu reproduzieren.

Tab. 2 und Abb. 2 zeigen den Wasserbedarf von Zementmörteln, die Naturbentonit und Bariumsilicathydrat enthalten. Die Werte verdeutlichen vor allem die Verdickungswirkung dieser beiden Zusätze.

Tabelle 1: W/Z-Werte für 10 Pa.s bei verschiedenen Zementsorten; Einfluß von simulierter MAW-Lösung und Fließmittel (3%) im Vergleich zu Proben ohne Zusatz

	Wasser		simulierte MAW-Lösung	
	ohne Fließmittel	mit	ohne Fließmittel	mit
PZ 35F	0,48	0,36	0,35	0,29
PZ 45F	0,61	0,37	0,37	0,33
PZ 55	0,67	0,35	0,44	0,40
PZ 45F-HS	0,64	0,27	0,34	0,29
HOZ 35L-NW-HS	0,50	0,27	0,38	0,36
TrZ	0,59	0,32	0,41	0,37

Tabelle 2: W/Z-Proben für 10 Pa.s bei PZ 35F und HOZ 35L-NW-HS;
Einfluß von Naturbentonit (NB) und Bariumsilycathydrat (BSH)
(alle Proben mit 3% Fließmittel)

	Wasser		simulierte MAW-Lösung	
	PZ	HOZ	PZ	HOZ
5% NB	0,47	0,36	0,38	0,44
10% NB	0,68	0,54	0,48	0,56
15% NB	0,84	0,76	0,61	0,71
6% BSH	0,45	0,28	-	-
10% NB + 6% BSH	0,82	0,72	-	-

2.2 Absetzverhalten von Zementmörtel ("Bluten")

Für die Bestimmung des Blutens von Zementmörtel existiert die amerikanische Norm ASTM C 243-65 (1975). Sie sieht eine Apparatur vor, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist. Der Probebehälter wird mit Mörtel gefüllt und mit Tetrachlorkohlenstoff überschichtet. Anschließend wird ein mit einer Bürette verbundener Trichter aufgesetzt und mittels eines Gummibällchens der Tetrachlorkohlenstoff bis zur Nullmarke der Bürette hochgesaugt. Das durch Bluten freigesetzte Wasser steigt nach oben; es wird in den ersten 30 Minuten alle zwei Minuten, später alle 10 Minuten bis zum Ende des Blutens abgelesen.

Als Ergebnis wird die Geschwindigkeit des Blutens während der ersten 30 Minuten, bezogen auf die Probenoberfläche ($45,6 \text{ cm}^2$) und die insgesamt austretende Flüssigkeitsmenge, bezogen auf das unter dem Trichter der Apparatur befindliche Probevolumen (465 cm^3), angegeben. Diese Werte wurden für verschiedene Zementsorten ohne und mit Zusatz von Bentonit unter realistischen Mischungsverhältnissen gemessen und in Tab. 3 dargestellt.

Die Schlußfolgerungen, die aus diesen Werten gezogen werden können, sind folgende:

- Portland-Zemente aller Typen haben nur eine geringe Neigung zum Bluten.
- Hoch ist die Neigung zum Bluten vor allem bei Hochofenzement, aber auch bei Traß-Zement. Dies steht in Einklang mit bereits früher gemachten Beobachtungen /1/.
- Durch den Bentonitgehalt im Zementmörtel wird die Blutungsneigung herabgesetzt.

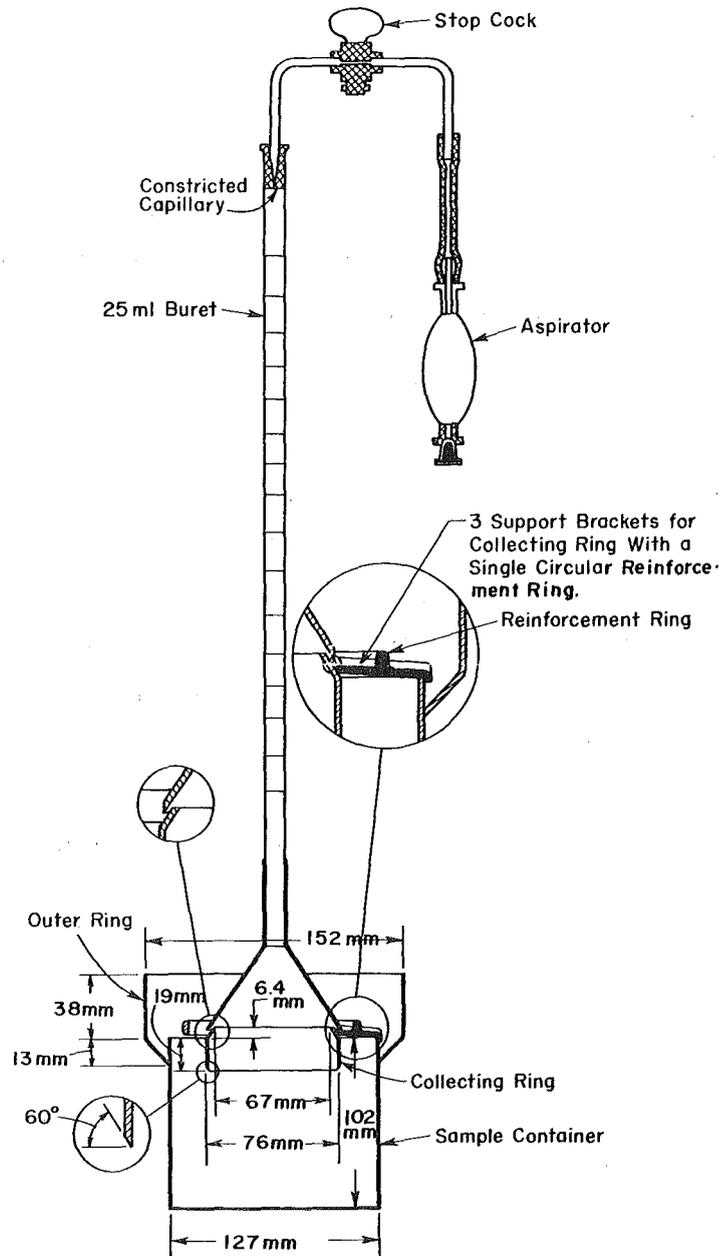


Abb. 3: Apparat zur Messung des Blutes von Zementmörteln durch Flüssigkeitsverdrängung (nach ASTM C 243)

Tabelle 3: Blutungsgeschwindigkeit R_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) und austretende Flüssigkeitsmenge C_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) bei verschiedenen Zementsorten (enthalten 10% simulierte Abfallsalze im Endprodukt und 3 ml Fließmittel auf 100 g Zement)

	ohne Bentonit (W/Z = 0,38)		mit 5% Bentonit (W/Z = 0,52)	
	R_B	C_B	R_B	C_B
PZ 35 F	3.6 E-6	4.3 E-4	1.8 E-6	2.1 E-4
PZ 45 F	1.2 E-5	3.4 E-3	4.9 E-6	1.1 E-3
PZ 55	9.5 E-6	3.6 E-3	1.5 E-5	4.1 E-3
PZ 45 F-HS	3.5 E-5	6.9 E-3	2.5 E-5	5.4 E-3
HOZ 35 L-NW-HS	7.1 E-5	4.0 E-2	2.2 E-5	1.5 E-2
TrZ 35 L	1.7 E-5	2.3 E-2	3.6 E-6	7.7 E-3
PZ 35L-NW-HS	5.4 E-5	1.1 E-2	2.8 E-5	9.5 E-3

2.3 Volumenänderungen während des Abbindens

Das Volumen der Hydratationsprodukte des Zements ist kleiner als das der Ausgangsprodukte Zement und Wasser, so daß beim Abbinden von Zementleim eine Schrumpfung erfolgt /2/. Es war nicht von vornherein abzusehen, in welchem Sinne sich die Anwesenheit von großen Mengen Salz und von Bentonit im Mörtel auswirkt; eine mögliche Volumenvermehrung wäre zum Beispiel bei der Zementierung in Fässern nicht tragbar. Daher wurden Untersuchungen über das Quell- und Schrumpfverhalten solcher Zementmörtel während des Erstarrens durchgeführt. Die Versuche wurden im Auftrag des Kernforschungszentrums im Institut für Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe vorgenommen.

Die Zusammensetzung der Proben ist in Tab. 4 aufgetragen. Die Mischungen wurden in einem Tischmischer 1 Min. lang bei 140 U/min und 1 Min. lang bei 280 U/min gemischt. Dann wurde 3 mal je etwa 600 g der Mischung in Gummiballone eingefüllt und 2 Min. lang bei einer Rüttelamplitude von 0,6 mm gerüttelt. Nach dem Rütteln wurden die Ballone luft- und wasserdicht verschlossen. Dann wurden die Proben gewogen und in die Vorrichtung zur Bestimmung des Schrumpfmaßes eingehängt. Bei der hier gewählten Versuchsanordnung konnte die Probe also während des Einbauens kein Wasser nachsaugen.

Der Aufbau der in der vorliegenden Untersuchung zur Bestimmung des Schrumpf- und Quellmaßes verwendeten Dilatometergefäße ist in Abb. 4 skizziert. Es handelt sich um zylinderförmige Glasbehälter mit den Abmessungen \varnothing 150 mm, Höhe 300 mm. Der Deckel des Behälters kann zum Probeneinbau abgenommen werden. In dem Deckel sind Öffnungen für folgende Einsätze enthalten:

- 1 Thermometer
- 1 Steigkapillare
- 2 Entlüftungshähne.

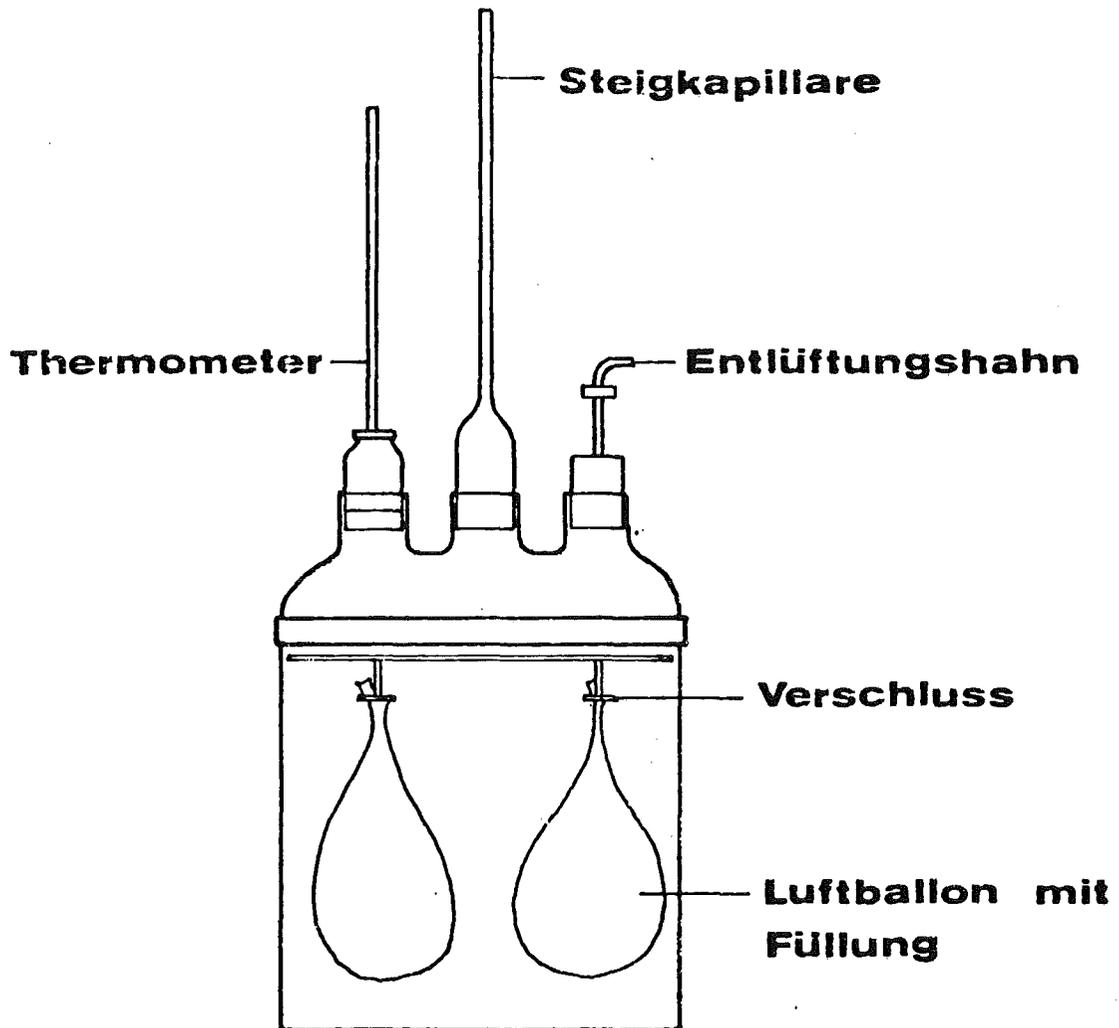


Abb. 4: Gerät zur Bestimmung des Schrumpfmaßes

Jedes Gefäß enthält ein Gestell, an dem die Proben aufgehängt werden, so daß sie sich unbehindert verformen können.

Beim Probeneinbau werden die Gefäße halb mit Wasser gefüllt. Dann werden 3 (in Ausnahmefällen 2) Gummiballone mit Inhalt in das Gestell eingehängt. Anschließend wird der Deckel auf das Gefäß gesetzt, das Gefäß vollständig mit Wasser gefüllt und der Wasserstand in der Steigkapillare auf Null eingestellt. Auf diese Weise kann etwa 30 - 50 Min. nach dem Mischen der erste Meßpunkt - der Nullpunkt der Meßreihe - ermittelt werden. Weitere Meßpunkte wurden in den durchgeführten Untersuchungen dann nach 2 bis 3 Stunden und später im Alter von 1, 3 und 7 Tagen vorgenommen. Das Wasser in den Dilatometern war $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gesättigt. Hiermit sollte erreicht werden, daß im Probeninnern und in der Behälterflüssigkeit der gleiche pH-Wert vorliegt und Osmose zwischen dem Balloninhalt und der Dilatometerflüssigkeit verhindert wird. Ebenso wie vor dem Einbau in das Dilatometer wurden die Proben nach dem Ausbau gewogen.

In Spalte 5 von Tabelle 5 sind für jede der 16 Mischungen die in 3 Einzelmessungen ermittelten Schrumpfwerte der Proben im Alter von 7 Tagen sowie die Mittelwerte der jeweiligen Einzelwerte aufgetragen (Spalte 6). In Spalte 2 ist das Volumen jeder untersuchten Probe, die aus 3 und in Einzelfällen aus 2 Gummiballonen nebst Inhalt bestand, angegeben. Weiterhin sind in Spalte 3 - soweit gemessen - Werte der Dichte der untersuchten Mischungen angegeben. Die Dichtewerte wurden durch Wiegen der Proben einmal an Luft und dann in Wasser ermittelt. In Spalte 4 folgen schließlich Angaben über die Gewichts-differenz der einzelnen Proben, die sich aus den Wägungen vor und nach den Versuchen ergibt.

Tabelle 6 zeigt noch einmal zusammenfassend die Werte des Schrumpfmaßes nach 7 Tagen. Daraus lassen sich folgende - statistisch gesicherte - Schlußfolgerungen ziehen:

- Die Schrumpfnegung einer vorgegebenen Mischung nimmt in allen Fällen mit steigendem W/Z-Wert zu, allerdings nicht bei allen Zementsorten in gleichem Maße.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Mischungen für die Schrumpfungsmessungen

Nr.	w/z	Bentonit [g]	Barium- silikat- hydrat. [g]	Norm- sand [g]	Zement- art	Zement- gehalt [g]	MAW Simulat [g]	H ₂ O [g]	Fließmittel Zusatzmittel [ml]
1	0,83	200	120	200	PZ 35F	700	472,8	307,2	-
2	0,70	"	"	"	PZ 45F-HS	752,9	"	254,2	-
3	0,69	"	"	"	HOZ 35L- NW-HS	757,4	"	249,8	22,7
4	0,83	"	"	"	TrZ 35L	700	"	307,2	-
5	0,85	"	"	"	PZ 35F	691,9	"	315,3	-
6	0,77	"	"	"	PZ 45F-HS	723,2	"	284	-
7	0,73	"	"	"	HOZ 35L- NW-HS	739,8	"	267,3	22,2
8	0,92	"	"	"	TrZ 35L	666,7	"	340,5	-
9	0,70	"	"	-	PZ 35F	870,6	"	336,6	-
10	0,63	"	"	-	PZ 45F-HS	908	"	299,2	-
11	0,60	"	"	-	HOZ 35L- NW-HS	925	"	282,2	27,75
12	0,74	"	"	-	TrZ 35L	850,6	"	356,6	-
13	0,77	300	180	-	PZ 35F	1254,2	709,2	556,5	-
14	0,70	"	"	-	PZ 45F-HS	1305,9	"	504,9	-
15	0,68	"	"	-	HOZ 35L- NW-HS	1321,4	"	489,4	39,6
16	0,82	"	"	-	TrZ 35L	1219,8	"	591	-

Tabelle 5: Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Schrumpfmaßes

Nr. der Mischung	Volumen [cm ³]	Dichte [g/cm ³]	Gewichts- differenz [g]	Δ V/V-Einzel- werte [%]	Δ V/V-Mittel- werte [%]
1	817,0	1,83	5,3	1,40	1,40
	870,0	1,82	4,2	1,60	
	736,2	1,81	4,1	1,19	
2	942,3	1,88	-	0,91	0,92
	992,6	1,87	-	0,98	
	513,5	1,86	-	0,86	
3	884,8	1,86	3,0	1,18	1,22
	904,6	1,84	3,0	1,50	
	620,6	1,85	2,9	0,99	
4	917,3	1,78	3,3	1,00	1,13
	936,2	1,77	3,2	1,17	
	618,7	1,78	2,3	1,23	
5	1010,5	1,80	7,9	1,32	1,42
	961,2	1,84	4,9	1,50	
	812,3	1,82	3,1	1,45	
6	895,1	1,91	4,1	1,55	1,48
	883,1	1,89	3,5	1,38	
	552,4	1,90	2,9	1,52	
7	930,1	1,84	4,8	1,55	1,34
	914,7	1,84	4,4	1,16	
	602,8	1,84	2,0	1,30	
8	991,1	1,78	7,0	1,90	1,67
	1164,9	1,74	11,9	1,58	
	471,0	1,76	6,4	1,55	
9	863,9	1,81	6,4	1,44	1,35
	968,4	1,80	6,0	1,44	
	898,3	1,80	3,0	1,19	
10	977,1	-	-	1,19	1,18
	1164,9	-	-	0,95	
	950,3	-	5,2	1,40	
11	912,6	1,84	3,7	0,57	0,80
	951,4	1,83	4,8	0,92	
	853,2	1,83	4,2	0,92	
12	807,9	1,75	2,3	0,87	0,93
	932,1	1,74	2,5	0,79	
	962,6	1,74	4,2	1,14	
13	1079,1	1,77	6,5	1,34	1,47
	935,1	1,76	4,1	1,67	
	912,3	1,77	7,2	1,41	
14	809,4	-	-	1,63	1,50
	1081,3	-	-	1,46	
	666,7	-	-	1,43	
15	1066,5	-	-	1,22	1,34
	1259,5	-	-	1,52	
	965,3	-	-	1,27	
16	1154,4	-	9,9	1,72	1,71
	1000,0	-	8,8	1,88	
	976,3	-	6,4	1,53	

Tabelle 6.: Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Schrumpfmaßes,
nach Zementen geordnet

PZ 35			PZ 45		
Nr.	W/Z	$\Delta v/v$ [%]	Nr.	W/Z	$\Delta v/v$ [%]
1	0,83	1,40	2	0,70	0,92
5	0,85	1,42	6	0,77	1,48
9	0,70 n	1,35	10	0,63 n	1,18
13	0,77 n	1,47	14	0,70 n	1,50
HOZ 35L-NW-HS			TrZ 35L		
3	0,69	0,99	4	0,83	1,13
7	0,73	1,34	8	0,92	1,67
11	0,60 n	0,80	12	0,74 n	0,93
15	0,68 n	1,34	16	0,82 n	1,71

HOZ 35L-NW-HS mit Fließmittel

1 - 8 mit Normsand

9 - 16 ohne Normsand (n)

- Unterschiede der Zementart sind wenig ausgeprägt:
PZ 35F und TrZ 35L haben die größte Neigung zum Schrumpfen,
HOZ 35L-NW-HS die geringste, PZ 45F-HS liegt dazwischen.
- Der Zusatz von Normsand (etwa 10 Vol.-%) ist ohne Einfluß auf das Schrumpfmaß.

2.4 Einfluß der Verdichtung

Die Verdichtung ist bei der Herstellung von Zementmörtel in der Bauindustrie ein wichtiger Schritt zur Erzielung eines dichten Zementsteins von guter Druckfestigkeit. Um ihren Einfluß auf die Produkteigenschaften bei der Zementierung radioaktiver Abfalllösungen zu untersuchen, wurden Versuche in 200 l-Rollreifenfässern, also im Maßstab 1:1, durchgeführt. Die Versuche wurden im Auftrag des Kernforschungszentrums von dem Ingenieurbüro U. Grahmann durchgeführt.

Für die Versuche wurde PZ 35F eingesetzt. Als Zuschlagstoff wurde Sand der Körnung 2 mm verwendet; das Verhältnis Zement : Sand betrug 1:0,5. Untersucht wurden zwei Mörtelzusammensetzungen, für die die W/Z-Werte 0,3 und 0,45 vorgegeben waren. Als Anmachlösung dient eine simulierte Abfalllösung von vereinfachter Zusammensetzung, die in Tabelle 7 angegeben ist. Die Lösung enthielt zur Ermöglichung von inaktiven Auslaugversuchen einen erhöhten Gehalt an Cäsium.

Aus der weitgehend homogenen Salzlösung wurden bestimmte Anteile in vier 200 l-Rollreifenfässer abgefüllt und mit Sand und Zement gemischt. Die Fässer, die für die Verdichtung bestimmt waren, wurden bereits während des Mischens vibriert, wofür ein Vibriertisch diente, der mit einem Elektrovibrator (Anschluß 5,5 kW, Frequenz 6000 min⁻¹) ausgerüstet war.

Aus jedem der vier ausgehärteten Zementblöcke wurden nach einer Zeit von 28 Tagen drei 100 mm-Bohrkerne für Druckfestigkeitsprüfungen und ein 50 mm-Bohrkern für Auslaugversuche mit Diamantkernbohrern herausgeschnitten und auf vorgegebene Längen zurechtgesägt.

Tabelle 7: Salzlösung für Verdichtungsversuche (Dichte 1,154 g·cm⁻³)

- Wasser	280	l
- Natriumnitrat	60	kg
- Calciumnitrat	1,5	kg
- Strontiumnitrat	5	kg
- Natriumtartrat	1	kg
- Natriumacetat	1	kg
- Cäsiumnitrat	3	kg
- "Titriplex"	0,5	kg
- Natriumoxalat	1	kg
- Natriumphosphat	2,5	kg

Tabelle 8 zeigt, daß durch die Verdichtung der Luftporengehalt im Mörtel (berechnet aus der Rohdichte und den Reindichten der Bestandteile) und im verfestigten Produkt (berechnet aus der Festmörtelrohichte) deutlich verringert werden. Als Folge davon ist auch die Druckfestigkeit signifikant erhöht.

Die Auslaugversuche wurden nach dem ISO-Standard in dest. Wasser und Q-Lauge durchgeführt; gemessen wurde mittels Flammenphotometrie der ausgelaugte Anteil des in den Proben enthaltenen Cäsiums. Wie die Ergebnisse in Tabelle 9 zeigen, hat das Verdichten keinen Einfluß auf die Auslaugraten. Der geringe Wasser/Zement-Wert bewirkt lediglich in Q-Lauge eine geringfügige Verringerung der Auslaugung. Die Unterschiede zwischen den Auslaugmitteln entsprechen den allgemeinen Regeln /1/.

Weiterhin wurde das Korrosionsverhalten in Q-Lauge über ein Jahr hinweg verfolgt. Dazu wurden nach einer Lagerzeit von vier Monaten in jedem Faß Kernbohrungen niedergebracht und aus den Bohrkernen rechteckige Standard-Probenkörper herausgeschnitten.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei Rüttelversuchen unter Verwendung von 200 l-Rollreifenfässern

	Faß 1 WZ 0,27 unverdichtet	Faß 2 WZ 0,27 verdichtet	Faß 3 WZ 0,41 unverdichtet	Faß 4 WZ 0,41 verdichtet
Mischungsverh. Zement	1 :	1 :	1 :	1 :
Wasser	0,273 :	0,273 :	0,409 :	0,409 :
Salze	0,074 :	0,074 :	0,110 :	0,110 :
Sand 0/2	0,502	0,502	0,502	0,502
LP-Gehalt berechn.	4,97 %	3,56 %	1,54 %	0,47 %
Festmörtelprüfungen an Bohrkernen h/d = 1				
Festmörtelrohddichte	2,173	2,183	2,054	2,089
Standardabweichung	0,029	0,012	0,023	0,006
Druckfestigkeit [N/mm ²]	38,5	48,3	28,4	31,3
Standardabweichung	3,32	1,77	1,67	1,69

Tabelle 9: Cäsium-Auslaugung von verdichteten und nicht verdichteten Zementprodukten (Diffusionskonstanten in m²·s⁻¹)

Auslaugmittel:		dest. Wasser	Q-Lauge
W/Z = 0,27	nicht verdichtet	1,6 E-14	4,6 E-17
	verdichtet	1,2 E-14	3,9 E-17
W/Z = 0,41	nicht verdichtet	1,4 E-14	3,7 E-16
	verdichtet	1,4 E-14	4,9 E-16

Die Probenkörper wurden auf Kunststoffunterlagen in Plastikschaalen gelegt und mit der gesättigten Salzlösung übergossen. Nach einer Lagerzeit von 4 Wochen, 12 und 52 Wochen wurde jeweils ein Probenkörper aus der Testreihe entnommen, mit saugfähigem Papier trocken getupft und in Kunststoffolie verpackt zur Prüfung transportiert. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur, wobei die Werte zwischen 18°C und 20°C schwankten.

Die Probenkörper wurden erst auf Biegezugspannung getestet. Eine der erhaltenen Hälften wurde anschließend einer Druckfestigkeitsprüfung unterzogen. Die Ergebnisse der einzelnen Prüfungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Rein optisch überstanden alle Proben die Lagerzeit von 25 Wochen, ohne daß von außen Korrosionserscheinungen auftraten. Nach 52 Wochen war ein Teil der Probenkörper sehr stark angegriffen, ein anderer schien völlig intakt zu sein.

In den Bruchspannungs- als auch teilweise in den Biegespannungswerten tritt anfangs eine Steigerung der Festigkeitswerte ein. Der Anstieg scheint bei den verdichteten Proben höher auszufallen, als bei den unverdichteten. Nach längeren Lagerzeiten von rund 1 Jahr sinken die Werte für die Bruchspannung mit niedrigem W/Z-Wert (0,27) stark ab. Ein Teil der Proben war zu stark gequollen oder gar komplett zerbrochen, so daß eine Messung nicht mehr möglich war.

Bei höheren WZ-Werten (0,41) traten die Veränderungen in den Meßwerten nicht so gravierend in Erscheinung. Die Probenkörper zeigten im Vergleich zu Proben mit niedrigen W/Z-Werten (0,27) eine bessere Beständigkeit. Eine mögliche Ursache könnte in den höheren Luftporen-Gehalten liegen, die trotz dem Einsatz von mechanischen Verdichtern nicht weit genug gesenkt werden konnten.

Als Schlußfolgerung ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Verdichtung zwar eine Verringerung des Luftporengehaltes und damit eine Erhöhung der Druckfestigkeit bewirkt; Auslaug- und Korrosionsbeständigkeit

Tabelle 10: Biegespannung und Bruchspannung von Betonproben nach einer Lagerung in quinärer Salzlauge - Übersichtswerte (Mittelwert aus 3 Einzelmessungen)

Lagerzeit der Probenkörper in Salzlauge Zeit in Wochen	Faß Nr. 1 W/Z 0,27 unverdichtet		Faß Nr. 2 W/Z 0,27 verdichtet		Faß Nr. 3 W/Z 0,41 unverdichtet		Faß Nr. 4 W/Z 0,41 verdichtet	
	Biegespannung N/mm ²	Bruchspannung N/mm ²						
0	7,3	58,5	7,9	58,8	5,5	41,1	5,6	43,3
4	7,7	61,8	11,2	69,6	5,2	42,4	7,5	47,1
12	8,4	61,5	13,5	60,8	6,7	43,1	7,6	46,3
52	-	15,4 ¹⁾	-	44,0 ¹⁾	5,3	43,7	7,9 ²⁾	42,8 ²⁾

1) Die Proben waren stark gequollen und aufgeweicht.

2) nur zwei Meßwerte

der Produkte werden dagegen unter den Bedingungen dieser Versuche durch die Verdichtung nicht nennenswert verändert, da sie lediglich von der Mikroporosität abhängen, die durch das Verdichten nicht beeinflusst wird.

2.5 Abbindezeit

Die mittelaktiven Abfallösungen enthalten eine Reihe von Bestandteilen, von denen eine verzögernde oder auch beschleunigende Wirkung auf das Abbinden von Zementmörtel zu erwarten ist. Das sind vor allem die organischen Säuren, ferner Detergentien und Phosphat. Um einen Überblick über mögliche Störeinflüsse durch diese Substanzen zu bekommen, wurde eine Serie von Messungen der Abbindezeit an Mörteln vorgenommen, denen jeweils eine der interessierenden Substanzen im Überschuß zugesetzt war. Als Basis diente ein vereinfachter MAW folgender Zusammensetzung:

300	g/l	NaNO ₃	
8,8		Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	
7,9		Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	
5		Natriumoxalat	
5,9		Natriumtartrat-dihydrat (5 g wasserfreie Substanz)	
5,7		Natriumcitrat-dihydrat (5 g wasserfreie Substanz)	
12,6		Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O (5 g wasserfreie Substanz)	
1		Marlox FK 64	} Detergentien
1		Marlophen 812	

Die Mörtel wurden durchweg mit einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,4 sowie mit einem Salzgehalt von 10% ohne Zusatz eines Verflüssigers hergestellt. Zur Messung der Abbindezeiten bis zu 24 Stunden diente ein automatisch arbeitendes Nadelgerät nach VICAT entsprechend DIN 1164, Teil 5.

In den Fällen, wo die Abbindezeit 24 Stunden überschritt, wurde der Zementmörtel in eine luftdicht verschlossene Plastikflasche gefüllt und das Abbindeverhalten durch Abtasten verfolgt.

Tabelle 11 zeigt die mit dem VICAT-Gerät gemessenen Abbindezeiten von Zementmörteln aus PZ 35 F und PZ 45 F-HS mit erhöhten Gehalten an Natriumcitrat, Natriumtartrat, Natriumoxalat, Dinatriumhydrogenphosphat sowie den beiden Detergentien Marlox FK 64 und Marlophen 812. Es zeigt sich, daß einige Substanzen, wie erwartet, die Erhärtung verzögern, einige andere aber als Beschleuniger wirken. Das gilt insbesondere für Natriumoxalat und für Dinatriumhydrogenphosphat in Konzentrationen zwischen 10 und 30 g/l im simulierten MAW. Die Detergentien Marlox und Marlophen bewirken bei geringem Überschuß über die übliche Menge eine Verzögerung; eine weitergehende Erhöhung beeinflußt die Abbindezeit kaum noch.

Die in Tabelle 11 aufgeführten Werte sind zur besseren Veranschaulichung in Abb. 5 und 6 noch einmal graphisch dargestellt.

Proben, die aus HOZ 35L-NW-HS hergestellt waren, sowie einige Proben mit Gehalten an organischen Salzen von 50 g/l waren innerhalb von 24 Stunden noch nicht abgebunden. Bei ihnen wurde die Abbindezeit nur durch tägliche Inspektion bestimmt.

Da in einigen Fällen der Mörtel auch nach 50 Tagen noch nicht erhärtet war, wurde versucht, inwieweit sich durch geeignete Zusätze eine Beschleunigung der Abbindung erreichen läßt. Gewählt wurden zwei alkalische Substanzen, nämlich Natriumsilicat (Wasserglas) und Calciumhydroxid sowie ein Bentonit.

Wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist, verhindern überschüssige Mengen von Citrat oder Tartrat vollständig das Abbinden von Mörteln, die aus Hochofenzement hergestellt sind. Der Zusatz von Wasserglas bewirkt, daß der Zement nach wenigen Tagen abgebunden hat. Weniger wirksam ist Bentonit, während Kalk praktisch keine Wirkung hat. Ähnliche Aussagen gelten für Oxalat und für die Detergentien Marlox und Marlophen.

Etwas anders sind die Verhältnisse lediglich bei Natriumphosphat, dessen verzögernde Wirkung ohnehin gering ist. Hier hat Wasserglas die geringste Wirkung.

Tabelle 11: Einfluß von Überschüssen möglicher Störsubstanzen auf die Abbindezeiten von Zementmörtel (Messungen mit dem VICAT-Gerät; Erhärtungszeiten in Stunden)

Produkt	Gehalt im MAW (g/l)	PZ 35 F		PZ 45F-HS	
		Beginn	Ende	Beginn	Ende
Natrium- citrat	5 +)	2:00	3:30	2:40	5:25
	10	5:00	7:10	5:10	7:50
	15	9:30	13:15	6:15	10:15
	20	14:30	21:30	8:20	13:05
	30	-	-	12:35	19:35
	40	-	-	18	35
Natrium- tartrat	5 +)	2:00	3:30	2:40	5:25
	10	3:55	6:20	3:55	9:00
	15	5:00	12:00	6:05	12:45
	20	9:00	20:45	9:25	22:40
Natrium- oxalat	5 +)	2:00	3:30	2:40	5:25
	10	2:10	3:00	2:55	4:45
	15	1:50	2:30	2:35	4:05
	20	1:40	2:10	2:15	3:40
	30	1:25	1:45	1:50	3:20
	50	1:05	1:25	1:40	3:00
Na ₂ HPO ₄	5 +)	2:00	3:30	2:40	5:25
	10	1:10	1:35	2:30	5:15
	15	0:55	1:40	1:25	3:50
	20	1:10	2:00	1:20	3:45
	30	1:55	5:00	2:05	5:45
	40	-	-	2:40	7:00
	50	2:20	6:00	-	-
Marlox FK 64	1 +)	2:00	3:30	2:40	5:25
	3	2:40	4:10	4:15	7:25
	6	2:40	4:10	3:50	7:00
	10	2:45	4:15	3:20	6:15
	15	2:40	4:10	3:00	5:30
	25	2:50	4:10	3:40	6:50

+) normaler Gehalt im simulierten MAW

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Produkt	Gehalt im MAW (g/l)	PZ 35 F		PZ 45F-HS	
		Beginn	Ende	Beginn	Ende
Marlophen 812	1 +)	2:00	3:30	2:40	5:25
	3	8:10	11:40	3:15	7:13
	6	12:10	16:10	3:30	8:10
	10	11:30	15:30	3:20	8:20
	15	11:20	15:20	3:10	8:35
	25	10:30	14:30	3:15	8:40

+) normaler Gehalt im simulierten MAW

Tabelle 12 enthält ferner die Abbindezeiten von Portlandzementmörtel, bei denen die Abfallösung 50 g/l Citrat oder Tartrat enthielt. Diese Ansätze binden ohne Zusatz nicht mehr ab. Alle Zusätze zeigen hier eine gewisse Wirksamkeit, wobei Wasserglas auch hier am besten ist.

Einen Hinweis auf die Qualität der abgebundenen Produkte erhält man durch Bestimmung der Druckfestigkeit. Die an den Produkten aus Hochofenzement gemessenen Werte sind in Tabelle 13 aufgelistet. Sie erlauben die Schlußfolgerung, daß normal abbindende Mörtel Produkte mit Druckfestigkeiten zwischen 20 und 50 N/mm² ergeben, während Proben mit ungewöhnlich langer Aushärtezeit zum Zeitpunkt der Bestimmung immer noch keine befriedigende Druckfestigkeit aufweisen. Eine Besonderheit zeigen die Produkte mit hohem Gehalt an Marlophen 812: Beim Anrühren der Mörtel bilden sich große Mengen Luftblasen; die Produkte sind entsprechend sehr porös und von geringer Druckfestigkeit.

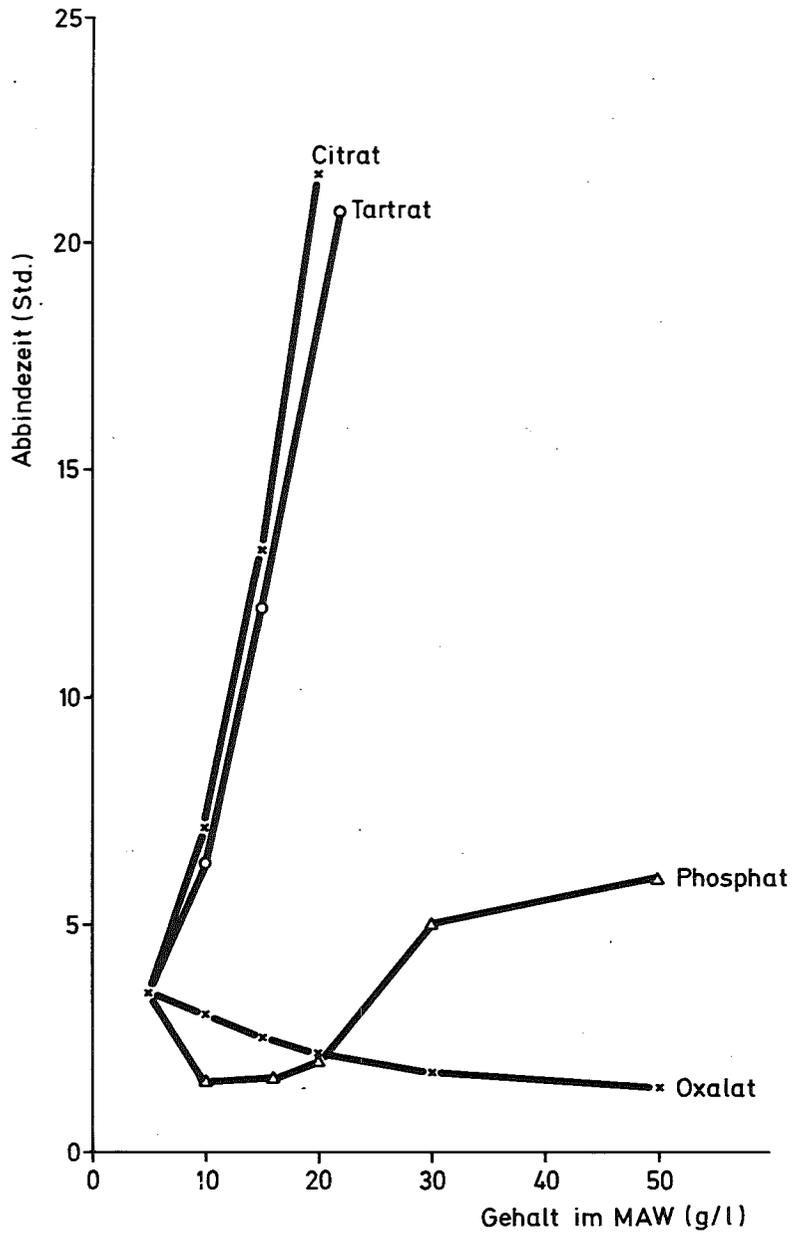


Abb. 5: Einfluß von Störsubstanzen auf die Abbindezeit von Zementmörteln

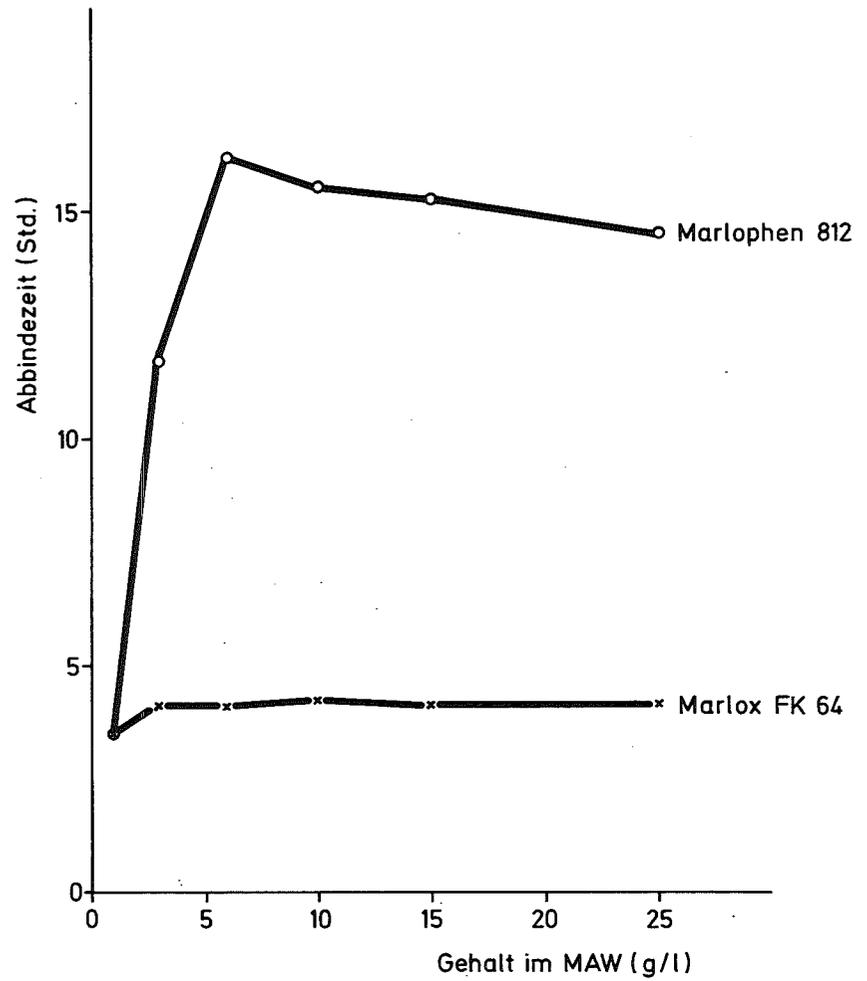


Abb. 6: Einfluß von Detergentien auf die Abbindezeit von Zementmörteln

Tabelle 12: Verzögerung des Abbindens von Zementmörtel durch Überschüsse von Störsubstanzen;
Wirkung von Zusätzen von Wasserglas, Kalk und Bentonit (Abbindezeit in Tagen)

g/l	PZ 35 F				PZ 45F-HS				HOZ 35L-NW-HS				
	ohne Zusatz	10% Na ₂ SiO ₃	10% Ca(OH) ₂	5% Bentonit	ohne Zusatz	10% Na ₂ SiO ₃	10% Ca(OH) ₂	5% Bentonit	ohne Zusatz	10% Na ₂ SiO ₃	10% Ca(OH) ₂	5% Bentonit	
Natrium- citrat	10	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	(2)	2	35	9
	20	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	(2)	3	(2)	20
	50	(2)	3	25	28	10	2	1	24	(2)	4	(2)	34
Natrium- tartrat	10	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	(2)	2	16	8
	20	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	(2)	4	(2)	11
	50	(2)	4	30	26	(2)	5	2	5,5	(2)	5	46	42
Na ₂ HPO ₄	10	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	18	2	9	3
	20	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	12	12	4	3
	50	(1)	(1)	(1)	(1)	8	1	1	2	9,5	14	1	2
Natrium- oxalat	10	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	58	1	6	1
	20	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	50	1	2	1
Marlox FK 64	6	(1)	1	2	1	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	2	14	4
	10	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	(2)	2	14	4
Marlophen 812	6	(1)	1	2	1	(1)	(1)	(1)	(1)	19	2	16	4
	10	(1)	-	-	-	(1)	-	-	-	19	2	16	4

(1) Abbindezeit unter 1 Tag (vgl. Tabelle 11)

(2) nach 50 Tagen noch nicht abgebunden

Tabelle 13 : Druckfestigkeiten (N/mm²) der abgebundenen Produkte aus Hochofenzement (Anordnung entspricht Spalte 3 von Tabelle 12)

g/l		ohne Zusatz	10% Na ₂ SiO ₃	10% Ca(OH) ₂	5% Bentonit
Natrium- citrat	10	(1)	26	42	54
	20	(1)	25	(1)	43
	50	(1)	40	(1)	2,4
Natrium- tartrat	10	(1)	29	1,3	31
	20	(1)	23	(1)	7,3
	50	(1)	26	0,9	0,9
Na ₂ HPO ₄	10	58	31	40	41
	20	60	23	42	42
	50	32	19	27	34
Natrium- oxalat	10	56	22	40	53
	20	57	21	46	44
Marlox FK 64	6	(1)	32	42	43
	10	(1)	29	36	38
Marlophen 812	6	16	5,6	7,5	45
	10	15	20	5,4	43

(1) nicht abgebunden

2.6 Hydratationswärme

Zur direkten Messung des Temperaturanstiegs, der in erhärtendem Zementmörtel infolge der Hydratationswärme auftritt, eignet sich ein adiabatisches Kalorimeter. Ein solches besteht aus einem isolierten Gefäß, das eine Blechdose mit der Probe enthält. Durch eine Regeleinrichtung wird die Lufttemperatur im Kalorimetergefäß stets an die Probetemperatur angeglichen, so daß kein Wärmeaustausch stattfinden kann. Auf einem Schreiber wird der Temperaturverlauf registriert.

Die adiabatische Temperaturerhöhung wurde für fünf verschiedene Zementmischungen bestimmt. Für die gleichen Produkte wurde daneben kalorimetrisch die spezifische Wärme gemessen, so daß eine Berechnung der spezifischen Wärmeentwicklung möglich war. Wie Tab. 14 zeigt, besteht ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen Temperaturanstieg und Zementgehalt in der Mischung. Der in Abb. 7 dargestellte zeitliche Temperaturverlauf zeigt zudem, daß in den Proben, die simulierten MAW enthalten, die Wärmeentwicklung mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung einsetzt.

In der Zementierungsanlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurde der Temperaturverlauf beim Abbinden einer echten Abfallösung in einem 200 l-Rollreifenfaß gemessen. Es wurden 215 kg Zement (PZ 45F-HS) und 100 l (124 kg) MAW-Konzentrat (aufkonzentrierte Dekoabwässer mit 28,6 Gew.-% Eindampfrückstand) eingesetzt. Der Salzgehalt im Endprodukt betrug 10,46 %, der Wasser/Zement-Wert 0,41. Nach dem Einfüllen und Mischen wurde eine mit sechs Thermoelementen besetzte Halterung in das Faß eingesetzt und der Deckel geschlossen. Der Temperaturverlauf wurde mit einem Sechskanalschreiber registriert. Abb. 8 zeigt die Lage der sechs Meßstellen und den dazugehörigen Temperaturverlauf. Die Abbildung zeigt, daß nach etwa fünf Stunden ein steiler Anstieg der Temperatur beginnt, insbesondere im Faßinnern (Position 3), die anschließend langsam abfällt. Die unter adiabatischen Bedingungen mögliche Temperaturerhöhung von maximal etwa 100 K wird jedoch, wie zu erwarten, unter realen Bedingungen nicht ganz erreicht.

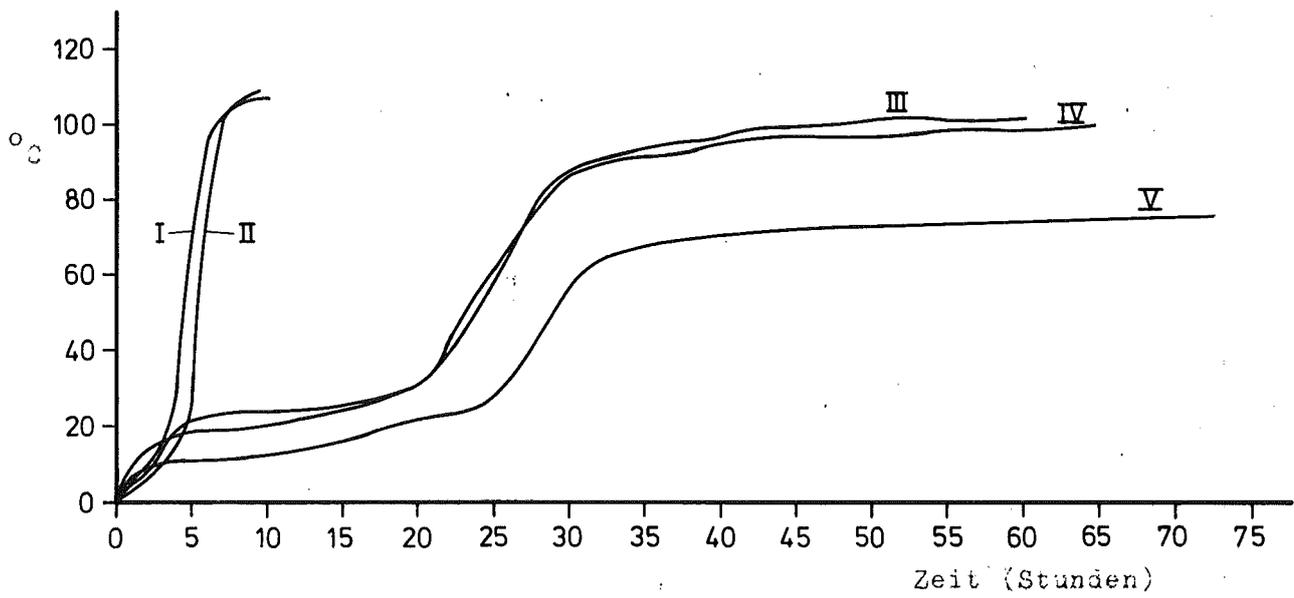


Abb. 7: Adiabatische Temperaturkurven beim Abbinden
von Zementmischungen (Bezeichnungen wie in
Tabelle 12)

Tabelle 14: Adiabatische Temperaturerhöhung und spezifische Wärmeentwicklung beim Abbinden von Zementmischungen

Nr.	Bestandteile	W/Z	spez. Wärme ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Temperatur- erhöhung (K)	spez. Wärmeent- wicklung ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
I	Wasser, Zement	0,40	4.6 E3	107	4.9 E5
II	Wasser, Zement, Fließmittel	0,40	3.8 E3	108	4.1 E5
III	Wasser, Zement, Fließmittel, sim. MAW	0,38	4.2 E3	102	4.3 E5
IV	Wasser, Zement, Fließmittel, sim. MAW, Bento- nit	0,52	4.6 E3	100	4.6 E5
V	Wasser, Zement, Fließmittel, sim. MAW, Bento- nit, BSH	0,88	4.6 E3	78	3.6 E5

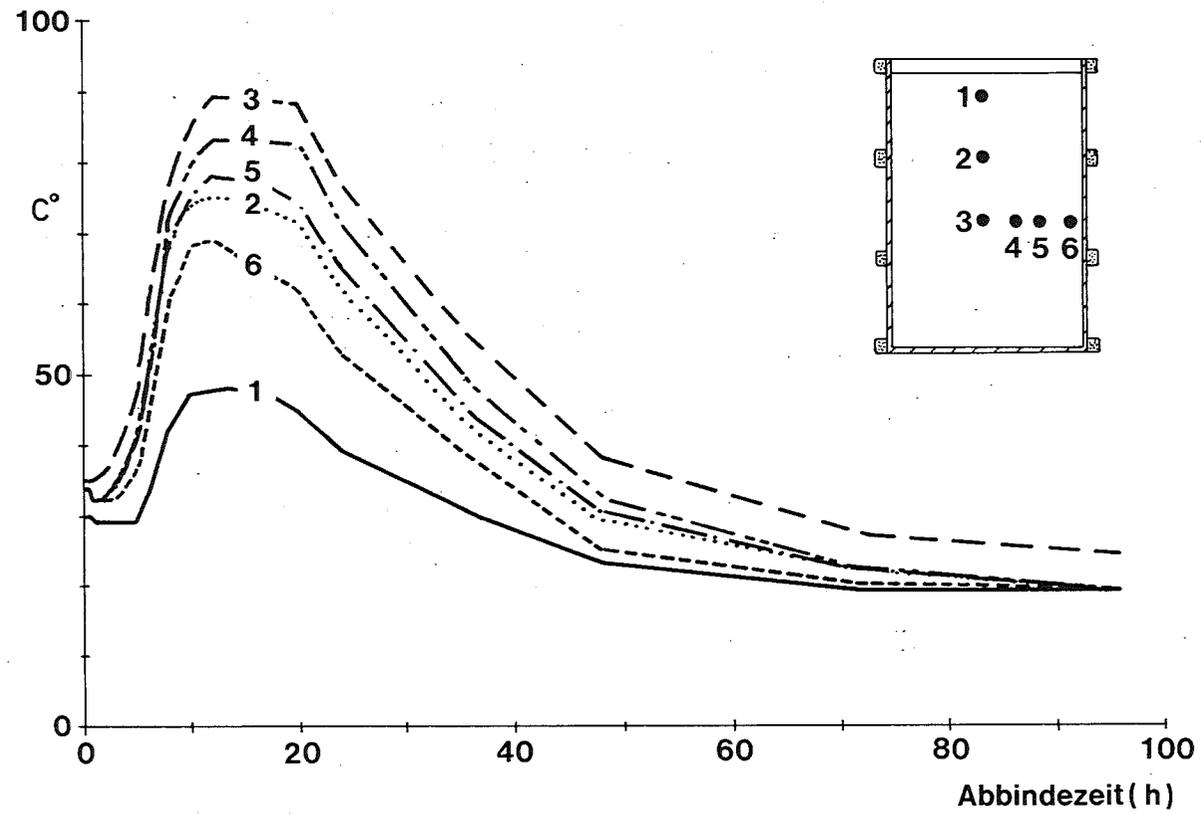


Abb. 8 : Temperaturentwicklung beim Aushärten von MAW-Konzentrat-Zement-Produkten im 200 l-Faß an verschiedenen Meßstellen als Funktion der Zeit

3. Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen haben das Ergebnis gebracht, daß ein Zementprodukt folgender Zusammensetzung für die Verfestigung von MAW-Konzentraten aus Wiederaufarbeitungsanlagen geeignet ist:

- 57,8 Gew.-% Zement
- 27,2 Gew.-% Wasser ($W/Z = 0,47$)
- 10,0 Gew.-% Abfallsalze
- 5,0 Gew.-% Bentonit

Der Wert von 5 % für den Bentonitgehalt ergibt sich aus der Anforderung, die Cäsium-Auslaugbarkeit zu erniedrigen, ohne die Korrosionsbeständigkeit zu beeinträchtigen. Der Wasser/Zement-Wert wird nur durch praktische Gesichtspunkte festgelegt und kann herabgesetzt werden, wenn es das Verfestigungsverfahren erlaubt.

Unter Einbeziehung aller verfügbaren Kenntnisse wird in Tabelle 15 versucht, eine Übersicht über die Vor- und Nachteile der gebräuchlichsten Zementsorten zu geben. Für die wichtigsten Parameter ist angegeben, welche Zementsorten besser (+), schlechter (-) oder neutral (o) gegenüber den anderen zu beurteilen sind. Die Beurteilungen der Hydratationswärmen entstammen allgemeinen Kenntnissen über Zemente; eigene vergleichende Untersuchungen dazu existieren nicht. Portlandzemente höherer Festigkeitsklassen sowie Eisenportlandzement sind nicht in die Tabelle einbezogen worden, da sie sich in den wichtigsten Aspekten wie PZ 35F verhalten.

Tabelle 15: Beurteilung der Eignung verschiedener Zementsorten zur Verfestigung von MAW-Konzentraten
 (+ : besser, - : schlechter, 0 : neutral im Vergleich zu den anderen Zementen)

	Neigung zum Absetzen	Abbindezeit	Hydratationswärme	Auslaugverhalten	Korrosionsbeständigkeit	Druckfestigkeit
PZ 35F	+	+	-	0	0	0
PZ 45F-HS	+	+	-	0	-	0
PZ 35L-NW-HS	0	+	+	0	0	-
HOZ 35L-NW-HS	-	-	+	0	+	+
TrZ 35L	-	0	0	+	+	0

Aus dieser Tabelle läßt sich folgern, daß es keinen einzelnen Zement gibt, der unter allen Gesichtspunkten den Vorzug verdient. Vielmehr muß die Auswahl von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der jeweils vorliegenden Randbedingungen getroffen werden.

An den Versuchen, die in diesem Bericht beschrieben sind, haben mitgewirkt: Frau I. Boch und die Herren S. Astolfi, R. Gebauer, P.-J. Jakobs und R. Vetter. Die Arbeiten zu Kapitel 2.3 wurden vom Institut für Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe durchgeführt, diejenigen zu Kapitel 2.4 von Ingenieurbüro U. Grahmann, 6458 Rodenbach.

Literatur

/1/ G. RUDOLPH, R. KÖSTER, KfK-2842 (1979)

/2/ Zement-Taschenbuch 1976/77, Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1976,
S. 48