

KfK 3612
November 1983

Modellrechnungen zum Korrosions- und Auslaugverhalten von zementierten Abfallprodukten

**B. Kienzler, E. Korthaus, 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 3612

Modellrechnungen zum Korrosions- und
Auslaugverhalten von zementierten Abfallprodukten

B. Kienzler, E. Korthaus, R. Köster

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Für eine langfristige Vorhersage der Radionuklidfreisetzung aus verfestigten radioaktiven Abfällen beim Kontakt mit Wasser oder Salzlauge bedarf es einer detaillierten physikalisch-chemischen Beschreibung der im Abfallprodukt stattfindenden Mobilisierungs- und Transportvorgänge. Wesentliche Vorgänge, die zur Radionuklidfreisetzung aus einem zementierten Abfallprodukt führen können, sind neben der Diffusion Lösevorgänge, Änderungen von Löslichkeiten und effektiven Diffusionskonstanten aufgrund von chemischen Reaktionen, sowie erzwungene Flüssigkeitsbewegungen z.B. durch Volumenänderungen im Porenraum des hydratisierten Zementsteins.

Mit einer durch Lösungs- und Strömungsterme erweiterten Diffusionsgleichung können die Mobilisierungs- und Transportvorgänge in einem homogenen zementierten Abfallprodukt berechnet werden. Die komplizierte Struktur des Zementprodukts wird durch Einführung von Effektivwerten für die entsprechenden Konstanten mathematisch homogenisiert.

Betrachtet man die Korrosion des Produkts als Folge von chemischen Reaktionen, muß für jeden beteiligten Partner die entsprechende Differentialgleichung gelöst werden und durch eine Verknüpfung der effektiven Konstanten mit den Konzentrationen der Reaktionspartner ergibt sich ein System von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen.

Effektive Konstanten, die die Freisetzungen beschreiben, sind im Falle der Cäsium-Auslaugung die Diffusionskonstante, bei Strontium außerdem die maximale Löslichkeit der Sr-Verbindungen in der Porenflüssigkeit des Zements und die Lösekinetik.

Die Beträge der Konstanten zur Berechnung der Mobilisierung und der Transportvorgänge können nur selten durch direkte Messung festgestellt werden. Daher werden durch Lösung der Differentialgleichungen berechnete Freisetzungsraten mit experimentell ermittelten Daten verglichen, um Abschätzungen der wesentlichen Konstanten zu erhalten. Hierzu wurde das Re-

chenprogramm "DIFMOD" entwickelt, das nach dem Crank-Nicolson-Differenzenverfahren implizit die Konzentration der interessierenden Substanzen im Produkt als Funktion von verschiedenen Einflußgrößen berechnet.

Zur Demonstration des Programms werden einige berechnete Zusammenhänge zwischen freigesetzter Substanz und verschiedenen Einflußgrößen für ein zementiertes Abfallprodukt aufgezeigt und die Kurvenverläufe diskutiert. Eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnungen und Experimenten ergibt sich sowohl bei der Cs-Freisetzung als auch bei der Korrosion durch Calcium-Magnesium-Austausch.

Mathematical modelling of the corrosion and leaching behaviour of cemented waste forms.

Abstract

For the prediction of long-term radionuclide release from solidified radioactive wastes in contact with water or brine it is required that a detailed physical and chemical description is given of the mobilization and transport processes taking place in the waste form. Essential processes which may lead to a radionuclide release from a cemented waste form, in addition to diffusion, are dissolution processes, changing of solubilities and effective diffusion constants caused by chemical reactions, as well as forced fluid movement by variation of the pore volume in the hydrated cement paste.

The mobilization and the transportation process can be calculated for a homogenous cemented waste form by means of diffusion equation extended by dissolution and fluid movement terms. By introduction of effective constants the complex structure of the hardened cement paste will be homogenised mathematically.

If one considers the corrosion of a waste form as a result of chemical reactions, the corresponding differential equation must be solved for each reacting substance. A system of coupled equations is obtained by a mathematical connection of the effective constants with the concentrations of the reacting substances.

In the case of cesium leaching the effective constants describing the release process is the diffusion constant, whereas for strontium leaching the constants are the maximum solubilities of the Sr-compounds in the pore fluid of the cement and their dissolution kinetics.

The value of this effective constants used for the calculations of the mobilization and transportation processes can be determined by specific experiments in rare cases only. Hence, release rates computed from the

solutions of the differential equations are compared with experimental data to evaluate the essential constants.

To do this the computer code 'DIFMOD' was developed, which computes the concentrations of the interesting substances in a specimen as a function of different parameters of influence. The procedure used is an implicit Crank-Nicolson finite difference formula.

To demonstrate the results of the program some computed correlations between released substances and the different parameters of influence are shown and the curves are discussed. A good agreement is obtained both for the cesium release and for the corrosion caused by calcium-magnesium exchange.

Gliederung

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Eigenschaften eines zementierten Abfallproduktes	2
3. Mathematische Formulierung eines Auslaug- und Korrosionsmodells	4
4. Anwendung des Modells	8
4.1 Einfacher Stofftransport	8
4.1.1 Diffusionskontrollierte Auslaugung	8
4.1.2 Diffusionskontrollierte Auslaugung unter Berücksichtigung von Lösevorgängen	11
4.1.3 Diffusionskontrollierte Auslaugung unter Berücksichtigung von veränderlichen Diffusionskonstanten	15
4.2 Gekoppelte Stofftransportvorgänge	16
4.2.1 Reduzierung der Löslichkeit durch Änderung des pH-Wertes	16
4.2.2 Mobilisierung von Ca durch Eindringen von Mg	18
4.2.3 Ca-Mg Austausch bei Berücksichtigung einer Sulfatreaktion	22
5. Diskussion	23
5.1 Wertung der Modellannahmen	23
5.2 Diskussion der berechneten Ergebnisse	24
6. Schlußfolgerungen	25
7. Literatur	27
8. Anhang: Funktionale Zusammenhänge bei Diffusion und Löslichkeit	30
Tabelle, Abbildungen	32

1. Einleitung

Unter den technischen Barrieren für die Rückhaltung von Radionukliden im Endlager, auch im Falle eines hypothetischen Wasser- oder Laugenzutritts, hat das Abfallprodukt eine erhebliche Bedeutung. Die Radionuklidrückhaltung der Barriere Produkt ist durch unterschiedliche Faktoren bestimmt, wie z.B. die Art des Rohabfalls und Matrixeigenschaften, aber auch durch die Art der Endlagerung.

Die Radionuklidmobilisierung hängt vom Auslaug- und Korrosionsverhalten der Abfallprodukte und von den übrigen Barrieren des Nahbereichs (Verpackung, Versatz in den Lagerhohlräumen), sowie von der Zusammensetzung der zufließenden Lauge ab. Alle genannten Größen sind im allgemeinen zeitabhängig.

Zur Durchführung von Sicherheitsanalysen sollte die Radionuklidmobilisierung als Funktion der Zeit berechnet werden können. Hierbei ist insbesondere das langfristige Verhalten der Abfallprodukte bei den zeitlich veränderlichen äußeren Einflüssen interessant.

Experimentelle Daten zur Radionuklidmobilisierung aus Abfallprodukten können prinzipiell nur für relativ kurze Zeiten (einige Jahre) ermittelt werden. Deshalb wird hier der Versuch unternommen, ein mathematisches Modell zu entwickeln, das eine Vorhersage über die langfristige Freisetzung aus radioaktiven Abfallprodukten ermöglichen soll.

Die hier vorgestellten Modellansätze wurden für homogene zementierte Abfallprodukte (z.B. zementierte MAW-Konzentrate aus dem Wiederaufarbeitungsprozeß) entwickelt. Beschreiben diese Modellansätze die experimentell ermittelten Auslaug- und Korrosionsergebnisse hinreichend gut, kann eine Extrapolation für längere Zeiten oder für andere Zusammensetzungen der angreifenden Lauge vorgenommen werden.

Zur Übertragung von in-vitro gemessenen Auslaug- und Korrosionsdaten auf die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallprodukten bei einem hypothetischen Störfall unter Berücksichtigung der zeitlichen Änderung wesentlicher Parameter muß das Modell die Wechselwirkungen der verschiedenen Größen mit dem Abfallprodukt beinhalten. Hierzu gehört die chemisch-physikalische Beschreibung der Vorgänge, die die Freisetzung von Substanzen aus dem Abfallprodukt und die Veränderung der Produkte selbst bewirken.

Im vorliegenden Bericht werden auf der Basis von Mobilisierungs- und Transportvorgängen für zementierte Abfallprodukte Auslaug- und Korrosionsprozesse berechnet und, soweit vorhanden, mit experimentellen Daten verglichen. Es sei allerdings schon hier bemerkt, daß das Modell keine endgültige Beschreibung aller beobachteten Effekte liefert und einer weiteren Bearbeitung bedarf.

Eine notwendige Weiterentwicklung der Modellsansätze ist in der Beschreibung von Rissen im Produkt zu sehen. Hierzu gehören sowohl Modellvorstellungen über ihr Auftreten als auch zur Radionuklid-Freisetzung in Abhängigkeit von Rißbreite und -tiefe.

2. Eigenschaften eines zementierten Abfallprodukts

Das im folgenden diskutierte Auslaug- und Korrosionsmodell erstreckt sich beim gegenwärtigen Entwicklungsstand nur auf homogene Zementprodukte, im wesentlichen zementierte Verdampferkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung. Charakteristisch für diese Produkte ist die homogene Verteilung der Radioaktivität, im Gegensatz zu den heterogenen Produkten, wie z.B. überzementierte Brennelementhülsen.

Für das weitere Vorgehen wird davon ausgegangen, daß die Produkte rißfrei sind, oder daß Risse als zusätzliche Oberfläche angesehen werden können.

Bei der Herstellung eines homogenen zementierten Abfallprodukts wird konzentrierte MAW/LAW-Lösung sowie Wasser und Zement so miteinander vermischt, daß ein Produkt mit ca. 10 Gew.-% Abfallsalzen und einem W/Z-Wert von 0.4 entsteht /1/. Über die Auswahl geeigneter Zementsorten, W/Z-Wert, Salzgehalt und Beimischungen liegen umfangreiche Untersuchungen vor /z.B. 1, 2, 3/.

Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus der Zementmatrix und der stattfindenden Korrosionsprozesse, die bei Kontakt der Zementprodukte mit Salzlauge beim Störfall im Endlager auftreten könnten, ist in /3/ gegeben.

Zum besseren Verständnis der Modellentwicklung, soll hier kurz die Struktur eines homogenen Abfallprodukts erläutert werden:

Beim Anmachen des Zements mit Wasser bilden sich um die unhydratisierten Zementkörner (\varnothing 1 - 100 μ m) Hydratphasen, die vorwiegend aus Calciumsilikathydrat und Calciumaluminathydrat bestehen. Diese Phasen werden als Zementgel bezeichnet. Dieses Zementgel bildet nadel- bis folienförmige Kriställchen als eine Art Netzwerk. Die Zwischenräume dieses Netzwerks, die Gelporen, besitzen Durchmesser zwischen 1 bis 100 nm und sind im wesentlichen mit Wasser gefüllt.

Außer den Hydratphasen entstehen je nach Zementart unterschiedliche Mengen Calciumhydroxid. Das ausgefallene Calciumhydroxid bzw. die wegen Wasserentzug durch Hydratation ausfallenden Abfallsalze können in den Gelporenraum eingebaut werden. Abfallsubstanzen können auch mit den Hydratphasen in die Zementmatrix fixiert oder an beigemischte Zusätze gebunden werden.

Der Gelporenraum in einem Zementprodukt beläuft sich auf ca. 30 Vol.-%. Er bildet ein verzweigtes mit Wasser benetztes System, in welchem Transportvorgänge mit wesentlich größeren Geschwindigkeiten ablaufen können als in den hydratisierten Phasen des Zementprodukts, die als Festkörper aufgefaßt werden.

Für das Auslaug- und Korrosionsmodell wird davon ausgegangen, daß das Produkt vollständig hydratisiert und das Gelporenvolumen mit Wasser gefüllt ist, in dem bis zur Sättigung Ca(OH)_2 gelöst ist (Abbinden des Produkts ohne Verdunstung von Wasser, $W/Z \geq 0.4$). Gelangt nun das Produkt in Kontakt mit Wasser bzw. Lauge, so entsteht ein Konzentrationsgefälle bezüglich der gelösten Substanzen zwischen der umgebenden Flüssigkeit und derjenigen im Gelporenraum. Dadurch können verschiedene Mechanismen wirksam werden:

- Diffusionsbedingte Freisetzung von Substanzen bzw. Ionen
- Lösung von Substanzen (z.B. SrSO_4) in der Flüssigkeit des Porenraums
- Eindringen von Ionen der außen anstehenden Lösung
- Reaktionen der eingedrungenen Ionen mit den Zementphasen
- Veränderung der Zementmatrix bezüglich ihrer Transportwegsamkeiten durch Bildung von Korrosionsschichten bzw. durch Risse

Die einzelnen Reaktionen und Korrosionsmechanismen sind in /3, 4/ dargestellt und hinsichtlich ihrer Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten diskutiert.

3. Mathematische Formulierung eines Auslaug- und Korrosionsmodells

Zur Durchführung von Störfallanalysen werden mathematische Beschreibungen der Radionuklidfreisetzungen aus Abfallprodukten über große Zeiträume benötigt. Bisher wurde mit stark vereinfachten Ansätzen gearbeitet, z.B. /5/.

Bei den früher entwickelten Ansätzen für die Beschreibung der Freisetzung von Radionukliden aus den Abfallprodukten wurden lediglich Diffusionsvorgänge herangezogen. Aus zahlreichen Experimenten wurde für verschiedene Produkte und Nuklide die freigesetzte Menge als Funktion der Zeit ermittelt und die effektive Diffusionskonstante (Auslaugrate) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Die einfachsten Diffusionsmodelle beschreiben die Diffusion eindimensional aus semiinfiniten Medien /1/, weitergehende Modelle berücksichtigen die Geometrie der Pro-

ben /6/, /7/. Andere Modelle /8/, /9/ berücksichtigen außerdem eine Oberflächenabtragung am Produkt. Charakteristisch für diese Modelle ist, daß die für verschiedene Produkte, Nuklide und Auslaugmedien unterschiedlichen Mobilisierungs- und Transportprozesse im Produkt lediglich durch die Anpassung von effektiven Diffusionskonstanten beschrieben werden.

Diese Modelle lassen viele chemische und physikalische Gesetzmäßigkeiten außer Betracht. So unterscheiden sich die Diffusionskonstanten vieler Ionen in Wasser um höchsten den Faktor 3, während sich die scheinbaren Diffusionskonstanten von Cäsium und Strontium in Zement bis zu einem Faktor 100 unterscheiden können. Ebenfalls unberücksichtigt bleiben unterschiedliche Löslichkeiten der Nuklide in den relevanten chemischen Verbindungen.

Bei der Erstellung eines Modells, das eine langfristige Prognose der Aktivitätsfreisetzung aus einem Produkt prinzipiell ermöglichen soll, müssen neben den Diffusionsprozessen die übrigen Mechanismen der Auslaugung und Korrosion berücksichtigt werden.

Da der diffusive Transport bei allen obengenannten Mechanismen eine wesentliche Rolle spielt, wird die äußerst komplizierte Struktur des Zementgels und des zugehörigen Porenraums mathematisch "homogenisiert", d.h. es wird nicht zwischen hydratisierten Silikathydratphasen und flüssigen Phasen in den Gelporen unterschieden, sondern dem Gesamtsystem wird eine "effektive" Diffusionskonstante zugeordnet. Ebenso werden alle anderen für die Mobilisierung und den Stofftransport wesentlichen Eigenschaften homogenisiert betrachtet und effektive Konstanten zur Beschreibung dieser Vorgänge definiert.

Unter diesen Annahmen kann eine allgemeine Diffusionsgleichung (1) formuliert werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} (Rd c) = \nabla (D \nabla c) + q(c_0 - c) + \nabla (v c) - \lambda Rd c \quad (1)$$

c: Konzentration	t : Zeit
D: Diffusionskonstante	Rd: Verzögerungsfaktor
λ : Zerfallskonstante	q : Lösegeschwindigkeit
v: Geschwindigkeit einer erzwungenen Strömung	
c_0 : Maximalkonzentration	

Diese Differentialgleichung beschreibt die zeitliche Konzentrationsänderung von Substanzen in einem Produkt, wobei gleichzeitig Diffusionsvorgänge, Lösevorgänge von schwerlöslichen Verbindungen in der Porenflüssigkeit sowie von außen oder von innen erzwungene Strömungen auftreten können. Lösevorgänge im Produkt beziehen sich nicht auf die Auflösung des Zementproduktes durch den äußeren Angriff des Auslaugmediums (moving-boundary), sondern auf eine Lösung von Stoffen, die im Porenraum ausgefallen oder in die Silikathydrate eingebaut sind. Solange keine Auslaugung stattfindet, stellt sich ein Lösungsgleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase im Porenraum des Produkts ein. Durch die Transportvorgänge bei der Auslaugung wird dieses Gleichgewicht gestört mit der Folge, daß ungelöste Stoffe, wie z.B. SrSO_4 oder Ca(OH)_2 nachgelöst werden. Die Menge an Substanz, die nachgelöst wird, hängt von der Differenz zwischen der im Gleichgewicht vorliegenden Konzentration c_0 und der durch den Stofftransport verursachten geänderten Konzentration ab. Die Geschwindigkeit der Nachlösung wird durch die Oberfläche der nachlöslichen Substanz und eine Geschwindigkeitskonstante beschrieben. Aufgrund der mathematischen Homogenisierung des Produkts kann eine effektive Lösegeschwindigkeit definiert werden, die die Kinetik der Nachlösung beinhaltet.

Zusätzlich berücksichtigt die Gleichung (1) den radioaktiven Zerfall und eine mögliche Verzögerung des Nuklidtransports durch örtlich unterschiedliche Rückhalteeigenschaften des Produkts. Die Rückhalteeigenschaften, die durch den Verzögerungsfaktor Rd beschrieben werden können, ändern nur bei erzwungenen Strömungsvorgängen und bei Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls den qualitativen Verlauf der Freisetzung. Andernfalls wird die Rückhalteeigenschaft durch räumlich veränderliche Diffusionskonstanten oder Lösegeschwindigkeiten berücksichtigt.

Bei den bisherigen Rechnungen wurde nur Diffusion als Transportmechanismus betrachtet. Erzwungene Strömungsvorgänge wurden nur zu Testzwecken untersucht.

Da in dieser Arbeit die Auswirkungen der genannten Effekte auf die Auslaugung und Korrosion der Produkte und nicht Geometrieeffekte untersucht werden, wurde die Gleichung (1) in eindimensionaler Form programmiert und gelöst (Plattengeometrie).

Als Anfangs- und Randbedingungen zur Lösung dieser Differentialgleichung werden die Anfangskonzentrationen im Produkt vorgegeben, eine Randkonzentration in Abhängigkeit vom anstehenden Auslaugmedium sowie die adiabatische Randbedingung am anderen Rand, d.h. der Mittelebene der Produkte (die erste räumliche Ableitung wird gleich null gesetzt).

Die partielle Differentialgleichung (1) wird mit dem impliziten Crank-Nicolson Differenzenverfahren zeitschrittweise gelöst. Das dabei auftretende lineare Gleichungssystem besitzt im eindimensionalen Fall eine triagonale Matrix und kann rekursiv gelöst werden.

Wird angenommen, daß durch konzentrationsabhängige chemische Reaktionen eine Änderung der Stoffeigenschaften des Produkts verursacht wird, so entsteht ein System von gekoppelten Differentialgleichungen, wobei für jede beteiligte Substanz eine Gleichung vom Typ (1) gelöst werden muß. Da die Lösung zeitschrittweise erfolgt, können nach jedem Zeitschritt die neuen Stoffdaten berechnet und für die Lösung der Differentialgleichungen im folgenden Zeitschritt eingesetzt werden.

Diese Rechnungen werden mit dem Programm 'DIFMOD' durchgeführt. Der Code kann sowohl eine äquidistante als auch eine logarithmische räumliche Diskretisierung vornehmen. Weiter besitzt das Programm eine automatische Zeitschrittsteuerung, mit der die Schrittweite für die Lösung des Gleichungssystems an Hand der berechneten Ergebnisse kontrolliert und korrigiert wird. Zur Zeit können mit dem Programm 'DIFMOD' drei gekoppelte Differentialgleichungssysteme simultan gelöst werden.

Mit dem Programm 'DIFMOD' wurden umfangreiche Testrechnungen durchgeführt, mit dem Ziel, optimale Diskretisierungen für bestimmte Produktgrößen und Diffusionskonstanten zu finden. In Kap. 4.1.1 sind die Auswirkungen der Diskretisierung auf die Rechengenauigkeit und Rechenzeit weitergehend diskutiert. Es liegt auf der Hand, daß die Diskretisierung sehr starken Einfluß auf die erforderlichen Rechenzeiten besitzt. Insbesondere bei der Berechnung gekoppelter Differentialgleichungssysteme sind Datensätze zwischenspeichern, wobei die dazu erforderlichen Platzzugriffe die Rechenkosten erheblich beeinflussen.

Die Rechengeschwindigkeit des Programms 'DIFMOD' in Abhängigkeit von der Diskretisierung wird in Kap. 4.1.1 diskutiert.

Zur besseren Darstellung der Rechenergebnisse wurde ein Plotprogramm 'DIFPLO' geschrieben, mit dessen Hilfe die Konzentrationsprofile im Produkt und die integrale Freisetzung als Funktion der Zeit dargestellt werden können. Die Abbildungen des vorliegenden Berichts wurden mit diesem Plotprogramm erzeugt.

4. Anwendung des Modells

In diesem Kapitel wird eine Unterscheidung zwischen den Auslaug- und Korrosionsvorgängen derart definiert, daß unter Auslaugung die Mobilisierung einer Substanz und ihr Transport aus dem Produkt verstanden wird, ohne daß andere Substanzen Einfluß darauf haben. Andererseits wird mit dem Begriff Korrosion das Auftreten von chemischen Reaktionen verknüpft. Hierfür müssen mindestens 2 miteinander wechselwirkende Substanzen in die Rechnung einbezogen werden.

4.1 Einfacher Stofftransport

4.1.1 Diffusionskontrollierte Auslaugung

Bei diffusionskontrollierter Auslaugung von Abfallprodukten trägt lediglich der Transportprozeß zur Freisetzung von Substanzen bei. In diesem

Fall, d.h. für eindimensionale Diffusion unter den Randbedingungen

$$\begin{array}{llll} c = c_0 & \text{für} & x > 0 & \text{und} & t = 0 \\ c = 0 & \text{für} & x = 0 & \text{und} & t \geq 0 \end{array}$$

ergibt sich bei analytischer Lösung der Differentialgleichung (1) die aus einem semiinfiniten Medium freigesetzte Menge einer Substanz proportional zu $t^{0.5}$. Überträgt man diese Beziehung auf reale Proben, so muß eine Abweichung zwischen der theoretischen und gemessenen freigesetzten Menge auftreten, sobald im Zentrum der Probe eine Abreicherung der Substanz auftritt. Die Abnahme der integralen Freisetzung gegenüber der $t^{0.5}$ Abhängigkeit wird als Probengrößeneffekt bezeichnet.

Eine analytische Lösung der Diffusionsgleichung unter den o.g. Randbedingungen und Berücksichtigung der Abreicherung im Innern ist z.B. in /11/ angegeben. Jedoch beinhaltet diese Lösung keine der übrigen in Gleichung (1) angeführten Terme. Auch kann mit dieser Lösung keine zeitliche und räumliche Änderung der Diffusionskonstanten untersucht werden.

In den folgenden Abb. 1 - 3 sind Ergebnisse, die mit dem Programm 'DIFMOD' berechnet wurden, für verschiedene Probengrößen und Diffusionskonstanten dargestellt.

Abbildung 1 zeigt den berechneten zeitlichen Verlauf der Freisetzung aus einem Produkt, wobei die ausgelaugte Menge $M(t)$ auf die ursprünglich im Produkt vorhandene Menge M_0 normiert ist. Bei den Kurven in dieser Abbildung wurde die Länge des für die Rechnungen zugrunde gelegten Produkts variiert. Die Länge des Produkts bei einer eindimensionalen Betrachtung entspricht dem Volumen einer realen Probe, so daß diese Kurven verschiedene Oberflächen zu Volumenverhältnisse repräsentieren.

In der normierten Darstellung in Abb. 1 unterscheiden sich die benachbarten Kurven um jeweils einen Faktor 2, der dem unterschiedlichen Volumen (Länge) der Proben entspricht. Werden die ausgelaugten Mengen absolut (nicht normiert) aufgetragen, verlaufen alle Kurven für den Anfangs-

bereich deckungsgleich. Erst für größere Zeiten ($t > 100$ Tage) machen sich Probengrößeneffekte bemerkbar.

Die Kurven zeigen den theoretisch erwarteten Verlauf. Abweichungen der Kurven von einer Geraden für kleine Zeiten, die auf Diskretisierungsfehler bei der numerischen Lösung der partiellen Differentialgleichung (1) deuten würden, sind nicht festzustellen.

Während in Abb. 1 der Unterschied der Kurven durch die Normierung auf die Anfangsmenge im Produkt zustandekommt, ist der nahezu parallel verschobene Kurvenverlauf der Freisetzung in Abb. 2 (doppelt logarithmische Darstellung) auf die Variation der Diffusionskonstante zurückzuführen. Bei Änderung der in die Rechnung eingesetzten Diffusionskonstanten um einen Faktor a ändert sich das berechnete Ergebnis um den Faktor $a^{0.5}$ im Zeitbereich, in dem keine Probengrößeneffekte auftreten.

In Abb. 3 sind die jeweils berechneten Konzentrationsprofile für die verschiedenen Diffusionskonstanten zum Zeitpunkt $t = 1000$ Tage dargestellt. Während für die niedrigen Diffusionskonstanten (10^{-3} bzw. 10^{-4} cm^2/d) die wesentlichen Abreicherungen im Bereich der Grenzfläche zwischen der anstehenden Auslaugflüssigkeit und der Probe auftreten, ist die berechnete Konzentration im Falle der hohen Diffusionskonstanten ($D = 10^{-2}$ cm^2/d) auch im Zentrum der Probe deutlich vermindert. Bei dieser Diffusionskonstante und dem Volumen der Probe macht sich der Probengrößeneffekt zum Zeitpunkt 1000 Tage stark bemerkbar.

Bei diesen Rechnungen wurde eine äquidistante Diskretisierung mit einer Schrittweite von 0.01 cm gewählt. Durch die automatische Zeitschrittsteuerung liegen die Zeitinkremente je nach Diffusionskonstante zwischen 0.004 d für $D = 0.01$ cm^2/d und 0.25 d bei $D = 10^{-4}$ cm^2/d zu Beginn der Rechnung. Bei ca. 70 Tagen stimmen in beiden Fällen die Zeitinkremente überein und nehmen bis ca. 1000 Tage auf die Inkrementlänge 4 d zu. Die Abweichung der Ergebnisse der numerischen Rechnung von der analytisch berechneten freigesetzten Menge beläuft sich bei $t = 1000$ Tage auf ca. 0.7%.

Die erforderliche Rechenzeit zur Berechnung der Diffusionsvorgänge mit den 3 verschiedenen Diffusionskonstanten und mit 250 räumlichen Gitterpunkten beträgt mit dem Programm 'DIFMOD' auf einer Siemens 7890 Rechenanlage ca. 30 sec.

4.1.2 Diffusionskontrollierte Auslaugung unter Berücksichtigung von Lösevorgängen

Während für die Freisetzung von leicht löslichen Substanzen (z.B. Cäsiumnitrat) davon ausgegangen werden kann, daß diese in der Porenflüssigkeit des Zementprodukts gelöst und somit für einen Transport durch Diffusionsvorgänge verfügbar sind, gibt es schwer lösliche Substanzen, die nur zu einem geringen Teil in transportierbarer Form vorliegen. Schwer lösliche Substanzen sind hier z.B. Strontiumsulfat. Strontium tritt als natürliches Element im Zement (PZ 35 F, Heidelberg: 0.027 Gew.-%), und als Spaltprodukt in der radioaktiven Abfalllösung auf. Im abgebundenen Zementprodukt ist denkbar, daß Strontium anstelle von Calcium in die Silikathydratphasen eingebaut oder mit dem im Zement vorhandenen Gips zu SrSO_4 reagiert und ausgefallen ist. Ein geringer Teil befindet sich im Lösungsgleichgewicht und steht somit für Diffusionsprozesse zur Verfügung.

Vergleicht man die gemessenen freigesetzten Cäsium- und Strontiummengen aus dem gleichen Produkt miteinander, so zeigt sich, daß sich die Verhältnisse M/M_0 um mindestens eine Größenordnung unterscheiden. Dieser Unterschied kann verschieden interpretiert werden:

Von Rudolph /1/ wurde die unterschiedliche ausgelaugte Menge als Folge von unterschiedlichen effektiven Diffusionskonstanten der Cs^+ - und Sr^{2+} -Ionen im Zementprodukt interpretiert. Die Diffusionskonstanten der meisten Ionen in Wasser unterscheiden sich jedoch um höchstens einen Faktor 3, deshalb kann auch die Hypothese aufgestellt werden, daß die Diffusionskonstanten für Cs^- und Sr^- Ionen im zementierten Abfallprodukt ähnlich sind. Diese Annahme kann getroffen werden, wenn die Wechselwirkung der hydratisierten Cs^+ - oder Sr^{2+} -Ionen mit der Silikathydratstruktur des Zementsteins vergleichbar sind. Da nach /15/ ca. 60% der Gelporenra-

dien größer als 100 Å und damit wesentlich größer als der Durchmesser von hydratisierten Ionen sind, ist diese Annahme als erste Näherung gerechtfertigt.

Die Unterschiede zwischen den ausgelaugten Cs- und Sr-Mengen wären unter dieser Annahme auf verschiedene Konzentrationen dieser Ionen im Produkt zurückzuführen. Die Konzentrationsunterschiede können sich durch die unterschiedlichen Löslichkeiten erklären, da der Anteil der ungelösten Substanz zunächst nicht für den Transport durch Diffusion zur Verfügung steht.

In Abb. 4 ist die Cs- und Sr-Auslaugung aus Portlandzementproben bei verschiedenen Experimenten dargestellt. Die mit Pluszeichen und Dreieck gekennzeichneten Kurven wurden im KfK/INE analog der in /1/ beschriebenen Versuche ermittelt, die beiden anderen Kurven wurden im Auftrag des KfK bei der Universität Karlsruhe (Institut für Baustofftechnologie) gemessen /10/.

Der wesentliche Unterschied in beiden Experimenten lag in den verwendeten Cs- bzw. Sr-Konzentrationen. Die im KfK/INE untersuchten Proben enthielten radioaktives Sr und Cs in Tracermengen, während die Proben der Universität Karlsruhe wegen des inaktiven Nachweises der freigesetzten Mengen eine erhebliche Konzentration dieser Elemente (2.6 mg/g Produkt) aufwiesen. Beide Auslaugexperimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

In beiden Experimenten wurde Cs und Sr als Nitrat in das Produkt eingebracht. Da CsNO_3 eine sehr gute Löslichkeit besitzt, kann davon ausgegangen werden, daß das gesamte Cs im Porenwasser des Produkts gelöst ist. Mit Hilfe der Formel (2) für die Freisetzung aus einem semiinfinite Körper, die für endliche Proben allerdings nur in dem Zeitbereich gilt, in dem Probengrößeneffekte nicht auftreten, kann die Diffusionskonstante für Cs berechnet werden /11/:

$$M(t) = 2 c_0 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (2)$$

- M(t) : ausgelaugte Menge zum Zeitpunkt t
C₀ : Anfangskonzentration
O : Oberfläche
D : Diffusionskonstante

Für die Auslaugung von Cs aus PZ 35 F Abfallprodukten ergeben sich für beide Experimente effektive Diffusionskonstanten in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$.

Nimmt man an, daß die gleiche effektive Diffusionskonstante auch für die Sr-Freisetzung gilt, kann die transportierbare Sr-Konzentration im Produkt relativ zur Cs-Konzentration geschätzt werden:

$$\frac{M_{\text{Sr}}(t)}{C_{\text{g Sr}}} = \frac{M_{\text{Cs}}(t)}{C_0} \quad (3)$$

- C₀ : Cs-Konzentration zum Zeitpunkt t = 0
C_{g Sr}: Maximalgelöste Sr-Konzentration im Produkt

Für die im Institut für Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe durchgeführten Experimente ergibt sich, daß die gelöste Sr-Menge im Produkt ca. 7% der Cs-Menge ausmacht. Da sowohl die eingesetzte Cs- als auch Sr-Menge bekannt ist, läßt sich die gelöste Sr-Konzentration berechnen. Unter der Annahme, daß in einem Zementprodukt mit dem W/Z-Wert von 0.4 ca. 30% freies Gelporenwasser vorhanden ist, ergibt sich eine gelöste Sr-Konzentration in der Porenflüssigkeit von $0.36 \text{ mg}/\text{cm}^3$ Produkt.

Im folgenden wird mit Hilfe des Programms 'DIFMOD' versucht, die Lösegeschwindigkeit von Sr im Produkt zu bestimmen. Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abb. 5 - 7 dargestellt.

Für ein Produkt mit der Länge 1 cm *) und den oben ermittelten Diffu-

*) Aufgrund der symmetrischen Randbedingung entspricht die Länge 1 cm näherungsweise der tatsächlichen Probengeometrie mit $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$.

sionskonstanten wurden Rechnungen mit verschiedener Lösegeschwindigkeit durchgeführt. Die hierbei ermittelten Kurven zeigen für den ausgewählten Zeitbereich sehr unterschiedliche Verläufe (Abb. 5).

Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Unterschiede nur dadurch hervorgerufen werden, daß in dem hier ausgewählten Zeitbereich verschiedene Effekte wirksam werden. Wie aus Gleichung (1) zu sehen, können Lösevorgänge im Produkt erst dann auftreten, wenn durch Diffusion die betreffenden Substanzen teilweise aus dem Produkt entfernt wurden. Liegt eine sehr hohe Lösegeschwindigkeit vor, so wird im Produkt kaum eine Abreicherung dieser Stoffe erreicht, sondern durch Nachlösung wird selbst im geringen Abstand von der Oberfläche zum angreifenden Medium andauernd eine konstante Konzentration gehalten. Aus diesem Grund wird die Freisetzung aus dem Produkt durch die Löslichkeit bestimmt. Diesem Vorgang entspricht die mit dem Kreissymbol bezeichnete Kurve in Abb. 5. Solange im Bereich der Kontaktfläche zwischen Produkt und Auslaugmedium genügend ungelöste Substanz verfügbar ist, verläuft die Freisetzung ungefähr proportional zur Zeit.

In dem anderen Extremfall, bei sehr geringer Lösegeschwindigkeit, wird die Freisetzung aus dem Produkt durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Anfangs wird hier der Zeitverlauf durch den Zeitexponenten 0.5 bestimmt. Erst nach relativ großen Zeiten macht sich eine Änderung dieses Zeitverlaufs bemerkbar, da durch die stark verzögerten Lösevorgänge erst dann nennenswert Substanzmengen in die transportierbare Phase gebracht worden sind. Deutliche Unterschiede bezüglich der im Produkt vorliegenden transportierbaren Konzentrationen sind in Abb. 6 bei verschiedenen Lösegeschwindigkeiten zu erkennen. Bei hoher Lösegeschwindigkeit ($q = 1 \text{ d}^{-1}$) ist die transportierbare Konzentration bis zur Kontaktfläche zum Auslaugmedium nahezu konstant. Bei geringen Lösegeschwindigkeiten entspricht das Konzentrationsprofil demjenigen von reinen Diffusionsprozessen.

Durch Vergleich dieser Rechnungen mit den in Abb. 4 gezeigten experimentellen Daten ergeben sich als Lösegeschwindigkeit für Sr in einem PZ 35F Abfallprodukt Werte zwischen 0.01 und 0.001 d^{-1} . Wie Abb. 7 zeigt, stim-

men insbesondere für die durch Kreissymbole gekennzeichneten Daten in Abb. 7 die theoretischen und experimentell ermittelten Auslaugdaten relativ gut überein.

Die hier bestimmte Lösegeschwindigkeit läßt sich kaum mit Lösegeschwindigkeiten von reinen Sr-Verbindungen vergleichen, da in einem Zementprodukt keine definierten Oberflächen vorliegen bzw. das Sr in unterschiedlichen Verbindungen vorliegt, die sicher unterschiedliche Lösecharakteristika haben. Sie stellt in dem hier diskutierten Modell eine effektive Größe dar, die sich aus der Homogenisierung des Produkts ergibt. Außerdem ist in der Gelporenflüssigkeit bis zur Sättigung Ca(OH)_2 gelöst.

4.1.3 Diffusionskontrollierte Auslaugung unter Berücksichtigung von veränderlichen Diffusionskonstanten

In den Abb. 4 und 7 fällt auf, daß die Auslaugkurve des Sr-85 in Wasser bereits nach ca. 20 Tagen von der erwarteten Steigung abweicht und für einige Zeit einen nahezu konstanten Verlauf annimmt. Mehrere derartige Kurvenverläufe sind in Abb. 8 aufgetragen und wurden von verschiedenen Autoren z.B. /1/ und /6/ sowohl für Sr-85 als auch für Sr-90 festgestellt.

Die geringere Steigung der Auslaugkurven nach ca. 10 - 20 Tagen läßt sich weder durch Diffusionsprozesse noch durch Lösevorgänge erklären. Eine Abflachung der Sr-Auslaugkurve infolge eines Probengrößeneffekts aus Geometriegründen ist nicht vorstellbar, außerdem ist in Abb. 8 die Cs-137 Auslaugkurve für das gleiche Produkt miteingezeichnet, bei der keine Abflachung zu beobachten ist.

Es kann also angenommen werden, daß innerhalb einer Inkubationszeit von ca. 10 bis 20 Tagen im äußeren Bereich der Probe eine Schicht aufgebaut wird, in der die Beweglichkeit des Sr vermindert ist. Die verminderte Transportierbarkeit des Sr^{2+} -Ions könnte durch Ausfallen von Sr aufgrund einer chemischen Reaktion, z.B. mit CO_3^{2-} -Ionen im reinen Wasser oder mit SO_4^{2-} -Ionen in einer quinären Salzlauge oder auch durch eine Verminderung der Ca(OH)_2 -Konzentration im Gelporenwasser zu Stande kommen (siehe Kap. 4.2.1).

Es ist aber auch denkbar, daß durch Ca^{2+} - bzw. OH^- -Abreicherungen im Bereich der Kontaktfläche des Produkts zum Auslaugmedium die effektiven Diffusionskonstanten verändert werden.

Versucht man z.B. die Calcium-Auslaugung mit einer Diffusionskonstanten zu beschreiben, die sich mit der Calcium-Konzentrationsabnahme ändert, ergeben sich die in Abb. 9 dargestellten Kurven. Diese beiden Kurven zeigen in einer doppellogarithmischen Darstellung lediglich eine Verschiebung gegenüber dem üblichen Verlauf der Freisetzung durch Diffusion. Eine Änderung der Steigung der Kurven, ähnlich der oben diskutierten, ergibt sich durch diesen Ansatz nicht.

Abflachende Auslaugkurven ergeben sich nur unter der Annahme einer zeitlich veränderlichen Diffusionskonstanten, wie z.B. aus Abb. 10 ersichtlich. Für ein derartiges Zeitverhalten der Diffusionskonstanten fehlt jedoch z.Zt. eine logische oder auf Daten beruhende Begründung, so daß dieser Verlauf der Freisetzung lediglich als Fit zu werten ist.

4.2. Gekoppelte Stofftransportvorgänge

Wird eine Zementproduktprobe einem Auslaugmedium, in dem verschiedene Ionen gelöst sind, ausgesetzt, laufen gleichzeitig mehrere Prozesse ab. Durch Diffusion und Lösevorgänge werden Substanzen im Produkt mobilisiert und nach außen transportiert. Umgekehrt können Stoffe aus dem Auslaugmedium (z.B. NaCl -, Q -Lauge) in das Produkt eindringen und dort chemische Reaktionen eingehen oder auslösen. Dadurch treten Änderungen der ursprünglichen Produkteigenschaften auf.

4.2.1 Reduzierung der Sr-Löslichkeit durch Änderung des pH-Wertes

Während in Kap. 4.1.3 keine befriedigende Erklärung für das Abflachen der Sr-Auslaugkurven gefunden werden konnte, wird in diesem Kapitel versucht, die beobachtete Abflachung durch die pH-Wert-Erniedrigung in der Probe zu erklären. Nach Gmelin /16/ nimmt die CaSO_4 -Löslichkeit mit zunehmendem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt der Lösung zu. Wegen der Ähnlichkeit von Ca und

Sr wird daher angenommen, daß sich die SrSO_4 -Konzentration in der Gelporenflüssigkeit entsprechend der pH-Wert-Erniedrigung durch die Ca(OH)_2 -Auslaugung vermindert.

Es wird zunächst die Sr-Auslaugung in Wasser untersucht, da hierbei keine Stoffe von außen in das Produkt eindringen und Reaktionen auslösen können. Es wird angenommen, daß eine Reduzierung des pH-Wertes in der Probe ein Ausfallen von Strontium nach sich zieht, so daß sich die transportierbare Sr-Konzentration auf einen niedrigeren Wert einstellt.

Dieser Vorgang kann durch ein gekoppeltes System von zwei partiellen Differentialgleichungen des Typs (1) beschrieben werden, wobei nach jedem Zeitschritt neue Stoffkonstanten, wie z.B. die maximale Sr-Löslichkeit, berechnet werden.

Modellmäßig wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der OH^- -Konzentration im Produkt und der maximalen Sr^{2+} -Löslichkeit mit einer Löslichkeitsreduktion um 10 bzw. 100 angenommen. Ab einer berechneten OH^- -Konzentration im Produkt, die um mehr als 3 Zehnerpotenzen unter dem Anfangswert lag (pH-Wert-Erniedrigung von 12 auf 9), wurde die maximale Sr^{2+} -Löslichkeit im Produkt konstant gehalten. Außerdem wurde bei der Berechnung der Freisetzungsverläufe in Abb. 11 berücksichtigt, daß sich die effektiven Diffusionskonstanten von Ca(Sr) und Hydroxid um einen Faktor 10 unterscheiden /12/. Bei dieser pH-Wert-Erniedrigung wurden die Eigenschaften des Zementprodukts als unverändert betrachtet.

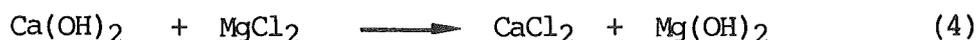
Bei einer maximalen Löslichkeitsreduktion von 10 zeigt die freigesetzte Sr-Menge in ihrem zeitlichen Verlauf eine $t^{0.5}$ -Abhängigkeit. Bei einer Verminderung der transportierbaren Sr-Konzentration um den Faktor 100 ergibt sich für $t > 200$ d eine geringe Abweichung von der $t^{0.5}$ Kurve. Diese Kurvenverläufe ändern sich auch dann nicht, wenn zusätzlich eine pH-Wert abhängige Diffusionskonstante berücksichtigt wird. Unterschiede zu den Rechnungen ohne pH-abhängige Sr-Löslichkeit finden sich bei den Absolutwerten der Freisetzung. Diese Werte liegen bei einer pH-abhängigen Sr-Löslichkeit deutlich niedriger.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß auch mit diesem Ansatz der gemessene zeitliche Verlauf der Sr-Freisetzung in Wasser nicht befriedigend beschrieben werden kann. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Tatsache, daß in dem hier diskutierten Fall der Grenzbereich des Produktes zum Auslaugmedium die Freisetzung wesentlich bestimmt. In dieser "Grenzschicht" können sich bei den angenommenen Diffusionskonstanten $0,001 \text{ cm}^2/\text{d}$ für Sr und $0,01 \text{ cm}^2/\text{d}$ für Hydroxid sehr schnell die geänderten Bedingungen für Diffusions- und Lösevorgänge einstellen, so daß der berechnete zeitliche Freisetzungsverlauf in diesem Modell im wesentlichen durch die Bedingungen in dieser Grenzschicht definiert ist.

4.2.2 Mobilisierung von Ca durch Eindringen von Mg

Während das bisher diskutierte 2-fache System nur Substanzen berücksichtigte, die ursprünglich im Produkt vorhanden waren, wird in diesem Abschnitt das Eindringen von Ionen in das Produkt, die dort auftretenden Reaktionen und die damit verbundenen Freisetzungen aus dem Produkt untersucht.

Modellmäßig wird die Auslaugung und Korrosion von Zementprodukten in Mg-haltigen Lösungen und die Ca-Freisetzung betrachtet. Nach der Literatur /z.B. 3, 4, 10/ wird die Mg-Korrosion von Beton bzw. Zementstein wesentlich durch die Reaktion



beschrieben. Dabei geht das relativ schwer lösliche Strukturmaterial Ca(OH)_2 in leicht lösliches CaCl_2 über. Das entstehende Mg(OH)_2 ist eine voluminöse Substanz, die nicht zur Festigkeit des Betons bzw. Zementprodukts beiträgt. Zunächst lagert sich das Mg(OH)_2 in den Poren des Zementprodukts ab. Später greift das eindringende Mg auch Ca in den Calciumsilikathydratphasen an; das ausgefallene Mg(OH)_2 reagiert mit Cl^- -Ionen.

Für die Rechnung wird davon ausgegangen, daß in der Porenflüssigkeit des Produkts ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und ungelöstem Ca(OH)_2 exi-

stiert und der überwiegende Teil des Ca ungelöst vorliegt. Durch Eindiffundieren des Mg findet im Produkt die oben genannte Reaktion statt, die zu einer Erhöhung der gelösten und damit transportierbaren Ca-Konzentration führt. Entsprechend reduziert sich die transportierbare Mg-Konzentration.

Aufgrund der in /12 und 13/ vorgestellten Messungen ist bekannt, daß Cl^- wesentlich schneller in Zementstein eindringt als Mg^{2+} . Bei den hier diskutierten Rechnungen wurden als reagierende Ionen nur Ca^{2+} und Mg^{2+} berücksichtigt. Die Voraussetzung hierfür ist, daß genügend Cl^- bzw. OH^- -Ionen verfügbar sind. Diese Voraussetzung ist infolge der höheren effektiven Diffusionskonstanten des Cl^- -Ions überall im Produkt, wo der Ca-Mg-Austausch erfolgt, erfüllt. Das Ausfallen des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Porenraum des Zementprodukts kann zu einer Behinderung des Stofftransports führen, was in der Rechnung durch eine Verminderung der Diffusionskonstanten in Abhängigkeit von der ausgefallenen Mg-Menge beschrieben wird.

Als Ergebnis der Rechnungen erhält man die freigesetzten bzw. eindiffundierten Calcium- und Magnesiummengen als Funktion der Zeit. Es werden sowohl die transportierbaren Konzentrationen als auch die ausgefallenen und aufgelösten Anteile im Produkt berechnet und die Summe als Gesamtkonzentration ermittelt. Die Konzentrationsprofile der Ionen als Funktion des Abstands von der Oberfläche des Produkts ergeben sich automatisch bei der Rechnung. Bei den Experimenten, die für den Vergleich herangezogen werden sollen, wurde als Auslaugmedium gesättigte quinäre Salzlösung mit einem relativ hohen Sulfatgehalt benutzt. Es ist daher möglich, daß ein Teil des mobilisierten Ca^{2+} sich durch Ausfällung von CaSO_4 dem Nachweis entzieht und somit die gemessenen Freisetzungen nicht mit den berechneten verglichen werden können. Als bessere Vergleichsgröße existieren Elementprofile, die mit Hilfe der Mikrosonde bzw. durch chemische Analyse ermittelt wurden /13/. Diese Daten sind direkt mit den berechneten Profilen vergleichbar.

Die Ergebnisse, die im folgenden gezeigt werden, erfordern die Festlegung von Daten:

Aus chemischen Analysen sowie den Untersuchungen mit Hilfe der Mikrosonde /13/ ergeben sich in einem abgebundenen Zementprodukt ein Ca-Gehalt von 26 Gew.-% bei Hochofenzement und ca. 31 Gew.-% bei Portlandzement. Bei diesen Messungen wurden alle möglichen Verbindungen dieses Elements erfaßt.

In Tabelle 1 sind die wesentlichen Daten für die Rechnungen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, aufgeführt. Die in Tabelle 1 angegebenen Randkonzentrationen beziehen sich auf die quinäre Salzlauge am Punkt Q. Als effektive Diffusionskonstante für Ca^{2+} und Mg^{2+} wurden die Werte, die für die Cs^+ Auslaugung aus Portlandzementprodukten (PZ) von /1/ ermittelt wurden, herangezogen. Für Hochofenzement (HOZ) wurden die Werte um einen Faktor 7 /3/ reduziert. Nach /12/ beliefe sich dieser Unterschied zwischen PZ- und HOZ-Produkten bei W/Z-Werten von 0,5 sogar auf ca. 25. Im übrigen wurden die Diffusionskonstanten nach /12/ bzw. für Cl^- nach /14/ benutzt.

Die Temperaturabhängigkeit des Ca-Mg-Austauschs, die bei /13/ untersucht wurde, wird durch die entsprechenden Diffusionskonstanten nach /1/ berücksichtigt. Für die Korrosionsuntersuchungen bei 40°C wurde die Diffusionskonstante $D = 0.001 \text{ cm}^2/\text{d}$ und für $T = 90^\circ\text{C}$ der Wert $0.05 \text{ cm}^2/\text{d}$ eingesetzt.

Die Anfangsdiffusionskonstante, die für beide Ionenarten gleich angenommen wurde, wird proportional zum Ausfallen des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach Reaktion (4) bis auf 10% des Anfangswertes reduziert.

Die Abb. 12, 13 und 14 zeigen den Vergleich zwischen experimentell und modellmäßig ermittelten Ca-Konzentrationsprofilen. Abb. 12 bezieht sich auf ein Portlandzementprodukt, das 6 Wochen bei 90°C in quinärer Salzlauge gelagert war. In Abb. 13 sind die gemessenen und berechneten Ca-Profile für ein HOZ-Produkt bei 24 Wochen Lagerung in Q-Lauge bei 40°C dargestellt. Abb. 14 zeigt außer den Ca-Profilen (HOZ, 40°C , 48 Wochen) die zugehörigen Magnesiumprofile. In allen Fällen stimmen die experimentellen Daten mit den berechneten gut überein. Der Anstieg der Gesamtkonzentration an Calcium im Produkt wird sowohl hinsichtlich der absoluten

Konzentrationswerte, als auch hinsichtlich seiner Lage relativ zur Produktoberfläche, die dem Korrosionsangriff ausgesetzt war, gut beschrieben. Ebenfalls gute Übereinstimmung liefern die Rechnungen mit den gemessenen Magnesiumprofilen (Abb. 14).

Bei der Analyse aller für PZ und HOZ-Proben gemessenen Ca-Profile zeigt sich, daß manche Proben im Grenzbereich zwischen Produkt und Auslaugmedium ein Minimum der Ca-Konzentration aufweisen. Anhand der bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen läßt sich keine Aussage treffen, ob dieser Effekt auf Korrosionsvorgänge oder auf Meßgenauigkeiten zurückzuführen ist. Bei den Rechnungen fällt die Ca-Konzentration zum Rand hin ab. Zwischen den Ca-Peak und der Produktoberfläche liegt die gesamte Ca-Menge in transportierbarer Form vor und das Profil ist durch den diffusiven Transport des Calciums bestimmt.

Die Unterschiede zwischen den Rechnungen und Messungen in der Randzone können evtl. durch andere Korrosionsvorgänge, wie z.B. durch Sulfatkorrosion und die damit verbundene mechanische Zerstörung der Zementprodukte erklärt werden.

Freie Parameter, die einen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse dieser Rechnungen zum Ca-Mg-Austausch haben, sind neben den effektiven Diffusionskonstanten die Verhältnisse zwischen transportierbarer und nichttransportierbarer Calcium-Konzentration im Produkt. Diese Verhältnisse wirken sich direkt auf den der Ca-Peak, d.h. den Anstieg der Ca-Konzentration über die Anfangskonzentration aus.

Geht man davon aus, daß 20% des Ca im Zementprodukt als Hydroxid vorliegen und schätzt die transportierbare Ca-Konzentration in der Porenflüssigkeit über die Ca-Hydroxidlöslichkeit ab, ergibt sich ein Wert in der Größenordnung von 10^{-5} mol/cm³ (0,6% des Gesamtcalciuminventars). Rechnungen, die mit diesem Wert durchgeführt wurden, zeigen einen monotonen Verlauf der Ca-Profile.

Die gute Übereinstimmung der Rechnungen mit den experimentellen Daten in Abb. 12 und 13 wurde mit wesentlich größeren Werten für die transportierbare Ca-Konzentration erzielt. Für Portlandzementprodukte ergab sich durch eine Anpassung der berechneten an die gemessenen Daten das Verhältnis von transportierbarer Ca-Konzentration zur Gesamt-Ca-Konzentration zu 20%, bei HOZ zu 50%.

Der zeitliche Verlauf der Calcium-Konzentration im korrodierten Produkt (HOZ, 40°C) ist in Abb. 15 dargestellt. Man erkennt, daß der Peak mit zunehmender Zeit breiter wird und tiefer in das Produkt hineinwandert, seine Höhe aber nahezu konstant bleibt. Bei Portlandzementproben geschieht das Eindringen wegen der höheren effektiven Diffusionskonstanten schneller und die Verbreiterung ist stärker. Das gleiche gilt bei höheren Temperaturen. Mit dem Eindringen des Ca-Konzentrationspeaks ist insbesondere bei längeren Zeiten ein Abflachen des Peaks verbunden. Dieses Abflachen wurde bei einigen Proben (PZ) auch experimentell festgestellt.

4.2.3 Ca-Mg-Austausch bei Berücksichtigung einer Sulfatreaktion

Entsprechend dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen Ca-Mg-Austausch kann auch ein zusätzliches Eindringen von Sulfationen und das damit verbundene Ausfallen von Ca als Gips modelliert werden. Hierzu müssen drei Differentialgleichungen vom Typ (1) zeitschrittweise simultan gelöst und die maximalen Löslichkeiten, gelöste bzw. ausgefallene Substanzmengen jeweils neu berechnet werden. Die bisher damit erzielten Ergebnisse sind unbefriedigend. Dies liegt im wesentlichen daran, daß die Zusammenhänge zwischen den Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und SO_4^{2-} -Konzentrationen und der Einfluß dieser Ionen auf die effektiven Diffusionskonstanten noch nicht hinreichend gut definiert sind.

5. Diskussion

5.1 Wertung der Modellannahmen

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell zur Beschreibung der Auslaug- und Korrosionsvorgänge in zementierten Abfallprodukten basiert im wesentlichen auf Transportprozessen, die die Freisetzung aus dem Produkt sowie das Eindringen von Substanzen in das Produkt verursachen. Als entscheidender Transportprozeß wurde die Diffusion angesehen. Für die modellmäßige Beschreibung der Auslaug- und Korrosionsprozesse wurde eine allgemeine Diffusionsgleichung aufgestellt, mit der auch Löse- und Rückhaltevorgänge und erzwungene Strömungen berücksichtigt werden können.

Schwieriger wird die Modellierung von Auslaugvorgängen, wenn mehrere Stoffe an der Mobilisierung beteiligt sind. Hierfür muß für jede beteiligte Substanz die allgemeine Diffusionsgleichung zeitschrittweise gelöst werden und der Einfluß der jeweiligen Substanz auf die Mobilisierung und den Transport der anderen Stoffe berechnet werden. In dem hier gewählten Formalismus werden als Folge der chemischen Reaktionen die Löslichkeiten der betrachteten Substanzen und ihre effektiven Diffusionskonstanten verändert. Die Veränderung der Löslichkeit wird durch eine lineare Konzentrationsabhängigkeit beschrieben.

Prinzipiell könnten die auftretenden Reaktionen direkt aus den berechneten Konzentrationen mit Hilfe der chemischen Potentiale berechnet werden. In dem vorliegenden System sind jedoch eine Vielzahl von Reaktionen vorstellbar und die Konzentrationen im Porenraum des Produkts liegen im Bereich der Sättigungswerte. Deshalb müßte sich das Gleichungssystem auf alle Reaktionspartner, Zwischen- und Reaktionsprodukte erstrecken und die Konzentrationswerte müßten mit Aktivitätskoeffizienten korrigiert werden. Aus diesen Gründen ist es sinnvoll, die chemischen Reaktionen im Produkt weniger detailliert zu beschreiben.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode, das zementierte Abfallprodukt mathematisch zu "homogenisieren" und sowohl den Transport- als auch den Mobilisierungsprozessen effektive Konstanten zuzuordnen, kann auf Grund der erzielten Ergebnisse als ein geeignetes Verfahren für die Berechnung

der Auslaug- und Korrosionsvorgänge bei zementierten Abfallprodukten angesehen werden. Für eine zeitliche Extrapolation des Korrosionsverhaltens müssen jedoch noch weitere Reaktionen berücksichtigt werden (z.B. Gipsbildung). Für die dabei stattfindenden Reaktionen wird z.Zt. versucht, die erforderlichen Daten und Zusammenhänge anhand der gemessenen Konzentrationsprofile besonders im Grenzbereich zwischen Produkt und angreifender Lauge zu erfassen.

5.2 Diskussion der berechneten Ergebnisse

Die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Freisetzung von Cs aus zementierten Abfallprodukten läßt den Schluß zu, daß für dieses Element das Diffusionsmodell die Vorgänge, die zur Auslaugung führen, gut beschreibt. Infolge der guten Löslichkeit von Cs müssen keine Lösungsvorgänge oder chemischen Reaktionen berücksichtigt werden. Auch braucht keine Veränderung der effektiven Diffusionskonstanten infolge von Reaktionen angenommen zu werden.

Mit einem reinen Diffusionsmodell läßt sich die Freisetzung von Cs aus einem zementierten Abfallprodukt solange richtig berechnen, als keine Oberflächenvergrößerungseffekte durch Korrosionsprozesse auftreten. Der Vorteil, den ein numerisches Modell gegenüber einem analytischen Ansatz bietet, besteht im Falle der Cs-Freisetzung darin, daß veränderliche Randbedingungen ohne Schwierigkeiten berücksichtigt werden können. Veränderliche Randbedingungen spielen eine wesentliche Rolle, wenn die Auslaugung in einem geringen Volumen des Auslaugmediums berechnet werden soll.

Im Gegensatz zur Cs-Auslaugkurve zeigen die gemessenen Freisetzungskurven für Sr bei allen Zementprodukten bzw. Auslaugmedien eine Abflachung im Zeitbereich von ca. 20 Tagen. Die Erklärung einer derartigen Abnahme der Freisetzung durch kontinuierliche Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Diffusionskonstanten ist nicht möglich. Kurvenverläufe dieser Art sind mit dem hier beschriebenen Modell nur bei Annahme von unstetigen oder zeitabhängigen Diffusionskonstanten bzw. Sr-Löslichkeiten in der Porenflüssigkeit des Produkts möglich.

Auch die Annahme einer pH-Wert- bzw. Ca-Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante oder der transportierbaren Sr-Konzentration im Produkt liefert keine befriedigende Erklärung.

Die berechneten Ca- und Mg-Profile zeigen im Falle der eindimensionalen Korrosion bei Rechnungen mit Diffusionskonstanten, die Temperaturen von 40°C und 90°C entsprechen, eine gute Übereinstimmung. Im direkten Grenzbereich zwischen der quinären Lauge und dem Produkt können allerdings auch Reaktionen mit Sulfationen auftreten; diese werden mit dem bisherigen Modell, das auf zwei reagierenden Komponenten beruht, nicht erfaßt.

Besonders bei der Untersuchung von Systemen, in denen mehrere Komponenten miteinander reagieren und somit der zeitliche Verlauf der Korrosionsvorgänge durch die Reaktionen beeinflusst wird, müßten sich falsche Modellvorstellungen verstärkt gegenüber einfachen Stofftransportvorgängen bemerkbar machen. Die gute Übereinstimmung zwischen Experimenten und Rechnungen läßt hoffen, daß bei Berücksichtigung weiterer Effekte und detaillierterer Betrachtung der möglichen Reaktionen eine langfristige Prognose der Korrosion und Radionuklidfreisetzung aus zementierten Abfallprodukten ermöglicht wird.

6. Schlußfolgerungen

Aus dem hier vorgestellten Modell und dem Vergleich der berechneten und experimentellen Ergebnissen, lassen sich einige Schlußfolgerungen ziehen:

- Die diffusive Freisetzung von Cäsium wird mit dem Programm 'DIFMOD' gut beschrieben, solange das Abfallprodukt nicht durch Korrosionsprozesse verändert wird. Durch Vergleich der numerisch berechneten Freisetzung mit analytischen Lösungen der Diffusionsgleichung, die für diesen Fall existieren, läßt sich die Rechnungsgenauigkeit des Programms nachweisen.

- Der aus Experimenten ermittelte Verlauf der Sr-Freisetzung läßt sich durch das bisher vorliegende Modell nicht befriedigend beschreiben. Die wesentlich geringere Freisetzung gegenüber Cäsium wird jedoch bei Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit des SrSO_4 prinzipiell richtig wiedergegeben.
- Die Zementkorrosion durch den Ca-Mg-Austausch läßt sich mit Hilfe dieses Modells gut beschreiben, wie die Übereinstimmung zwischen Rechnungen und Experiment zeigt. Dies gilt insbesondere für das Eindringen einer Korrosionsfront in das Zementprodukt. Die Korrosion bei veränderlicher äußerer Mg-Konzentration in der angreifenden Lauge, wie sie nach einem Störfall in einem Endlager in einer Salzformation auftreten würde, kann ohne weiteres mit diesem Modell untersucht werden.
- Es ist zu hoffen, daß über die Beschreibung der Korrosionsvorgänge, wie sie im vorgestellten Modell prinzipiell möglich sind, Aussagen über den zeitlichen Verlauf der korrosiven Zerstörung der Abfallprodukte abgeleitet werden können. Dabei wird neben dem Ca-Mg-Austausch vor allem die Sulfatkorrosion als Hauptbeitrag zur korrosiven Zerstörung zu berücksichtigen sein.
- Das Modell, das auf der Annahme eines homogenen Abfallprodukts beruht, wird für die Berücksichtigung von Rissen weiterentwickelt werden müssen, da diese die Barrierenwirkung des zementierten Abfallprodukts wesentlich beeinflussen. Hierzu gehört sowohl die Entstehung von Rissen durch die SO_4 -Korrosion als auch das Eindringen von korrosiven Medien in tiefergelegene Bereiche des Produkts in Abhängigkeit von Rißbreite und Tiefe.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die hier vorgestellte Methode der numerischen Beschreibung der Vorgänge bei der Freisetzung von Radionukliden aus zementierten Abfällen aussichtsreich erscheint. Bei weiterer Verfeinerung der bisherigen Modellansätze und Abstützung auf experimentelle Daten ist zu hoffen, daß eine belastbare Prognose für die Aktivitätsfreisetzung aus derartigen Abfällen auch für längere Zeiträume erreicht werden kann.

7. Literatur

- /1/ Rudolph, G., Köster, R.
Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver Abfall-
lösungen in Zement:
Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium
KfK 2842 (1979)
- /2/ Rudolph, G., Luo, S., Vejmelka, P., Köster, R.
Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Zementsuspensionen
KfK 3401 (1982)
- /3/ Vejmelka, P., Rudolph, G., Köster, R.
Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten LAW/MAW-
Abfallprodukten
KfK 3413 (1982)
- /4/ Biczok, J.
Betonkorrosion, Betonschutz
Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin (1968)
- /5/ Kienzler, B., Köster, R., Korthaus, E.
Berechnungen und Sensitivitätsbetrachtungen zur Aktivitätsfreiset-
zung aus einem ersoffenen Endlager für radioaktive Abfälle anhand
eines einfachen Störfallmodells
KfK 3013 (1980)
- /6/ Moore, J.G., Godbee, H.W., Kibbey, A.H., Joy, D.S.
Development of Cementitious Grouts for the Incorporation of Radio-
active Wastes.
Part I: Leach Studies
ORNL - 4962 (1975)
- /7/ Nestor, C.W.
Diffusion from Solid Cylinders
ORNL /OSD/ TM-84 / (1980)

- /8/ Ewest, E.
Calculation of radioactivity release due to leaching of
vitrified high level waste
in Proc. Materials Research Society Meeting
Boston 19.11. - 1.12.1978, pp 161 (1978)
- /9/ Prescatore, C., Simonson, S.A., Machiels, A.J.
Predictive Modeling of Long-Term Leaching Behaviors
Waste Management '82
Tucson 8. - 11.3.1982
- /10/ Nägele, E., Hilsdorf, H.K.
persönliche Mitteilung (1981)
- /11/ Crank, J.
The Mathematics of Diffusion
2. Edition
Clarendon Press, Oxford (1975)
- /12/ Brodersen, H.A.
Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen in
Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins
Dissertation RWTH Aachen (1982)
- /13/ Strutz, J. Hurbanic, M., Rudolph, G., Vejmelka, P., Köster, R.
unveröffentlichter Bericht (1983)
- /14/ Goto, S., Roy, D.M.
Diffusion of Ions through Hardened Cement Pastes
Cement and Concrete Research 11 (1981), 751 - 757

/15/ Chekhovskii, Yu.V., Berlin, L.E.

Kinetics of pore structure formation in cement stone
Vses. Nauchno-Issled. Inst. Zhelezobetona Moscow USSR
Tr.-Mezhdunar. Kongr. Khim.Tsem., 6th. 1974.
Boldyrev, A.S., Vol.2; (1976) S. 294-7

/16/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Calcium, Systemnummer 28 (1956)

Anhang: Funktionale Zusammenhänge bei Diffusion und Löslichkeit

In dem Rechenprogramm 'DIFMOD' wurden die bei der Korrosion von zementierten Abfallprodukten stattfindenden Reaktionen durch lineare Beziehungen zwischen den Konzentrationen der beteiligten Substanzen (Ionen) angenommen. Die Berechnung der chemischen Potentiale erfolgte durch einen Faktor a und die Verhältnisse zwischen der Konzentration $C(t)$ und einer Referenzkonzentration C_R . Somit konnte die konzentrationsabhängige Diffusionskonstante D durch

$$D(C) = D_0 \left(1 + a \frac{C(t)}{C_R} \right)$$

D_0 : Diffusionskonstante für $t = 0$

beschrieben werden. Die maximale Löslichkeit L wurde durch

$$L(C) = L_0 \left(1 + a \frac{C(t)}{C_R} \right)$$

auf die gleiche Art definiert. Je nach dem untersuchten Fall wurden für $C(t)$, C_R und a unterschiedliche Werte eingesetzt. Bei der Untersuchung des Ca-Mg-Austausches in Kap. 4.2.2 wurde zur Berechnung der Diffusionskonstanten in Abhängigkeit von der ausgefallenen Mg-Menge $a = 0.9$ gesetzt. $C(t) / C_R$ wurde durch das Verhältnis von ausgefallenem Mg zum ungesetzten Ca im Produkt definiert.

Die Berechnung der maximalen Ca-Löslichkeit erfolgte mit $a = +1$ und dem Verhältnis der transportierbaren Magnesiumkonzentration zur Mg-Konzentration in der angreifenden Lauge.

Entsprechend der Reaktionsgleichung (4) fällt entsprechend der Vergrößerung des gelösten Ca-Anteils $Mg(OH)_2$ aus. Dadurch wird der Anstieg der ausgefallenen Mg-Menge entsprechend der Zunahme der transportierbaren Ca-Konzentration festgelegt.

Daraus ergibt sich in diesem Modell, daß Mg solange ausfallen kann, wie Ca in ungelöster Form im Produkt vorliegt.

Tabelle 1

Daten zur Beschreibung des Anfangszustandes für die Berechnung von Korrosionsvorgängen bei verschiedenen Zementprodukten

	Gesamtkonzentration im Produkt (mol/cm ³)		effektive Diffusionskonstante im Produkt (cm ² /d)		Randkonzentration an Ionen in Q-Lauge (mol/cm ³)
	PZ	HOZ	PZ	HOZ	
Ca ²⁺	1.55 · 10 ⁻²	1.28 · 10 ⁻²	1.0 · 10 ⁻³	1.5 · 10 ⁻³ /3/	0
Mg ²⁺	0.83 · 10 ⁻³	1.25 · 10 ⁻³	1.0 · 10 ⁻³	1.5 · 10 ⁻³ /3/	3.6 · 10 ⁻³
SO ₄ ⁻²	5.6 · 10 ⁻⁴	4.7 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻³ /12/		2.5 · 10 ⁻⁴
Cl ⁻	0	0	5 · 10 ⁻³ /14/		7.4 · 10 ⁻³
OH ⁻	3.1 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻² /12/		0

Im PZ liegt ca. 20% des Ca als Hydroxid vor,

im HOZ ca. 5%.

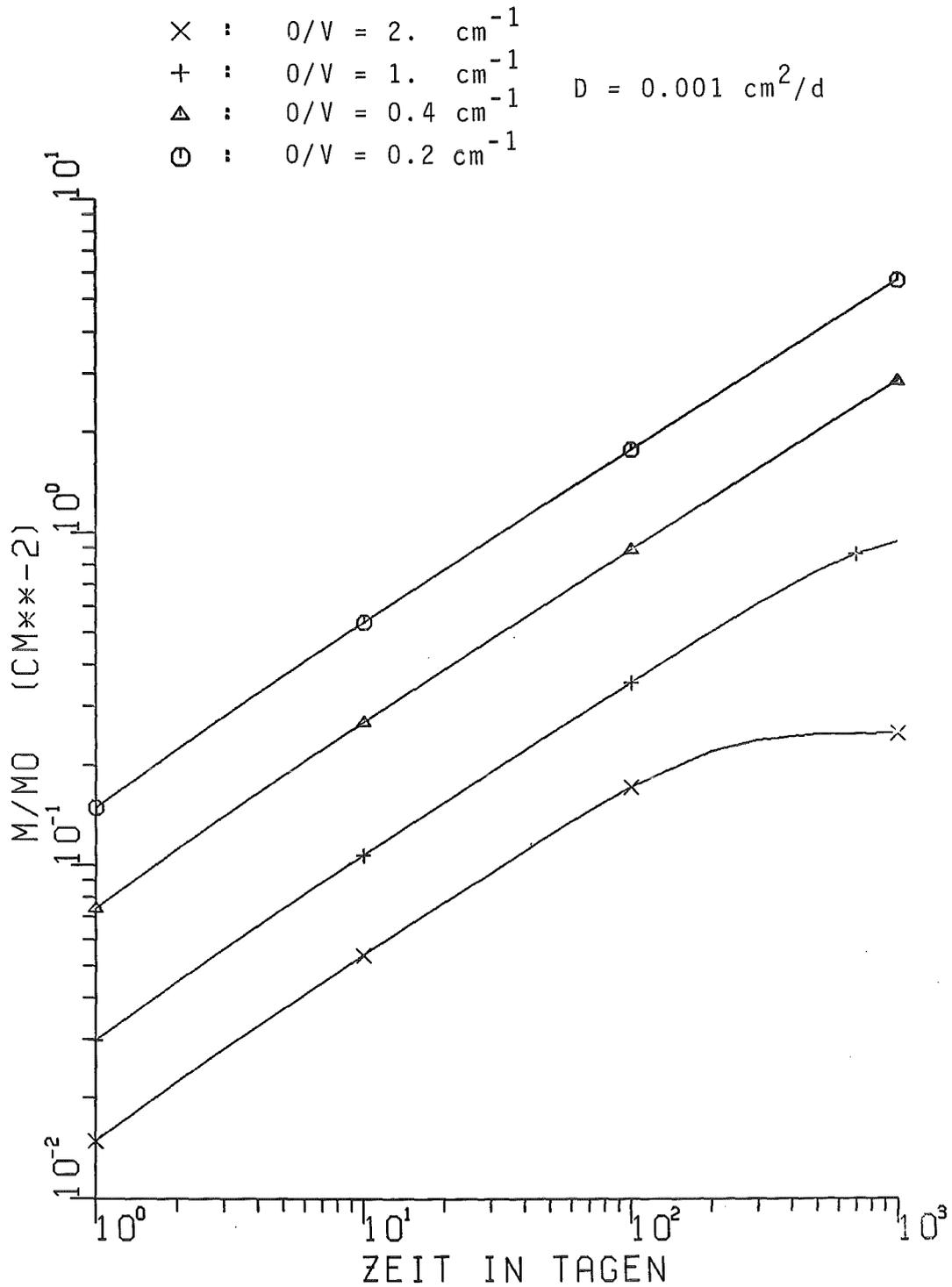


Abb. 1 Berechnete integrale Freisetzung durch Diffusionsvorgänge als Funktion der Zeit bei verschiedenen Oberflächen/Volumenverhältnissen.
Normiert auf die ursprünglich im Produkt vorliegende Substanzmenge M_0

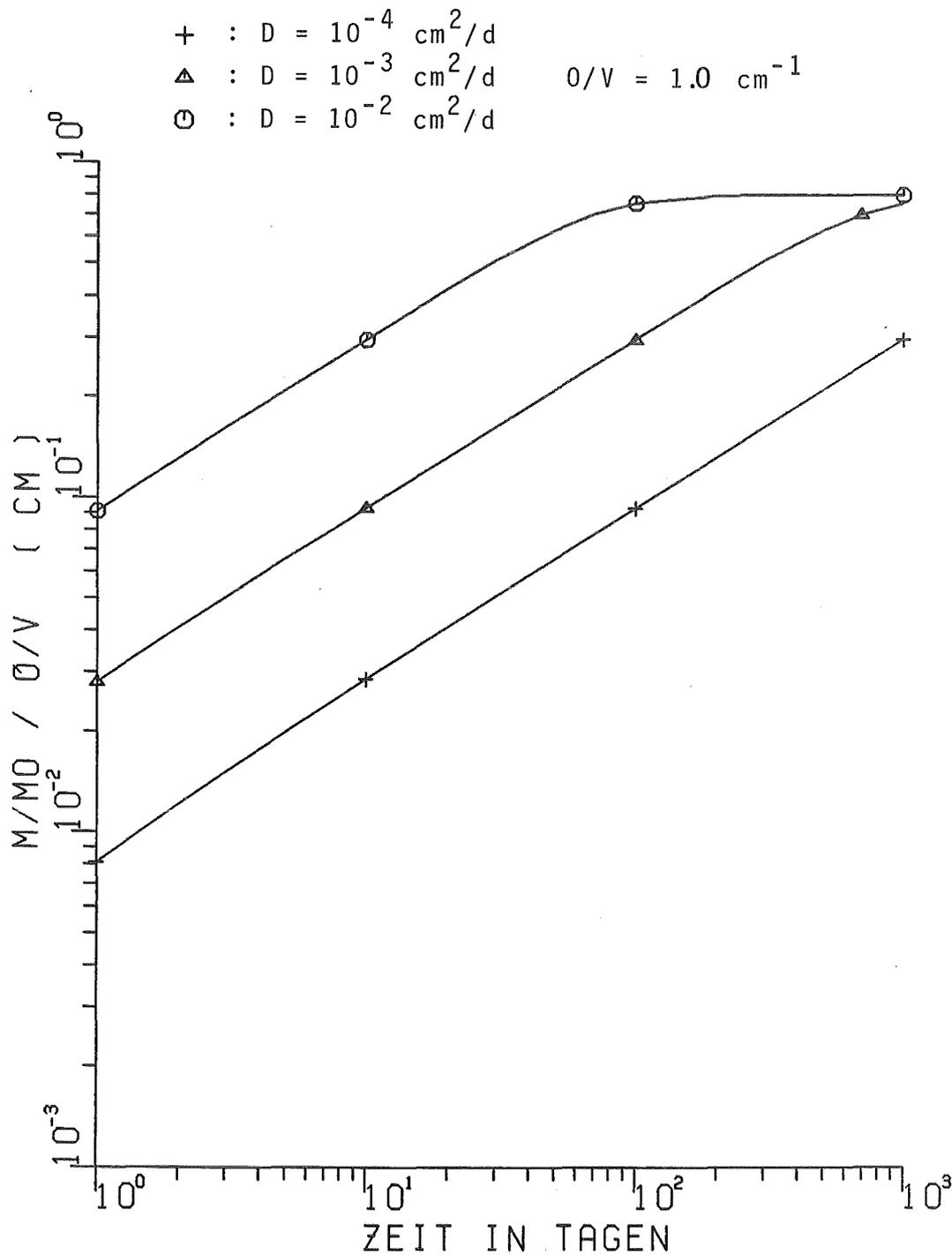


Abb. 2 Berechnete integrale Freisetzung durch Diffusionsvorgänge als Funktion der Zeit bei verschiedenen effektiven Diffusionskonstanten D .
Normiert auf Anfangskonzentration · Oberfläche

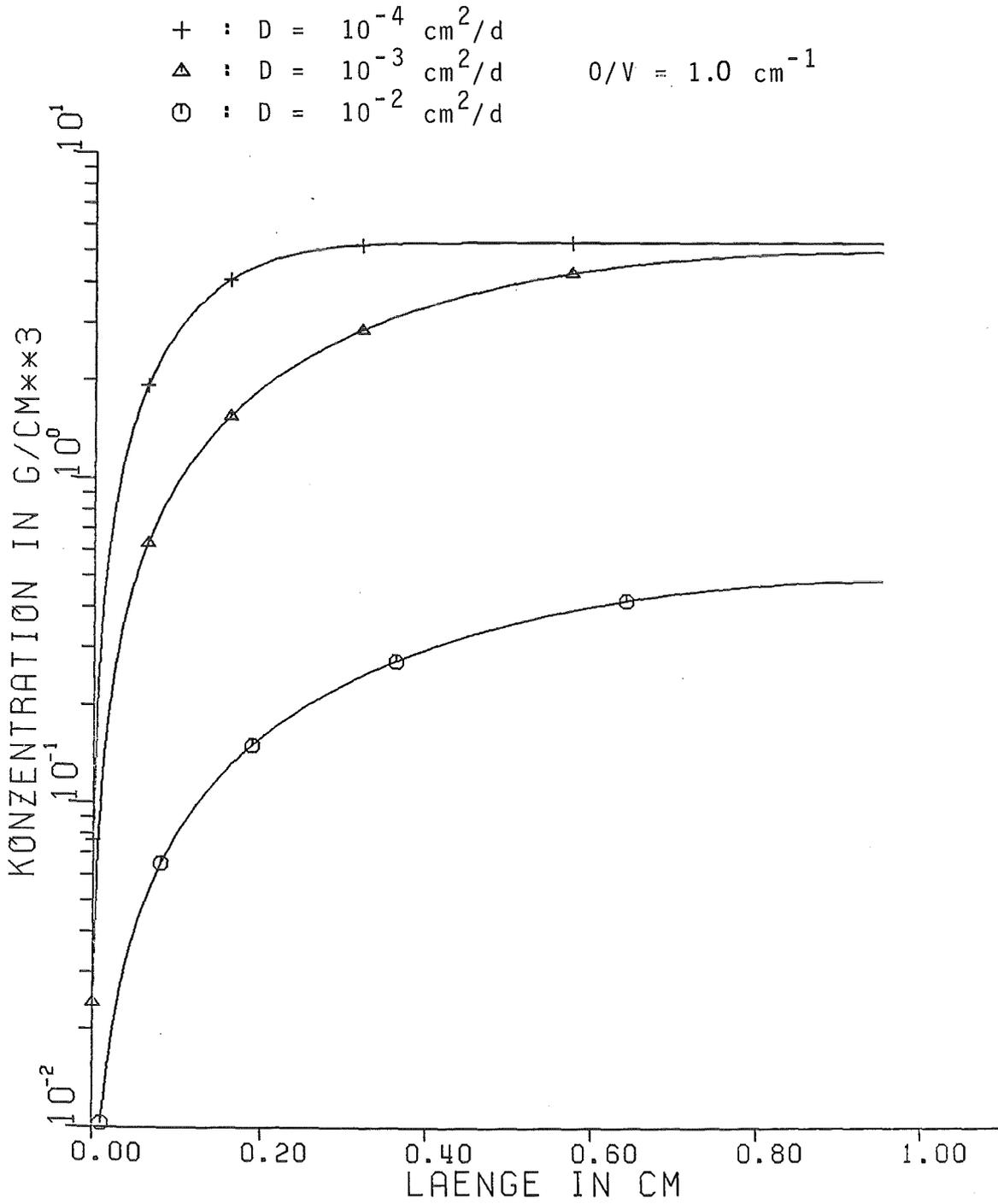


Abb. 3

Berechnete eindimensionale Konzentrationsprofile bei Freisetzung durch Diffusion mit verschiedenen effektiven Diffusionskonstanten D zum Zeitpunkt $t = 100 \text{ d}$



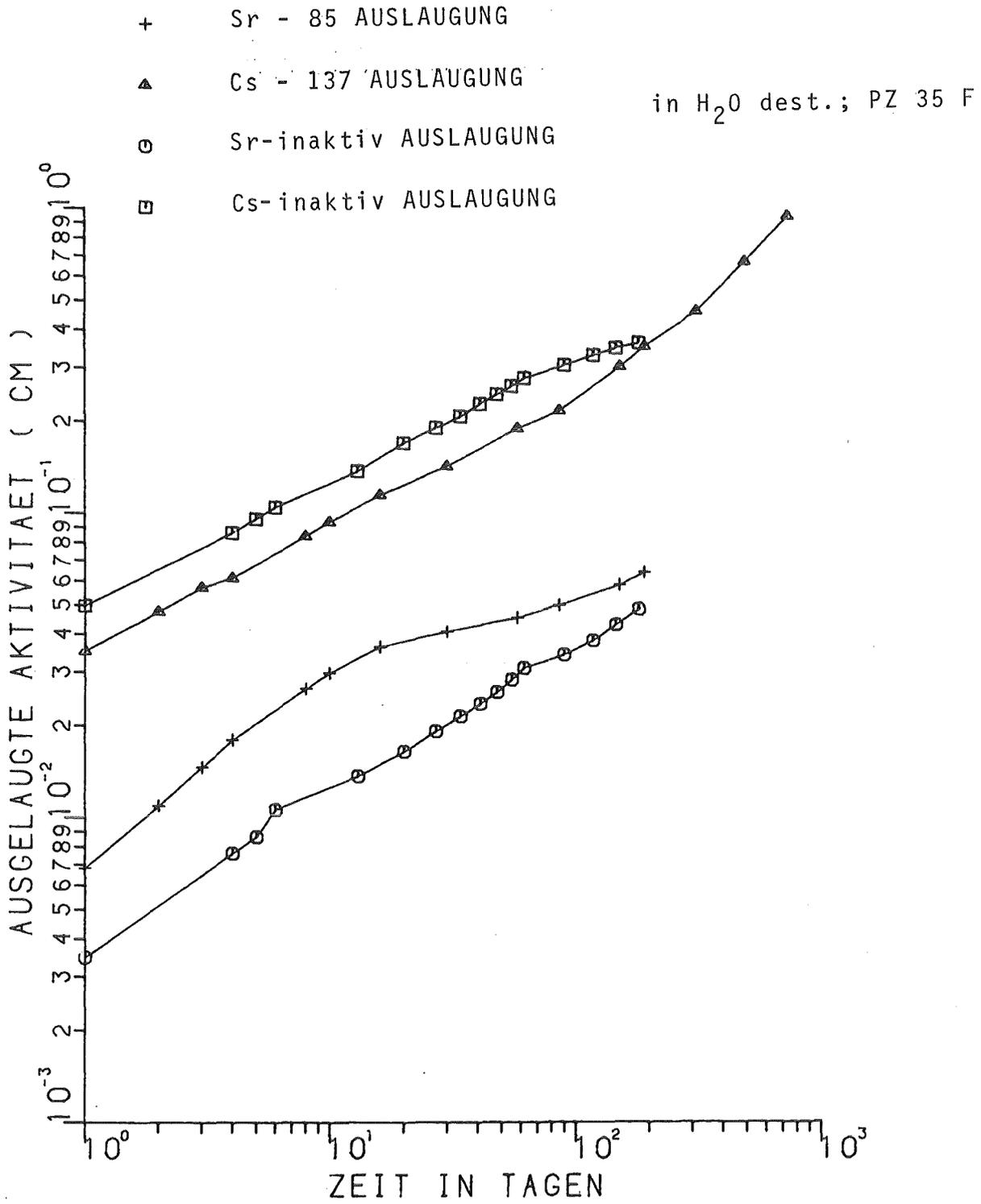


Abb. 4 Vergleich zwischen aktiven und inaktiven Cs- und Sr-Auslaugexperimenten.
Daten nomiert auf Anfangskonzentrationen . Oberfläche

× : $q = 10^{-3} \text{ d}^{-1}$
+ : $q = 10^{-2} \text{ d}^{-1}$
△ : $q = 10^{-1} \text{ d}^{-1}$
○ : $q = 1. \text{ d}^{-1}$

$D = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}; \quad \theta/V = 1 \text{ cm}^{-1}$

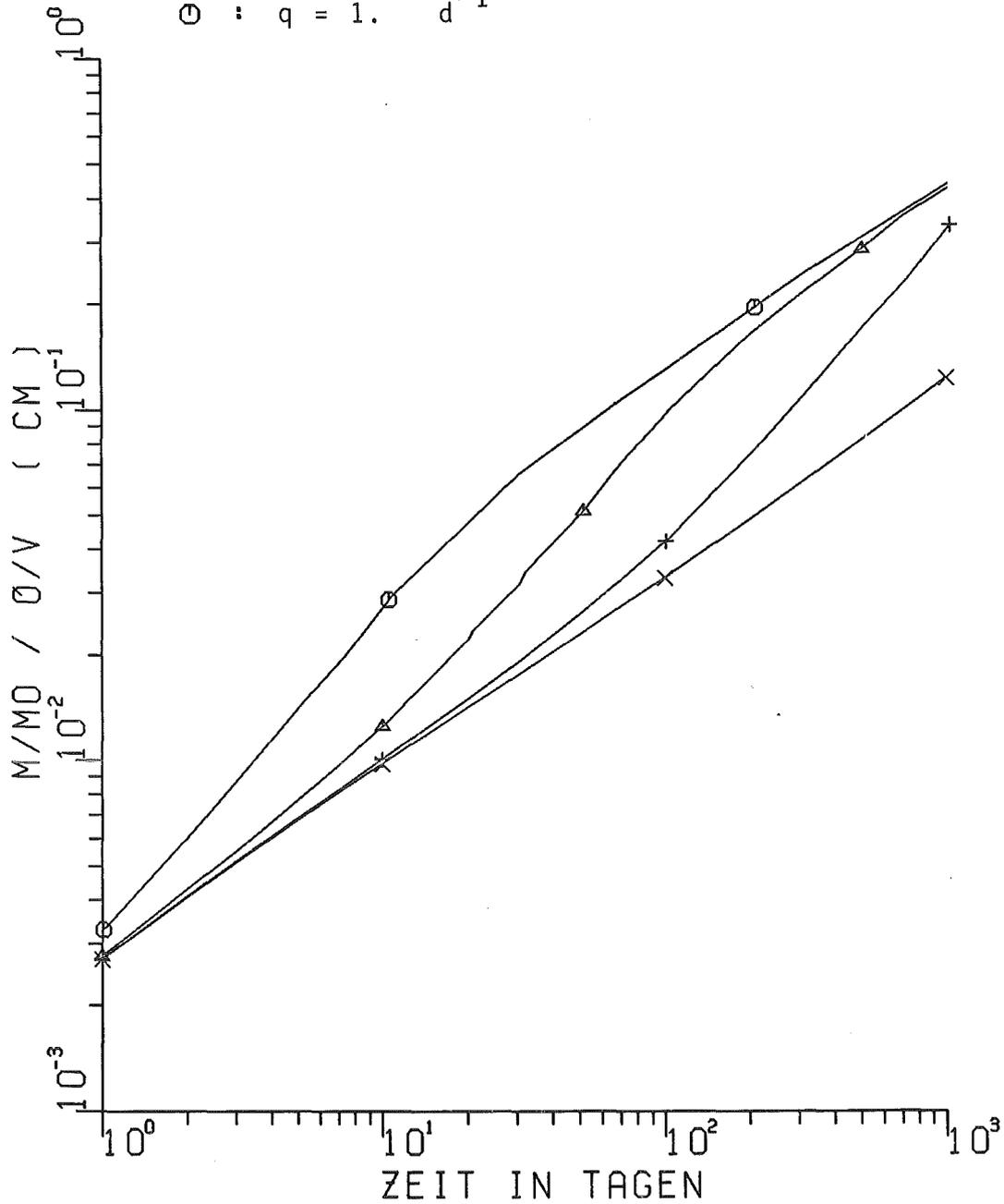


Abb. 5 Berechnete integrale Freisetzung durch Diffusions- und Lösevorgänge als Funktion der Zeit bei verschiedenen Lösegeschwindigkeiten q

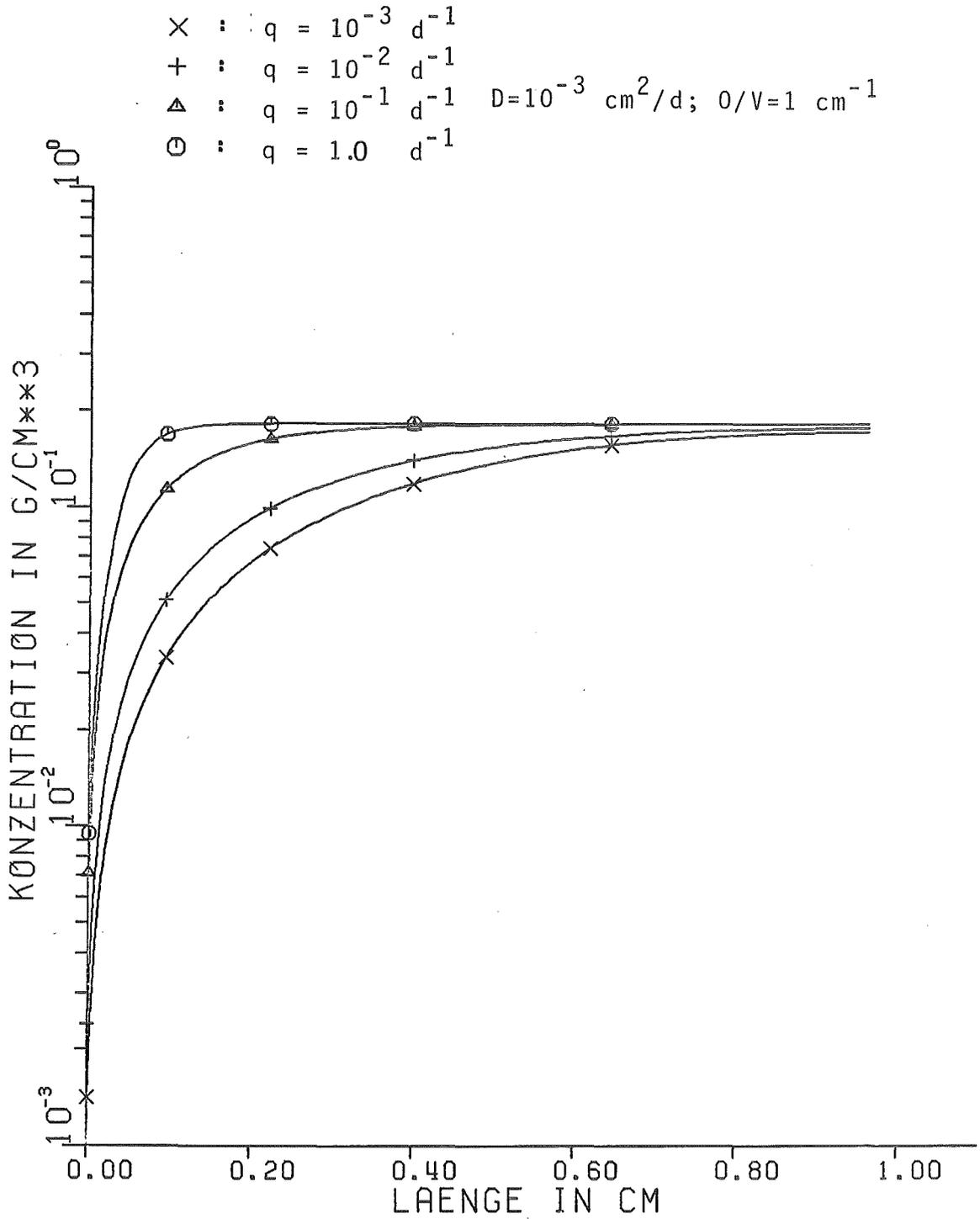


Abb. 6 Berechnete eindimensionale Konzentrationsprofile bei Freisetzung durch Diffusions- und Lösevorgänge mit verschiedenen Lösegeschwindigkeiten q zum Zeitpunkt $t = 100 \text{ d}$.

- + Sr - 85 AUSLAUGUNG
- ▲ Cs - 137 AUSLAUGUNG
- ⊙ Sr-inaktiv AUSLAUGUNG
- ⊞ Cs-inaktiv AUSLAUGUNG

in H₂O dest.; PZ 35 F

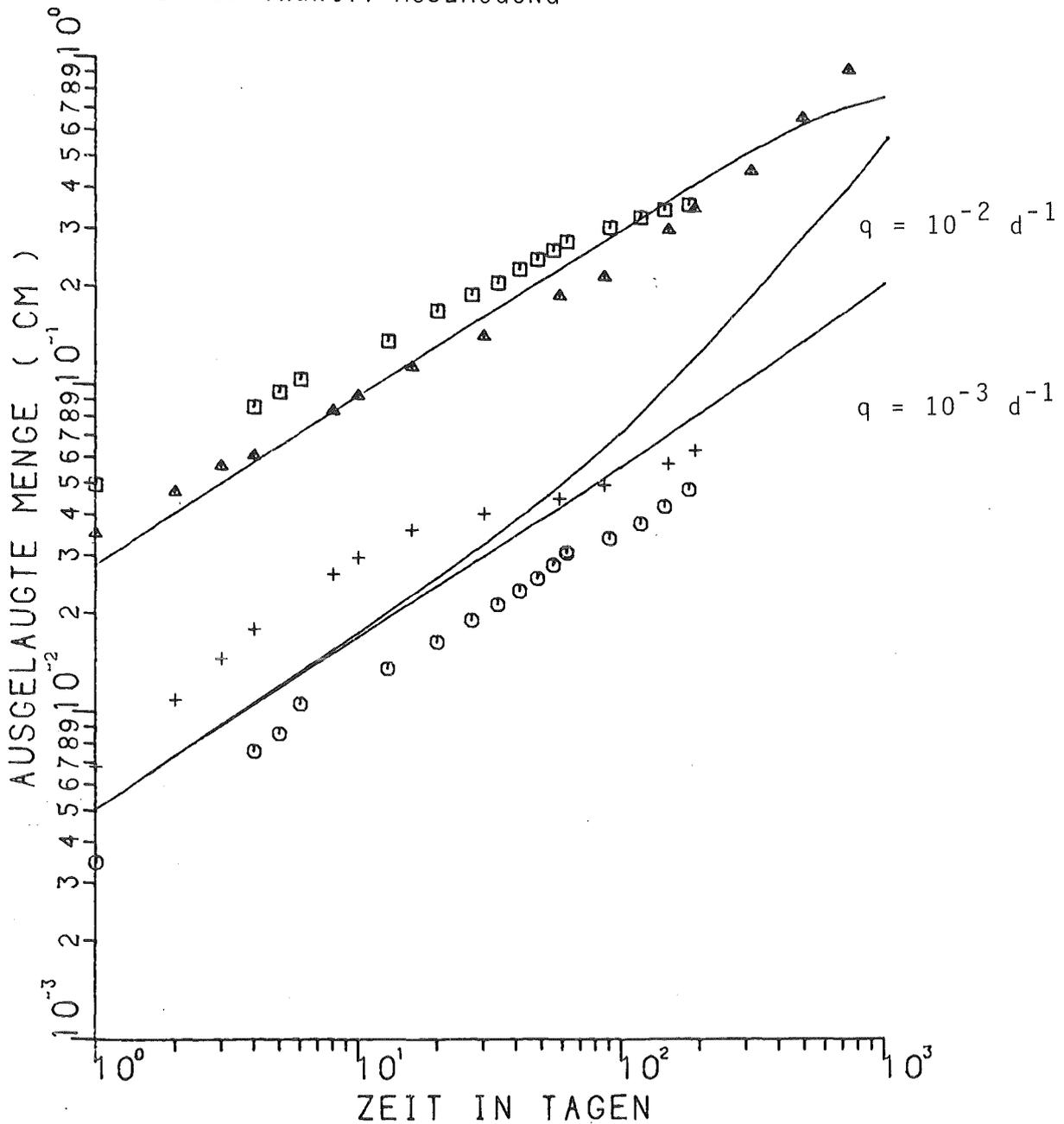


Abb. 7

Vergleich zwischen experimentell und numerisch ermittelten Cs- und Sr-Freisetzungen.

Für die Sr-Freisetzungen wurde die Lösegeschwindigkeit q variiert.

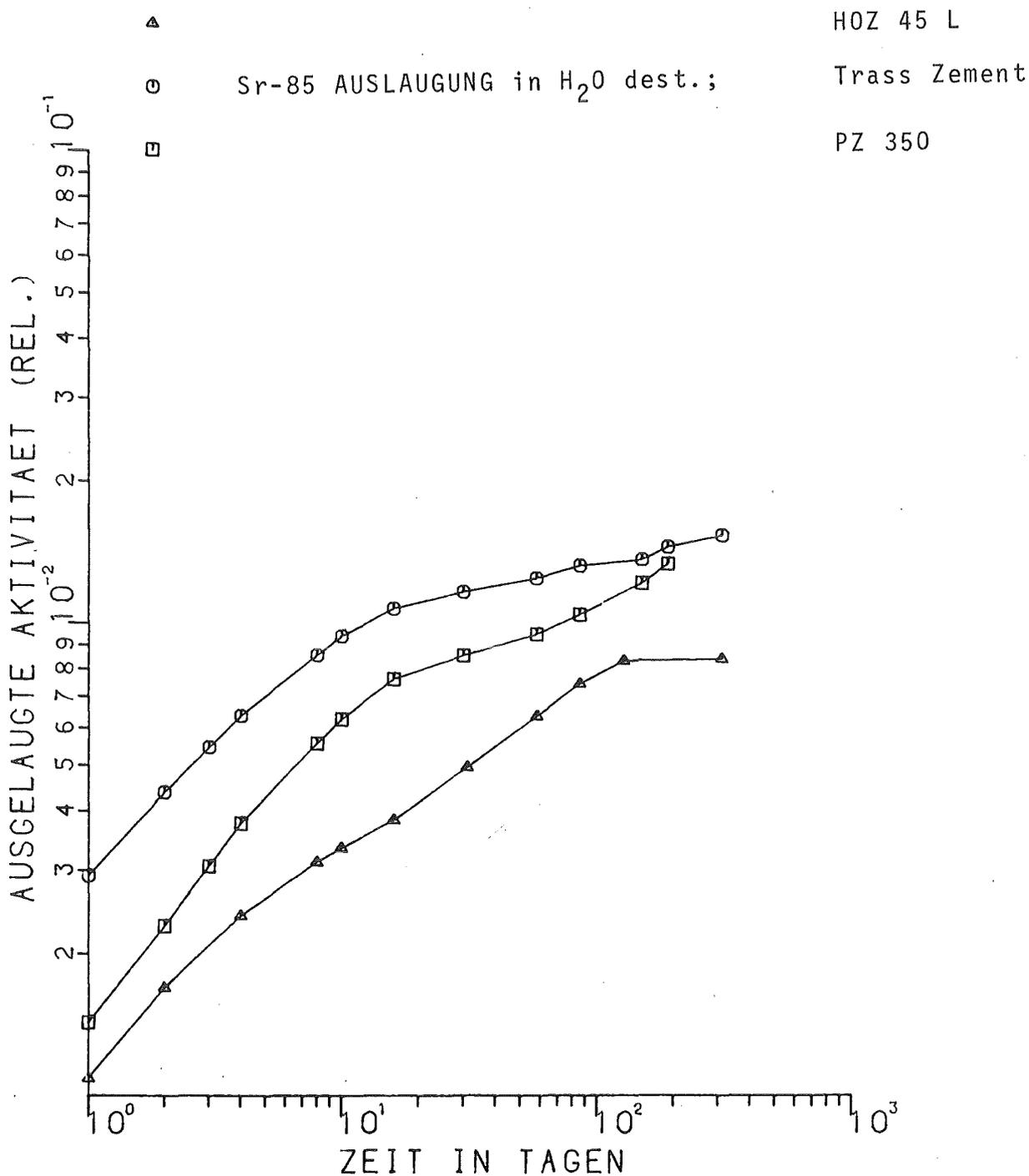


Abb. 8 Experimentell ermittelte Sr-85 Auslaugung in destilliertem Wasser. Die Daten sind bezüglich der Halbwertszeit korrigiert und auf Anfangskonzentration · Oberfläche normiert.

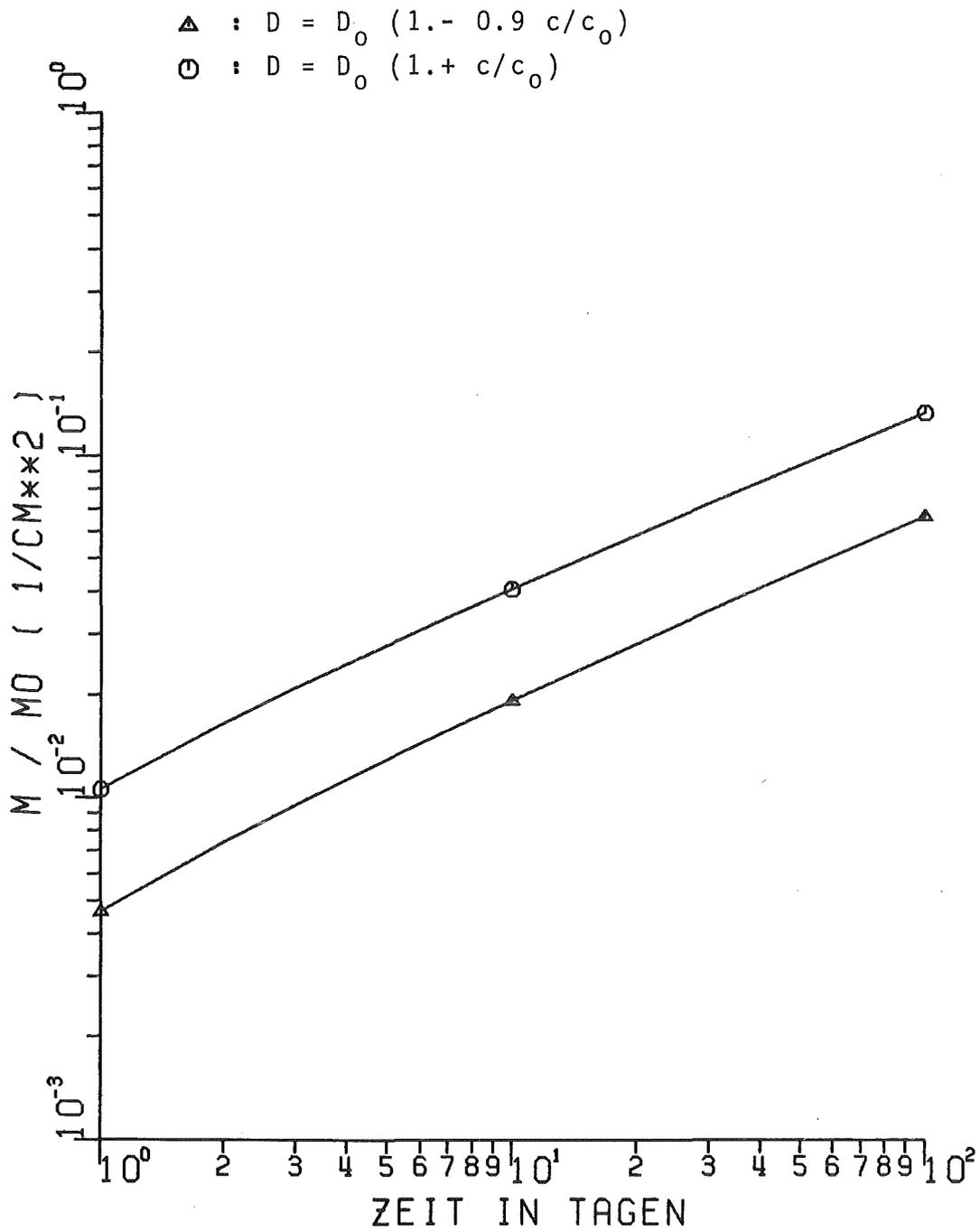
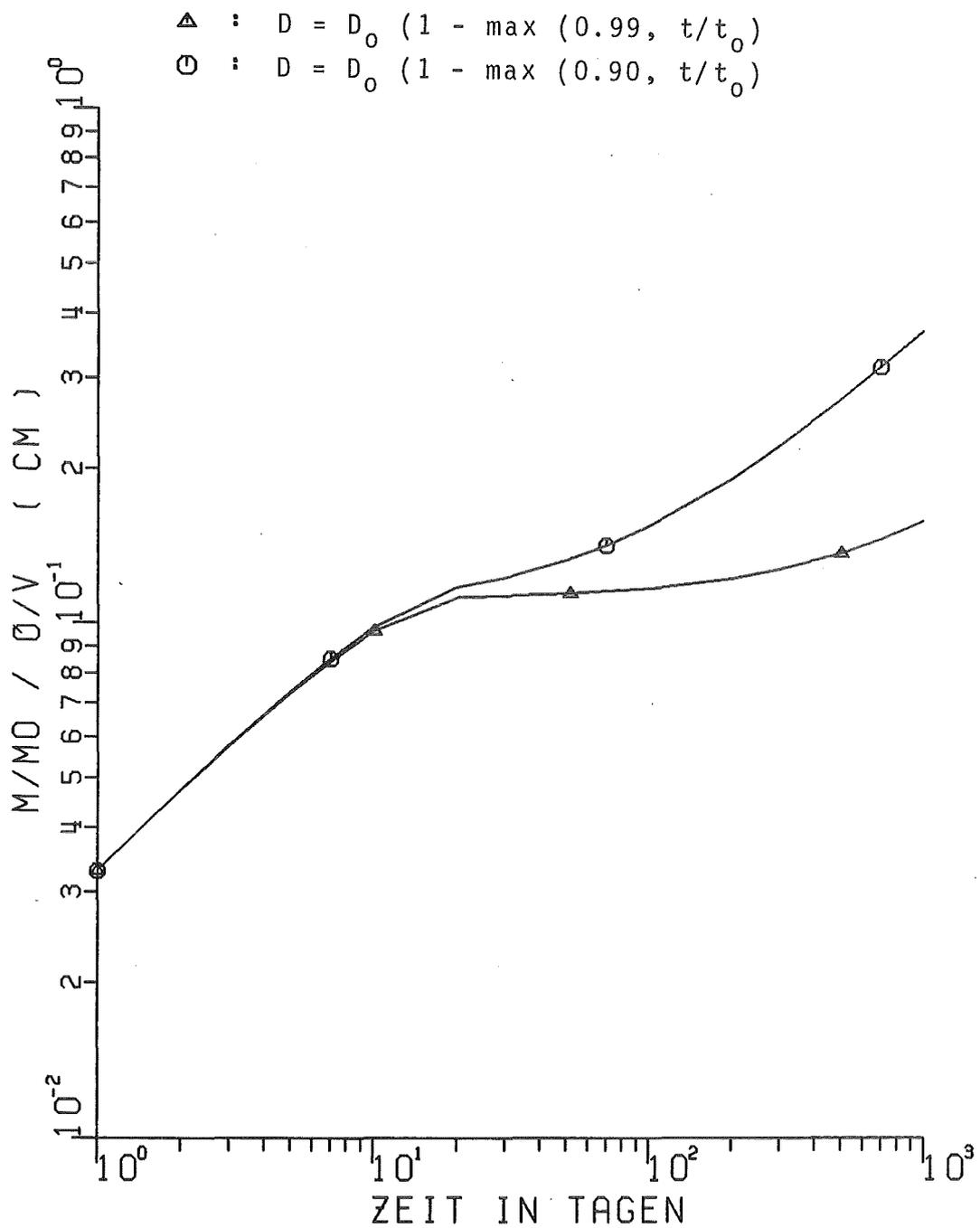


Abb. 9

Berechnete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Freisetzung als Funktion der Zeit für konzentrationsabhängige effektive Diffusionskonstanten

$D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$; c : Konzentration; c_0 : Anfangskonzentration



KJK

Abb. 10 Zeitlicher Verlauf der berechneten Freisetzung bei zeitabhängigen effektiven Diffusionskonstanten.
 $D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$; $t_0 = 20 \text{ d}$; t : Zeit

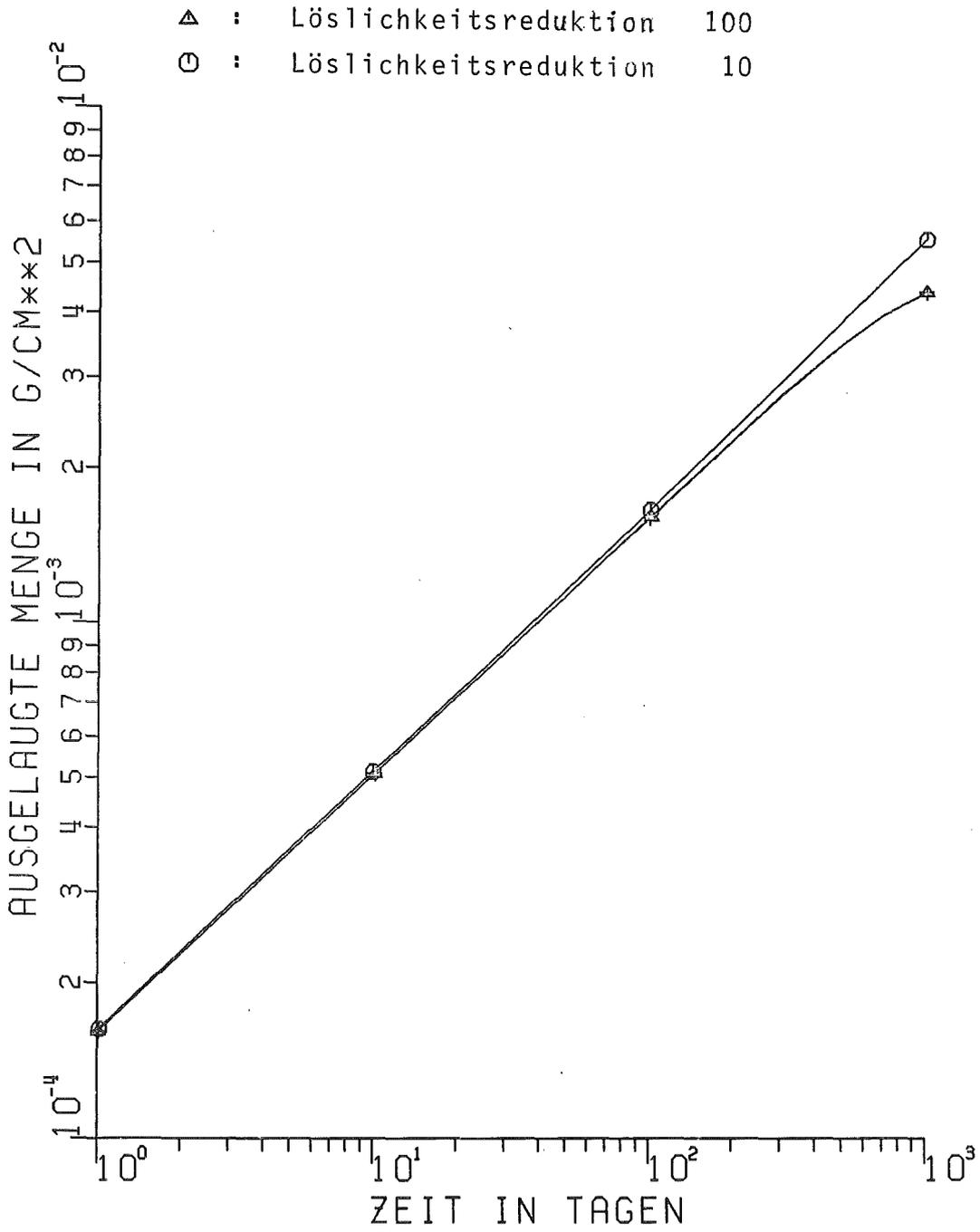


Abb. 11 Berechnete Sr-Freisetzung als Funktion der Zeit bei pH-abhängiger Löslichkeit des SrSO₄ in der Porenflüssigkeit des Produkts

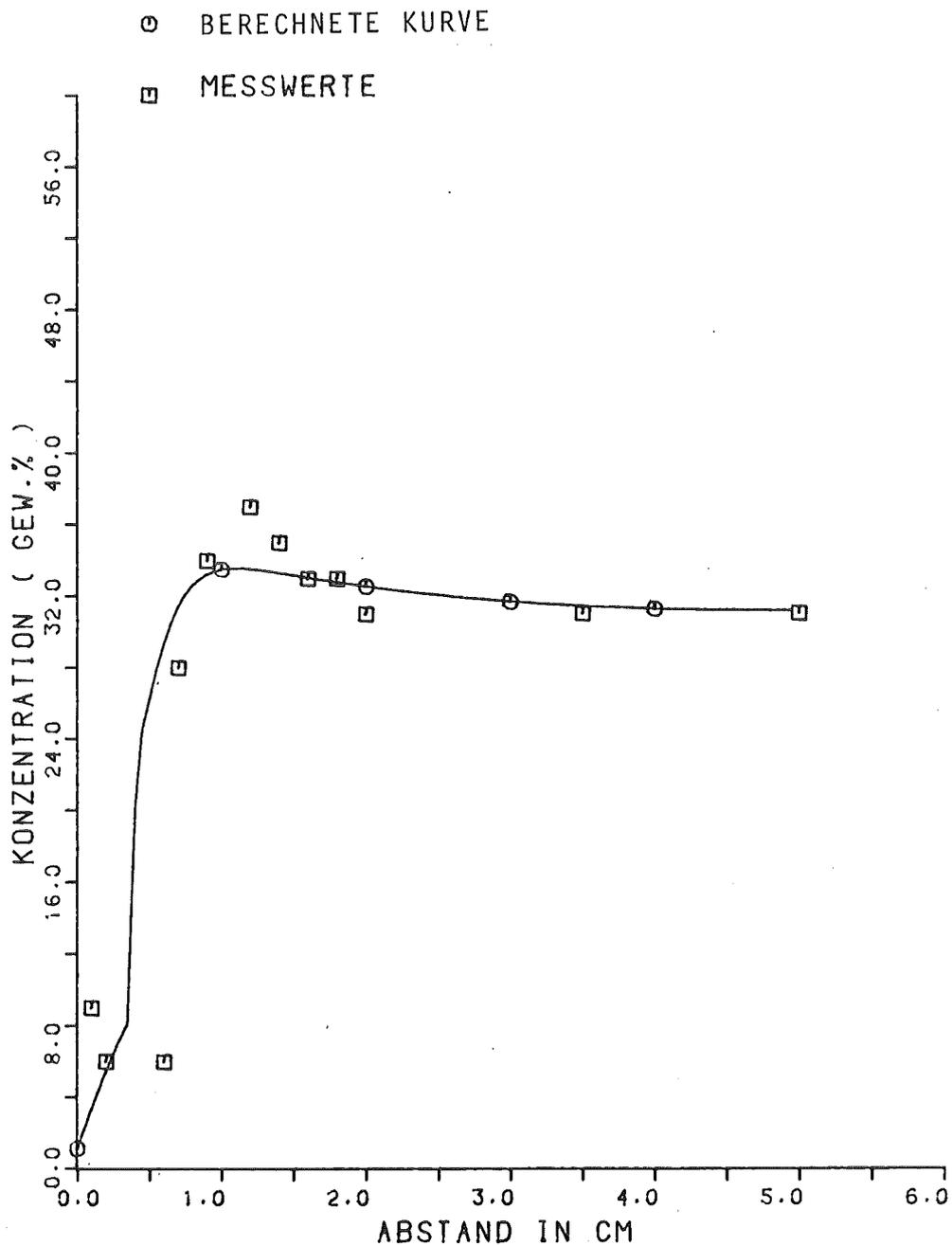


Abb. 12 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Ca-Profilen für ein Portlandzementprodukt nach 42 d in quinärer Salzlauge bei 90⁰ C.

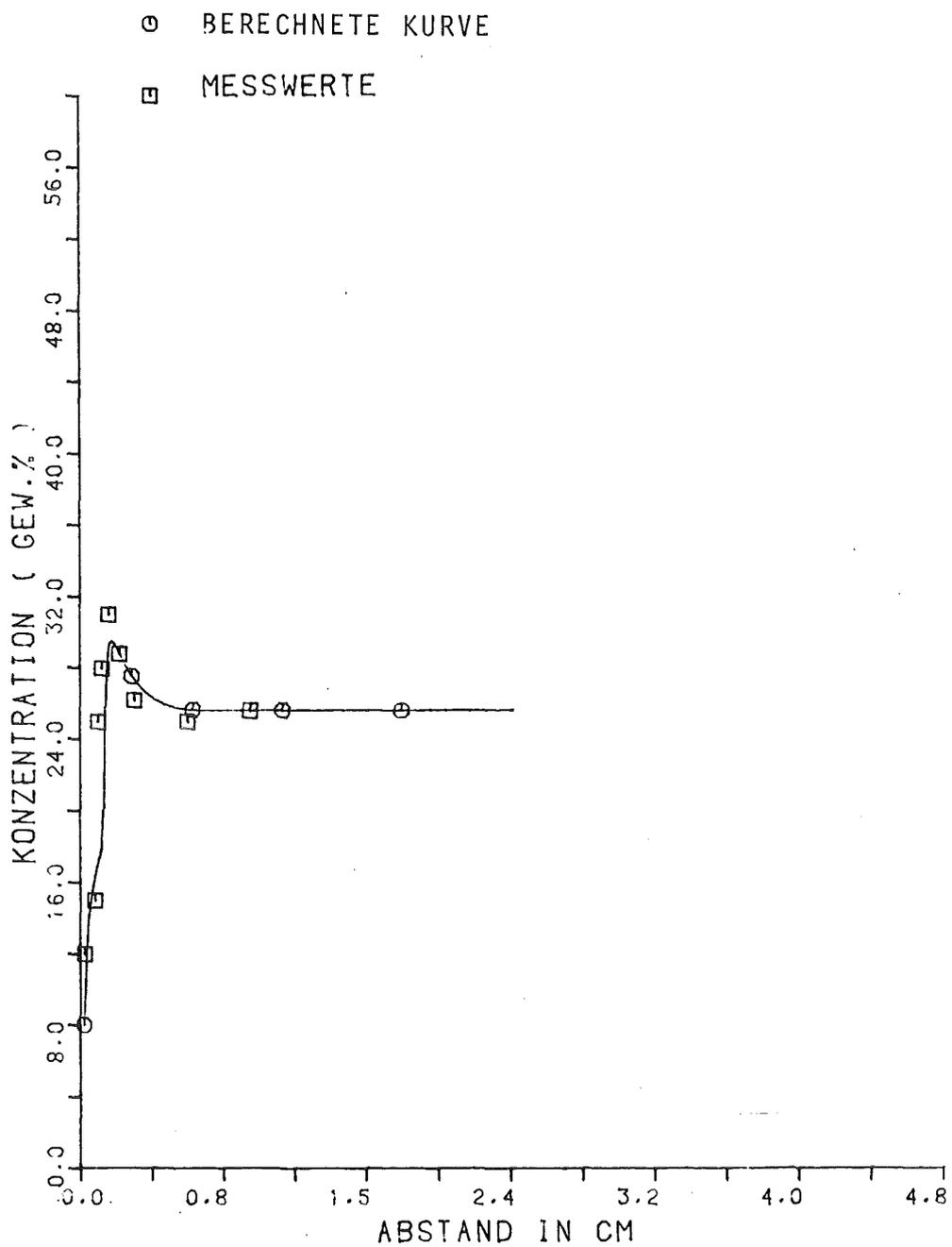


Abb. 13 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Ca-Profilen für ein Hochofenzementprodukt nach 168 d in quinärer Salzlauge bei 40° C

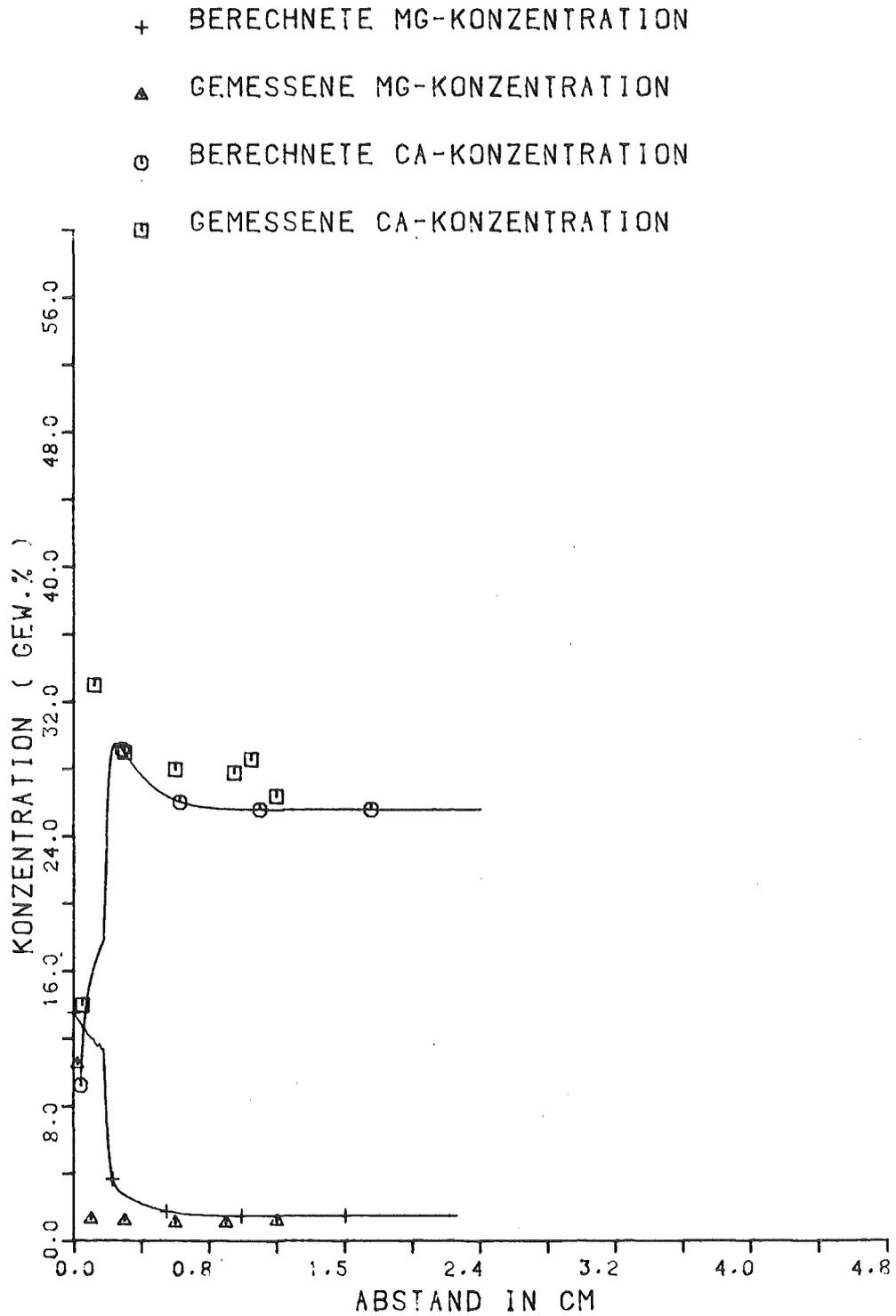
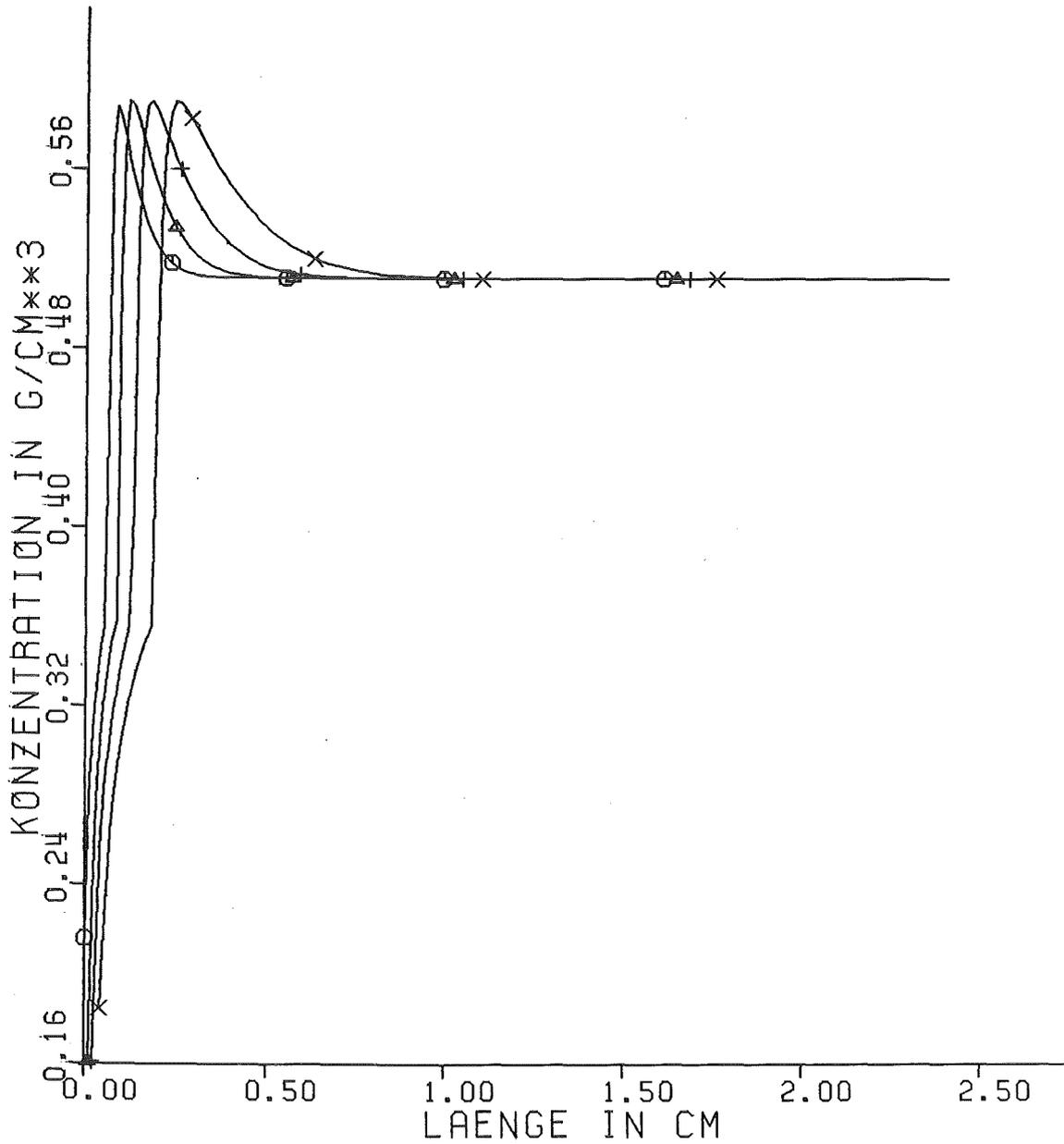


Abb. 14 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Ca- und Mg-Profilen für ein HOZ-Produkt nach 336 d in quinärer Salzlauge bei 40° C

X : 336D ; CA-PROFIL,
+ : 168D
△ : 84 D
○ : 42 D



KIK

Abb. 15 Berechnete zeitliche Veränderung des Ca-Peaks in einem HOZ-Produkt bei Lagerung in quinärer Salzlauge bei 40° C.