

KfK 4202
Februar 1987

Laborversuche zur Zementierung von Tritiumwasser

G. Rudolph
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4202

Laborversuche zur Zementierung von Tritiumwasser

G. Rudolph

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Entsorgung des bei der Wiederaufarbeitung anfallenden Tritiumwassers wird als Alternative zur Verpressung in den tiefen Untergrund die Verfestigung mit Zement untersucht. Ein festes Produkt mit mindestens 85 Gew.% Wasser läßt sich mit Hochofenzement unter Zusatz eines quellfähigen Bentonites herstellen. Dabei muß so verfahren werden, daß zunächst eine Suspension von Bentonit und Wasser hergestellt und diese mit Zement verrührt wird. Die Neigung der Produkte zur Bildung von überstehendem Wasser, ihre Druckfestigkeit und andere relevante Daten wurden bestimmt.

Das trockene Vormischen von Zement und Bentonit, scheinbar das einfachere Verfahren, wurde ebenfalls untersucht. Es ermöglicht aber nur geringere Wassergehalte und wird daher nicht weiter in Betracht gezogen.

Laboratory Experiments on Cementation of Tritiated Water

Cementation of tritiated water arising from fuel reprocessing has been studied as an alternative disposal method if deep well disposal will not be possible. A solid product containing at least 85 wt.% of water can be made using slag cement with an addition of a swelling bentonite. The preferred procedure is to produce a suspension of bentonite and water followed by mixing with cement. The tendency of these products to bleeding, their compressive strength and other relevant data were determined.

The use of a dry mix of cement and bentonite, seemingly the simpler process, has also been investigated. This variant, however, allows lesser amounts of water to be incorporated; it will, therefore, no longer be considered.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Vorbemerkungen.....	1
3.	Laboruntersuchungen.....	3
	3.1 Mischen von Wasser und Bentonit.....	3
	3.2 Wasseraufnahmefähigkeit.....	3
	3.2.1 Vorversuche.....	3
	3.2.2 Säulenversuche.....	4
	3.3 Druckfestigkeit.....	5
	3.4 Temperaturentwicklung.....	6
	3.5 Abbindezeit.....	6
	3.6 Wasserdampfdruck.....	7
4.	Verfüllversuche im 1:1-Maßstab.....	8
	4.1 Faßversuche.....	8
	4.2 Großcontainer-Verfüllversuch.....	10
	4.2.1 Auswertung des Großversuches.....	10
	4.2.2 Begleitende Laboruntersuchungen.....	10
5.	Schlußfolgerungen.....	13

1. Einleitung

Das bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe anfallende Tritiumwasser soll nach dem derzeitigen Planungsstand durch Einpressen in poröse Schichten des tiefen Untergrundes beseitigt werden. Als Alternative für den Fall, daß dieses Verfahren nicht rechtzeitig zur Verfügung steht, wird die Verfestigung mit Zement in Erwägung gezogen.

Auf der Basis eines für das Kernforschungszentrum Karlsruhe patentierten Verfahrens [1] wurden daher Untersuchungen zur Entwicklung eines Produktes durchgeführt, bei dem die Aufnahmefähigkeit von Zement für Tritiumwasser durch Zusatz eines quellfähigen Bentonites stark erhöht ist.

Die Durchführung soll in der Weise erfolgen, daß standardisierte Behälter mit einem Mörtel aus Zement, Bentonit und Tritiumwasser gefüllt, verschlossen und nach einer Zwischenlagerung in ein Endlager verbracht werden. Bis zum Verschuß des Endlagers stellt der Behälter mit Verschuß die wesentliche Barriere gegen die Freisetzung von tritiumhaltigem Wasserdampf dar. Die Anforderungen an das Produkt sind daher gering und beschränken sich im wesentlichen auf die Forderung, daß kein überstehendes Wasser auftreten darf.

Als Vorstufe für die Durchführung von Großversuchen waren Laboruntersuchungen über Produktzusammensetzung und Mischverfahren erforderlich. Deren Ergebnisse sind im folgenden beschrieben.

2. Vorbemerkungen

Für die Untersuchungen wurden die Zementsorten PZ35F und HOZ35L-NW/HS (Bezeichnungen nach DIN 1164) herangezogen. Letzterer ist ein Hochofenzement mit einem Hüttensandgehalt nahe der oberen Grenze, die nach DIN 1164 zulässig ist. Er zeichnet sich daher durch einen hohen SiO₂- und einen niedrigen CaO-Gehalt aus, was sich u.a. in einer niedrigen Abbindewärme auswirkt.

Als Bentonit wurde das Produkt Tixoton CV 15 der Südchemie AG ausgewählt. Es ist eigentlich für Anwendungen in der Bauindustrie, z.B. für die Herstellung von Dichtungsschlitzwänden, vorgesehen und ist nach Angaben des Herstellers besonders ergiebig in Verbindung mit Zement. Es handelt sich um einen aktivierten Bentonit, bei dem die im natürlichen Bentonit vorhandenen Calcium- und Magnesiumionen weitgehend durch Natriumionen ersetzt sind. Die starke innerkristalline Quellfähigkeit des Natriumbentonits bewirkt ein hohes Wasserbindungsvermögen und eine geringe

Fließfähigkeit der Bentonitsuspensionen. Diese Eigenschaften sind allerdings empfindlich gegen einen Rückaustausch gegen Calciumionen, wie er im Milieu einer Zementaufschlammung leicht möglich ist. Daher ist die Art und Geschwindigkeit des Mischens von entscheidender Bedeutung bei der Herstellung der Bentonitsuspensionen.

Bei der Verfestigung von tritiumhaltigem Wasser mit Zement und Bentonit gibt es zwei Möglichkeiten, Wasser und Feststoff zu vermischen:

- a. Zement und Bentonit werden trocken vermischt und anschließend mit Wasser verrührt (Feststoff-Trockenmischungsverfahren).
- b. Zunächst wird nur der Bentonit mit dem Wasser vermischt; in die entstehende Suspension wird dann der Zement eingerührt (Bentonit-Suspensions-Verfahren).

In der Literatur sind einige Arbeiten über die Herstellung und Prüfung von Bentonit-Suspensionen bekannt. Sie beschreiben Untersuchungen mit dem Ziel, Suspensionen mit hoher Viskosität und Dichtwirkung bei geringem Bentonitverbrauch herzustellen. Als besonders wichtig wird in einer dieser Arbeiten [2] eine intensive Dispergierung beim Mischen von Bentonit und Wasser herausgestellt, wobei ein Ultra-Turrax optimal ist. An das Dispergieren soll sich eine Quellzeit von 1 bis 2 Stunden anschließen.

In einer weiteren Arbeit [3] wird ebenfalls der große Einfluß von Dispergierdauer (unter Verwendung eines Laborrührers mit 600 U/min oder eines 220 l-Mischaggregates) und Quellzeit auf die in der Praxis wichtigen rheologischen Eigenschaften wie Auslaufzeit im Marsh-Trichter, d.h. Viskosität, und wirksame Fließgrenze herausgestellt.

Die Möglichkeit, den Bentonitsuspensionen nach der Herstellung noch Zement zuzumischen, die in der Bauindustrie ebenfalls Anwendung findet [4], wird in diesen Arbeiten nicht erwähnt. In solchen Fällen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich während des Abbindens des Zementes eine Schicht von überstehendem Wasser bildet. Das scheint jedoch bei den bautechnischen Anwendungen nicht zu stören, da es in der Literatur keine besondere Aufmerksamkeit gefunden hat.

Wegen der einfacheren Verfahrensweise wurden die ersten Laborversuche nach dem Feststoff-Trockenmischungsverfahren durchgeführt. Dabei ließen sich - unter Verwendung von Intensivmischern - zufriedenstellende Wassergehalte erreichen, ohne daß überstehendes Wasser auftrat. Bei Versuchen im größeren Maßstab ließ sich dagegen mit dem vorhandenen Rührer die erforderliche rasche und intensive

Durchmischung nicht erreichen. Bei allen weiteren Laborversuchen zur Produktcharakterisierung, wie sie im folgenden beschrieben sind, wurde daher das Bentonit-Suspensions-Verfahren angewendet.

3. Laboruntersuchungen

3.1 Mischen von Wasser und Bentonit

Das Verrühren von trockenem Bentonit mit Wasser zu einer homogenen Suspension ist nicht ganz einfach; die Mischung hat vielmehr eine starke Neigung, sich zu verklumpen, auch wenn mit hoher Mischintensität gerührt wird.

Für die Laborversuche hat sich folgendes Verfahren als geeignet erwiesen: Der abgewogene Bentonit wird auf die abgemessene Menge Wasser gegeben. Ohne zu rühren wird so lange gewartet, bis der Bentonit vollständig benetzt und in das Wasser abgesunken ist. Dies ist bei Ansätzen im Labormaßstab nach längstens zwei Stunden der Fall. Anschließend läßt sich durch kurzes Umrühren eine homogene Suspension herstellen. Dabei genügt ein schnellaufender Küchenmischer; die Verwendung eines Ultra-Turrax bringt keine zusätzlichen Vorteile.

Mit demselben Rührer wird sodann in die fertige Bentonitsuspension der Zement eingerührt.

3.2 Wasseraufnahmefähigkeit

3.2.1 Vorversuche

Bei der Wahl der Zusammensetzung der Mischung muß neben dem Wassergehalt auch die Verarbeitbarkeit in Betracht gezogen werden. Um einen Überblick über die in Frage kommenden Mischungsverhältnisse zu erhalten, wurde eine Serie von Vorversuchen durchgeführt. Dabei wurden Wasser-Bentonit-Suspensionen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen hergestellt und mit unterschiedlichen Zementgehalten verrührt. Die Zusammensetzungen der Mischungen, die sich auf diese Weise ergaben, sind in Tabelle 1 angegeben. Die Mischungen wurden in Plastikgefäße von ca. 200 ml Inhalt eingefüllt und über mehrere Wochen hinweg beobachtet.

Die Eigenschaften der untersuchten Mischungen sind in Abb. 1 eingezeichnet. Die gewählte Darstellungsweise erlaubt es, die Bereiche der geeigneten und ungeeigneten Zusammensetzungen abzugrenzen. Es zeigt sich, daß ein Bentonitgehalt in der Nähe von 5 Gew.% einerseits die Gefahr des Blutens vermeidet, andererseits eine ausreichende Verarbeitbarkeit der

Tabelle 1. Zusammensetzung der Proben für Vorversuche
(Gew.%)

% Zement:		15	20	25	30	35
<hr/>						
Wasser:Bentonit:						
90:10	W	76.5	72	67.5	63	58.5
	B	8.5	8	7.5	7	6.5
92.5:7.5	W	78.6	74	69.4	64.8	60.1
	B	6.4	6	5.6	5.2	4.9
95:5	W	80.8	76	71.3	66.5	61.8
	B	4.2	4	3.7	3.5	3.2
96:4	W	81.6	76.8	72	67.2	62.4
	B	3.4	3.2	3	2.8	2.6
97:3	W	82.5	77.6	72.8	67.9	63.1
	B	2.5	2.4	2.2	2.1	1.9

Mischung gewährleistet.

3.2.2 Säulenversuche

Wegen der Kleinheit des Ansatzes erlauben Vorversuche dieser Art keine zuverlässigen Voraussagen darüber, wie sich die Mischungen beim Abfüllen in Fässer oder Großcontainer verhalten werden. Um insbesondere das Absetzverhalten bei größeren Ansätzen zu studieren, wurde folgendes Verfahren angewendet: Die Ansätze, die durch Mischen von Wasser und Bentonit und Einrühren von Zement erhalten wurden, wurden in Glasrohre von 150 cm Länge und 2.5 cm innerem Durchmesser, die unten mit einem Gummistopfen verschlossen waren, eingefüllt. Dadurch ergab sich eine Füllhöhe von etwa 125 cm, die eine genaue Beobachtung des Absetzverhaltens ermöglichte.

Die Zusammensetzungen der Mischungen ergaben sich dadurch, daß jeweils auf 1000 g Wasser 40, 50 oder 60 g Bentonit und 70, 150, 200, 250 oder 300 g Zement genommen und auf die beschriebene Weise gemischt wurden. Tabelle 2 zeigt die resultierenden Zusammensetzungen in Gewichtsprozent.

Diese Mischungen sind in Abb. 2 eingezeichnet; diejenigen mit überstehendem Wasser sind besonders markiert, ebenso diejenigen, die nach vier Wochen Abbindezeit noch als zu weich gelten müssen (1). Es zeigt sich also, daß der

Tabelle 2. Zusammensetzungen der Proben für Säulenversuche (Gew.%)

Zementgehalt (g):		70	150	200	250	300
<hr/>						
Bentonitgehalt: (auf 1000g Wasser)						
40 g	W	90.1	84.0	80.6	77.5	74.6
	B	3.6	3.4	3.2	3.1	3.0
	Z	6.3	12.6	16.1	19.4	22.4
50 g	W	89.3	83.3	80.0	76.9	74.1
	B	4.5	4.2	4.0	3.9	3.7
	Z	6.3	12.5	16.0	19.2	22.2
60 g	W	88.5	82.6	79.4	76.3	73.5
	B	5.3	5.0	4.8	4.6	4.4
	Z	6.2	12.4	15.9	19.1	22.1

Bentonitgehalt mindestens 5 g pro 1000 g Wasser betragen sollte. Für den Zementgehalt ergibt sich aus diesen Versuchen eine untere Grenze von ca. 16 Gew.%.

3.3 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit ist bei der konventionellen Anwendung von Zementprodukten naturgemäß von besonderer Wichtigkeit; Mindestwerte und Prüfverfahren sind in DIN 1164 genormt. Bei der Verfestigung von Tritiumwasser war dagegen eine Optimierung des Produktes hinsichtlich Druckfestigkeit im Arbeitsprogramm nicht vorgesehen. Nichtsdestoweniger ist deren Kenntnis für eine vollständige Produktcharakterisierung erwünscht.

Die Druckfestigkeit wurde in allen Fällen bestimmt, wo geeignete Proben zur Verfügung standen. Für die Messungen wurden die Produkte auf eine Dicke von 40 mm derart zurechtgesägt, daß Ober- und Unterseite planparallele Flächen bildeten. Die Bestimmung erfolgte in einer Druckvorrichtung zwischen Druckplatten der Größe 40x40 mm.

-
1. Als "zu weich" werden solche Produkte angesehen, die sich mit einem Spatel ohne Mühe einstechen lassen.

In Vorversuchen wurde die Druckfestigkeit an einer Reihe von Produkten bestimmt, die nach dem Feststoff-Trockenmischungsverfahren hergestellt waren. Als ein eindeutiges Ergebnis dieser Versuche hat sich ergeben, daß Produkte aus Hochofenzement deutlich härter sind als solche aus Portlandzement. Das steht auch im Einklang mit Befunden, die aus der Bauindustrie stammen [5].

Tabelle 3 zeigt Ergebnisse von Produkten, die nach dem Bentonit-Suspensions-Verfahren hergestellt sind; es handelt sich überwiegend um die in Tabelle 1 aufgelisteten Proben. Diese Werte sind auch in Abb. 3 graphisch dargestellt. Jeder Punkt ist der Mittelwert aus fünf Bestimmungen mit unterschiedlichen Wasser/Bentonit-Verhältnissen. Das läßt sich rechtfertigen, weil sich gezeigt hat, daß die Druckfestigkeit nur vom Zementgehalt bestimmt wird. Die Daten zeigen auch, daß bei einem Zementgehalt von weniger als 15 Gew.% eine nennenswerte Druckfestigkeit nicht mehr erwartet werden kann.

3.4 Temperaturentwicklung

Beim Abbinden von Zement wird Hydratationswärme frei. Deren Menge hängt vom Anteil der einzelnen Klinkerphasen in der jeweiligen Zementsorte ab und beträgt für Portlandzement 375-525 J/g, für Hochofenzement 350-440 J/g, also deutlich weniger.

Infolge des geringen Zementgehaltes der Mischungen spielt die Abbindewärme bei der Verfestigung von Tritiumwasser keine wichtige Rolle. Bei einem Großbehälter-Verfüllversuch (vgl. 4.2.1) wurde im Inneren eines Containers von 8 m³ Inhalt eine maximale Temperatur von 55° C gemessen, was als akzeptabel gelten kann.

Im Laboratorium wurde eine kleine Serie von Versuchen zur Messung der Temperaturentwicklung beim Abbinden verschiedener Mischungen aus Portlandzement, Bentonit und Wasser durchgeführt. Die Messungen wurden in einem Dewar-Gefäß vorgenommen, so daß angenähert adiabatische Verhältnisse herrschten. Die in Abb. 4 dargestellten Temperaturverläufe zeigen, daß die Temperaturerhöhung mit dem Zementgehalt zunimmt, aber in keinem Fall 20 Grad überschreitet.

3.5 Abbindezeit

Die Abbindezeit von Zementmörteln wird nach DIN 1164 mit dem Vicat-Gerät bestimmt. Dabei wird in regelmäßigen Abständen die Eindringtiefe einer genormten Nadel in den erhärtenden Zementbrei gemessen.

Tabelle 3. Druckfestigkeiten von Zementprodukten (Mittelwerte aus fünf Proben)

Zementgehalt (Gew.%)	Druckfestigkeit (N/mm ²)
15	1.5
16.7	1.6
20	2.6
23.1	4.5
25	4.3
30	5.9
35	9.9

Bei Mischungen aus 1 Teil Zement, 1 Teil Bentonit und 4 Teilen Wasser wurde für Portlandzement eine Abbindezeit von 34 Stunden, bei Hochofenzement von 27 Stunden gemessen. Diese Werte sind im Vergleich zu üblichen Zementmörteln deutlich erhöht. Bemerkenswert ist zudem, daß sich die Reihenfolge der beiden Zementsorten umgekehrt hat. Auch hier drückt sich aus, daß unter den gegebenen Bedingungen Hochofenzement besser abbindet als Portlandzement.

3.6 Wasserdampfdruck

Der Dampfdruck, der bei einer bestimmten Temperatur über reinem Wasser herrscht, erniedrigt sich, wenn das Wasser chemisch gebunden ist oder gelöste Stoffe enthält. Das gilt im Prinzip auch für Wasser, das in Zementstein eingebaut ist. So liegt der Wasserdampfdruck über Zementstein, der ein Wasser/Zement-Verhältnis von 0.4 hat und 10 Gew.% Abfallsalze (vorwiegend Natriumnitrat) enthält, bei etwa einem Drittel von demjenigen über reinem Wasser. Bei Zement-Bentonit-Mischungen, die zur Verfestigung von Tritiumwasser dienen sollen, wäre eine Erniedrigung des Wasserdampfpartialdruckes eine zusätzliche Barriere gegen die Freisetzung von Tritium.

Zwecks Messung des Wasserdampfdruckes wurde die Sonde eines Gerätes zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit in eine Plastikflasche luftdicht eingekittet, die eine Mischung von 1 Teil Hochofenzement, 1 Teil Bentonit und 4 Teilen Wasser enthielt. Über eine Beobachtungszeit von zwei Monaten wurde unverändert ein Wert nahe dem Sättigungswert von 100 % Luftfeuchtigkeit gemessen. Es ist also damit zu rechnen, daß über dem verfestigten Zementprodukt der Dampfdruck von Wasser der entsprechenden Temperatur herrscht.

4. Verfüllversuche im 1:1-Maßstab

Wegen der einfacheren Verfahrensweise war für die Verfüllversuche zunächst das Feststoff-Trockenmischverfahren vorgesehen gewesen. Obwohl sich schließlich das Bentonit-Suspensions-Verfahren besser bewährt hat, sind die ersten Verfüllversuche, die im 1:1-Maßstab durchgeführt wurden, hier noch einmal beschrieben, da ihnen eine Reihe von praktischen Erfahrungen zu verdanken ist.

In allen Fällen wurden zunächst Zement-Bentonit-Mischungen in den vorgesehenen Gewichtsverhältnissen hergestellt. Das Feststoff-Gemisch wurde in einer Mischapparatur (Abb. 5) mit Wasser gemischt und abgefüllt.

4.1 Faßversuche

Beim ersten inaktiven Verfüllversuch wurde eine Feststoffmischung mit einem Bentonit-Zement-Verhältnis von 1:6 eingesetzt. Es konnte ein Produkt mit einem Wassergehalt von 59 Gew.% (ca. 80 Vol.%) hergestellt werden. Hierbei wurde eine überstehende Wasserschicht von etwa 1 cm Höhe, die sich nach einigen Stunden gebildet hatte, beobachtet. Nach drei Wochen war diese Wasserschicht jedoch wieder vollständig vom Produkt aufgenommen worden. Bei einigen anderen Fässern mit höherem Wassergehalt war das nicht mehr der Fall. Eine Erhöhung des Bentonitgehaltes, so konnte man daraus folgern, würde also die Wasseraufnahmefähigkeit steigern.

Für den zweiten Versuch waren daher folgende Mischungen vorbereitet worden:

Nr.	Zement (kg)	Bentonit (kg)	Verhältnis
I	426	174	5:2
II	480	120	4:1
III	498	102	5:1

Insgesamt sind 15 Fässer gefüllt worden, von denen einige nur der Aufnahme von Vor- und Nachläufen dienten. Diejenigen Fässer, deren Inhalt einheitlich war, sind in Tabelle 4 zusammen mit den aus den Dichten berechneten Wassergehalten aufgeführt. Wegen Materialknappheit konnten nicht alle gewünschten Produkte hergestellt werden; insbesondere fehlen bei Mischung I Produkte mit einem höheren Wassergehalt als 55 Gew.%.
Tabelle 5 zeigt die Konsistenz der Mischungen für alle Fässer sowie die Höhe der überstehenden Flüssigkeit. Bemerkenswert ist, daß überstehendes Wasser bei allen Fässern mit

Tabelle 4. Wassergehalt der Fässer beim zweiten Verfüllversuch

Faß-Nr.	Mischung	Gew.% Wasser
1	I	50.5
3	I	55.2
5	III	66.7
7	III	63.0
9	III	55.3
11	II	52.7
12	II	61.9
14	II	64.7
15	II	63.7

Tabelle 5. Konsistenz und überstehendes Wasser beim zweiten Verfüllversuch

Faß-Nr.	Konsistenz	überstehendes Wasser (mm)		
		6 Stdn.	24 Stdn.	5 Wochen
1	breiartig	-	-	-
3	dünnflüssig, Klumpen	wenig	-	-
5	dünnflüssig, Klumpen	20	35	20
7	dünnflüssig, Klumpen	10	5	-
9	gut fließfähig	10	-	-
11	etwas dicker	wenig	-	-
12	ziemlich dünn	10	3	-
14	sehr dünn	10	n.b.	-
15	sehr dünn	10	n.b.	-

einer Ausnahme nach dem Abbinden wieder aufgenommen worden ist.

Zur Untersuchung der Produkte wurden den Fässern Kernbohrungen entnommen. Die Bohrkerne wurden visuell auf Inhomogenitäten untersucht. Mit Ausnahme von Faß Nr. 15 zeigten alle Produkte in unterschiedlichem Ausmaß Inhomogenitäten, die darauf hinweisen, daß die Mörtelmischung Klumpen enthalten hatte.

Die Versuche haben erwiesen, daß es möglich ist, mit der Zement-Bentonit-Mischung II Produkte mit mindestens 60 Gew.%

Wasser herzustellen. Für den Großversuch wurde daher eine Zement-Bentonit-Mischung im Gewichtsverhältnis 4:1 und ein Wassergehalt von 60 Gew.% vorgesehen.

4.2 Großcontainer-Verfüllversuch

4.2.1 Auswertung des Großversuches

Für den im Rahmen des Projektes vorgesehenen Großbehälter-Verfüllversuch waren Zement (HOZ35L-NW/HS) und Bentonit (Tixoton CV 15) drei Tage vor dem Versuch im Verhältnis 4:1 gemischt und in einen Silo abgefüllt worden.

Der verwendete Mischer war derselbe wie bei den vorangegangenen Faßversuchen. Die Wasserzufuhr zum Mischer wurde so eingestellt, daß ein Wassergehalt von 60 Gew.% im Produkt zu erwarten war. Als Vorlage diente ein Großcontainer von 8 m³ Inhalt. Er wurde innerhalb von zwei Stunden gefüllt.

Die in den Behälter einfließende Mischung erschien ziemlich dünnflüssig. Nach Beendigung des Füllvorganges bildete sich eine Schicht von überstehendem Wasser von etwa 7 cm Höhe, die auch beim Abbinden des Produktes nicht verschwand. Die Gesamtmenge des überstehenden Wassers wurde nach dem vollständigen Abbinden zu 160 l bestimmt.

Nach Abschluß von Temperaturmessungen, die an anderer Stelle beschrieben werden sollen, wurde der Behälter gewogen. Aus der Materialbilanz ließ sich ein tatsächlicher Wassergehalt von 62.8 Gew.% berechnen. Schließlich wurden aus den beiden Öffnungen je eine Kernbohrung entnommen und für Produktuntersuchungen verwendet.

Nach dem Erscheinungsbild der Bohrkerne war das Produkt weitgehend homogen; Klumpen, wie sie beim zweiten Faßversuch beobachtet worden waren, traten diesmal nicht auf.

Zur Bestimmung der Dichte und der Druckfestigkeit wurden aus den beiden Bohrkernen im oberen und unteren Drittel sowie in der Mitte Scheiben herausgesägt. Beide Größen zeigten im oberen Drittel niedrigere Werte als in der Mitte und unten; daraus ist zu folgern, daß die Feststoffe sich vor dem Abbinden abgesetzt haben.

4.2.2 Begleitende Laboruntersuchungen

Aus dem im Silo verbliebenen Rest der Zement-Bentonit-Mischung wurden insgesamt acht Proben gezogen und zusammen mit je einer Probe von unvermishtem Hochofenzement und Bentonit für Laboruntersuchungen verwendet.

An diesen Proben wurde mit den bereits beschriebenen Glassäulen (siehe 3.2.2) das Absetzverhalten unter Bedingungen untersucht, die denen des Großversuches ähnlich waren.

Für jeden Ansatz wurden, der Vorgabe für den Großversuch entsprechend, 800 g Mischung mit 40 Gew.% Feststoff und 60 Gew.% Wasser hergestellt. Um eine intensive Vermischung von Wasser und Bindemittelgemisch zu erreichen, ist zum Zusammenrühren ein Intensivmischer vom Typ TORNADO oder ULTRA-TURRAX erforderlich. Die Herstellung erfolgte durch Zufügen der festen Mischung in das Wasser mittels eines Spatels bei möglichst hoher Tourenzahl des Dispergiergerätes. Die Zugabegeschwindigkeit richtete sich nach der Leistung des Dispergiergerätes und betrug beim angegebenen Ansatz nicht mehr als etwa eine Minute.

Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung in das Glasrohr eingefüllt und dieses mit einem Gummistopfen verschlossen. Die Füllhöhe, die sich bei dieser Arbeitsweise ergab, betrug etwa 1300 mm. Neben den acht angelieferten Proben, die vier Wochen vorher gemischt worden waren, wurde eine weitere durch Mischen des mitgelieferten Zementes und Bentonites im Verhältnis 4:1 unmittelbar vor der Wasserzugabe hergestellt. Eine der angelieferten Proben wurde sieben Wochen nach dem Mischen ein weiteres Mal untersucht. Tabelle 6 zeigt, wieviel überstehendes Wasser sich nach 2 und nach 24 Stunden über den eingefüllten Mischungen befand. Die aus dem Rahmen fallenden Werte bei Versuch Nr. 6 wurden durch eine Wiederholung bestätigt.

Bei allen Versuchen trat während der ersten 24 Stunden eine lineare Schrumpfung der Masse um etwa 10 mm, also knapp 1 %, auf.

Darüber hinaus ist zu den Versuchen folgendes zu sagen:

- Die frisch angesetzten Mischungen bildeten fast kein überstehendes Wasser aus. Ihre Konsistenz war so dickflüssig, daß sie nur mit Mühe in das Glasrohr eingefüllt werden konnten.
- Bei den Mischungen, die vier Wochen trocken gelagert hatten, ergaben sich etwa 10 mm überstehendes Wasser. In einer Probe traten sogar fast 100 mm auf, scheinbar ein Ausrutscher.
- Die sieben Wochen gelagerte Mischung zeigte 100 mm überstehendes Wasser und kam damit der zunächst aus dem Rahmen gefallenen Probe gleich.

Tabelle 6. Überstehendes Wasser (mm) bei Proben aus dem Großcontainer-Verfüllversuch

Probe Nr.	nach 2 Stdn.	nach 24 Stdn.
frisch	1	-
4 Wochen alt		
1	8	-
2	14	-
3	10	-
4	14	-
5	13	-
6	84	60
7	10	-
8	13	-
7 Wochen alt		
8	100	n.b.

Diese Beobachtungen deuten darauf, daß beim Lagern der Mischung eine Alterung stattfindet, d.h. eine Reaktion zwischen Zement und Bentonit im festen Zustand. In der Tat haben weitere Versuche und Rückfragen ergeben, daß der verwendete Bentonit Tixoton CV 15, anders als vergleichbare Produkte, eine Neigung zum Altern besitzt, die bereits nach etwa sechs Wochen zu einer Qualitätsminderung führt. Diese Neigung wird im Gemisch mit Zement offensichtlich beschleunigt. Für den Großversuch müssen diese Effekte allerdings ohne Bedeutung gewesen sein, da der Bentonit frisch bezogen und die Mischung erst drei Tage vor dem Versuch vorgenommen wurde.

Zur Eingrenzung des Wassergehaltes, der nach dem Trockenmischverfahren maximal gebunden werden kann, wurden einige Mischungen mit höheren Wassergehalten angesetzt und in Glasrohre eingefüllt; das Verhältnis Zement : Bentonit betrug wieder 4:1. Tabelle 7 zeigt, wieviel überstehendes Wasser dabei entstand. Aus den Werten folgt, daß sich auch nach dem Trockenmischverfahren über 75 Gew.% Wasser binden lassen, wenn ein geeigneter Rührer eingesetzt werden kann. Die zum Vergleich durchgeführten Versuche mit Portlandzement bestätigen, daß die Wahl des Hochofenzementes die richtige war.

Tabelle 7. Maximal aufnehmbare Wassermenge bei
Hochofen- und Portlandzement

Überstehendes Wasser (mm):

Wassergehalt (Gew.%)	HOZ35L-NW/HS			PZ45F
	2 Stdn.	24 Stdn.	7 Tage	2 Stdn.
80	4	18	2	400
75	2	5	-	230
70	1.5	10	-	8
65	1	-	-	2
60	-	-	-	-

5. Schlußfolgerungen

Die Versuche haben gezeigt, daß bei der Verfestigung von Tritiumwasser mit Zement und Bentonit das Mischverfahren ganz entscheidend ist, wenn ein möglichst hoher Wassergehalt im Produkt erreicht werden soll.

Werden die Feststoffe Zement und Bentonit trocken vorge-mischt und dann erst mit Wasser verrührt, so ist eine hohe Wasserbeladung (bis zu 75 Gew.%) nur bei Anwendung sehr hoher Scherkräfte zu erreichen, wie sie mit Mischgeräten im technischen Maßstab kaum zu realisieren sind. Als zusätzlicher Nachteil dieses Verfahrens wurde gefunden, daß Zement und Bentonit bereits im festen Zustand miteinander reagieren, so daß die Mischung beider nur eine sehr begrenzte Lagerfähigkeit hat.

Die alternative Methode, das Einrühren von Zement in eine zuvor hergestellte Wasser-Bentonit-Suspension, ist ver-gleichsweise unproblematisch. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß mit einem Bentonitgehalt von mindestens 5 g pro 1000 g Wasser das Auftreten von überstehendem Wasser sicher ver-mieden werden kann und daß ein Zementgehalt von etwa 15 Gew.% dem Endprodukt noch eine ausreichende Druckfestigkeit verleiht.

Literatur

1. R.KÖSTER, G.RUDOLPH, Patent Nr. DE 2917060 C2
2. C.H.MÖBIUS, Österreichische Ing.-Z. 20, 73-82 (1977)
3. F.-R.RUPPERT, Baumaschine - Bautechnik 10, 532-538 (1978)
4. L.CARL, T.STROBL, Wasserwirtschaft 66, 246-252 (1976)
5. L.CARL, T.STROBL, Wasserwirtschaft 66, 9 (1976)

Abbildung 2 Ergebnisse der Säulenversuche

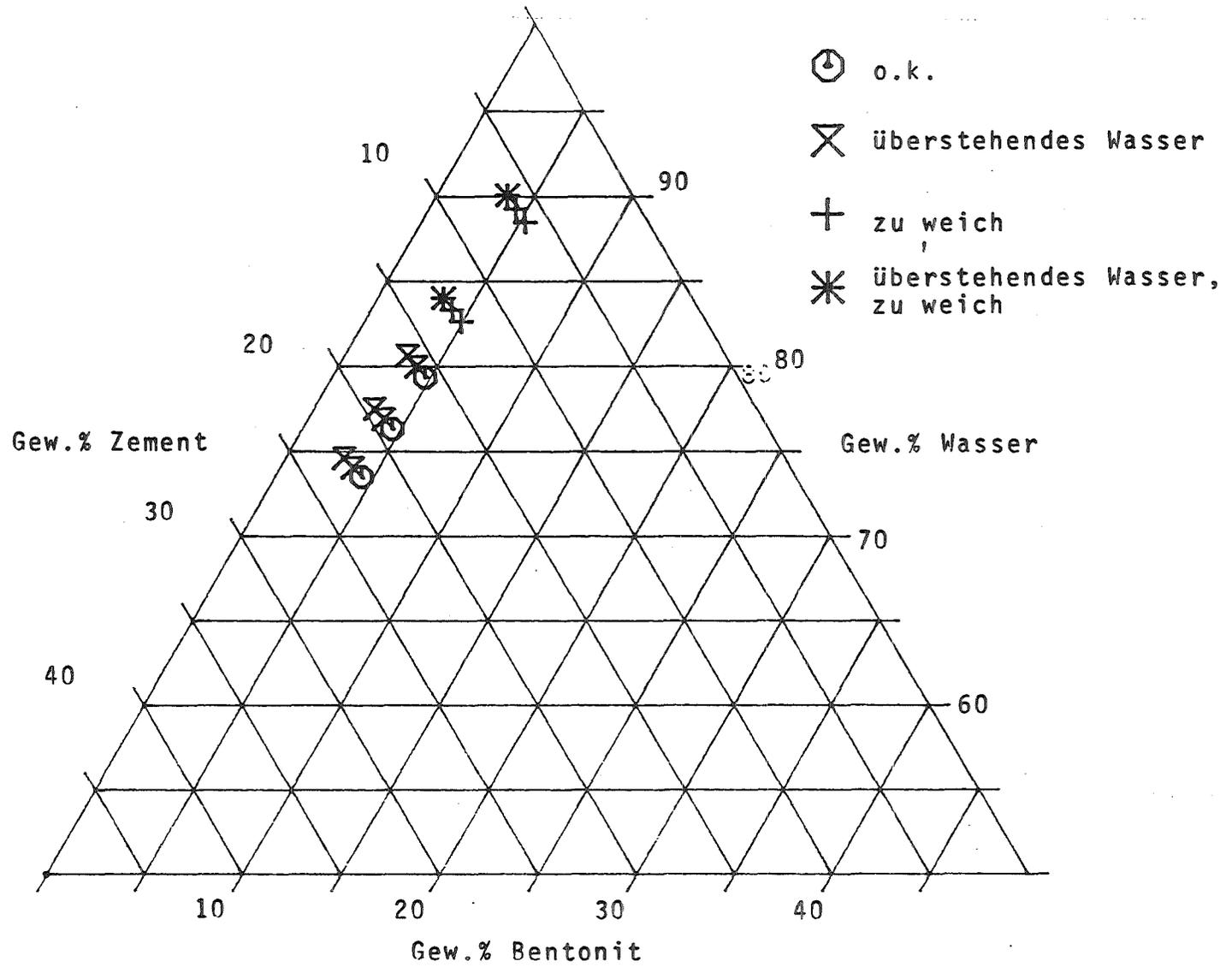
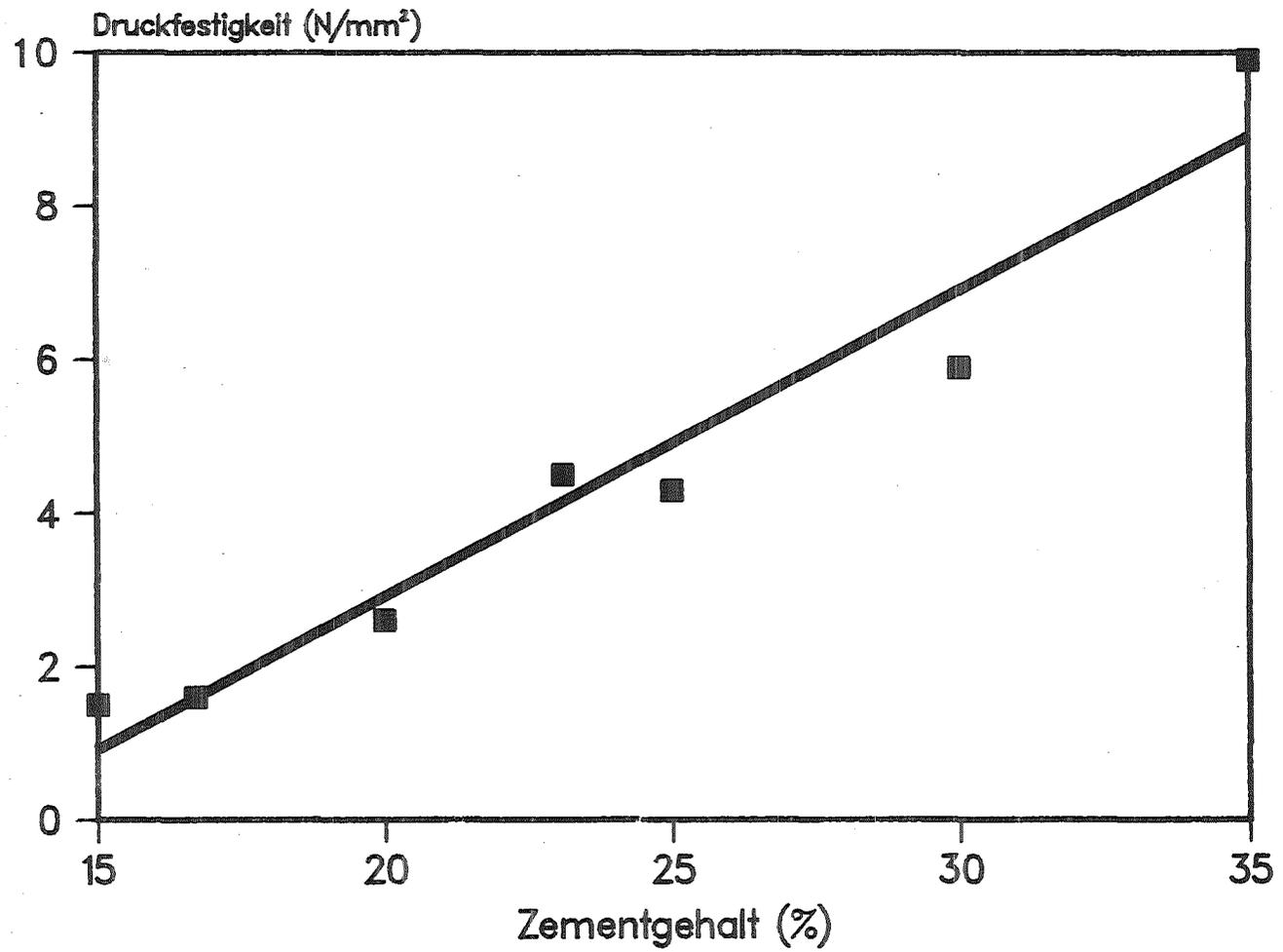


Abb. 3
Druckfestigkeit von bentonithaltigen Zementprodukten



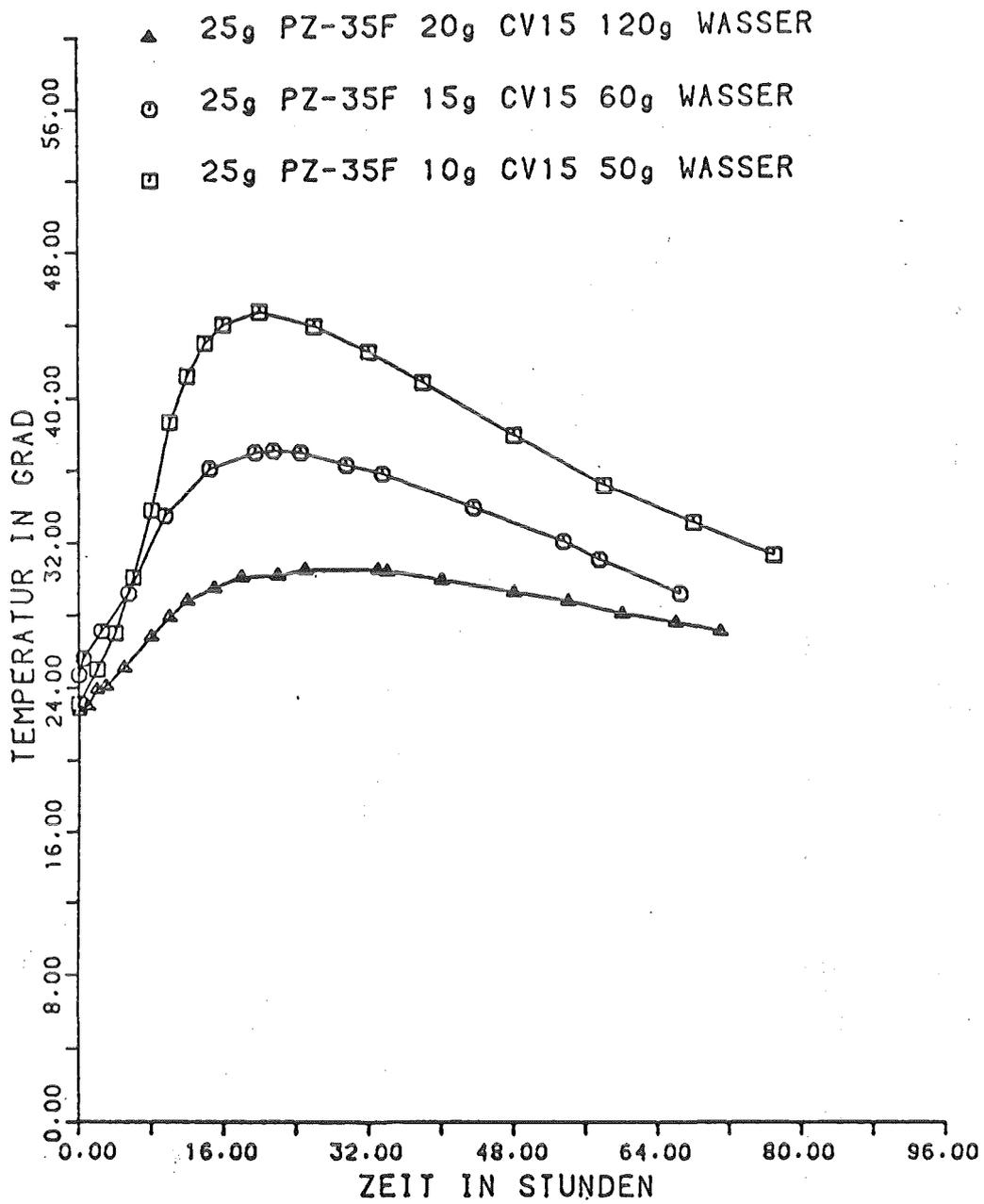


Abbildung 4

TEMPERATURVERLAUF BEIM AUSHAERTEN



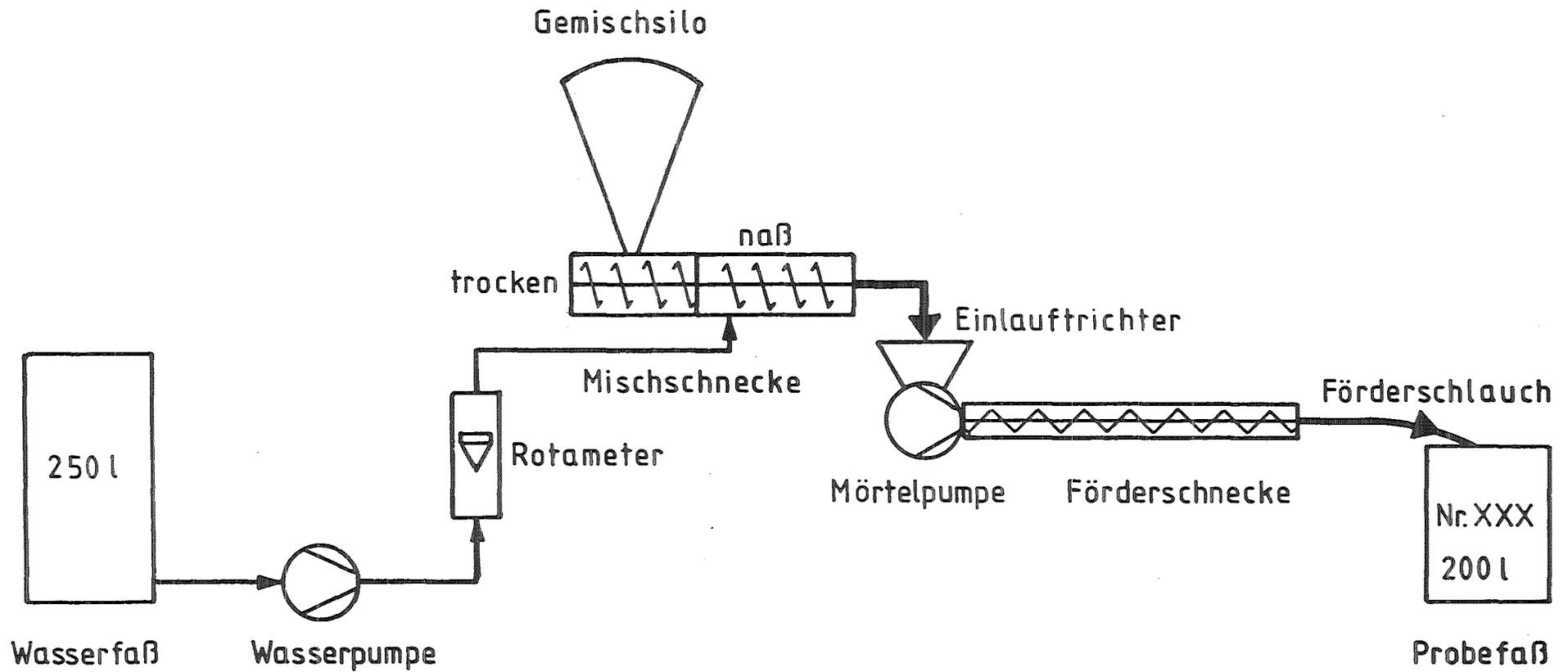


Abbildung 5

Versuchsanordnung beim inaktiven Verfüllversuch