

KfK 4800  
Dezember 1990

# Die Konditionierung radioaktiver Abfallösungen durch Zementierung

P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, R. Köster  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK)  
Zentralbibliothek

-5. JUL 1991

**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 4800

Die Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung

P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, R. Köster

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Zentralbibliothek

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Kurzfassung

Für die Zementierung der bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen anfallenden wässrigen schwach- und mittelaktiven Verdampferkonzentrate wurden umfangreiche Arbeiten zur Optimierung der Produkte und zur Charakterisierung der Endprodukte durchgeführt.

Im Hinblick auf die Prozeßführung wurden die Eigenschaften der Abfall-Zementsuspensionen untersucht. Diese Untersuchungen beinhalten die Abhängigkeit von Viskosität, Absetzverhalten, Abbindegeschwindigkeit und Hydratationswärme von der Zusammensetzung der Mischungen. Es zeigte sich, daß von den untersuchten Zementarten aus prozeßtechnischen Anforderungen Portlandzemente am besten zur Verfestigung der Abfallkonzentrate geeignet sind. Mischungen mit Portlandzement zeigen bei vergleichbarer Zusammensetzung deutlich geringere Neigung zur Wasserabscheidung (Bluten) und geringere Viskositäten als Mischungen mit Hochofen- oder Traßzement. Dem gegenüber steht eine erhöhte Wärmeentwicklung bei der Hydratation, was den Zementierungsprozeß jedoch nicht negativ beeinflusst.

Zur Charakterisierung der Endprodukte wurden die mechanische, die thermische und die chemische Beständigkeit untersucht. Im Einzelnen wurde für definierte mechanische und thermische Lastfälle die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallgebinden bestimmt. Bei den Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen MAWC-Produkten und wässrigen Lösungen wurde die Cs/Sr-Freisetzung, die Korrosionsbeständigkeit und die Aktinidenfreisetzung ermittelt. Die Cs/Sr-Freisetzung wurde dabei in Abhängigkeit von der Zementsorte, Zusätzen, Salzgehalt, Abbindezeit und Probengröße bestimmt. Die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Q-Lösung wurde an unterschiedlich zusammengesetzten Zementprodukten untersucht. Mit Proben ausgewählter Zusammensetzung wurde der Korrosionsmechanismus bestimmt. Zur Ermittlung der langfristigen Radionuklidfreisetzung, insbesondere der langlebigen Aktinidenelemente, wurden auf der Basis eines thermodynamischen Gleichgewichtskonzepts die Gleichgewichtskonzentrationen für U, Np, Pu und Am bestimmt.

## Summary

### Conditioning of radioactive waste solutions by cementation

For the cementation of the low and intermediate level evaporator concentrates resulting from the reprocessing of spent fuel numerous experiments were performed to optimize the waste form composition and to characterize the final waste form.

Concerning the cementation process, properties of the waste/cement suspension were investigated. These investigations include the dependence of viscosity, bleeding, setting time and hydration heat from the waste cement slurry composition. The results indicate that from process requirements portland cements give the best mixtures for the cementation of the concentrates. For comparable compositions mixtures with portland cement have a lower tendency to bleed and a lower viscosity than mixtures with blast furnace slag cement or pozzolanic cement. In contrast to the better workability the output of hydration heat is higher but this has no negative effect on the cementation process.

For the characterization of the waste forms, the mechanical, thermal and chemical stability were determined. For special cases detailed investigations were performed to determine the activity release from waste packages under defined mechanical and thermal stresses.

The investigations of the interaction of the waste forms with aqueous solutions include the determination of the Cs/Sr release, the corrosion resistance and the release of actinides. The Cs/Sr release was determined in dependence of the cement type, additives, setting time and sample size. The corrosion resistance in Q brine was determined as a function of the sample composition. For the determination of the corrosion mechanism, samples with selected composition were used. In order to assess the long term activity release of the long lived actinides, the equilibrium concentrations of U, Np, Pu and Am were determined on the basis of a thermodynamical equilibrium concept.

## Liste der verwendeten Abkürzungen

ASTM	American Standard Testing Material
DWK	Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff
GWd	Gigawattage
HOZ 35L-NW/HS	Hochofenzement, langsam erhärtend, hoch sulfatbeständig
IAEA	International Atomic Energy Agency
INE	Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
ISO	International Standardization Organization
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe
LAW	Schwach aktiver Abfall (low active waste)
MAW	Mittelaktiver Abfall (medium active waste)
MAWC	Mittelaktives Abfallkonzentrat (medium active waste concentrate)
PZ 35F	Portlandzement 35, frühfest
PZ 45 HS	Portlandzement 45, hoch sulfatbeständig
REM	Rasterelektronenmikroskop
$t_{SM}$	Tonne Schwermetall
TrZ 35	Traßzement 35
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
WAW	Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Abfallkonditionierung und Produktcharakterisierung im Gesamtkonzept der Nuklearen Entsorgung	2
3. Beschreibung der Matrix Zementstein	3
4. Herkunft und Zusammensetzung der betrachteten wässrigen MAW-Verdampferkonzentrate	7
5. Eigenschaften von Zement-Abfallsuspensionen	9
5.1 Viskosität	9
5.2 Absetzverhalten (Bluten)	11
5.3 Volumenänderung während des Abbindens	12
5.4 Abbindeverhalten	14
5.5 Hydratationswärme	17
5.6 Einfluß der mechanischen Verdichtung von Zement- Abfallsuspensionen auf die Endproduktqualität	19
5.7 Schlußfolgerungen	21
6. Eigenschaften der MAWC-Zementprodukte	21
6.1 Struktur der MAWC-Zementprodukte	21
6.1.1 Porosität	22
6.1.2 Phasenbestandteile	25
6.1.3 Schlußfolgerungen	25
6.2 Mechanische Eigenschaften der MAWC-Zementprodukte	27
6.2.1 Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom W/Z-Wert	27
6.2.2 Feinstaubbildung bei stoßartiger mechanischer Belastung	29
6.2.2.1 Abhängigkeit der Feinstaubbildung von der Druckfestigkeit der Proben	29
6.2.2.2 Feinstaubfreisetzung aus Abfallgebinden	33
6.3 Thermische Beständigkeit von MAWC-Zementprodukten	35
6.3.1 Allgemeines	35
6.3.2 Laboruntersuchungen	35

6.3.3	Radionuklidfreisetzung aus Abfallgebinden bei thermischer Belastung	36
6.4	Chemische Beständigkeit von MAWC-Zementprodukten	38
6.4.1	Strahlenbeständigkeit	38
6.4.1.1	Radiolysegasbildung bei $\beta/\gamma$ -Bestrahlung	39
6.4.1.2	Radiolysegasbildung bei $\alpha$ -Bestrahlung	43
7.	Radionuklidfreisetzung aus MAWC-Produkten im Kontakt mit wässrigen Lösungen	43
7.1	Cs/Sr-Freisetzung	44
7.1.1	Einfluß mineralischer Zusätze	45
7.1.2	Einfluß der Zementsorte	48
7.1.3	Einfluß des Salzgehaltes im Produkt	49
7.1.4	Einfluß der Abbindezeit	50
7.1.5	Temperaturabhängigkeit der Cs/Sr-Freisetzung	50
7.1.6	Einfluß der Probengröße (scale up-Effekt)	51
7.1.6.1	Experimente mit inaktiven Proben	51
7.1.6.2	Experimente mit realen Proben	53
8.	Korrosionsbeständigkeit von Zementprodukten	57
8.1	Allgemeines	57
8.2	Untersuchungsmethoden	58
8.3	Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der Zusammensetzung der Zementprodukte	59
8.4	Ermittlung der Korrosionsmechanismen	61
8.5	Modellrechnungen	66
9.	Beschreibung der Radionuklidfreisetzung bei der Wechselwirkung zwischen Zementprodukten und wässrigen Lösungen	67
9.1	Gleichgewichtsuntersuchungen mit Cs und Sr	69
9.2	Gleichgewichtsuntersuchungen mit Aktinidenelementen	71
10.	Zusammenfassung	75
11.	Literatur	78

## 1. Einleitung

Schwach- und mittelaktive radioaktive Abfälle fallen in allen Bereichen des nuklearen Brennstoffkreislaufes an und werden zu ihrer sicheren Entsorgung konditioniert. Die wichtigsten Erzeuger dieser Abfälle sind Kernkraftwerke und Wiederaufarbeitungsanlagen für bestrahlte Kernbrennstoffe. Nach Menge und Aktivität gehören hierbei die wäßrigen LAW/MAW-Verdampferkonzentrate (LAW = Low Active Waste, MAW = Medium Active Waste) aus der Wiederaufarbeitung zu den bedeutendsten Abfallströmen.

Die Konditionierung dieser Abfallströme durch Vermischen mit Zementpulver und Aushärten zu einem festen Endprodukt ist ein weltweit erprobtes und angewandtes Verfahren. Vorteile des Zementierverfahrens sind die einfache Verfahrenstechnik, die Anwendungsmöglichkeit für unterschiedliche Abfallströme sowie der geringe Preis des Matrixmaterials. Nachteile sind die bei der Verfestigung von wäßrigen Verdampferkonzentraten im Vergleich zur Bituminierung erreichbaren geringen Abfallbeladungen sowie die eventuell möglichen chemischen Wechselwirkungen zwischen Zement und einzelnen Abfällen. So können z.B. borsäurehaltige Abfalllösungen (Hauptbestandteil der Verdampferkonzentrate aus Druckwasserreaktoren) oder erschöpfte Ionenaustauscherharze mit der Zementmatrix in der Weise reagieren, daß der Zement nicht abbindet. Damit wird die Anwendung der Zementierung zur Verfestigung dieser Abfälle erschwert.

In der Bundesrepublik Deutschland werden Abfälle aus der Pilot-Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) mit Zement verfestigt (LAW/MAW-Verdampferkonzentrate) bzw. mit Zementmörtel übergossen (Festabfälle) und so zu einem monolithischen Endprodukt konditioniert. Auch für die geplante Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf (WAW) war für die Verfestigung der schwach- und mittelaktiven wäßrigen Abfalllösungen die Zementierung vorgesehen. Abfälle aus dem Betrieb von Kernkraftwerken wurden ebenfalls in größeren Mengen zementiert.

Zur Entwicklung geeigneter Zementrezepturen für die Verfestigung der unterschiedlichen Abfallströme sowie zur Charakterisierung der

Endprodukte wurden u.a. im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Kernforschungszentrum Karlsruhe Untersuchungen durchgeführt. Die Arbeiten konzentrierten sich dabei auf Abfälle aus der Wiederaufarbeitung; in geringem Umfang wurden auch Abfälle aus dem Betrieb von Kernkraftwerken betrachtet /1/.

Im vorliegenden Bericht wird zusammenfassend über die Arbeiten des INE zur Zementierung von LAW/MAW-Verdampferkonzentraten aus der Wiederaufarbeitung berichtet. Zur Ergänzung der Darstellung wird an entsprechenden Stellen auf Arbeiten aus der Literatur zurückgegriffen.

## **2. Abfallkonditionierung und Produktcharakterisierung als Teil des Konzepts der nuklearen Entsorgung**

Ziel der Abfallverfestigung ist es, die Rohabfälle in feste Produkte umzuwandeln, die in Kombination mit einem Behälter (Produkt und Behälter werden als Gebinde bezeichnet) die Anforderungen für sichere Handhabung, Transport, Zwischen- und Endlagerung erfüllen /2/.

Bei der Herstellung der Zementprodukte sind die Eigenschaften der Zementsuspension wie Abbindeverhalten, Mischbarkeit oder Wasserabscheidung von Bedeutung. Die Anforderungen an die Abfallgebände für den Transport sind in den IAEA-Transport regulations /3/ bzw. in der Bundesrepublik Deutschland in der Gefahrgutverordnung Straße (GGVS) /4/ und der Gefahrgutverordnung Eisenbahn (GGVE) /5/ festgelegt. Die Anforderungen für die Endlagerung werden aus standortspezifischen Sicherheitsbetrachtungen abgeleitet. Für die Betriebsphase werden dabei u.a. mechanische und thermische Lastfälle betrachtet, die zu einer Radionuklidfreisetzung aus den Abfallgebänden über den Luftpfad führen /6/.

Für die langfristige Sicherheit eines Endlagers, die ebenfalls standortspezifisch bewertet werden muß, spielt die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallgebänden über den Wasserpfad die entscheidende Rolle. Dabei werden ausgewählte Szenarien zugrunde gelegt, bei denen ein Kontakt der eingelagerten Abfälle mit wässrigen Lösungen unterstellt wird /7/.

Im Hinblick auf diese Vorgaben muß die Charakterisierung der Zementmischungen und Produkte durchgeführt werden. Die wichtigsten Parameter sind die folgenden:

#### Eigenschaften der Zementsuspension

- Fließfähigkeit
- Absetzverhalten
- Abbindegeschwindigkeit
- Hydratationswärme

#### Eigenschaften des festen Produktes

- Mechanische Eigenschaften: Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit  
Elastizitätsmodul
- Thermische Stabilität
- Chemische Beständigkeit
- Strahlenbeständigkeit

### 3. Beschreibung der Matrix Zementstein

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, was bedeutet, daß nach dem Vermischen von Zementpulver mit Wasser eine Erhärtung sowohl an Luft als auch unter Wasser erfolgt. Die am häufigsten verwendeten Zemente sind Portlandzemente, die aus Kalkstein und tonhaltigen Rohmaterialien (Ton, Lehm, Mergel) hergestellt werden /8/. Die Ausgangsmaterialien werden fein gemahlen, homogenisiert und dann in Drehrohröfen bei 1400°C bis 1500°C Brenntemperatur gesintert. Das gewonnene Halbprodukt, der sog. Klinker, wird zusammen mit einigen Prozenten Gips und ev. mit anderen Zusatzstoffen wiederum fein vermahlen. Durch Zusatz von ausgewählter Hochofenschlacke wird z.B. Hochofenzement hergestellt. Weitere Zusatzstoffe sind Traß, Flugaschen und Gesteinsmehl. Die Eigenschaften der erhaltenen Zemente sind abhängig von Art und Menge des Zusatzstoffes. In Tabelle 1 sind die Hauptbestandteile der handelsüblichen Portlandzemente aufgeführt.

Die Klinkermaterialien reagieren beim Vermischen mit Wasser unter Wärmeabgabe. Der Vorgang des Erhärtens setzt sich aus Hydratation

Tabelle 1: Mineralbestandteile des Portlandzementklinkers

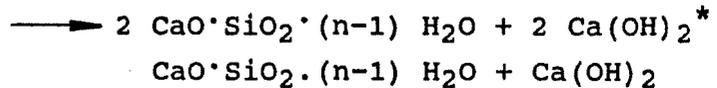
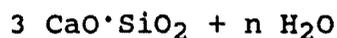
Name	Bezeichnung	Zusammensetzung	Anteil (Gew.%)
Alit	C <sub>3</sub> S	3 CaO · SiO <sub>2</sub>	30 - 60
Belit	C <sub>2</sub> S	2 CaO · SiO <sub>2</sub>	15 - 37
Celit I	C <sub>3</sub> A	3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 15
Celit II	C <sub>4</sub> AF	4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 - 10

und Hydrolyse zusammen, wobei die Hydratation hauptsächlich zu Beginn der Reaktion abläuft; die weiteren Vorgänge können als Hydrolyse betrachtet werden. Die wesentlichen Reaktionen der einzelnen Klinkermineralien lassen sich dabei wie folgt formulieren:

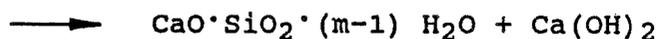
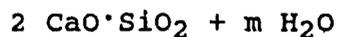
Klinkermaterial

hydratisiertes Klinkermaterial

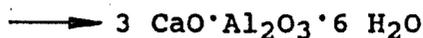
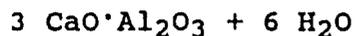
C<sub>3</sub>S (Alit)



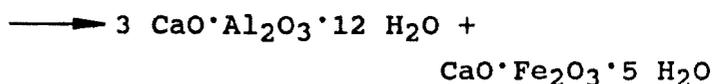
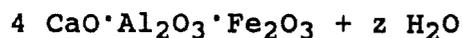
C<sub>2</sub>S (Belit)



C<sub>3</sub>A (Celit I)



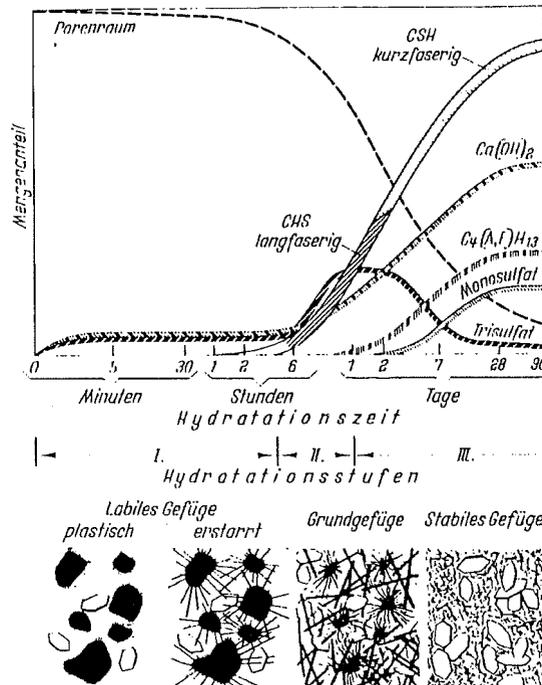
C<sub>4</sub>AF (Celit II)



\* Die Hydratationsprodukte von Alit und Belit haben wechselnde Zusammensetzung. Sie bilden die sogenannte Tobermoritische Phase, in der das Verhältnis CaO/SiO<sub>2</sub> zwischen 0,8 und 1,8 variiert, mit einem Mittelwert von 1,5. Das Ca(OH)<sub>2</sub> wird als Portlandit bezeichnet.

Das frische Gemisch aus Zement und Wasser wird als Zementleim bezeichnet. Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement wird allgemein als Wasser/Zement-Wert (W/Z-Wert) bezeichnet. Beim Erstarren wird der Zementleim fest und geht in Zementstein über. Den zeitli-

chen Ablauf der Phasen- und Gefügeentwicklung bei der Hydratation zeigt Abb. 1 /9/.



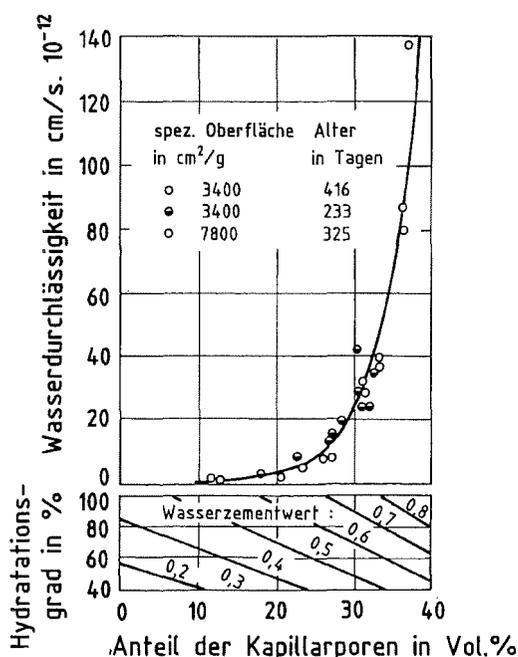
**Abb. 1:** Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zementes  
 CSH = Calciumsilikathydrat  
 $\text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_{13}$  = Eisenoxidhaltiges Tetracalciumaluminathydrat

Der Zementstein wird nach dem Power'schen Modell als eine Substanz mit porösen Strukturen betrachtet /10/. In dem aus einem äußerst fein verteilten kolloidalem Calciumsilikathydratgel bestehenden körnigen Teil, den T.C. Powers Zementgel benannte, ist ein aus wesentlich größeren Körnern bestehender Kristallanteil eingebettet. Die Poren sind teils mit Luft, teils mit Wasser gefüllt. Direkt nach dem Abbinden ist der gesamte Porenraum mit Wasser gefüllt. Durch Austrocknen kann ein Teil des Wassers die Poren verlassen. Die Porosität des Zementgels hängt vom Wasser/Zement-Wert und vom Grad der Hydratation ab.

Nach T.C. Powers besteht das Porensystem aus Gelporen und Kapillarporen. Die zwischen den Teilchen des Zementgels befindlichen

Gelporen haben nahezu die gleichen Abmessungen wie die Gelkörnchen. Sie betragen 2 bis 3 nm, wobei die Gelporen etwa 20 - 30% des Zementsteinvolumens beanspruchen. Für die Durchlässigkeit des Zementsteins sind jedoch die wesentlich größeren Kapillarporen verantwortlich, die eine Größe von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  erreichen. Ihr Anteil am Volumen des Zementsteins liegt zwischen 0 und 40%. Die Kapillarporen sind umso kleiner, je kleiner der Wasserzementwert ist. Neben den Abmessungen ist auch die Verbindung unter den Poren ein wichtiger Faktor für die Durchlässigkeit. Außer den Gel- und Kapillarporen gibt es noch Luftporen, deren Größe 0,01 bis 2 mm beträgt. Ihr Anteil am Zementvolumen beträgt ca. 1 - 5 Vol.-%.

Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit vom Wasser/Zement-Wert (W/Z).



**Abb. 2:** Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit von der Kapillarporosität und vom Wasser/Zement-Wert /9/

Zur vollständigen Hydratation von Zementklinker ist ein W/Z-Wert von 0,25 notwendig. Aus verarbeitungstechnischen Gründen (z.B. zur Erzielung einer ausreichend geringen Viskosität) wird meist ein Wert von ca. 0,4 angewandt. Dies bedeutet, daß auch bei vollständiger Hydratation noch freies Wasser im Zementstein vorliegt, das

die Kapillarporen füllt.

#### 4. Herkunft und Zusammensetzung der wässrigen MAW-Verdampferkonzentrate

MAW-Verdampferkonzentrat fällt bei der Verdampfung von Prozeßabfall und Dekontaminationsabfall aus der Wiederaufarbeitung an. Zur Definition der Zusammensetzung einer MAWC-Simulatrlösung, mit der ein Großteil der Laboruntersuchungen durchgeführt wurden, wurden MAW-Wässer der WAK chemisch und radiochemisch analysiert. Auf der Grundlage mehrerer Analysen wurden die in Tabelle 2 und 3 angegebenen Zusammensetzungen ermittelt.

Tabelle 2: Radiochemische Zusammensetzung von MAW-Verdampferkonzentrat aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen (WAK)  
(5 Jahre Lagerzeit, Abbrand 36 GWD/t)

Radionuklide	Aktivität ‰
Am-241	0,04
Ce-144/Pr-144	11,0
Cm-244	0,06
Co-60	0,06
Cs-134	6,4
Cs-137/Ba-137	29,0
Eu-154	0,2
Eu-155	0,9
Pu-238	0,1
Pu-239	0,02
Pu-240	0,02
Pu-241	3,9
Ru-106/Rh-106	24,0
Sb-125/Te-125	5,0
Uran	<<0,01
Sr-90/Y-90	19,2
Zr-95	<0,02
Nb-95	<0,02

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von MAW-Verdampferkonzentrat  
(Elementkonzentrationen in g/100g Feststoff)

Al	0,075
Ca	0,5
Cr	0,025
Cu	0,05
Fe	0,125
K	0,025
Mg	0,25
Mn	0,025
Mo	0,125
Na	24,5
Ni	0,025
Zn	0,05

Die Analysen zeigen, daß die Hauptaktivitätsträger Cs/Ba-137 (ca. 30%), Ru/Rh-106 (ca. 24%) und Sr/Y-90 (ca. 20%) sind und daß der Hauptanteil (>90%) des inaktiven Salzbestandteils aus  $\text{NaNO}_3$  besteht. Die anhand der Analysenergebnisse definierte Zusammensetzung der MAWC-Simulatlösung ist in Tabelle 4 angegeben.

Nach den Planungsunterlagen der DWK weist das MAW-Konzentrat eine spezifische Betaaktivität von 1,7  $\text{E}10 \text{ Bq/l}$  auf. Die Kühlzeit der wiederaufgearbeiteten Brennelemente mit einer Anfangsanreicherung von 3,5 % U-235 und dem Auslegungsabbrand von ca. 35  $\text{GWD/tSM}$  beträgt 7 Jahre.

Da die Eigenschaften der schwach- und mittelaktiven Zement-Abfallsuspensionen und der Endprodukte im wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung der Abfallkonzentrate und nicht von der Radioaktivität bestimmt werden, ist es nicht notwendig, alle Untersuchungen mit realen Abfällen durchzuführen. Bei ausreichender Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Abfallkonzentrate können für zahlreiche Laboruntersuchungen inaktive Simulate verwendet werden. Dies reduziert den Arbeitsaufwand wesentlich. Das Verhalten einzelner Radionuklide kann mit getracerten Simulaten untersucht werden. Durch gezielte Experimente mit realen Abfällen wer-

den abschließend die Ergebnisse der Simulatuntersuchungen auf ihre Übertragbarkeit überprüft.

Tabelle 4: Zusammensetzung des MAWC-Simulats

Komponenten	Konzentration (g/l)
NaNO <sub>3</sub>	300,00
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,82
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,11
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,36
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,42
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,65
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,58
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,28
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,25
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,82
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,20
Natriumoxalat	5,0
Natriumtartrat	5,0
EDTA	1,0
NaF	1,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5,0
Natriumcitrat	5,0
TBP	0,2
DBP	0,2
Kerosin	0,02

## 5. Eigenschaften von Zement-Abfallsuspensionen

### 5.1 Viskosität

Die Viskosität der Mischung aus Zementpulver und Abfalllösung ist für die Homogenisierung von Bedeutung. Bei Mischungen, die keine Zusatzstoffe enthalten, hängt die Viskosität nur vom W/Z-Wert ab. Durch Zusatzstoffe kann die Viskosität bei konstantem W/Z-Wert erhöht oder erniedrigt werden. In der Bauindustrie werden z.B. Betonverflüssiger (BFV) eingesetzt, durch deren Zusatz bei niedrigem W/Z-Wert ausreichend geringe Viskositäten erhalten werden, um eine

gute Mischbarkeit zu erreichen. Eine gegenteilige Wirkung (Verdickung) wird durch den Zusatz von Bentoniten erzielt, was z.B. in der Erdölindustrie (Bohrlochzementierung) angewandt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurde die Viskosität bei der Zementierung der Verdampferkonzentrate in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Zementsuspension untersucht. Bestimmt wurde die Viskosität von Mischungen mit verschiedenen Zementen ohne und mit Zusatzstoffen in Abhängigkeit vom W/Z-Wert. Als Zusatzstoffe wurden ein kommerzieller Betonverflüssiger der Portlandzementwerke Heidelberg (BVF) und Naturbentonit (siehe Kap. 7.1.1) verwendet. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß Zementmischungen thixotropes Verhalten aufweisen, d.h., daß die Viskosität durch mechanische Einwirkung erniedrigt wird. Für die Messungen wurde ein Brookfield-Viskosimeter Modell RVT mit einer speziellen T-förmigen Spindel, die während der Messung vertikal bewegt wird, verwendet. Sie wurden innerhalb von 15 Minuten nach Ansetzen der Zementmischungen mehrmals durchgeführt, wobei der Brei wiederholt durchgerührt wurde, um das Absetzen zu verhindern. Die Mischungen mit simulierter MAWC-Lösung wurden so hergestellt, daß der Salzgehalt im Endprodukt 10% betrug, was der Konditionierungspraxis im KfK entspricht.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen /11/:

- Bei Portlandzementen erhöht sich die Viskosität bei konstantem W/Z-Wert mit zunehmender Mahlfeinheit des Zementpulvers.
- Der Zusatz des Betonverflüssigers setzt den Wasserbedarf salzfreier Mischungen, wie zu erwarten, deutlich herab.
- Der Zusatz der simulierten MAWC-Lösung setzt den Wasserbedarf etwa genauso weit herab wie der Zusatz des Verflüssigers. Dies ist auf die verflüssigende Wirkung des  $\text{NaNO}_3$  zurückzuführen.
- Durch die Kombination von Simulat und Verflüssiger wird der gleiche Effekt erzielt wie durch jede der Komponenten allein. Die Zugabe eines Verflüssigers ist deshalb bei der Zementierung der Abfallösungen des untersuchten Typs und unter den gegebenen

Randbedingungen nicht notwendig.

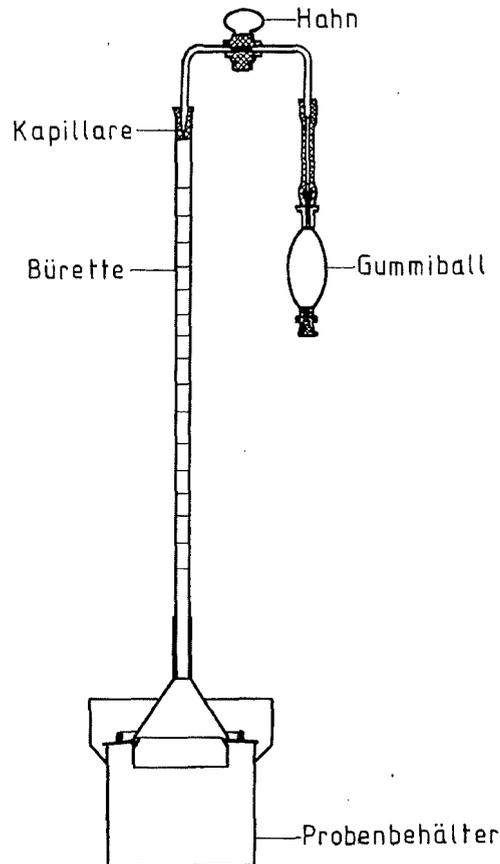
- Der Zusatz von Naturbentonit bewirkt erwartungsgemäß eine Verdickung der Zementsuspension.

## 5.2 Absetzverhalten (Bluten)

Eine wesentliche Anforderung an die Qualität von Zementprodukten ist, daß sie kein freies, überstehendes Wasser enthalten dürfen. Das Abscheiden von Wasser aus Zementsuspensionen wird als "Bluten" bezeichnet. Bei der Zementierung von flüssigen Abfällen kann es in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und von der Zementsorte unter bestimmten Bedingungen zur Abscheidung von Wasser kommen. Um die zulässigen Schwankungen für die Produktzusammensetzung zu ermitteln, bei denen ein störungsfreier Erhärtungsverlauf gewährleistet ist, wurden Laboruntersuchungen durchgeführt /11/.

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

Als Ergebnis wird die Geschwindigkeit des Blutens während der ersten 30 Minuten, bezogen auf die Probenoberfläche ( $45,6 \text{ cm}^2$ ) und die insgesamt austretende Flüssigkeitsmenge, bezogen auf das unter dem Trichter der Apparatur befindliche Probevolumen ( $465 \text{ cm}^3$ ), angegeben. Diese Werte wurden für verschiedene Zementsorten ohne und mit Zusatz von Ca-Bentonit unter realistischen Mischungsverhältnissen gemessen. Der Einfluß von Ca-Bentontit wurde untersucht, da dieses Produkt die Cs-Freisetzung aus den Produkten erniedrigt. Dieser Effekt wird später noch ausführlich behandelt (Kap. 7.1.1).



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

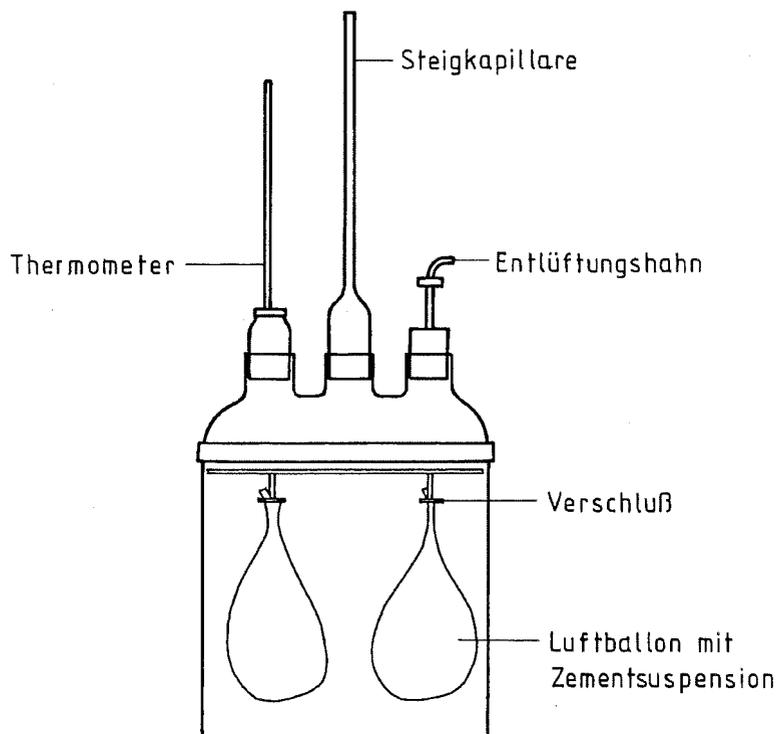
Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Portlandzemente aller Typen haben nur eine geringe Neigung zum Bluten
- Hochofenzement und Traßzement zeigen eine hohe Neigung zum Bluten
- Bentonitzusatz zum Zementmörtel verringert die Neigung zum Bluten.

### 5.3 Volumenänderung während des Abbindens

Das Volumen der Hydratationsprodukte des Zements ist kleiner als das der Ausgangsprodukte Zement und Wasser, so daß beim Abbinden

von Zementleim eine Schrumpfung erfolgt. Die Schrumpfung ist abhängig vom Wassergehalt und von den Aushärtebedingungen (Feucht- bzw. Trockenlagerung). Bei Zementstein beträgt die Schwindung im allgemeinen 0,2 - 0,3 Vol.%. Bei Zementprodukten könnte das Schwinden Rißbildung hervorrufen, was negative Auswirkungen auf die mechanische Beständigkeit (Druckfestigkeit) und die Radionuklidfreisetzung bei der Auslaugung (Vergrößerung der Oberfläche) haben würde. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zum Schrumpfungsverhalten unterschiedlich zusammengesetzter Zementmörtel während des Erstarrens durchgeführt /11/.



**Abb. 4:** Gerät zur Bestimmung des Schrumpfmaßes von Zementsuspensionen

Den Aufbau der verwendeten Dilatometergefäße zeigt Abb. 4. Es handelt sich um zylindrische Glasbehälter ( $d = 150 \text{ mm}$ ,  $h = 300 \text{ mm}$ ). Der Deckel des Behälters kann zum Probeneinbau abgenommen werden. Im Deckel sind Öffnungen für ein Thermometer, eine Steigkapillare

und zwei Entlüftungshähne enthalten. Die Proben (ca. 600 g) werden in Gummiballone eingefüllt, in einem Gestell aufgehängt und in das Gefäß eingesetzt. Die ermittelten Werte für das Schrumpfmaß nach 7 Tagen liegen zwischen 0,9 und 1,7 Vol.%. Daraus lassen sich die folgenden, statistisch gesicherten Schlußfolgerungen ziehen:

- Die Schrumpfnegung einer vorgegebenen Mischung nimmt in allen Fällen mit steigendem W/Z-Wert zu.
- Die Unterschiede zwischen den verwendeten Zementsorten sind nur wenig ausgeprägt. PZ 35 F und Trz 35 L zeigen die größte Schrumpfung, HOZ 35-NW/HS die geringste, PZ 45 F-HS liegt dazwischen.
- Der Zusatz von Normsand, der wegen der damit verbundene Erniedrigung der Abfallbeladung auf max. 10 Vol.% beschränkt wurde, ist ohne Einfluß auf das Schrumpfmaß.

#### 5.4 Abbindeverhalten

Die MAWC-Verdampferkonzentrate können Komponenten enthalten, die auf das Abbinden der Zementmischungen verzögernd oder beschleunigend wirken. In Frage kommen hier vor allem organische Säuren, Detergentien und Phosphate. Um einen Überblick über mögliche Störeinflüsse durch diese Substanzen zu bekommen, wurde eine Serie von Messungen der Abbindezeit an Mischungen vorgenommen, denen jeweils eine der in Frage kommenden Substanzen in unterschiedlichen Mengen zugesetzt war. Für die Versuche wurde ein vereinfachtes MAWC-Simulat verwendet. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 5 angegeben.

Die Mischungen wurden mit einem W/Z-Wert von 0,4 und einem Salzgehalt von 10 Gew.%, bezogen auf das Endprodukt, hergestellt. Zur Messung der Abbindezeiten bis zu 24 Stunden diente ein automatisch arbeitendes Nadelgerät nach VICAT (DIN 1164, Teil 5). In Abb. 5 und 6 sind die Abbindezeiten von Zementmischungen aus PZ 35 F mit steigenden Gehalten an Natriumcitrat, Natriumtartrat, Natriumoxalat, Dinatriumhydrogenphosphat sowie den Detergentien Marlox FK 64 und Marlophen 812 (Handelsbezeichnungen) dargestellt.

Tabelle 5: Zusammensetzung des vereinfachten MAWC-Simulats für die Abbindeversuche

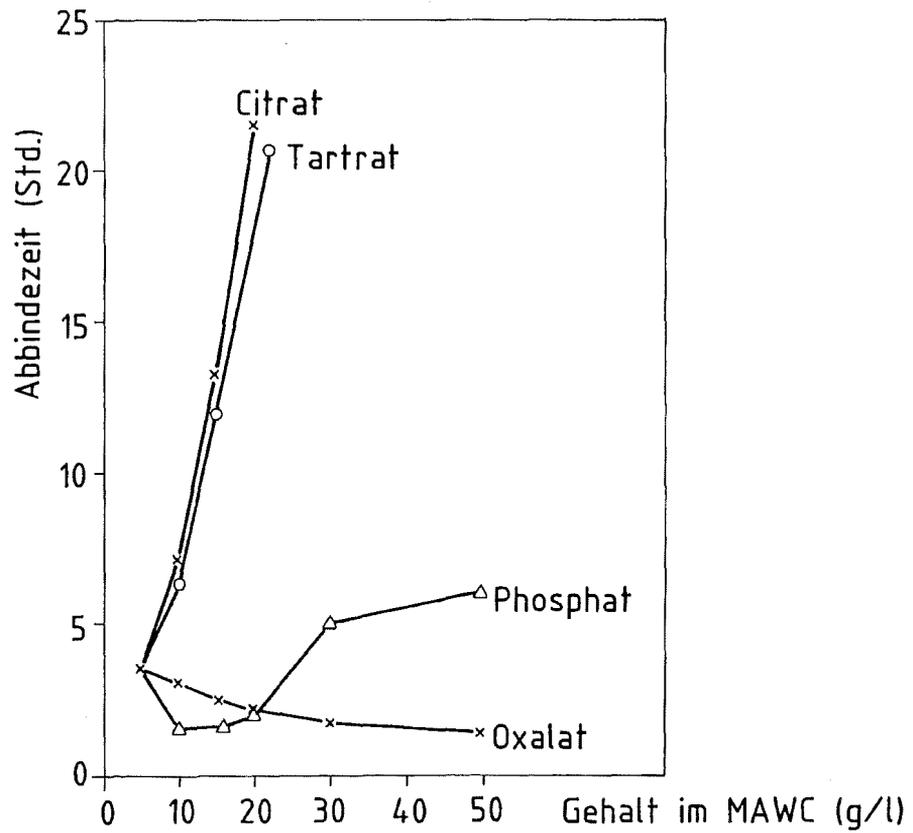
Komponente	Konzentration (g/l)
NaNO <sub>3</sub>	300,0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	8,8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	7,9
Natriumtartrat-dihydrat	5,9
Natriumoxalat	5,0
Natriumcitrat-dihydrat	5,7
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O	12,6
Marlox FK 64 +)	1,0
Marlophen 812 +)	1,0

+ ) kommerzielle Detergentien

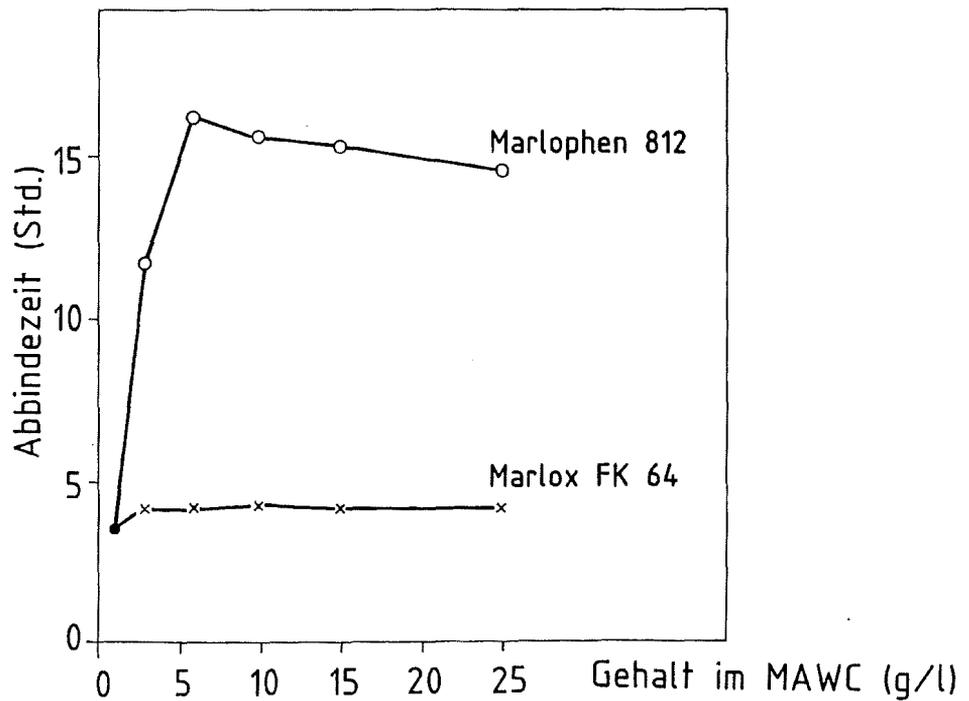
Der Zusatz von Na-Citrat und Na-Tartrat im Bereich 10 - 20 g/l bewirkt eine deutliche Verzögerung des Abbindens. Dagegen wirkt Na-Oxalat im gesamten untersuchten Bereich von 10 - 50 g/l als mäßiger Beschleuniger. Dinatriumhydrogenphosphat wirkt im Bereich von 10 - 20 g/l als Beschleuniger, bei höherem Zusatz wirkt es schwach beschleunigend. Das Detergens Marlophen wirkt bereits bei geringen Gehalten bis 5 g/l stark verzögernd auf das Abbinden; höhere Zusätze bewirken keine weitere Verzögerung mehr. Durch den Zusatz von Marlox wird das Abbindeverhalten praktisch nicht beeinflusst.

Bei einem Gehalt an organischen Salzen von 50 g/l waren alle Proben aus HOZ 35 L-NW/HS sowie einige PZ-Proben innerhalb von 24 Stunden noch nicht abgebunden. Bei diesen Proben wurde versucht, durch geeignete Zusätze eine Beschleunigung des Abbindens zu erreichen. Als Zusätze wurden Calciumhydroxid, Natriumsilikat (Wasserglas) und Ca-Bentonit verwendet.

Der Zusatz von Wasserglas bewirkt, daß der Zement nach wenigen Tagen abgebunden ist. Weniger wirksam ist Ca-Bentonit, während Kalk keine Wirkung hat. Vergleichbare Aussagen gelten auch für Mischun



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



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

gen mit Oxalat und den Detergentien Marlox und Marlophen.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Abbindeverhalten der Abfall/Zementmischungen von der chemischen Zusammensetzung der Abfalllösungen beeinflußt wird. Bei Anwesenheit mehrerer Komponenten wird durch synergistische Effekte ein vollständiges Verständnis des Abbindeverhaltens erschwert. Zur Vermeidung von Betriebsstörungen durch zu schnelles oder zu langsames Abbinden sollte deshalb für jede Abfallcharge zunächst ein "Vorversuch" durchgeführt werden. Dies bedeutet, daß vor Zementierung der gesamten Charge im Labor oder im 1:1-Maßstab mit der vorgesehenen Mischungszusammensetzung ein Abbinde-test durchgeführt wird.

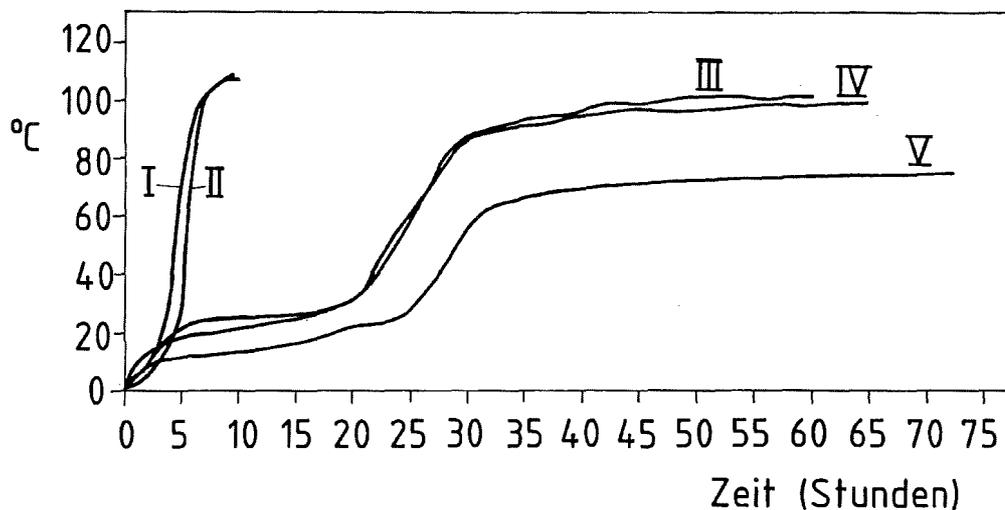
### 5.5 Hydratationswärme

Zur direkten Messung des Temperaturanstiegs in erhärtenden Zementmischungen infolge der Hydratationswärme eignet sich ein adiabatisches Kalorimeter.

Tabelle 6: Adiabatische Temperaturerhöhung und spezifische Wärmefreisetzung beim Abbinden von Zementmischungen mit Portlandzement 35 F

Mischung	W/Z	spez. Wärme ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	+ $\Delta T$ (K)	spez. Wärmefreisetzung ( $J \cdot kg^{-1}$ )
Wasser, Zement	0,40	4,6 E3	107	4,9 E5
Wasser, Zement, Fließmittel	0,40	3,8 E3	108	4,1 E5
Wasser, Zement Fließmittel, MAW	0,38	4,2 E3	102	4,3 E5
Wasser, Zement, Fließmittel, MAW	0,52	4,6 E3	100	4,6 E5
Bentonit				
Wasser, Zement, Fließmittel, MAW, Bentonit	0,88	4,6 E3	78	3,6 E5
Bariumsilycat				

Die adiabatische Temperaturerhöhung wurde für fünf verschiedene Zementmischungen bestimmt. Für die gleichen Produkte wurde parallel kalorimetrisch die spezifische Wärme gemessen, so daß eine Berechnung der spezifischen Wärmeentwicklung möglich war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Sie zeigen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Temperaturanstieg und Zementgehalt der Mischung besteht. Der in Abb.7 dargestellte zeitliche Temperaturverlauf zeigt zudem, daß in den Proben, die MAWC-Simulat enthalten, die Wärmeentwicklung mit einer gewissen Verzögerung eintritt.

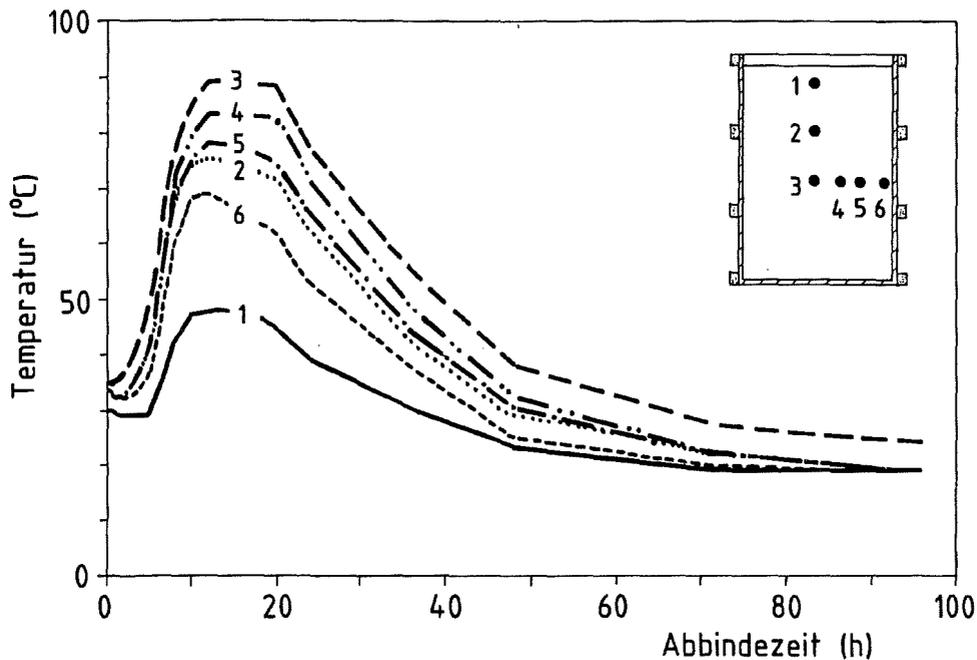


- |     |  |    |                                 |
|-----|--|----|---------------------------------|
| I   | PZ 35F, W/Z = 0,4,   | II | PZ 35 F, Fließmittel, W/Z = 0,4 |
| III | PZ 35F, Fließmittel, MAWC, W/Z = 0,38                                |    |                                 |
| IV  | PZ 35F, Fließmittel, MAWC, Bentonit, W/Z = 0,52                      |    |                                 |
| V   | PZ 35F, Fließmittel, MAWC, Bentonit, Bariumsilycathydrat, W/Z = 0,88 |    |                                 |

Abb. 7: Adiabatische Temperatur/Zeitkurven von Zementmischungen

Zur Prüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse der Laboruntersuchungen mit MAWC-Simulat auf reale Produkte wurde in der Zementierungsanlage des KfK der Temperaturverlauf beim Abbinden einer aktiven Abfallmischung in einem 200 l-Rollreifenfaß gemessen. Es wurden 215 kg Zement (PZ 45 F-HS) und 100 l (124 kg) MAW-Konzentrat (Deko-Abwässer mit 28,6 Gew.% Eindampfrückstand) eingesetzt. Der Temperaturverlauf wurde mit einem Sechskanalschreiber registriert. Abb. 8 zeigt die Lage der sechs Meßstellen und den dazugehörigen Temperaturverlauf. Man sieht, daß nach ca. fünf Stunden

ein steiler Anstieg der Temperatur beginnt, der im Faßinneren (Pos. 3) am höchsten ist. Die Temperatur fällt anschließend langsam ab. Die unter adiabatischen Bedingungen maximal mögliche Temperaturerhöhung von ca. 100 K wird jedoch, wie zu erwarten, unter realen Bedingungen wegen des auftretenden Wärmeabflusses nicht erreicht.



**Abb. 8:** Temperaturverlauf beim Aushärten von MAWC-Zementprodukt im 200l-Faß an verschiedenen Meßstellen als Funktion der Zeit

Die Ergebnisse zeigen somit eine gute Übereinstimmung zwischen Laboruntersuchungen und Untersuchungen im 1:1-Maßstab mit realen Produkten.

### 5.6 Einfluß der mechanischen Verdichtung von Zement-Abfall-Suspensionen auf die Produktqualität

In der Bauindustrie ist die Verdichtung ein wichtiger Schritt zur Erzielung eines dichten Betons von hoher Druckfestigkeit. Um den Einfluß der Verdichtung auf die Produktqualität bei der Zementierung radioaktiver Abfalllösungen zu untersuchen, wurden Versuche mit MAW-Konzentrat in 200 l Rollreifenfässern durchgeführt. Als

Zement wurde PZ 35 F und als Zuschlagstoff Sand mit der Körnung 2 mm verwendet, das Zement/Sand-Verhältnis betrug 2. Untersucht wurden zwei Mischungen mit den W/Z-Werten 0,3 und 0,45. Als Anmachlösung wurde ein vereinfachtes MAWC-Simulat verwendet.

Entsprechende Mengen der Salzlösung wurden in vier Rollreifenfässer gefüllt und mit Sand und Zement vermischt. Zur Herstellung verdichteter Produkte wurden die Fässer auf einen Rütteltisch gestellt und 5 Minuten mit einer Frequenz von  $6000 \text{ min}^{-1}$  gerüttelt. Nach 28 Tagen Aushärtezeit wurden aus jedem der vier Zementblöcke drei 100 mm-Bohrkerne für Druckfestigkeitsprüfungen und ein 50 mm-Bohrkern für Auslaugversuche herausgeschnitten und auf die vorgegebene Länge zurückgesägt.

Tabelle 7: Einfluß der Verdichtung auf die Eigenschaften der Zementprodukte (Rüttelversuche mit 200 l-Fässern)

	Faß 1 W/Z 0,3 unverdichtet	Faß 2 W/Z 0,3 verdichtet	Faß 3 W/Z 0,45 unverdichtet	Faß 4 W/Z 0,45 verdichtet
Luftporengehalt berechnet	4,97 %	3,56 %	1,54 %	0,47 %
Rohdichte ( $\text{g/cm}^3$ )	2,17	2,18	2,05	2,09
Druckfestigkeit ( $\text{N/mm}^2$ )	38,5	48,3	28,4	31,3

Tabelle 7 zeigt, daß durch die Verdichtung der Luftporengehalt in den Mischungen (berechnet aus der Rohdichte und den Reindichten der Bestandteile) und im Produkt (berechnet aus der Festkörperdichte) deutlich verringert wird. Als Folge davon ist auch die Druckfestigkeit signifikant erhöht. Die Ermittlung der Cs-Auslaugung und die Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber quinärer Lösung zeigen jedoch, daß die Verringerung des Luftporengehaltes keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bewirkt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Korrosionsbeständigkeit wesentlich von der Mikroporosität bestimmt wird, die durch die Verdichtung nicht beeinflußt wird.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß eine Verdichtung bei der Zementierung der MAWC-Abfälle nicht notwendig ist.

## **5.7 Schlußfolgerungen**

Die Versuche zeigen, daß die Zementierung der MAWC-Lösungen bei den in der Regel zu erwartenden chemischen Zusammensetzungen problemlos durchzuführen ist. Aus betrieblicher Sicht zeigen die Portlandzemente ein günstigeres Verhalten als Hochofenzement und Traßzement. Dies betrifft insbesondere das Absetzverhalten (Bluten) und das Abbindeverhalten bei Variation der Abfallzusammensetzung. Portlandzemente reagieren weniger empfindlich gegenüber Änderungen der Abfallzusammensetzung. Für die Verfestigung der MAWC-Abfallösungen können Portlandzement 35 F oder 45 F verwendet werden. PZ 45 F kann aufgrund der größeren Mahlfeinheit dieses Zements mehr Wasser im Produkt binden. Dies bedeutet, daß eine etwas höhere Abfallbeladung erreicht wird. Je nach chemischer Zusammensetzung der Abfalllösung beträgt der optimale W/Z-Wert für eine Mischung mit guter Mischbarkeit (d.h. mit ausreichend geringer Viskosität), bei der beim Abbinden noch keine Wasserabscheidung stattfindet, 0,4 bis 0,6. Die optimale Mischungszusammensetzung kann, wie bereits erwähnt, durch entsprechende Vorversuche (und Erfahrungswerte) ermittelt werden.

## **6. Eigenschaften der MAWC-Zementprodukte**

### **6.1 Struktur der MAWC-Zementprodukte**

In Kapitel 3 wurde der Hydratationsverlauf von Zementkliner/Wasser-Mischungen kurz beschrieben. Da die MAW-Konzentrate im Mittel 300 g/l  $\text{NaNO}_3$  enthalten, wurde der Einfluß des  $\text{NaNO}_3$  auf die Phasenbildung und auf die Struktur der resultierenden MAWC-Produkte untersucht. Zu diesem Zweck wurden an unterschiedlich zusammengesetzten Proben die Porositäten ermittelt und Röntgenbeugungsdiagramme zur Phasenbestimmung aufgenommen.

### 6.1.1 Porosität

Die Untersuchungen wurden mit den Zementsorten PZ 35 F, HOZ 35 L-NW/HS und TrZ 35 L durchgeführt. Die Vorlagerzeit betrug bei PZ 28 Tage und 90 Tage, bei HOZ 90 Tage und bei TrZ 28 Tage. Neben MAWC-haltigen Zementsteinproben wurden auch Mörtelproben, d.h. Proben mit Sandzusatz (Sand/Zement = 3) untersucht. Ferner wurde einem Teil der Proben Ca-Bentonit (vergl. Kapitel 7.1.1) zugesetzt. Zur Herstellung der salzhaltigen Proben wurde das in Tabelle 4 angegebene MAWC-Simulat verwendet. Für die Versuche wurden Proben aus Zementstein und Zementmörtel in der Größe 20 x 20 x 80 mm verwendet.

Die Porosität der Proben wurde durch Hg-Porosimetrie (einmalige Hg-Intrusion bis 2000 bar) bestimmt.

Zur Auswertung wurde die Beziehung

$$p = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

herangezogen

In Gleichung (1) bedeuten:

- p = Druck
- $\sigma$  = Oberflächenspannung des Quecksilbers
- r = Porenradius
- $\theta$  = Randwinkel

Für den Randwinkel des Quecksilbers wurde  $117^\circ$  gewählt, die Porenform wurde als zylindrisch angenommen /12/.

Zusätzlich zur Ermittlung der Gesamtporosität wurde die Verteilung der Porenradien bestimmt. In Abb. 9 ist die Porenverteilung für PZ-Produkte exemplarisch angegeben. Kurve 1 zeigt die Porenradienverteilung für einen PZ-Mörtel nach 90 Tagen Vorlagerung, W/Z-Wert = 0,3. Kurve 2 zeigt einen entsprechenden Zementstein. Porenmaximum und Gestalt der Kurven sind nahezu gleich. Kurve 3 zeigt ein MAWC-Zementprodukt, jedoch mit dem W/Z-Wert von 0,45. Das Gesamtporenvolumen ist deutlich höher als beim geringeren W/Z-Wert und das Maximum der Porenverteilung ist leicht zu größeren Radien hin

verschoben.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß der Hydratation von MAWC-Zementstein im wesentlichen dieselben Prinzipien zugrunde liegen wie der Hydratation von salzfreiem Zementstein. Auch hier erfolgt die Festigkeitsbildung durch Hineinwachsen der Hydratationsprodukte in das vor der Hydratation mit MAWC-Simulat gefüllte Volumen, wobei diese Reaktion aber langsamer verläuft.

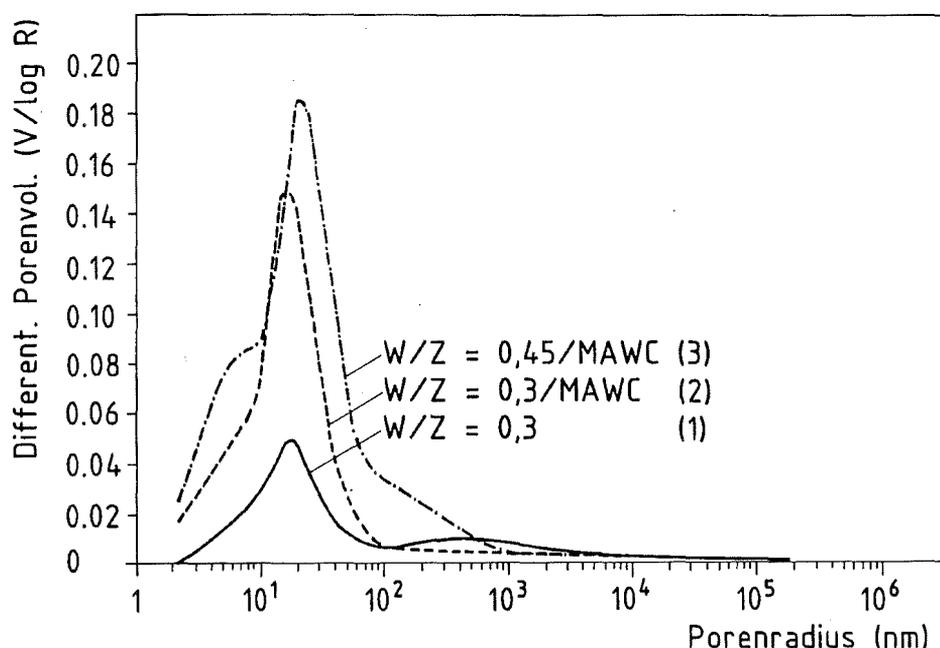
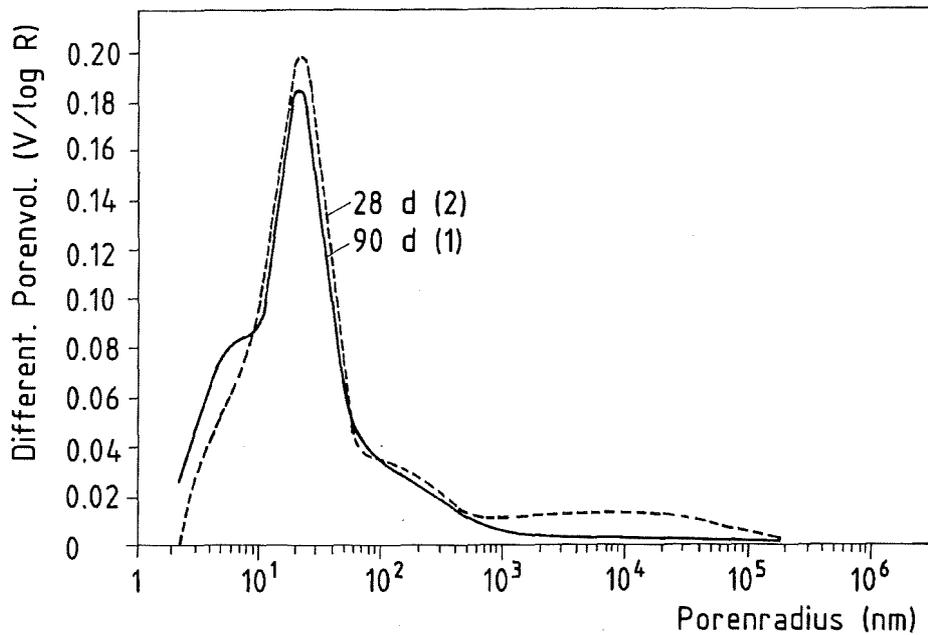


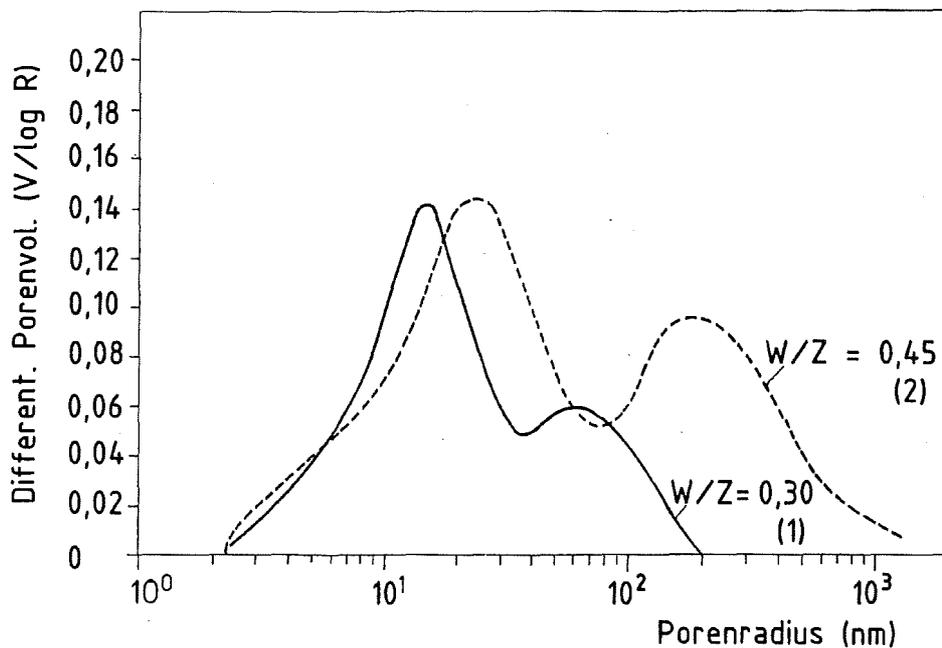
Abb. 9: Porengrößenverteilung von Mörtelproben (1) und MAW-Zementproben (2, 3) aus Portlandzement, Vorlagerzeit 90 Tage

Abb. 10, Kurve 2 zeigt die Porenradienverteilung eines MAWC-Zementsteines entsprechend Abb.9, Kurve 3, der nur 28 Tage vorgelagert wurde. Bei diesem ist das Porenvolumen noch größer als bei dem 90 Tage vorgelagerten Produkt.

Abb. 11 zeigt die Porenradienverteilung von 28 Tage vorgelagertem MAWC-Zementstein mit 5% Bentonit für die W/Z-Werte 0,45 (Kurve 1) und 0,3 (Kurve 2). Die Bentonitproben enthalten zusätzlich Poren im Bereich zwischen 100 und 1000 nm. Der Bentonit beeinflusst die Hydratation des MAWC-Zementsteines dahingehend, daß die Porenverteilung zu größeren Radien hin verschoben wird.



**Abb. 10:** Porengrößenverteilung von MAWC-Proben aus Portlandzement,  $W/Z = 0,45$ , Vorlagerzeit 90 (1) und 28 (2) Tage



**Abb. 11:** Porengrößenverteilung von MAWC-Proben aus Portlandzement mit 5 Gew.% Ca-Bentonit,  $W/Z = 0,3$  (1) bzw.  $0,45$  (2)

Da die Gesamtporosität bentonithaltiger und bentonitfreier Proben etwa gleich groß ist, werden die größeren Poren auf Kosten der kleineren gebildet. Der bentonithaltige MAWC-Zementstein ist also grobporiger als der bentonitfreie.

Hochofen- und Traßzement zeigen ein vergleichbares Verhalten.

### 6.1.2 Phasenbestandteile

In Abb. 12 a-c sind die Röntgenbeugungsdiagramme von 28 bzw. 90 Tage vorgelagertem MAWC-Zementstein mit einem W/Z-Wert von 0,45 und von einem 28 Tage vorgelagerten normalen Mörtel desselben W/Z-Wertes dargestellt. Der Vergleich zeigt, daß die Hydratation bei den MAWC-Produkten weniger weit fortgeschritten ist als bei den Mörteln, da bei den Diagrammen der MAWC-Produkte auch nach 90 Tagen Vorlagerung noch deutlich die Reflexe der Klinkerphasen zu erkennen sind.

Diese Ergebnis bestätigt somit wieder die verzögernde Wirkung des  $\text{NaNO}_3$  auf die Hydratation des Zementklinkers.

### 6.1.3. Schlußfolgerungen

Anhand der Röntgenbeugungsaufnahmen können für die MAWC-Zementprodukte die Hydratationsgrade bestimmt und daraus die Kapillarporositäten berechnet werden /13, 14/. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 angegeben. Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, daß die Hydratationsgrade vom MAWC-Proben auch nach 90 Tagen Vorlagerung 0,55 nicht überschreiten. Die Proben mit Bentonit weisen nach 28 Tagen einen noch geringeren Hydratationsgrad auf als Proben ohne Bentonit. Diese Unterschiede verschwinden aber nach 90 Tagen Aushärtezeit. Der Einfluß des Bentonits kann mit einer vorübergehenden Adsorption der Anmachlösung erklärt werden. Dadurch steht dem Zement je Zeiteinheit weniger Wasser zur Hydratation zur Verfügung als bei den Proben ohne Bentonit. Die MAWC-Proben mit einem W/Z-Wert von 0,45 zeigen aufgrund des höheren Wassergehaltes einen höheren Hydratationsgrad als die Proben mit einem W/Z-Wert von 0,30.

Aus den Ergebnissen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß

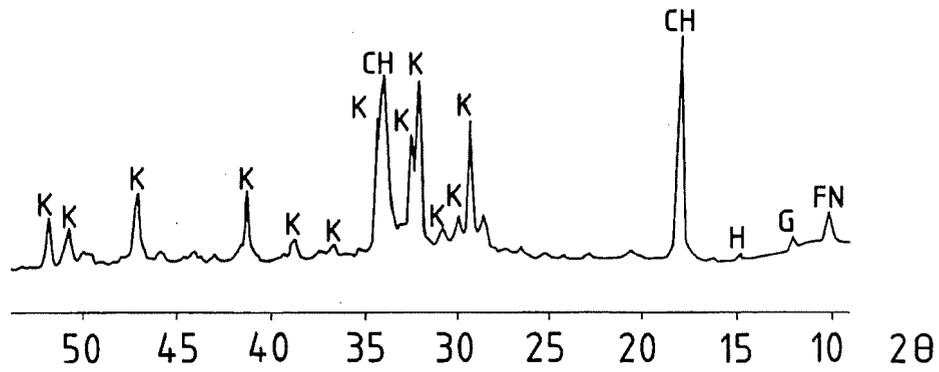


Abb. 12 a:

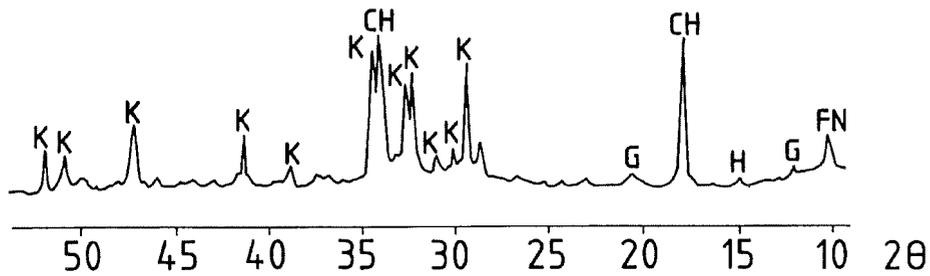


Abb. 12 b:

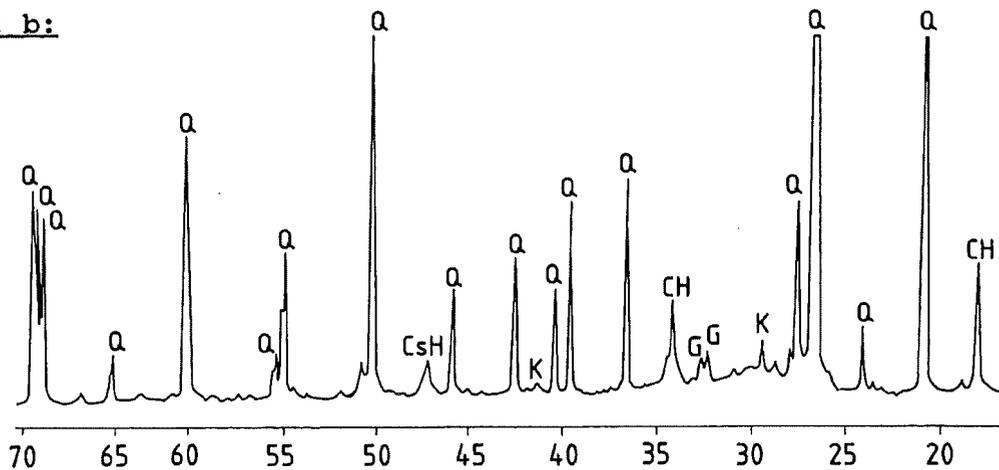


Abb. 12 c:

K = Klinkerphase, CH = Calciumhydroxid, CSH = Calciumsilicathydrat  
 G = Gips, Q = Quarz, H =  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , FN = Friedel'sches Salz,

Abb. 12: Röntgenbeugungsdiagramme von Zementproben

- |    |               |         |             |         |              |
|----|---------------|---------|-------------|---------|--------------|
| a) | MAWC-Proben,  | PZ 35F, | W/Z = 0,45, | 28 Tage | Vorlagerzeit |
| b) | "             | "       | "           | 90 "    | "            |
| c) | Mörtelproben, | "       | "           | 28 "    | "            |
|    |               |         | S/Z = 3     |         |              |

die Hydratation der MAWC-Produkte nach dem gleichen Mechanismus verläuft wie in salzfreiem Zementstein. Durch den  $\text{NaNO}_3$ -Anteil im MAWC wird aber der zeitliche Verlauf der Hydratation verzögert. Dies gilt insbesondere für Proben mit hohem W/Z-Wert.

**Tabelle 8:** Hydratationsgrade  $m$  (%) sowie berechnete und experimentell ermittelte Kapillarporositäten  $p$  (Vol.%) nach Powers für MAWC-Portlandzementprodukte (+ = mit Bentonit)

W/Z = 0,3	Vorlagerzeit			
	28 Tage		90 Tage	
	-	+	-	+
$m$	41,4	36,0	44,1	43,3
$P$ theor.	23,2	26,2	21,7	22,2
$P$ exp.	23,2	24,4	22,4	23,5
W/Z = 0,45				
$m$	48,9	44,2	50,9	54,5
$P$ theor.	35,5	37,8	34,6	33,0
$P$ exp.	39,7	41,9	34,6	37,3

## 6.2 Mechanische Eigenschaften der MAWC-Produkte

### 6.2.1 Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom W/Z-Wert

Die mechanische Beständigkeit von radioaktiven Abfall-Zementprodukten wird durch die Druckfestigkeit hinreichend beschrieben. Relevant ist die mechanische Beständigkeit der Produkte z.B. bei der betriebsinternen Handhabung oder bei Störfällen mit einer mechanischen Belastung, wie dies für Sicherheitsbetrachtungen für die Betriebsphase eines Endlagers unterstellt wird /6/.

Für die zahlreichen Untersuchungen wurden Zementproben unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und die Druckfestigkeiten der Proben ermittelt. Dabei ist zu beachten, daß die ermittelten Druckfestigkeiten nur dann direkt vergleichbar sind, wenn für die Messungen Proben gleicher Geometrie bei gleichen Prüfbedingungen (Belastungsgeschwindigkeit) verwendet wurden. Untersuchungen zur

Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Probengeometrie zeigen, daß z.B. die Ergebnisse für Würfelproben (Kantenlänge 4,25 cm) um ca. 60% höher liegen als die Werte für Zylinderproben ( $d = 5 \text{ cm}$ ,  $h = 5 \text{ cm}$ ). Aus diesem Grund ist es notwendig, bei der Angabe von Druckfestigkeiten für Zementprodukte die Probengeometrie mit anzugeben.

Tabelle 9: Druckfestigkeit von Zementproben als Funktion des W/Z-Wertes (PZ 45 F, Würfelproben, 100x100x100 mm)

W/Z-Wert	Druckfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	
	Zementstein	MAWC-Zementstein
0,25	82,5	53,5
0,3	77,5	51,0
0,4	63,5	34,5
0,5	42,0	17,0
0,6	20,5	13,0

Tabelle 9 enthält eine Zusammenstellung der Druckfestigkeit von Zementsteinproben und MAWC-Zementsteinproben mit unterschiedlichem W/Z-Wert. Sie zeigt eine Verringerung der Druckfestigkeit von Zementstein mit zunehmendem W/Z-Wert. Proben mit 10 Gew.% MAWC weisen bei gleichem W/Z-Wert geringere Druckfestigkeiten auf als Zementsteinproben.

Tabelle 10 zeigt für Proben mit unterschiedlichem Gehalt an MAWC die Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom W/Z-Wert. Proben mit höherem W/Z-Wert weisen geringere Druckfestigkeiten auf als Proben mit geringerem W/Z-Wert. Die Unterschiede sind jedoch im Bereich der niedrigen W/Z-Werte (0,2 - 0,3) nicht sehr ausgeprägt. Bei konstantem W/Z-Wert weisen Proben mit 10 Gew.% und 30 Gew.% MAWC vergleichbare Druckfestigkeiten auf, während die Druckfestigkeiten der Proben ohne MAWC deutlich höher liegen.

**Tabelle 10:** Abhängigkeit der Druckfestigkeit von Zementproben vom W/Z-Wert und vom MAW-Gehalt

W/Z- Wert	MAW-Gehalt (Gew.%)	Druckfestigkeit <sup>+) )</sup> (N/mm <sup>2</sup> )
0,2	-	35,5
	10,0	18,8
	30,0	21,8
0,3	-	34,5
	10,0	20,6
	30,0	21,7
0,4	-	26,3
	10,0	12,6
	30,0	14,6
0,5	-	15,5
	10,0	7,7
	30,0	8,4

<sup>+) )</sup> Prismen, 2x2x8 cm

### 6.2.2 Feinstaubbildung bei stoßartiger mechanischer Belastung

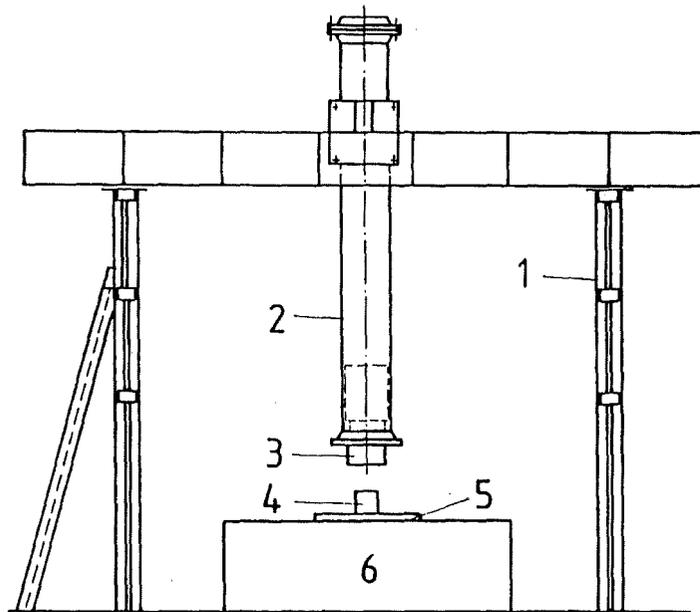
Bei Sicherheitsbetrachtungen zur Betriebsphase eines Endlagers wurden in der Bundesrepublik Deutschland Störfälle definiert, bei denen die Abfallgebinde einer mechanischen Belastung ausgesetzt werden. Dies kann zu einer Freisetzung von radioaktiven Staubpartikeln führen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Freisetzung von Feinstaub mit einer Korngröße von  $< 10 \mu\text{m}$ , da diese Partikel lungengängig sind und somit bei einer Inhalation zu einer internen Strahlenbelastung führen /6/. Zur Festlegung des Quellterms für die Staubfreisetzung aus Abfallgebinden wurden vergleichende Laboruntersuchungen und Experimente im 1:1-Maßstab (200 l Rollsickenfässer) durchgeführt.

#### 6.2.2.1 Abhängigkeit der Feinstaubbildung von der Druckfestigkeit der Proben

Die Druckfestigkeit der MAWC-Proben kann, wie eben beschrieben, schwanken. Deshalb wurden Laboruntersuchungen durchgeführt, um den

Einfluß der Druckfestigkeit auf die Feinstaubbildung zu ermitteln. In Kombination mit den Ergebnissen der Versuche im 1:1-Maßstab sollte es damit möglich sein, Aussagen für die in der Praxis zu erwartenden Werte zu erhalten.

In die Untersuchungen wurden Proben aus Zementstein (PZ 45 F) und Proben, die 10 Gew.%  $\text{NaNO}_3$  enthielten, eingesetzt. Die Größe der mechanischen Belastung (Stoßbeanspruchung) wurde so gewählt, daß die Zementsteinproben völlig zerstört wurden und die vollständige Stauberfassung sichergestellt war. Die Korngrößenverteilung der gebildeten Stäube wurde mit Hilfe der Lasergranulometrie bestimmt. Die unterschiedliche Druckfestigkeit der Proben wurde durch Variation des W/Z-Wertes zwischen 0,25 und 0,6 eingestellt. In Tabelle 9 ist die Zusammensetzung der verwendeten Proben sowie ihre Druckfestigkeit angegeben. Abbildung 13 zeigt schematisch die verwendete Versuchsanordnung.

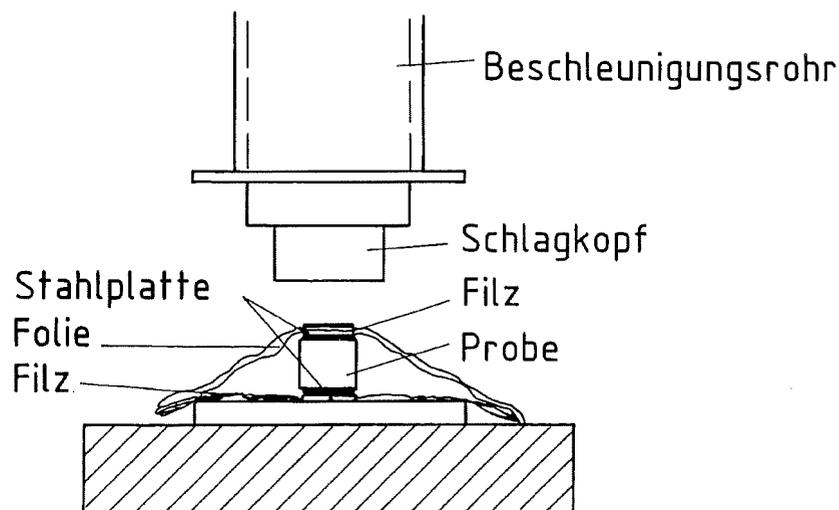


- |                    |                       |              |
|--------------------|-----------------------|--------------|
| 1 Prüfrahmen       | 2 Beschleunigungsrohr | 3 Schlagkopf |
| 4 Zementsteinprobe | 5 Stahlplatte         | 6 Fundament  |

**Abb. 13:** Schematische Darstellung der Laboranlage zur Bestimmung der Feinstaubbildung bei mechanischer Belastung von Zementproben

Bei dieser Versuchsanordnung erfolgt die Übertragung der kinetischen Energie beim Aufprall des Fallgewichtes auf den Prüfkörper. Die Masse des Fallkörpers betrug 1,224 kg. Die kinetische Energie des Stoßkopfes wurde durch die Fallhöhe eingestellt.

Aufgrund der Toleranzen bzgl. der Zielgenauigkeit des Fallgewichtes wurde der Schlagkopfdurchmesser auf 200 mm festgelegt. Da somit die Stoßfläche des Fallgewichtes größer als die Aufprallfläche des Probekörpers war, wurde die bestmögliche Übertragung der kinetischen Energie der Fallmasse auf den Probekörper erreicht. Um den bei der Zerstörung der Prüfkörper entstehenden Staub vollständig aufzufangen, wurde die in Abb.14 dargestellte Anordnung gewählt. Der Prüfkörper wurde in einen Polyethylensack gepackt, der nach der Evakuierung luftdicht verschlossen wurde. Um einer Beschädigung des Foliensackes während der Stoßbelastung vorzubeugen, wurde der Prüfkörper zwischen zwei Stahlplatten ( $d = 200 \text{ mm}$ ) gestellt. Ferner wurde zwischen Fundament und Foliensack sowie zwischen Foliensack und Stoßkopf eine Filzeinlage eingebracht. Der Foliensack wurde durch die Stoßbelastung nicht beschädigt, so daß das vollständige Auffangen des bei der Zerstörung entstehenden Staubes gewährleistet war.



**Abb. 14:** Schematische Darstellung der Auffangeinrichtung bei den Laboruntersuchungen zur Bestimmung der Feinstaubbildung bei mechanischer Belastung von Zementproben

Da die zur völligen Zerstörung der Prüfkörper notwendige kinetische Energie von deren Festigkeit abhängt, wurde als Bezugsgröße der Quotient aus der kinetischen Energie  $E_{kin}$  und der Druckfestigkeit  $D$  gewählt. Dieser wurde nach Ergebnissen aus Vorversuchen auf  $5 \text{ E4 mm}^3$  festgelegt und für alle Prüfkörper konstant gehalten. Die entsprechenden Daten für die unterschiedlich zusammengesetzten Produkte sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Kinetische Energie bei der Stoßbelastung von Zementproben bei konstantem Quotienten  $E_{kin}$ /Druckfestigkeit

W/Z-Wert	$E_{kin}$ (Nm)		$E_{kin}$ /Druckf. ( $\text{mm}^3 \times 10^3$ )
	Zementstein	MAW-Zementst.	
0,25	4127	2675	50
0,3	3875	2555	50
0,4	3167	1691	50
0,5	2099	851	50
0,6	1019	647	50

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

- Bei der Bestimmung der Festigkeit wurde die aus der Zementliteratur bekannte Abhängigkeit vom W/Z-Wert bestätigt. Mit der Zunahme des W/Z-Wertes verringert sich die Festigkeit der Proben. Die Zugabe von  $\text{NaNO}_3$  bewirkt eine Verringerung der Festigkeiten bis auf 60% der Werte der Proben ohne  $\text{NaNO}_3$ -Zusatz.
- Die Korngrößenverteilung des entstandenen Staubes zeigt nur bei den Proben ohne Zusatz von  $\text{NaNO}_3$  eine Abhängigkeit von der Druckfestigkeit. Mit zunehmendem W/Z-Wert, d.h. mit abnehmender Druckfestigkeit, nimmt der Anteil größerer Partikel zu. Bei den Proben mit  $\text{NaNO}_3$  ist diese Tendenz kaum ausgeprägt. Dies bedeutet, daß Unterschiede im untersuchten Druckfestigkeitsbereich keine Auswirkungen auf die Feinstaubbildung haben.

#### 6.2.2.2 Feinstaubfreisetzung aus Abfallgebinden

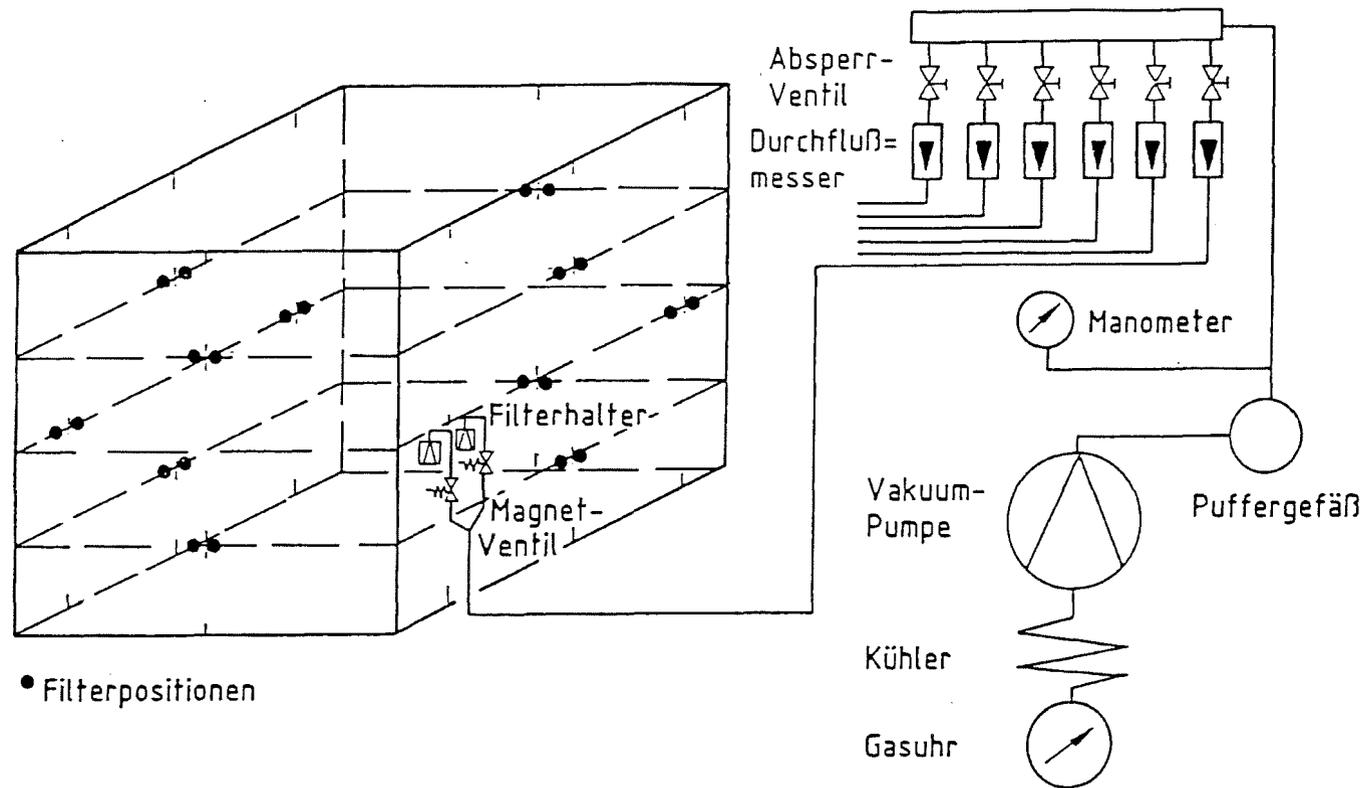
Bei der Ermittlung des Quellterms für die Radionuklidfreisetzung über den Luftpfad muß das Abfallgebinde (Produkt + Behälter) betrachtet werden. Daher sind Versuche im 1:1-Maßstab notwendig. Aus den Ergebnissen der Laborversuche läßt sich die Schutzwirkung des Behälters nicht ableiten.

Ziel der Untersuchungen war die quantitative Ermittlung des aus dem Abfallgebinde (Produkt und Behälter) freigesetzten Feinstaubes. Dabei wurde sowohl die Gesamtmenge ermittelt als auch eine Klassifizierung nach Korngrößen vorgenommen /15/. Von besonderem Interesse war dabei wiederum die Ermittlung des Feinstaubanteils mit der Korngröße  $< 10 \mu\text{m}$ .

Zum Zeitpunkt der Planung der Experimente wurde im Rahmen der Eignungsuntersuchungen zur Grube "Konrad" eine stoßartige Belastung von  $8 \text{ E5 Nm}$  zugrunde gelegt /6/.

Für die Untersuchungen wurden Zementprodukte (PZ 35 F,  $W/Z = 0,4$ , 10 Gew.%  $\text{NaNO}_3$ ) in 200 l Rollsickenfässern verwendet. Aufgrund der experimentellen Randbedingungen konnte ein stoßartiger Energieeintrag von  $3 \text{ E5 Nm}$  durch den Fall des Gebindes (Gewicht ca. 500 kg) auf ein unelastisches, stahlverstärktes Betonfundament (20 to armerter Beton,  $2 \times 2 \times 3 \text{ m}$ , 80 mm Stahlplatte) aus 60 m Höhe realisiert werden. Zur quantitativen Erfassung des freigesetzten Produktanteils war um das Fundament eine Box mit verschließbarem Dach errichtet. Zur Erfassung der Feinstaubfraktion waren an den Innenseiten der Box insgesamt 30 Filtereinheiten mit Nucleopore Filtern ( $0,2 \mu\text{m}$ ) angebracht, über die nach dem Gebindeaufprall Luft aus der Box abgesaugt wurde. Abb. 15 zeigt schematisch den Versuchsaufbau.

Zur Ermittlung der Staubbelegung der Filter wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ausgewählter Filterausschnitte gemacht und die Partikelanzahl sowie die Partikelgröße bestimmt. Anhand der Absaugparameter und der Filterbelegung wurde die Feinstaubkonzentration im Luftvolumen der Box ermittelt. Als weitere unabhängige Meßverfahren wurde ein Tyndallometer und bei zwei Versuchen ein



**Abb. 15:** Schematische Darstellung der Versuchsanordnung bei den Feldversuchen zur Ermittlung der Feinstaubfreisetzung aus 2001-Zement-Abfallgebinden bei mechanischer Belastung

Kaskadenimpaktor eingesetzt.

Die einzelnen Messungen zeigen übereinstimmend, daß unter den Versuchsbedingungen die Freisetzung von Feinstaub mit einer Partikelgröße  $< 10 \mu\text{m}$  max. 1,5 g beträgt. Bei einem homogenen Produkt von 400 kg entspricht diese Freisetzung max. ca.  $10^{-4}$  % des Inventars. Bei homogener Aktivitätsverteilung, wie dies für die MAWC-Zementprodukte vorausgesetzt werden kann, entspricht dies somit auch einer Aktivitätsfreisetzung von ca.  $10^{-4}$  % des Aktivitätsinventars für den untersuchten Lastfallbereich. Die Ergebnisse fanden Eingang in die Sicherheitsbetrachtungen für die Betriebsphase des geplanten Endlagers Konrad.

### **6.3 Thermische Beständigkeit von MAWC-Zementprodukten**

#### **6.3.1 Allgemeines**

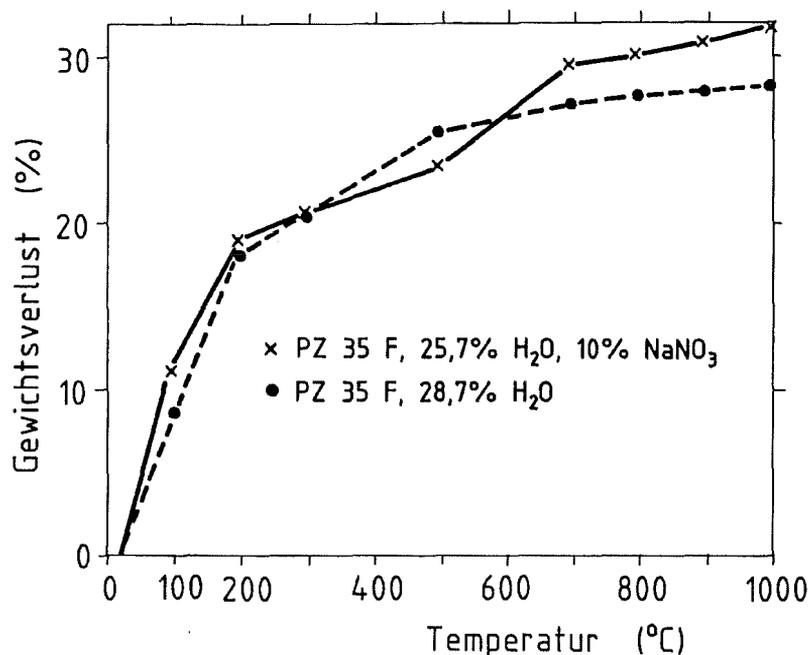
Zementstein ist nicht brennbar, aber die MAWC-Produkte enthalten eine bestimmte Menge Wasser, das durch Erhitzen freigesetzt werden kann, sowie  $\text{NaNO}_3$  und geringe Mengen organischer Komponenten, die thermisch zersetzt werden können. Durch die Freisetzung von Wasser und Zersetzungsprodukten kann es zu einer Aktivitätsfreisetzung aus Abfallgebänden, z.B. über die Bildung radioaktiver Aerosole, kommen.

Zementstein enthält, vereinfacht betrachtet, zwei Arten von Wasser, das ungebundene Porenwasser in den Gel- und Kapillarporen und das in den verschiedenen Hydratphasen gebundene Wasser. Das freie Porenwasser wird bereits durch Erwärmen auf  $105^\circ\text{C}$  freigesetzt. Die Freisetzung des in den Hydratphasen gebundenen Wassers ist abhängig vom Zersetzungspunkt der einzelnen Verbindungen und deshalb temperaturabhängig. Die Zersetzung des in den MAWC-Produkten enthaltenen  $\text{NaNO}_3$  erfolgt im Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$ .

#### **6.3.2 Laboruntersuchungen**

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Wasserfreisetzung wurden zunächst Laboruntersuchungen durchgeführt. Abb.16 zeigt die Temperaturabhängigkeit des aus thermogravimetrischen Messungen er-

mittelten Gewichtsverlustes für Zementsteinproben und MAWC-Proben. Die Versuche zeigen, daß ca. 2/3 des in den Proben enthaltenen Wassers im Temperaturbereich bis 200°C freigesetzt wird. Die MAWC-Proben zeigen im Bereich zwischen 500°C und 700°C einen weiteren Gewichtsverlust, der auf die Zersetzung des  $\text{NaNO}_3$  zurückzuführen ist. Deshalb ist der Gewichtsverlust der MAWC-Proben trotz geringeren Wassergehalts insgesamt höher als der der Zementsteinproben.



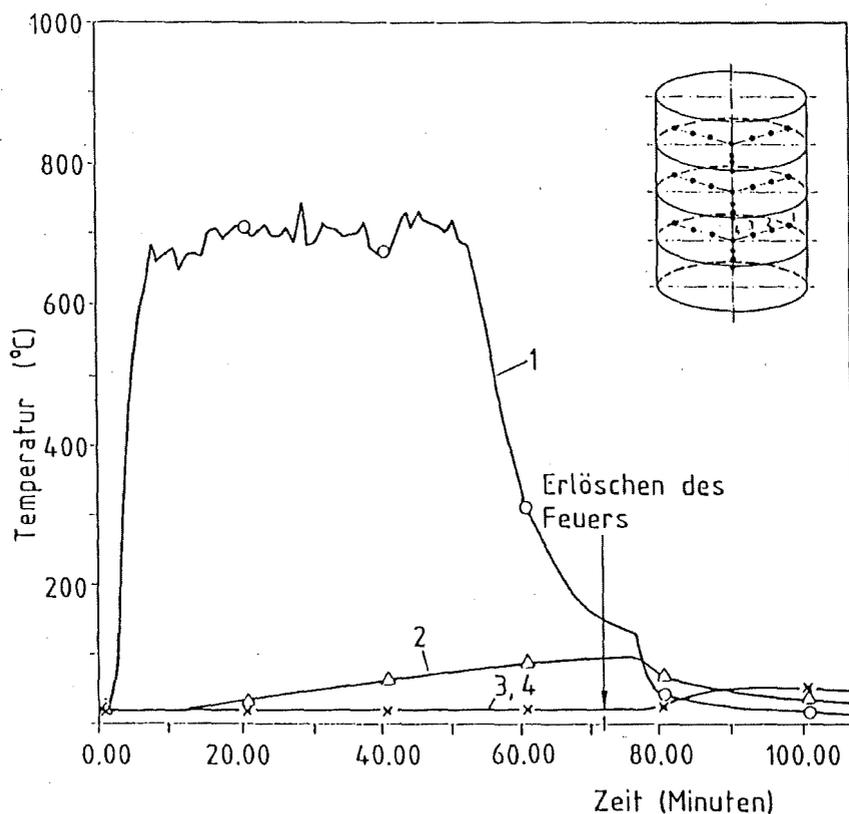
**Abb. 16:** Gewichtsverlust von Zementproben in Abhängigkeit von der Temperatur

### 6.3.3 Radionuklidfreisetzung aus 200l-Abfallgebinden bei thermischer Belastung

In Laborexperimenten kann nur die Temperaturabhängigkeit der Wasserfreisetzung aus den Zementprodukten bestimmt werden. Die Freisetzung von Wasser und damit von radioaktiven Aerosolen aus Abfallgebinden mit Zementprodukten ist jedoch, wie leicht einzusehen ist, eine Funktion des Energieeintrags in das Gebinde. Aus diesem Grund wurden zur Quelltermbestimmung Experimente mit 200l Gebinden unter vorgegebenen Randbedingungen durchgeführt. Für die Untersu-

chungen wurden inaktive MAWC-Zementprodukte in 200 l Rollstickenfässern verwendet. Die Produkte enthielten als Indikator  $\text{CsNO}_3$ . Die Brenndauer des Störfallfeuers (leichtes Heizöl) betrug 60 Minuten. Der Energieeintrag in das Zementprodukt beträgt unter den Versuchsbedingungen ca. 10% des Energieinventars des Brennstoffs von ca. 4,3 EJ. Bestimmt wurde der Gewichtsverlust der Produkte, die Wasserfreisetzung und die Na- und Cs-Freisetzung. Zusätzlich wurde die Temperaturverteilung im Zementprodukt ermittelt. Anhand der ermittelten Temperaturverteilung ist es möglich, einen Vergleich mit berechneten Werten vorzunehmen und die verwendeten Rechenmodelle zu bewerten.

Abb. 17 zeigt die Anordnung der Thermoelemente im Produkt sowie die Temperaturverteilung für die obere Thermoelementebene. Zur detaillierten Beschreibung der Versuchsdurchführung sei auf /15/ verwiesen.



**Abb. 17:** Temperaturverlauf in der unteren Ebene der Thermoelemente bei einem 1:1-Versuch zur Ermittlung der Radionuklidfreisetzung aus Zement-Abfallgebinden für einen Brand von 70 Minuten (Brennstoff 60 l leichtes Heizöl)

Unter den Versuchsbedingungen wurden insgesamt 10 l Wasser freigesetzt. Das entspricht ca. 10% des Wassergehaltes. Die Na- und Cs-Freisetzung betrug jeweils  $10^{-3}$  % des Inventars. Das Verhältnis Na/Cs im Produkt von 3,6 stimmte relativ gut mit dem Na/Cs-Verhältnis von 3,2 im freigesetzten Wasser überein. Dies läßt den Schluß zu, daß die Freisetzung nicht elementspezifisch, sondern über Aerosole erfolgt. Ferner besteht Proportionalität zwischen dem zeitlichen Verlauf der Wasser- und der Na/Cs-Freisetzung. Dies kann als ein weiterer Beleg dafür angesehen werden, daß die Na/Cs-Freisetzung über Aerosole erfolgt.

Die Temperaturmessungen zeigten, daß am äußeren Faßmantel die maximalen Temperaturen im Bereich von  $700^{\circ}\text{C}$  liegen. Im Produkt bildete sich ein steiler Temperaturgradient aus, bedingt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Zementproduktes. Die maximale Temperatur im Produktzentrum betrug ca.  $80^{\circ}\text{C}$  und wurde erst nach Erlöschen des Störfallfeuers erreicht.

Die Ergebnisse der Versuche zur Aktivitätsfreisetzung bei thermischer Belastung von MAWC-Zementprodukten und die Ergebnisse der Temperaturmessungen wurden, wie die Ergebnisse zur Feinstaubfreisetzung, bei den Sicherheitsbetrachtungen für das geplante Endlager Konrad verwendet.

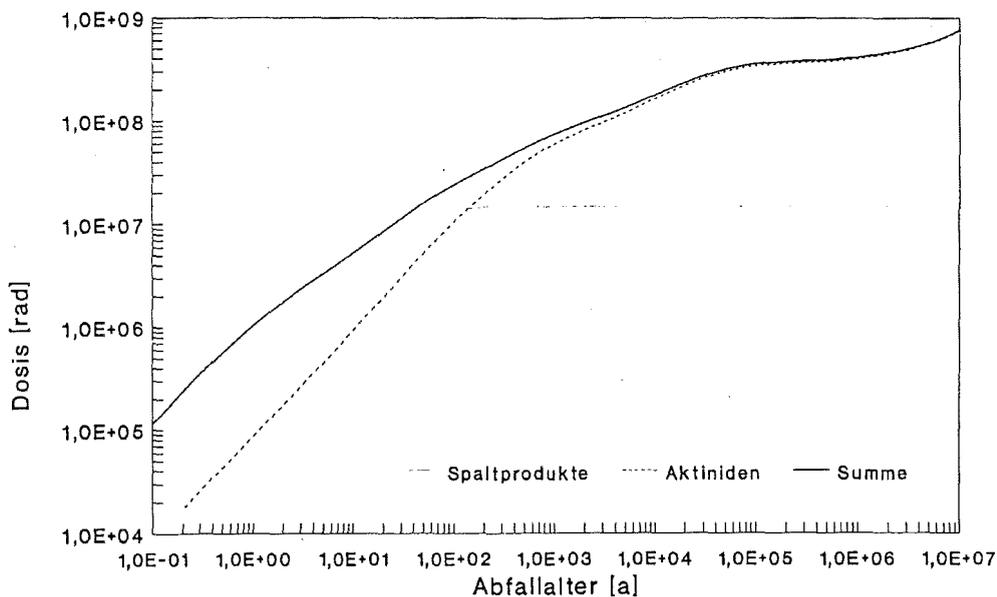
## **6.4 Chemische Eigenschaften der MAWC-Zementprodukte**

### **6.4.1 Strahlenbeständigkeit**

Die Absorption von Alphateilchen bzw. Beta/Gamma-Strahlung im Matrixmaterial Zementstein kann prinzipiell zu einer Änderung von Produkteigenschaften (z.B. Druckfestigkeit) und aufgrund des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes zur Bildung von Radiolysegasen führen. Die Auswirkungen der Bestrahlung auf die Eigenschaften unterschiedlich zusammengesetzter Abfallprodukte sind abhängig von der spezifischen Aktivität, der Radionuklidzusammensetzung und der Bestrahlungszeit.

Bei den MAWC-Zementprodukten sind als integrale Bestrahlungsdosen ca.  $5 \text{ E}8$  rad für die Alphadosis und ca.  $3 \text{ E}7$  rad für die Beta/Gamma-Dosis zugrunde zu legen. Den zeitlichen Verlauf der Do-

sis zeigt Abbildung 18. Die Abbildung zeigt, daß die maximale Gamma-Dosis bereits nach ca.  $10^2$  Jahren, die maximale Alpha-Dosis erst nach mehr als  $10^3$  Jahren erreicht wird.



**Abb. 18:** Berechnete  $\beta/\gamma$  - bzw.  $\alpha$  -Dosis für ein MAWC-Zementprodukt als Funktion der Zeit

Für Zementstein als Matrixmaterial kann aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse gesagt werden, daß merkliche Änderungen von Produkteigenschaften (z.B: Änderung der Druckfestigkeit) erst bei Strahlendosen  $> 10 \text{ E}10 \text{ rad}$  zu beobachten sind /16/. Daher ist bei der Beurteilung der Strahlenbeständigkeit der MAWC-Zementprodukte nur die Radiolysegasbildung zu berücksichtigen.

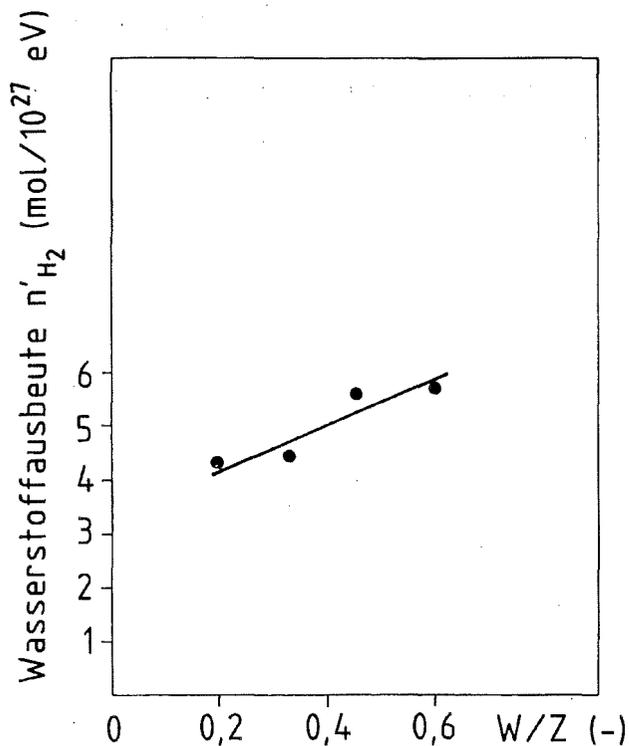
#### 6.4.1.1 Radiolysegasbildung bei Beta/Gamma-Bestrahlung

Da die MAWC-Zementprodukte ca. 30 Gew.% Wasser enthalten, besteht bei der Einwirkung von Alpha- und Beta/Gamma-Strahlung die Mög-

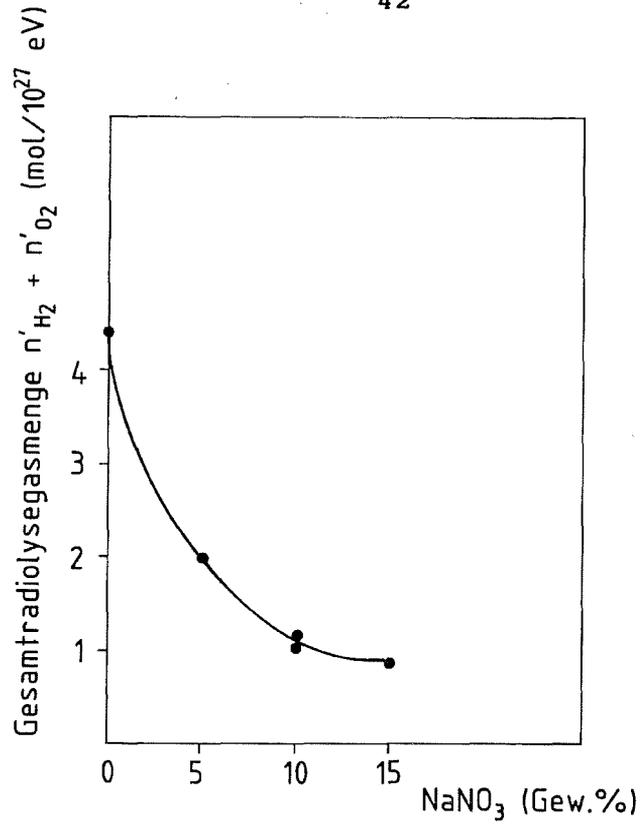
lichkeit der Bildung von Radiolysegasen, wobei insbesondere Wasserstoff von Bedeutung ist. Die Kenntnis der Wasserstoffbildung ist von sicherheitstechnischer Bedeutung, da Wasserstoff mit Luft explosive Gasgemische bilden kann. Aus diesem Grund wurden Bestrahlungsexperimente mit MAWC-Zementprodukten und Zementsteinproben durchgeführt. Zementsteinproben wurden als Vergleichsproben untersucht. Als Strahlenquelle wurde eine Co-60 Quelle sowie ein 10 MeV-Linearelektronenbeschleuniger verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Experimente findet sich in /17/. Die Abb.19 bis 21 zeigen die wesentlichen Ergebnisse der Co-60-Bestrahlungsexperimente. Die Angabe der ermittelten Mengen an Radiolysegasen erfolgt dabei in Form normierter molarer Ausbeuten  $n$ , bezogen auf  $10^{27}$  eV Strahlenenergie. Hierdurch werden Unterschiede in Gamma-Dosis und Probenmassen berücksichtigt. Außerdem sind die Werte einfach zu handhaben. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

- Als Radiolysegase werden nur Wasserstoff und Sauerstoff gebildet; Stickoxide und Stickstoff konnten nicht nachgewiesen werden.
- Zementsteinproben, die kein  $\text{NaNO}_3$  bzw. MAWC-Simulat enthalten, produzieren bei der Gammabestrahlung nur Wasserstoff. Die Mengen betragen 3 - 8 ml  $\text{H}_2$  (NB) pro kg Zementstein und Megarad. Diese Menge entspricht etwa der zu erwartenden Wasserstoffmenge, die sich aufgrund des Wassergehaltes und des G-Wertes für Wasser ergibt.
- Proben, die  $\text{NaNO}_3$  enthalten, zeigen zwei wesentliche Effekte: Die Wasserstoffausbeute verringert sich auf ca. 1/10 des Wertes der nitratfreien Proben und neben Wasserstoff wird Sauerstoff gebildet. Beide Effekte sind durch die Anwesenheit des  $\text{NO}_3^-$  zu erklären. Es ist ein effektiver Fänger für Elektronen und Wasserstoffradikale, die Vorläufer des  $\text{H}_2$ , und es bildet bei der strahlenchemischen Zersetzung  $\text{O}_2$  /18/.
- Mit zunehmendem W/Z-Wert und damit zunehmendem Wassergehalt nimmt die gebildete Wasserstoffmenge geringfügig zu. Die Zunahme ist dabei nicht proportional zum Wassergehalt.

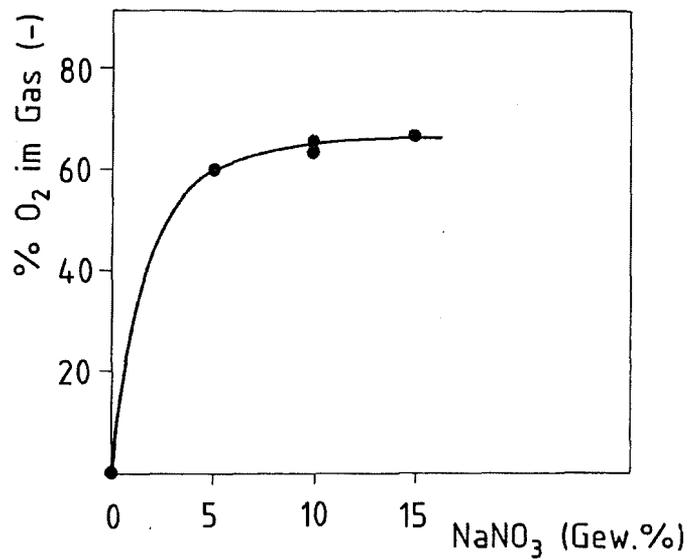
- Längere Aushärtezeiten des Zementsteins vor der Bestrahlung verringern die Wasserstoffmenge um maximal 25%. Dies weist auf die Überführung von ungebundenem Porenwasser in Hydratphasen des Zementsteins aufgrund des zunehmenden Hydratationsgrades hin.
- Die Bestrahlungsexperimente am 10 MeV-Linearelektronenbeschleuniger, der eine wesentliche höher Dosisleistung aufweist als die Co-60 Quelle, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Co-60-Bestrahlungen. Dies bedeutet, daß bei den Experimenten Dosisleistungseffekte nicht auftraten.



**Abb. 19:** Ausbeute an Radiolyse-Wasserstoff als Funktion des W/Z-Wertes



**Abb. 20:** Gesamtradiolysegasmenge (normiert) als Funktion des Nitratgehaltes im Zementprodukt



**Abb. 21:** O<sub>2</sub>-Gehalt im Radiolysegas als Funktion des Nitratgehaltes im Zementprodukt

#### 6.4.1.2 Radiolysegasbildung bei Alpha-Bestrahlung

Wie bereits erwähnt, sind bei den MAWC-Zementprodukten maximale Alpha-Strahlendosen von einigen  $10^8$  rad zu erwarten. Zur Ermittlung der Radiolysegasbildung durch Alphastrahlung wurden Experimente mit Pu-dotierten MAWC-Zementproben durchgeführt. Die angewandte Dosisleistung betrug  $2 \text{ E}4 - 8 \text{ E}4$  rad/h bei einer Gesamtdosis von  $4 \text{ E}7 - 1 \text{ E}8$  rad /19/.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei den MAWC-Zementprodukten ebenfalls nur Wasserstoff und Sauerstoff als Radiolysegase gebildet werden. Die Wasserstoffausbeute beträgt 0,8 - 1,7 ml pro kg MAWC-Zementprodukt und Megarad. Dieser Wert ist maximal um den Faktor 4 höher, als die Wasserstoffausbeute durch Beta/Gamma-Strahlung. Dies ist auf die unterschiedliche strahlenchemische Wirkung der verschiedenen Strahlenarten zurückzuführen. Bei Alpha-Bestrahlung werden die Primärprodukte aufgrund der hohen Energie der Alpha-Teilchen in einem kleinen Volumen in vergleichsweise hoher Konzentration erzeugt, wodurch die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Wasserstoffbildung ( $\text{H} \cdot + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{H}_2$ ) entsprechend hoch ist /18/. Die Wasserstoffausbeute bei MAWC-Proben ist 5 bis 10 mal geringer als der Wert für  $\text{NaNO}_3$  freie Proben. Dies ist wiederum auf die Fängerwirkung des  $\text{NO}_3^-$  zurückzuführen.

#### 7. Radionuklidfreisetzung aus MAWC-Produkten im Kontakt mit wässrigen Lösungen

Die Ermittlung der Radionuklidfreisetzung aus Abfallprodukten über den Wasserpfad nahm bei allen bisher durchgeführten Arbeiten einen breiten Raum ein. Bei der Endlagerung in tiefen geologischen Formationen, wie sie in der Bundesrepublik Deutschland vorgesehen ist, kann langfristig eine Radionuklidfreisetzung in die Biosphäre nur über den Kontakt der Abfallprodukte mit Wasser bzw. Salzlösungen und einen anschließenden Transport durch die geologischen Schichten erfolgen.

Bei der Radionuklidfreisetzung aus MAWC-Zementprodukten ist zu unterscheiden zwischen der kurzzeitigen Freisetzung, bei der keine wesentliche Änderung der Matrix aufgrund der Einwirkung wässriger

Lösungen auftritt, und der langfristigen Freisetzung, bei der auch der chemische Angriff des Auslaugmediums auf die Zementsteinmatrix erfasst wird. Die Festlegung der Kurz- bzw. Langzeitperiode ist dabei abhängig von der chemischen Zusammensetzung des wässrigen Mediums. Für die in der Bundesrepublik vorgesehene Endlagerung in Salzformationen sind gesättigte Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung zu betrachten. Über die chemischen Wechselwirkungen zwischen Zementprodukten und Salzlösungen, die für die längerfristige Radionuklidfreisetzung von Bedeutung sind, wird detailliert in Kapitel 8 berichtet.

Zu Beginn der Untersuchungen zur Zementierung der MAW-Konzentrate (1977) konnten noch keine standortspezifischen Randbedingungen für die Experimente zugrunde gelegt werden. Aus diesem Grund wurde für die Experimente auf die zum damaligen Zeitpunkt international angewandten Auslaugverfahren zurückgegriffen (IAEA- bzw. ISO-Verfahren) /20, 21/. Dabei konzentrierten sich die Untersuchungen zunächst auf Experimente mit Cs und Sr, da diese Nuklide die Hauptaktivitätsträger im MAW-Verdampferkonzentrat darstellen. Im Zuge der Präzisierung des Standortes für ein Endlager in der Bundesrepublik Deutschland (Konrad bzw. Gorleben) wurden dann die experimentellen Randbedingungen an die realen Gegebenheiten angepaßt. Unabhängig davon lassen jedoch die mit dem IAEA- bzw. ISO-Verfahren erzielten Ergebnisse relative Vergleiche unterschiedlich zusammengesetzter Zementprodukte zu.

### 7.1 Cs/Sr-Freisetzung

Zur Ermittlung der Cs/Sr-Freisetzung wurde neben den internationalen Verfahren auch ein selbst entwickelter Schnelltest angewandt, der bei erhöhter Temperatur (80°C) durchgeführt wird. Damit wurden bereits nach einer Versuchszeit von einem Tag Aussagen über die relative Freisetzung aus unterschiedlich zusammengesetzten Produkten erhalten /22/.

Untersucht wurde die Cs/Sr-Freisetzung in Abhängigkeit zahlreicher Parameter, wie z.B. Additive, Zementsorte, Temperatur und Abbindezeit. Über die Ergebnisse wurde bereits detailliert berichtet, so daß hier nur eine Zusammenfassung gegeben wird /22, 23/.

Als Maß der Freisetzung wurde der Diffusionskoeffizient  $D$  verwendet, der sich aus der Steigung  $m$  der Regressionsgeraden berechnen läßt, wenn die freigesetzte Menge gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen wird.

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

( $m$  = Probengewicht in g,  $V$  = Probevolumen in  $\text{cm}^3$ ,  $F$  = Probenoberfläche in  $\text{cm}^2$ )

Dieser Diffusionskoeffizient ist von der Versuchszeit unabhängig. Die ebenfalls oft verwendete Auslaugrate, die allerdings von der Versuchszeit abhängig ist, läßt sich aus  $D$  nach

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

( $\varrho$  = Dichte der Probe,  $t$  = Versuchszeit in Tagen)

berechnen.

### 7.1.1 Einfluß mineralischer Zusätze

Die Freisetzung bestimmter Radionuklide aus Zementprodukten läßt sich durch Zusatz mineralischer Stoffe verringern. Auf der Basis einer Literaturübersicht wurden die folgenden, kommerziell erhältlichen Materialien untersucht, wobei als Auswahlkriterium die Ionen-Austauschkapazität und die Ionen-Selektivität zugrunde gelegt wurde:

- Vermiculit, natürlich und expandiert
- natürlicher Bentonit (Ca-Bentonit)
- aktivierter Bentonit (Na-Bentonit)
- säureaktivierter Bentonit
- Illit
- Attapulgit
- Kaolinit
- synthetische Zeolithe.

Es zeigte sich, daß nur der natürliche Bentonit die Cs-Freisetzung

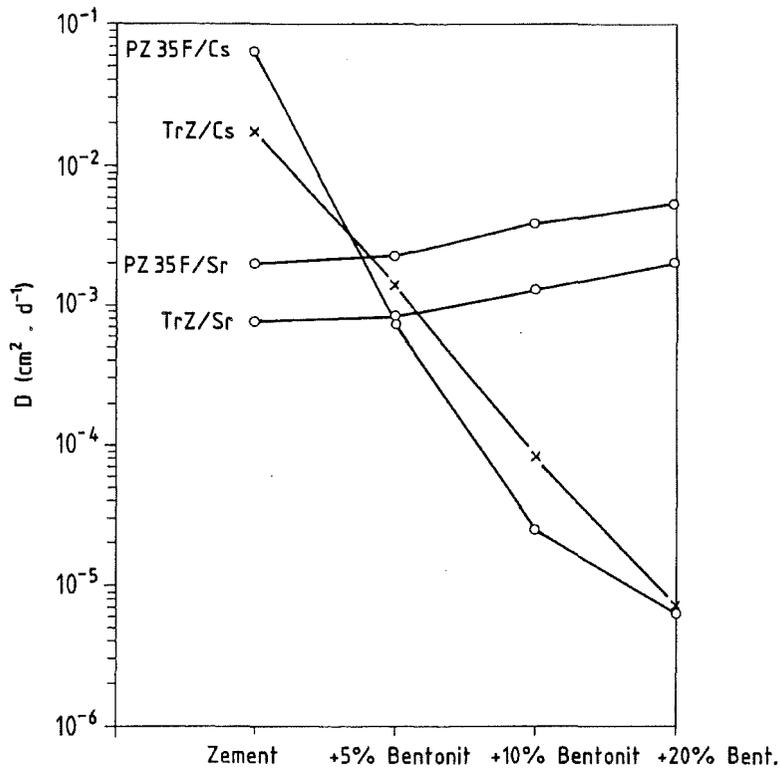
deutlich verringert, obwohl dieser Bentonit nur einen relativ geringen Gehalt an Montmorillonit aufweist. Die Sr-Freisetzung wird in keinem der untersuchten Fälle beeinflusst. In Tabelle 12 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Cs-Freisetzung in Leitungswasser zusammengestellt. Für die weiteren Untersuchungen wurde aufgrund dieser Ergebnisse nur noch der natürliche Ca-Bentonit eingesetzt. An dieser Stelle sei aber bereits darauf hingewiesen, daß durch den Zusatz des Ca-Bentonits die Korrosionsbeständigkeit der Zementproben erniedrigt wird. Eine detailliertere Beschreibung dieses Effekts erfolgt im Kapitel 8.

Tabelle 12: Einfluß verschiedener Tonmaterialien auf den effektiven Cs-Diffusionskoeffizienten D in Zementprodukten (IAEA-Test, Leitungswasser, W/Z = 0,38, jeweils 5% Zusatz an Tonmineralien)

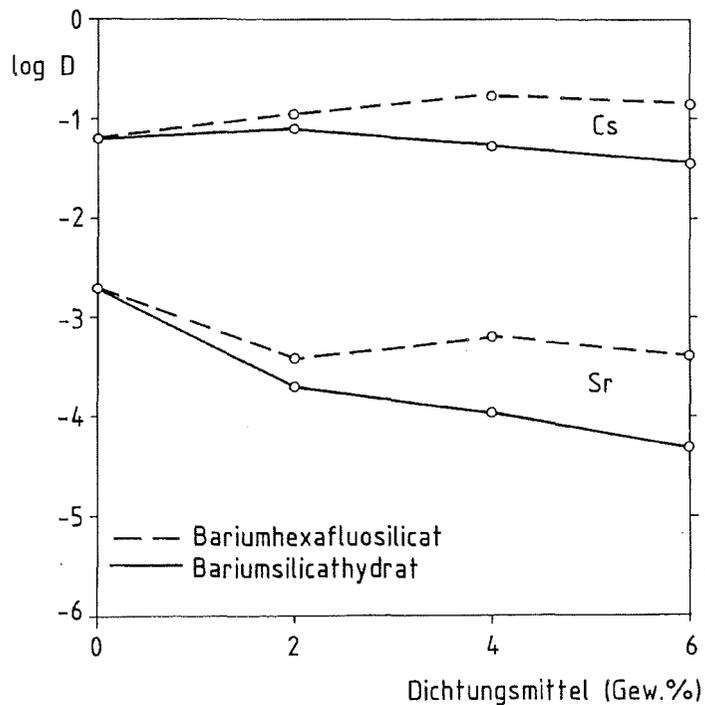
	D (cm <sup>2</sup> .d <sup>-1</sup> )
ohne Zusatz	2,3 E-4
Ca-Naturbentonit (Kärlich)	5,4 E-7
Na-Naturbentonit (USA)	1,6 E-5
Na-Aktivbentonit (Geisenheim)	2,9 E-5
H-Bentonit (Niederbayern)	3,4 E-5
Ca-Naturbentonit (Niederbayern)	7,9 E-5
Na-Aktivbentonit (Kärlich)	1,2 E-4
Vermiculit (USA)	1,5 E-4
Kaolinit	2,4 E-4
Illit	2,4 E-4
Zeolith	1,3 E-3
Attapulgit	3,3 E-3

Abb. 22 zeigt die Abhängigkeit der Cs-Freisetzung vom Bentonitgehalt im Zementprodukt. Während die Cs-Freisetzung mit zunehmendem Bentonitgehalt deutlich verringert wird, ergibt sich für die Sr-Freisetzung kein Einfluß.

Zur Verbesserung der Sr-Rückhaltung wurden deshalb Zusätze untersucht, die als Zementdichtungsmittel im Handel erhältlich sind. Wie Abb. 23 zeigt, ist ein Bariumsilicathydrat besonders wirksam; weniger günstig ist Bariumhexafluorosilicat. Dies gilt allerdings



**Abb. 22:** Abhängigkeit der Auslaugung ( $D$ ) von Cs und Sr aus Portlandzement- und Traßzementprodukten in Abhängigkeit vom Bentonitgehalt (Schnelltest)



**Abb. 23:** Cs- und Sr-Auslaugung ( $\log D$ ) aus einem Zementprodukt (PZ 35F, 10 Gew.%  $\text{NaNO}_3$ ,  $W/Z = 0,38 - 0,48$ ) bei Zusatz von Zementdichtungsmitteln

nur bei höherer Temperatur, wie 80°C. Bei Raumtemperatur bleibt der Zusatz von Bariumsilycathyrat ohne Einfluß. Die Cs-Freisetzung wird durch diese Zusätze nicht beeinflusst.

### 7.1.2 Einfluß der Zementsorte

Tabelle 13 zeigt die Diffusionskoeffizienten für Zementprodukte ohne Zusatz, mit 10% Bentonit und zusätzlich mit 6% Bariumsilycathyrat nach dem Schnelltestverfahren. Die Werte bestätigen die Rückhaltewirkung des Bentonits für Cs und des Bariumsilycathyrats für Sr. Darüber hinaus ist bei der Cs-Rückhaltung ein leichter Vorteil der Puzzolan-Zemente HOZ 35 L/NW-HS und TrZ zu erkennen. Die übrigen Zementsorten ergeben keine Unterschiede.

Tabelle 13: Einfluß von Zementsorte und Zusätzen auf den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{d}$ ), (Schnelltest, dest. Wasser, 80°C)

W/Z-Wert	ohne Zusatz		10% Bentonit		10% Bentonit 6% BSH	
	0,38		0,52		0,88	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
PZ 35 F	6,4 E-2	1,1 E-3	8,1 E-4	2,8 E-3	9,3 E-4	8,3 E-4
PZ 45 F	1,0 E-1	2,6 E-3	1,3 E-5	4,4 E-3	1,3 E-5	1,6 E-3
PZ 45 F HS	8,3 E-2	2,1 E-3	1,4 E-4	3,4 E-3	1,6 E-5	8,0 E-4
EPZ 35 F	5,7 E-2	1,9 E-3	1,3 E-4	5,0 E-3	2,5 E-6	6,4 E-4
HOZ 35 L NW/HS	4,5 E-2	1,4 E-3	2,0 E-6	1,7 E-3	2,9 E-7	3,9 E-4
TrZ 35 L	1,7 E-2	7,7 E-4	8,2 E-5	1,3 E-3	4,1 E-6	2,8 E-4

Tabelle 14 zeigt die entsprechenden Ergebnisse nach dem IAEA-Auslaugtest. Auch hier ist die Cs-Freisetzung bei TrZ erniedrigt. Aus diesen Ergebnissen läßt sich jedoch noch nicht ableiten, daß HOZ oder TrZ bevorzugt für die Zementierung von MAWC zu verwenden ist. Hierzu müssen auch die Langzeitbeständigkeit der Produkte und die betrieblichen Randbedingungen berücksichtigt werden.

**Tabelle 14:** Einfluß von Zementsorte und Zusätzen auf den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{d}$ ) beim IAEA-Auslaugtest

W/Z-Wert	ohne Zusatz		10% Bentonit		10% Bentonit 6% BSH	
	0,38		0,52		0,88	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
PZ 35 F	1,8 E-3	1,5 E-5	2,1 E-8	3,7 E-5	1,6 E-8	6,0 E-5
PZ 45 F	2,8 E-3	5,8 E-5	5,2 E-8	6,2 E-5	7,7 E-8	3,2 E-5
HS						
PZ 35 L	1,1 E-3	1,8 E-5	6,3 E-8	5,5 E-5	5,1 E-8	3,3 E-5
NW/HS						
TrZ 35 L	1,3 E-4	1,5 E-5	8,7 E-9	2,7 E-5	2,3 E-8	1,2 E-5

### 7.1.3 Einfluß des Salzgehalts im Produkt

Es wurden Proben hergestellt, die zwischen 0% und 16,3% Salz (PZ-Proben) bzw. 19,5% (Proben mit Bentonit und Bariumsilycatthydrat) enthielten.

**Tabelle 15:** Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{d}$ ) vom Salzgehalt im Endprodukt (Schnelltest,  $80^\circ\text{C}$ , dest.  $\text{H}_2\text{O}$ )

Salzgehalt (Gew.%)	PZ 35 F (W/Z = 0,39)		PZ 35 F + 10% Bentonit + 6% BSH (W/Z = 0,88)	
	Cs	Sr	Cs	Sr
0	8,4 E-2	5,6 E-5	1,1 E-5	9,2 E-5
5	9,6 E-2	1,3 E-4	1,2 E-5	2,9 E-5
10	9,5 E-2	6,5 E-4	3,9 E-4	1,5 E-4
15	5,4 E-2	3,4 E-4	1,3 E-3	1,7 E-5
16,3	7,8 E-2	9,7 E-4	1,8 E-3	9,2 E-6
19,5	-	-	2,4 E-3	4,0 E-6

Die in Tabelle 15 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß nur bei den Proben, die Zusätze enthalten, die Cs-Freisetzung mit dem Salzge-

halt ansteigt. Dies kann auf die erhöhte Na-Konzentration in den Proben zurückgeführt werden. Dadurch wird die Cs-Adsorption des Bentonits verringert. Bei Proben ohne Zusätze und bei Sr ist keine Abhängigkeit der Radionuklidfreisetzung vom Salzgehalt zu erkennen.

#### 7.1.4 Einfluß der Abbindezeit

Um den Einfluß der Abbindezeit festzustellen, wurden mehrere Parallelproben aus PZ ohne Zusatz, mit Bentonit sowie mit Bentonit und Bariumsilycat hergestellt und nach Abbindezeiten zwischen einer Woche und 6 Monaten nach der Schnelltestmethode in destilliertem Wasser und in quinärer Salzlösung untersucht. Die Versuche zeigen, daß die Abbindezeit innerhalb des untersuchten Bereiches keinen Einfluß auf die Cs/Sr-Freisetzung hat. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die wesentlichen Reaktionen, die die Struktur der Zementprodukte bestimmen, bereits in der ersten Woche ablaufen.

#### 7.1.5 Temperaturabhängigkeit der Cs/Sr-Freisetzung

Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gilt in der Regel eine Arrhenius-Gleichung der Form

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

Dabei stellt  $Q$  die Aktivierungsenergie dar. Trägt man die Logarithmen der Diffusionskonstanten gegen die reziproken absoluten Temperaturen auf, so muß sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie  $Q$  berechnen läßt.

Mit der Schnelltestmethode wurden die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den daraus berechneten Aktivierungsenergien in Tabelle 16 angegeben. Der niedrige Wert für Sr in Gegenwart von Bariumsilycat drückt die geringe Temperaturabhängigkeit der Sr-Freisetzung bei diesem Produkt aus. Im übrigen liegen die Werte in der gleichen Größenordnung wie Werte von Aktivierungsenergien in verschiedenen Gläsern /24/.

**Tabelle 16:** Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{d}$ ), (Schnelltest, dest. Wasser)

Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )		25	40	60	80	Aktivierungsenergie (kcal/Mol)
PZ (W/Z=0,38)	Cs	1,8 E-3	8,3 E-3	2,2 E-2	7,8 E-2	13,7
	Sr	1,2 E-5	8,3 E-5	3,6 E-4	1,6 E-3	18,3
PZ + 10% NB (W/Z=0,52)	Cs	7,1 E-8	1,3 E-6	7,5 E-6	5,9 E-5	24,7
	Sr	4,4 E-5	1,6 E-6	5,7 E-4	2,4 E-3	15,0
PZ + 10% NB + 6% BSH (W/Z=0,88)	Cs	6,6 E-8	1,2 E-6	2,5 E-6	2,8 E-5	21,2
	Sr	7,4 E-5	1,7 E-4	3,9 E-4	8,5 E-4	9,2

#### 7.1.6 Einfluß der Probengröße

Ziel der Versuche war die Prüfung der Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf Originalproben. Hierzu wurden 200 l Proben eingesetzt um die apparatespezifischen Einflüsse auf die Eigenschaften der Produkte zu erfassen. Diese Versuche werden als Langzeituntersuchungen über einen Zeitraum von mehreren Jahren durchgeführt.

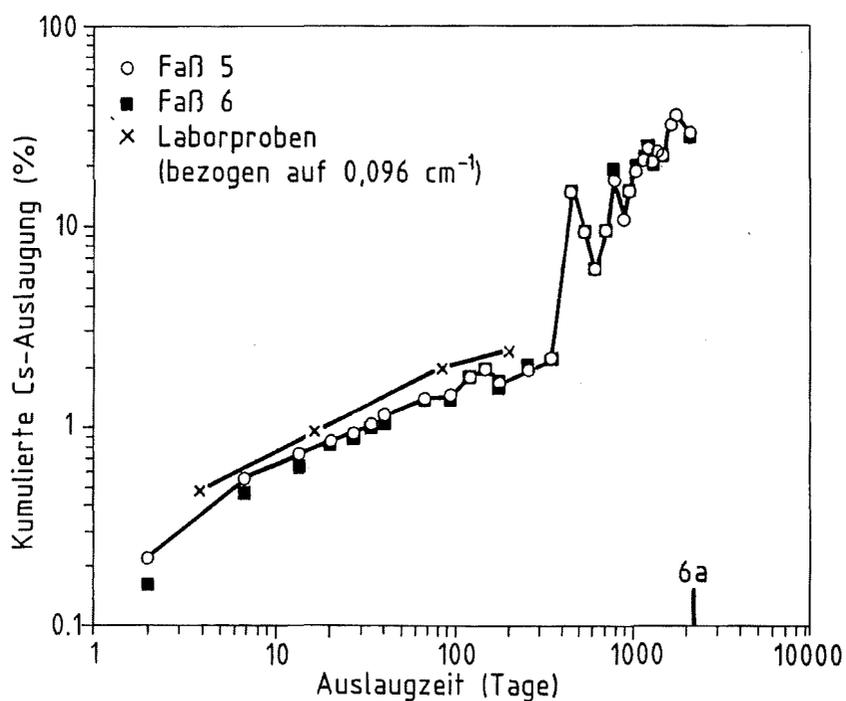
##### 7.1.6.1 Untersuchungen mit inaktiven Proben

Zwei Proben wurden mit einer In-Faß-Mischanlage mit Planetenmischer, wie sie im KfK zur Zementierung der Verdampferkonzentrate verwendet wird, hergestellt. Die Zusammensetzung des verwendeten MAWC-Simulats ist in Tabelle 17 angegeben. Die Auslagerung der Proben (Volumen 160 l) erfolgt in 160 l Q-Lösung bei  $40^{\circ}\text{C}$ .

Bisher liegen Ergebnisse bis zu einem Versuchszeitraum von 6 Jahren vor. Abb. 24 zeigt den zeitlichen Verlauf der Cs-Freisetzung. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus Laboruntersuchungen angegeben.

**Tabelle 17:** Zusammensetzung des MAWC-Simulats für die Auslaugversuche mit 2001-Produkten

Komponenten	kg/100 kg
KfK-Leitungswasser	75,04
NaNO <sub>3</sub>	21,78
CsNO <sub>3</sub>	2,53
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,005
NaF	0,109
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,111
TBP	0,01
DBP/MBP (1:1)	0,005
NaOH	0,005
Marlophen 812	0,060
Marlox FK 64	0,060
Kerosin	0,001



**ABB.24:** Zeitlicher Verlauf der Cs-Auslaugung aus inaktiven MAWC-2001-Zementproben,  $O/V = 0,096 \text{ cm}^{-1}$  (Laborproben zum Vergleich) in Q-Lösung bei 40°C

Die Cs-Freisetzung aus Laborproben und Originalproben ist bis zu einem Versuchszeitraum von 200 Tagen vergleichbar. Danach ist aus den Laborproben das gesamte Cs-Inventar freigesetzt. Eine erhöhte Cs-Freisetzung, die auf herstellungsbedingte Produkteigenschaften zurückzuführen wäre (z.B. erhöhte Porosität), läßt sich anhand dieser Ergebnisse nicht erkennen.

Bei den Originalproben tritt nach ca. 600 Tagen eine deutliche Erhöhung der Cs-Freisetzung auf, was auf die fortgeschrittene Korrosion der Proben und die damit verbundene Oberflächenvergrößerung durch Ribildung zurückgeführt werden kann. Abbildung 25 zeigt eine Probe nach einer Versuchsdauer von 6 Jahren, die an der Oberfläche deutlichen Korrosionsangriff aufweist.

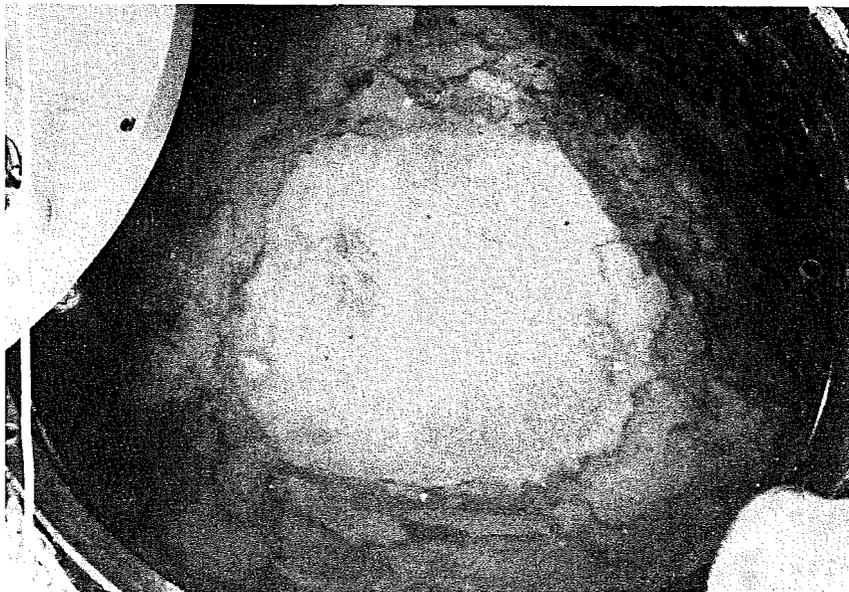


Abb. 25: In Q-Lösung korrodiertes, inaktives 2001 Zementprodukt  
(Versuchszeit 5 Jahre,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ )

#### 7.1.6.2 Untersuchungen mit realen Proben

Untersucht werden zwei Parallelproben, die in der Betriebs-Zemen-

tieranlage des KfK hergestellt wurden. Aus Strahlenschutzgründen konnten nur LAW-Zementproben mit entsprechend geringer Gamma-Dosisleistung verwendet werden. Die Zusammensetzung der Produkte ist in Tabelle 18 angegeben. Tabelle 19 enthält die Angaben zur Gesamtaktivität und zur Aktivitätsverteilung. In Tabelle 20 ist die chemische Zusammensetzung des verwendeten LAW-Verdampferkonzentrats angegeben.

Tabelle 18: Zusammensetzung der realen 2001-Zementprodukte

PZ 45 F	156,3 kg
Wasser	98,5 kg
Salz	26,2 kg
Gesamtgewicht	281,0 kg
Dichte	1,7 kg/l

Tabelle 19: Radiochemische Zusammensetzung der realen 2001-Zementprodukte (Bezugsdatum 15.11.1984)

H-3	2,9 E6	Bq/200 l-Produkt
Na-22	6,2 E6	"
Mn-54	1,4 E7	"
Co-60	6,9 E7	"
Zr-95	4,9 E7	"
Nb-95	1,4 E8	"
Ru-106/Rh-106	2,9 E9	"
Sb-125	5,3 E8	"
Cs-134	7,9 E7	"
Cs-137/Ba-137	7,2 E8	"
Ce-144/Pr-144	8,5 E8	"
Am-241	5,8 E8	"
Gesamt-Alpha Aktivität	1,14 E9	"
Gesamt-Beta "	8,50 E9	"
Pu	0,38 E-1	g/200 l-Produkt
Uran	1,57 E2	"

Isotopenzusammensetzung des zur Zementierung gelangten Pu und U  
(Atom-%)

Pu-238	1,0	U-235	0,31
Pu-239	62,58	U-238	99,69
Pu-240	26,08		
Pu-241	6,24		
Pu-242	4,10		

Bei der Herstellung der 200l-Proben wurden jeweils sechs 100 ml Proben abgenommen und nach Aushärtung für Laboruntersuchungen verwendet. Dabei wurde auch die Druckfestigkeit ermittelt; sie beträgt  $14+1 \text{ N/mm}^2$ .

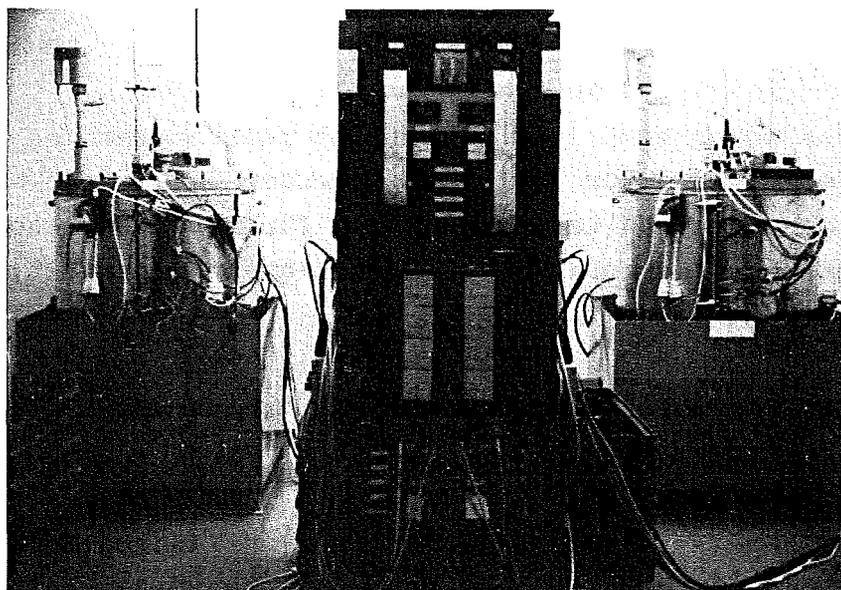
Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung des LAW-Verdampferkonzentrates

Na <sup>+</sup>	101,30	g/l
Ca <sup>2+</sup>	0,07	
Fe <sup>3+</sup>	0,17	
Cr <sup>3+</sup>	0,05	
Ni <sup>2+</sup>	0,41	
Cl <sup>-</sup>	22,45	
F <sup>-</sup>	2,85	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18,81	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,44	
Dichte	1,202	kg/l
pH-Wert	11,9	
Trockenrückstand	250,0	g/l

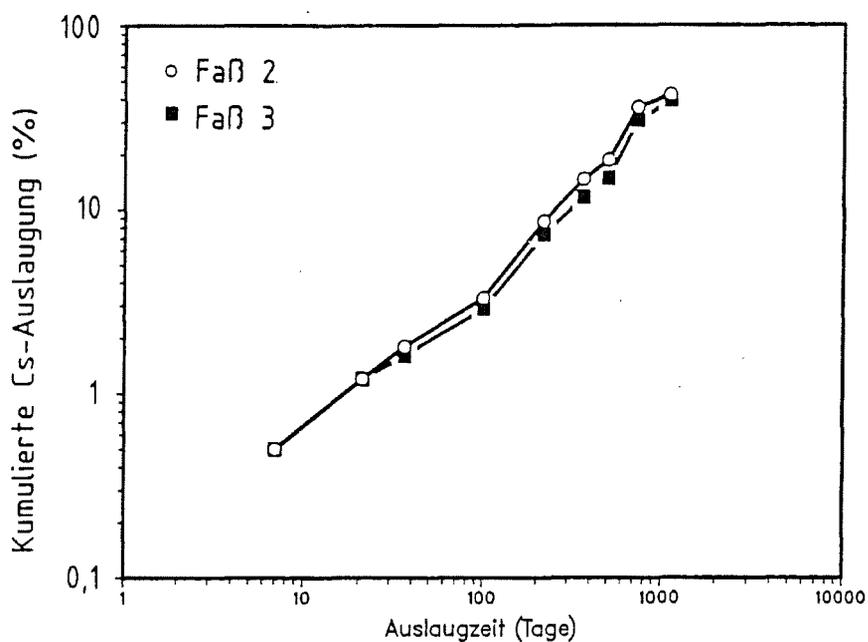
Abb. 26 zeigt die verwendete Versuchsanordnung. Wie die inaktiven Versuche werden die aktiven bei 40°C und mit Q-Lösung durchgeführt, wobei 400l Q-Lösung eingesetzt wurden.

Bisher liegen Ergebnisse für einen Untersuchungszeitraum von 3 Jahren vor. Als freigesetzte Radionuklide in den Lösungen wurde nur Cs 134/137 nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in Abb. 27 dargestellt. Im Vergleich zu den inaktiven Proben ist die Cs-Freiset-

zung zu Beginn etwas höher, was auf den höheren W/Z-Wert und damit auf die höhere Porosität der Proben zurückgeführt werden kann. Nach 600 Tagen Auslagerungszeit ist die Cs-Freisetzung aus den inaktiven und aktiven Proben vergleichbar.



**Abb. 26:** Versuchsaufbau für die Auslaugexperimente mit realen 2001 LAWC-Zementprodukten (Q-Lösung, 40°C)



**Abb. 27:** Zeitlicher Verlauf der Cs-137 Auslaugung aus realen 2001-Zementprodukten (Q-Lösung, 40°C, O/V = 0,096 cm<sup>-1</sup>)

Wie bereits erwähnt, sind diese Versuche als Langzeitversuche konzipiert. Über die endgültigen Ergebnisse wird zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet.

## 8. Korrosionsbeständigkeit von Zementprodukten

### 8.1 Allgemeines

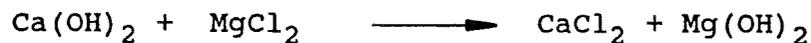
Für die längerfristige Radionuklidfreisetzung aus Zementprodukten ist die Korrosion der Zementprodukte in den wässrigen Lösungen von Bedeutung, da z.B. durch Korrosion eine Oberflächenvergrößerung bewirkt werden kann. Das Ausmaß des chemischen Angriffs der Lösung ist dabei u.a. abhängig von der Zusammensetzung der Lösung, die für den Angriff zur Verfügung steht.

Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit unterschiedlich zusammengesetzter Zementprodukte und zur Klärung der Korrosionsmechanismen wurden deshalb umfangreiche Untersuchungen durchgeführt.

Nach den chemischen Reaktionen, die bei den Korrosionsvorgängen ablaufen, lassen sich drei Arten der Einwirkung unterscheiden.

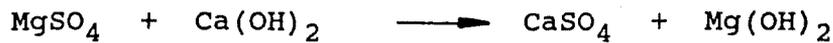
- I. Korrosion durch Auslaugung
- II. Korrosion durch Austauschreaktionen und Auslaugung leicht löslicher Komponenten
- III. Korrosion durch Treibvorgänge, hervorgerufen durch die Bildung neuer Phasen im Zementstein unter Volumenzunahme

Ein Beispiel für die Korrosion I. Art stellt der Angriff von Wasser dar. Dabei wird das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus dem Zementstein herausgelöst. Korrosion II. Art wird z.B. durch den Angriff von  $\text{MgCl}_2$ -Lösung hervorgerufen. Durch die Austauschreaktion



entsteht leicht lösliches  $\text{CaCl}_2$ , welches dann herausgelöst wird.

Korrosion III. Art tritt z.B. bei der Einwirkung von  $\text{MgSO}_4$ -Lösung auf.



Die in den Poren entstehenden Kristalle von  $\text{CaSO}_4$  wachsen und üben eine treibende Wirkung aus.

Bei den Salzlösungen, die für Sicherheitsbetrachtungen berücksichtigt werden müssen, handelt es sich neben NaCl-Lösung hauptsächlich um Lösungen mit wechselnden Gehalten an  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ , KCl und NaCl. Tabelle 21 zeigt die Zusammensetzung von Gleichgewichtslösungen, die sich in Abhängigkeit vom Mineralbestand im Einlagebereich ausbilden können. Bei Lösungen dieser Zusammensetzung tritt entweder reine Mg-Korrosion auf (wenn kein  $\text{MgSO}_4$  enthalten ist) oder  $\text{MgSO}_4$ -Korrosion.

Tabelle 21: Zusammensetzung der für Steinsalzlagerstätten relevanten Salzlösungen (Angaben in Gew.%)

	NaCl	KCl	$\text{MgCl}_2$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
quinäre Lsg. Q	1,4	4,7	26,8	1,4	-	-	65,7
quinäre Lsg. Z	0,2	0,7	36,4	0,8			61,9
NaCl-Lsg.	26,9						73,1
KCl-Lsg.	30,7						69,3
NaCl/ $\text{CaSO}_4$ -Lsg.	26,9				0,5		72,6
$\text{CaCl}_2$ -Lsg.						57,4	42,6

## 8.2 Untersuchungsmethoden

Für vergleichende Korrosionsuntersuchungen werden die im folgenden aufgeführten Untersuchungsmethoden allgemein angewandt:

- äußere Betrachtung des Schadensbildes (Rißbildung, Quellung, Kristallisation)
- Ermittlung der chemischen Änderungen in den Probekörpern (Röntgenbeugung, Mikrosondenaufnahmen)

- Ermittlung der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsmedien
- Messung von Längen- und Volumenänderung der Probekörper
- Messung der Festigkeitsänderung der Probekörper  
(Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit)
- Messung der Änderung des dynamischen Elastizitäts-Moduls

Durch die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der mechanischen Festigkeit der Probekörper läßt sich der Korrosionsfortschritt recht gut verfolgen. Nachteil dieser Methode ist, daß es sich um eine zerstörende Prüfung handelt, und daß daher zahlreiche Probekörper benötigt werden. Deshalb wurde auch bei Korrosionsuntersuchungen der Weg der zerstörungsfreien Untersuchung eingeschlagen. Eine dieser Möglichkeiten ist die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs des dynamischen Elastizitäts-Moduls (E-Modul). Die Bestimmung des dyn. E-Modul kann entweder durch Messen der Resonanzfrequenz der Probekörper bei Anregung mit Schallwellen oder durch Messung der Dämpfung der Resonanzfrequenz bei mechanischer Anregung erfolgen /25/. Einschränkend gilt für beide Meßmethoden, daß ihre Anwendung nur möglich ist, solange die Probekörper keine Risse oder größere Abplatzungen aufweisen.

### **8.3 Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der Zusammensetzung der Zementprodukte**

Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit unterschiedlich zusammengesetzter Zementprodukte gegenüber gesättigten Salzlösungen wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm durchgeführt. Durch ein Vorprogramm wurde zunächst die Zahl der im nachfolgenden Hauptprogramm zu untersuchenden Parameter eingeschränkt. Dazu wurden geeignete Proben 180 Tage in quinärer Lösung, NaCl-Lösung oder Wasser gelagert und geprüft. Über die Ergebnisse des Vorprogramms wurde bereits ausführlich berichtet /23/.

Als Versuchsparameter im Hauptprogramm wurden untersucht:  
Zementart, Zusatzstoffe (Sand und Bentonit), W/Z-Wert, Aushärte-

zeit, Temperatur und Druck.

Bei der Auswahl der Temperaturen und Drucke wurden die endlager-spezifischen Randbedingungen zugrunde gelegt. Als Temperaturen wurden 40°C und 90°C ausgewählt und als Druck 1 bar und 130 bar. 130 bar entspricht dem hydrostatischen Druck der Salzlösung bei einer Teufe von 1000 m.

In die Untersuchungen wurden Mörtelproben (Sand/Zement = 3) und MAWC-haltige Zementsteinproben aus PZ 35 F (28 Tage und 90 Tage Vorlagerzeit), HOZ 35 L-NW/HS (90 Tage Vorlagerzeit) und TrZ 35 L (28 Tage Vorlagerzeit) eingesetzt. Die MAWC-freien Mörtelproben wurden in das Programm mit aufgenommen, da Mörtel auch als Fixiermittel für Festabfälle verwendet werden. Die Ergebnisse der Probencharakterisierung durch Bestimmung der Porosität und der Phasenbestandteile sind bereits in Kap. 6.1 enthalten.

Zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit wurden jeweils 15 Proben einer Parameterkombination in quinärer Lösung ausgelagert. Zu festgelegten Zeiten wurden die Biegezug- und Druckfestigkeiten, die Gewichtsänderungen und der dyn. E-Modul der Proben sowie die chemische Zusammensetzung der Korrosionslösung bestimmt. Damit für die Korrosion immer ein ausreichendes Angebot an aggressiver Salzlösung vorhanden war, wurde die Lösung entsprechend dem IAEA-Auslaugverfahren gewechselt /20/.

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Nach einer Vorlagerzeit von 90 Tagen sind Proben aus HOZ deutlich korrosionsbeständiger als Proben aus PZ. Dies ist auf den geringeren Gehalt an freiem  $\text{Ca(OH)}_2$  und die geringere Porosität der HOZ-Proben zurückzuführen.
- Proben mit einem W/Z-Wert von 0,3 sind wesentlich korrosionsbeständiger als Proben mit einem W/Z-Wert von 0,45.
- Eine verlängerte Vorlagerzeit (90 Tage statt 28 Tage) bewirkt nur bei HOZ-Proben eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Bei PZ-Proben sind aufgrund der bereits nach 28 Tagen weitgehend

vollständigen Hydratation keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

- MAWC-freie Mörtelproben sind aufgrund des durch den Sandanteil geringeren Zementanteils und der damit verbundenen geringeren Porosität korrosionsbeständiger als MAW-Zementsteinproben.
- Zusatz von Bentonit erhöht die Porosität der Proben, was zu einer Verringerung der Korrosionsbeständigkeit führt.
- Die Korrosion der Proben wird durch Erhöhung der Temperatur von 40°C auf 90°C wesentlich beschleunigt, es werden jedoch die gleichen Korrosionsprodukte gebildet. Somit ist eine zeitge-  
raffte Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit durch Temperatur-  
erhöhung möglich.
- Durch erhöhten Druck ( $p = 130 \text{ bar}$ ) wird die Korrosion der Zementproben nicht beschleunigt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Porensystem der Proben bei Beginn des Korrosionsan-  
griffs bereits vollständig mit Wasser gefüllt ist (Vorlagerung  
in wasserdampfgesättigter Atmosphäre) und deshalb durch erhöhten  
Druck ein Eindringen der quaternären Lösung nicht beschleunigt  
wird.

#### 8.4 Ermittlung der Korrosionsmechanismen

Zusätzlich zu den vergleichenden Korrosionuntersuchungen wurden Versuche durchgeführt, um die der Korrosion in quaternärer Lösung zugrunde liegenden Reaktionen sowie den zeitlichen Verlauf der Korrosion zu ermitteln.

Es wurden Zylinderproben mit einem Kunststoffüberzug derart beschichtet, daß der Korrosionsangriff nur von der Stirnseite her erfolgen konnte. Untersucht wurden Proben aus PZ 35 F und HOZ 35 L-NW/HS, jeweils ohne und mit 5 Gew.% Bentonitzusatz. Die Untersuchungen wurden bei 40°C, 55°C und 90°C und  $p = 1 \text{ bar}$  durchgeführt. Nach bestimmten Zeitabständen (1, 3, 6, 12, 48 Monaten) wurden die Probekörper sowie die Salzlösungen detailliert analysiert.

Die Proben wurden zunächst auf Quellung und eine evtl. Sprengwirkung der entstandenen Reaktionsprodukte untersucht. Dann wurden Phasenbestand und chemische Zusammensetzung als Funktion des Abstandes von der korrodierten Oberfläche bestimmt. Zu diesem Zweck wurde bei einem Teil der Proben Material schichtweise abgetragen (Schichtdicke ca. 5 mm) und mittels Polarisationsmikroskop, REM und Röntgenbeugung untersucht.

Ein Teil des Probenmaterials wurde gelöst und durch Atomabsorptionsanalyse auf den Gehalt an Cs, Sr, Na, Ca, Mg und Si untersucht; darüber hinaus wurde der Gehalt an  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  Ionen durch Ionenchromatographie ermittelt. Bei allen Proben wurden mit der Mikrosonde vertikale Konzentrationsprofile für ausgewählte Elemente (Ca, Mg, Si, Al, Cl) ermittelt.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Bei Einwirkung der quinären Lösung auf die PZ- und HOZ-Proben bilden sich Friedel'sches Salz ( $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und verschiedene Gipsphasen, welche die Poren der Zementproben teilweise verschließen. Im weiteren Verlauf der Korrosion bewirkt die Gipsbildung durch Treiben eine Zerstörung der Proben. Ettringitbildung ( $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ) konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.
- Die Mikrosondenprofile zeigen, daß während der Korrosion folgende Prozesse gleichzeitig ablaufen:
  - Eindringen von Chlorid in das Porensystem des Zementsteins,
  - Auslaugung von  $\text{NaNO}_3$ ,
  - Ca-Mg-Austausch,
  - sulfatische Korrosion (Bildung von  $\text{CaSO}_4$ -Phasen),
  - Cs- und Sr-Auslaugung.

Diese Prozesse finden in unterschiedlichem Ausmaß bei allen untersuchten Proben statt. Das Eindringen von Chlorid in das Porensystem des Zementsteines schreitet dabei am schnellsten voran.

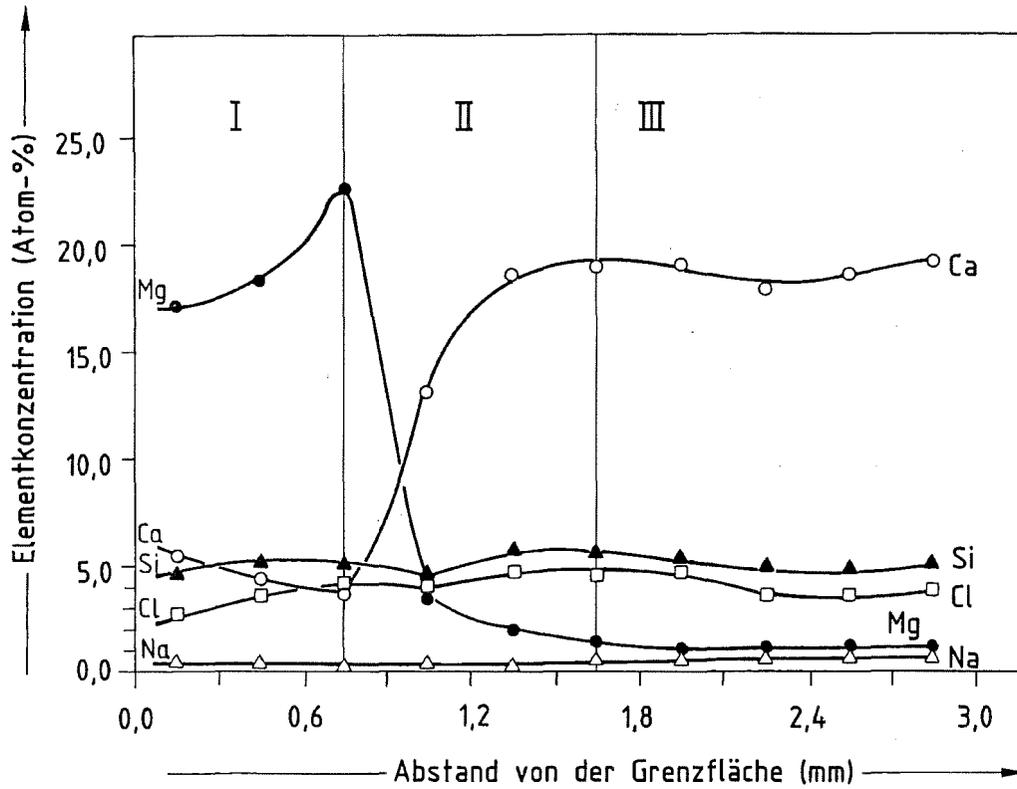
- Die Zeitabhängigkeit der genannten Prozesse wurde bestimmt; die meisten Prozesse lassen sich durch Zeitgesetze  $q = t^n$  mit Exponenten  $n = 0,5 \pm 0,2$  darstellen. Eine Ausnahme ist die Auslaugung von Sr bei  $55^\circ\text{C}$  mit  $n = 0,25$ .
- Die Temperatur und Probenzusammensetzung beeinflussen das Korrosionsgeschehen in unterschiedlichem Maße. Allgemein kann gesagt werden, daß der Einfluß der Temperatur deutlich ist. Dieser Einfluß läßt sich durch Aktivierungsenergien von ca. 25 KJ/Mol beschreiben.
- HOZ-Proben ohne Bentonit zeigen die geringste Chlorideindringtiefe und Bindemittelzerstörung durch den Ca-Mg-Austausch. Ein Bentonitzusatz verschlechtert die Widerstandsfähigkeit der HOZ-Proben. Dies ist auf den höheren W/Z-Wert und damit auf die höhere Porosität der Proben zurückzuführen.
- Die Cs-Auslaugung nimmt in der Reihenfolge

$$\text{HOZ} + \text{NB} < \text{HOZ} < \text{PZ} + \text{NB} < \text{PZ}$$

zu. Bentonitzusatz führt hier, vor allem bei höherer Temperatur, zur Verminderung der Cs-Freisetzung.

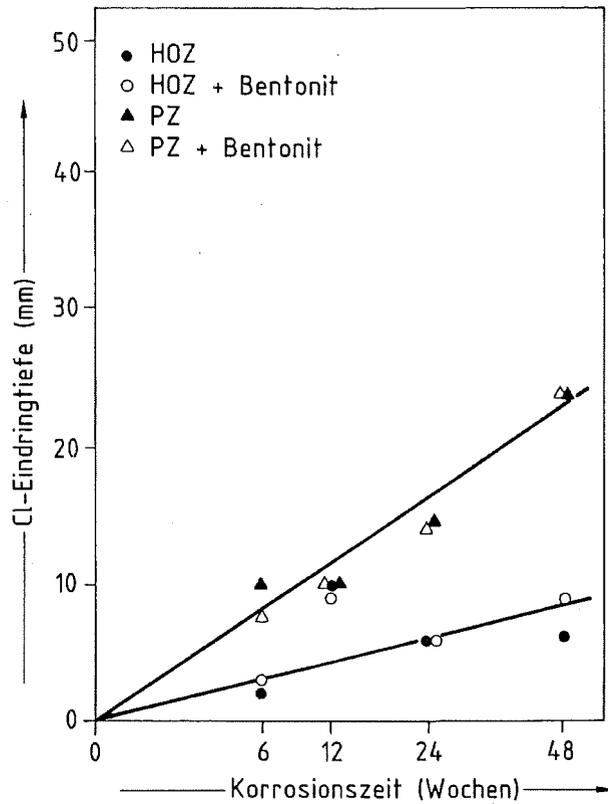
- Auch die  $\text{NaNO}_3$ -Freisetzung ist bei HOZ-Proben mit Bentonitzusatz am geringsten. Der Bentoniteinfluß ist hier aber deutlich geringer, als bei der Cs-Auslaugung. Der wichtigste Beitrag stammt vom HOZ selbst. PZ-Proben zeigen eine erheblich höhere  $\text{NaNO}_3$  Freisetzung.
- HOZ-Proben weisen wegen ihres geringen freien Ca-Gehaltes in der quinären Lösung die größte Korrosionsbeständigkeit auf.

Abb.28 zeigt ein typisches Ergebnis der Mikrosondenuntersuchungen (Elementprofile), Abb.29 und 30 zeigen je ein Beispiel zum zeitlichen Verlauf der Chlorideindringtiefe und der Ca-Freisetzung.

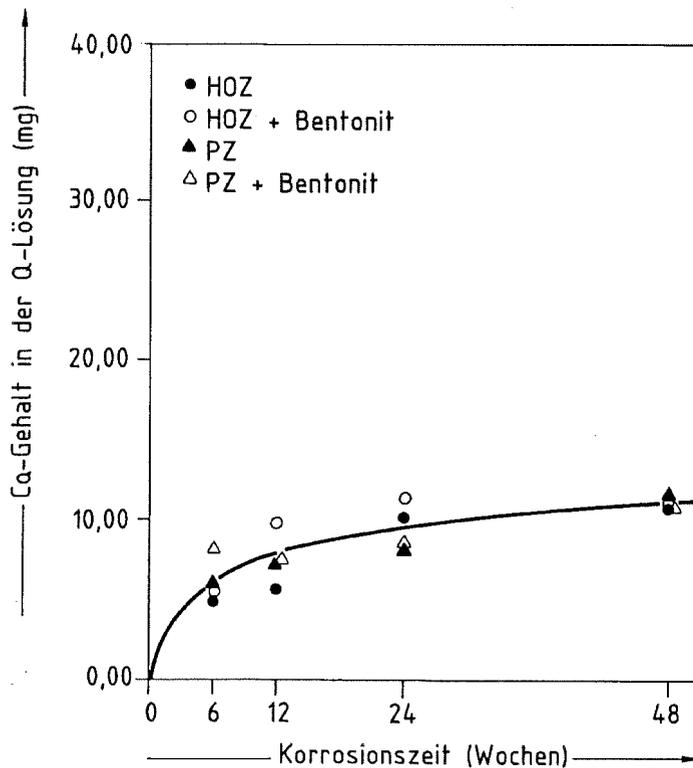


**Abb. 28:** Elementprofile einer korrodierten, zylindrischen Portlandzementprobe (6 Wochen in Q-Lösung bei 90°C und 1 bar)

I = korrodiertes Produkt, II = Reaktionsschicht  
 III = ungestörtes Produkt



**Abb. 29:** Chlorideindringtiefe bei korrodierten, zylindrischen Zementproben (Q-Lösung, 40°C, 1 bar)

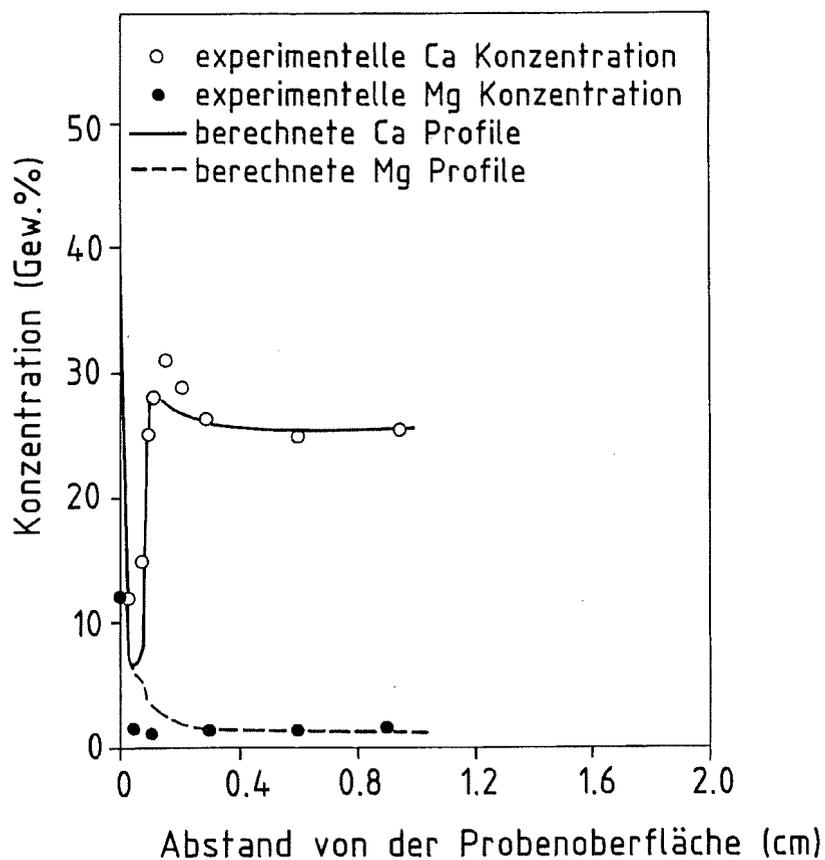


**Abb. 30:** Ca-Auslaugung aus korrodierten, zylindrischen Zementproben (Q-Lösung, 40°C, 1 bar)

### 8.5 Modellrechnungen

Zur Beschreibung des Korrosionsverlaufs wurde anhand der Versuchsergebnisse ein Rechenmodell entwickelt, das als wesentliche Größen die verschiedenen Stoffkonzentrationen in der Porenflüssigkeit und im Feststoff der Zementprodukte enthält. Die Beziehungen zwischen diesen Größen werden durch Transport- und Lösevorgänge bestimmt, wobei auch den hierfür erforderlichen Konstanten effektive Werte zugeordnet werden /26/.

Abb.31 zeigt den Vergleich zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Werten für die Ca- und Mg-Konzentrationsprofile in HOZ-Proben nach 24 Wochen Auslagerung in quinärer Lösung.



**ABB. 31:** Vergleich experimenteller und berechneter Ca- und Mg-Konzentrationsprofile in korrodierten, zylindrischen Hochofenzementproben (Q-Lösung, 40°C, 6 Monate)

Das Modell zur Berechnung der Auslaug- und Korrosionsvorgänge von zementierten Abfallprodukten erzielt trotz weitgehender Idealisierung eine gute Beschreibung der beobachtbaren Vorgänge. Es kann festgestellt werden, daß im Sinne der Definition eines Modells die verwendeten Größen und Abhängigkeiten das reale System hinreichend gut beschreiben, so daß Extrapolationen mit dem Modell durchgeführt werden können. Einige Ansätze müßten weiter verbessert werden; so ist z. B. als Einschränkung anzumerken, daß Ribildung aufgrund fortschreitender Korrosion von dem Modell nicht erfaßt wird.

#### **9. Beschreibung der Radionuklidfreisetzung bei der Wechselwirkung zwischen Zementprodukten und wässrigen Lösungen**

Die Freisetzung von Radionukliden aus dem Abfallprodukt in die unmittelbare Umgebung, den sogenannten Nahbereich, wird je nach den vorliegenden Randbedingungen durch verschiedene Freisetzungsmodelle beschrieben. Die Funktion, die die Radionuklidfreisetzung aus dem Abfallgebinde in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt, wird als Quellterm definiert. Das Problem für die Langzeitvorhersage besteht aber darin, daß die der Beobachtung zugänglichen Zeiträume kurz sind gegenüber der Halbwertszeit einiger im Abfall enthaltenen Radionuklide, z.B. (Np-237, Halbwertszeit  $2,14 \cdot 10^6$  Jahre). Die kinetischen Ansätze sind deshalb nur für kurzfristige Voraussagen geeignet, da sie sich nur bedingt über den Beobachtungszeitraum hinaus extrapolieren lassen.

Bei den in der BRD für die Sicherheitsanalysen zugrunde gelegten Störfallszenarien kann man davon ausgehen, daß sich nach einem Wasserzutritt in das Endlager der Nahbereich durch ein abgeschlossenes System approximieren läßt. Alle Reaktionen, die nach dem Eindringen des Wassers ablaufen können, führen unter dieser Voraussetzung zu einem Endzustand, bei dem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat zwischen der wässrigen Phase und den im Endlager vorhandenen Feststoffen wie Abfallprodukt, Behältermaterial, Versatz und umgebendes Gestein. Eine Freisetzung von Radionukliden kann dann nur noch durch Austritt der im Gleichgewicht befindlichen wässrigen Phase in die Umgebung erfolgen, wobei als wesentlicher Antriebsmechanismus die Konvergenz der Hohlräume anzunehmen

ist.

Als Alternative und Ergänzung zu der kinetischen Betrachtungsweise der Radionuklidfreisetzung wird deshalb ein Gleichgewichtsansatz verwendet, der auf der Annahme basiert, daß sich für jedes Radionuklid ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen einer Lösungsphase (Salzlösung, Tiefenwasser) und den Festkörperphasen, also den Abfallgebinden und möglichen Versatzmaterialien einstellt. Dabei kann es sich um Löslichkeitsgleichgewichte und um Absorptions/Adsorptionsgleichgewichte handeln. Man erhält auf diese Weise für bestimmte Randbedingungen Maximalwerte der Radionuklidkonzentrationen in den Lösungen, die eine erwünschte konservative Langzeitabschätzung ermöglichen /27/.

Wesentliche Voraussetzungen für die Verwendung dieses Ansatzes sind:

- Die Fließgeschwindigkeit von Laugen bzw. Wässern in den Einlagerungsbereichen muß hinreichend klein sein. Dies wird für die Endlager Konrad und Gorleben als erfüllt angesehen.
- Die Verweilzeit der wäßrigen Phase in den Einlagerungsbereichen muß hinreichend groß sein, so daß sich die Gleichgewichte einstellen können.
- Das Verhältnis des Volumens von Lauge zu Abfall muß klein sein, um eine Gleichgewichtseinstellung zu erlauben. In der Praxis wird dieses Verhältnis kleiner als 1 sein.

Die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen der Radionuklide sind naturgemäß eine Funktion zahlreicher Parameter, vor allem der chemischen Verhältnisse und der Massenverhältnisse der im Endlagernahbereich vorhandenen Materialien. Das System wird ferner durch die Größen Temperatur, Druck, pH-Wert und Redoxpotential sowie durch die vorhandenen Gamma- und Alpha-Strahlenfelder bestimmt.

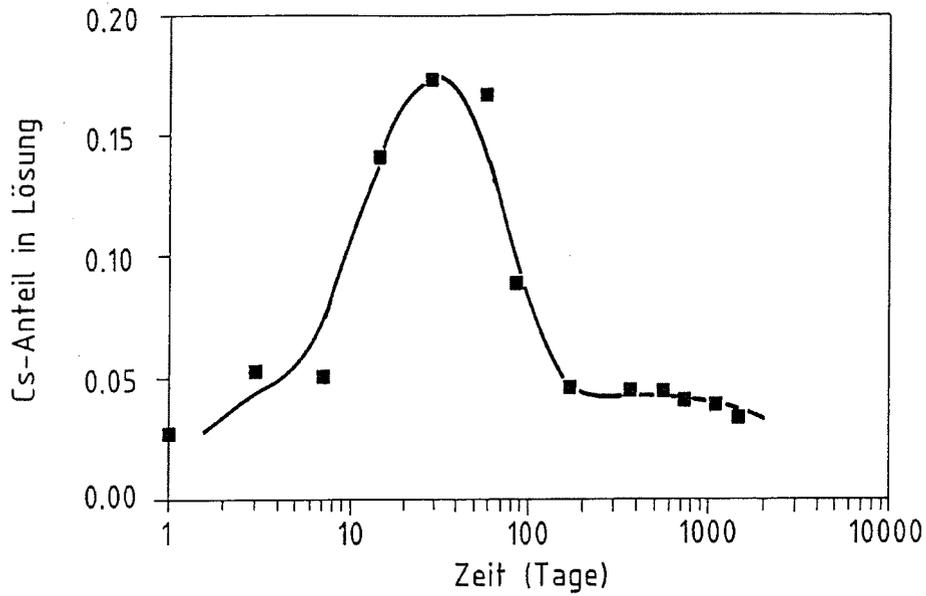
Eine unabdingbare Voraussetzung für die Belastbarkeit dieses Ansatzes ist der experimentelle Beleg, daß in den Experimenten zur

Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration der Endzustand auch tatsächlich erreicht wird. Zu diesem Zweck wurden zusätzlich zur Bestimmung der Konzentration der Radionuklide in der wässrigen Phase die Phasen im Festkörper in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. In Ergänzung zu den Experimenten wurden thermodynamische Rechnungen durchgeführt. Geeignete Rechenprogramme auf der Basis veröffentlichter thermodynamischer Daten erlauben die Berechnung von komplexen Gleichgewichtszuständen in Mehrstoffsystemen, insbesondere von Löslichkeiten, Hydrolyse- und Komplexbildungsreaktionen. Drei für derartige Zwecke entwickelte Programmsysteme, EQ3/6, PHREEQE und MINEQL, wurden den verfügbaren Rechnern angepaßt. Ihre Eignung für die Lösung relevanter Probleme konnte an Beispielrechnungen demonstriert werden.

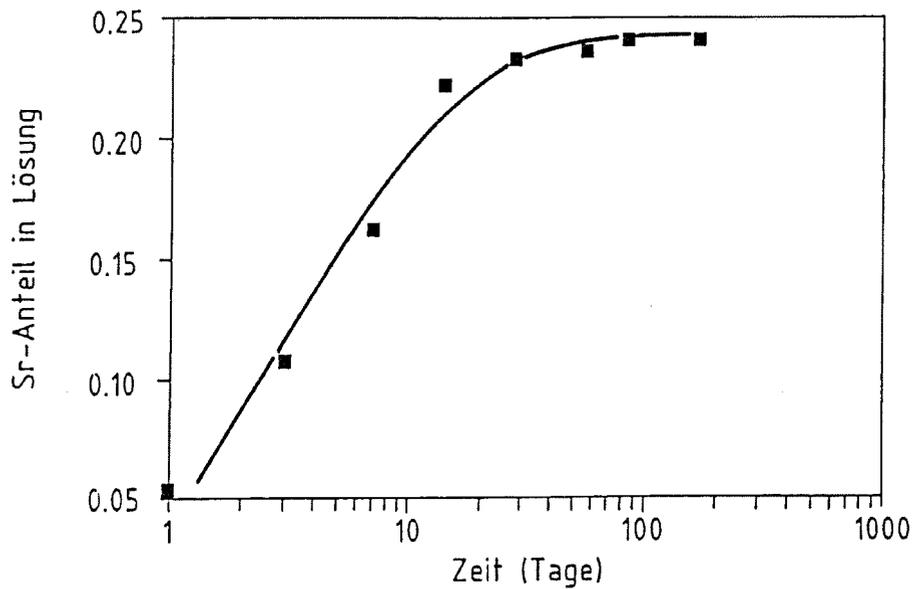
### 9.1 Gleichgewichtsuntersuchungen mit Cs und Sr

Aufgrund der vergleichsweise kurzen Halbwertszeiten von ca. 30 Jahren kommt den Radionuklide Cs-137 und Sr-90 bei der Endlagerung in geologischen Formationen keine wesentliche sicherheitstechnische Bedeutung zu. Durch die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration unter unterschiedlichen Randbedingungen werden jedoch zusätzliche Erkenntnisse über das Verhalten dieser Radionuklide bei der Wechselwirkung der Zementmatrix mit wässrigen Lösungen gewonnen, die z.B. auch für die oberflächennahe Endlagerung Anwendung finden können. Aus diesem Grund und als Ergänzung der zahlreichen kinetischen Untersuchungen zur Freisetzung von Cs und Sr aus den Zementprodukten wurde der beschriebene Gleichgewichtsansatz zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen für die Radionuklide Cs-137 und Sr-85 angewandt.

Insgesamt wurden fünf Zementsorten untersucht. Die Proben wurden mit 10 Gew.% MAW-Simulat hergestellt. Ein Teil der Proben enthielt 5 Gew.% des Bentonits, der sich zur Rückhaltung von Cs bewährt hat. Es wurden jeweils 20 g zerkleinertes Zementprodukt in 200 ml Lösung (dest. Wasser und Q-Lösung) bei 40°C ausgelagert. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben der Lösung entnommen und die Radionuklidkonzentration bestimmt.



**Abb. 32:** Verteilung von Cs zwischen Zementsteinprodukt und Q-Lösung (PZ 35F, 10 Gew.% MAWC-Salz)



**Abb. 33:** Verteilung von Sr zwischen Zementsteinprodukt und Wasser (PZ 35F, 10 Gew.% MAWC-Salz)

Abbildung 32 und 33 zeigen den prinzipiellen Verlauf der Radionuklidfreisetzung an zwei Beispielen. Die Proben in Q-Lösung waren bereits nach einer Woche vollständig korrodiert und aus den Proben, die keinen Bentonit enthielten, war das gesamte Cs und Sr freigesetzt. Bei den bentonithaltigen Proben geht dagegen trotz vollständiger Korrosion innerhalb von 20 bis 40 Tagen nur etwa 20 bis 30% des Cs in die Q-Lösung über. Danach nimmt die Cs-Konzentration wieder ab, bis sich ein Gleichgewicht mit etwa 5% Cs in Lösung einstellt (Abb. 32). Dies zeigt, daß für das leichtlösliche Cs durch bestimmte Zusätze auch nach vollständiger Korrosion der Zementmatrix eine längerfristige Rückhaltung im Festkörper möglich ist.

In Wasser blieben die Produkte über die gesamte Beobachtungszeit äußerlich unverändert. Cs geht im Laufe der Zeit in die Lösung über, wobei der Bentonit nur verzögernd wirkt. Der Grund für die unterschiedliche Wirkung des Bentonits in Q-Lösung und Wasser konnte experimentell aufgrund der sehr geringen Cs-Menge in den Proben nicht nachgewiesen werden. Es kann nur vermutet werden, daß in Q-Lösung ein schwerlösliches Mineral unter Einbau des Cs gebildet wird.

Ein Gleichgewichtszustand stellt sich innerhalb weniger Tage dagegen bei Sr ein (Abb.33). Durch die Verwendung von Sr-85 bei den Versuchen klingt die Aktivität aufgrund der kurzen Halbwertszeit dieses Nuklids relativ schnell ab, so daß nur ein vergleichsweise kurzer Zeitraum beobachtet werden konnte.

## 9.2 Gleichgewichtsuntersuchungen mit Aktinidenelementen

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen für Uran, Neptunium, Plutonium und Americium wurden zerkleinerte Zementproben mit unterschiedlichen Gehalten der Radionuklide in NaCl-Lösung und Q-Lösung ausgelagert (2 g Zementprodukt, 30 ml Salzlösung). Die Radionuklide wurden als Nitratlösung zugesetzt. Bei Pu und Am wurden zusätzlich Proben untersucht, bei denen die Nuklide im Produkt inkorporiert waren. Der Gleichgewichts-pH-Wert beträgt unter den Versuchsbedingungen 6,5 in Q-Lösung und 12,5 in NaCl-Lösung.

In bestimmten Zeitabständen wurden der Salzlösung Proben entnommen, über 1,5 nm Filter filtriert und die Aktivität durch Flüssigszintillationsmessung und/oder Gamma-Messung ermittelt. Die Versuche werden auch nach Konstanz der Nuklidkonzentration weitergeführt, um sicherzustellen, daß tatsächlich Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt werden.

Typische Ergebnisse für Q-Lösung sind in den Abbildungen 34 bis 36 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in den Abbildungen die Löslichkeitsgrenzen der entsprechenden Hydroxide mit eingezeichnet. Es zeigte sich übereinstimmend, daß für Pu, Np und Am die Gleichgewichtskonzentration im angewandten Dotierungsbereich über ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Zementprodukt und Q-Lösung bestimmt ist. Für Uran ergibt sich ein Übergangsbereich. Bei U-Dotierungen unter  $10^{-2}$  g ist die U-Konzentration durch ein Verteilungsgleichgewicht bestimmt, bei U-Dotierungen größer  $10^{-2}$  g ist die U-Konzentration über die Löslichkeit des U-Hydroxids bestimmt.

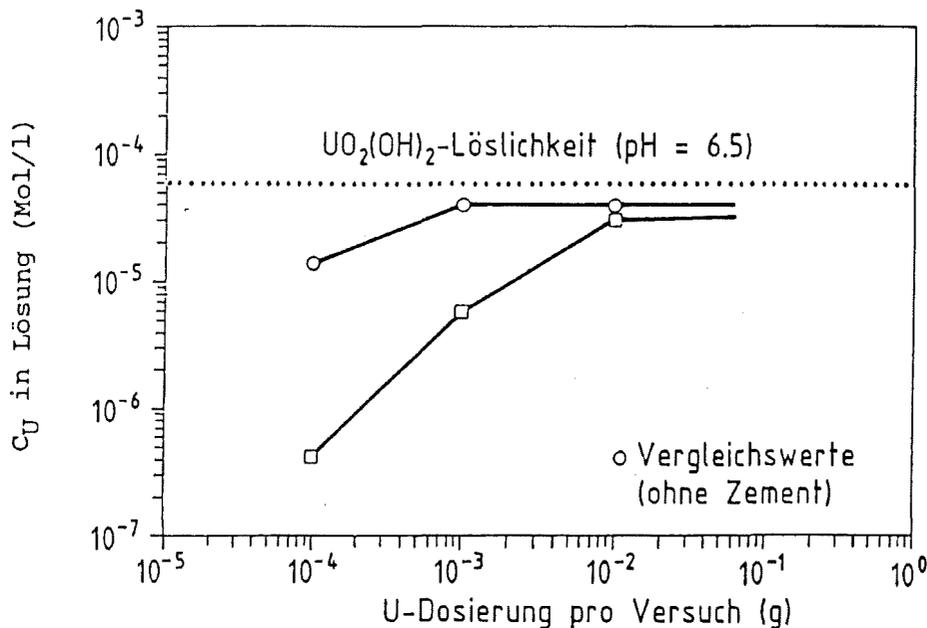


Abb. 34: Uran-Gleichgewichtskonzentrationen im System Zementprodukt/Q-Lösung und in Q-Lösung bei unterschiedlicher Uran-dotierung (2g Zementprodukt, 30 ml Q-Lösung)

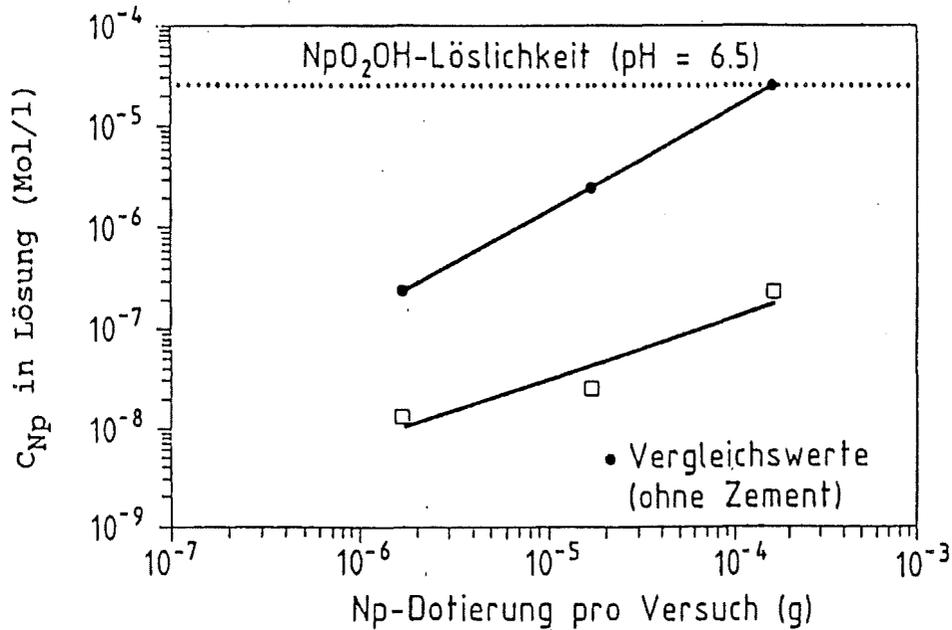


Abb. 35: Neptunium-Gleichgewichtskonzentrationen im System Zementprodukt/Q-Lösung und in Q-Lösung bei unterschiedlicher Np-Dotierung (2g Zementprodukt, 30 ml Q-Lsg., RT)

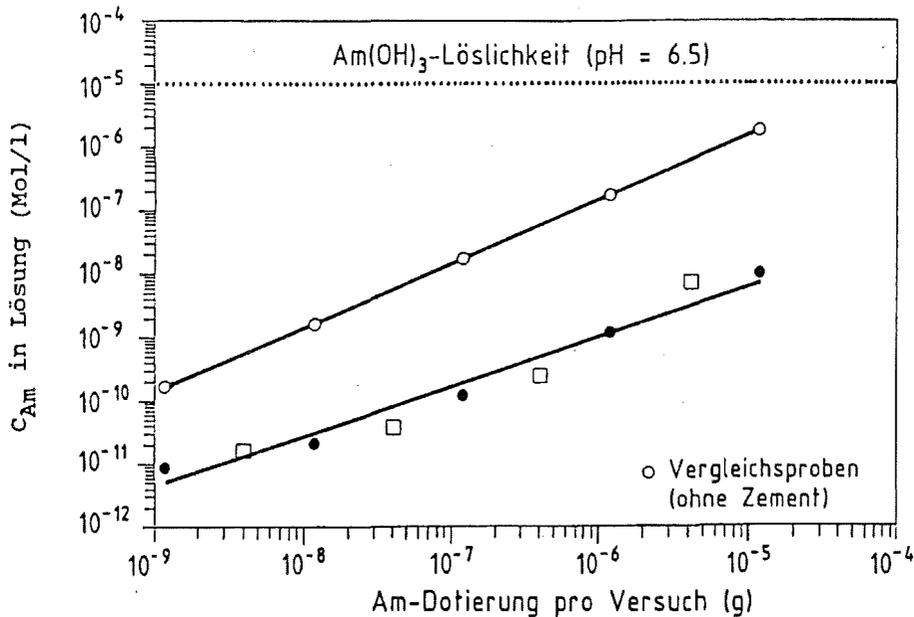


Abb. 36: Americium-Gleichgewichtskonzentrationen im System Zementprodukt/Q-Lösung und in Q-Lösung bei unterschiedlicher Am-Dotierung (2g Zementprodukt, 30 ml Q-Lösung, RT; ● Dotierung mit Am-Lösung, □ Am im Produkt inkorporiert)

Die Ergebnisse für Pu und Am zeigen auch, daß die Gleichgewichtskonzentration unabhängig von der Art der Dotierung ist, was aufgrund des thermodynamischen Ansatzes zu erwarten ist.

Tabelle 22: Gleichgewichtskonzentrationen von Np, Pu und Am im System Zementprodukt/NaCl-Lösung bei unterschiedlicher Dotierung (2 g Zementprodukt, 30 ml Lösung)

Dotierung (g)	Gleichgewichtskonzentration (Mol/l)
Pu 1,0 E-2 1,0 E-3 1,0 E-4 1,0 E-5 1,0 E-6	$(1,6 \pm 0,7) \text{ E-9}$
Am 1,2 E-5 1,2 E-6 1,2 E-7 1,2 E-8 1,2 E-9	$(1,9 \pm 0,7) \text{ E-10}$
Np 1,7 E-4 1,7 E-5 1,7 E-6	$\leq 1,0 \text{ E-8}$

Die Ergebnisse für NaCl-Lösung sind in Tabelle 22 zusammengestellt. In NaCl-Lösung sind die Gleichgewichtskonzentrationen unabhängig vom Nuklidinventar der Proben und werden über die Löslichkeit der entsprechenden Hydroxide bestimmt. Dies ist auf den hohen pH-Wert von 12,5 in diesem System und die geringe Löslichkeit der entsprechenden Hydroxide bei diesem pH-Wert zurückzuführen. Adsorptionseffekte können im untersuchten Dotierungsbereich nicht festgestellt werden. Die zugegebene Menge an Radionuklid ist

Hydroxide erreicht wird. Erst bei wesentlich geringerer Dotierung könnte auch in NaCl-Lösung die Löslichkeit der Hydroxide unterschritten werden und damit Adsorption auftreten /28/. Dies wurde jedoch nicht untersucht, da die Inventare der realen Proben in dem Bereich liegen, in dem die Gleichgewichtskonzentration durch die Löslichkeit der Hydroxide bestimmt wird.

Aus den Ergebnissen können für reale LAW/MAW-Zementprodukte bei bekanntem Nuklidinventar die Gleichgewichtskonzentrationen abgeleitet werden. Durch Untersuchungen mit realen Zementproben im Labor wurden die Werte für Pu und Am bestätigt.

Die Untersuchungen werden weitergeführt mit der Ermittlung des Einflusses des Behältermaterials bzw. dessen Korrosionsprodukte und des Verfüllmaterials auf die Gleichgewichtskonzentrationen. Untersucht wird auch der Einfluß von Komplexbildnern auf die Gleichgewichtskonzentrationen. Über diese Arbeiten wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

#### **10. Zusammenfassung**

Für die Zementierung der bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen anfallenden wässrigen schwach- und mittelaktiven Verdampferkonzentrate wurden umfangreiche Arbeiten zur Optimierung der Produktzusammensetzung und zur Charakterisierung der Endprodukte durchgeführt.

Im Hinblick auf die Prozeßführung wurden die Eigenschaften der Abfall-Zementsuspensionen untersucht. Diese Untersuchungen beinhalten die Abhängigkeit von Viskosität, Absetzverhalten, Abbindegeschwindigkeit und Hydratationswärme von der Zusammensetzung der Mischungen. Es zeigte sich, daß aus betrieblichen Anforderungen von den untersuchten Zementarten Portlandzemente am besten zur Verfestigung der Abfallkonzentrate geeignet sind. Mischungen mit Portlandzement zeigen bei vergleichbarer Zusammensetzung deutlich geringere Neigung zur Wasserabscheidung (Bluten) und geringere Viskositäten als Mischungen mit Hochofen- oder Traßzement. Dem gegenüber steht eine erhöhte Wärmeentwicklung bei der Hydratation, was den Zementierungsprozeß jedoch nicht negativ beeinflusst.

Zur Charakterisierung der Endprodukte wurden die mechanische, die thermische und die chemische Beständigkeit untersucht und die Radiolysegasbildung ermittelt. Die Untersuchungen zeigten, daß die Zementprodukte im Hinblick auf die Handhabung, den Transport sowie die Zwischen- und Endlagerung eine ausreichende mechanische und thermische Beständigkeit aufweisen. Für definierte mechanische und thermische Lastfälle wurde die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallgebinden bestimmt. Die Untersuchungen zur Radiolysegasbildung zeigten, daß als Hauptprodukt der Radiolyse erwartungsgemäß Wasserstoff auftritt. Nitrathaltige Produkte bilden aufgrund der Fängerwirkung des  $\text{NO}_3^-$ -Ions weniger Wasserstoff als nitratfreie Produkte. Die Wasserstoffbildung aufgrund von  $\alpha$ -Strahlung ist etwas höher als durch  $\beta/\gamma$ -Strahlung.

Bei den Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen MAWC-Produkten und wässrigen Lösungen wurde die Korrosionsbeständigkeit, die Cs/Sr-Freisetzung und die Aktinidenfreisetzung ermittelt. Für die Cs/Sr-Freisetzung wurde die Abhängigkeit von Zementsorte, Zusätzen, Salzgehalt, Abbindezeit und Probengröße ermittelt. Es zeigte sich, daß die Cs-Freisetzung nur durch den Zusatz eines natürlichen Ca-Bentonits deutlich reduziert wird. Proben aus HOZ und TrZ zeigten eine geringfügig bessere Cs-Rückhaltung als Proben aus PZ. Die anderen untersuchten Parameter waren ohne Einfluß auf die Cs-Freisetzung. Die Sr-Freisetzung war bei Normaltemperatur ebenfalls unabhängig von den untersuchten Parametern. Bei  $80^\circ\text{C}$  wurde sie durch den Zusatz von Bariumsilicathydrat erniedrigt.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit gegenüber Q-Lösung von der Probenzusammensetzung ermittelt. Mit Proben ausgewählter Zusammensetzung wurde der Korrosionsmechanismus bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, daß der W/Z-Wert neben der Zementart und der Temperatur der entscheidende Parameter für die Korrosionsbeständigkeit der Zementprodukte ist. Proben aus HOZ zeigten sich nach einer Vorlagerzeit von 90 Tagen korrosionsbeständiger als Proben aus PZ. Dies kann auf den geringeren Gehalt an freiem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und auf die geringere Porosität der HOZ-Proben zurückgeführt werden. Durch Temperaturerhöhung von  $40^\circ\text{C}$  auf  $90^\circ\text{C}$  wurde die Korrosion der Proben deutlich beschleunigt. Der Korrosionsmechanismus ändert sich jedoch nicht, so daß eine

zeitgeraffte Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit durch Temperaturerhöhung möglich ist.

Bei der Einwirkung von Q-Lösung lassen sich verschiedene Korrosionsvorgänge erkennen. Dies sind das Eindringen von Chlorid in das Porensystem des Zementsteines, der Ca/Mg-Austausch und sulfatische Korrosion. Als Korrosionsprodukte wurden Friedelsches Salz ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und Gipsphasen ermittelt, welche die Poren des Zementsteins teilweise verschliessen. Im weiteren Verlauf der Korrosion bewirkt die Gipsbildung durch Treiben eine Zerstörung der Proben. Ettringitbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Ermittlung der langfristigen Radionuklidfreisetzung, insbesondere der langlebigen Aktinidenelemente, wurden die Gleichgewichtskonzentrationen für U, Np, Pu und Am auf der Basis eines thermodynamischen Gleichgewichtskonzepts bestimmt. Die Versuche zeigten, daß die Zementprodukte eine gute Rückhaltung für die langlebigen Aktinidenelemente aufweisen. In Q-Lösung, die aufgrund ihres Magnesiumgehaltes sehr korrosiv gegenüber Zementprodukten wirkt, wird die Gleichgewichtskonzentration der Aktiniden in Lösung in Abhängigkeit vom Aktinidgehalt der Produkte entweder durch ein Verteilungsgleichgewicht oder durch die Löslichkeit der entsprechenden Hydroxide bestimmt. Für reale Zementprodukte liegen die Gleichgewichtskonzentrationen für Np, Pu und Am, die über ein Verteilungsgleichgewicht bestimmt sind, im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Mol/l. Für Uran ist aufgrund des höheren Inventars die Gleichgewichtskonzentration über die Löslichkeit von  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  bestimmt. Diese beträgt ca.  $10^{-5}$  Mol/l. In NaCl-Lösung wird wegen des sich einstellenden hohen pH-Wertes von 12-13 die Konzentration der Aktiniden durch die Löslichkeit der entsprechenden Hydroxide bestimmt. Diese sind vergleichsweise gering und liegen für Np, Pu und Am im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  Mol/l.

## 11. Literatur

- /1/ W. Bechthold, W. Hauser, P. Johnsen, B. Kienzler, W. Kluger  
R. Köster, G. Rudolph, M. Torres, E. Smailos, P. Vejmelka  
Kerntechnische Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens  
"Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die Endlagerung  
radioaktiver Abfälle"  
KfK 3428 (März 1983)
- /2/ R. Köster, P. Vejmelka, H. Brunner, B. Ganser  
Characterization of low and intermediate level cemented waste  
forms  
International Seminar on Radioactive Waste Products  
Jülich, 10 - 13 June, 1985
- /3/ IAEA  
Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material  
Edition 1985  
Safety Standards, Safety Series Nr. 6  
Vienna, Austria, 1985
- /4/ Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf der  
Straße (Gefahrgutverordnung Straße - GGVS)  
Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1979, S. 1505
- /5/ Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit der  
Eisenbahn (Gefahrgutverordnung Eisenbahn - GGVE)  
Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1979, S. 1505
- /6/ PTB, Plan Endlager Konrad (Kurzfassung)  
Schachtanlage Konrad, Salzgitter  
Stand: Oktober 1983
- /7/ M. Langer, H. Venzlaff  
Die geowissenschaftlichen Zielsetzungen der untertägigen Er-  
kundung des Salzstocks Gorleben  
PTB informiert, 1/88
- /8/ Karl Krenkler  
Chemie des Bauwesens, Band 1, Anorganische Chemie  
Springer Verlage (1980), S. 145
- /9/ Zementtaschenbuch 76/77, S. 39  
Bauverlag GmbH, Wiesbaden
- /10/ J. Biczok  
Betonkorrosion, Betonschutz  
Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin (1968), S.40
- /11/ G. Rudolph, S. Luo, P. Vejmelka, R. Köster  
Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Zementsuspensionen  
KfK 3401 (1982)
- /12/ J. Seeberger  
Festigkeitsverhalten und Strukturveränderungen von Beton bei  
Temperaturbeanspruchung bis 250°C  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1981

- /13/ Powers, T.C., Brownyard, T.L.  
Studies of the physical properties of hardened portland cement paste  
Research Laboratories, Portland Cement Assoziation  
Bulletin Nr. 22, 1948
- /14/ Keil, F.  
Zement, Herstellung und Eigenschaften  
Springer Verlag, 1971
- /15/ P. Johnsen, P. Vejmelka, R. Köster, H. Brunner  
Activity release from waste packages containing cemented waste forms under mechanical and thermal stresses  
Waste Management 85, March 24-28, (1985) Tucson, USA  
Proc.: Vol.3, p. 321 -326
- /16/ R.O. Lokken  
A review of radioactive waste immobilization in concrete  
PNL-2654, UC-70, June 1978
- /17/ H. Möckel, R. Köster  
Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit von zementierten LAW/MAW-Produkten  
KfK 3045 (1980)
- /18/ A. Henglein  
Einführung in die Strahlenchemie  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1969
- /19/ K. Scheffler, W. Kuch, U. Riege  
in "Jahresbericht 1976", Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle,  
KfK 2519, (1977), S.57
- /20/ E. D. Hesse  
Leach testing of immobilized radioactive waste solids  
Atomic Energy Review, 9, 195 (1971)
- /21/ ISO/TC 85/SC 5/WG 5 N 38  
Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms
- /22/ G. Rudolph, R. Köster  
Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver Abfalllösungen mit Zement:  
Auslaugung von Cäsium und Strontium  
KfK 2842 (1979)
- /23/ P. Vejmelka, G. Rudolph, R. Köster  
Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten LAW/MAW-Abfallprodukten  
KfK 3413 (1982)
- /24/ G. Malow  
European. Appl. Res. Rept.  
Nucl. Sci. Technol. 2, 453 (1980)
- /25/ "Grindo-Sonic", Gerätebeschreibung  
J.W. Lemmens-Elektronika  
Lindelaan 2, B-3030 Heverlee

- /26/ B. Kienzler  
Modellrechnungen zum Korrosions- und Auslaugverhalten von  
zementierten Abfallprodukten  
KfK 3905 (1985)
- /27/ R. Köster, G. Rudolph  
Das Gleichgewichtskonzept-ein neuer Ansatz zur Abschätzung  
der Langzeit-Radionuklidfreisetzung aus einem Endlager für  
radioaktive Abfälle  
KfK 4406 (August 1988)
- /28/ M.J Angus, I.A.Kirkham, J.H. Rees, P.T. Roberts  
Equilibrium leach testing of Waste forms containing fuel  
cladding to evaluate their performance in disposal  
SPECTRUM 86, Proceedings of the American Nuclear Society  
International Topical Meeting  
Waste Management and Decontamination and Decommissioning  
September 14 -18, 1986, p. 251 -262  
Niagara Falls, NY, USA