Nationale Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Société coopérative nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Società cooperativa nazionale
per l'immagazzinamento di
scorie radioattive

NAGRA

TECHNISCHER BERICHT 82-01

Verfestigung aktiver borathaltiger Abfallkonzentrate aus Druckwasser-Reaktoren

D. Laske

März 1982

EIR Würenlingen

Geschäftsstelle Parkstrasse 23 CH–5401 Baden Telephon 056/22 01 82

Nationale Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Société coopérative nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Società cooperativa nazionale
per l'immagazzinamento di
scorie radioattive

NAGRA

TECHNISCHER BERICHT 82-01

Verfestigung aktiver borathaltiger Abfallkonzentrate aus Druckwasser-Reaktoren

D. Laske

März 1982

EIR Würenlingen

Geschäftsstelle Parkstrasse 23 CH-5401 Baden Telephon 056/22 01 82

ZUSAMMENFASSUNG

In Zusammenarbeit mit dem Kernkraftwerk Beznau und im Auftrag der Nagra wurde im EIR eine neue Verfestigungsrezeptur für das im KKW Beznau entstehende borathaltige Abfallkonzentrat entwickelt. Ziel dieser Untersuchungen war die Entwicklung einer Verfestigungsrezptur und einer daraus entstehenden Abfallmatrix, die den Anforderungen in bezug auf Druckfestigkeit, Wasserbeständigkeit, Sulfatbeständigkeit, Langzeitbeständigkeit und Auslaugverhalten im Hinblick auf deren spätere Endlagerung in geologischen Schichten möglichst optimal entsprechen sollte.

Die Borsäure resp. die Borate im Konzentrat benötigen eine zusätzliche Menge Calcium-Hydroxid in den Zementen, damit zuerst alles Borat als Calcium-Metaborat ausgefällt werden kann, ansonst eine Aushärtung der Zemente nicht möglich ist. In einer ersten inaktiven Versuchsreihe wurden diverse anfänglich günstig erscheinende Zementsorten gegeneinander ausgewogen. Eine zweite Serie schränkte die Anzahl der Zemente und Zusatzstoffe weiter ein.

Mit dem aktiven Konzentrat aus dem KKW Beznau wurden 11 Rezepturen ausgeführt, mit den Probekörpern in Auslaugversuchen die Auslaugraten bestimmt. Trass als Zusatzstoff (30 Teile auf 100 Teile Zement) setzt dabei die Auslaugraten für Cäsium um ca. 2 Grössenordnungen herab.

Die so ausgewählte optimal erscheinende Rezeptur A.11. wurde dann in technologischer Hinsicht weiter untersucht. Im Massstab 1:1 im 200 Literfass wurden mit der Mischeinrichtung im KKW Beznau Versuche gefahren und die Misch- und Rührtechnik festgelegt, damit eine Aushärtung in den gewünschten Zeiten erfolgt. Der Erhärtungs- und Temperaturverlauf im Fass wurden untersucht. Die Festigkeit und die Wasser- und Sulfatbeständigkeiten wurden an der im Fass hergestellten Mischung bestimmt.

Ab Anfang 1982 verfestigt das KKW Beznau nach dieser Rezeptur und der "im Fass Rührmethode" sein aktives borathaltiges Konzentrat, nachdem auch die Sicherheitsbehörde ihre Bewilligung dazu gegeben hat.

Die Verwendung der angegebenen Rezeptur ist patentrechtlich geschützt (Patente angemeldet). Nähere Auskünfte durch den Verfasser.

SUMMARY

New mixtures for solidification of borated waste concentrates have been developed under a Nagra contract by EIR in conjunction with staff of Beznau power station where the wastes are produced. The objective of the project was to find a solidification recipe which best enabled the wastes to fulfill the necessary conditions for geologic disposal with respect to their mechanical strength, water resistance, sulphate resistance, long-term stability and leachability.

Boric acid or borates in concentrates require additional calcium hydroxide in cements used for solidification so that precipitation of calcium metaborate which is necessary for hardening will take place. An initial scoping study was performed on inactive concentrates before the range of cements and additives was further reduced in a second series of experiments.

With active concentrates, 11 recipes were tested, including measurement of leach rates. Addition of Trass in the ratio to cement of 30:100 reduced caesium leach rates by around 2 orders of magnitude. The chosen mixture A.11. was then tested on a technological scale. In 200 l drums at the Beznau facility mixing and stirring techniques leading to hardening in acceptable times were established. The hardening process and the temperatures were monitored. The strength, water resistance and sulphate resistance were measured for the mix from the drum.

Since the beginning of 1982 the method has been in use for borated concentrates at Beznau with the approval of the safety authorities.

The method is being patented; further details are available from the author.

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung	5
2.	Allgemeine Anforderungen an Verfestigungen und Prüfverfahren	7
2.1	Druckfestigkeit	8
2.2	Wasserbeständigkeit	9
2.3	Sulfatbeständigkeit	10
2.4	Langzeitbeständigkeit	12
2.5	Auslaugverhalten	13
3.	Das borathaltige Konzentrat aus dem KKW Beznau	17
3.1	Entstehung	17
3.2	Aufbereitung	17
3.3	Zusammensetzung und Aktivität	19
4.	Das bisherige Verfestigungsverfahren	21
5.	Borate in Zementverfestigungen	22
5.1	Allgemeines	22
5.2	Fällungen von Calcium-Metaborat in aktiven Lösungen	24
6.	Zusätze zur besseren Rückhaltung von Cäsium und Strontium durch Absorption	26
7.	Inaktive Vorversuche	28
7.1	Versuche mit verschiedenen Zementarten	28
7.2	Zweite inaktive Versuchsreihe	30
8.	Versuche mit effektivem aktivem Abfallkonzentrat aus dem KKW Beznau	33
8.1	Herstellung der aktiven Probekörper	33
8.2	Kalibrierung der aktiven Probekörper	34
8.3	Die Auslaugprüfung	35

Seite

8.3.1	Einrichtung	35
8.3.2	Auslaugmedien	35
8.3.3	Aktivitätsmessungen, Genauigkeit, Erfassungsgrenzen	36
8.3.4	Zeitliches Auslaugprogramm und Darstellung der Einzelresultate	36
8.3.5	Darstellung der Resultate als durchschnittliche Auslaugraten (R_L Ø 147 und R_L Ø 365)	37
8.3.6	Diskussion der Resultate anhand der Auslaugraten	38
9.	Porositäten der ausgelaugten Probekörper	43
10.	Druckfestigkeiten der ausgelaugten Probekörper	44
11.	Auswahl der optimalsten Rezeptur	45
12.	Technologische Versuche mit der Rezeptur A.11.	46
12.1	Die "im Fass-Rühranlage" im KKW Beznau	46
12.2	1. im Fass-Versuch 25. 6. 81	47
12.3	Weitere Laborversuche	48
12.4	2. und 3. im Fass-Versuch 21. + 25.9.81	52
12.5	Simulierte "im Fass-Aushärtung" kleinerer Probemengen	54
13.	Prüfungen an den Probekörpern von dem 3. Fass-Versuch	57
13.1	Härtungsverlauf und Einfluss der Härtungstemperatur auf die Druckfestigkeit	57
13.2	Druckfestigkeiten an grösseren Norm-Prüfkörpern	60
13.3	Zusätzliche Prüfungen auf Wasserbeständigkeit	60
13.4	Zusätzliche Prüfung auf Sulfatbeständigkeit	62
14.	Literatur	64
15.	Anhang (separates Inhaltsverzeichnis)	68

Verzeichnis der Tabellen und Diagramme im Text: Seite

Aktivitätsinventar einer Konzentratlösung Beznau 20

Zustandsdiagramm B_2O_3 - CaO - H_2O bei 25^oC 22

Theoretische Gehalte an Ca und B in Ca-Metaboraten 23

2. inaktive Versuchsreihe: Rezepturen, Herstellungsart etc. 32

Tabelle der Auslaugraten R_L Ø 147 und R_L Ø 365 der Zementmischungen A.1. - A.11. mit aktivem Abfallkonzentrat 39

Porositäten ausgelaugter Probekörper 43

Druckfestigkeiten ausgelaugter Probekörper 44

Aushärtung der Mischung A.11. in Abhängigkeit von
Zugabeart 50
Rührintensität 50
Impfung 51

Druckfestigkeiten an Zylinderproben der Mischung A.11 aus dem 3. Fass-Versuch / zeitlicher Aushärtungsverlauf 58

Diagramm zeitlicher Aushärtungsverlauf 59

Druckfestigkeiten grösserer Norm-Prüfkörper 60

Druckfestigkeiten von Probezylindern vor und nach Wassertests 61

Druckfestigkeiten von Probezylindern vor und nach Sulfat-Beständigkeit-Tests 62

Für den Anhang siehe separates Inhaltsverzeichnis Seite 68.

1. EINLEITUNG

Radioaktive Abfälle, gleich welcher Provenienz und Art, werden vor ihrer Lagerung verfestigt. Dadurch wird das Risiko für Mensch und Umwelt bedeutend vermindert. Eine Verstreuung oder Inkorporation ist dann bereits weitgehend ausgeschlossen. Zur Verfestigung werden die Abfälle möglichst homogen mit einem Bindemittel vermischt, welches dann aushärtet. Die ausgehärtete Bindemittel-Abfall-Masse wird auch als Matrix bezeichnet. Sie stellt die erste Barriere zur Rückhaltung und Isolation der Radionuklide dar.

Mittel- und schwachaktive Abfälle fallen bereits seit Jahren laufend bei uns an; aus dem Betrieb der Kernkraftwerke, in Spitälern, Forschungsinstituten und der Industrie. Die Kernkraftwerke sind verpflichtet, ihre Abfälle in absehbarer Zeit zu verfestigen. Das EIR übernimmt von den KKW die schwachaktiven brennbaren Abfälle zur Veraschung und sammelt und behandelt die Abfälle anderer Herkunft.

Als Bindemittel zur Verfestigung von schwach- und mittelaktiven Abfällen werden in der Regel Zemente, Bitumen oder Kunststoffe verwendet.

In den Schweizer Kernkraftwerken fallen - entsprechend den unterschiedlichen Reaktoranlagen - verschiedene Arten von Abfällen an. Im KKW Beznau sind es mittelaktive Ionenaustauschharze vom Typ Lewatit und daneben schwachaktive borathaltige Konzentratlösungen, im KKW Mühleberg ist es praktisch nur schwach- und mittelaktives Ionenaustauschharz vom Typ Powdex. Im KKW Gösgen fallen ebenfalls Lewatit-Harze an, daneben eine andere Art Konzentratlösung. Im KKW Leibstadt wird als Hauptabfall wieder Powdex-Harze produziert werden.

Einer der Forschungsaufträge der NAGRA an das EIR (Projekt Entsorgung, Vorhaben Sorption und Konditionierung) ist die Ent-

wicklung optimaler Verfestigungsrezepturen und Verfahren für die verschiedenen Abfallarten im Hinblick auf deren zukünftige Endlagerung in geologischen Formationen in der Schweiz. Mit vorliegender Arbeit konnte dieser Auftrag in bezug auf die borathaltige Konzentratlösung Beznau abgeschlossen werden. Dieser Abfall wird im KKW Beznau in den nächsten Jahren mit der hier entwickelten Rezeptur und Methode verfestigt werden.

Die im Laufe der Entwicklungsarbeiten erstellten EIR-internen technischen Mitteilungen (1), (2), (3), (4), (5) sind in diesem Bericht verarbeitet worden.

2. ALLGEMEINE ANFORDERUNGEN AN VERFESTIGUNGEN UND PRUEFVERFAHREN

An Verfestigungsverfahren, resp. die daraus entstehenden Abfallmatrices werden je nach den staatlichen Gesetzgebungen verschiedene oder verschieden stark gewichtete Anforderungen gestellt. In den meisten Ländern sind diese Anforderungen noch nicht definiert und bindende Grenzwerte noch nicht erlassen. Andererseits werden mit laufenden Entwicklungsarbeiten immer neue Optimierungen erprobt und die Eigenschaften der verfestigten Abfälle ständig verbessert. Alle Beteiligten sind stark daran interessiert, mehr Abfälle in einem minimalen Volumen zu verfestigen. Dadurch werden in der Regel die Eigenschaften der Matrix wieder verschlechtert. Es ist also schwierig, Anforderungen aufzustellen, die nicht bald wieder revisionsbedürftig werden, weil Besseres technisch machbar wird.

Beispiel für strenge Anforderungen und Bedingungen sind die "Internationalen Transportvorschriften für radioaktive Materialien" (6), (7), (8), die auch für die Abfälle gelten, und die für Transporte innerhalb der Schweiz ihre Gültigkeit haben. Sie beziehen sich weitgehend auf die Verpackung plus Inhalt, bei Ab-

fällen (mittel- und schwachaktiv) also z.B. auf das Fass und die darin befindliche Abfall-Matrix.

In der Richtlinie R-14 der Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen (HSK) (9) werden neben den Begriffsbestimmungen und Grundsätzen bereits eine Reihe von Anforderungen an die Konditionierung definiert. Nicht alle Detail-Anforderungen und Materialprüfungen sind dort festgelegt, wie sie zur Optimierung einer Verfestigungsvorschrift und Rezeptur durchgeführt werden müssen. Die wichtigsten Eingenschaften einer Abfallmatrix, bei einem möglichst maximalen Volumen Abfall pro Matrix-Volumen, sind:

- eine Mindeststabilität resp. Druckfestigkeit
- Wasserbeständigkeit (Unlöslichkeit und Formstabilität in Wasser) bis zu der höchsten möglichen Lagertemperatur
- Sulfatbeständigkeit (je nach Endlagerort)
- Langzeitbeständigkeit
- möglichst gute Auslaugbeständigkeit für die in der Matrix eingebundenen Radionuklide, d.h. möglichst niedrige Auslaugraten.

2.1 Druckfestigkeit

Druckfestigkeiten werden in der Zementindustrie nach SIA-Norm (10) oder DIN-Norm (11) an Norm-Prismen geprüft. Zur Optimierung von Rezepturen verwendeten wir kalibrierte Zylinder, Ø 20 mm, Höhe 40 mm mit planparallel abgeschliffenen Stirnflächen. Vergleiche hatten gezeigt, dass mit diesen Körpern die gleichen Druckfestigkeiten bestimmt werden konnten wie mit den Norm-Prismen 40 x 40 x 160 mm. Die Zylinder konnten in passenden Polyäthylen-Hülsen hergestellt und ausgehärtet werden, was zudem eher einer Abbindung in einem Abfallfass entspricht, als bei den Norm-Prismen. Die gleichen Zylinder wurden von uns auch für die anderen Prüfungen verwendet. Die Geschwindigkeit des Druckaufbaues bis zum Bruch, Registrierung und andere Versuchsparameter waren bei der Prüfung

der Zylinder im technischen Labor im EIR die gleichen wie in den Normen vorgeschrieben. Ueber eine zusätzliche Schutzvorrichtung bei der Prüfung aktiver Probekörper wird später in Abschnitt 10 noch berichtet. Die resultierenden Druckfestigkeiten der vielen zur Optimierung nötigen Versuche werden, wie in den Normen vorgesehen, in N/mm^2 gegeben. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind in der Regel Mittelwerte von 5 Körpern gleicher Rezeptur und Behandlung. Bedingt durch ev. vorhandene Mikrorisse, kleinste Inhomogenitäten der Probekörper oder auch Lufteinschlüsse, die nicht ganz durch Vibration entfernt wurden, sind die Einzelwerte mit einer Streuung bis $\pm$ 10% behaftet. Auch in der Zementindustrie oder Empa wird mit einer solchen Streuungsbreite gerechnet. Ausreisser nach oben (höhere Druckfestigkeiten) gibt es praktisch nicht. Nach unten treten bei gleichen Serien, aus oben erwähnten Gründen, Ausreisser auf. Einzelwerte, die vom Mittelwert mehr als 10% abwichen, wurden deshalb bei den angegebenen Mittelwerten nicht mitberücksichtigt (vgl. auch (12), Seite 9 und 44).

Von der schlussendlich zur Anwendung gelangenden Rezeptur A.11. wurden dann noch die Druckfestigkeiten an den in der Zementindustrie üblichen grösseren Prismen und Würfeln untersucht. Die Resultate finden sich in Abschnitt 13.

2.2 Wasserbeständigkeit

Die Beurteilung der Wasserbeständigkeit dieser Verfestigungen wurde bei Raumtemperatur (20°C $\pm$ 2°) durchgeführt. Die grundlegende Arbeit zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Zementverfestigungen wurde vom Verfasser im Frühjahr 1981 erstellt, und damit wurde erst für zukünftige Versuche eine Prüfvorschrift gegeben (12). Es wird zwar vielerorts in der Literatur von Wasserbeständigkeit gesprochen, diese aber nicht definiert. Bei der Lagerung in Wasser wurde nur subjektiv beurteilt, ob ein Probekörper zerfällt, Risse bekommt oder nicht. Diese Art "Wassertest" wurde

auch bei den Optimierungsversuchen zur Verfestigung des Konzentrats Beznau noch angewendet. Erst die endgültig ausgewählte Mischung A.11. wurde dann einem seriösen Wassertest gemäss (12) unterworfen, Resultate in Abschnitt 13.3. Auch eine langfristige Auslaugprüfung (1 Jahr) stellt praktisch eine Prüfung auf Wasserbeständigkeit dar, speziell wenn danach die Druckfestigkeiten der Probekörper gemessen und mit den Anfangswerten verglichen werden.

2.3 Sulfatbeständigkeit

Sulfathaltige Wässer können Mörtel, Zementstein und Beton angreifen. Der höchstzulässige Wert z.B. für Abwasser aus Reinigungs-Anlagen ist auf 200 mg/l SO_4^{-2} festgesetzt. Bei Lagerung in oder unterhalb der Sedimentformationen der Schweiz ist mit grosser Sicherheit mit einem starken Sulfatgehalt bei allfälligen Wassereinbrüchen zu rechnen. Es könnten dort Konzentrationen auftreten, die einer gesättigten Lösung von Gips in Wasser entsprechen, nämlich bis zu 1100 mg/l SO_4^{-2}. Für eine Endlagerung von verfestigten Abfällen in der Schweiz ist deshalb die Sulfatbeständigkeit eine conditio sine qua non.

Das Tricalciumaluminat ist das Mineral in ausgehärteten Zementen vom Typ Portland, welches durch Einwirkung von Sulfat in Ettringit übergeführt wird. Der voluminösere Ettringit sprengt den Zementstein, wobei zuerst Rissbildung auftritt, später totale Zerstörung und Zerfall.

Die von uns ausgewählten Zementtypen für die Abfallverfestigung allgemein sind an sich bereits sulfatbeständig. Das heisst, ihr Anteil an Tricalciumaluminat ist sehr klein oder null, dass keine Zerstörung auftreten sollte. Wichtig ist aber auch die Dichtheit des Zementsteins, also der Wasser/Zement-Wert, die Art der Verdichtung und ev. Zuschläge.

Trasszusätze helfen in dieser Beziehung verdichtend und führen allgemein zu besseren Sulfatbeständigkeiten.

In Fachkreisen (z.B. Empa) besteht die fundierte Ansicht, dass zuverlässige Werte über die Sulfatbeständigkeit einer Matrix nur mit Langzeit-Versuchen, 10 Jahre und mehr, und unter realen Bedingungen und Konzentrationen ermittelt werden können. Solche Zeitspannen standen uns zu unseren optimierenden Versuchsreihen natürlich nicht zur Verfügung. Wir wählten darum, in vollem Bewusstsein einer daraus resultierenden gewissen Problematik, die Kleinprismen-Schnellprüfmethode nach Koch und Steinegger (15). Wir verwendeten anstelle der Kleinprismen (10 x 10 x 60 mm) unsere zylindrischen Probekörper. 32 repräsentative Mischungen wurden mit beiden Körpertypen getestet und zeigten dabei keinerlei graduelle Unterschiede. Diese Schnellprüfmethode, bei der die Prüfkörper einer 10%igen Lösung von $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ ausgesetzt werden, zeigt bei "anfälligen" Proben bereits nach wenigen Wochen Rissbildungen, nach einigen Monaten bereits starke Aufquellungen und direkten Zerfall. Auch graduelle Unterschiede einzelner Mischungen lassen sich visuell beurteilen. Koch und Steinegger beurteilen die Sulfatbeständigkeit bereits nach 14 Tagen, maximal nach 56 Tagen in der Sulfatlösung, nach der Sulfataufnahme (ermittelt durch Titration), Nachlassen der Biegezugfestigkeit und visuell. Wir dehnten die Versuchsdauer bis z.T. 1 Jahr aus, beschränkten uns aber dabei auf die visuelle Beurteilung. Für zukünftige Untersuchungsreihen ist vorgesehen, gleich wie bei der Beurteilung der Wasserbeständigkeit, auch die Sulfatbeständigkeit durch eine Prüfung der Druckfestigkeiten der Probezylinder direkt graduell zahlenmässig zu erfassen. Dann sollte es ev. auch möglich sein, nach so kurzen Zeiten Sulfateinfluss, wie bei Koch und Steinegger, schon kleine Sulfatschädigungen der Zementmatrix gut zu erfassen.

2.4 Langzeitbeständigkeit

Unter Langzeitbeständigkeit muss hier eine chemische und phyikalische Stabilität der Matrix verstanden werden.

Das langlebigste und häufigste Isotop in den Betriebsabfällen der KKW ist meistens Cs-137 (HWZ = 30 Jahre). In weitem Abstand punkto Häufigkeit folgt dann Sr-90 (HWZ = 28 Jahre). Co-60 (HWZ = 5,3 Jahre) ist meistens weniger häufig als CS-137 vorhanden.

Für die Abschätzung der notwendigen Beständigkeit einer Matrix kann man sich darum auf die Betrachtung von Cs-137 in dieser Art von Betriebsabfällen aus KKW beschränken. Die Aktivität von Cs-137 nimmt in 100 Jahren (3.3 Halbwertszeiten) auf ca. 1/10 des Anfangswertes ab.

Zemente sind recht stabile Bindemittel, wie Untersuchungen an römischen und mittelalterlichen Bauten gezeigt haben. Eine diesbezügliche Studie bearbeitet für die NAGRA im Moment das Battelle-Institut in Genf. In bezug auf die Strahlenbeständigkeit (Radiolyse) ergeben sich für Zementverfestigungen für diese Abfallart keine Probleme. Erst bei einer integralen Strahlendosis von 100 Mrad konnten Radiolysegase bestimmt werden (16) (0.02 cm^3 H_2 und 0,7 cm^3 O_2 pro g Produkt). Die integrale Strahlendosis bei der Verfestigung des Konzentrats Beznau mit mittlerer Aktivität liegt in der Grössenordnung von 10^4 bis 10^5 Rad. Das wäre sogar für allfälligere Kunststoffarten noch eine tragbare Totaldosis, geschweige denn für mineralische Bindemittel. Auch die anderen in der Matrix vorliegenden Komponenten vom Abfall her, also z.B. Calcium-Metaborat, sind als mineralische Stoffe ebenso strahlenbeständig wie der Zement selbst.

Zur chemischen Lanzeitbeständigkeit kann ausgesagt werden, dass das bei der Aushärtung entstehende Calcium-Metaborat praktisch unlöslich in Wasser ist, was die Aushärtung des Zementes ermöglicht. Im Zementgerüst muss es sich wie ein anderer inerter mineralischer Zuschlagstoff verhalten.

2.5 Auslaugverhalten

Eine der wichtigsten Anforderungen an jede Abfall-Matrix ist deren möglichst gute Auslaugbeständigkeit. Nur durch das Transportmittel Wasser (Wassereinbruch in ein Endlager) ist eine Freisetzung von Aktivität in die Biosphäre denkbar.

Die Prüfung auf die nuklidspezifische Auslaugung von Verfestigungen ist eine der wenigen, die bereits zu einem internationalen Norm-Vorschlag geführt hat (17). Die Normierung der kontrollierten Versuchsbedingungen sollte weltweit zu vergleichbaren Resultaten führen. In der vorliegenden Form, also mit den gegebenen Auslaugbedingungen, erlauben die Resultate daraus keine Langzeit-Extrapolation und damit noch keine Bewertung eines Langzeit-Risikos. Die Bedingungen in bezug auf Druck, Temperatur und Auslaugmedien (entionisiertes Wasser, Meerwasser und diverse Pufferlösungen) sind nicht realistisch und können nicht auf einen bestimmten Lagerort übertragen werden. In den von uns durchgeführten Auslaugprüfungen haben wir uns aber generell an diese Norm gehalten. Mit der Prüfung in entionisiertem Wasser sind unsere Resultate somit international vergleichbar, wenn man dabei von der Bedingung absieht, dass das pH in der Auslaugflüssigkeit um nicht mehr als $\pm$ 0,2 während der Dauer einer Auslaugperiode variieren darf. Das ist bei Zementverfestigungen einfach nicht möglich. Während der ersten Perioden steigt das pH durch den im Ueberschuss vorhandenen Kalk teilweise von 7 bis 12.

G. Rudolph (18) zeigte im Vergleich einer grossen Reihe von verschiedenen Auslaugmedien, dass sich diese in 2 Gruppen einteilen lassen. Einmal destilliertes Wasser oder Lösungen, die nur 1-wertige Ionen enthalten, z.B. NaCl, zum anderen Leitungswasser, also hartes Wasser, oder z.B. die sog. "quinäre Salzlauge", die sich in Gegenwart von NaCl, Magnesiumsulfat und Carnallit als Bodenkörper bildet. Innerhalb dieser 2 Gruppen sind die Auslaugresultate in verschiedenen Lösungen sehr ähnlich wenn nicht gleich.

Die Auslaugraten in den Lösungen mit 2-wertigen Ionen liegen aber stets beträchtlich tiefer als diejenigen in z.B. destilliertem Wasser. Rudolph führt das zurück auf die Möglichkeit, dass die 2-wertigen Ionen schwerlösliche Silikate bilden können, oder auch durch Gipsabscheidung die Auslaugung behindert werden könnte.

Aus diesen Gründen wählten wir neben destilliertem Wasser als zweites Auslaugmedium Würenlinger Brunnenwasser (relativ hart), das noch zusätzlich mit Gips gesättigt worden war. Die Auslaugresultate in diesem harten Wasser sind sicher die realistischeren für die Verhältnisse in Schweizer Endlagerformationen.

Die exakten Versuchsbedingungen bei unseren Auslaugprüfungen werden noch in Abschnitt 8 Seite 35 gegeben.

Als Resultate berechnen und geben wir die nuklid-spezifischen Auslaugraten nach total 147 und 365 Tagen Auslaugung an:

$$R_L = \frac{a_t/A_0 \cdot g}{F \cdot t} \quad (g/cm^2 \cdot Tag)$$

a_t = Ausgelaugte Aktivität total in der Zeit t (in Tagen)
A_0 = Aktivität anfangs im Probekörper
g = Gewicht des Probekörpers in Gramm
F = der Auslaugung ausgesetzte äussere Oberfläche des Probekörpers in cm^2

Im Verlauf der Auslaugprüfungen zeigte sich immer wieder bei einem Teil der Probekörper, dass während der ersten 2 bis 3 Tage, also beim 1. bis 3. Wasserwechsel, unverhältnismässig hohe und unregelmässige Aktivitäten im Auslaugmedium festgestellt wurden. Diese Erscheinung konnte dann später im weiteren Verlauf der Auslaugprüfung nicht mehr beobachtet werden (höchstens in seltenen Einzelfällen). Trotz sorgfältigen Abblasens mit Pressluft können sich anfangs vom Probekörper noch Staubpartikel lösen, die dann in der Lösung mitgemessen werden. Wir haben uns deshalb erlaubt, bei der Ausrechnung der Auslaugraten diese Anfangsphase von 3 Tagen, also die 3 ersten Wasserwechsel, nicht mitzuberücksichtigen. Die Auslaugrate R_L Ø 147 ist berechnet nach den Mittelwerten von je 3 Parallelproben.

$$R_L \text{ Ø } 147 = \frac{(a_t/A_0 \text{ 150.Tag} - a_t/A_0 \text{ 3.Tag}) \cdot g}{147 \cdot F}$$

a_t = Ausgelaugte Aktivität total bis zum 150. resp. 3. Tag.

Die Auslaugraten werden naturgemäss mit fortschreitender Auslaugdauer laufend kleiner. Längere Auslaugprüfungen als 1 oder höchstens

2 Jahre sind kaum durchführbar. Verwendet man eine Auslaugrate (z.B. R_L Ø 365) als Quellterm für die Berechnung der Ausgangskonzentration für Transportrechnungen, muss man sich klar sein, dass die resultierenden Werte sehr konservativ sind, auch wenn nach 1 Jahr Auslaugung z.B. erst 3% der Aktivität ausgelaugt wurde. Eine Umrechnung von Prüfkörpern mit 2 cm Durchmesser und 4 cm Höhe auf Fassdimensionen müsste auch noch erfolgen.

Die durchgeführten Auslaugprüfungen erlauben aber einwandfrei einen relativen Vergleich verschiedener Verfestigungsrezepturen und damit die Auswahl der optimalsten Mischung.

3. DAS BORATHALTIGE KONZENTRAT AUS DEM KKW BEZNAU

3.1. Entstehung

In den beiden Druckwasser-Reaktoren Beznau I und II erfolgt die kurzfristige Leistungsreglung mit Hilfe der Regelstäbe. Die langfristige Reglung, z.B. die Anpassung an den fortschreitenden Abbrand der Brennelemente, geschieht durch Zugabe oder Entnahme von Bor im Wasser des Primärsystems. Die eigentliche Reglung erfolgt dabei durch Neutronenabsorption im Bor. Das Bor liegt im Primärwasserkreislauf als Borsäure (H_3BO_3) vor, mit Konzentrationen zwischen 0 und 1000 ppm Bor.

Kleinere Mengen aktiver Bor-haltiger Abfall-Lösungen fallen an, wenn z.B. Ventile ersetzt und dabei gewisse Leitungsstrecken im Primärkreislauf entleert werden müssen oder bei Leckagen an Ventilen, Pumpen und Leitungen.

Das Brennstoff-Wechselwasser, wie auch das Wasser im Brennstoff-Lagerbecken enthält ca. 4'000 ppm Bor. Hiervon entstehen bei Manipulationen die Hauptmengen der Bor-haltigen Abfall-Lösungen.

Bei Dekontaminations-Arbeiten und allgemeinen Reinigungs- und Putzarbeiten im Sicherheitsgebäude + Nuklearem Hilfsgebäude entstehen z.Teil sehr schwach aktive, aber meist borfreie Lösungen, die als Abfall behandelt werden müssen. Sie werden dann gemeinsam mit den borhaltigen Lösungen weiterverarbeitet.

3.2. Aufbereitung

Alle oben erwähnten Abfall-Lösungen werden gesammelt und gemeinsam in einem Verdampfer aufkonzentriert. Dies geschieht bis jetzt bis zu einem Borgehalt von maximal ca. 28'000 ppm Bor (das sind ca. 16 Gew % H_3BO_3) aus Gründen der Löslichkeit.Eine Limitierung der Aufkonzentration aus Gründen der Aktivität, also wegen zu hoher Strahlenbelastung des Personals, ist bisher nie vorgekommen.

Bei 20°C sind nur 5 Gew % H_3BO_3 im Wasser löslich, bei 80°C sind es 19 Gew % H_3BO_3. Durch Zusatz von Natronlauge kann die Löslichkeit von Borsäure bedeutend erhöht werden. Entweder im Verdampfer oder im Konzentrat-Sammeltank wird die aufkonzentrierte Borsäurelösung deshalb durch Zugabe von NaOH neutralisiert. Die Lagertemperatur kann dann gesenkt werden, ohne dass die Gefahr besteht, dass durch Auskristallisieren irgendwelche Leitungen blockiert werden. Die zur Neutralisation verwendete Natronlauge kann auch leicht aktiv sein, wenn gerade solche von der Regeneration spezieller Ionenaustausch-Harze anfällt. Da in der Literatur keine entsprechenden Löslichkeiten von Na-Boraten gefunden werden konnten, haben wir die Löslichkeitsgrenzen verschiedener Lösungen bestimmt, mit folgenden variablen Versuchsparametern:

- Konzentration Borat in den Lösungen, berechnet und angegeben in Gew % H_3BO_3 für 8, 12, 16, 20 und 25 Gew % H_3BO_3
- P_H der Lösungen, resp. Gehalt an NaOH (Gew %)
- Temperatur.

Borsäure- und Na-Boratlösungen neigen sehr stark zur Bildung von übersättigten Lösungen beim Abkühlen. Um die Löslichkeitsgrenze (Temperatur) wenigstens auf 1-2° exakt bestimmen zu können, konnten deshalb die Lösungen nicht einfach langsam abgekühlt werden. Es wurde darum so vorgegangen, dass eine Lösung unter sehr starkem Rühren (Magnetrührer) zuerst weit unter die Temperaturgrenze eines beginnenden Ausfalls abgekühlt wurde, wobei manchmal erst nach Stunden (in Extremfällen erst nach Impfung) eine Ausfällung möglichst feinkörnig erfolgte. Dann wurde langsam wieder erwärmt und die Temperatur bestimmt, bei welcher aller Niederschlag wieder klar löslich war. In der Nähe dieses Punktes wurde nicht schneller als 1° pro 30 Minuten unter starkem Rühren aufgewärmt. So konnten die Löslichkeitsgrenzen auf ca. ± 1°C genau bestimmt werden. Die Resultate werden in den Kurvenblättern im Anhang auf den Seiten 69 bis 71 gegeben. Wie aus den Kurven hervorgeht, kann eine Lösung mit 16% H_3BO_3, die mit NaOH auf ein P_H zwischen 6.5 und 7.5 eingestellt ist, bedenkenlos bis 30°C abgekühlt werden, ohne dass eine Kristallisation auftritt. Eine Lösung mit 25% H_3BO_3

ebenfalls zwischen P_H 6.5 und 7.5 kann bis 40°C abgekühlt oder gelagert werden.

Im KKW Beznau wird jetzt die bis 16% H_3BO_3 enthaltende Konzentrat-Lösung mit NaOH auf ein P_H von möglichst genau 7.0 eingestellt (Indikatorpapier Merk) und zur Sicherheit im Konzentratsammeltank auf 40°C gehalten. Es ist vorgesehen zu prüfen, ob bei weiterer Aufkonzentrierung bis zu 25 Gew % H_3BO_3, ebenfalls auf P_H = 7 eingestellt, dann bei einer Lagertemperatur von mindestens 50°C, die Rezeptur zur Verfestigung ev. leicht variiert werden kann, um mehr Abfallvolumen in ein verfestigtes Fass einbringen zu können. Begrenzend dafür wäre allerdings die Dosisbelastung des Personals.

3.3 Zusammensetzung und Aktivität

Die heute anfallende Konzentrat-Lösung im KKW Beznau, also dieser zu verfestigende Abfall, kann wie folgt charakterisiert werden:

- ca. 16 Gew % H_3BO_3 = 28'000 ppm Bor
  Grenzwerte: 8 bis 17 % H_3BO_3 = 14'000 bis 30'000 ppm Bor
- P_H eingestellt durch Zugabe von Natronlauge bis zum P_H = 7.0, gemessen mit Indikatorpapier Merk
  Grenzwerte P_H = 6.5 bis 7.5
- Temperatur (bei der Lagerung im Konzentrat-Sammeltank und bei der Zugabe während der Zementverfestigung) 40°C
  Grenzwerte 35 - 45°C.

Die Konzentratlösung enthält zudem gelöst:
Reste von Wasch-, Putz- und Dekontaminations-Mitteln, Tenside, Antischaummittel und andere Verunreinigungen. Ungelöst als schlammartiger Niederschlag enthält die Konzentratlösung wenig Fasern, Rost-, Staub- und Farbpartikel.

Diese zusätzlich vorhandenen Stoffe fallen wegen ihrer kleinen Menge für eine Zementverfestigung chemisch und physikalisch nicht ins Gewicht.

Aktivität

Das typische Aktivitätsinventar einer eher schwächeren Konzentratlösung, die wir im März 1979 erhielten, findet sich in folgender Tabelle:

Nuklid	Aktivität in µ Ci/Liter	Halbwertszeit
Cs-137	124	30 a
Cs-134	25,1	2,1 a
Co-60	20,0	5,3 a
Co-58	2,8	71 d
Ag-110 m	14,6	250 d
Mn-54	2,4	312 d
Sb-125	1,35	2,8 a
Sr-90	0,07	28 a

1 Liter dieser Lösung zeigte eine Oberflächen-Dosisleistung von 15 m R/h.

Totalaktivität März 1979 = 190 µ Ci/Liter.

Auch bei höherem oder niedrigerem Aktivitätsgehalt kann mit einem ähnlichen Verhältnis der anwesenden Nuklide gerechnet werden.

4. DAS BISHERIGE VERFESTIGUNGSVERFAHREN

Bis Sommer 1978 wurde das borathaltige Konzentrat im KKW Beznau nach der Betriebsvorschrift NOK/KKB P-6.3. (1. Okt.1975) verfestigt. Diese Vorschrift beruht auf einem Verfahren der Firma Westinghouse, nach deren Angaben auch die baulichen und maschinellen Einrichtungen dafür erstellt wurden. In ein speziell vorbereitetes 200 Liter-Fass wurden 180 kg einer Mischung von Portlandzement, Kalkhydrat und Vermiculite trocken einvibriert um einen in der Fassmitte zentrierten Abfüllsiebeinsatz. Das Fass wurde dann mit einem Deckel vakuumdicht verschlossen. (Siehe Zeichnung, Anhang Seite 72). Als nächster Schritt wird auf ein bestimmtes Vakuum evakuiert und dann die bestimmte Menge Konzentratlösung ($\sim$ 95 Liter) eingesaugt. Durch das gleichmässig im Zement-Kalk-Gemisch verteilte grobkörnige Vermiculite sollte dabei die Lösung überall homogen verteilt und aufgesaugt werden können, und der Siebeinsatz in der Mitte sogar am Ende leergesaugt sein. Die Erhärtungsdauer betrug dann 2-3 Monate.

Dieses Verfahren war erprobt und von der Behörde genehmigt worden, und es funktionierte auch einige Jahre recht gut. Bei genauen Untersuchungen nach dem Zwischenfall in den Niederlanden, (beim Transport umgelegter Fässer zur Meeresversenkung war etwas sehr schwach aktive Flüssigkeit ausgetreten), zeigte sich dann, dass unter Umständen nicht alle Flüssigkeit allein durch den Saugmechanismus homogen verteilt und abgebunden werden konnte. Dann blieb eine kleine Flüssigkeitsmenge im Siebeinsatz zurück und eine entsprechende Menge Zementpulver nicht oder nur ungenügend ausgehärtet irgendwo an der Randpartie des Fasses.

Darauf wurde dieses Vakuumverfahren sofort von der Sicherheitsbehörde gestoppt und Auftrag zur Entwicklung einer zuverlässigeren Verfestigungsmethode erteilt.

5. BORATE IN ZEMENTVERFESTIGUNGEN

5.1. Allgemeines

Borsäure und Borate sind als stark wirksame Verzögerer für das Abbinden der Zemente bekannt (19), (20), (21), (22). Während der Abbindevorgang bei üblichen Zementmischungen nach einigen Stunden merklich beginnt, bleiben Mischungen mit Borsäure oder Boratzusätzen über längere Zeit "flüssig" (2 bis 20 Tage) und benötigen auch entsprechend längere Zeit bis zur vollständigen Aushärtung. Grössere Mengen Borsäure oder Borate (20%) verhindern überhaupt eine echte Erhärtung (23).

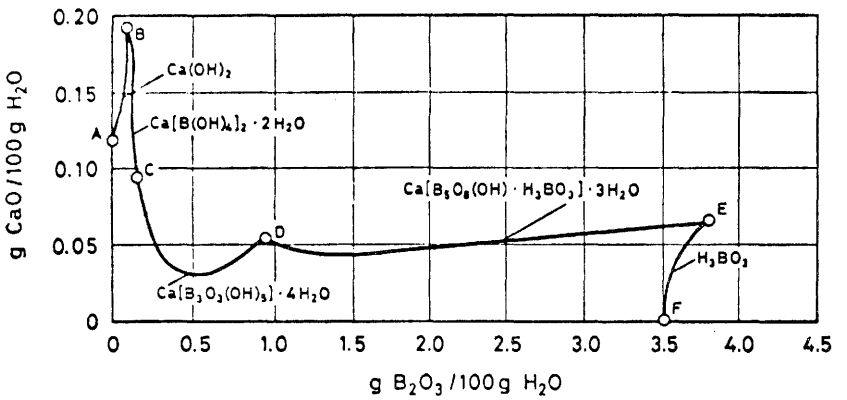
Beim Einbringen von Boraten oder Borsäure-Lösungen in einen frischen Zement/Wasser-Brei fällt das unlösliche Calcium-Metaborat aus:

$$Ca^{"} + B_2O_7^{"} + H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{CaO \cdot B_2O_3 \cdot x\ H_2O}$$

Wie aus folgendem Zustandsdiagramm des Systems B_2O_3- CaO - H_2O bei 25°C ersichtlich ist, ist bei dieser Temperatur das Hexahydrat $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ die stabile feste Phase.

(Im Diagramm zwischen Punkt B und C, bezeichnet als $Ca\ (B(OH)_4)_2 \cdot 2\ H_2O$)

Zustandsdiagramm B_2O_3- CaO - H_2O bei 25°C aus Gmelin (24)



Die folgende Tabelle gibt die theoretischen Gehalte des Ca-Metaborats an in bezug auf Ca und B, mit den verschiedenen möglichen Mengen Kristallwasser. Diese Zahlen sind zum Verständnis der eigenen folgenden Versuchsresultate notwendig.

Theoretische Gehalte an Ca und B in Ca-Metaboraten:

Ca-Metaborat:	Gew % Ca	B	Verhältnis $CaO : B_2O_3 : H_2O$
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot -$	31,9	17,2	1 : 1 : 0
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2\ H_2O$	24,8	13,4	1 : 1 : 2
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4\ H_2O$	20,3	10,9	1 : 1 : 4
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6\ H_2O$	17,1	9,3	1 : 1 : 6
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 8\ H_2O$	14,8	8,0	1 : 1 : 8

Ziel der eigenen Fällungs- und Löslichkeitsuntersuchungen war es, die optimalsten Bedingungen zu finden für eine möglichst rasche und quantitative Ausfällung des Borates, damit dann eine Zementmischung normal aushärten kann.

2 verschiedene Arten für Ausfällungen von Ca-Metaboraten werden in der Literatur beschrieben. (24), (25), (26) fällen mit konzentrierter $CaCl_2$-Lösung zu einer Borsäurelösung, die vorher auf ein $p_H > 11$ mit NaOH gebracht wurde. (27) und (28) verwenden aufgeschwemmtes $Ca(OH)_2$ als Zugabe zu Borsäurelösungen bei erhöhter Temperatur. Diese letzteren Methoden entsprechen etwa der Zugabe von Konzentrat direkt in eine entsprechende Zementmischung. Die in der Literatur angegebenen Löslichkeiten von $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ schwanken zwischen 0,16 und 0,46 g/l Bor, wohl je nach Herstellungsart der Präparate durch die verschiedenen Autoren. Ein Teil der ausgeführten Fällungsversuche sind in der Tabelle im Anhang Seite 73 wiedergegeben.

Im Detail werden die Resultate aus diesen Versuchen in (2) auf den Seiten 40 bis 48 diskutiert. Als wichtigste Ergebnisse sei zusammengefasst:

- Eine fast quantitative Ausfällung erfolgt, wenn mit $Ca(OH)_2$ oder dem technischen Produkt "Weisskalk-Hydrat" ausgefällt wird.
- Das Verhältnis CaO/B_2O_3 sollte dabei $\geq 2 : 1$ sein, also ein doppelter Ueberschuss von Kalk vorhanden sein.
- Nach einer kurzen Reaktionszeit von 2 Stunden bei Raumtemperatur sind dann 95 - 100% des Bors im gefällten $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ enthalten.
- Die Löslichkeit des so gefällten Calcium-Metaborat . 6 H_2O beträgt dann 0,3 bis 0,4 g Bor/Liter.

Zumischversuche von Calcium-Metaborat . 2 H_2O (Riedel de Haen) und dem selbst hergestellten Hexahydrat zu Zementen zeigten keine verzögernde Wirkung auf ihr Abbinden. Eine Bor-Konzentration von 0,3 bis 0,4 g Bor/Liter stört also den Abbindeprozess des Zementes nicht mehr. Geschieht die Ausfällung des Calcium-Metaborates erst in der Zement-Mischung, wenn der oben beschriebene Kalk-Ueberschuss dort vorhanden ist, so benötigten kleine Labor-Proben etwa die 1,5 fache Zeit zum Abbinden, bis ca. 90% der Endfestigkeit erreicht ist, also 40 bis 45 Tage statt 28 Tage.

5.2. Fällungen von Calcium-Metaborat in aktiven Lösungen

Diese Versuche sollten zeigen, ob Aktivitäten aus Borat-Lösungen bei der Fällung mit $Ca(OH)_2$ mit dem Metaborat mitgefällt oder absorbiert werden könnten. Gefällt wurde in einer Boratlösung (20% H_3BO_3, $p_H = 9$ eingestellt mit NaOH) durch Zugabe von $Ca(OH)_2$ im Verhältnis $CaO/B_2O_3 = 2:1$, bei 65°C. Den Borat-Lösungen waren verschiedene Mengen

Cs-137 resp. Sr-90 zugesetzt worden. Nach 2 und 24 Stunden Rührzeit wurden aus der Flüssigkeit Messproben gezogen ((2) Seite 48/49)

Resultate:

Cs-137-Aktivität in der Lösung bleibt gleich. Es wird weder gefällt noch absorbiert.

Sr-90: Nach 2 Stunden ein Minimum der Aktivität in der Lösung, nach 24 Stunden wieder bedeutend mehr. Aber auch dann noch eine Verringerung auf ca. 0,2 der Ausgangsaktivität, unabhängig von der Aktivität/ml. Das ist wohl bedingt durch eine Umkristallisation der Fällung in dieser Zeit.

6. Zusätze zur besseren Rückhaltung von Cäsium und Strontium durch Absorption

Es ist naheliegend und bekannt, dass verschiedene spezifisch wirksame Absorptionsmittel die Löslichkeit bestimmter Nuklide um Zehnerpotenzen herabsetzen können. In einer grösseren Arbeit hat der Verfasser in den Jahren 1977 bis 1979 mit Hilfe von Batch-Versuchen die Absorptionsgleichgewichte von 35 möglichen Zusatzstoffen mit Cs-137 und Sr-90 untersucht (29). In demineralisiertem Wasser, in mit $Ca(OH)_2$ gesättigtem Wasser (wie es in Zementmischungen vorliegt) und in mit $CaSO_4$ gesättigtem Wasser (wie es bei Wassereinbrüchen in Endlagern als höchste Aufmineralisierung denkbar ist) wurden die Verteilungskoeffizienten (Kd-Werte) bestimmt. Die Resultate in den mit $Ca(OH)_2$ resp. $CaSO_4$ gesättigten Wässern führten zu einer Beurteilungsskala in bezug auf Absorption. Diese Beurteilungstabelle findet sich auf den Seiten 74 und 75 im Anhang.

Obwohl Tone und Bentonite speziell Cäsium sehr gut absorbieren, eignen sie sich als Zusätze in Zementverfestigungen weniger, da sie die Festigkeit der Matrix stark verringern. Es können deshalb von ihnen höchstens 10 Gew% zugesetzt werden. Auch die Zugabe von Vermiculite ist aus demselben Grund sehr beschränkt.

Noch ein recht gutes Absorptionsvermögen zeigte Trass.
Produkt: Hydraulischer Nettetaler Trass nach DIN 51043,
Hersteller: Trass-Werke Meurin in Andernach/Rhein/BRD, Werk Kruft.
Trass kann in grösseren Mengen (bis 1:1 zur Zementkomponente) zugesetzt werden und beeinflusst die Festigkeit des Endproduktes nur wenig, da er hydraulisch mit aushärtet. Weitere Vorteile einer Trasszumischung sind:

- Verminderung ev. Ausblühtendenz
- bessere Verarbeitbarkeit
- ausgeprägte Thixotropieerscheinungen
- bessere Wasserdichtigkeit der Matrix (wirkt als Porenfüller)
- Senkung der Hydratationswärme
- Erhöhung der Sulfatbeständigkeit.

Irgenwelche Nachteile konnten weder in der Zementliteratur gefunden, noch bei Gesprächen mit der Zementindustrie eruiert werden.

Als Zusatz bei der Verfestigung des borathaltigen Konzentrats aus dem KKW Beznau wurde deshalb vornehmlich der Nettetaler Trass verwendet.

7. Inaktive Vorversuche

7.1. Versuche mit verschiedenen Zementarten

In einer ersten inaktiven Versuchsreihe sollten aus einer ev. möglichen Anzahl von Zementarten die geeignetsten ausgewählt werden. Die Auswahl geschah dafür von handelsüblichen technischen Produkten aus der Zementliteratur, nach Diskussionen mit der Zementindustrie, speziell mit der Beratungsstelle der Schweizerischen Zementindustrie in Wildegg/AG. Für die erste Versuchsreihe wurden ausgewählt:

- Portlandzement PC 5, als Basis und zum Vergleich mit der bisherigen Rezeptur im KKW Beznau.
  Lieferant: Portlandzementwerke Würenlingen/Siggenthal.
- Sulfazem SUL, ein Portland-Typ, praktisch C_3A-frei, mit hoher Sulfatbeständigkeit.
  Lieferant: Portlandzementwerke Olten/SO
- Addiment, ein fertig konfektionierter Spezialzement nach DIN 1164, bereits mit allen Zuschlägen, empfohlen für Verfestigungen borathaltiger Lösungen
  Lieferant: Portlandzementwerke AG Heidelberg
  D- 6906 Leimen
- Rocadur-Mörtelbinder, ein hydrophober hochhydraulischer Kalk nach DIN 1060
  Hersteller: Portlandzementwerk Dotternhausen BRD
  Lieferant Schweiz: Handelsgenossenschaft des Schweizerischen Baumeisterverbandes, Filiale Weinfelden/TG
- Sealithor, ein Sulfathüttenzement der Ciments d'Obourg, Belgien
  Lieferant Schweiz: Holderbank Zementfabriken A.G.
- HTA, ein Tonerde-Schmelzzement (Hüttenzement), speziell aluminium-reich von Lafarge Fondue, Paris
  Lieferant Schweiz: A.G. Vogel, Zürich

- HTS CPA 400, ein stark siliciumhaltiger Portlandzement.
  von Lafarge Fondue, Paris
  Lieferant Schweiz: A.G. Vogel, Zürich

Als kalkhaltige Zusatzstoffe gemäss Abschnitt 5 wurden gleichzeitig variiert:

- Weisskalk (gebrannter Kalk = CaO)
- Weisskalkhydrat (gelöschter Kalk = $Ca(OH)_2$)
- Hydraulischer Kalk

Bei einem Teil der Versuche wurde noch, wie bei der bisherigen Rezeptur vom KKW Beznau, Vermiculite zugesetzt.

Die genauen Rezepturen und Resultate der Probekörper finden sich in der Tabelle im Anhang auf Seite 76 Die Herstellung der einzelnen Mischungen erfolgte in einem Labor-Rührwerk Marke Hobart (Universal-Planetenmaschine, Modell N-50, 5 Liter) wie es auch in DIN 1164 beschrieben und in Zementlabors weltweit verwendet wird. Zuerst wurden die trockenen Bestandteile gut vorgemischt, dann das borathaltige Konzentrat zugegeben. Die Menge Konzentrat war dabei so gewählt, dass eine Mischung noch pumpbarer Konsistenz entstand, die durch Vibration noch gut entlüftet werden konnte. Die Rührzeit der nassen Mischung betrug 15 bis 20 Minuten. Zur Herstellung der Probezylinder Ø 2 cm, Höhe 4 cm, wurden Polyaethylenröhrchen gefüllt, für die Normprismen nach DIN 1164 entsprechende offene Formen 4 x 4 x 16 cm. Durch Vibration wurde sorgfältig alle eingemischte Luft entfernt. Die Polyaethylenröhrchen waren während der Aushärtung so gut verschlossen, dass kein Gewichtsverlust eintrat. (Simulierte Aushärtung "im Fass"). Nach der Erhärtungszeit wurde entformt und die Stirnflächen der Zylinder wurden parallel abgefräst, auf ca. 4 cm Länge der Körper. Ihr Raumgewicht wurde erst später bei der EMPA bestimmt, nachdem die Proben nach einem allgemein von der EMPA praktizierten Verfahren konditioniert worden waren. Die angegebenen Raumgewichte entsprechen also bei den inaktiven Versuchsreihen nicht der Mischungsrezeptur in bezug auf den Wassergehalt, resp. das Restwasser in den Poren. Die Bestimmung

der Porosität nach (30) dagegen erfolgte nach 4-tägiger Trocknung (Gewichtskonstanz) bei 40°C und einem Vakuum von 15 mm Hg. Dabei wurde also die gesamte offene Porosität erfasst.

Die Bedingungen bei der Aushärtung der Prismen (NP) in den oben offenen Formen erfolgte nach DIN 1164 Blatt 7.

Die Prüfungen auf Druckfestigkeit und Biegezugfestigkeit führte die EMPA Dübendorf aus, exakt nach DIN 1164. Die in der Tabelle Seite 76 angegebenen Werte sowohl für die Zylinder (Zyl.) wie für die Normprismen (NP) sind Mittelwerte von je mindestens 3 Probekörpern.

Von allen Mischungen wurden je 3 Probezylinder der Sulfatbeständigkeitsprobe nach Koch und Steinegger unterzogen, und zwar 220 Tage. Keiner der Probekörper hatte sich dabei sichtbar verändert, mit Ausnahme aller Mischungen mit HTA als Zementkomponente. Hier waren bereits nach 1 Monat die ersten Risse an den Probekörpern aufgetreten, nach 3 Monaten die ersten Zerfallserscheinungen. Das muss aber auf die spezielle Alkaliempfindlichkeit vom HTA in der 10%igen Prüflösung (Na_2SO_4) zurückgeführt werden, die generell bekannt ist. Ob diese Mischungen auch in z.B. $CaSO_4$ gesättigtem Wasser dann nach Jahren eine Sulfatanfälligkeit gezeigt hätten, bleibt offen. Mit dem Konzentrat enthalten sie doch auch einige % Natrium. Wegen dieser Unsicherheit wurde der Zement HTA für weitere Versuchsreihen bereits ausgeschlossen.

7.2. Zweite inaktive Versuchsreihe

Nach den Resultaten der ersten Versuchsreihe beschränkten wir uns für die 2. Reihe nun auf die Zemente

- Portland
- Sulfazem
- Addiment
- HTS

Zusatzmittel wegen des Borates: Weisskalkhydrat
20 Teile auf 100 Teile Zement.

Bei Addiment keinerlei Zusätze, da er als "fertig konfektioniert für borathaltige Konzentrate" beschrieben und empfohlen wird.

Weitere Zusätze:

Zum Portlandzement: Vermiculite 12.5 Teile auf 100 Teile Zement
Zweck: Die gleiche "trockene" Zusammensetzung wie bei der bisherigen Verfestigungsmethode Beznau (Vakuumverfahren) zu Vergleichszwecken.
In Sulfazem und HTS: Trass 30 Teile auf 100 Teile Zement.
Zweck: Verbesserung der Nuklid-Rückhaltung durch Sorption.

Variiert wurden ferner bei allen Zementen noch die Mengen Konzentratlösung, und damit verknüpft die Wassermenge (WZ), eingebrachte Menge H_3BO_3, also auch die Menge Konzentrat, die pro Fass Verfestigung "versorgt" werden kann.

Mit dieser Variante war automatisch ein verschiedenes Herstellungsprozedere der Probekörper verbunden (Verdichtungsverfahren). Die Mischungen pumpbarer Konsistenz wurden wieder zur Luftentfernung vibriert. Diejenigen von erdfeuchter Konsistenz wurden lagenweise eingefüllt und dann bis zum Durchfeuchten jeweils zusammengestampft. Eine Besonderheit noch bei der Herstellung der Mischung 124.1. Hier sollten genau die Verhältnisse simuliert werden, wie sie beim alten Vakuumverfahren Beznau vorlagen, nicht nur in bezug auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die Dichte der Matrix. Ein vorher bestimmtes Volumen der trockenen Bestandteile (zusammen vibriert) wurde mit der rezepturmässigen Menge Konzentrat jetzt mechanisch homogen vermischt. Das erdfeuchte Produkt wurde dann in den Zylinderformen durch Vibration wieder genau auf das Anfangstrocken-Volumen verdichtet. Der einzige Unterschied dieser Körper zu einer Verfestigung nach dem Vakuumverfahren bestand nun nur noch darin, dass das Konzentrat wirklich homogen in der Mischung verteilt war.

2. inaktive Versuchsreihe: Rezepturen, Herstellungsart der Probezylinder und Kennzahlen

Versuch-Nr.	Mischungszusammensetzung in Gew.-Teilen: Zement = 100 Teile	Weisskalkhydrat $Ca(OH)_2$	Vermiculite	Trass	Konzentrat	Konzentrat enthält H_3BO_3 %	H_3BO_3 Gew. Teile	H_2O Gew. Teile	Verdichtungsart *)	Erhärtungszeit in Tagen	Probekörper Porosität Vol %	Probekörper Raumgewicht t/m^3 ***)	Zylinder Druckfestigkeit N/mm^2
124.I.	Portland	20	12.5		63	16	10,1	51,6	K	40	53	1,31	6
124.II.		20	12.5		63	16	10,1	51,6	st	40	45	1,51	11
125.I.		20	12.5		98	16	15,7	80,3	v	40	54	1,27	9
126.I.	Sulfazem	20		30	52	16	8,3	42,6	st	40	33	1,90	37
126.II.		20		30	78	16	12,5	63,9	v	40	40	1,67	27
127.I.		20		30	52	25	13,0	37,0	st	59	31	1,73	22**)
127.II.		20		30	78	25	19,5	55,6	v	59	36	1,75	37
128.I.	Addiment	konfektionierte Mischung			25	16	4,0	20,5	st	40	27	2,03	45
128.II.					40	16	6,4	32,8	v	40	33	1,83	34
129.I.	HTS	20		30	50	16	8,0	41,0	st	40	29	1,80	48**)
129.II.		20		30	72	16	11,5	59,0	v	40	31	1,77	58

*) K = Klopfen auf gleiches Raumgewicht wie beim Vakuumverfahren
st = stampfen
v = vibrieren

**) Bricht an den Trennschichten durch das Stampfen

***) Nach bestimmter Vorkonditionierung durch die EMPA

Eine weitere Variante: Bei Sulfazem wurde neben 16%igem auch 25%iges Konzentrat verwendet.

Die Erhärtungszeit wurde nun generell bei 16%igem Konzentrat auf 40 Tage, bei 25%igem Konzentrat auf 60 Tage festgelegt. Es wurden nur Probezylinder (Ø 2 cm, Höhe 4 cm) hergestellt. Die genauen Rezepturen, das Herstellungsverfahren und die Resultate an den Probekörpern dieser 2. inaktiven Versuchsreihe finden sich in der Tabelle auf Seite 32.

Bemerkung zu den Druckfestigkeiten:

Verschiedene gestampfte Probezylinder wiesen an den Stellen, wo sie durch Stampfen verdichtet werden, sichtbare Schichten auf. Bei der Druckfestigkeitsprüfung brachen sie dann in diesen Schichten, was viel zu niedrige Festigkeitswerte vortäuschte. (Siehe **) in der Tabelle.)

An je 3 weiteren Probekörpern dieser inaktiven Versuchsreihe wurde die Sulfatbeständigkeit nach Koch und Steinegger untersucht. Die Versuchsdauer betrug 80 Tage. Kein Körper der ganzen Reihe zeigte dabei eine sichtbare Veränderung.

Nach den Resultaten dieser 2. inaktiven Versuchsreihe entschlossen wir uns, mit diesen Rezepturen jetzt mit der aktiven Konzentratlösung, also dem effektiven Abfall aus dem KKW Beznau, Probekörper für Auslaugversuche herzustellen. (Bezeichnung jetzt A.1. bis A.11., siehe Tabelle Seite 39).

8. Versuch mit effektivem aktivem Abfallkonzentrat aus dem KKW Beznau

8.1. Herstellung der aktiven Probekörper

Die borathaltige aktive Konzentratlösung, die wir für die aktiven Verfestigungen verwendeten, erhielten wir im März 1979. Sie ist in Abschnitt 3.3. charakterisiert und enthielt 26.400 ppm Bor, das sind ca.

15 Gew. % H_3BO_3 mit einem P_H = 7,65. Die Gewichtsverhältnisse in den Rezepturen wurden dadurch leicht verschoben. Die benötigte Menge 25%iges Konzentrat wurde durch Eindampfen der 15%igen Lösung hergestellt.

Die Herstellung der aktiven Probekörper (Zylinder) erfolgte in genau der gleichen Weise, wie die der inaktiven (siehe Seite 29). Die relativ niedrige Aktivität des Konzentrats erlaubte die Verarbeitung in einem C-Labor ohne besondere Schutzmassnahmen. Von jeder Mischung wurden 12 bis 15 Probekörper hergestellt. Die Auslagerungszeit für die Mischungen mit 15%igem Konzentrat betrug mindestens 40 Tage, für die mit 25%igem Konzentrat mindestens 60 Tage in den dicht verschlossenen Polyaethylen-Röhrchen bei Raumtemperatur.

8.2. Kalibrierung der aktiven Probekörper

Nach beendeter Auslagerungszeit wurden die Probekörper entformt (durch Herausdrücken und leichtes Klopfen) und sofort in eine Staubbox eingeschleust. (Bild 1 + 2, Anhang Seite 77).

Neben allen Einrichtungen, die ein Arbeiten mit Staubentwicklung von aktiven Materialien erlauben(Absaugung, Filter, Handschuhe etc.), ist die Box mit einer Trennscheibe ausgerüstet, deren Schnittführung genau senkrecht zur Zylinderachse erfolgt. Die Luft in der Box wird durch eine Befeuchtungseinrichtung auf einer rel. Feuchtigkeit von 90 - 100% gehalten, damit die Proben während der Behandlung nicht austrocknen. Nach dem planparallelen Ablängen der Probekörper auf genau 40 mm wurde an jedem Körper für die Auslaugung noch eine kleine zirkulare Nut gefräst (ca. 1 mm tief, ca. 4 mm unterhalb dem oberen Rand) zur Fixierung des Aufhängedrahtes aus rostfreiem Stahl.

Die genauen Masse der Probekörper:

Höhe	40 mm
Mittlerer Durchmesser	21,5 mm
Oberfläche	34,28 cm^2
Volumen	14,52 cm^3

Nach dem Ausschleusen wurden alle Körper sofort gewogen zur Bestimmung des Raumgewichtes nach Rezeptur, also mit Restwasser in den Poren, und zur Berechnung der Anfangsaktivität (Cs-137 und Co-60) jedes Körpers.

8.3. Die Auslaugprüfung

Pro Rezeptur (A.1. bis A.11, siehe Seite 39) wurden je 6 Probekörper der Auslaugprüfung unterzogen, je 3 in den beiden verschiedenen Auslaugmedien.

8.3.1. Einrichtung

Als Auslaugbehälter dienten handelsübliche Weithalsflaschen aus Polyaethylen, 500 ml, Ø 77 mm, Höhe 154 mm. An dem speziell angefertigten Deckel (Bild 3/4/5) wurde der Probekörper so befestigt, dass er in der Mitte der Auslaugflüssigkeit hing. Bei den periodischen Flüssigkeitswechseln konnte nun die Probe mit dem Deckel sauber und einfach auf eine neue Flasche mit der neuen Auslauglösung eingesetzt werden. Der weiche Neoprengummi schloss genügend dicht, so dass auch bei längeren Auslaugperioden kaum merklich Flüssigkeit verdampfte. (Siehe Bilder 3 bis 5 Seiten 78 und 79).

8.3.2. Auslaug-Medien

Nach der Begründung in Abschnitt 2, Seite 14 wurde ausgelaugt in

1. Demineralisiertem Wasser
2. Würenlinger Brunnenwasser, gesättigt mit Gips ($CaSO_4.2H_2O$)

Aus dem vorgeschriebenen Verhältnis:

$$\frac{\text{Volumen des Auslaugmediums in cm}^3}{\text{äussere Oberfläche der Probe in cm}^2} = 10 \text{ cm}$$

ergab sich eine Flüssigkeitsmenge von jeweils 343 ml. Von jeder Rezeptur (A.1. bis A.11.) wurden je 3 Parallelkörper in Medium 1 und Medium 2 ausgelaugt. Temperatur: $20^{o}C \pm 2^{o}C$.

8.3.3. Aktivitätsmessungen, Genauigkeit, Erfassungsgrenzen

Nach dem Aktivitätsinventar der Konzentratlösung (siehe Seite 20) schien interessant und wichtig zu bestimmen die Auslaugung von Cs-137 und Co-60. Die Messung von Sr-90 hätte ein so aufwendiges Analysenverfahren benötigt, dass bei den kleinen vorliegenden Mengen eine Bestimmung beliebig ungenau ausgefallen wäre. Aber der geringe Gehalt an Sr-90 an sich erübrigte eine Bestimmung. Die Auslaugwässer (immer 343 ml) wurden mit 1%iger Salzsäure in 500 ml Messflaschen auf 500 ml aufgefüllt und, aufgestellt auf einem Ge/Li, je nach Aktivität so lange gemessen, bis der Messfehler weniger als ± 10% betrug, längstens aber 1 Stunde. Die Erfassungsgrenzen lagen dann für Cs-137 bei < 6p Ci/Probe
und Co-60 bei <15p Ci/Probe.

8.3.4. Zeitliches Auslaugprogramm und Darstellung der Einzelresultate

Das Wechsel-Programm für die je 343 ml der Auslaugmedien wurde wie folgt festgelegt:

4	mal	je 1 Tag	Auslaugdauer,	dann
1	"	3 Tage	" ,	"
8	"	je 7 Tage	" ,	"
1	"	30 Tage	" ,	"
1	"	56 Tage	"	= total 150 Tage Auslaugung.
1	"	218 Tage	"	= total 368 Tage Auslaugung.

Nach dem 150. Tag wurde von den 3 Parallelkörpern aus dem reinen Wasser einer entnommen zur Druckfestigkeitsprüfung. Die restlichen 2 Körper wurden dann nach dem 368.Tag Auslaugung ebenfalls noch auf Druckfestigkeit geprüft, einer davon vorher auf Porosität.

Auf den Seiten 80 und 81 im Anhang geben wir als Beispiel die beiden Datenblätter mit den Einzelresultaten für die Mischung A.11. Seite 80 mit den Körpern Nr. 1.-3. in reinem Wasser ausgelaugt, Seite 81 mit den Körpern Nr. 4.-6. in Gips-gesättigtem Wasser

ausgelaugt. In diesen Tabellen ist ersichtlich, wie eng die Auslaugresultate der je 3 parallelen Proben zusammenliegen. Eine 0 in der Kolonne "Ausgelaugt pro Wechsel" bedeutet eine Aktivitätsmenge < die Erfassungsgrenze.

Ebenfalls am Beispiel der Mischung A.11. geben wir auf Seite 82 und 83 im Anhang den zeitlichen Verlauf der Auslaugung, nämlich die Werte at/Ao gegen $\sqrt{t}$ (beide kumulativ) aufgetragen. Wenn die Auslaugung nach dem reinen Fickschen Diffusionsgesetz erfolgt wäre, also ein reiner Diffusionsmechanismus zugrunde liegen würde, müssten die Kurven Gerade darstellen. Das ist aber nicht der Fall, auch bei den anderen Mischungen nicht. Die Steigung solcher Geraden würde dann den Diffusions-Koeffizienten ergeben. Eine einfache Modellierung auf reine Diffusion bei den Auslaugvorgängen ist also nicht möglich. Es bleibt nun die Aufgabe einer anderen Modellierung der Auslaugvorgänge anhand der Auslaugkurven, damit daraus auf grössere Körper (Fässer) und ausserdem auf viel längere Auslaugzeiten extrapoliert werden kann, wie das für Risikorechnungen beim Wassereinbruch in ein Lager nötig wäre. Das würde aber den Rahmen unserer Arbeiten sprengen.

Die Tabellen aller Einzelresultate (Beispiele Seiten 80 +81 Anhang) und aller kurvenmässigen Darstellungen (Beispiele Seiten 82+ 83 Anhang) finden sich in (4) und (5).

8.3.5. Darstellung der Resultate als durchschnittliche Auslaugraten (R_L Ø 147 und R_L Ø 365)

In Abschnitt 2, Seite 15 und 16, ist die durchschnittliche Auslaugrate definiert. Es sei daran erinnert, dass Auslaugraten definitionsgemäss immer zeitabhängig sind. Es sollte also immer angegeben werden, auf welchen Zeitraum der Auslaugung sie sich beziehen. (Diese Angaben sind leider vielerorts in der Literatur nicht zu finden.)

Zur Berechnung der Auslaugraten noch folgende Bemerkungen.
War in einem Auslaugmedium nach dem Wechsel die Aktivität kleiner als die Erfassungsgrenze (0 in der Tabelle), so berechneten wir die

Auslaugrate auf 2 Arten:

1. Wir addierten zum letztbestimmten Wert at/Ao kumulativ noch so vielmal die Erfassungsgrenze/Ao des Nuklids dazu, wieviel mal nichts gemessen werden konnte. Dieser Wert ist dann eher zu hoch.

2. Wir berechnen mit dem letztbestimmten Wert at/Ao kumulativ. Dieser Wert ist dann eher zu tief.

In den meisten Fällen differierten die beiden so berechneten Werte der Auslaugrate nicht im Rahmen der gegebenen gerundeten ganzen Zahl. In Fällen, wo Differenzen in ganzen Zahlen auftraten, werden beide Zahlen gegeben, also z.B. 2-8 10^{-6}.

8.3.6. Diskussion der Resultate anhand der Auslaugraten

1. R_L Ø 147 und R_L Ø 365

Es sei daran erinnert, dass es sich bei den angegebenen Auslaugraten um integrale Auslaugraten handelt, vom 3. bis zum 150. resp. 368. Tag, also aus at/Ao kumulativ während 147 resp. 365 Tagen. Ao ist dabei die Anfangsaktivität in den Körpern.

In allen Fällen (Auslaugmedium 1 und 2, Auslaugung von Cs-137 und Co-60)
ist dabei R_L Ø 147 $\simeq 2 \cdot R_L$ Ø 365

Dieses Verhältnis zeigt sich auch bei den Addimentrezepturen, bei denen z.B. nach 1 Jahr bereits ~ 50% der Cs-137 Aktivität ausgelaugt war. Bei den anderen Rezepturen waren dagegen im ungünstigsten Falle (bei A.7) erst ~ 7% der Anfangsaktivität von Cs-137 (Auslaugmedium 1) ausgelaugt. Die differentielle Auslaugrate, bei der die ausgelaugte Aktivität in einer Periode auf den Anfangsgehalt am Anfang dieser Periode bezogen werden müsste, ist bei Auslaugung bis zu 10% von Ao praktisch gleich der integralen Auslaugrate, bei 50% Auslaugung von Ao aber

Tabelle der Auslaugraten R_L Ø 147 und R_L Ø 365 der Zementmischungen A.1.-A.11. mit aktivem Abfallkonzentrat

aus dem KKW Beznau, Temperatur $20^oC \pm 2^o$

Auslaugmedium 1 = H_2O demineralisiert, Auslaugmedium 2 = H_2O Gips gesättigt.

Mischung Nr.	Rezeptur:	Gew.Teile:	Konzentrat: Gew. Teile	Konzentrat: %H_3BO_3	kg Konzentrat in 200 l [1]	Verdichtung [2]	Raumgewicht t/m³ [3]	Porosität Vol % [4]	Auslaugraten in g/cm².d — Auslaugmedium 1 — Cs-137 R_LØ 147	Cs-137 R_LØ 365	Co-60 R_LØ 147	Co-60 R_LØ 365	Auslaugmedium 2 — Cs-137 R_LØ 147	Cs-137 R_LØ365	Co-60 R_LØ 147	Co-60 R_LØ 365
A.1.	alte Rezeptur Beznau:		63	15	85,7	K	1,33	51	3.10^{-5}	2.10^{-5}	2.10^{-5}	1.10^{-5}	1.10^{-5}	6.10^{-6}	4.10^{-5}	2.10^{-5}
A.2.	Portland-Zement Kalkhydrat	100 20	63	15	104,7	st	1,62	43	5.10^{-5}	2.10^{-5}	4.10^{-5}	2.10^{-5}	2.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-5}	5.10^{-6}
A.3.	Vermiculite	12,5	98	15	125,1	v	1,47	51	5.10^{-5}	2.10^{-5}	3.10^{-5}	$1,5.10^{-5}$	3.10^{-6}	1.10^{-6}	2.10^{-5}	1.10^{-5}
A.4.	Sulfazem	100	52	15	97,3	st	1,89	30	2.10^{-4}	8.10^{-5}	$2\text{-}8.10^{-6}$	$1\text{-}4.10^{-6}$	2.10^{-5}	2.10^{-5}	$2\text{-}8.10^{-6}$	$1\text{-}4.10^{-6}$
A.5.	Kalkhydrat	20	78	15	125,9	v	1,84	36	2.10^{-4}	9.10^{-5}	$2\text{-}5.10^{-6}$	$1\text{-}2,5.10^{-6}$	3.10^{-5}	2.10^{-5}	$2\text{-}5.10^{-6}$	$1\text{-}2,5.10^{-6}$
A.6.	Trass	30	52	25	103,5 *)	st	2,01	29	2.10^{-4}	8.10^{-5}	1.10^{-5}	5.10^{-6}	3.10^{-5}	2.10^{-5}	$4\text{-}7.10^{-6}$	$2\text{-}3,5.10^{-6}$
A.7.			78	25	130,1	v	1,90	34	3.10^{-4}	1.10^{-4}	2.10^{-5}	1.10^{-5}	8.10^{-5}	4.10^{-5}	$5\text{-}7.10^{-6}$	$2,5\text{-}3,5.10^{-6}$
A.8.	Addiment, fertig konfektioniert	100	25,3	15	84,0	st	2,08	23	$1,5.10^{-3}$	$6,5.10^{-4}$	$<8.10^{-6}$	$<4.10^{-6}$	3.10^{-4}	2.10^{-4}	$<8.10^{-6}$	$<4.10^{-6}$
A.9.			40	15	112,5	v	1,97	33	$1,3.10^{-3}$	6.10^{-4}	$<6.10^{-6}$	$<3.10^{-6}$	7.10^{-4}	3.10^{-4}	$<6.10^{-6}$	$<3.10^{-6}$
A.10.	HTS	100	50	15	94,5	st	1,89	29	6.10^{-5}	3.10^{-5}	$7\text{-}11.10^{-6}$	$3,5\text{-}5,5.10^{-6}$	4.10^{-6}	2.10^{-6}	$7\text{-}11.10^{-6}$	$3,5\text{-}5,5.10^{-6}$
A.11.	Kalkhydrat Trass	20 30	72	15	122,6	v	1,89	30	1.10^{-4}	5.10^{-5}	$3\text{-}7.10^{-6}$	$1,5\text{-}3,5.10^{-6}$	7.10^{-6}	6.10^{-6}	$3\text{-}7.10^{-6}$	$1,5\text{-}3,5.10^{-6}$

[1] Soviel kg Konzentratlösung können in einem 200 Literfass untergebracht werden. Zur Umrechnung auf Liter siehe Kurvenblatt im Anhang Seite 69

[2] Verdichtung: K = Klopfen auf eine Dichte wie beim alten Vakuum-Verfahren Beznau
st = stampfen
v = vibrieren (pumpbare Konsistenz)

[3] Raumgewichte feucht inklusive Restfeuchtigkeit aus der Rezeptur, nach 40 Tagen Aushärtung.

[4] Porosität nach (30) nach Trocknung.

*) 103,5 kg 25%ige Konzentratlösung entsprechen 172,8kg 15%ige Konzentratlösung
130,1 " " " " 217,2" " "

bereits doppelt so gross wie die integrale Auslaugrate. Die absolut pro Zeiteinheit ausgelaugten Aktivitäten werden dabei trotzdem immer kleiner, wegen der immer längeren Auslaugperioden. Verwendet man also für erste Risikoabschätzungen die Auslaugrate R_L Ø 365, so sind damit irgendwelche Beurteilungen immer noch sehr konservativ. Zur weiteren Diskussion der Resultate betrachten wir deshalb nur noch die R_L Ø 365-Werte. Bei keiner Rezeptur konnte in den Auslauglösungen zwischen dem 150. und 368. Tag noch Co-60 bestimmt werden, mit der Erfassungsgrenze von < 15 p Ci Co-60 / 343 ml. Deshalb sind die Auslaugraten

für Co-60: R_L Ø 365 < 0,5 · R_L Ø 147

2. Cs-137 und Co-60

Mit Ausnahme der Rezepturen mit Portland-Zement (A.1., A.2. und A.3.) liegen die Auslaugraten für Co-60 meist um mehr als eine Zehnerpotenz tiefer als für Cs-137.

R_L Ø 365 Co-60 $\leq$ 10 · R_L Ø 365 Cs-137

Aber auch in den für Co-60 "schlechtesten" Rezepturen A.1. und A.2. (mit $2 \cdot 10^{-5}$ g/cm^2 . d) sind nach 1 Jahr erst weniger als 2% des eingebetteten Co-60 ausgelaugt, wobei nach dem 150.Tag überhaupt kein Co-60 mehr gemessen werden konnte.

Das heisst, dass in allen Rezepturen die grosse Menge Co-60 praktisch irreversibel gebunden ist.

Der Cw-Wert nach Strahlenschutzverordnung ist für Co-60 $1 \cdot 10^{-3}$ Ci/m^3 = 1 n Ci Co-60 / ml = 343 n Ci / 343 ml. Die höchste bestimmte Co-60 Menge in allen gemessenen Auslauglösungen betrug 0,960 n Ci Co-60 in 343 ml bei Rezeptur A.8. am 2. Tag der Auslaugung in demineralisiertem Wasser. Dieser Wert beträgt nur 1/357-stel der Menge, die noch konsumiert werden könnte (vergl. Verordnung über den Strahlenschutz vom 30. Juni 1976, Seite 814.50, Cw als Richtwert).

Wie gesagt, bezieht sich das auf den überhaupt nur einmal am Anfang (2. Tag) höchsten je gefundenen Wert eines einzelnen Körpers. Mit grosser Wahrscheinlichkeit stammt diese Aktivität sogar von einem abgefallenen Festkörperpartikel.

Auf Grund der sehr niedrigen Auslaugraten für Co-60, dazu noch wegen seiner kürzeren Halbwertszeit gegenüber Cs-137 und wegen des kleineren absoluten Gehaltes von Co-60 im Abfall selbst, fällt Co-60 gegenüber Cs-137 für Sicherheitsbetrachtungen nicht ins Gewicht.

Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf den Vergleich der Auslaugraten für Cs-137.

3. Variante Verdichtung: stampfen (st) und vibrieren (pumpbare Konsistenz;v)

Einmal sind verfahrenstechnisch pumpbare Mischungen sicher solchen vorzuziehen, die zur Verdichtung erst gestampft werden müssen, aber auch wegen der einfacheren Mischtechnik.

Ausserdem soll möglichst viel Abfall im Endvolumen (Fass) untergebracht werden können. (Vergl. Spalte kg Konzentrat in 200 Liter). Bei den geprüften Mischungen liegt dieser Wert bei den pumpbaren Mischungen um einen Faktor von ca. 1.3 höher als bei den gestampften. Die Porositäten liegen dafür bei den pumpbaren Mischungen (v) höher. Es wurden also a priori für pumpbare und vibrierte Mischungen höhere Auslaugraten erwartet. Das trifft generell auch zu.

Mischungen pumpbarer Konsistenz, die zur Verdichtung und Luftentfernung vibriert werden können,haben eine gleiche bis 3 mal höhere Auslaugrate für Cs-137 als solche, die ca. 30% weniger Konzentratlösung pro Volumen enthalten, aber zur Verdichtung gestampft werden müssen.

Bei den an sich sehr niedrigen Auslaugraten, bedingt durch den Trasszusatz, und nicht zuletzt wegen der absolut sehr kleinen eingebetteten Aktivitätsmengen, spielt diese Verschlechterung bei den pumpbaren

Mischungen keine ausschlaggebende Rolle. Mehr Fässer für die gleiche Aktivität bedeuten nämlich auch eine grössere Auslaugoberfläche.

4. Variante Auslaugmedium 1. demineralisiertes Wasser und
   2. Brunnenwasser mit Gips gesättigt.

   Die Auswahl gerade dieser Auslaugmedien wurde in Abschnitt 2, Seite 14 begründet. Auch aus den vorliegenden Resultaten bestätigen sich die Erfahrungen von G. Rudolph (18), dass in Lösungen, die 2-wertige Ionen enthalten, die Auslaugraten tiefer liegen, z.Teil bis eine Zehnerpotenz. Realitätsbezogener für Tiefenwässer, die in der Schweiz erwartet werden können, dürften die tieferen Auslaugraten mit dem Auslaugmedium 2 sein.

5. Variante: 15 und 25% H_3BO_3 im Konzentrat.

   Hier liegen Vergleiche nur mit Sulfazem-Mischungen vor, A.4./A.6. und A.5./A.7. Bei gleichen Mengen Konzentratlösung sind natürlich die eingebetteten Mengen Borat und Aktivität bei der 25%igen Lösung entsprechend höher als bei der 15%igen Lösung.

   Die Porositäten der zu vergleichenden Körper sind etwa gleich, die Auslaugraten bei 25%igem Konzentrat gleich bis etwas höher als die bei 15%igem Konzentrat, trotz viel höherer Totalaktivität (1.67 mal mehr pro kg, oder 1,75 mal mehr pro Volumen).

6. Variante: Verschiedene Zemente.

   Nur Sulfazem und HTS können hier bei gleichen anderen Zusatzstoffen und etwa gleichen Mengen 15%igem Konzentrat direkt verglichen werden. Addiment, als fertig konfektionierte Zementmischung, empfohlen für borathaltige Konzentratlösungen, zeigt eindeutig die höchsten Auslaugraten für Cs-137 (10^{-3} bis 10^{-4} g/cm^2.d). Diese Grössenordnung der Auslaugrate entspricht auch derjenigen, welche andere Autoren allgemein für Zementverfestigungen ohne Zusätze von absorbierenden Materialien gefunden haben. Addiment enthält als Zuschlagstoff nur Sand.

Die alte Rezeptur Beznau hat für Cs-137 die niedrigsten Auslaugraten, bewirkt wohl durch den Zusatz von 12.5 Teilen Vermiculite. Dieser Zusatz scheint etwas wirksamer zu sein als 30 Teile Trass. Er setzt aber die Festigkeit der Matrix sehr stark herab. Für Co-60 ist er weniger wirksam als der Trasszusatz.

Bei den Rezepturen mit Sulfazem und HTS zeigen die sonst gleichen Rezepturen mit HTS eine niedrigere Auslaugrate für Cs-137, etwa die gleiche für Co-60.

Ein Zusatz von 30 Teilen Trass zu 100 Teilen Zement setzt die Auslaugrate für Cs-137 ca. um eine Zehnerpotenz herab.

9. Porositäten der ausgelaugten Probekörper

Die Prüfung auf Porosität erfolgte bei allen Körpern nach dem gleichen Trocknungsverfahren (1 Woche bei 105 bis 110°C) im Luftporosimeter gemäss (30).

Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

Zement-Mischung Nr.	Porosität in Vol %		
	Anfangswerte	1 Jahr Auslaugmedium 1 (demineralisiertes Wasser)	1 Jahr Auslaugmedium 2 (Gips gesättigtes Wasser)
A.1.	51	55	51
A.2.	43	56	41
A.3.	51	55	47
A.4.	30	35	33
A.5.	36	37	38
A.6.	29	30	28
A.7.	34	37	31
A.8.	23	30	23
A.9.	33	35	30
A.10.	29	31	30
A.11.	30	32	30
Mittelwert A.1. bis A.11.	35.4	39.4	34.7

Die Anfangswerte sind Mittelwerte von 3 Körpern, die Werte nach 1 Jahr Auslaugung aber Einzelwerte von je nur 1 Körper. Diese Werte sind erfahrungsgemäss mit Fehlern bis zu ± 10% behaftet, was bei den kleinen Aenderungen eine direkte Beurteilung verunmöglicht. Immerhin kann aus den Mittelwerten aller 11 Rezepturen geschlossen werden, dass nach 1 Jahr Auslaugung in demineralisiertem Wasser die Porosität leicht zunimmt, in mit Gips gesättigtem Wasser aber nicht.

10. Druckfestigkeiten der ausgelaugten Probekörper

Folgende Tabelle zeigt von den aktiven Probekörpern die Anfangsdruckfestigkeiten (Durchschnittswert von 3 Probekörpern) nach 40 Tagen Aushärtung und die Werte nach 1 Jahr Auslaugung im Auslaugmedium 1 (Durchschnitt von 2 Körpern) und im Auslaugmedium 2 (Durchschnitt von 3 Körpern).

Druckfestigkeiten in N/mm^2

Mischung Nr.	Anfangswerte	nach 368 Tagen Auslaugung in	
		Auslaugmedium 1 (H_2O demineralisiert)	Auslaugmedium 2 (Gips gesättigt)
A.1.	6	7	5
A.2.	5	7	7
A.3.	9	9	10
A.4.	30	37	40
A.5.	36	26	22
A.6.	29	53	46
A.7.	32	34	33
A.8.	47	37	53
A.9.	34	34	37
A.10.	30	54	50
A.11.	45	46	48

Bei der Bestimmung der Druckfestigkeiten aktiver Probekörper mussten zur Vermeidung von Kontaminationen Vorsichtsmassnahmen vorgenommen werden. Die Probezylinder wurden dafür in ein weiches Stück Gummischlauch zwischen zwei passenden Tellern aus rostfreiem Stahl verpackt. Das hatte keinen Einfluss auf den Druckfestigkeitswert, verhinderte aber ein Zersplittern der Probe beim Bruch. (Siehe dazu Bild 6, 7, 8 und 9, Seiten 84 und 85).

Die Resultate dieser Druckfestigkeitsbestimmungen bestätigten für alle Mischungen A.1. bis A.11.:

1. eine Wasserbeständigkeit bis zu 1 Jahr Auslaugung in demineralisiertem Wasser bei Raumtemperatur
2. eine Sulfatbeständigkeit in mit Gips gesättigtem Wasser bis 1 Jahr bei Raumtemperatur.

11. Auswahl der optimalsten Rezeptur

Aus den bis hier vorliegenden Untersuchungsresultaten schien uns die Mischung Nr. A.11. in bezug auf die meisten Anforderungen als die optimalste.

Zusammenfassung:

Rezeptur A.11.:	100	Gew. Teile	HTS
	20	" "	Kalkhydrat
	30	" "	Trass
	72	" "	Konzentratlösung ($15\%\ H_3BO_3$, $P_H=7$)

Raumgewicht feucht, inklusive Restfeuchtigkeit aus der Rezeptur:

$1{,}89\ t/m^3$

In 200 Litern können 122,6 kg Konzentratlösung verfestigt werden.

Mischung von pumpbarer Konsistenz, durch Vibration lässt sich eingemischte Luft leicht entfernen.

Porosität (nach Trocknung) 30 Vol %

Druckfestigkeit (Zylinderprobe) 45 N/mm^2

Wasserbeständigkeit 20^oC in Ordnung

Sulfatbeständigkeit in Ordnung

Auslaugraten R_L Ø 365:

in H_2O demineralisiert: Cs-137: $5 \cdot 10^{-5}$ $g/cm^2 \cdot d$

Co-60 : 1,5 - 3,5 . 10^{-6} $g/cm^2 \cdot d$

in Gips gesättigtem Wasser:

Cs-137: $6 \cdot 10^{-6}$ $g/cm^2 \cdot d$

Co-60 : 1,5 - 3,5 . 10^{-6} $g/cm^2 \cdot d$

Das Kernkraftwerk Beznau hat sich auf Grund dieser Resultate entschlossen, mit uns im Werk Grossversuche in der bestehenden Mischanlage (vorerst noch inaktiv) durchzuführen, um diese Rezeptur A.11. technologisch im Massstab 1:1 zu erproben.

12. Technologische Versuche mit der Rezeptur A.11.

12.1. Die "im Fass-Rühranlage" im KKW Beznau

Für Zementmischungen "im Fass" von pumpbarer Konsistenz besitzt das KKW Beznau seit neuestem eine Mischanlage der Firma Balduin Weiser/ Basel (BWB) (Siehe Bild 10, Anhang Seite 86). In einer geschlossenen Box befindet sich die Rühranlage, der Zulauf aus dem Konzentrat-Sammeltank, Manipulatoren und alle Hilfsgeräte. Von unten wird das Fass dicht an die Box angepresst. Solche Anlagen für Zementverfestigungen sind bereits vielerorts in Betrieb und haben sich bewährt (z.B. im Kernforschungszentrum Karlsruhe). Auch im KKW Leibstadt ist eine solche Anlage vorgesehen.

Technische Daten:

Planeten-Rührwerk der Firma J. Bahnsen/Hamburg (Beba-Rührer) mit 2 gegenläufigen Rührschnecken (Ø 170 mm, Höhe 700 mm). Wellenabstand ca. 110 mm. Rührmotor polumschaltbar, 2 Geschwindigkeitsstufen: 1. Stufe 108 UPM, 2. Stufe 216 UPM. Nennleistung 4,9 / 6,0 KW.

Planetenteller gleichzeitig Spritzschutzdeckel, drehbar 300 - 320°, hin und her (Endschalter), ca. 1 Minute.
Rührer verstellbar im Radius, eingestellt auf ca. 3 cm Abstand zur Fasswand. Eintauchtiefe: Anschlag auf Abstand Rührer-Fassboden ca. 3 cm eingestellt, kontinuierlich heb- und senkbar.
Alle Vorgänge sind von einem Schaltpult aussen steuerbar.

12.2. 1. im Fass-Versuch 25.6.81

Trockenmischung: 147 kg HTS
44 kg Trass
29 kg Weisskalkhydrat

in einem inaktiven Mischer homogen vorgemischt, in das 200 Literfass einvibriert, füllte dieses bis ca. 15 cm unter dem Rand. Das so vorbereitete Fass wurde unten an die Box dicht angepresst.

Konzentrat-Lösung: 110 kg, 16% H_3BO_3, 56°C (!)
P_H = 9.5(!) (Merk-Indikatorpapier)

Zugabe, Einrühren:

Zuerst wurde auf den trockenen Zement ca. 10 cm hoch Konzentrat gegeben, um eine Staubentwicklung zu vermeiden. Das Einrühren bis zur Homogenität erfolgte mit Stufe 1., durch sukzessives langsames Senken des Rührers und Zugabe des Restes Konzentrat in ca. 4 Portionen.
Dauer ca. 15 Minuten.
Fertigrühren: 10 Minuten auf Stufe 2.
Nach dem Fertigrühren: Konsistenz knapp pumpbar,
Temperatur an Fasswand aussen 40°C.

Bereits nach 15 Minuten begann die Mischung zu erstarren, so dass dann keine Proben mehr entnommen und keine Zylinderformen gefüllt werden konnten (Nagelprobe halbhart, siehe unten). Temperatur dann in der Mitte des Fasses ca. 65°C (Thermoelement). Den zeitlichen Temperaturverlauf gibt das Diagramm auf Seite 87 im Anhang wieder.

Ein solch rasantes Abbinden, noch dazu einer Borat-enthaltenden Mischung, war bei uns bei allen Versuchen in kleinerem Massstab nie aufgetreten. Deshalb entschlossen wir uns, vorerst noch einmal in Laborversuchen mögliche Varianten beim Mischvorgang selbst zu untersuchen.

12.3. Weitere Laborversuche

Varianten bei den Laborversuchen:

a) P_H der Konzentratlösung (16% H_3BO_3) mit NaOH, eingestellt zwischen 7.0 und 9.0

b) Temperatur der Konzentratlösung 40° und 60°C

c) Zugabeart der Konzentratlösung

- auf einmal (rasch)
- in 2 Portionen mit Zwischenrührung

d) Verschiedene Rührintensitäten

e) Wirkung von Impfzusätzen (Calcium-Metaborat)

Der Einfluss dieser Versuchsvarianten auf den Härtungsverlauf wurde untersucht. Folgende Kriterien zur Beurteilung wurden verwendet:

1. Nagelprobe halbhart / hart
   hh. / h.
2. Ausgehärtet (Abgebunden)

Bei der Nagelprobe wird von Hand ein Nagel (3 mm Ø, 8 cm lang, mit plan abgeschliffener Spitze) in die Mischung eingedrückt. hh = halbhart bedeutet, der Nagel ist noch mit Kraft eindrückbar, dass Fass könnte aber umgelegt werden, ohne dass die Mischung ausfliesst. h = hart bedeutet, der Nagel kann nicht mehr eingedrückt werden.

Die Beurteilung ausgehärtet oder abgebunden erfolgte aus dem Temperatur/Zeit-Diagramm.

Nach der Nagelprobe hh resp. h ist eine Mischung in der Regel kurz vor resp. kurz nach dem ersten Temperatur-Peak, ausgehärtet nach dem 2. Temperatur-Peak. (Siehe z.B. Seite 87 Anhang).

Die Temperatur / Zeit-Diagramme wurden an 1 kg Laborproben gemessen nach der Methode, die in Absch. 12.5 beschrieben wird, und die der Aushärtung in der Mittelpartie eines Fasses entspricht.

Diskussion der Resultate aus den Laborversuchen

a) Einfluss des P_H der Konzentratlösung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen. (Zugabetemperatur 60°C, Zugabe auf einmal, rasch, Rührung mittelintensiv 10 Minuten.)

   Im Bereich P_H = 7 bis P_H = 9 keine ausgeprägten Abhängigkeiten.
   Nagelprobe hh zwischen 7 und 8 Tagen
   " h " 9 und 15 Tagen
   ausgehärtet zwischen 12 und 16 Tagen.

b) Kein wesentlicher Einfluss der Temperatur des Konzentrates bei der Zugabe, ob 40 oder 60°C.

c) Zugabeart, bei sonst gleichen Versuchsparametern:

   Wesentliche Verkürzung der Abbindezeiten bei Zugabe in 2 Portionen mit 2 minütiger Zwischenrührung, z.B.:

Zugabeart	Nagelprobe (Tage) hh	h	Ausgehärtet (Tage)
auf einmal	8	15	16
in 2 Portionen	0,8	1,5	4
auf einmal	8	12	14
in 2 Portionen	0,6	3	4
auf einmal	8	9	14
in 2 Portionen	0,2	0,6	3

d) Rührintensität, bei sonst gleichen Versuchsparametern:

Wesentliche Verkürzung der Abbindezeiten bei grösserer Rührintensität (höhere Rührgeschwindigkeiten)

z.B.:

Rührgeschwindigkeit des Intensiv-Labor-Rührers UPM	Nagelprobe (Tage) hh	h	Ausgehärtet (Tage)
560	7	9	12
620	4	8	9
620	4	7	
820	0,7	3	
560	8	11	12
680	0,6	2	3
560	1	1,5	
680	0,01	0,02	

e) Impfungen:

Eine wesentliche Beschleunigung des Abbindens kann durch Impfung mit Ca-Metaborat erreicht werden.

Bei sonst gleichen Versuchsparametern z.B.:

Impfung:

mit Ca-Meta-Borat:	Gew. Teile Pulver auf 100 Teile Zement	Nagelprobe hh	(Tage) h
-	-	2	4
1 : 1 : 6	1 Teil	0,75	1
-	-	4	8
1 : 1 : 6	1 Teil	2	3
1 : 1 : 6	10 Teile	1	2
-	-	4	8
1 : 1 : 2	1 Teil	3	4
1 : 1 : 2	3 Teile	1,5	2
-	-	1,5	4
1 : 1 : 2	1 Teil	0,7	1,5

Folgerungen aus den Labor-Versuchen

Die Abbinde- oder Erhärtungszeit wird stark beschleunigt, wenn speziell beim Einmischen des Konzentrates in das vorgelegte Pulver grosse Rührenergie eingebracht wird. Da immer sukzessive mehr Konzentrat zugegeben und eingerührt wird, ist darauf zu achten, dass der Rührer nicht zu schnell gesenkt wird, die erfasste Mischung also nie zu trocken wird. Der starke Balduin Weisser Mischer in Beznau ist wohl in der Lage, auch relativ trockene Mischungen durchzukneten, aber das führt zum zu schnellen Abbinden.

Verlangsamt kann die Abbindezeit werden durch

- möglichst vorsichtiges Einrühren des Konzentrates
- das bereits Gemischte durch Konzentratzugabe immer gut "flüssig" halten
- kleinere Rührgeschwindigkeit während des ganzen Mischvorganges.

Beschleunigen kann man das Abbinden durch

- intensiveres Mischen mit grösserer Rührgeschwindigkeit oder Durchmischung in trocknerem Zustand
- Impfung mit Ca-Metaborat

Erst die Erfahrungen bei der technischen Verfestigung an Ort und Stelle mit der grossen Rühranlage können diesbezüglich zu konstanten, gewünschten und reproduzierbaren Abbindezeiten führen, wenn der entsprechende Mann mit Feingefühl und offenen Augen operiert. Durch starre Betriebsvorschriften sind erfahrungsgemäss solche Vorgänge nicht zu steuern. Es scheint uns verantwortbar, hier einen Erfahrungsspielraum einzubauen, denn bei Einhaltung der Rezeptur wird die Mischung auf jeden Fall früher oder später fest.

12.4. 2. und 3. im Fass-Versuch 21. + 25.9.81

Wo nicht vermerkt, wurden beide Fässer möglichst genau gleich hergestellt:

Trockenmischung in Fass vorgelegt: (homogen vorgemischt)

150 kg	HTS
45 kg	Trass
30 kg	Weisskalkhydrat

Konzentrat-Lösung: 108 kg

Borgehalt Konzentrat: 21.9. 30.600 pp m Bor
25.9. 30.800 pp m Bor

P_H = 7.0

Temperatur Konzentrat = ca. 45°C

Einrührzeiten (Stufe 1): 21.9. 13 Minuten
25.9. 10 Minuten

Fertigrühren (Stufe 2): 8 Minuten

Temperaturen Ende Fertigrühren: aussen an Fass ca. 35°C
Fassmitte (Thermoelement) ca. 45°C

Einrührphase: 21.9. Rührer etwas zu schnell gesenkt, etwas mühsam, Unterbruch ca. 1 Min.

25.9. Mischung immer gut flüssig.

Nach dem Fertigrühren: 21.9. nach 30 Minuten bereits stark thixotrop, aber noch gut vibrierbar, etwas Flüssigkeit noch oben auf, verschwindet aber nach 2 Stunden.

25.9. thixotrop, aber noch gut Proben abfüllbar (ca. 3 Stunden)

Nagelprobe hh: 21.9. ca. 2 Stunden
25.9. ca. 4 Stunden

Nagelprobe h: 21.9. ca. 6 Stunden
25.9. ca. 8 Stunden

Ausgehärtet (nach Temp.-Diagramm)
21.9. 3 bis 3,5 Tage
25.9. 3 bis 5 Tage

Von dem am 25.9.81 hergestellten 3. Fass wurden alle Formen für die Probekörper gefüllt für

- den zeitlichen Aushärtungsverlauf
- weitere Prüfungen auf Wasserbeständigkeit
- weitere Prüfungen auf Sulfatbeständigkeit
- Druckfestigkeitsbestimmungen an grösseren Normkörpern.

Ein Aushärtungsverlauf wie beim 2. und 3. Fass sollte bei den aktiven Verfestigungen angestrebt werden. Er erfüllt die praktischen Bedingungen im KKW Beznau, nämlich

1. Nach beendetem Fertigrühren kann in Ruhe noch Luft ausvibriert werden.
2. Innerhalb der ersten Stunde können die notwendigen Armierungseisen eingedrückt werden.
3. Nach 1 Tag kann die Mischung mit der Nagelprobe kontrolliert werden.
4. Danach kann der Deckel aus inaktivem Beton aufgegossen werden.
5. Nach Abbinden des inaktiven Deckels (Kontrolle wieder mit der Nagelprobe) können die Fässer unbedenklich umgelegt werden.

Den zeitlichen Temperaturverlauf während der Härtung vom 2.+ 3. Fass-Versuch (identisch) zeigt das Diagramm auf Seite 88 im Anhang.

12.5. Simulierte "im Fass-Aushärtung" kleinerer Probemengen

Um vor allem für spätere Rezeptur- und Verfahrens-Entwicklungen für Zementverfestigungen die Verhältnisse "im Fass" auch mit kleineren Versuchsmengen als 200 Liter erfassen zu können, wurden spezielle Versuche und Berechnungen durchgeführt.(Caflisch (31))

Um auch nur annähernd exakte Rechnungen über den Aushärtungs-Temperatur-Verlauf in einem Abfallfass vornehmen zu können, müssten folgende Stoff-Daten von den immerhin recht komplexen Abfall-Bindemittel-Gemischen bekannt sein.

1. Raumgewicht oder Dichte (g/cm^3)
   Bestimmung kein Problem, da bei der Aushärtung keine nennenswerten Volumenänderungen auftreten.

2. Porenvolumen, Anteil offene und geschlossene Poren, Poren gefüllt mit Luft oder Flüssigkeit. Die Poren sind massgebend für die Wärmeleitung der Masse. Diese Verhältnisse ändern sich aber während der Aushärtung wegen des Wasserverbrauches.

3. Spezifische Wärme einer Mischung und deren Aenderung mit der Aushärtung.

4. Wärmeleitfähigkeit (siehe 2.).Nicht nur der Porenanteil sondern auch der Wasserverbrauch durch die Aushärtung spielen eine grosse Rolle.

5. Hydratationsenthalpie
   Ein wesentlicher Teil davon wird bereits während des Misch- und Rühr-Vorganges frei, wieviel ist abhängig von der Rührintensität und Dauer. Der zeitliche Ablauf der Wärmeentwicklung ist langsam und nicht gleichmässig, zum Teil erst nach einer gewissen Latenzzeit. Der Vorgang endet asymptotisch. Höhere Temperaturen beschleunigen die Reaktion, können sie aber auch qualitativ anders verlaufen lassen. Entsprechend problematisch ist die Messung der Hydratationsenthalpie. Ein geeignetes adiababisches Kalorimeter wurde gebaut und speziell die Mischung A.11 durchgetestet unter Variation von verschiedenen Rührmethoden.

Die Versuche im Kalorimeter führten zur ersten Abschätzung der Eigenschaften 2. bis 5. der erstarrenden Zementmischung. Unter Einrechnung der "normalen" Abkühlung eines 200 Literfasses, auf dem Boden stehend in unbewegter Luft, ausser dem Eigenauftrieb aus der Erwärmung des Fasses, wurde ein Rechenprogramm entwickelt, welches in erster Näherung die Erwärmung im Fass und die Temperaturverteilung berechnen liess. Der zeitliche und der räumliche Temperaturverlauf bei den Fassversuchen im KKW Beznau bestätigten die Richtigkeit der verwendeten Annahmen und erlaubten dann eine Simulation des Abbindeverlaufes auch bei kleineren Proben Zementmischung. In diesen wurden dann die gleichen Temperaturverhältnisse zeitlich durchlaufen, wie in einem 200 Literfass von der Hauptmenge der Füllung.

Aus Temperaturverlaufsmessungen und Vergleichen erwiesen sich folgende 2 Versuchsanordnungen als geeignet:

1. Dewar-Gefässe Ø 100 - 140 mm, Höhe 250 - 400 mm, mit mindestens 80 mm dickem, dicht schliessenden Pfropfen aus Schaumstoff (40 kg/m^3) für Proben von 1.5 bis 2.5 kg Zementmischung.
2. Polystyrol-Schaumstoffblöcke, ca. 15 kg/m^3 mit Bohrungen 140 mm Ø und rundherum Wandstärken mindestens 100 mm ohne Fugen, dicht schliessend, für Proben von 2 bis 4 kg Zementmischung.

Bei beiden Einrichtungen:

- Ein Thermoelement in der Mitte der Zementmasse
- Aufwärmung vor Versuch mit Gefäss mit warmem Wasser auf die Temperatur der Zementmischung anfangs nach dem Mischen.

Die aufgenommenen Temperatur-Zeitkurven geben ein zuverlässiges Bild über die Grössenordnung der Uebertemperaturen im Fass und einen

recht praxisnahen zeitlichen Verlauf von Erwärmung und Abkühlung. Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit grundsätzlich richtig in den Versuch eingeführt wird. Aus 2 Versuchsläufen mit einmal einer ca. 50% zu grossen und dann ca. 30% zu kleinen Abkühlungszeitkonstanten der Probe kann der voraussichtliche Temperaturverlauf im Fass recht realistisch eingegabelt werden. Die momentane Wärmeproduktion in der Masse kann mit bemerkenswert kleinem Aufwand berechnet werden. Diese z.B. in W/kg ausgedrückten Leistungen sind im Rahmen der Genauigkeit der Kenntnis der Wärmekapazitäten und Wärmeableitungen dieser Modellversuche recht exakt. Durch Integration kann daraus die wahre adiabatische Temperatur der Mischung berechnet werden. Beide Grössen sind vergleichbar mit den Ergebnissen im adiabatischen Kalorimeter, sofern das Temperaturniveau der beiden Versuche einander entspricht.

13. Prüfungen an den Probekörpern von dem 3. Fass-Versuch

13.1. Härtungsverlauf und Einfluss der Härtungstemperatur auf die Druckfestigkeit

Der Temperaturverlauf während der ersten 6 Tage, also solange überhaupt eine massgebliche exotherme Reaktion stattfindet, ist aus dem Diagramm im Anhang auf Seite 88 ersichtlich. Die Aushärtung selbst ist natürlich nach so kurzer Zeit längst noch nicht abgeschlossen.

Die sofort nach dem Mischen entnommenen Proben (in den Zylinderformen) wurden bei Raumtemperatur und in Wärmeschränken bei 40 und 60^{o} ausgehärtet. Nach 2, 4, 6, 8, 10, 15 und 18 Wochen wurden je 5 Proben entformt und auf Druckfestigkeit untersucht (nach 15 und 18 Wochen nur bei 20^{o} ausgehärtet). Die folgende Tabelle gibt die Resultate (Mittelwerte).

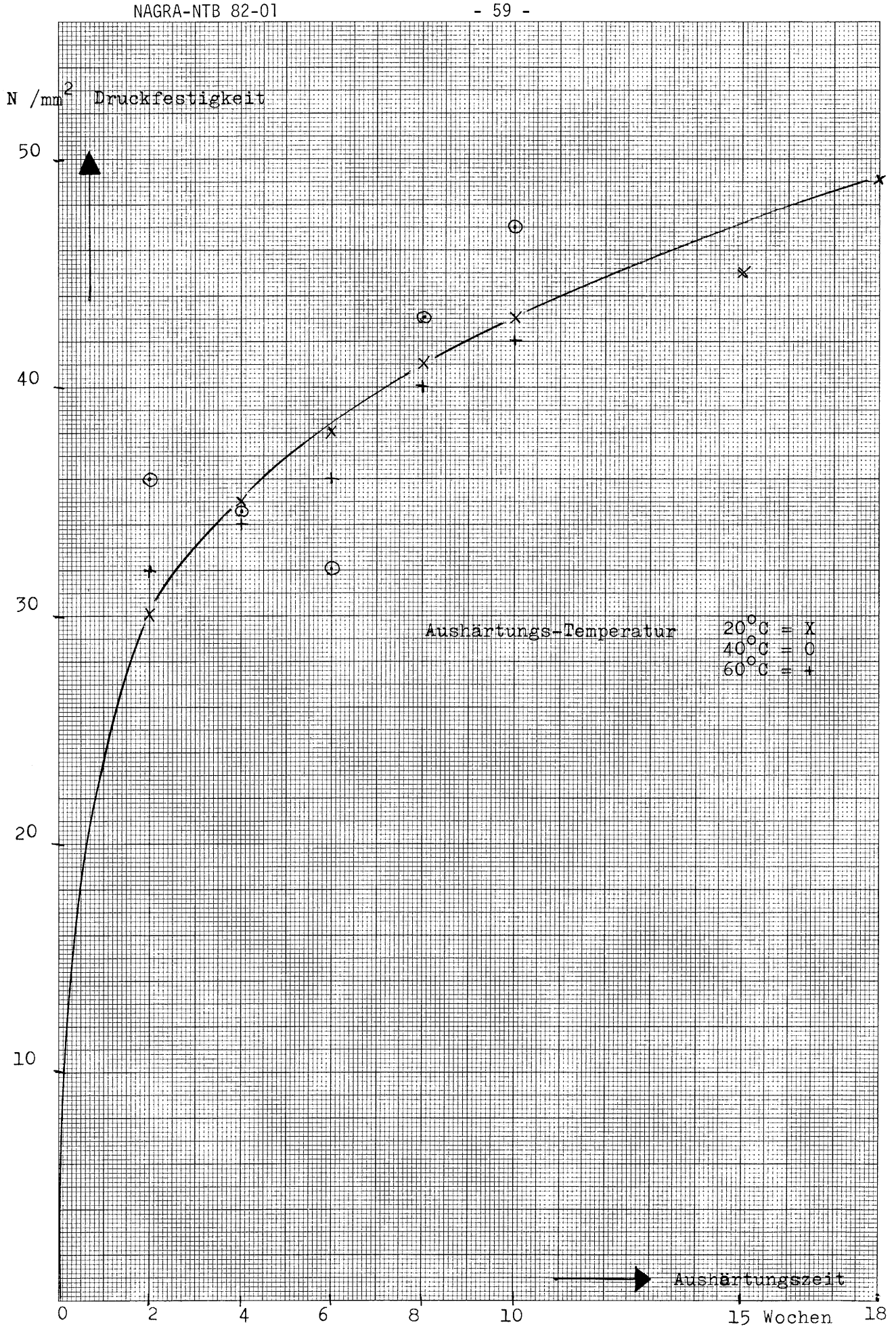
Druckfestigkeiten an Zylinderproben (Ø 2 cm, Höhe 4 cm) in N/mm^2
Mischung A.11 aus dem 3. Fass-Versuch / Zeitlicher Aushärtungsverlauf.

Aushärtungszeit (Wochen)	Aushärtungstemperatur °C		
	20^o = x	40^o = ⊙	60^o = +
2	30	36	32
4	35	35	34
6	38	32	36
8	41	43	40
10	43	47	42
15	45	-	-
18	49	-	-

Unter Berücksichtigung der relativ grossen Streubreite der Resultate bei Druckfestigkeitsbestimmungen kann geschlossen werden, dass

1. die Aushärtungstemperatur (20^o, 40^o oder 60^o) keinen grossen Einfluss auf die Aushärtungsgeschwindigkeit hat, und auch die erreichten Absolutwerte vergleichbar sind;

2. die Aushärtung auch nach 10 - 15 Wochen noch nicht ganz abgeschlossen ist.


N /mm2 Druckfestigkeit
50
40
30
20
10
Aushärtungs-Temperatur
20°C = X
40°C = O
60°C = +
Aushärtungszeit
0
2
4
6
8
10
15 Wochen
18

13.2. Druckfestigkeiten an grösseren Norm-Prüfkörpern

Gleichzeitig mit den kleinen Zylinder-Prüfkörpern wurden vom 3. Fassversuch auch eine Anzahl grosser Norm-Körper hergestellt in Formen von der EMPA. Die Aushärtung erfolgte bei Raumtemperatur, 10 Wochen bei einer Luftfeuchtigkeit ≥ 90%. Die Festigkeiten wurden bei der EMPA Dübendorf bestimmt:

Masse der Probekörper	Druckfestigkeit in N/mm^2	Biegezugfestigkeit in N/mm^2	Durchschnitt von
Würfel 20 x 20 x 20 cm	45		3 Proben
Würfel 15 x 15 x 15 cm	37		3 Proben
Prismen 12 x 12 x 36 cm	43	1,95	4 Proben
Prismen 4 x 4 x 16 cm	47	3,05	6 Proben
Zylinder Ø 2 cm, Höhe 4 cm	43		5 Proben

Die Resultate der Druckfestigkeiten dieser Körper von verschiedener Grösse sind also durchaus vergleichbar nach der gleichen Aushärtungszeit von 10 Wochen.

13.3. Zusätzliche Prüfungen auf Wasserbeständigkeit

Nach dem vorläufigen Prüfprogramm, wie es in (12) gegeben wurde, wurden Probezylinder aus dem 3. Fassversuch auf ihre Wasserbeständigkeit bei 20^{o}, 40^{o} und 60^{o} geprüft. Die Aenderung der Druckfestigkeit wurde dabei als Beurteilungskriterium benützt.

Versuchsparameter:

Prüfmedium: demineralisiertes Wasser

Prüftemperatur: 20^{o}, 40^{o}, 60^{o} C

Wasserwechsel wie bei der Auslaugprüfung nach dem

1., 2., 3., 7., 14., 21., 28. Tag, dann Entnahme der ersten Körper zur Prüfung

35., 42., 49. Tag, Entnahme der restlichen Körper zur Prüfung nach dem 56. Tag.

Beginn des Wassertests nach 6 Wochen Aushärtung
bei 20^{o}, 40^{o} und 60^{o} C.

Je 5 Parallelkörper wegen der Streuungen bei den Druckfestigkeiten.

Die resultierenden Druckfestigkeiten nach den Wassertests finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle mit den Druckfestigkeiten von Probezylindern vor und nach Wassertests (Mischung A.11, 3. Fassversuch)

Aushärtung 6 Wochen bei	Anfangs-druck-festig-keit N/mm^2	Wassertest: Temperatur:	Druckfestigkeiten N/mm^2 nach: 28 Tagen	56 Tagen
20^{o}	38	20^{o}	46	42
		40^{o}	48	39
		60^{o}	43	47
40^{o}	32	20^{o}	44	40
		40^{o}	41	46
		60^{o}	41	44
60^{o}	36	20^{o}	43	40
		40^{o}	43	42
		60^{o}	42	41

Resultate:

Es erfolgt die normale Weiteraushärtung während der Zeit des Wassertests, aber sicher keine Herabsetzung der Druckfestigkeit durch den Wassertest selbst. Bis 60^{o}C kann die Mischung A.11 als wasserbeständig bezeichnet werden.

13.4. Zusätzliche Prüfung auf Sulfatbeständigkeit

Ein vorläufiges Prüfprogramm auf Sulfatbeständigkeit analog zur Wasserbeständigkeit existiert bisher noch nicht. Die Prüfung in 10 %iger Lösung von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ nach Koch und Steinegger (15) wurde nun sinngemäss gleich ausgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass die Lösung während der ganzen Testzeit nicht gewechselt wurde. Allfällige Druckfestigkeitsänderungen der Probezylinder sollten als Beurteilungskriterium dienen.

Versuchsparameter:

Prüfmedium: 10 %ige Lösung von $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$
Prüftemperatur: 20^o, 40^o, 60^o C
Dauer: 3 Wochen, 4 Wochen, 8 Wochen
Beginn des Sulfat-Tests nach 6 Wochen Aushärtung bei 20^o, 40^o und 60^o C
Je 4 Parallelkörper.

Die resultierenden Druckfestigkeiten finden sich in folgender Tabelle:

Tabelle mit den Druckfestigkeiten von Probezylindern vor und nach dem Sulfat-Beständigkeits-Test (Mischung A.11, 3. Fassversuch)

Aushärtung 6 Wochen bei	Anfangs-druck-festig-keit N/mm^2	Sulfat-Beständigkeits-Test Koch und Steinegger: Temperatur:	Druckfestigkeiten N/mm^2 nach 3 Wochen	4 Wochen	8 Wochen
20^o	38	20^o	45	43	44
		40^o	50	53	49
		60^o	52	51	50
40^o	32	20^o	45	45	46
		40^o	48	49	49
		60^o	48	43	49
60^o	36	20^o	38	37	36
		40^o	42	41	41
		60^o	40	45	45

Resultate:

Auch hier erfolgte eine Weiteraushärtung, zum Teil sogar etwas stärker als während der Wassertests. In keinem Fall wurde die Anfangsdruckfestigkeit unterschritten. Bis 60°C kann die Mischung A.11 als sulfatbeständig bezeichnet werden.

14. Literatur:

(1) bis (5) EIR-interne Technische Mitteilungen
"Versuche zur Verfestigung schwach- und mittelaktiver Abfälle mit mineralischen Bindemitteln im Hinblick auf eine Endlagerung in geologischen Formationen der Schweiz"

(1) TM-CH-192 4.7.78 Dr. W. Hübner
1. Teil: Der Rahmen für die ersten Untersuchungsreihen

(2) TM-CH-211 11.4.79 Dr. W. Hübner
2. Teil: Verfestigungen mit Zementen

(3) TM-CH-218 5.6.79 Dr. W. Hübner
3. Teil: Verfestigung Borsäure-haltiger Konzentrate mit Zementen

(4) TM-44-80-1 9.1.80 Dr. W. Hübner / Dr. D. Laske
4. Teil: Prüfung und Untersuchung des Auslaugverhaltens der aktiven Zementverfestigungen von Borsäure-haltigem Konzentrat aus dem KKW Beznau

(5) TM-44-80-10 9.8.80 Dr. D. Laske
6. Teil: Fortsetzung vom 4. Teil

(6) RID / RSD
Internationale und schweizerische Ordnung für die Beförderung gefährlicher Güter mit der Eisenbahn Bern, 29.6.77 501.2/900.2.S.
EA.FO 259/77
Klasse 7 Radioaktive Stoffe
Anhang VI
Abschnitt IV + VII

(7) Anhang A des
"Europäischen Uebereinkommens über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Strasse" (ADR) vom 30. September 1957
Stand 1. Okt. 1978.

(8) "Règlement de transport des matières radioactives" der IAEA, Ausgabe 1973 und Aenderungen 1975 und 1977.

(9) Richtlinien für Kernanlagen R-14
"Konditionierung, Verpackung und Zwischenlagerung radioaktiver Abfälle"
ASK Mai 1980

(10) SIA-Norm 215, Ausgabe 1978, Mineralische Bindemittel. 6/24.

(11) DIN-Norm 1164,Blatt 7, Juni 1970

(12) EIR: TM-44-81-5
Dr. D. Laske: "Die Wasserbeständigkeit von Zementverfestigungen radioaktiver Abfälle"

(13) VSE / NAGRA 9. Februar 1978
Die nukleare Entsorgung in der Schweiz

(14) J. Gassmann
NAGRA-Interner Bericht 16, Mai 1979
Ergänzungen zur Klassifizierung schwach- und mittelaktiver Abfälle

(15) A. Koch und H. Steinegger
"Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff"
Zeitschrift: Zement - Kalk - Gips, Nr. 7, 1960, S. 317 f

(16) H. M. Müller (1977)
Radioaktive Abfälle in der BRD
Systemstudie im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Band 2.

(17) Draft International Standard ISO/DIS 6961 ISO/TC 85 20.12.1979
"Long-term leach testing of radioactive waste solidification products"
UDC 621.039.7.

(18) G. Rudolph und R. Köster
Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK - 2842
"Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver Abfall-Lösungen mit Zement. Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium"

(19) W. Albrecht
"Neue Erkenntnisse über die Eigenschaften der Zemente"
Zeitschrift Zement-Kalk-Gips 18 1965 (Nr. 1, 2 und 3)

(20) W. Czernin
"Zementchemie für Bauingenieure"
3. Auflage 1977 Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin

(21) W. Lieber und W. Richartz
"Einfluss von ... und Borsäure auf das Erstarren von Zementen"
Zeitschrift Zement - Kalk - Gips 9 1972 S. 403 f.

(22) W. Wittekind
"Bindemittel im Bauwesen"
Winnacker - Kneckler, Chemische Technologie,Band 2
Anorganische Technologie II, Carl Hanser Verlag München
3. Auflage 1970 S. 225 f.

(23) W. Koenne
"Erstarrungsverzögerungen durch Metalloxide"
Zeitschrift Zement - Kalk - Gips 14 1961 S. 158 f.

(24) Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie
Erg. Werk zur 8. Auflage, Band 28, Borverbindungen, Teil 7, 1976

(25) Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed.
Vol. 3 1964

(26) W. Meyerhoffer und van't Hoff
Liebig Ann Chem. 351, S. 100, 1907

(27) P.H. Kemp
Borax Cons. Ltd. London
The Chemistry of Borates, Part I 1956

(28) R. Mandelbaum
Zeitschr. anorg. Chemie 62 S. 370 1956

(29) D. Laske, NAGRA Technischer Bericht 28 1979
"Bestimmung von Verteilungs-Koeffizienten (Kd-Werten) bei der Absorption von Cs und Sr an möglichen Zusätzen zu mineralischen Verfestigungen"

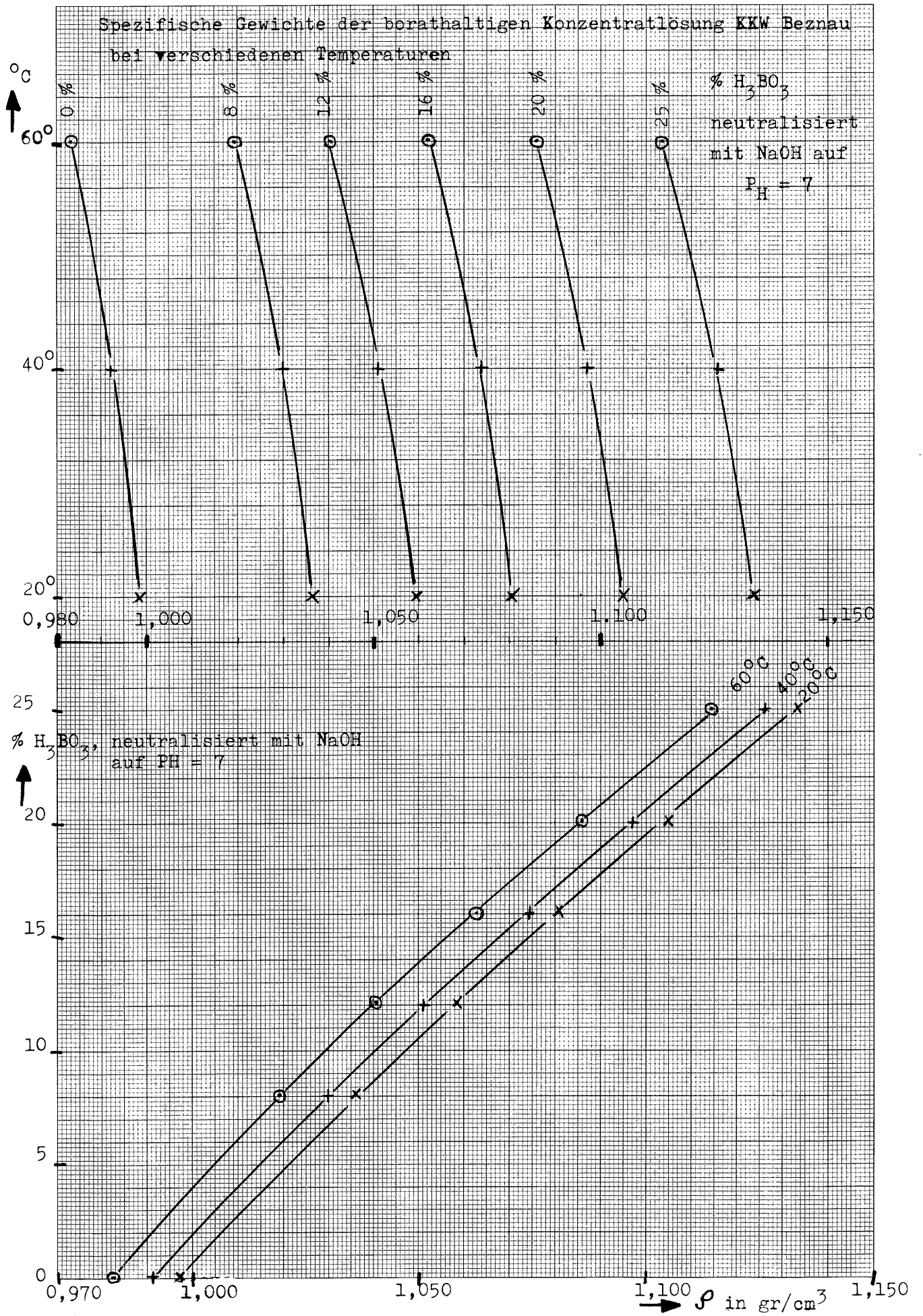
(30) D. Laske, K. Jakob EIR TM-CH-187, 25.1.78
"Apparat zur Bestimmung der Porosität in Gesteinen oder verfestigten Massen auf trockenem Wege"

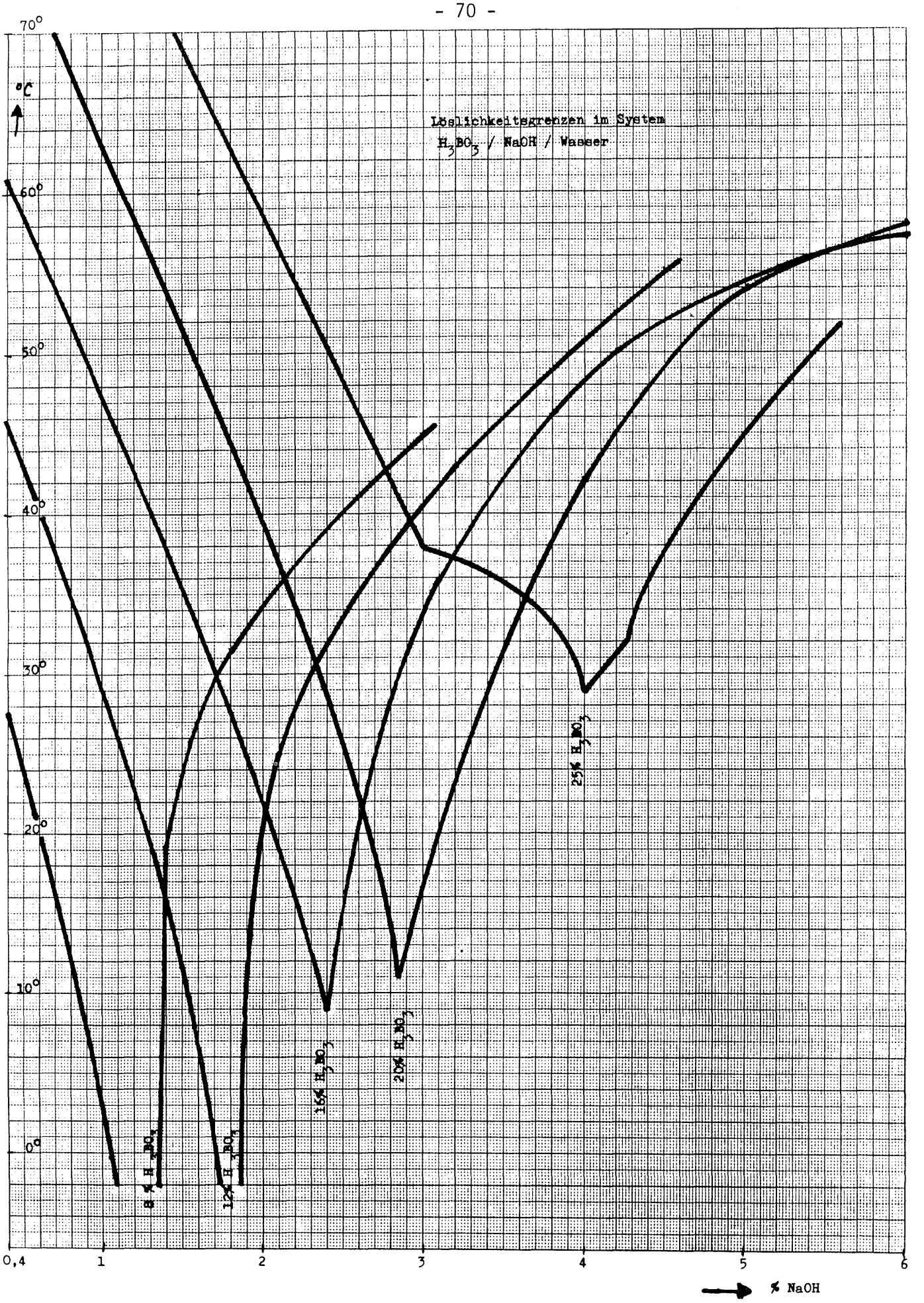
(31) C. Caflisch EIR TM-44-81-11 25.9.81
"Thermische Effekte bei der Verfestigung von radioaktiven Abfällen".

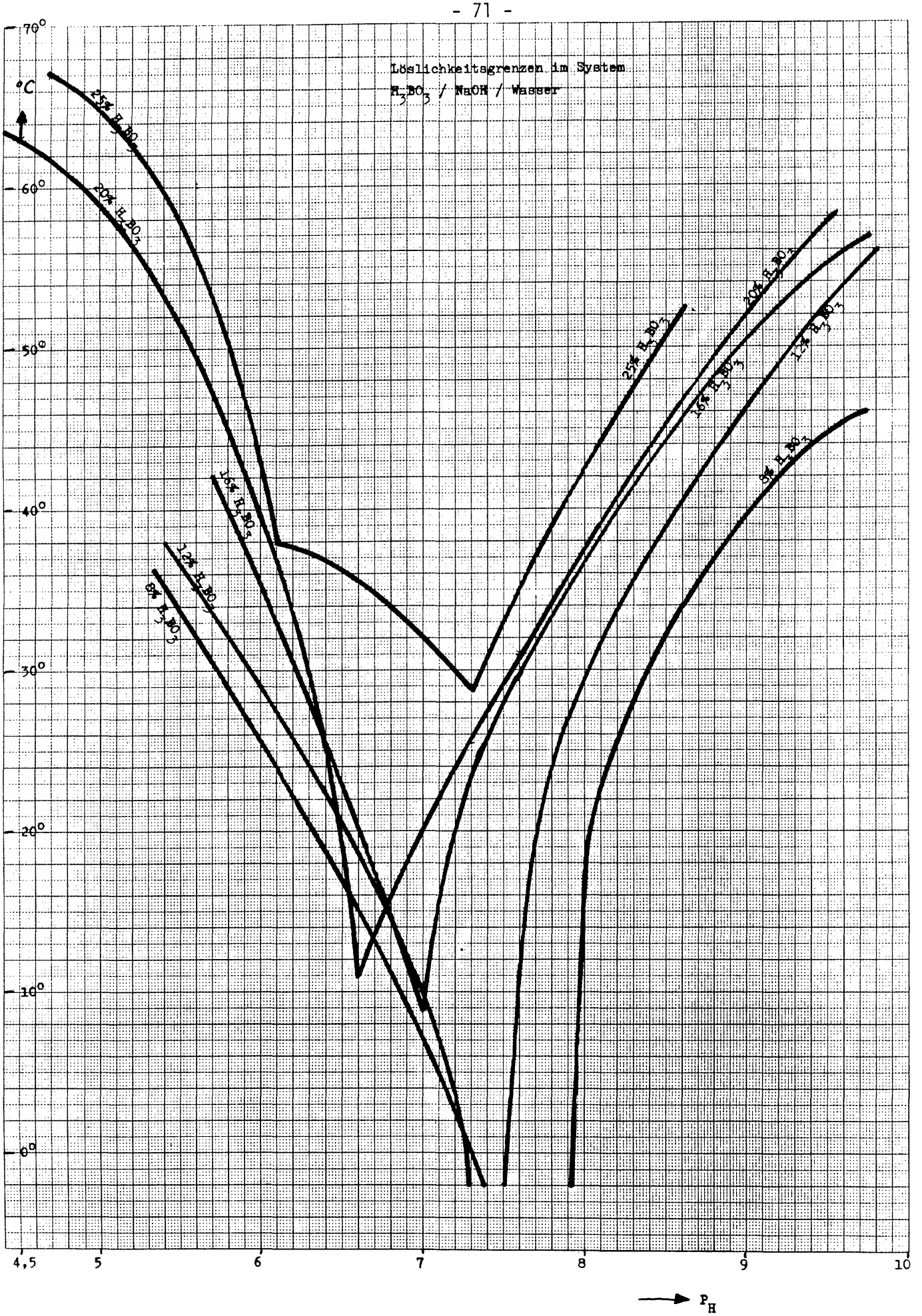
15. Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

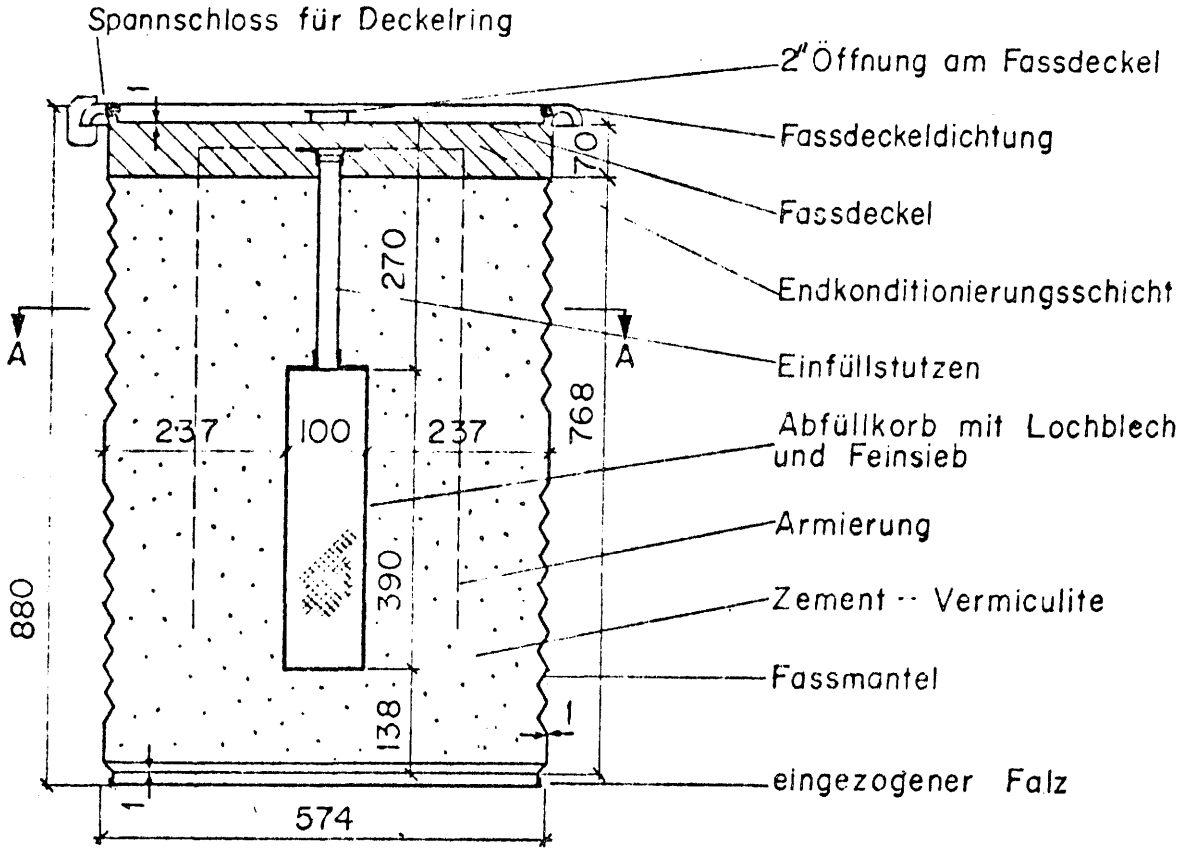
	Seite
Diagramme: Spez.Gewichte der Konzentratlösung	69
2 Diagramme: Löslichkeitsgrenzen im System H_3BO_3 / NaOH / Wasser	70 + 71
Zeichnung: Fass für die alte Vakuum-Methode Beznau	72
Tabelle: Fällungen von Calciummetaborat	73
2 Tabellen aus NTB 28. Beurteilungen der geprüften Materialien im Hinblick auf ihre spezifische Sorptionsfähigkeit für Cäsium und Strontium als geeignete Zusatzstoffe für mineralische Verfestigungen	74 + 75
Tabelle: Inaktive Vorversuche	76
Bild 1 + 2: Kalibrierung der Probekörper	77
Bild 3: Deckel für Leach-Gefäss	78
Bild 4 + 5: Auslaug-Behälter	79
Tabelle: Datenblatt Auslaugung A.11.1.-3.	80
Tabelle: Datenblatt Auslaugung A.11.4.-6.	81
Diagramm: Kumulative Auslaugung von Cs-137 aus der Zementmischung A.11.	82
Diagramm: Kumulative Auslaugung von Co-60 aus der Zementmischung A.11.	83
Bild 6 + 7: Druckfestigkeitsprüfungen an aktiven Proben	84
Bild 8 + 9: Druckfestigkeitsprüfungen an aktiven Proben	85
Bild 10: Balduin Weisser Misch- und Rühranlage in Box	86
Diagramm: Zeitlicher Temperaturverlauf in 200 Literfass 1. Versuch	87
Diagramm: Zeitlicher Temperaturverlauf in 200 Literfass 2. + 3. Versuch	88

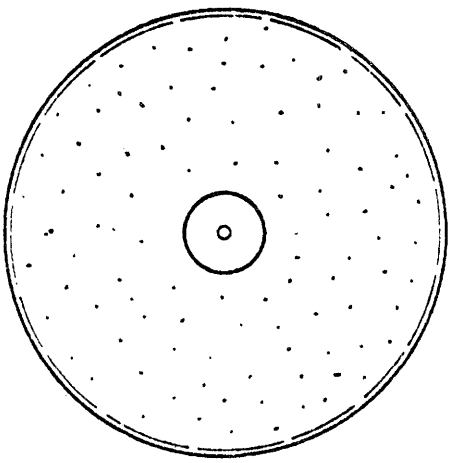

Spezifische Gewichte der borathaltigen Konzentratlösung KKW Beznau
bei verschiedenen Temperaturen
°C
60°
40°
20°
0 %
8 %
12 %
16 %
20 %
25 %
% H3BO3
neutralisiert
mit NaOH auf
PH = 7
0,980
1,000
1,050
1,100
1,150
25
% H3BO3, neutralisiert mit NaOH
auf PH = 7
20
15
10
5
0
60 °C
40 °C
20 °C
0,970
1,000
1,050
1,100
1,150
ρ in gr/cm3


Löslichkeitsgrenzen im System
H_3BO_3 / NaOH / Wasser
°C
70°
60°
50°
40°
30°
20°
10°
0°
0,4
1
2
3
4
5
6
% NaOH
8% H_3BO_3
12% H_3BO_3
16% H_3BO_3
20% H_3BO_3
25% H_3BO_3


Löslichkeitsgrenzen im System
H_3BO_3 / NaOH / Wasser
°C
70°
60°
50°
40°
30°
20°
10°
0°
25% H_3BO_3
20% H_3BO_3
16% H_3BO_3
12% H_3BO_3
8% H_3BO_3
25% H_3BO_3
20% H_3BO_3
16% H_3BO_3
12% H_3BO_3
5% H_3BO_3
4,5
5
6
7
8
9
10
P_H

Fass für die alte Vakuum-Methode Beznau





Schnitt A – A

Fällungen von Calciummetaborat

Versuch Nr.	A N S A T Z	B gr	Ca gr	H_2O ml	Stöch. Verh. B_2O_3:Ca	pH Beginn	Reaktionszeit Tage 65°C	Reaktionszeit Tage 20-22°C	Ausbeute % B ausgefällt	Analyse Ca-metaborat % B	Analyse Ca-metaborat % Ca	Löslichkeit nach Reinigung Lösg.-Zeit h 20-22°C	Löslichkeit nach Reinigung mg B pro ml
1	H_3BO_3 + $CaCl_2.2H_2O$	2,63	9,7	550				1	96,4	8,7	14,3	24 100 1440	0,310 0,320 0,320
10	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	2,63	4,81	500	1:1	6	6		75,5	8,4	16,3	24	0,220
15	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	56,9	104	2700	1:1	6	3 +	3	85,1	9,35	15,9	100	0,280
17	Gereinigt mit NH_4Cl									10,8	17,6		
20	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	56,9	104	2700	1:1	6	3 +	3	87,5	11,3	23,2		
23	Metaborat RIEDEL DE HAEN 1 : 1 : 2									13,5	21,9	100	0,420
25	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	1,75	3,25	225	1:1	6	7		82,0	9,6	14,4		
27	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	1,75	3,25	225	1:1	7	7		87,6	8,8	16,8		
29	Konzentrat Beznau + $Ca(OH)_2$	4,44	8,22	450	1:1	9	6		94,6	8,8	15,6	100	0,430
32	H_3BO_3 + Hydraulischer Kalk	2,63		250			4 +	2	47,6	10,3	11,6		
34	H_3BO_3 + Weisskalkhydrat	2,63		250	1:1		4 +	3	72,1	10,0	26,1		
36	H_3BO_3 + Weisskalkhydrat	2,63		250	1:1,5		4 +	3	99,7	8,9	23,3		
38	H_3BO_3 + $CaCl_2$ (van't Hoff)	1,08	2,00	150	1:1			1	93,9	9,0	15,8		
40	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$ (van't Hoff)	1,08	2,00	150	1:1			1	96,4	9,1	16,2		
42	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1		3 +	3	80,5	9,3	22,3		
44	Konzentrat Beznau + $Ca(OH)_2$	2,63	4,86	250	1:1		3 +	3	83,2	9,6	21,8		
46	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1			0,08	82,7	7,7	18,4		
48	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1			0,17	91,4	8,5	17,6		
50	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1			0,25	84,9	8,3	18,3		
52	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1			0,33	83,7	8,0	17,8		
54	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1		0,08		56,9	6,9	23,4		
56	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1		0,17		63,9	7,2	21,3		
58	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1		0,25		79,2	7,8	18,8		
60	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	4,86	250	1:1		0,33		82,4	8,2	18,7		
62	$Ca(OH)_2$ + Konzentrat Beznau	2,63	7,3	250	1:1,5		3 +	3	89,7	9,3	33,7	100	0,240
65	Hydraulischer Kalk + Konzentrat Beznau	2,63	4,9	250	1:1		3 +	3	94,8	2,4	19,7	100	0,211
68	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	2,63	4,86	300	1:1	8,6		0,08	93,1	8,5	18,0	100	0,278
74	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	2,63	4,86	300	1:1	12,5		1	95,6	9,0	18,4	100	0,418
71	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	2,63	9,72	300	1:2	11,0		0,08	100	6,8	24,3	100	0,258
77	H_3BO_3 + $Ca(OH)_2$	2,63	9,72	300	1:2	12,5		1	100	6,3	28,1	40	0,260
80	Konzentrat Beznau + $Ca(OH)_2$	2,63	4,86	300	1:1	11,9		0,08	95,2	8,6	17,9	40	0,324
83	Konzentrat Beznau + $Ca(OH)_2$	2,63	4,86	300	1:1	11,8		1	92,2	8,5	21,1	40	0,347
86	Konzentrat Beznau + $Ca(OH)_2$	2,63	9,72	300	1:2	13,0		0,08	95,5	6,6	26,7	40	0,275
89	Konzentrat Beznau + $Ca(OH)_2$	2,63	9,72	300	1:2	13,0		1	95,6	6,1	27,9	40	0,285
92	Konzentrat Beznau + Weisskalkhydrat	2,63	4,86	300	1:1	10,0		0,08	82,7	7,5	20,0	100	0,310
95	Konzentrat Beznau + Weisskalkhydrat	2,63	4,86	300	1:1	9,4		1	87,5	8,5	28,0	100	0,555
98	Konzentrat Beznau + Weisskalkhydrat	2,63	9,72	300	1:2	13,0		0,08	96,1	5,7	28,0	100	0,295
101	Konzentrat Beznau + Weisskalkhydrat	2,63	9,72	300	1:2	13,0		1	95,9	6,1	27,3	100	0,295
104	Konzentrat Beznau + Hydraulischer Kalk	2,63	4,86	400	1:1	8,0		0,08	56,9	0,4	21,2	70	0,114
107	Konzentrat Beznau + Hydraulischer Kalk	2,63	4,86	400	1:1	8,0		1	61,0	0,5	21,2	100	0,246
110	Konzentrat Beznau + Hydraulischer Kalk	2,63	9,72	400	1:2	9,0		0,08	89,2	0,3	20,9	70	0,156
113	Konzentrat Beznau + Hydraulischer Kalk	2,63	9,72	400	1:2	8,6		1	90,3	0,5	22,6	100	0,202

Aus NTB 28

Beurteilung der geprüften Materialien im Hinblick auf ihre spezifische Sorptionsfähigkeit für Cäsium und Strontium, als geeignete Zusatzstoffe für mineralische Verfestigungen

o = schlecht geeignet
x = mässig geeignet
xx = gut geeignet
xxx = sehr gut geeignet

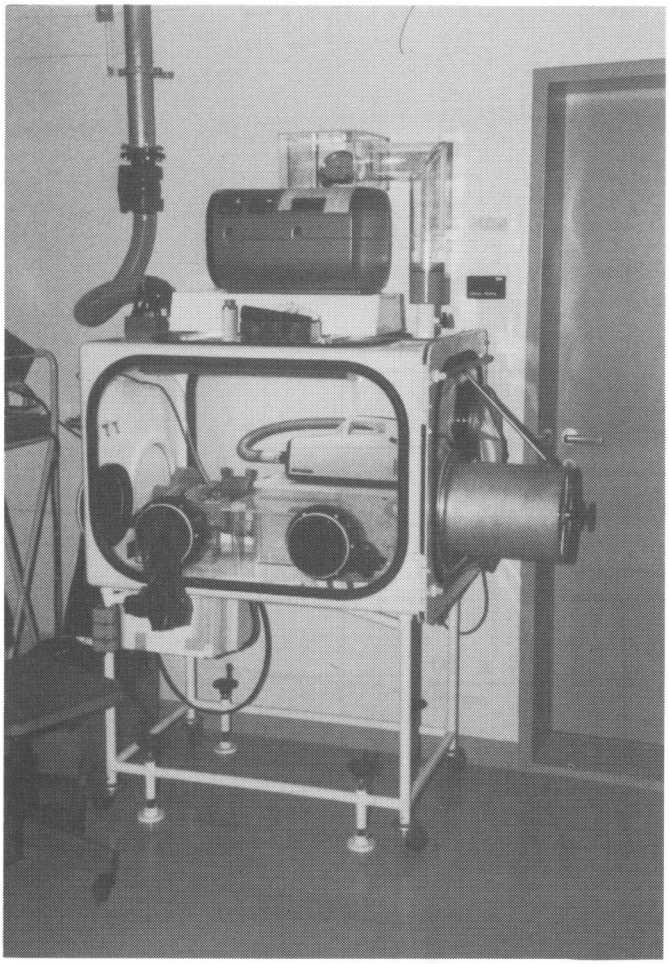
Material	Für die Absorption von: Cäsium	Strontium
Jonenaustausch-Harze Lewatite + Powdex	o	o
Tone und Mergel:		
Opalinus Ton	x x x	o
Molasse Ton A	x x x	o
" " B	x x x	o
" " C	x x x	o
Bänderton	x x x	o
Keuperton	x x x	o
Boluston	x x	o
Kaolin	x	o
Mergel Felsenau	x x x	o
Bentonite:		
Montmorillonit / USA	x	o
Nontronit / Italien	x x x	o
Bentonit 77-7743	x	o
Bentonit ARB	x x x	o
Bentonit Tissolit	x x x	o
Zusatzstoffe aus der Zementindustrie:		
Trass	x x	x
Suevit	x	o
Hydrolent	o	o
Hydraulischer Kalk	o	o
Pozzolana di Rionero	x x	o
Pozzolana di Salone	x	o
Tuff-Steine:		
Hewenegg 1	x x	o
Hewenegg 2	x x	o
Rosenegg 1	x x	o

Material	Für die Absorption von: Cäsium	Strontium
<u>Zeolite:</u>		
Molekular-Sieb 4 Å	x	x
Molekular-Sieb 5 Å	x x	x
Molekular-Sieb 10 Å	x	x
Molekular-Sieb in Ton 4 Å	x x	x
Molekular-Sieb in Ton 10 Å	x x	x
Chabazit	x x x	x
<u>Andere mögliche Zusatzstoffe:</u>		
Vermiculite	x x x	o
Celite 545	o	o
Glimmer	x	o
Aktivkohle	o	o
Aerosil COK-84	o	o
Al_2O_3	o	o

Erste inaktive Versuchsreihe: (zu 7.1)

Verfestigung borathaltiger Konzentrate mit verschiedenen Zementen

Versuchs Nr.	Mischungszusammensetzung in Gew-Teilen: Zement = 100 Teile	Weiss-kalk CaO	Weiss-kalk-Hydrat $Ca(OH)_2$	Hydraulischer Kalk	Vermi-culite	Kon-zentrat	Konzentrat enthält H_3BO_3 %	H_3BO_3 Gew Teile	H_2O Gew Teile	Erhärtungszeit in Tagen	Körper Porosität Vol %	Raumgewicht t / m³	Druckfestigkeit N/mm² Zyl	Druckfestigkeit N/mm² NP	Biegezugfestigkeit N/mm² N.P.
5	Portland		20			47,9	12	5,7	41,4	51	32	2,0	49	45	9
1			20		12,4	67,9	12	8,2	58,7	72	45	1,7	12	7	3
6				20		38,3	12	4,6	33,1	51	26	2,1	66	43	1,5
2				20	12,4	59,8	12	7,2	51,7	71	43	1,7	20	15	5
7	Sulfazem		20			42,1	12	5,1	36,4	65	31	2,1	50	41	5
3			20		12,4	59,8	12	7,2	51,7	69	45	1,8	14	10	3
20			4,7		12,4	52,6	12	6,3	45,5	44	43	1,8	8	10	5
8				20		33,5	12	4,0	29,0	51	25	2,2	52	39	7
4				20	12,4	55,0	12	6,6	47,6	69	37	1,8	23	18	6
21				43	12,4	57,4	12	6,9	49,6	44	39	1,9	25	21	6
18				201	12,4	119,6	12	14,4	103,4	47	42	1,8	19	19	5
22		3,25			12,4	52,6	12	6,3	45,5	44	43	1,8	16	14	5
17		15,2			12,4	59,8	12	7,2	51,7	47	42	1,7	20	14	5
						35	16	5,6	28,7	200	nicht ausgehärtet				
25			7,2			33,9	16	5,4	27,8	37	24	2,2	64	63	10
27			31,9			59,8	16	9,6	50,0	36	38	1,9	29	25	4
33		8,1				40,0	16	6,4	32,8	29	28	2,0	45	23	5
28			16,6			50	25	12,5	35,7	36	32	2,1	35	45	8
29			22,3		12,4	67,0	25	16,8	47,8	34	39	1,9	20	21	5
23		Ca-Metaborat 1:1:6 EIR = 27,2g					0	14,4	45,5	43	37	1,9	29	18	4
24		" " 1:1:2 RdH = 18,8g					0	14,4	35,9	42	30	2,1	59	46	6
34	Addiment	konfektionierte Mischung				20,0	0	0	20,0	45		2,1	71	74	3
35						33,3	16	5,3	27,3	45	30	2,1	36	39	6
36						35,7	25	8,9	25,5	45	26	2,1	40	33	4
40	Rocadur		12,9			66,7	14,8	9,9	55,5	43	45	1,4	28	16	
45			24,7			73,5	25	18,4	52,4	38	35	1,7	39	24	4
41	Sealithor		12,7			59,5	16	9,5	48,7	42	43	1,8	12	7	
46	HTA		11,4			54,0	16	8,6	44,2	35	36	2,0	36	42	1,4
47			19,1			56,8	25	14,2	40,5	35	32	2,0	46	43	5
49	HTS		11,7			54,4	16	8,7	44,6	31	29	1,9	60	42	3
50			21,0			62,5	25	15,6	44,6	35	29	1,9	34	35	4



Kalibrierung der Probekörper

Bild 1

Box zur Kalibrierung der aktiven Probekörper

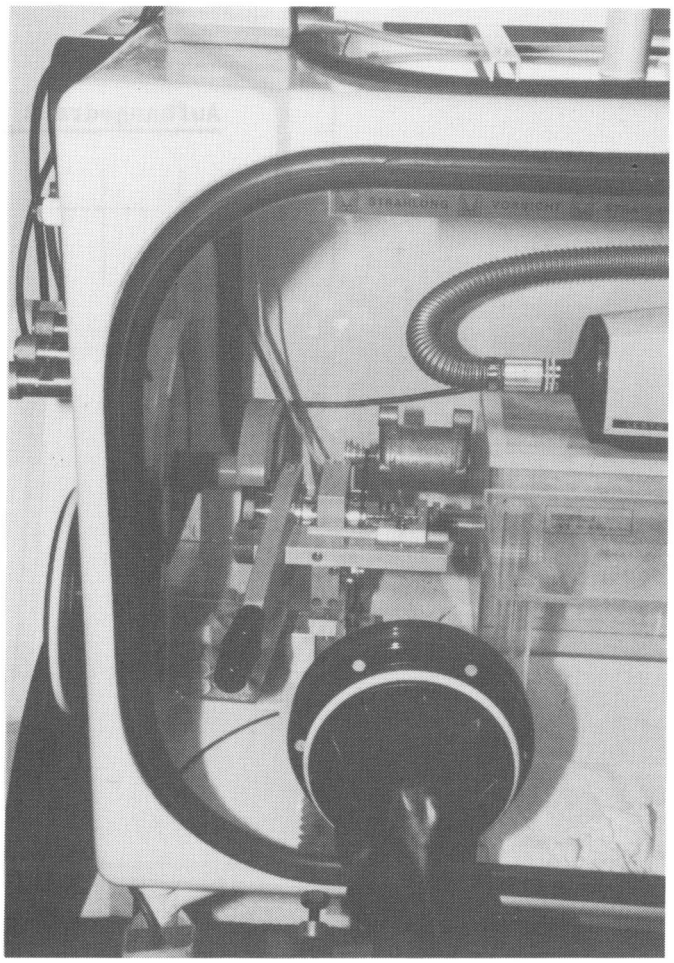
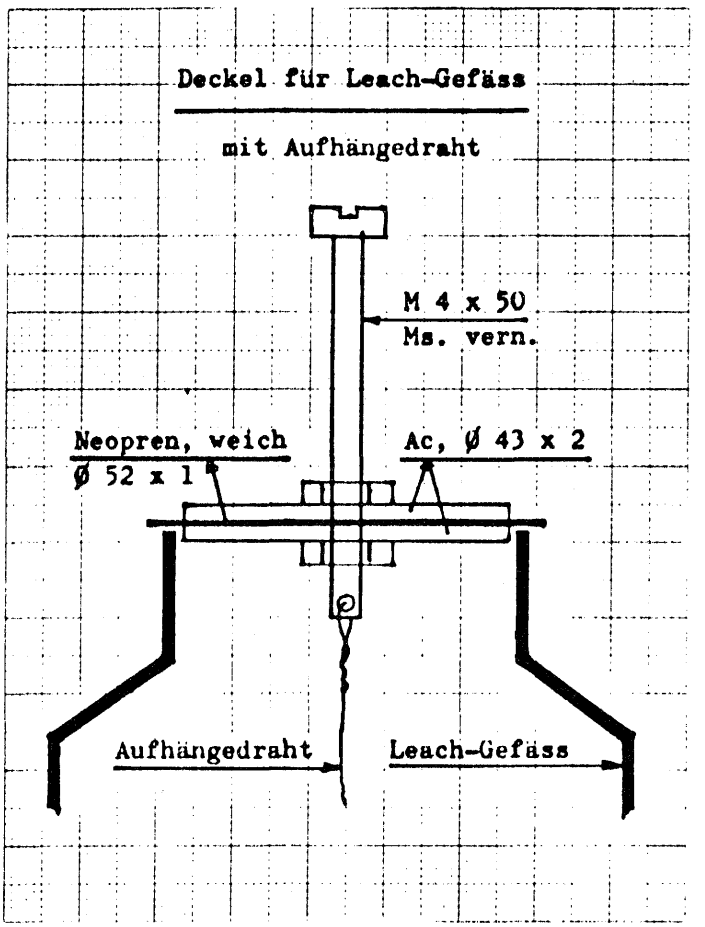


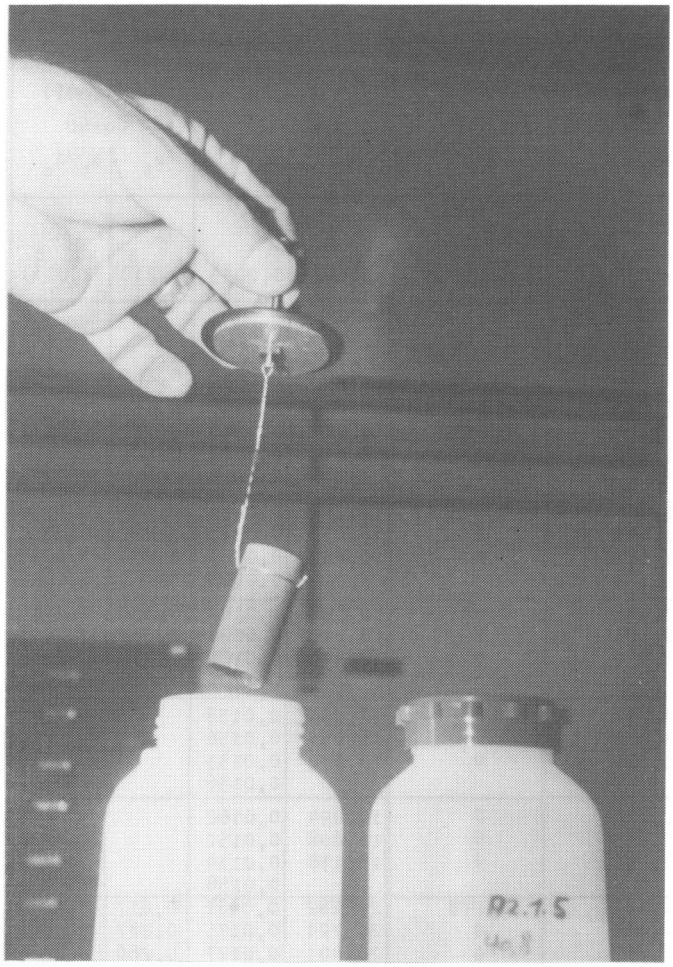
Bild 2

Detail zu Bild 1:

Trennscheibe zum Ablängen der Probekörper und Anbringen der zirkularen Nut für den Aufhängedraht.

Bild 3


Deckel für Leach-Gefäss
mit Aufhängedraht
M 4 x 50
Ms. vern.
Neopren, weich
Ø 52 x 1
Ac, Ø 43 x 2
Aufhängedraht
Leach-Gefäss



Auslaug-Behälter

Bild 4

Auslaug-Behälter und -Probe mit Aufhängung. Problemloser Wechsel von Behälter zu Behälter.

Auslaug-Programm

Bild 5

Bereitstellung und Lagerung der Auslaug-behälter für die sich folgenden Auslaug-Perioden.

Auslaug-Probekörper Nr. A. 11.1.-3.

Auslaugmedium: H_2O demineralisiert

Anfangsaktivitäten A_o:

Nr.	1	2	3	Ø Nr.1.-3.
nCi Cs-137	1178	1183	1178	1179,7
nCi Co-60	190	191	190	190,3

Wasser-Wechsel Nr.	Tage bis nächster Wechsel	Zeit t Tage kumulativ	$\sqrt{t}$	Probe-körper Nr.	Ausgelaugt pro Wechsel (343 ml) nCi Cs-137	Ausgelaugt pro Wechsel (343 ml) nCi Co-60	Auslaugung kumulativ (nCi) Cs-137 a_t	Cs-137 a_t/A_o	Co-60 a_t	Co-60 a_t/A_o
1	1	1	1,00	1 2 3 Ø 1-3	6,200	0,210	6,200	0,0053	0,210	0,0011
2	1	2	1,41	1 2 3 Ø 1-3	1,800	0,070	8,000	0,0068	0,280	0,0015
3	1	3	1,73	1 2 3 Ø 1-3	1,080 1,240 1,350	0 0,007 0	9,080 9,240 9,350	0,0077 0,0078 0,0079 0,0078	0,280 0,287 0,280	0,0015 0,0015 0,0015 0,0015
4	1	4	2,00	1 2 3 Ø 1-3	1,066 1,190 1,143	0,025 0 0	10,146 10,430 10,493	0,0086 0,0088 0,0089 0,0088	0,305 0,287 0,280	0,0016 0,0015 0,0015 0,0015
5	3	7	2,65	1 2 3 Ø 1-3	2,356 2,385 1,950	0,034 0 0	12,502 12,815 12,443	0,0106 0,0108 0,0106 0,0107	0,339 0,287 0,280	0,0018 0,0015 0,0015 0,0016
6	7	14	3,74	1 2 3 Ø 1-3	3,752 3,240 3,229	0 0 0	16,254 16,055 15,672	0,0138 0,0136 0,0133 0,0136		
7	7	21	4,58	1 2 3 Ø 1-3	2,840 2,553 2,466	0 0 0	19,094 18,608 18,138	0,0162 0,0157 0,0154 0,0158		
8	7	28	5,29	1 2 3 Ø 1-3	2,188 2,113 2,263	0,278 0 0	21,282 20,721 20,401	0,0181 0,0175 0,0173 0,0176	0,617 0,287 0,280	0,0032 0,0015 0,0015 0,0021
9	7	35	5,92	1 2 3 Ø 1-3	2,062 2,085 1,976	0 0 0	23,344 22,806 22,377	0,0198 0,0193 0,0190 0,0194		
10	7	42	6,48	1 2 3 Ø 1-3	1,921 1,912 1,803	0 0 0	25,265 24,718 24,180	0,0214 0,0209 0,0205 0,0210		
11	7	49	7,00	1 2 3 Ø 1-3	1,632 1,248 1,590	0 0 0	26,897 25,966 25,770	0,0228 0,0219 0,0219 0,0222		
12	7	56	7,48	1 2 3 Ø 1-3	1,367 1,520 1,465	0 0 0	28,264 27,486 27,235	0,0240 0,0232 0,0231 0,0234		
13	7	63	7,94	1 2 3 Ø 1-3	1,213 1,018 1,423	0 0 0	29,477 28,504 28,658	0,0250 0,0241 0,0243 0,0245		
14	30	93	9,64	1 2 3 Ø 1-3	2,246 2,385 2,409	0 0 0	31,723 30,889 31,067	0,0269 0,0261 0,0264 0,0265		
15	56	150	12,25	1 2 3 Ø 1-3	2,752 2,806 3,178	0 0 0	34,475 33,695 34,245	0,0293 0,0285 0,0291 0,0289		
16	218	368	19,18	1 2 Ø 1+2	1,209 4,002	0 0	35,679 37,702	0,0303 0,0319 0,0311		

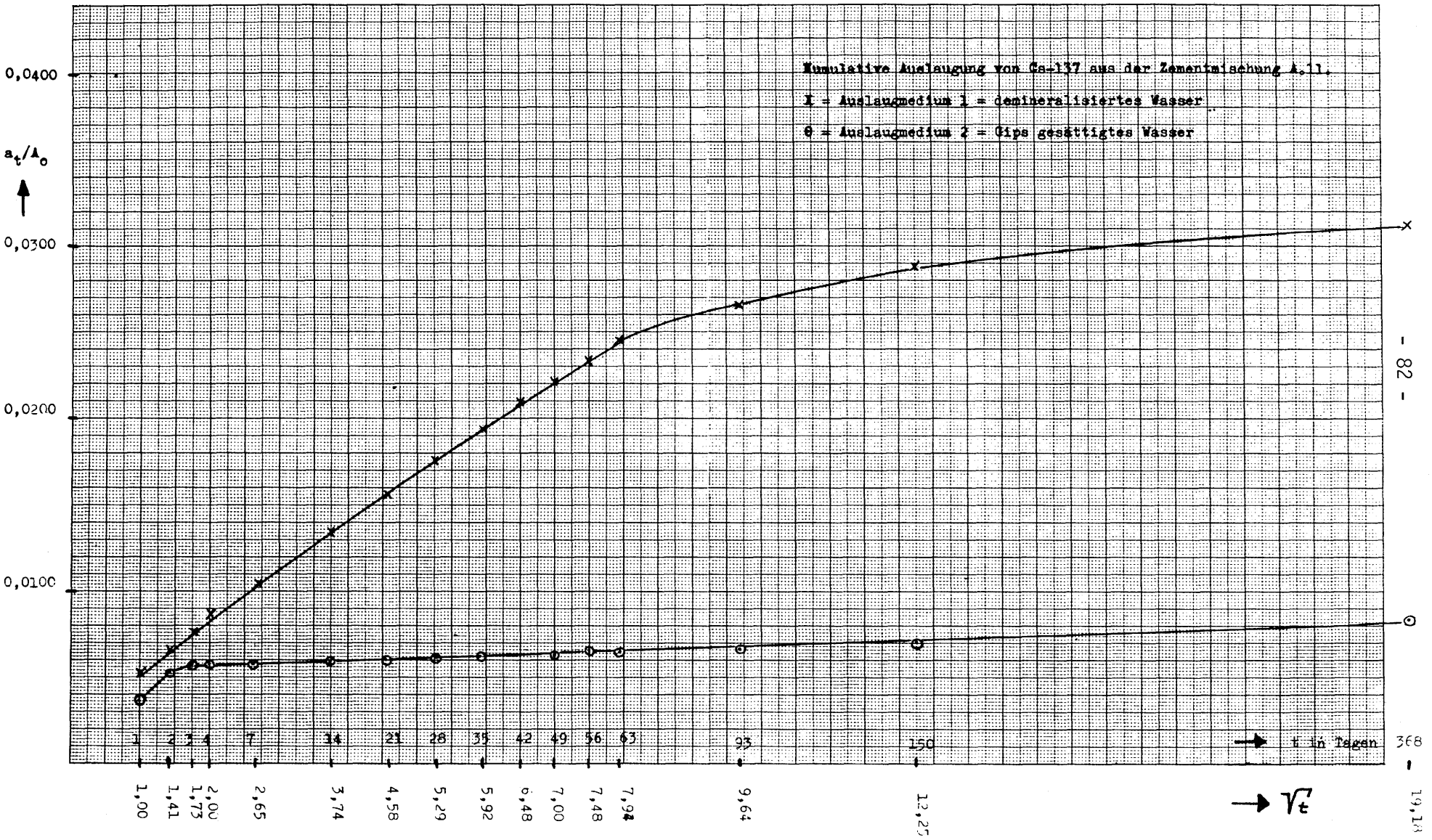
Auslaug-Probekörper Nr. A.11.4.-6.

Auslaugmedium: Gips gesättigt

Anfangsaktivitäten A_o:

Nr.	4	5	6	ø Nr. 4.-6
nCi Cs-137	1190	1178	1187	1185
nCi Co-60	192	190	191	191

Wasser-Wechsel Nr.	Tage bis nächster Wechsel	Zeit t Tage kumulativ	$\sqrt{t}$	Probe-körper Nr.	Ausgelaugt pro Wechsel (343 ml) nCi Cs-137	Co-60	Auslaugung kumulativ (nCi) Cs-137 a_t	a_t/A_o	Co-60 a_t	a_t/A_o
1	1	1	1,00	4 5 6 ø 4-6	4,500	0,150	4,500	0,0038	0,150	0,0008
2	1	2	1,41	4 5 6 ø 4-6	1,800	0,130	6,300	0,0053	0,280	0,0015
3	1	3	1,73	4 5 6 ø 4-6	0,670 0,260 0,460	0 0 0	6,970 6,560 6,760	0,0059 0,0056 0,0057 0,0057		
4	1	4	2,00	4 5 6 ø 4-6	0,100 0 0,219	0 0 0	7,070 6,560 6,979	0,0059 0,0056 0,0059 0,0058		
5	3	7	2,65	4 5 6 ø 4-6	0,028 0,203 0,082	0 0,079 0	7,098 6,763 7,061	0,0060 0,0057 0,0059 0,0059	0,280 0,359 0,280	0,0015 0,0019 0,0015 0,0016
6	7	14	3,74	4 5 6 ø 4-6	0,031 0,139 0,233	0 0 0	7,129 6,902 7,294	0,0060 0,0059 0,0061 0,0060		
7	7	21	4,58	4 5 6 ø 4-6	0,166 0,181 0,042	0 0 0	7,295 7,083 7,336	0,0061 0,0060 0,0062 0,0061		
8	7	28	5,29	4 5 6 ø 4-6	0,049 0,049 0,042	0 0 0	7,344 7,132 7,378	0,0062 0,0061 0,0062 0,0062		
9	7	35	5,92	4 5 6 ø 4-6	0,237 0,195 0,042	0 0 0	7,581 7,327 7,420	0,0064 0,0062 0,0063 0,0063		
10	7	42	6,48	4 5 6 ø 4-6	0 0 0	0 0 0				
11	7	49	7,00	4 5 6 ø 4-6	0,213 0,080 0,303	0 0 0,245	7,794 7,407 7,723	0,0065 0,0063 0,0065 0,0064	0,280 0,359 0,525	0,0015 0,0019 0,0027 0,0020
12	7	56	7,48	4 5 6 ø 4-6	0,114 0,185 0,149	0 0 0	7,908 7,592 7,872	0,0066 0,0064 0,0066 0,0066		
13	7	63	7,94	4 5 6 ø 4-6	0,017 0,261 0	0,065 0 0	7,925 7,853 7,872	0,0067 0,0067 0,0066 0,0067	0,345 0,359 0,525	0,0018 0,0019 0,0027 0,0021
14	30	93	9,64	4 5 6 ø 4-6	0 0,125 0,321	0 0 0	7,925 7,978 8,193	0,0067 0,0068 0,0069 0,0068		
15	56	150	12,25	4 5 6 ø 4-6	0,376 0,256 0,289	0 0 0	8,301 8,234 8,482	0,0070 0,0070 0,0071 0,0070		
16	218	368	19,18	1 2 3 ø 1-3	1,647 1,976 1,976	0 0 0	9,948 10,210 10,458	0,0084 0,0087 0,0088 0,0086		


Kumulative Auslaugung von Cs-137 aus der Zementmischung A.11.
X = Auslaugmedium 1 = demineralisiertes Wasser
⊙ = Auslaugmedium 2 = Gips gesättigtes Wasser
0,0400
0,0300
0,0200
0,0100
a_t/A_o
1 2 3 4 7 14 21 28 35 42 49 56 63 90 150 368
t = in Tagen
1,00 1,41 1,73 2,00 2,65 3,74 4,58 5,29 5,92 6,48 7,00 7,48 7,94 9,64 12,25 19,18
$\sqrt{t}$

Kumulative Auslaugung von Co-60 aus der Zementmischung A.11.
X = Auslaugmedium 1 = demineralisiertes Wasser
O = Auslaugmedium 2 = Gips gesättigtes Wasser
a_t/A_o
0,0020
0,0015
0,0010
0,0005
t in Tagen
1 2 4 7 14 21 28 35 42 49 56 63 98 150
$\sqrt{t}$
1,00
1,41
1,73
2,00
2,65
3,74
4,58
5.29
5,92
6,48
7,00
7,48
7,94
9,64
12,25
19,15

Druckfestigkeitsprüfungen an aktiven Proben

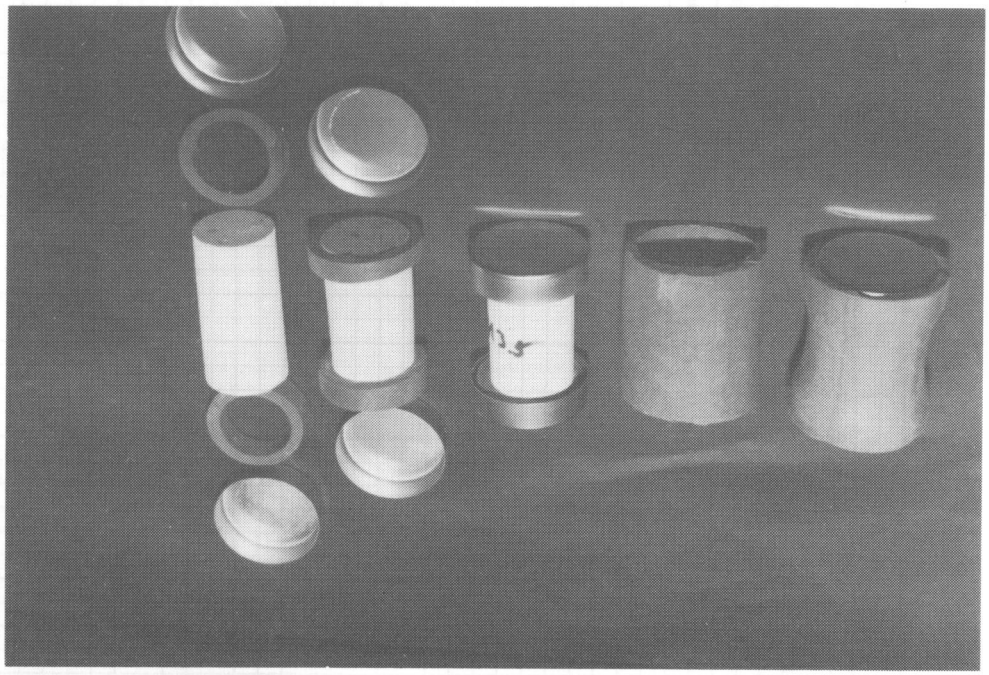


Bild 6

Schutzvorrichtung zur Vermeidung von Kontaminationen

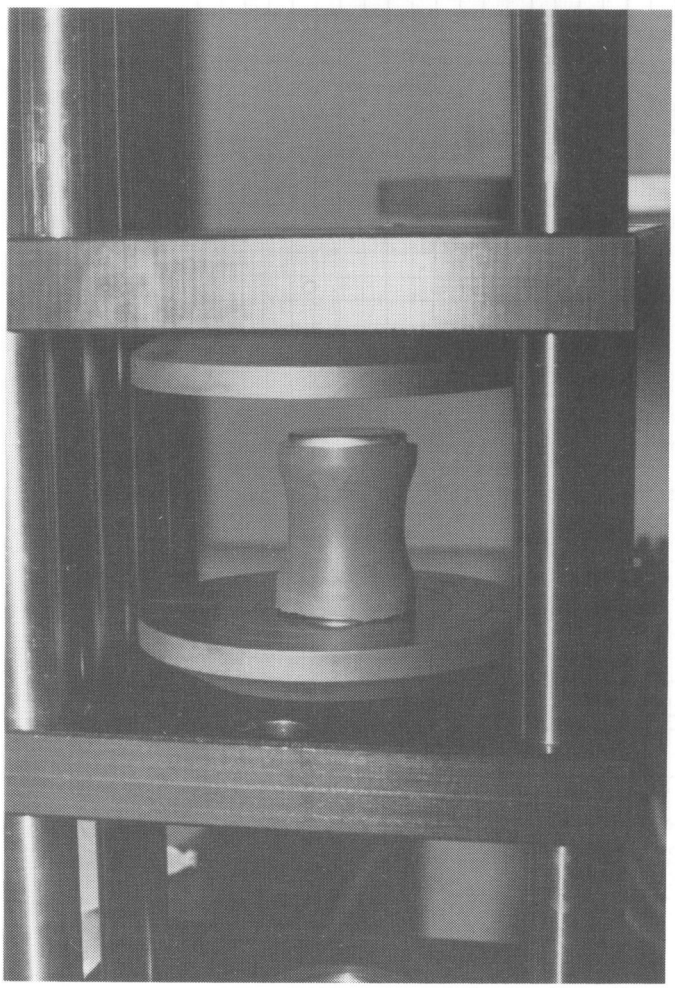


Bild 7

In der Verpackung auf der Presse

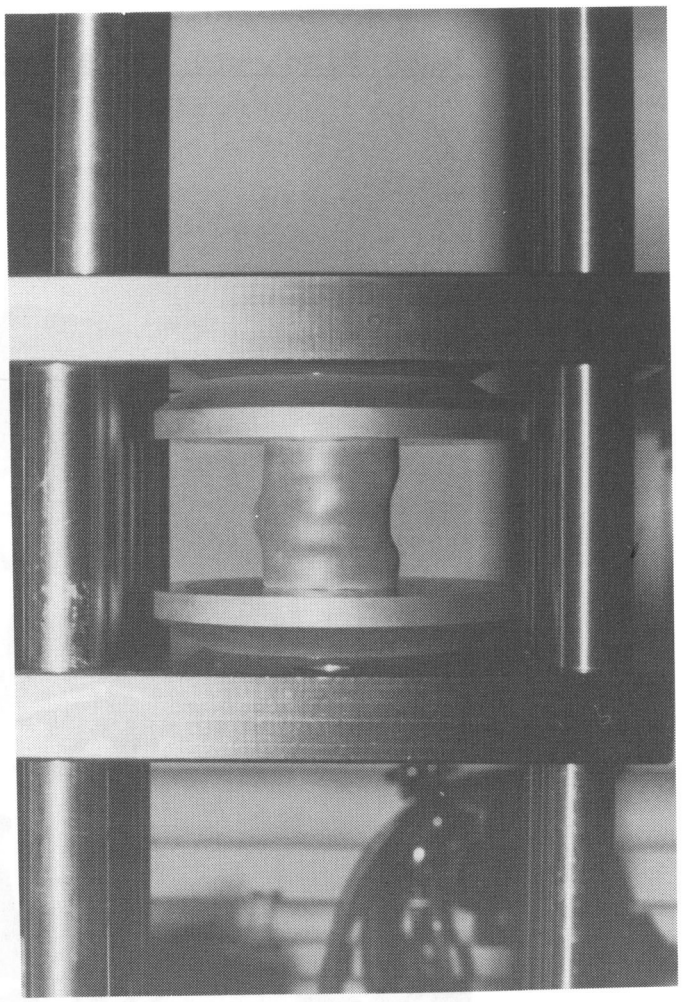


Bild 8

Beim Bruch

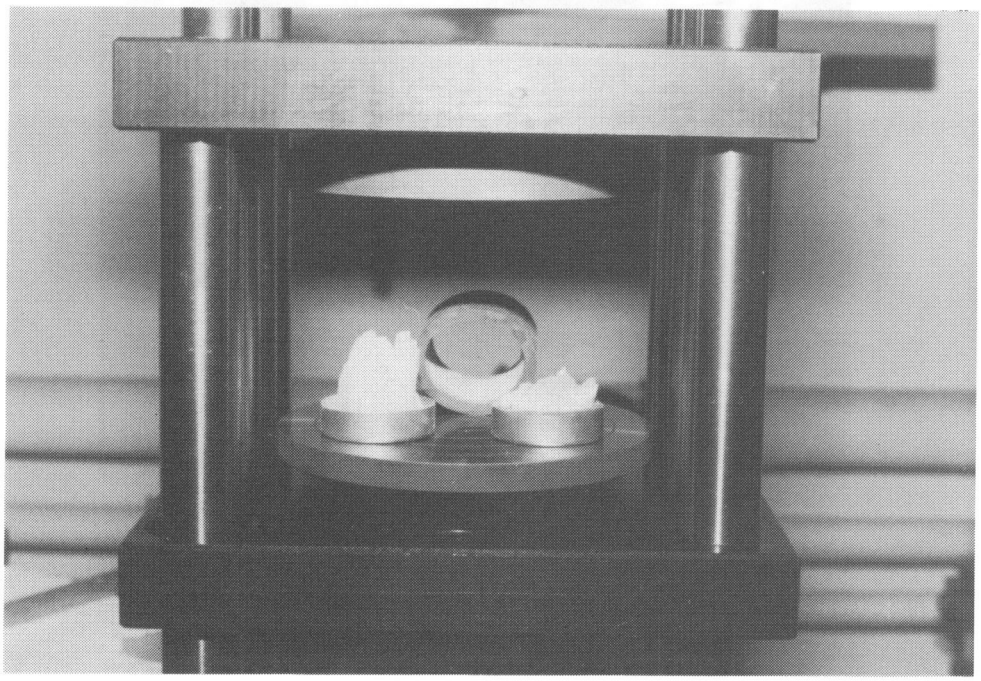
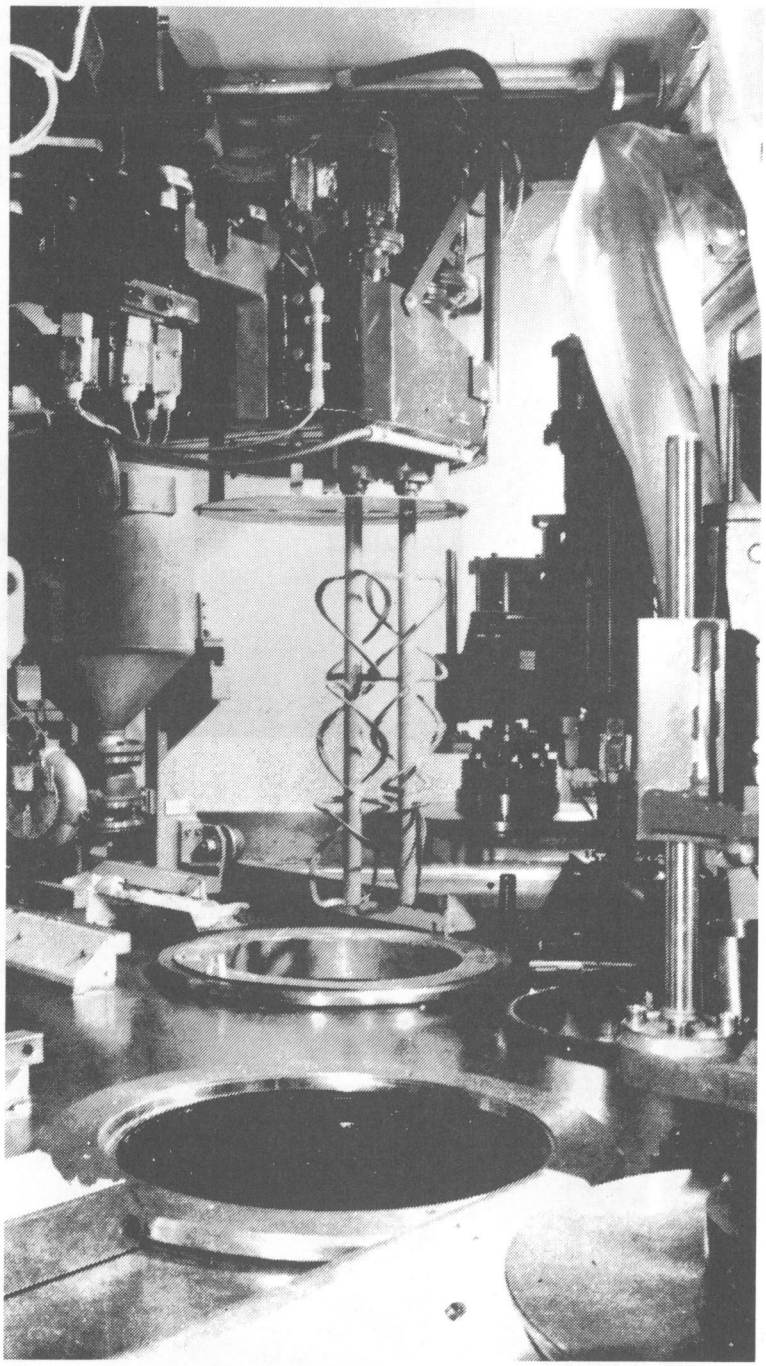


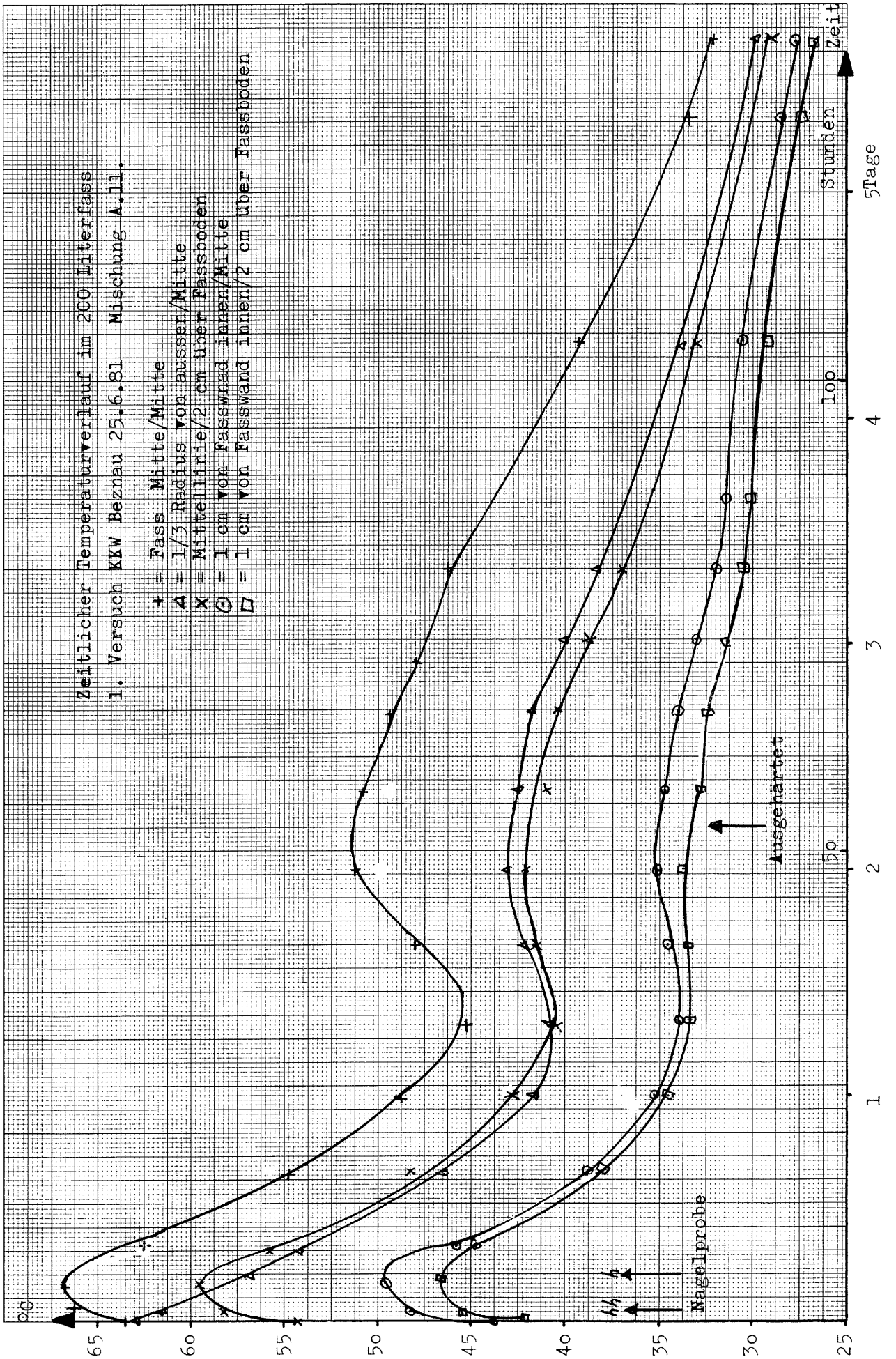
Bild 9

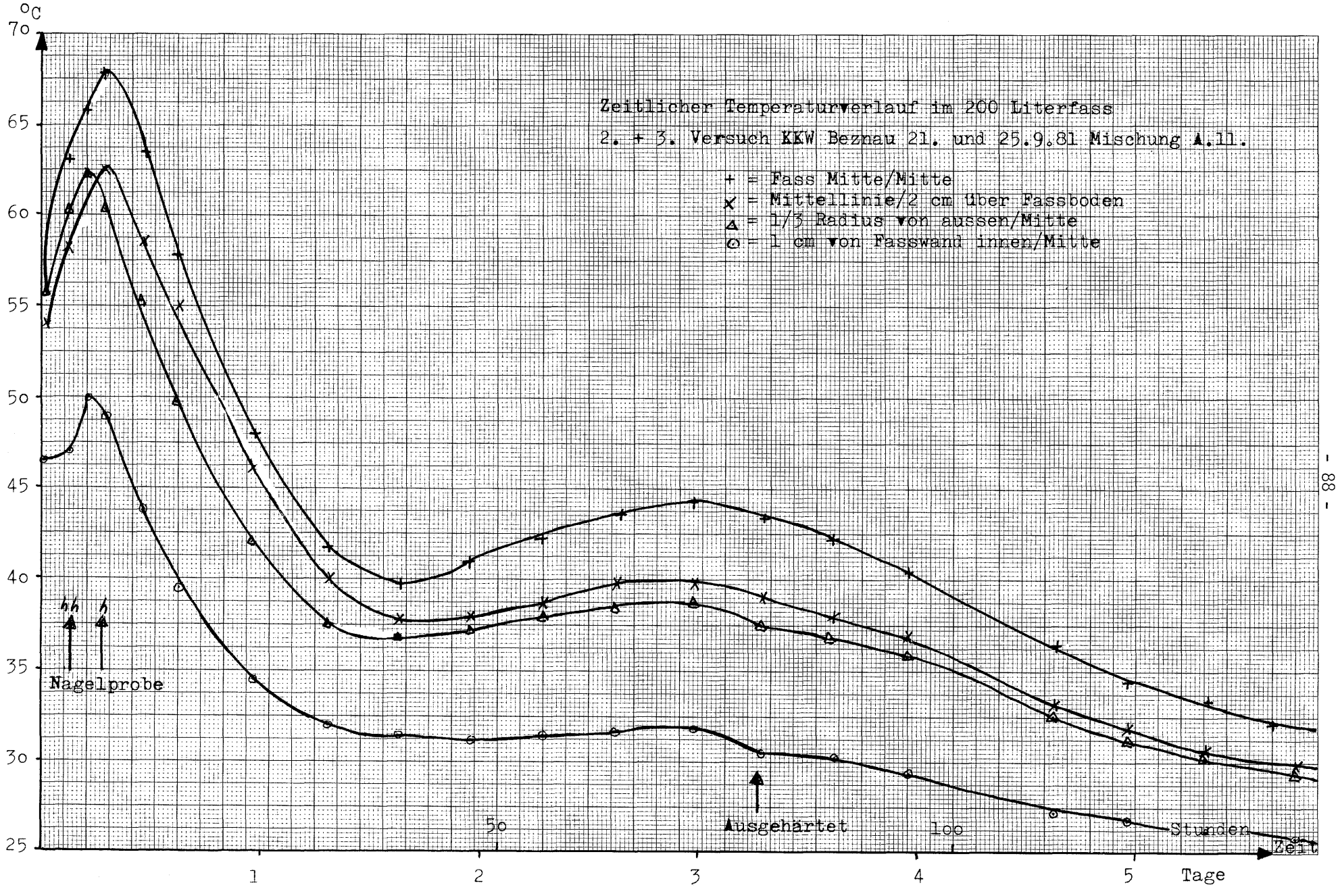
Nach dem Bruch nach Demontage (Eine solche Demontage findet bei aktiven Proben nicht statt)

Balduin Weisser Misch-und Rühranlage in Box

Bild 10.




Zeitlicher Temperaturverlauf im 200 Literfass
1. Versuch KKW Beznau 25.6.81 Mischung A.11.
+ = Fass Mitte/Mitte
Δ = 1/3 Radius von aussen/Mitte
× = Mittellinie/2 cm über Fassboden
○ = 1 cm von Fasswand innen/Mitte
□ = 1 cm von Fasswand innen/2 cm über Fassboden
°C
65
60
55
50
45
40
35
30
25
Nagelprobe
h h h
Ausgehärtet
50
100
1
2
3
4
5Tage
Stunden
Zeit


°C
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
Zeitlicher Temperaturverlauf im 200 Literfass
2. + 3. Versuch KKW Beznau 21. und 25.9.81 Mischung A.11.
+ = Fass Mitte/Mitte
× = Mittellinie/2 cm über Fassboden
△ = 1/3 Radius von aussen/Mitte
⊙ = 1 cm von Fasswand innen/Mitte
hh
h
Nagelprobe
Ausgehärtet
50
100
Stunden
Zeit
1
2
3
4
5
Tage