

**KfK 3675  
Mai 1984**

# **Konditionierung von Brennelementhülsen und tritiumhaltigen Wässern mit hydraulischen Zementen**

**R. Köster, H. Gräbner  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Hauptabteilung Ingenieurtechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



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

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Hauptabteilung Ingenieurtechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3675  
PWA 16/84

Konditionierung von Brennelementhülsen und  
tritiumhaltigen Wässern mit hydraulischen Zementen

R. Köster  
H. Gräbner

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht wird über die Konditionierung von Brennelementhülsen und tritiumhaltigen Wässern mit hydraulischen Zementen berichtet und mögliche Freisetzungprozesse des Tritiums näher untersucht.

Das Verfahren der Zementierung von Brennelementhülsen und das resultierende Produkt sind seit 1971 in Deutschland Stand der Technik und wurden/werden mit Erfolg in der WAK Karlsruhe angewandt. Die Zementierung ist ein relativ einfacher Prozeß, der bei Normaltemperatur abläuft. Dies beinhaltet, daß das in den Brennelementhülsen fixierte Tritium - es handelt sich um ungefähr 60% des Inventars der Brennelemente - dort verbleibt.

Untersuchungen über die Tritiumfreisetzung über die Gasphase aus den Hülsen bzw. Hülsenprodukten lassen beim gegenwärtigen Kenntnisstand den Schluß zu, daß die Tritiumfreisetzung aus den Gebinden auch in einem begehbaren Endlager tolerabel ist.

Die Freisetzung von Tritium aus den Hülsen/Zementprodukten über die flüssige Phase ist sehr klein, trotz der thermodynamischen Instabilität des verwendeten Mörtelprodukts in quinärer Lauge mit ihrem hohen Magnesiumchloridgehalt. Auch die Aktiniden und Spaltprodukte zeigen geringe Freisetzungsraten, wie Messungen des Auslaugverhaltens bis zu Zeiten von 2 Jahren in Wasser, ges. NaCl und quinärer Lauge belegen.

Die Verfestigung von tritiumhaltigen Abwässern mit hydraulischen Zementen ist bisher nicht im technischen Maßstab durchgeführt worden. Die tritiumhaltigen Wässer unterscheiden sich im wesentlichen von wäßrigen LAW-Verdampferkonzentraten einer Wiederaufarbeitungsanlage chemisch - abgesehen vom HTO-Gehalt - lediglich durch einen geringeren Salzgehalt. Dies bedeutet, daß die in umfangreichem Maße vorhandenen Erfahrungen der LAW-Konditionierung zur Verfügung stehen. Optimierungen unter dem Aspekt der Abfallbeladung pro Gebinde sind möglich unter Verwendung höherer Wasser/

ser/Zement-Werte, als bei der LAW-Konditionierung üblich sind. Die Verwendung von größeren Containern gegenüber 200 bzw. 400 l-Fässern stellt darüber hinaus eine weitere Chance zur Kostensenkung dar.

Tritiumwasserhaltige Zementprodukte mit hohen Tritiumwasserbeladungen haben keine guten Produkteigenschaften, so ist z.B. der Wasserdampfpartialdruck der Produkte etwa nur 1/3 dessen von reinem Wasser, auch das Auslaugverhalten in Wasser/ bzw. Salzlauge ist relativ schlecht. In Anbetracht der kurzen Halbwertszeit des Tritiums wird daher vorgeschlagen, die wesentliche Barrierenfunktion der Gebinde durch einen Container zu realisieren, was in Anbetracht der Erfahrungen mit Konditionierung, Zwischenlagerung, Transport und Endlagerung von schwachaktiven Fässern technisch machbar ist und im wesentlichen eine Verifikation für die hier vorliegenden speziellen Randbedingungen erfordert.

## Summary

### Conditioning of Cladding Hulls and Tritiated Waste Waters with Hydraulic Cements

This report presents information on the conditioning of cladding hulls and tritiated waste waters with hydraulic cements and describes investigations on possible release processes of tritium.

The process of cladding hull cementation and the resulting product are state of the art in Germany since 1971 and has since been used successfully at the WAK Karlsruhe. Cementation is a relatively simple process, being performed at ambient temperature. This includes that the tritium fixed in the cladding hulls -about 60% of the total in the fuel elements- will remain there.

Investigations on the tritium release from hulls or hull products via the gas phase, at the present state of knowledge, permit the conclusion that the tritium release from the packages is acceptable even in a mined repository.

The release of tritium from the hull-cement-products into the aqueous phase is very small, in spite of the thermodynamic instability of the cementitious product in quinary brine with its high content of magnesium chloride. Also the actinides and fission products exhibit small release rates as proved by measuring leach rates in water, saturated NaCl solution and quinary brine for up to two years.

The solidification of tritiated waste waters with hydraulic cement has not been performed in a technical scale as yet. The tritiated water differ in their chemical composition, disregarding the HTO contents, from aqueous LLW evaporator concentrates from a reprocessing plant mainly in a lower salt content. This means that the extensive experiences in LLW conditioning are available. Improvements regarding the waste load per package are possible by using higher water-cement ratios than usual in LLW-conditioning. The use of larger containers as compared to 200- or 400 l-drums provides a further chance for cost reduction.

Tritiated cement products with high water loads show no good product characteristics; their partial water vapor pressure, for instance, is only

one third of that of pure water; also the leach behavior in water and brine is poor. Regarding the short half-life of tritium it is therefore proposed to realize the barrier function of the package essentially by means of a container. This is technically feasible, considering the experiences gained in conditioning, intermediate storage, transport and final disposal of low-activity waste drums, and requires mainly an adaption to the special conditions existing here.



## Gliederung

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Konditionierung von Brennelementhülsen und Spezifikation des Rohabfalls	2
2.1 Wesentliche Produkteigenschaften	2
2.1.1 Tritium-Freisetzung über den Flüssigpfad	3
2.1.2 Tritium-Freisetzung über den Gaspfad	5
2.1.3 Radiolysegasbildung	6
3. Konditionierung tritiumhaltiger (HTO-)Wässer	8
3.1 Spezifikation des Rohabfalls	8
3.2 Möglichkeiten der Verfestigung mit anorganischen Hydraten	8
3.3 Konditionierung mit hydraulischen Zementen	9
3.3.1 Wesentliche Produkteigenschaften	10
3.3.1.1 HTO-Freisetzung über den Flüssigpfad	10
3.3.1.2 HTO-Freisetzung über den Gaspfad	10
3.3.2 Produktoptimierung	11

3.3.2.1	Kinetisches Verhalten von Zement/HTO-Wassermischungen	13
3.3.2.2	Behälterauslegung	13
3.3.2.3	HTO-Rückhaltung durch Behälterintegrität	14
4.	Schlußfolgerungen und Zusammenfassung	16
4.1	Brennelementhülsen-Zementprodukt	16
4.2	Tritiumwasser-Zementgebände	17
5.	Literatur	18

Tabellen und Abbildungen

## 1. Einleitung

Bei der Schließung des Brennstoffkreislaufs für Leichtwasserreaktoren durch Wiederaufarbeitung, Abfallbehandlung und Endlagerung der radioaktiven Abfälle fallen zwei Teilströme mit einem relativ hohen Tritiumgehalt an. Dies sind die Brennelementhülsen aus dem mechanischen Head End und die tritiumhaltigen Abwässer aus dem 1. Extraktionsteil der Wiederaufarbeitungsanlage.

In dem vorliegenden Bericht werden die Konditionierung der Brennelementhülsen entsprechend dem Stand der Technik bzw. die resultierenden Produkte mit ihren Eigenschaften beschrieben. Das seit vielen Jahren in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) praktizierte Verfahren der Zementierung der Brennelementhülsen ist Referenzkonzept zur Konditionierung der Hülsen für die geplante 350 jato Wiederaufarbeitungsanlage.

Referenzkonzept für die Entsorgung der tritiumhaltigen Wasser ist die Verpressung in tiefe geologische Formationen. Die Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe (DBE) hat auf der Basis der in KfK gewonnenen Erfahrungen mit einem entsprechenden Entwicklungsvorhaben zur Verpressung begonnen. Als back up-Lösung bzw. als Entsorgungsmöglichkeit für eine begrenzte Zeit, bis eine Verpreßanlage zur Verfügung steht, wird die Konditionierung tritiumhaltiger Wasser mittels hydraulischer Zemente betrachtet, wobei für die resultierenden Produkte prinzipiell die Möglichkeit der Sicherstellung am Standort, der Versenkung ins Meer nach Vollzug der entsprechenden rechtlichen Schritte durch die Bundesregierung bzw. die Verbringung in ein begehbares Endlager im Salinar und/oder im ehemaligen Eisenerzbergwerk Konrad gegeben sind. Die wesentlichen Produkteigenschaften zementierter tritiumhaltiger Wasser bzw. die Gebindequalität werden im vorliegenden Bericht diskutiert.

## 2. Konditionierung von Brennelementhülsen und Spezifikation des Rohabfalls

Die abgebrannten Brennelemente aus Leichtwasserreaktoren werden im mechanischen Head End der Wiederaufarbeitungsanlage in Brennstababschnitte zerkleinert, sie fallen dann in den Auflöserkorb, dieser wird in den Auflöser gesetzt und der Brennstoff mit  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die verbleibenden Brennelementhülsen, ebenso wie die Kopf- und Fußstücke und Strukturkomponenten, werden dann, so die Planung, in ein 330 l-Faß gegeben und zementiert. Das 330 l-Faß wird in ein 400 l-Faß eingesetzt. Die Zusammensetzung der Brennelementhülsen bzw. die wesentlichen Charakteristika der resultierenden Gebinde sind in Tab. 1 und 2 aufgelistet /1/.

Im Gegensatz zu der WAK-Praxis, wo die Zementierung der Brennelementhülsen in Zementstein erfolgt, soll die Zementierung bei der 350 jato Wiederaufarbeitungsanlage mittels eines Mörtels mit einem Sand-Zementverhältnis von 1:1 erfolgen. Durch die Verwendung von Sand wird die Produktqualität verbessert bzw. bei der Hydratation das Schwinden und damit eine mögliche Rißbildung weiter reduziert. Die Benutzung eines Verflüssigers erlaubt eine vollständige Verfüllung der Hohlräume mit Zementmörtel.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, befinden sich etwa 60% des Tritiuminventars der Brennelemente in den Hülsen selbst. Es gilt als gesichert, daß der größte Teil des Tritiums in Form von Zirkoniumhydriden chemisch gebunden vorliegt /2/.

### 2.1 Wesentliche Produkteigenschaften

Für die Beurteilung der Endlagerfähigkeit von Abfallgebinden sind insbesondere für die Betriebsphase die mögliche Tritiumfreisetzung über den Gaspfad und ferner die Tritiumfreisetzung über den Flüssigkeitspfad von Bedeutung. Es war daher erforderlich, Untersuchungen über die thermische Freisetzung von HT und HTO und über die Auslaugbeständigkeit von Zirkaloy-(Zry-)Hülsen in Zementeinbettung durchzuführen.

### 2.1.1 Tritiumfreisetzung über den Flüssigkeitspfad

Zur Bestimmung des Tritium-Rückhaltevermögens von Zry-Zementprodukten wurden an echten, aktiven Zirkaloy-Hülsen in WAK-Zementstein (PZ 45 F, 1% Tricosal, W/Z-Wert = 0,44) Auslaugversuche mit folgenden Auslaugmedien bei 20°C (RT) gemacht:

- entionisiertes Wasser
- gesättigte Kochsalzlösung
- quinäre Gleichgewichtslauge (QL).

Die Zirkaloy-Hülsen stammen aus KWO-BE Nr. 172 mit folgenden Betriebsdaten:

Abbrand : 27000 MWd/t<sub>SM</sub>  
Anreicherung: 3,1%  
Entladung aus dem Reaktor : August 1975  
Aufarbeitung : 21.01.1978

In Tab. 3 ist das gemessene Aktivitätsinventar A<sub>0</sub> (mCi/Probe) bezogen auf den Beginn der Auslaugversuche zusammengestellt.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form von mittleren Auslaugraten R<sub>L</sub> und prozentualer Auslaugung, da vom praktischen Standpunkt her die gesamte ausgelaugte Menge der einzelnen Nuklide entscheidend ist.

Die mittlere Auslaugrate ist definiert als

$$\bar{R}_L = \frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{F} \cdot \frac{1}{\sum t_n} \quad (\text{cm d}^{-1})$$

die prozentuale Auslaugung % =  $\frac{\sum a_n}{A_0} \cdot 100$ .

wobei  $a_n$  = Aktivität, die innerhalb der n-ten Auslaugperiode ausgelaugt wurde

$A_0$  = Anfangsaktivitätsinventar

$V$  = Hülsenvolumen

$F$  = dem Auslaugmedium ausgesetzte Stirnfläche der Hülse

$V/F_{\text{Zry-Zementprobe}} = 10,47 \text{ cm}$

$V/F_{\text{Zry-Probe}} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$

$t_n$  = Dauer der n-ten Auslaugperiode (d) bedeuten.

In Tab. 4 sind die bisher angefallenen Auslaugwerte für Tritium zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht werden nur die 365 d - und 730 d - Werte aufgeführt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß im Rahmen der Untersuchungen das Auslaugverhalten anderer Radionuklide wie Spaltprodukte und Aktinidenelemente ebenfalls untersucht wurde /2/.

Zum Vergleich sind die Daten für die Auslaugung von "nackten" KWO-Hülsen mit entionisiertem Wasser (Bezeichnung ZRY-H<sub>2</sub>O) mit aufgenommen.

Die Tritiumauslaugung (HTO) ist bei den Zry-Zementsteinprodukten gegenüber reinen Zirkaloy-Hülsen höher. Die erhöhte Freisetzung ist auf eine Zirkaloy-Korrosion durch das stark alkalische Zementwasser zurückzuführen. Mit allen Auslaugmitteln wird nach 1 Jahr ein nahezu konstanter Auslaugwert von  $R_L \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ (cm} \cdot \text{d}^{-1})$  erhalten. Dies besagt, daß die Tritiumauslaugung unabhängig von der chemischen Natur des Mediums ist.

Nach ca. 1 Jahr beginnt bei RT eine Zerstörung der Zementmatrix durch quinäre Lauge bzw. ein Korrosionsangriff der Zementoberfläche durch NaCl-Lösung, die in beiden Fällen zu einer erhöhten Tritiumfreisetzung führt. Dies wurde durch das Verhalten von Blindproben mit NaCl-Lösung und QL festgestellt.

### 2.1.2 Tritiumfreisetzung über den Gaspfad

Die Untersuchungen der Freisetzung von Tritium über den Gaspfad aus Zirkaloy-Zementmörtel-Gemischen mit Hilfe eines Trägergases wurden durchgeführt, um eine Aussage zu erhalten, wie sich die Produkte bei Ausfall des äußeren Containments durch mechanische Beschädigung oder durch Korrosion verhalten. Das Trägergas wirkt hierbei als stetig erneuerte umgebende Atmosphäre und verhindert eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Produkt und Gasraum. Die Freisetzungsversuche wurden bei 20°C, 85°C und 100°C durchgeführt.

Da frühere Untersuchungen über die thermische Freisetzung gezeigt haben, daß sich tritiiertes Zry und echtes aktives Zry nahezu identisch verhalten, wurden die Versuche ausschließlich mit tritiierten Zry-Hülsenstücken durchgeführt. Es wurden Zry-Proben mit spezifischen Aktivitäten von 2 - 5 mCi/g eingesetzt.

Die Hülsen ( 4 - 6 g ) wurden mit ca. 50 g Zementmörtel so eingebettet, daß eine allseitige Wandstärke von mindestens 5 mm vorhanden war. Es wurde Zementmörtel mit folgender Zusammensetzung verwendet:

- 1 kg PZ 45 F-HS (Sulfadur)
- 1 kg Quarzsand, Körnung 0,1 - 0,3 mm
- 0,4 kg H<sub>2</sub>O, W/Z-Wert = 0,40
- 0,006 kg BVF-Konzentrat (Betonverflüssiger der Firma PZ-Werke, Heidelberg-Leimen)

Die Tritium-Freisetzung aus Zry-Zementproben kann in Form von HT und HTO erfolgen. In Laborversuchen bei 100°C wurde in den ersten Tagen zumeist ein hoher HTO-Anteil von rund 80% gemessen, der nach einem Monat auf 30 bis 50% und nach 10 Monaten auf kleiner 20% absinkt.

Nach langen Versuchszeiten (1,5 - 2 a) wurde im Zement nach Auflösung in verdünnter HCl kein HTO mehr gefunden. Bei RT ergibt sich kein einheitliches Bild. Meist dominiert auch hier die HT-Bildung.

Abbildung 1 zeigt die Tritium-Freisetzung unter den gegebenen Bedingungen als Funktion der Zeit, hier ist die integrale relative Freisetzung gegen die Zeit aufgetragen.

Nach ca. 150 Tagen geht der anfangs degressive Verlauf in einen Bereich mit konstanter Freisetzungsrates über. Nach 1 a ergeben sich integrale relative Freisetzungsrates von

$$1,0 \cdot 10^{-6} \text{ (a}^{-1}\text{) für } 20^\circ\text{C}$$

$$1,8 \cdot 10^{-6} \text{ (a}^{-1}\text{) für } 85^\circ\text{C}$$

$$2,7 \cdot 10^{-6} \text{ (a}^{-1}\text{) für } 100^\circ\text{C}$$

Vergleiche mit Freisetzungsdaten aus WAK-Zementsteinuntersuchungen zeigen eine verbesserte Rückhaltung, besonders bei erhöhten Temperaturen. Bei RT sind die Unterschiede nur gering. Dieses Verhalten ist sicher auf die verbesserte thermische Stabilität der Zementmörtelproben zurückzuführen.

Das Freisetzungsverhalten von Restmengen Kr-85 aus dem Zement-Hülsen-Produkt wird im Rahmen des vorliegenden Berichts nicht behandelt.

### 2.1.3 Radiolysegasbildung

Die Absorption von Alphateilchen bzw. Beta/Gamma-Strahlung aus den Radionukliden im Matrixmaterial kann zu einer Änderung von Produkteigenschaften bzw. zur Bildung von Radiolysegasen aus den Abfallstoffen und der Matrix führen. Insbesondere für die Freisetzung über den Gaspfad ist die Bildung von Radiolysegasen aus dem Zementstein zu betrachten. Radiolysegasuntersuchungen wurden sowohl an Produkten, die aus Zementstein bzw. aus Zementmörtel aufgebaut sind, durchgeführt.

Die Bestrahlungen wurden in der Gamma-Bestrahlungseinrichtung im Lagerbecken des FR 2 bis zu einer Gesamtgammadosis von 200 Mrad durchgeführt.



Die Zry-Hülsenabschnitte wurden vor der Probenherstellung 6 h bei 500°C oxidiert und 1/2 h mit kochender konzentrierter HNO<sub>3</sub> behandelt, um den Auflöseschritt im Head End zu simulieren.

Da sich in früheren Untersuchungen gezeigt hatte, daß die Wasserstoffrückhaltung in Zementprodukten nur sehr gering ist, wurde auf eine separate Bestimmung von freiem und gesamtem Wasserstoff verzichtet und nur die integrale H<sub>2</sub>-Bildung ermittelt /3/.

Probe	H <sub>2</sub> -Bildung (cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /gZementmörtel · 10 <sup>8</sup> rad)
Zementmörtel:	0,150 ± 0,01
Zry-Zementmörtel:	0,140 ± 0,001

Die Wasserstoffgetterung war bei den Zirkaloy-Zementmörtelproben in diesen Bestrahlungsversuchen gering: sie lag nahe dem Schwankungsbereich der Einzelmessungen.

Ein Vergleich mit den Radiolysewerten aus WAK-Zementsteinbestrahlung zeigt bei Berücksichtigung des Quarzsand-Zuschlags und des unterschiedlichen Wasser/Zement-Wertes von 0,40 statt 0,44 in den Zementmörtelproben eine gute Übereinstimmung.

WAK-Zementstein:	0,26 - 0,28 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /10 <sup>8</sup> rad · gZementstein
Zementmörtel:	0,26 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /10 <sup>8</sup> rad · gZement + H <sub>2</sub> O

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, daß die Wasserstoffbildung durch Radiolyse bei Zimmertemperatur keinen Einfluß auf die Freisetzung von HT bzw. HTO aus dem Hülsenprodukt hat.

### 3. Konditionierung tritiumhaltiger Wasser

#### 3.1 Spezifikation des Rohabfalls

Die tritiumhaltigen Wasser fallen als Destillat der Salpetersäure-Rückgewinnung im 1. Extraktionszyklus an und bei der Verfestigung des HAW-Konzentrates. Für die 350 jato Wiederaufarbeitungsanlage werden die folgenden Mengen und spezifischen Aktivitäten erwartet:

$$\sim 700 \text{ m}^3/\text{a}$$

$$\sim 4 \times 10^{12} \text{ Bq/m}^3 = 100 \text{ Ci/m}^3$$

(Die Auslegungsdaten entsprechen denen der in den Tabellen 1 bzw. 2 angegebenen.) /1/.

In Tab. 5 ist die Konzentration weiterer Radionuklide in den tritiumhaltigen Abwässern der WAK angegeben, um die Größenordnung für die Kontamination der Wasser mit anderen Radionukliden aufzuzeigen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß im Gegensatz zur Planung für die 350 jato Wiederaufarbeitungsanlage in der WAK keine Tritium Scrub-Kolonne vorhanden ist.

#### 3.2 Möglichkeiten der Verfestigung mit anorganischen Hydraten

Für die Immobilisierung von tritiumhaltigen Wässern sind generell folgende Kriterien besonders wesentlich:

- 1.) Geringer Wasserdampfdruck
- 2.) Hoher Wassergehalt im Produkt
- 3.) Geringe Löslichkeit
- 4.) Hohe thermische und radiolytische Beständigkeit
- 5.) Geringe Kosten für Herstellung und Verfestigungsmaterialien.

Die Kosten stellen insbesondere bei etwa 700 m<sup>3</sup>/a an Tritiumwässern eine wesentliche Größe dar. Die Tabelle 6 zeigt einige ausgewählte Substanzen

mit möglicher maximaler Wasserbeladung bzw. den zugehörigen Wasserdampfpartialdrucken bei 25°C bzw. die Zersetzungstemperatur, um damit exemplarisch Wassergehalt und Wasserdampfpartialdruck in bezug zu setzen /4/. Ergänzend hierzu zeigt die Abb. 2 den Wasserdampfpartialdruck für einen hydraulischen Zement als Funktion des Gesamtwassergehalts für die Aushärtezeit von 7, 28 und 365 Tagen. Man erkennt, daß bei konstanter Aushärtezeit der Wasserdampfpartialdruck mit steigendem Gesamtwassergehalt ansteigt, ferner zeigt die Abbildung die Erniedrigung des Wasserdampfpartialdruckes bei konstantem Wassergehalt in Zement als Funktion der Zeit, was auf den steigenden Hydratationsgrad des Zementsteines mit der Zeit zurückzuführen ist.

Darüber hinaus ist zu beachten, daß ein niedriger Wasserdampfdruck allein, wie er z.B. auch durch die Verwendung von Molekularsieben erreichbar ist, noch kein voll ausreichendes Kriterium für die Güte der Wasserbindung ist. Die Fixierung wird durch eine kinetische Größe - wie die Isotopen-Austauschgeschwindigkeit - mitbestimmt.

Die Tabelle 7 gibt einen Überblick über die verschiedenen Immobilisierungsmaterialien und die Materialkosten pro m<sup>3</sup> tritiiertes Wasser. Die Tabelle zeigt eindeutig, daß hinsichtlich der Materialkosten die Bindung des Tritiumwassers mit hydraulischem Zement die preiswerteste Lösung ist; hinzu kommt, daß auch die Kosten für die Herstellung mittels direkter Zementierung im Vergleich zu den anderen Prozessen, die in dieser Tabelle ebenfalls mit angegeben sind, am geringsten sind. Die Güte der Tritiumwasserbindung ist jedoch vergleichsweise gering /4/.

### 3.3 Konditionierung mit hydraulischen Zementen

Bei der Fixierung von Tritiumwässern mit hydraulischen Zementen findet die Verfestigung der Wässer unter Bildung von Hydratphasen statt. Zu näheren Erläuterung zeigt die Abb. 3 /5/ schematisch die Bildung von Hydratphasen im Zementstein und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation. Aus dem Zementklinker entstehen insbesondere die Phasen Calciumsilikathydrat (CSH), Calciumhydroxid und Calciumaluminat-Hydrate. Formal

kann die Gesamtwassermenge in dem hydratisierten Zementstein 3 wesentlichen Grundtypen zugeordnet werden:

Freies Wasser

"Interstitialwasser"

Kristallwasser

Freies Wasser ist relativ leicht verdampfbar und insbesondere in den großen Poren der Matrix vorhanden. "Interstitial Wasser" zeigt bereits einen stärkeren Bindungscharakter und weist vielschichtige Vorzugsmoleküllagen auf. Kristallwasser wiederum ist durch die Chemie der Hydratphasen charakterisiert und damit auch sein Bindungszustand. Charakteristisch ist ferner, daß es keinen scharfen Übergang dieser drei Grundbindungsformen für das Wasser in dem Produkt gibt, was u.a. auch aus den Entwässerungskurven hydratisierten Zementsteins als Funktion der Temperatur zu erkennen ist.

### 3.3.1 Wesentliche Produkteigenschaften

#### 3.3.1.1 H<sub>2</sub>O-Freisetzung über den Flüssigpfad

Die Freisetzung von Tritium aus zementierten Produkten über den Flüssigpfad läßt sich mit Hilfe der Auslaugraten als Funktion der Zeit beschreiben. Die Abb. 4 zeigt differentielle Auslaugraten als Funktion der Zeit für Wasser/Zement-Werte, wie sie auch bei der Konditionierung normaler LAW-Konzentrate üblich sind. Aus Auslaugmedium wurde Wasser benutzt, die Werte gelten für Zimmertemperatur und einem Auslaugtest entsprechend IAEA-Richtlinie /6/. Man erkennt, daß nach 100 Tagen für das Produkt mit W/Z = 0,50 bereits 10% des Tritiuminventars ausgelaugt sind und die Freisetzung mit dem W/Z-Wert ansteigt.

#### 3.3.1.2 H<sub>2</sub>O-Freisetzung über den Gaspfad

Die Tritiumwasserfreisetzung über den Gaspfad aus einem zementierten Produkt wird im wesentlichen durch den Dampfdruck bestimmt, darüber hinaus

durch kinetische Effekte wie Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch die Matrix und HTO-Austauschgeschwindigkeit mit dem Wasserdampf der umgebenden Luft. Wie bereits aufgrund des Hydratationsverlaufs bei der Verfestigung des Zementsteins zu erwarten, verändert sich der Wasserdampfpartialdruck in einem abgeschlossenen System über dem Zementsteinprodukt als Funktion der Zeit (siehe auch Abb. 2). Die Messung der dem Wasserdampfpartialdruck proportionalen relativen Luftfeuchtigkeit über Zementprodukten ergibt den in Abb. 5 angegebenen charakteristischen Verlauf. Man erkennt, daß nach ungefähr 100 Tagen Aushärtezeit der Wasserdampfpartialdruck etwa um den Faktor 3 gegenüber dem reinen Wassers erniedrigt ist.

### 3.3.2 Produktoptimierung

Die zementierten Tritiumwasserprodukte haben, wie erläutert, für die üblichen W/Z-Werte von 0,33 bis 0,45 Wasserdampfpartialdrucke, die - bis auf einen Faktor 3 - in der gleichen Größenordnung liegen, wie der von reinem Wasser. Auch die Austauschgeschwindigkeit des Tritiums mit Wasser über die flüssige Phase ist, wie aus den Auslaugkurven der Abb. 4 hervorgeht, relativ hoch. In Anbetracht dieser Produkteigenschaften wird daher vorgeschlagen, die Wasserbeladung (damit die Tritiumbeladung) im Produkt zu erhöhen. Die resultierenden Produkte mit erhöhter spezifischer Abfallbeladung sollten dann zu noch schlechteren Freisetzungsverhalten führen, was in Anbetracht der angegebenen hohen Meßwerte aber nicht mehr von Relevanz ist. Die Rückhaltung des Tritiums sollte dann durch einen langzeitbeständigen Behälter übernommen werden, was insbesondere auch in Anbetracht der kurzen Halbwertszeit des Tritiums von 12,3 Jahren sinnvoll erscheint.

Der W/Z-Wert läßt sich jedoch durch Verwendung von hydraulischen Zementen als Bindemittel allein nicht wesentlich über 0,6 steigern, ohne die Gefahr des Entmischens bei der Verfestigung hervorzurufen. Voraussetzung für die Realisierung höherer W/Z-Werte ist die Verwendung von Zementmischungen mit z.B. quellfähigen Bentoniten. Dies zeigt die Tab. 8 /7/. Höhere W/Z-Werte bedeuten eine Dichteverminderung im Produkt, als minima-

le Dichte ist  $1,3 \text{ g/cm}^3$  zu fordern, dies ist u.a. eine Randbedingung für die Versenkung ins Meer, stellt aber auch aus Sicht der Bergbehörden für die Endlagerung im Salinar eine untere Grenze dar. Aus der Tab. 8 folgt, daß ein Produkt mit der Dichte  $1,36$  mit einem Wasser-Feststoff-Verhältnis im Endprodukt von  $1,5$  und mit einem Volumen-Vermehrungsfaktor von  $1,22$  erreichbar ist. Der Volumen-Vermehrungsfaktor von  $1,22$  ist, wie der Tabelle zu entnehmen ist, mit dem Wert  $2$  für eine Zementierung mit dem klassischen Wert von  $0,33$  in bezug zu setzen und bedeutet eine Volumeneinsparung von  $61\%$  /8/.

Derart hohe Wasser/Zement-Werte lassen sich ohne weiteres realisieren, wie die langjährige Erfahrung der Verpressung von Abwasserkonzentraten mit hydraulischen Zementen und weiteren Additiven in Oak Ridge, Tennessee, USA zeigt. Hier sind Abfälle mit Wasser/Zement-Werten bis zu  $3,0$  gepumpt und in geklüftete Gesteinsschichten verpreßt worden /9/.

Aufgrund einer Reihe von Untersuchungen im KfK sind z.B. folgende Bentonite als Zuschlag zur HTO-Wasserkonditionierung potentiell geeignet:

Zementzuschläge zur HTO-Wasserkonditionierung:

Bentonit M	(Südchemie)
Aktivbentonit B	(Erbslöh)
Aktivbentonit	(Kärlich)
Natürlicher Natrium- Bentonit	(Fa. Schmidt)

Ein weiterer Aspekt, der die Wirtschaftlichkeit eines Zementierverfahrens wesentlich mitbestimmt, ist die Gebindegröße und damit die notwendige Zahl der Behälter pro  $\text{m}^3$  Rohabfall. Daher ist es sinnvoll, zu größeren Gebinden als zu den für eine  $350 \text{ t}$  Wiederaufarbeitungsanlage geplanten  $400 \text{ l}$ -Einheiten zu greifen, um Behälterkosten zu reduzieren.

Wesentliche limitierende Randbedingungen für die Gebinde bzw. Container-Größe folgen aus den Förderkorbnutzlasten der Schächte für die geplanten Endlager Gorleben bzw. Konrad bzw. den Dimensionen des Förderkorbes. Weitere Eingrenzungen stellen die Handlings- und Transportaspekte - auch die Stapelbarkeit der Container - dar. Ein weiterer, limitierender Faktor ist das kinetische Verhalten von Zement-Tritiumwassermischungen beim Abbinden, auf das im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

#### 3.3.2.1 Kinetisches Verhalten von Zement-HTO-Wassermischungen

Die Hydratphasen des Zementsteins werden durch verschiedene exotherme Reaktionen gebildet; daher kommt es zu einer Temperaturerhöhung beim Abbinden des Produkts. Ein Beispiel für eine Messung der Temperatur als Funktion der Abbindezeit in einem realen 200 l-Produkt für ein MAW-Konzentrat-Zementgemisch zeigt die Abb. 6. Der Wasser/Zement-Wert betrug 0,45; man erkennt, daß nach ungefähr 15 Stunden eine Zentraltemperatur von 90°C auftritt /10/. Für die hier vorgeschlagenen Mischungen und Verwendung von wärmeinerten Zuschlägen wie Bentoniten, wird jedoch die spezifische Wärmeleistung bei der Hydratation erniedrigt.

Im Rahmen des "in situ-Projektes" sind Rechenmethoden entwickelt worden, um insbesondere die Hydratationswärmefreisetzung größerer Zementmassen als Funktion der Zeit und daraus resultierende Temperaturen zu berechnen. Derartige Verfahren sind zur optimalen Gebinde-Größe-Auslegung anzuwenden, um unzulässige Temperaturüberschreitungen (größer 100°C) zu vermeiden /11/.

#### 3.3.2.2 Behälterauslegung

Berücksichtigt man die in den vorhergehenden Kapiteln angegebenen Daten, insbesondere zur Tritiumfreisetzung über den Gas- und Flüssigkeitspfad, so folgt unmittelbar, daß der Behälterauslegung für die Barrierenfunktion des Gebindes ein hoher Stellenwert zukommt. Die Philosophie, daß die Gesamtgebindequalität für die Zwischen-/Endlagerung von Abfällen ent-

scheidend ist, hat sich in den letzten Jahren auch in Gesprächen mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt weiter konkretisiert. Für zementierte HTO-Wässer ist diese Vorstellung insofern sinnvoll anwendbar, als die Halbwertszeit des Tritiums mit 12,3 Jahren relativ klein ist und daher Auslegungszeiten für Behälter von 50 Jahren auf der Basis des Stands der Technik relativ leicht machbar erscheinen.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß auch in den Mound-Laboratories, USA, ein Konzept für Tritiumwasserfixierung mittels hydraulischer Zemente und Verpackung in Behälter mit anschließender Lagerung vor rund 6 Jahren erfolgreich getestet wurde /12/.

### 3.3.2.3 HTO-Rückhaltung durch Behälterintegrität

Das KfK hat langjährige Erfahrungen mit der Konditionierung, dem Transport, der Zwischenlagerung und auch der Endlagerung zementierter LAW-Abfälle in 200 l-Fässern. Diese Fässer bestehen aus Stahlblech St 1203 und einem Lacksystem für die Innen- und Außenbeschichtung.

Aufgrund umfangreicher Lack- und Korrosionsuntersuchungen sowohl für Innen- als auch für die Außenkorrosion hat sich herausgestellt, daß mit einer Mehrfachbeschichtung mit einem etwa 150 µm dünnem Epoxydharzsystem ein hoher Schutz gegen Innenkorrosion durch alkalischen Zementstein und gegen Außenkorrosion erreichbar ist. Die Außenkorrosion wurde/wird sowohl unter oberirdischen Zwischenlagerbedingungen als auch in Kontakt mit salzhaltigen Wässern untersucht. In diesem Zusammenhang sei ferner auf die Untersuchung des Langzeitkorrosionsverhaltens von lackbeschichteten Blechen sowohl im festen Steinsalz als auch in Salzlösungen in der Asse verwiesen /13/.

Derartige lackbeschichtete Stahlblechbehälter sollten als Behälterwerkstoff für die Konditionierung der Tritiumwässer mit Zement/Bentonitgemischen zur Verwendung kommen.



Des Weiteren haben Untersuchungen im KfK gezeigt, daß durch den Einsatz einer Polyäthylen-Folie ein zusätzlicher Gebindeschutz realisierbar ist, der kostenmäßig wenig ins Gewicht fällt. Die Kosten für Polyäthyleneinsatzstücke für 200 l-Fässer belaufen sich etwa auf 10,— DM pro Sack. Einen schematischen Aufbau derartiger Gebinde mit hoher Schutzfunktion unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gebindegrößen zeigt schematisch die Abb. 7.

Naturgemäß stellen die Verschlüsse derartiger Gebinde eine Schwachstelle für die Tritiumwasserfreisetzung über die Wasserdampfphase dar. Für die Dichtungen von 200 l-Rollreifenfässern mittels EPDM-Dichtungsring (10-fach verschraubt) existieren gewisse Erfahrungswerte im KfK. Der Standardwert für die Leckrate derartiger, relativ großflächiger Dichtungen beträgt:

Leckrate :  $10^{-3}$  Millibar  $\cdot$  l  $\cdot$  sec<sup>-1</sup>

Legt man ein Konzept gemäß der schematischen Abbildung 7 zugrunde, so bedeutet dies, daß eine wesentlich geringere Öffnung für die Behälter notwendig ist, was die Abdichtung erleichtert.

Die Behälterintegrität wird naturgemäß auch durch die Hantierungs- und Transportschritte und ggf. Einlagerungsschritte prinzipiell beeinflusst. Es ist daher notwendig, für das vorgestellte Konzept Untersuchungen über die Integrität der Behälter nach mechanischer Belastung sowohl im Normalfall als auch unter gewissen Störfallbelastungen durchzuführen.

#### 4. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

##### 4.1 Brennelementhülsen-Zementprodukte

Im vorliegenden Bericht wird über die Konditionierung von Brennelementhülsen und tritiumhaltigen Wässern mit hydraulischen Zementen berichtet und mögliche Freisetzungprozesse des Tritiums näher untersucht.

Das Verfahren der Zementierung von Brennelementhülsen und das resultierende Produkt sind seit 1971 in Deutschland Stand der Technik und wurden/werden mit Erfolg in der WAK Karlsruhe angewandt. Die Zementierung ist ein relativ einfacher Prozeß, der bei Normaltemperatur abläuft. Dies beinhaltet, daß das in den Brennelementhülsen fixierte Tritium - es handelt sich um ungefähr 60% des Inventars der Brennelemente - dort verbleibt.

Untersuchungen über die Tritiumfreisetzung über die Gasphase aus den Hülsen bzw. Hülsenprodukten lassen beim gegenwärtigen Kenntnisstand den Schluß zu, daß die Tritiumfreisetzung aus den Gebinden auch in einem begehbaren Endlager tolerabel ist; in diesem Zusammenhang sei auch auf den Beitrag von E. Warnecke verwiesen /14/.

Die Freisetzung von Tritium aus den Hülsen/Zementprodukten über die flüssige Phase ist sehr klein, trotz der thermodynamischen Instabilität des verwendeten Mörtelprodukts in quinärer Lauge mit ihrem hohen Magnesiumchloridgehalt. Auch die Aktiniden und Spaltprodukte zeigen geringe Freisetzungsraten, wie Messungen des Auslaugverhaltens bis zu Zeiten von 2 Jahren in Wasser, ges. NaCl und quinärer Lauge belegen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß sich ggf. eine Produktoptimierung durch Verwendung keramischer, calciumsilikathydratfreier Zement erreichen ließe. Voruntersuchungen des KfK zeigen, daß derartige Produkte hohe Korrosionsbeständigkeit in Salzlösungen besitzen. Auch eine partielle Entwässerung wäre vorstellbar, um so Radiolysegasbildungsraten zu reduzieren. Bei Verwendung derartiger keramischer Zemente lassen sich im

Prinzip die wesentlichen Verfahrenscharakteristika der Zementierung beibehalten.

#### 4.2 Tritiumwasser-Zementgebände

Die Verfestigung von tritiumhaltigen Abwässern mit hydraulischen Zementen ist bisher nicht im technischen Maßstab durchgeführt worden. Die tritiumhaltigen Wässer unterscheiden sich im wesentlichen von wäßrigen LAW-Verdampferkonzentraten einer Wiederaufarbeitungsanlage chemisch - abgesehen vom HTO-Gehalt - lediglich durch einen geringeren Salzgehalt. Dies bedeutet, daß die in umfangreichen Maße vorhandenen Erfahrungen der LAW-Konditionierung zur Verfügung stehen. Die Zementierung ist ein einfacher Prozeß, Optimierungen unter dem Aspekt der Abfallbeladung pro Gebinde sind möglich unter Verwendung höherer Wasser/Zement-Werte, als bei der LAW-Konditionierung üblich sind. Die Verwendung von größeren Containern gegenüber 200 bzw. 400 l-Fässern stellt darüber hinaus eine weitere Chance zur Kostensenkung dar.

Tritiumwasserhaltige Zementprodukte mit hohen Tritiumwasserbeladungen haben keine guten Produkteigenschaften, so ist z.B. der Wasserdampfpartialdruck der Produkte etwa nur 1/3 dessen von reinem Wasser, auch das Auslaugverhalten in Wasser/ bzw. Salzlauge ist relativ schlecht. In Anbetracht der kurzen Halbwertszeit des Tritiums wird daher vorgeschlagen, die wesentliche Barrierenfunktion der Gebinde durch einen Container zu realisieren, was in Anbetracht der Erfahrungen mit Konditionierung, Zwischenlagerung, Transport und Endlagerung von schwachaktiven Fässern technisch machbar ist und im wesentlichen eine Verifikation für die hier vorliegenden speziellen Randbedingungen erfordert.

5. Literatur

- /1/ H. Brunner,  
persönliche Mitteilung (1983)
- /2/ H. Gräbner; H. Kapulla; H. Frotscher  
- Hülsenkonditionierung - Untersuchungen zur Charakterisierung des  
Hülsen-Betonproduktes  
EUR-Bericht (in Vorbereitung)
- /3/ Möckel, H.; Köster, R.  
"Gas Formation during the Gamma-Radiolysis of Cemented Low and  
Intermediate Level Waste Products"  
Nuclear Technology, 59 (1982) 494
- /4/ McKay, H.A.C.  
Tritium Immobilisation,  
EUR 6270 EN, 1979
- /5/ Verein Deutscher Zementwerke,  
Zement Taschenbuch 1974/75, Wiesbaden-Berlin, 1974
- /6/ Hespe, E.D.  
Atomic Energy  
Review 9 (1971) 195
- /7/ Fleisch, E.R.F.; Schubert, J.W.A.  
persönliche Mitteilung (1979)
- /8/ Köster, R.; Rudolph, G.  
Verfahren zur Verbesserung der Technik der Versenkung tritium-  
haltiger Abwässer in das Meer  
DE-PS 29 17 060.3-33.

- /9/ Weeren, H.O.  
Waste Disposal by Shale Fracturing at ORNL,  
IAEA SM 243/42, Helsinki, Juli 1979
- /10/ Köster, R. Rudolph, G.  
"Stoffliche Untersuchungen zu zementierten radioaktiven Abfall-  
produkten" in  
"Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil III, S 287 ff,  
München, 1980
- /11/ Hauser, W.; Smailos, E.; Köster, R.  
"Computations of Temperature Profiles in the Medium/Low-Level  
Waste Cement and in the Rock Salt Surrounding the Disposal Cavern" in  
"Scientific Basis for Radioactive Waste Management-V",,  
5. Internat. Symp. Berlin, 7.-10. Juni 1982, S. 859-866
- /12/ Meršhad, E.A.; Thomasson, W.W.; Dauby, J.J.  
Tritiated Liquid Waste Packaging, MLM-2440,  
Miamisburg, 1977
- /13/ Hauser, W.; Smailos, E.; Köster, R.  
"Long-term corrosion behaviour of metallic drums for low and  
medium level waste forms"  
Intern. Symp. on the Conditioning of Radioactive Wastes for  
Storage and Disposal, Utrecht, 21. - 25.6.1982,  
IAEA-SM-261/19
- /14/ Warnecke, E.  
"Anforderungen sowie sicherheitstechnischer Vergleich bei der  
unterirdischen Lagerung von verfestigten und nichtverfestigten  
Tritiumabfällen in begehbaren Endlagern",  
Tritium-Symposium der GSF im Auftrag des Bayer. Staatsministeriums  
für Landesentwicklung und Umweltfragen, München, Okt. 1983

Tabelle 1: Zusammenstellung wesentlicher Charakteristika von Brennelementhülsen und Strukturteilen von LWR

Zusammensetzung:	Zry 2	22%
	Zry 4	50%
	Edelstahl (1.4541)	16%
	Restbrennstoff	0,5% des Brennstoffinventars
	Spaltprodukte	0,5% des Brennstoffinventars
	H-3 Inventar	60% des Brennstoffinventars

Auslegungsdaten für Tabelle 1 und 2:

Brennelementtyp : DWR, Biblis  
Abbrand : 40.000 MWd/t  
Standzeit : 1.000 d

Anreicherung :  
- Urelement 3,6% U-235  
- MOX-Element 3,3% PU-FISS

Anteile : 90% DWR  
10% MOX

Kühlzeit vor WA : 7 a /1/

Tabelle 2: Zusammenstellung wesentlicher Charakteristika der Brennelementhülsen/Zementgebände in einer 350 jato Wiederaufarbeitungsanlage

Konditionierung: Zementierung im 330 l-Faß

Einsetzen in 400 l-Faß

Zement: Hochofenzement 35 L-NW/HS bzw. Portlandzement 35 F

W/Z-Wert:  $\sim 0,4$

Sand/Zement = 1 : 1

Verflüssiger: 0,5% (bezogen auf Z)

Daten der Brennelementhülsen/Zementgebände:

Abfallgehalt 330 kg (Hülsen und Strukturteile)

Dichte  $2,7 \text{ g cm}^{-3}$

Wärmeleistung 85 W

Gesamtaktivität  $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ Bq}$

Pu-Gehalt  $\sim 36 \text{ g}$

H-3-Gehalt  $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ Bq}$  /1/

Tabelle 3: Aktivitätsinventar  $A_0$  der Zirkaloy-Hülsen  
aus KWO-BE Nr. 172

Nuklid	Aktivität am 22.10.1979 (mCi/Probe)
Co-60	2,0
Ru-106	48,10
Sb-125	49,70
Cs-134	6,41
Cs-137	28,50
Eu-154	1,58
H-3	55,76
Kr-85	1,80
U, Pu, Am, Cm	0,213



Tabelle 4: Ergebnisse der HTO-Auslaugung aus aktiven Zirkaloy-Hülsen in WAK-Zementstein mit verschiedenen Auslaugmitteln bei 20°C Referenz (ZRY-H<sub>2</sub>O) ist die H<sub>2</sub>O-Auslaugung an nackten Zry-Hülsen

	$\bar{R}_L$ (365 d) [cm d <sup>-1</sup> ]	%	$\bar{R}_L$ (730 d) [cm d <sup>-1</sup> ]	%
H <sub>2</sub> O dest.	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
NaCl ges.	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$ *	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Quinäre Lauge	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$ *	$1,8 \cdot 10^{-3}$
ZRY-H <sub>2</sub> O	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$

\*) Anstieg der Auslaugrate  $R_L$  durch Zerstörung der Zementmatrix

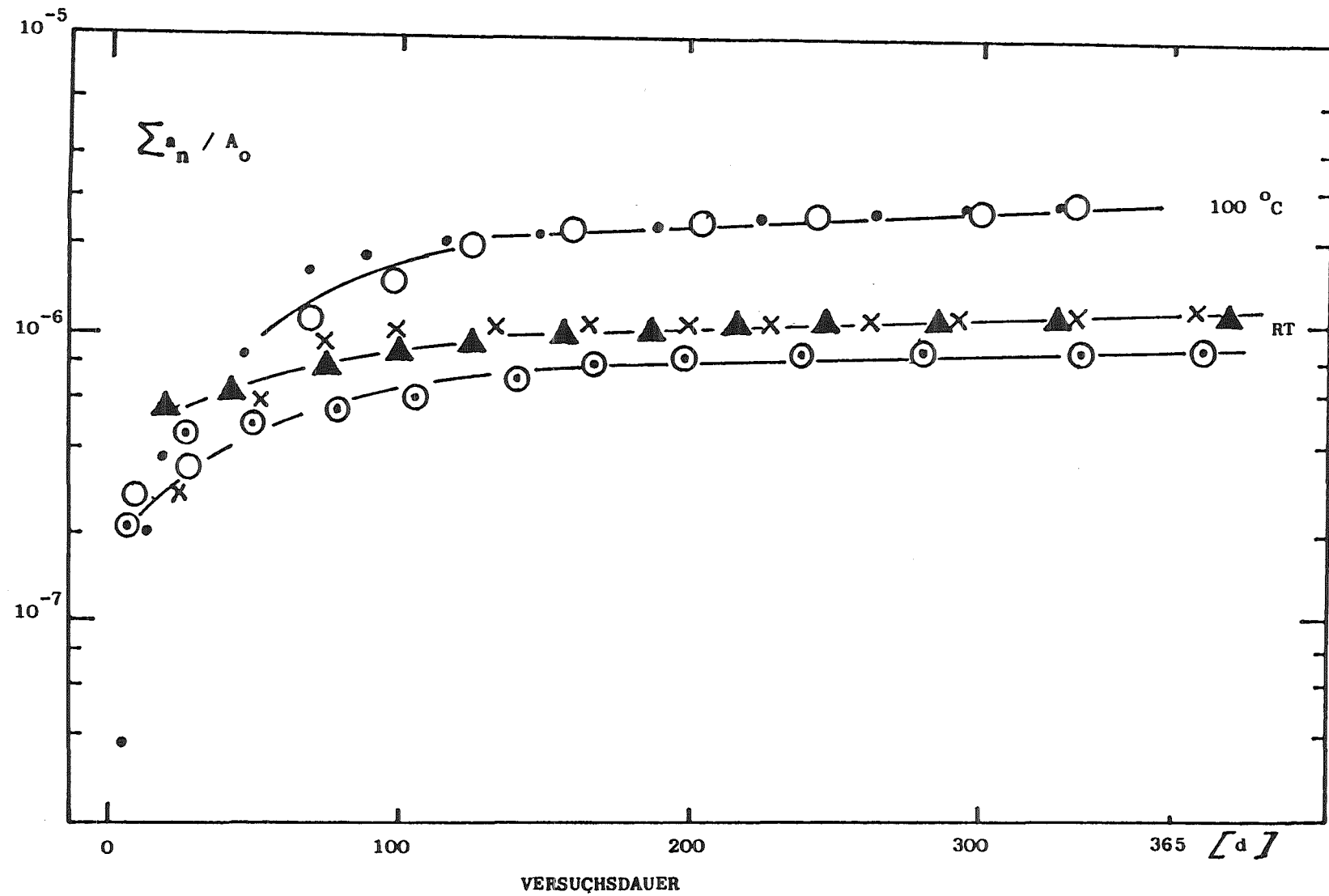


Abb. 1: Thermische  $^3\text{H}$ -Freisetzung aus Zry-Zementmörtel-Proben mit Argon-Trägergas bei RT und  $100^\circ\text{C}$ .  
 Integrale relative Aktivität  $\Sigma a_n / A_0$  als Funktion der Versuchsdauer (Tage).

Tabelle 5: Zusammenstellung von gemessenen Radionuklidkonzentrationen in Tritiumabwässern der WAK (Wiederaufarbeitungs-kampagne vom 9. - 23.7.1979)

Radionuklid	Halbwertszeit (a)	gemessene Aktivitäts- Konzentration $a_m$ $a_m$ [Ci/m <sup>3</sup> ]
H-3	12,35	2,6
Co-60	5,3	$7,2 \times 10^{-7}$
Ru-106	1	$9,0 \times 10^{-6}$
Sb-125	< 2,8	$1,7 \times 10^{-6}$
Ce-144	1	$4,4 \times 10^{-7}$
Cs-134	2,1	$1,7 \times 10^{-7}$
Cs-137	30,1	$1,2 \times 10^{-6}$
Sr-90	28,5	$5,8 \times 10^{-7}$

Tabelle 6: Exemplarische Zusammenstellung von wasserbindenden Substanzen und zugehörige Dampfdrucke bzw. Zersetzungstemperatur

Substanz	Gew.-% Wasser	Wasserdampfpartikaldruck bei 25°C bzw. Zersetzungstemperatur
$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,2	$1.5 \times 10^{-4}$ bar
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26	$1.2 \times 10^{-2}$ bar
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.7	800°C
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ (Hydroxylapatit)	1.8	900°C
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29	300°C
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (Ettringitt)	46	$10^{-3}$ bar
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	200°C

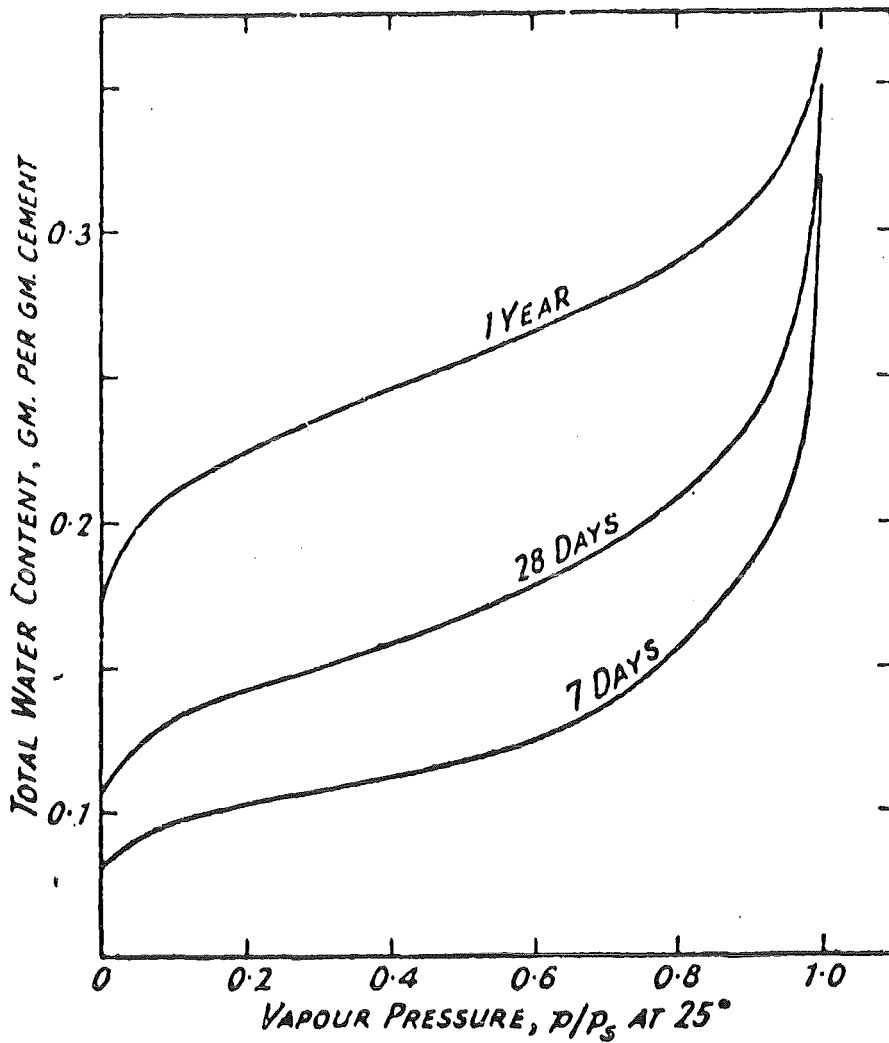


Abb. 2: Zusammenhang zwischen Wasserdampfpartialdruck und Wassergehalt für Zementstein als Funktion der Aushärtezeit /4/

Tabelle 7: Überblick über Immobilisationsmaterialien für Wasser und entsprechende Materialkosten pro m<sup>3</sup> HTO-Wasser /4/

<u>Immobilisation form</u>	<u>Order of merit in group</u>	<u>Materials costs (£/m<sup>3</sup> tritiated water)</u>
<u>Inorganic hydrates etc.</u>		
Calcium phosphate	(1)	14,000
Hydroxylapatite	(1)	31,000
Calcium aluminate	(3)	5,000
Molecular sieve Linde type A	(2)	9,000
<u>Cement</u>		
Water fully immobilised	(1)	80-220
Maximum incorporation of water but poorly immobilised	-	20
Polymer-impregnated	-	60-600
<u>Metal hydrides</u>		
Titanium hydride	(2)	8,000
Zirconium hydride	(1)	50,000
Yttrium hydride	(3)	500,000
<u>Organic polymers</u>		
Polyacetylene	-	500
Polyethylene	(2)	600
Resorcinol/acetaldehyde resin	-	2,500
Polyacrylonitrile	-	1,000
Polyvinylacetate	(3)	14,000
Hydrogenated polystyrene	(1)	1,700
Dow Corning silicone fluid 1107/acetylene	(4)	50,000

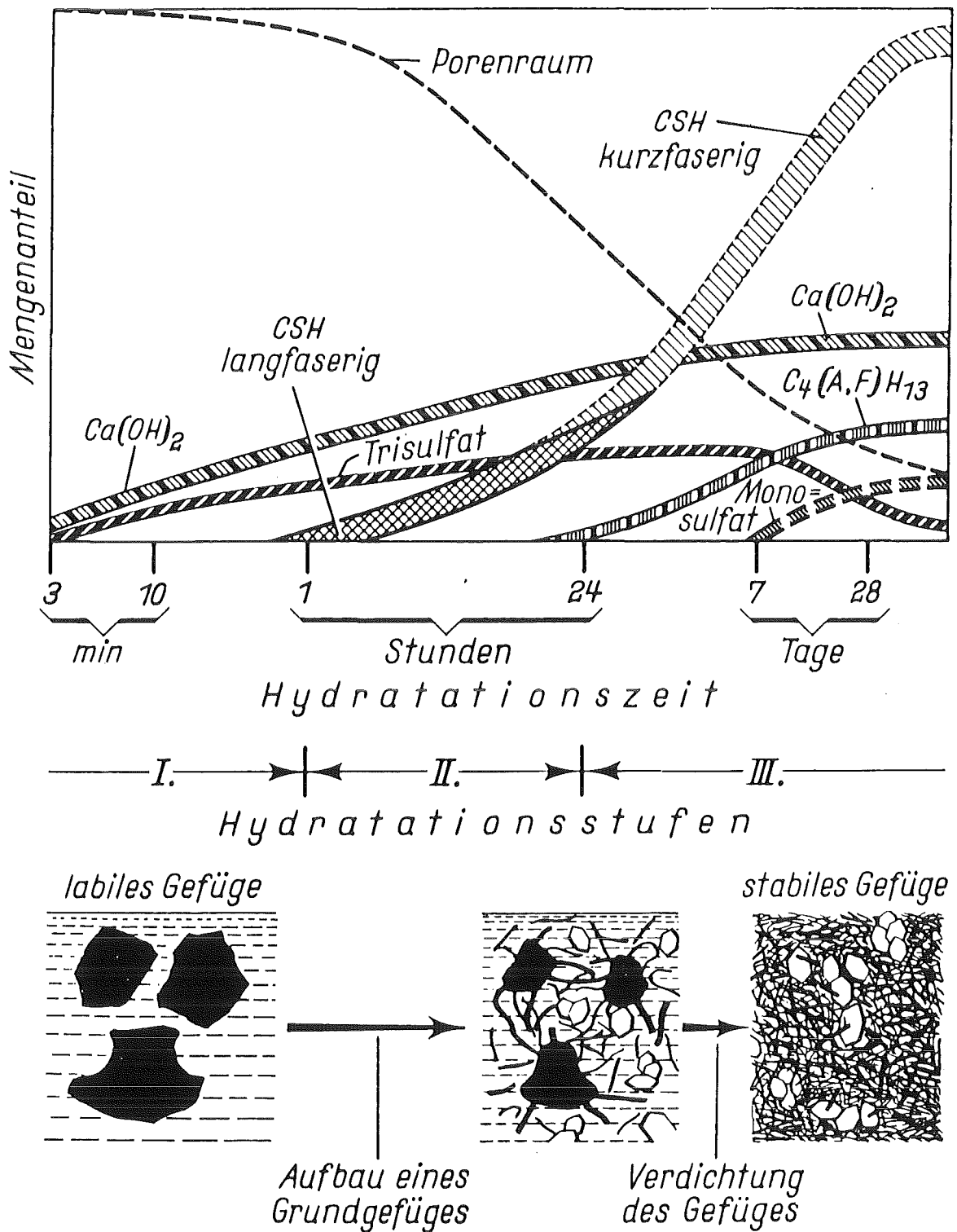


Abb. 3 Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zements (nach W. Richartz) /5/

CSH = Calciumsilicathydrat  
 C<sub>4</sub>(A, F)H<sub>13</sub> = Eisenoxidhaltiges Tetracalciumaluminathydrat

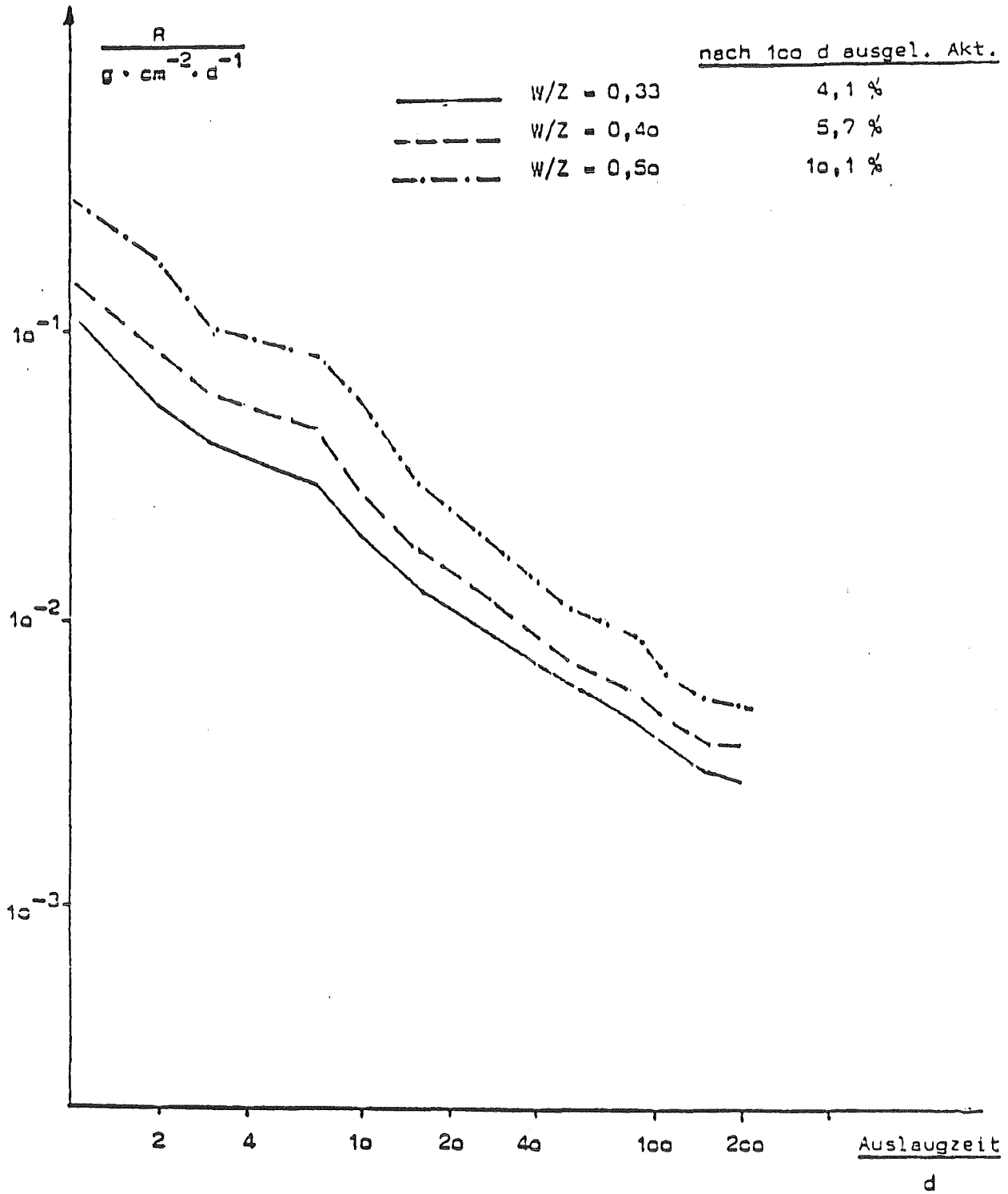


Abb. 4 Differentielle HT0-Auslaugraten für Zementprodukte mit unterschiedlichem W/Z-Wert



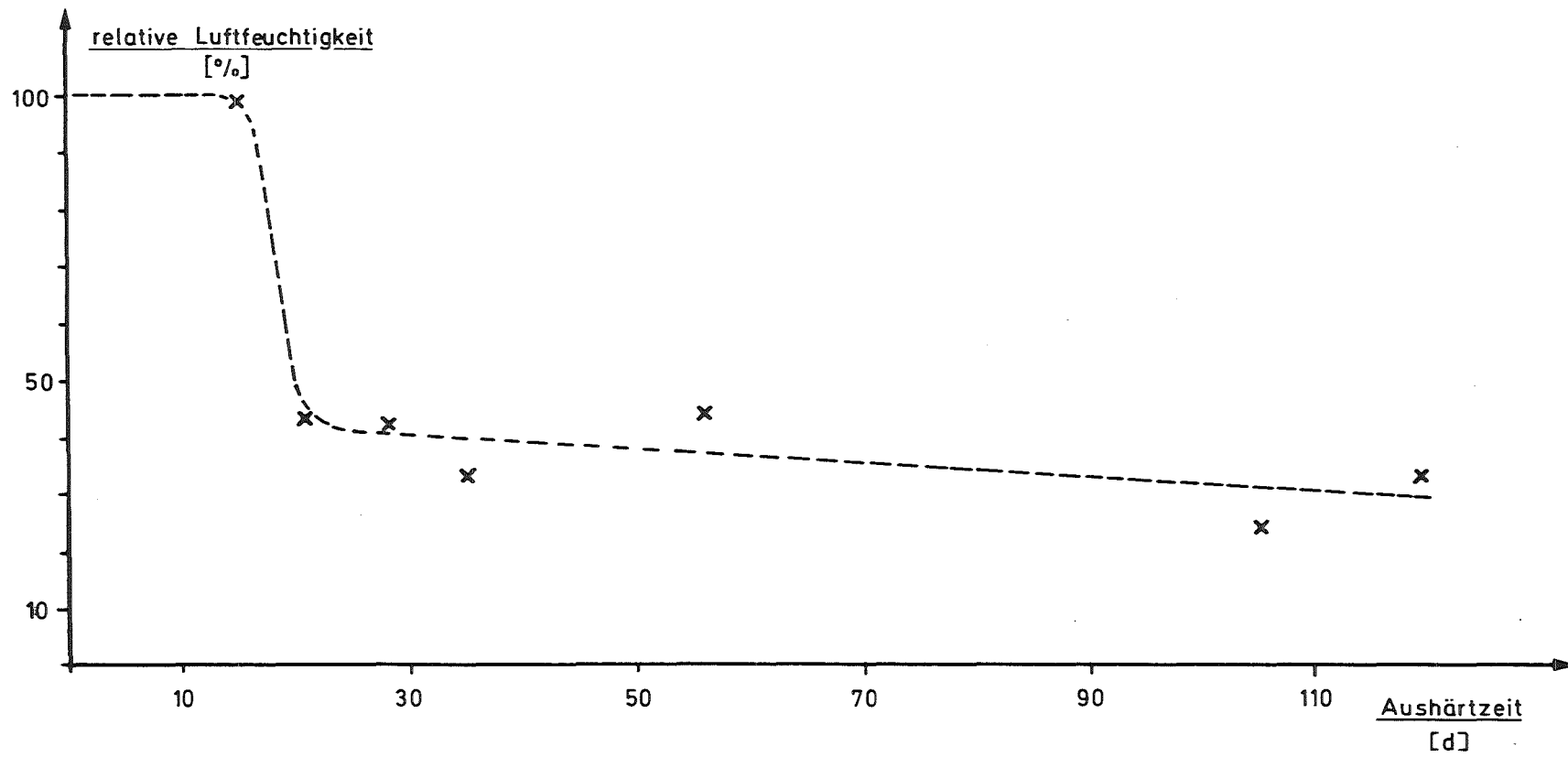


Abb. 5 Relative Luftfeuchtigkeit über Zementprodukten  $W/Z = 0,33$

Wasser/Feststoff	Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Volumenvermehrungs- faktor	Gewichtsvermehrungs- faktor
0,33	2	2	4
0,5	1,8	1,67	3
0,8	1,59	1,42	2,25
1,0	1,5	1,33	2
1,2	1,43	1,28	1,83
1,5	1,36	1,22	1,67
1,9	1,30	1,18	1,53
$\infty$ (Wasser)	1	1	1

Tabelle 8: Zusammenhang zwischen Dichte, Volumen und Gewicht verschiedener Zement/Bentonit/Wasser-Gemische

(Für  $\text{Dichte}_{\text{Zement}} = 3 = \text{Dichte}_{\text{Bentonit}}$ )

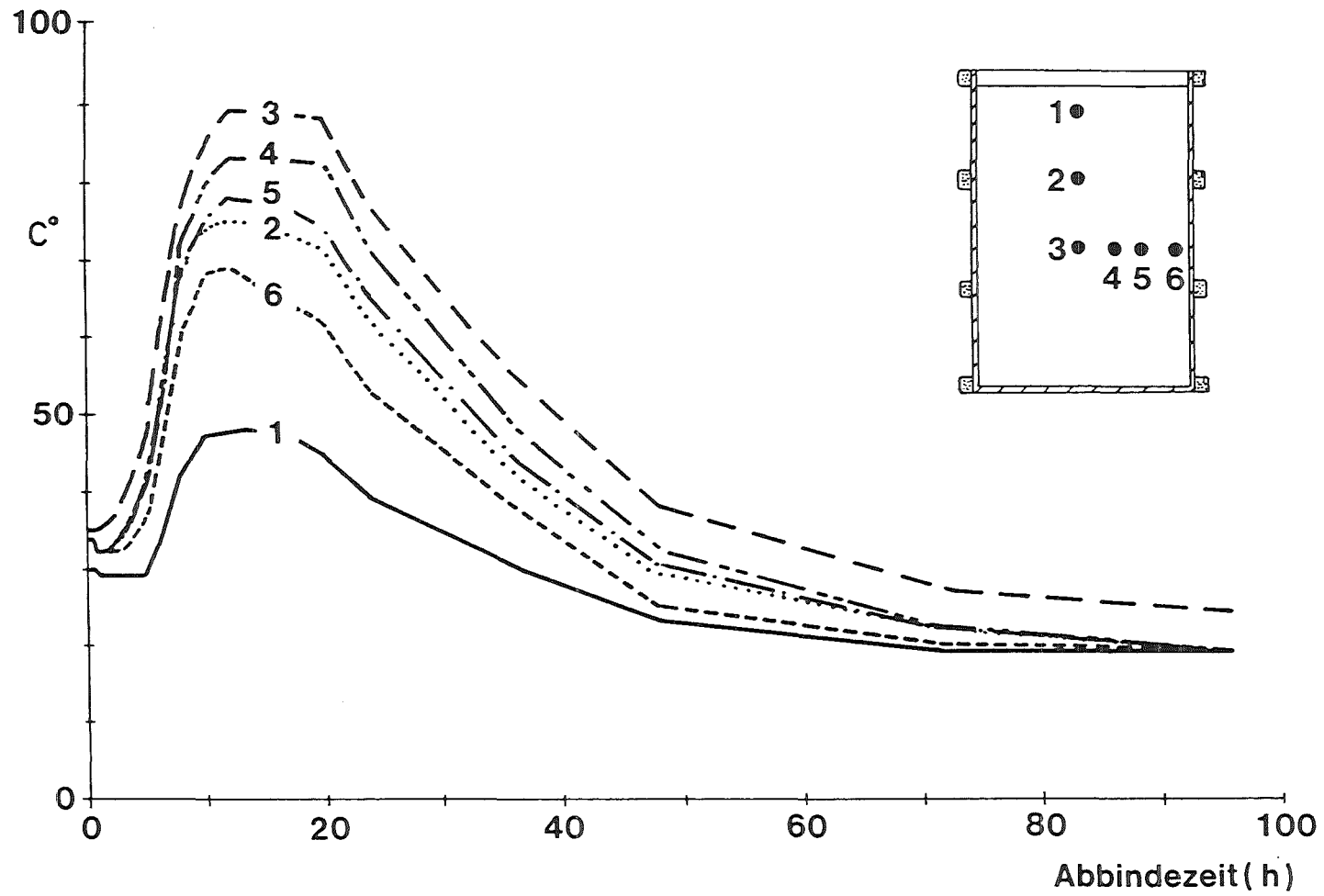


Abb. 6: Temperaturverlauf von MAW ( $\text{NaNO}_3$ )-Zementprodukten ( $W/Z = 0.45$ ) im 200 l-Faß aufgrund der Hydratationswärmefreisetzung

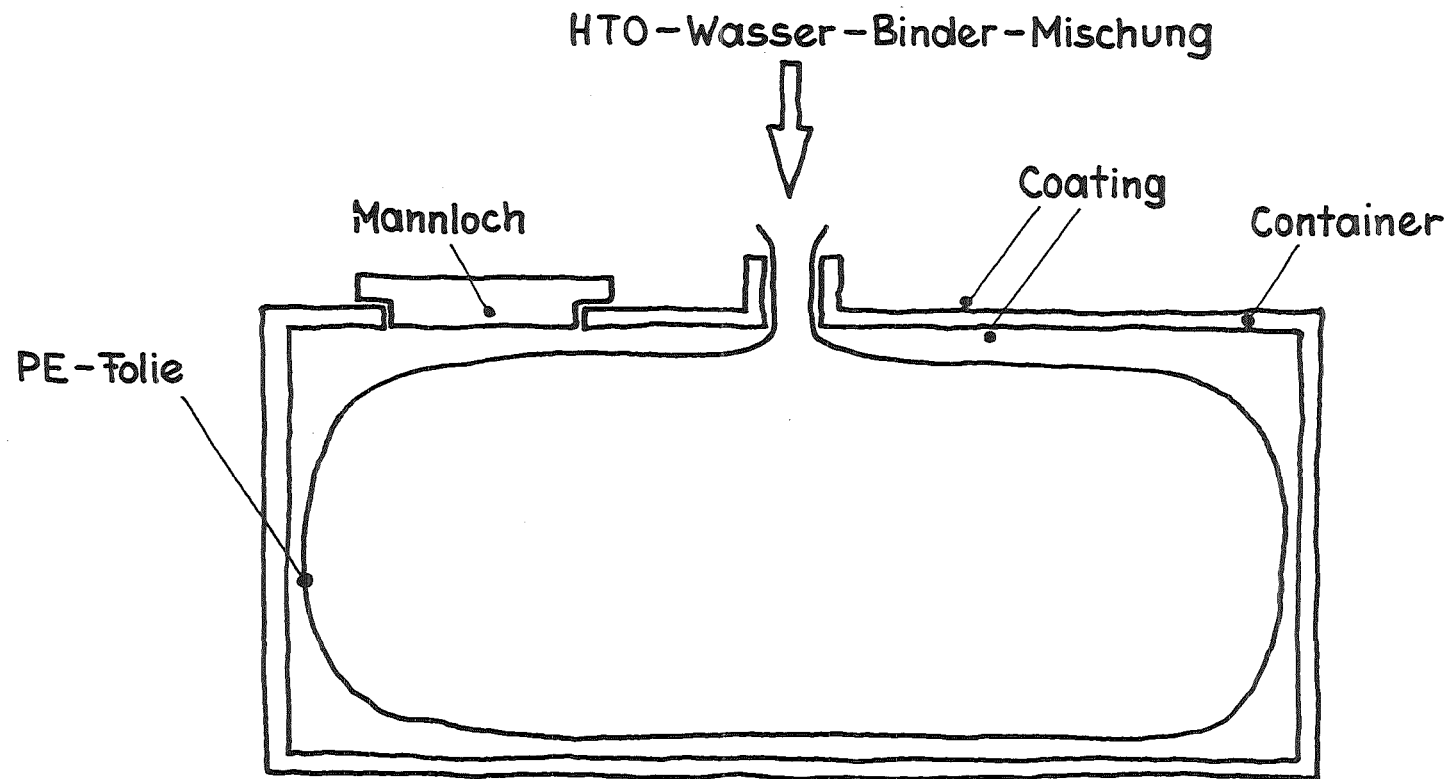


Abb. 7 Konditionierung von HTO-Wässern mit Binder-Mischungen in Großcontainern