



Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Zementierung von flüssigen radioaktiven Abfällen

- Hüttensand als Bindemittelmatrix -

Liesse Abdou

Zementierung von flüssigen radioaktiven Abfällen

- Hüttensand als Bindemittelmatrix -

Liesse Abdou

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4066

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-4066

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Zementierung von flüssigen radioaktiven Abfällen -Hüttensand als Bindemittelmatrix-

Bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen aus dem Material Test Reaktor (MTR) DIDO entsteht eine radioaktive Abfalllösung. Neben den radiotoxischen Elementen, enthält die Abfalllösung Aluminium aus dem Brennstoffrohr und Natriumhydroxid, das zur Einstellung eines basischen pH-Wertes der Abfalllösung zwischen 12 und 13 zugegeben wird. Die neutralisierte Abfalllösung wird mit einem hüttensandreichen, hydraulischen Bindemittel verfestigt. Das zementierte Endprodukt muss in Hinblick einer Endlagerung in geologischen Formationen bezüglich der Sicherheitskriterien beurteilt werden. Für die Sicherheitsbetrachtung sind die Wechselwirkung zwischen dem Bindemittel und der Abfalllösung, die physikalischen Eigenschaften des Abfallproduktes und die Beständigkeit des Abfallproduktes, im Fall eines Zutritts gesättigter Salzlösungen zu den Abfallgebunden im Endlager, von großer Bedeutung.

Der alkalische pH-Wert der Abfalllösung beschleunigt die Hydratation des Hüttensandes. Die gebildete Reaktionsschicht am Hüttensandkorn führt zu einer Abnahme der Hydratationsgeschwindigkeit mit Alterung des Abfallproduktes. Die Verfestigung der Abfalllösung mit hüttensandreicher Matrix führt zu bedeutenden Druckfestigkeitswerten, wobei mit Reinhüttensandmatrix höhere Druckfestigkeitswerte erzielt werden. Die Verfestigung mit reinem Hüttensand als Bindemittel ermöglicht eine Immobilisierung der radiotoxischen Elemente im Sinne einer physikalischen Rückhaltung. In Gegenwart magnesiumchloridenreicher Lösungen in einem salinen Endlager entfällt die Zementmatrix als Barriere: die radiotoxischen Elemente werden innerhalb weniger Monate freigesetzt. Im Fall eines Laugezutritts unterliegt Cs keiner Wechselwirkung mit der Zementmatrix unabhängig vom pH-Wert in dem umgebenden Medium. Dagegen ist für Sr eine chemische Wechselwirkung mit der Zementmatrix für einen pH-Wert des Auslaugmediums oberhalb 7 zu erkennen.

Solidification of radioactive liquid waste -Blast furnace slag as a binding agent-

During the reprocessing of spent Material Test Reactor (MTR) fuel elements from research reactor DIDO a radioactive waste solution is produced. Besides the radiotoxic elements, the waste solution contains aluminium from the cladding material of the spent fuel element and sodium hydroxide which is given to the acidic waste solution to reach a pH value between 12 and 13. After the neutralisation, the waste solution is solidified in a slag rich cement matrix. The final solidified product has to be assessed for a final disposal in a deep geological repository. One aspect of the assessment is related to intrinsic factors inherent to the solidified waste physical properties and the interaction between the binding agent and the waste solution. An other aspect of the safety assessment is related to the hydrolytic behaviour of the final cemented waste product under deep geological disposal conditions.

The alkalinity of the waste solution acts as an activator for the hydration of the blast furnace slag. The rate of slag hydration decreases at later ages due to the formation of a denser microstructure of reaction products around the slag particles. The solidification of the waste solution with pure blast furnace slag and slag rich matrices leads to significant compressive strength. This effect is more marked for the waste solution cemented with only blast furnace slag. The solidification with blast furnace slag enables a physical immobilisation of the radiotoxic elements. In presence of MgCl_2 -rich salt brines, the solid waste matrix has no barrier function: the radiotoxic elements are released from the cement matrix within few months. Cs leaching behaviour shows no interaction with the cement matrix regardless of the pH in the surrounding aqueous phase. In contrast, a chemical interaction of Sr with the cement matrix can be identified for pH-value of leachant above 7.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ziel der Arbeit.....	2
3	Literaturübersicht	3
3.1	Forschungsreaktoren	3
3.1.1	Allgemeines zu Forschungsreaktoren.....	3
3.1.2	Zweck und Nutzung der Forschungsreaktoren	3
3.1.3	Reaktorkern des Forschungsreaktors DIDO und Aufbau der Brennelemente	4
3.1.4	Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen	5
3.1.5	Endlagerung radioaktiver Abfälle	7
3.2	Systeme auf Zementbasis zur Verfestigung flüssiger radioaktiver Abfälle	7
3.2.1	Portlandzement	8
3.2.1.1	Eigenschaften von Portlandzement	8
3.2.1.2	Hydratationsprodukte	8
3.2.2	Hochofenschlacke und Hüttensand	10
3.2.2.1	Entstehung von Hüttensand	10
3.2.2.2	Chemische und mineralogische Zusammensetzung	11
3.2.2.3	Struktur von Hüttensand	14
3.2.3	Anregung von Hüttensand	15
3.2.3.1	Anregung mit Portlandzement.....	15
3.2.3.1.1	Hydratationsprodukte	15
3.2.3.1.2	Hydratschichtbildung.....	17
3.2.3.1.3	Kinetik der Hydratation	18
3.2.3.2	Alkalianregung von Hüttensand	18
3.2.3.2.1	Allgemeines	18
3.2.3.2.2	Reaktionsprodukte	19
3.2.4	Reaktionsmechanismen bei der Hydratation von Hüttensand	21
3.3	Verfestigung von flüssigen radioaktiven Abfällen mit Bindemitteln aus Zementbasis.....	23
3.3.1	Rückhaltevermögen des Zementsteins	23
3.3.1.1	Einbau in den CSH-Phasen.....	24
3.3.1.2	Einbau in den AFt-Phasen	25
3.3.2	Beständigkeit von zementierten radioaktiven Abfällen.....	26
3.3.3	Auslaugverhalten	27
3.3.4	Einfluss der Strahlung	29

4 Experimenteller Teil..... 31

4.1 Untersuchungsmethoden.....31

4.1.1 Untersuchungen an Ausgangsmaterialien	31
4.1.1.1 Dichte.....	31
4.1.1.2 Spezifische Oberfläche	31
4.1.1.3 Granulometrie	31
4.1.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	31
4.1.1.5 Chemische Analyse	32
4.1.2 Physikalische Untersuchungen an Bindemittelpasten (inaktive Proben)	32
4.1.2.1 Erstarrungszeit	32
4.1.2.2 Massen- und Längenänderung.....	32
4.1.2.3 Festigkeitsprüfungen (Druck-, Biegezugfestigkeit)	32
4.1.2.4 Porosimetrie.....	33
4.1.3 Röntgenbeugungsanalyse (RBA)	34
4.1.4 Chemische Untersuchungen	34
4.1.4.1 Hydratation von Hüttensand in Gegenwart wässriger Medien.....	34
4.1.4.2 Bestimmung des Hydratationsgrades von Hüttensand	35
4.1.5 Untersuchungsverfahren an den radioaktiven Proben	36
4.1.5.1 Alphaspektrometrie	36
4.1.5.2 Gammaspektrometrie.....	36
4.1.5.3 Liquid Scintillation Counting (LSC)	36
4.1.6 Analytische Identifizierung und Quantifizierung der Radionuklide	37
4.1.6.1 Bestimmung von ^{137}Cs	37
4.1.6.2 Abtrennung von ^{137}Cs	37
4.1.6.3 Bestimmung von ^{90}Sr	38
4.1.6.4 Bestimmung von α -Strahlern	38

4.2 Radioaktive Proben38

4.2.1 Herstellung radioaktiver zementierter Proben.....	38
4.2.1.1 Auflösung	39
4.2.1.2 Extraktionsprozess.....	41
4.2.1.3 Neutralisation.....	42
4.2.1.4 Zementierung.....	42
4.2.2 Experimenteller Aufbau für die Auslaugversuche der zementierten radioaktiven Proben	44
4.2.3 Herstellung und Auslaugung von verfestigter Abfalllösung dotiert mit ^{137}Cs und ^{90}Sr	45

4.3 Herstellung von inaktiven Proben und alkaliaktiviertem Hüttensand.....47

4.3.1 Inaktive Proben.....	47
4.3.2 Alkaliaktivierter Hüttensand.....	49

4.4 Schema der durchgeführten Untersuchungen/Arbeitsablaufplan51

5 Ergebnisse und Diskussion..... 52

5.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien 52

- 5.1.1 Physikalische Eigenschaften..... 52
- 5.1.2 Korngrößenverteilung..... 53
- 5.1.3 Chemische Untersuchungen 53
- 5.1.4 Mineralogische Zusammensetzung 55

5.2 Auslaugverhalten der zementierten radioaktiven Abfalllösungen 56

- 5.2.1 pH-Wert-Entwicklung 56
- 5.2.2 Eh-Wert-Entwicklung..... 58
- 5.2.3 Freisetzung von ^{137}Cs und ^{90}Sr 59
 - 5.2.3.1 Diskussion der Freisetzung von ^{137}Cs 61
 - 5.2.3.2 Diskussion der Freisetzung von ^{90}Sr 62
- 5.2.4 Freisetzung von ^{106}Ru , ^{125}Sb und ^{155}Eu 63
- 5.2.5 Auslaugverhalten der verfestigten Abfalllösung dotiert mit ^{137}Cs und ^{90}Sr -
Verfestigung mit Reinhüttensandbindemittel 65
- 5.2.6 Bewertung der Ergebnisse 67

5.3 Untersuchungen an inaktiver zementierter Abfalllösung 69

- 5.3.1 Röntgenbeugungsanalyse an der neutralisierten inaktiven Abfalllösung..... 69
- 5.3.2 Erstarrungszeit..... 70
- 5.3.3 Hydratationsgrad des Hüttensandes..... 71
- 5.3.4 Längen- und Massenänderung..... 74
- 5.3.5 Druckfestigkeit 77
- 5.3.6 Röntgenbeugungsuntersuchungen 77
- 5.3.7 Porosimetrie..... 83
- 5.3.8 Bewertung der Ergebnisse 85

5.4 Untersuchungen an Hüttensand..... 87

- 5.4.1 Hydratation von Hüttensand..... 87
 - 5.4.1.1 Konzentrationsänderung von Calcium, Silizium und Aluminium in den
wässrigen Medien 88
 - 5.4.1.2 Hydratisierter Anteil an Hüttensand nach Hydratation in verschiedenen Medien
..... 92
 - 5.4.1.3 Röntgenbeugungsanalyse an Filtrationsrückständen..... 94
 - 5.4.1.4 Diskussion der Ergebnisse der Hydratation des Hüttensandes..... 96
- 5.4.2 Untersuchungen an alkaliaktivierten Hüttensandpasten..... 99
 - 5.4.2.1 Druck- und Biegezugfestigkeit 99
 - 5.4.2.2 Längen- und Massenänderung..... 100
 - 5.4.2.3 Röntgenbeugungsanalyse an alkaliaktivierten Pasten 102
 - 5.4.2.4 Diskussion der Ergebnisse..... 104

6	Zusammenfassung	105
7	Literatur	109
8	Anhang.....	118
8.1	Porenverteilung.....	118
8.2	Abbildungsverzeichnis	120
8.3	Tabellenverzeichnis.....	122

1 Einleitung

Seit 1963 wird der Materialtestreaktor (MTR) FRJ II (DIDO) im Forschungszentrum Jülich für Forschungszwecke betrieben. Für den Betrieb dieses Forschungsreaktors werden hoch angereicherte (bis 93% ^{235}U) Brennelemente zur Erzeugung von Neutronen eingesetzt. Nach einer bestimmten Einsatzzeit werden die verbrauchten bzw. abgebrannten Brennelemente entladen und gewechselt. Nach dem Einsatz im Reaktor enthalten die abgebrannten Brennelemente an Werrastoffen noch bis 60% wiederverwendbares ^{235}U und geringe Mengen Plutonium. Die Abtrennung der Kernbrennstoffe Uran und Plutonium von den nicht weiter verwertbaren Reststoffen erfolgt durch die Wiederaufarbeitung. Da es keine Wiederaufarbeitungsanlage in Deutschland gibt, wurden diese Brennelemente bis Ende der siebziger Jahren zu Wiederaufarbeitungsanlagen in Europa (Frankreich, Belgien, Großbritannien), dann in die Vereinigten Staaten transportiert. Anfang 1989 entschied die US-Regierung, die Wiederaufarbeitung von ausländischen abgebrannten Brennelementen aus Forschungsreaktoren zu stoppen. Nach dieser Entscheidung wurde als kurzfristige Option die Wiederaufarbeitung von MTR Brennelementen in der UK-AEA-(United Kingdom Atomic Energy Authority) Anlage Dounreay (Schottland) durchgeführt. Im Jahr 1996 hat die US-Regierung die Rücknahme von abgebrannten MTR Brennelementen, die amerikanisches Uran enthalten, wieder genehmigt. Bei dem Entsorgungskonzept der Wiederaufarbeitung fallen Spaltproduktlösungen als Abfall an. Die Konditionierung dieser Abfälle erfolgt in der Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay durch Verfestigung in einer Zementmatrix. Die Wechselwirkung zwischen den flüssigen Abfällen und der Zementmatrix beeinflusst die Lagerungsbeständigkeit bzw. das „Immobilisierungsvermögen“ des Endproduktes wobei der Begriff Immobilisierung im Sinne einer physikalischen und chemischen Rückhaltung der radiotoxischen Elemente zu verstehen ist. An die Zwischen- und Endlagerung der Gebinde werden bezüglich der Sicherheit höchste Anforderungen gestellt. Die Endlagerung soll in stabilen geologischen Formationen erfolgen. Die Alternative zur Wiederaufarbeitung ist die direkte Endlagerung. Hierbei werden die abgebrannten Brennelemente zwischengelagert und später direkt in Salzstöcken endgelagert. Bei der direkten Endlagerung wird auf ein Rezyklierungskonzept verzichtet.

2 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einbindung von flüssigen radioaktiven Abfällen in ein hüttensandreiches, hydraulisches Bindemittel untersucht.

Wesentliche Kernpunkte dieser Untersuchungen sind das Hydratationsverhalten des Bindemittels in Gegenwart der Abfalllösung, sowie die physikalischen Eigenschaften der zementierten Abfalllösung. Die gebildeten Reaktionsprodukte und die physikalischen Eigenschaften des zementierten Abfalls sind von großer Bedeutung für die Rückhaltung der Radionuklide. Im vorliegenden Fall soll in Hinblick auf eine Endlagerung die Beständigkeit des zementierten Abfalls untersucht werden. Grundlage der Experimente ist das Störfallszenario eines Zutritts konzentrierter Salzlösungen zu den Abfallgebinden. Ziel ist es hierbei, ein Verfestigungskonzept zu überprüfen, durch das eine Immobilisierung der Radionuklide im Sinne einer physikalischen Rückhaltung gewährleistet sein muss.

Die Abfalllösung enthält Natriumhydroxid und ist damit hoch-alkalisch. Zur gezielten Optimierung der physikalischen Eigenschaften des verfestigten Abfalls ist ein besseres Verständnis des Hydrationsverhaltens des Hüttensandes in Gegenwart von NaOH notwendig. Es existieren in der Literatur über die darunter fallenden chemischen Reaktionen und die Hydrationsrate des Hüttensandes nur wenige Untersuchungen. Mit den hier durchgeführten Untersuchungen soll daher die Einsatzmöglichkeit von reinem Hüttensand als Bindemittel zur Verfestigung der Abfalllösungen beurteilt werden.

3 Literaturübersicht

3.1 Forschungsreaktoren

3.1.1 Allgemeines zu Forschungsreaktoren

In Deutschland werden zur Zeit fünf Forschungsreaktoren betrieben [1]: einer vom TRIGA-Typ (Training, Research and Isotope Production Reactor of General Atomic) an der Universität Mainz, und vier vom MTR-Typ (Material Testing Reactor) in den Forschungszentren Geesthacht und Jülich, am Hahn-Meitner-Institut Berlin und an der TU München. Der Forschungsreaktor im deutschen Krebsforschungszentrum Heidelberg wurde 1999 außer Betrieb genommen. Der Forschungsreaktor München (FRM I) wird voraussichtlich 2002 durch eine leistungsfähigere Neutronenquelle (FRM II) ersetzt [2]. Außer für den Forschungsreaktor DIDO in Jülich, dessen Betriebsende für 2005 prognostiziert wird, ist für die anderen Forschungsreaktoren kein Betriebsende vor 2010 geplant [1].

3.1.2 Zweck und Nutzung der Forschungsreaktoren

Im Gegensatz zu den Kernkraftwerken dienen die Forschungsreaktoren nicht der Stromgewinnung sondern der Erzeugung von Neutronen, die für eine Vielzahl von Experimenten benötigt werden. Diese Experimente reichen von der reinen Grundlagenforschung bis zu anwendungsnahen Untersuchungen. Ein Beispiel für die Grundlagenforschung sind Neutronenstreuexperimente, bei denen Neutronen als Sonde zur Erforschung des Aufbaus der Materie verwendet werden. Grundlage dieser Experimente ist die Wechselwirkung der Neutronen mit der zu untersuchenden Materie. Aus der Streuung bzw. Beugung der Neutronen werden Auskünfte über die Anordnung von Atomen, Molekülen (Neutronendiffraktion) und deren Dynamik (Spektroskopie) gewonnen [3].

Neben der Materialwissenschaft und Festkörperforschung gehören unter anderem die Chemie und die Molekularbiologie zu den Einsatzgebieten von neutronenspektrometrischen Messungen und Beugungsuntersuchungen. Außerdem ermöglichen die Neutronen im Bereich der Kernphysik unter anderem die Bestimmung von nuklearen Größen. Zu den anwendungsnahen Untersuchungen zählen die Herstellung von Isotopen für medizinische Präparate für Diagnostikzwecke und die Neutronenaktivierungsanalyse.

Nach dem Prinzip der Kernspaltung führt der Beschuss des Spaltmaterials im Brennelement zur Freisetzung von Neutronen, wie der Gleichung (1) zu entnehmen ist.



A: spaltbare Atome B, D: Spaltprodukte ν : Anzahl an Neutronen n

ΔE : freigesetzte Energie

Die freiwerdenden Neutronen ermöglichen weitere Kernspaltungen und lösen so eine Kettenreaktion aus. Neben den Neutronen, die zur Aufrechterhaltung der Kettenreaktion benötigt werden, stehen in Forschungsreaktoren überschüssige Neutronen für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung. Im Laufe der Zeit ergab sich ein Bedarf an höheren Neutronenflussdichten, so dass die Leistung der Reaktoren erhöht werden musste. So wurde zum Beispiel die Leistung des Forschungsreaktors FRJ II (DIDO) in Jülich von ursprünglich 10 MW auf 15 MW und schließlich 23 MW gesteigert [4].

Bei der Kernreaktion entstehen radioaktive Nuklide, unter anderem Aktinide und Spaltprodukte. Die Spaltprodukte sind nicht weiter an der Kettenreaktion beteiligt. Da der Spaltstoff laufend durch die Kettenreaktion verbraucht wird bzw. durch die neutronenabsorbierenden Spaltprodukte die Kernspaltung zum Erliegen kommt, wird nach einem bestimmten Abbrand der Austausch der Brennelemente notwendig. Dies geschieht in der Regel im Abstand von 5-7 Jahren. Hinzu kommt die Veränderung der mechanischen Eigenschaften des Strukturmaterials durch die Neutronenbestrahlung, was bei Dauerbeanspruchung zur Rissbildung und Undichtigkeit führen kann. Der Austausch ist also auch aus sicherheitstechnischen Gründen erforderlich. Bei der Wiederaufarbeitung der Brennelemente werden die zurückgewonnenen Wertstoffe Uran und Plutonium wieder in der Brennelementproduktion eingesetzt. Die bei der Wiederaufarbeitung anfallenden Abfälle werden konditioniert, d.h. in eine endlagerfähige Form überführt.

3.1.3 Reaktorkern des Forschungsreaktors DIDO und Aufbau der Brennelemente

Der Reaktorkern des DIDO besteht aus 25 Brennelementen, die auf einer Gitterplatte in einem Aluminiumtank stehen. Der Tank ist von einem Graphitreflektor umgeben und wird mit Schwerwasser moderiert und gekühlt. Eine Doppelwand aus Edelstahl, deren Zwischenräume mit Blei gefüllt sind, umgibt den Graphitreflektor und dient zur Abschirmung der γ -Strahlung. Ein biologischer Schild aus Beton bildet den Abschluss der Reaktorkernabschirmung.

Ein Brennelement ist aus 4 konzentrischen Brennstoffröhren aufgebaut. Die Brennstoffröhre besitzen eine Dicke von 1,5 mm und eine Länge von 603 mm [5]. Der Kern der Brennstoffröhren besteht aus einer 0,66 mm dicken Legierung aus Aluminium und angereicherter Uran

(80 bis 90% ^{235}U). Diese Legierung ist beidseitig umhüllt von einer 0,42 mm dicken Aluminiumschicht. Ein inneres und ein äußeres Rohr aus Aluminium vervollständigen das Brennelement. Der Aufbau eines Brennelementes ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Der Brennstoffgehalt eines Brennelementes beträgt 150 oder 170g ^{235}U . Der maximale Abbrand liegt bei 50% [6].

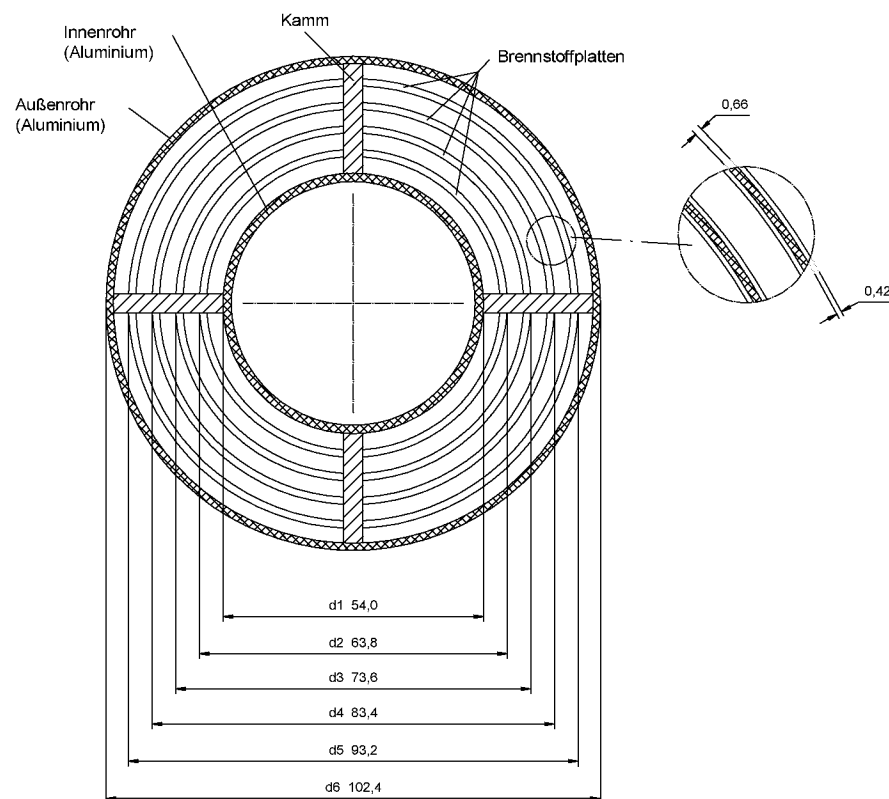


Abbildung 1: Aufbau eines Brennelementes von DIDO [7]

3.1.4 Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen

Neben den Spaltprodukten enthalten die abgebrannten Brennelemente noch spaltbares Material, das bei der Wiederaufarbeitung zurückgewonnen wird. Ziel der Wiederaufarbeitung ist die Abtrennung der Wertstoffe Uran + Plutonium und die Konditionierung der abgetrennten radioaktiven Abfälle. Der schematische Ablauf der Wiederaufarbeitung bzw. der direkten Endlagerung ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die abgebrannten Brennelemente werden mehrere Jahre unter Wasser, in dem sog. Abklingbecken, gelagert. Danach können die Brennelemente zur Wiederaufarbeitungsanlage transportiert werden. Dort werden sie mechanisch zerlegt und anschließend in siedender, konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die dabei in die Gasphase freigesetzten gasförmigen

und leicht flüchtigen Spaltprodukte, insbesondere ^{129}I , werden in der Abgasreinigung abgetrennt.

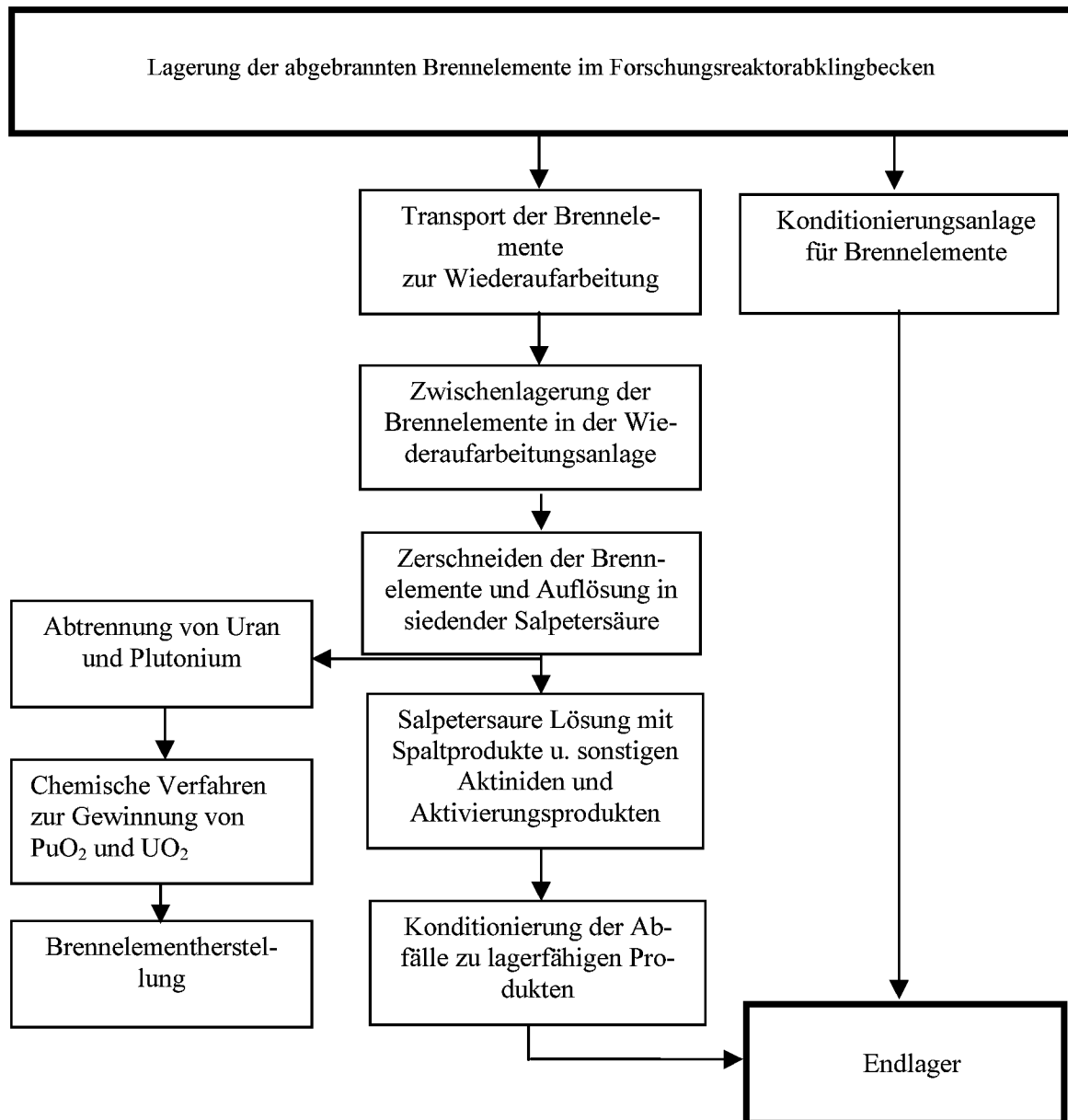


Abbildung 2: Wiederaufarbeitung und direkte Endlagerung von abgebrannten Brennelementen

In der Lösung liegen die Wertstoffe Uran und Plutonium sowie die Spaltprodukte als Nitrate vor. Die Gewinnung des Urans und Plutoniums geschieht durch eine Folge von chemischen Extraktionsprozessen nach dem sog. PUREX-Prozess (**P**lutonium and **U**ranium **R**ecov-**E**ry/**R**efining by **E**Xtraktion) [8]. Dieses Verfahren beruht auf einer selektiven Extraktion des Urans und Plutoniums aus salpetersauren Lösungen mit Tributylphosphat gelöst in Kerosin. Durch Mischen der Aufloserlösung mit dem flüssigen Extraktionsmittel gehen Uran und Plu-

tonium in die organische Phase über. Die Spaltprodukte und die Transurane verbleiben in der wässrigen Phase.

Das abgetrennte Uran und Plutonium werden zur Herstellung von neuen Brennelementen wiederverwendet. Die salpetersaure Abfälllösung wird nach dem **UK-AEA-Verfahren** (**United Kingdom Atomic Energy Authority**) mit einer NaOH-Lösung auf einen basischen pH-Wert eingestellt und dann zementiert. Dies geschieht unter Verwendung eines Infassrührers, der als verlorenes Material in der Zementmasse verbleibt. Systeme auf Zementbasis ermöglichen eine Erhärtung bei Raumtemperatur, wodurch der Anfall flüchtiger Radionuklide, die bei den hohen Temperaturen bei der Verglasung entstehen, vermieden wird.

Wegen der Strahlenbelastung der abgebrannten Brennelemente werden die verschiedenen Wiederaufarbeitungsvorgänge in sog. Heißen Zellen durchgeführt.

3.1.5 Endlagerung radioaktiver Abfälle

Generell ist die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen vorgesehen. Grundlage eines solchen Endlagerungskonzeptes ist die Schaffung eines Mehrbarrieresystems, wodurch ein Kontakt zwischen den radioaktiven Abfällen und der Biosphäre ausgeschlossen werden kann. Neben den technischen Barrieren, wie die Verfestigung radioaktiver Abfälle und die Aufbewahrung in Lagerbehältern, sollen die geologische Formation bzw. Wirtgesteine als natürliche Barriere eine Schutzfunktion erfüllen. In der Bundesrepublik Deutschland wurde bis 1999 als Wirtgestein für die Endlagerung radioaktiver Abfälle Salzgestein bevorzugt. Aufgrund ihrer guten Wärmeleitfähigkeit und zunehmenden Plastizität bei erhöhten Temperaturen eignen sich Salzformationen für die Lagerung wärmeentwickelnder Abfälle. Die Plastizität bewirkt den Verschluss von Spalten und damit auch von Wasserwegsamkeiten. Des weiteren verfügt Deutschland über eine großflächige Verbreitung von Salzgesteinen, die eine stabile geologische Vergangenheit aufweisen. Heute stehen auch Granitgestein und Eisen- und Tonhorizonte als mögliche Endlagerungsstätten zur Diskussion.

3.2 Systeme auf Zementbasis zur Verfestigung flüssiger radioaktiver Abfälle

Systeme auf Zementbasis zur Verfestigung von schwach- bis mittelaktiven flüssigen Abfällen stellen die erste Immobilisierungsbarriere in Bezug auf die Radionuklidfreisetzung im Endlager dar. Die Bildung von Reaktionsprodukten und die Abnahme der Porosität im Zementgefüge ermöglichen eine physikalische Immobilisierung der Radionuklide. Die Reaktion zwi-

schen den Bindemitteln und dem radioaktiven Abfall bestimmt das Immobilisierungspotential der erhaltenen Gebinde.

3.2.1 Portlandzement

3.2.1.1 Eigenschaften von Portlandzement

Basis der verschiedenen Zementarten ist der Portlandzementklinker, der beim Sintern der Rohstoffe Kalkstein und Ton bei ca. 1450°C entsteht. Der Klinker besteht hauptsächlich aus Calciumsilikat- und Calciumaluminatmineralphasen. Eine typische Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Klinker

Phasen	Zementchemische Abkürzungen	[%]
Tricalciumsilikat	C ₃ S	40-80
Dicalciumsilikat	C ₂ S	2-30
Tricalciumaluminat	C ₃ A	3-11
Calciumaluminatferrit	C ₄ AF	4-15

Neben diesen Phasen entstehen Periklas (MgO), Calciumoxid (CaO) und weiteren Nebenbestandteile. Der Klinker wird mit Gips und gegebenenfalls verschiedenen weiteren Komponenten (z.B Hüttensand, Flugaschen, Kalkstein u.a.) vermahlen. Daraus ergeben sich die verschiedenen Zementsorten, deren Eigenschaften gemäß der DIN EN 197-1 klassifiziert sind. Gips ist als Sulfatträger zur Steuerung des Erstarrungsverhaltens von entscheidender Bedeutung, da er eine Zeitverzögerung des Abbindens bewirkt.

3.2.1.2 Hydratationsprodukte

Nach Vermengen des Zements mit Wasser werden die Zementteilchen hydratisiert. Unter Hydratation versteht man die verschiedenen Reaktionen der Klinkermineralien und des Gipses mit Wasser. Dies führt zum Abbau der Ausgangsstoffe und der Bildung neuer Reaktionsprodukte. Es entsteht ein Gefüge aus Hydratationsprodukten, wassergefüllten Poren und Resten an unhydratisierten Klinkermineralien. Die Hydrate wachsen in die freien Porenräume und daher nimmt bei fortschreitender Hydratation das Porenvolumen ab. Die Reaktionsprodukte bewirken eine Verfestigung des Gefüges. Die Kinetik der Bildung der Hydratphasen ist in

Abbildung 3 dargestellt. Die Reaktivität der Klinkermineralien kann qualitativ wie folgt geordnet werden: $C_3A > C_3S > C_2S > C_4AF$.

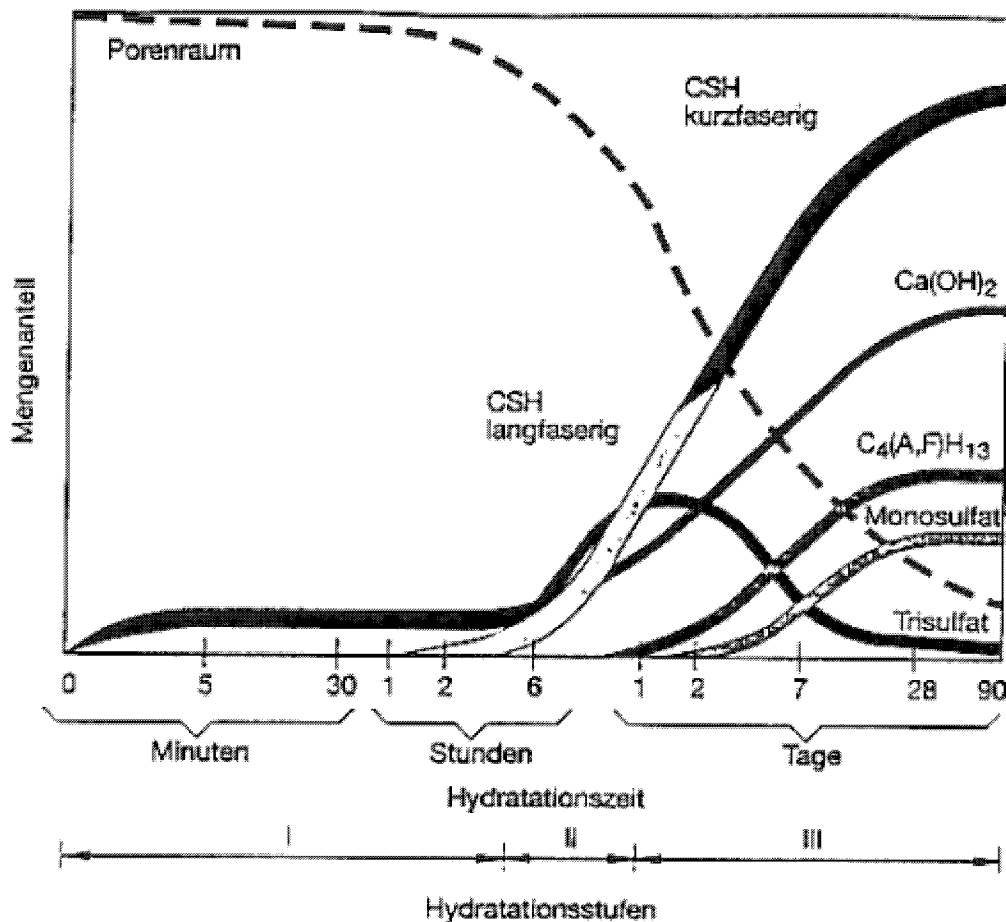


Abbildung 3: Kinetik der Bildung der Hydratphasen [9]

Nach dem Vermischen des Zements mit Wasser reagiert innerhalb weniger Minuten das Tricalciumaluminat mit dem Sulfat aus dem Gips zu dem nadelförmigen Tricalciumaluminat-trisulfathydrat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), kurz „Trisulfat“ oder Ettringit genannt. Die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen dieser Phase sind aus dem System $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ abzuleiten [10]. In kalkgesättigten Lösungen reicht ein Verhältnis Al_2O_3 zu $CaSO_4$ kleiner als 1 (sulfatarme Lösungen) nicht zur Bildung von Ettringit. In diesem Bereich bilden das tafelförmige Tricalciumaluminatmonosulfat („Monosulfat“; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), bzw. dessen Mischkristalle mit Tetracalciumaluminathydrat ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$) und reinem C_4AH_{13} die stabile Phase [11]. Die rasche Hydratation des C_3A wird durch die Bildung von Ettringit an der Oberfläche verhindert.

Das Tri- und Monosulfathydrat wird jeweils als AFt- bzw. AFm-Phase bezeichnet. Das A und F bezeichnet jeweils Al_2O_3 und Fe_2O_3 , t und m stehen für Tri- und Monosulfat. Die Freisetzung von Ca^{2+} aus dem Tricalciumsilikat führt einige Stunden später zur Bildung von kristal-

linem Calciumhydroxid und amorphem Calciumsilikathydrat ($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), dem sogenannten CSH-Gel. Das Verhältnis CaO zu SiO_2 liegt zwischen 1,7 und 2 [12]. Die Ausfällung von Calciumhydroxid und CSH-Phasen fördert die weitere Auflösung des Tricalciumsilikats und beschleunigt die kontinuierliche Ausscheidung von CSH-Phasen und Calciumhydroxid. Das Dicalciumsilikat (C_2S) und Calciumaluminatferrit (C_4AF) reagieren langsamer und bilden CSH-Gel bzw. Calciumaluminatferrithydrat. Das sich bei der Hydratation von C_3S und C_2S bildende langfaserige Calciumsilikathydrat sowie das Calciumhydroxid tragen zur Abnahme der Porosität bei. Es bildet sich ein kontinuierliches Netz von Calciumsilikathydratprodukten und Calciumhydroxid. Dadurch werden die Zementpartikel vernetzt und ein festes Gefüge entsteht [13].

3.2.2 Hochofenschlacke und Hüttensand

Bereits Anfang des 14. Jahrhunderts wurde Eisen im Hochofen erzeugt wobei Hochofenschlacke als Nebenprodukt anfiel. Im Jahr 1862 erkannte Emil Langen die hydraulischen Eigenschaften von mit Wasser abgekühlter Schlacke, die mit Kalk vermischt zur Mörtel- und Mauersteinherstellung eingesetzt werden konnte.

3.2.2.1 Entstehung von Hüttensand

Die Hochofenschlacke entsteht bei der Gewinnung von Roheisen in Hochöfen. Die für die Erzeugung des Roheisens nötigen Ausgangsstoffe sind Eisenerz, Koks und Kalkstein oder Dolomit. Das durch Verbrennung des Koks gebildete Kohlenoxid reduziert das im Erz vorliegende Eisenoxid zu metallischem Eisen. Bei dem Reduktions- und Schmelzvorgang ($1400\text{--}1500^\circ\text{C}$) sammelt sich das Roheisen in der tiefen Zone des Ofens, darüber bildet sich aufgrund ihrer geringeren Dichte eine flüssige Schmelze, die sog. Hochofenschlacke. Diese Schlackenschmelze wird mit Wasser oder mit feuchter Luft unter Druck in kleine Körner (bis 5 mm) zerteilt und abgekühlt [14]. Das entstandene Produkt nach der Granulation wird als Hüttensand bezeichnet. Der Unterschied zwischen den beiden Abkühlungsverfahren liegt im Glasgehalt des Hüttensandes, der bei Wasserkühlung ca. 90-95% beträgt und bei Luftkühlung auf 60-80% absinkt.

3.2.2.2 Chemische und mineralogische Zusammensetzung

Die stoffliche Zusammensetzung der Hochofenschlacke steht in direktem Zusammenhang mit der des Eisenerzes und der Zuschlagstoffe; infolgedessen weisen die Analysen der Schlacken aus verschiedenen Hochöfen Abweichungen auf. Kieselsäure und Tonerde aus dem Eisenerz sowie der Kalk und das Magnesium aus dem Kalkstein bilden die Hauptbestandteile der Schlacke. Freikalk (CaO) tritt nicht auf. In Tabelle 2 sind die durchschnittlichen Zusammensetzungen von deutschen Hochofenschlacken aufgelistet [15].

Tabelle 2: Mittlere Zusammensetzung von Hochofenschlacken

Bestandteil M.-%	Phosphorreiche Schlacke	Phosphorarme Schlacke	MgO-reiche Schlacke
SiO_2	36,0	37,0	38,5
Al_2O_3	8,5	10,5	8,0
CaO	41,0	40,0	35,5
MgO	9,5	9,5	13,5
Fe (gesamt)	0,3	0,2	0,2
Mn (gesamt)	0,4	0,3	0,2
TiO_2	1,2	1,0	0,9
S (gesamt)	1,5	1,5	1,5
P (gesamt)	0,10	0,01	0,01

Die bei der Abkühlung gebildeten Hauptkristallphasen lassen sich aus dem Vierstoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ ableiten (Abbildung 4). Die Hauptphasen sind Melilith und Merwinith ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), wobei das Melilith ein Mischkristall ist, dessen Endglieder aus Gehlenit ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) und Akermanit ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) bestehen. In Ausnahmefällen kommt es zur Bildung von Monticellit ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$).

Bei CaO -reichen Schlacken treten β -Dicalciumsilicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) auf, in CaO -ärmeren Schlacken Pseudowollastonit ($\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$). In MgO -reicheren Schlacken bilden sich Periklas (MgO) und Spinell ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Bei langsamer Abkühlung sinkt der glasige Anteil auf 60-80%. Die Reaktivität einer reinen kristallinen Hochofenschlacke ist deutlich niedriger im Vergleich zu einer glasig erstarrten Hochofenschlacke. Dies ist auf den niedrigeren Energiegehalt des kristallinen Zustands zurückzuführen. Bei schneller Abkühlung wird ein möglichst hoher Glasgehalt angestrebt und dadurch ein höherer Energiegehalt gespeichert. Die Abgabe dieser Energiemenge erfolgt bei

der Bildung der Hydratprodukte in Gegenwart von Alkalienregern unter Wärmeentwicklung. Aus diesem Grund ist die in Zementen als Zusatzstoff verwendete Hochofenschlacke mindestens zu 90% glasig amorph.

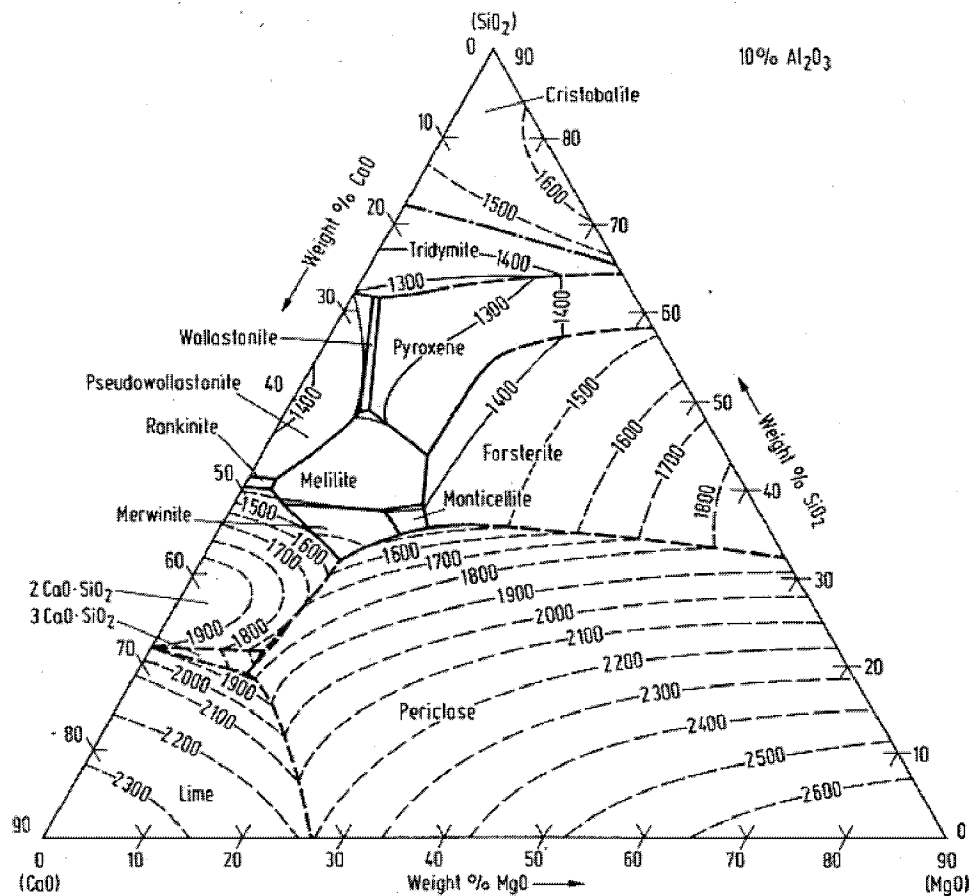


Abbildung 4: Phasendiagramm CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO mit 10% Al₂O₃ [16]

Eine schnelle Methode zur Bewertung der Reaktivität der Schlacke bieten die sogenannten „Moduli-Faktoren“, die anhand der chemischen Analyse berechnet werden können (Tabelle 3) [17, 18]. Allgemein weist eine Erhöhung des Verhältnisses CaO/SiO₂ unabhängig von gewählten „Moduli-Faktoren“ auf eine zunehmende Reaktivität und damit indirekt auf eine zunehmende Festigkeit hin. Allerdings sind die komplexen Einflüsse von einigen Elementen wie Aluminium und Phosphor mittels der „Moduli-Faktoren“ nur schwer abzuschätzen [12]. Die Frage der Gültigkeit des Zusammenhangs zwischen diesen Faktoren und der chemischen Zusammensetzung der Schlacke wurde eingehend untersucht [17].

Tabelle 3: Berechnung einiger „Moduli-Faktoren“ [17]

Moduli Faktoren	Formel
F1	$100-S$
F2	$(100-S)/S$
F3	$(C+M+A)/S$
F4	$(C+M+A-10)/(S+10)$
F5	$(C+1.4M+0.6A)/S$
F6	$C+0.5 M+A-2.0 S$
F7	$(6C+3A)/(7S+4M)$
F8	$(C+0.5M+A+CaS^*)/(S+MnO)$
F9	$(C+0.5M+A)/(S+FeO+(MnO)^2)$
F10	$(C+M+A+BaO)/(S+MnO)$
F11	$(C+M+0.3A)/(S+0.7A)$
F12	$(C+M)/(S0.5A)$
S=SiO ₂ , C=CaO, M=MgO, A=Al ₂ O ₃ , S*: Schwefel	

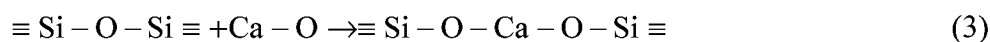
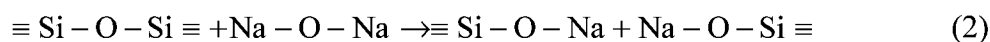
Aus den Untersuchungen an verschiedenen Schlacken zeigte sich eine große Streubreite dieser Zusammenhänge. Infolgedessen ist es nicht möglich, die Bedeutung dieser Faktoren zu verallgemeinern. Sie sind mehr für die laufende Produktionskontrolle der Hochofenschlacke bei der Herstellung geeignet. In Abhängigkeit von der späteren Anwendung sind besondere Untersuchungen der Hochofenschlacke notwendig. Es lassen sich jedoch allgemein folgende Einflüsse ableiten:

- Aluminium bewirkt eine Erhöhung der Frühfestigkeiten, wobei es die spätere Festigkeit beeinträchtigt [17].
- Magnesium und Calciumgehalte über 18% bzw. 11% führen zu einem Absinken der Frühfestigkeit [14].
- Das Oxid MnO erscheint in den Berechnungen der Module als mindernder Faktor der hydraulischen Eigenschaften der Hochofenschlacke [17]. Jedoch zeigten Untersuchungen von Pera an manganreicheren Hochofenschlacken auch einen positiven Einfluss von MnO auf die spätere Festigkeit [19].

3.2.2.3 Struktur von Hüttensand

Neben der chemischen Zusammensetzung ist die Abkühlungsgeschwindigkeit der flüssigen Schmelze von entscheidender Bedeutung für die Struktur und die Reaktivität der Hochofenschlacke. Bei schnellerer Abkühlung wird die Bildung von Kristallen verhindert und es entsteht eine glasartige Struktur. Grundlage der Glasstruktur des Hüttensandes ist das System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$. Es besteht aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die über die Sauerstoffanionen, dem sog. Brückensauerstoff, vernetzt sind [20]. Der Einbau von CaO , Na_2O und FeO spaltet dieses Netzwerk auf. Damit lassen sich zwei Typen von Kationen in der Glasstruktur unterscheiden: die Netzbildner wie $[\text{Si}^{4+}]$ die mit der Koordinationszahl 4 vorliegen und verantwortlich für den Netzwerkaufbau sind und die Netzwerkmodifizierer wie Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ...

Die folgenden beiden Gleichungen 2 und 3 erläutern die Funktion der Netzwerkmodifizierer Na^+ und Ca^{2+} :



Durch den niedrigeren Polymerisationsgrad der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder wird die Stabilität der Glasstruktur verringert. Die Kationen Na^+ , Ca^{2+} und Fe^{2+} liegen oktaedrisch koordiniert vor. Die an sie gebundenen Sauerstoffatome werden als „Trennstellensauerstoff“ bzw. „Non Bridging Oxygen“ (NBO) bezeichnet. Der Polymerisationsgrad lässt sich aus dem Verhältnis von NBO-Atomen zur Anzahl der Tetraeder (NBO/T) ableiten, das aus der chemischen Zusammensetzung des Hüttensandes berechnet werden kann [16]. Untersuchungen von Hamilton et al. zeigen den Einfluss der NBO-Konzentration auf die Korrosion von Alkalialuminogläser [21]. So weist das Glas mit der geringsten NBO-Konzentration in basischen Medien eine geringfügige Korrosion auf, d.h. es konnte allein eine Natriumauslaugung, nicht aber eine Aluminiumauslaugung und Netzwerkauflösung beobachtet werden.

Kationen wie Al^{3+} und Mg^{2+} können sowohl als Netzbildner als auch Netzwerkmodifizierer auftreten, da das Radienverhältnis dieser Kationen zu dem von Sauerstoff im Bereich des Übergangs von der 4er- zur 6er- Koordination (theoretischer Grenzwert = 0,414) liegt [22]. Die Wirkung von Aluminium und Magnesium als Netzbildner in Alkalisilikatgläsern ist an die Menge der verfügbaren Alkalien, die zum Wertigkeitsausgleich benötigt werden, gekoppelt. Der Einbau von Al_2O_3 als Netzbildner an Stelle von SiO_2 bewirkt eine Verfestigung des Glases durch die Schließung von Trennstellen. [22].

Die Oxide TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 und FeO sowie Schwefel treten im Hüttensand nur in geringen Mengen ($<1,5\%$) auf. Bei der Gewinnung von Roheisen treten hauptsächlich die zweiwertigen Formen von Eisen, Mangan und Schwefel als Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} auf. Nach Mills wirkt Fe^{3+} in Hochofenschlacke als Netzwerkwandler und TiO_2 als Netzbildner [16].

3.2.3 Anregung von Hüttensand

Hüttensand gehört zu den latent hydraulischen Stoffen. Im Gegensatz zu Portlandzementpasten verläuft die Hydratation des Hüttensandes mit Wasser so langsam, dass eine derart hergestellte Paste nach 28 Tagen Erhärtung nur eine sehr geringe Festigkeit ($< 10 \text{ Mpa}$) aufweist. Durch Zugabe von sog. Anregern wird die Hydratation des Hüttensandes beschleunigt. Die Anregung mit Alkalien führt zu einer schnellen Erstarrung und hoher Frühfestigkeit nach wenigen Tagen. Prüfkörper aus alkali-aktiviertem Hüttensand weisen nach einigen Stunden bis zu zweifach höhere Druckfestigkeitswerte und eine höhere Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Portlandzementpasten auf [23, 24]. Die Feinheit des Hüttensandes und die Art der Lagerung (z.B: Wasserlagerung) haben hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der Festigkeit.

Die verschiedenen Alkalianreger können in folgende Kategorien eingeteilt werden:

- Anreger des Typs $\text{M}(\text{OH})_n$ (mit M = Kation und n =Wertigkeit von M)
- Silikathaltige- ($\text{M}_2\text{O}_{(n)}\text{SiO}_2$) und nichtsilikathaltig-Salze (M_2CO_3 , MSO_4 , M_2SO_3 , M_2S , MF_n), wobei das M für Na^+ , K^+ , Li^+ ... steht und das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zwischen 1 und 2 liegt.

3.2.3.1 Anregung mit Portlandzement

3.2.3.1.1 Hydratationsprodukte

Das bei der Hydratation von Portlandzement freigesetzte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und das vorhandene $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind die üblichen Anreger für die Hydratation des Hüttensandes [25]. Die langsame Kinetik der Hydratation des Hüttensandes ermöglicht nur eine zeitabhängige Beschreibung der gebildeten Hydratprodukte. Dies sind hauptsächlich die gleichen Phasen wie sie bei der Hydratation des Portlandzementes entstehen: Aft , AFm , CSH , C_4AH_{13} , C_3AH_6 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [26].

Neben diesen Hydratprodukten entsteht bei der Hydratation des Hüttensandes das Hydratprodukt C_2ASH_8 , das unter dem Mineralnamen Strätlingit bekannt ist [27]. Das im Hüttensand

vorhandene Magnesium wird in Magnesiumaluminathydroxid-Verbindungen des Hydrotalkitstrukturtyps eingebaut [28]. Mit sinkendem Gehalt an Portlandzement wird der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt durch Bildung von AFm- und CSH-Phasen schneller abgebaut [27, 29].

Die Natur und die Verteilung dieser Hydratprodukte wird von der weiteren Hydratation des Hüttensandes beeinflusst. Entsprechend der Zusammensetzung der Porenlösungen unterliegt sie einem ständigen Wechsel. Für ein vollständig hydratisiertes System werden die stabilen Hydratphasen und die mit den Mineralphasen im Gleichgewicht stehenden Porenlösungen mit Hilfe thermodynamischer Modelle (CEMCHAM) berechnet [30, 31]. Basis dieser Modelle sind die Mehrkomponentensysteme $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, die die Hauptbestandteile der Ausgangsmaterialien berücksichtigen und bei denen die Anteile der unterschiedlichen Hydratprodukte in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung berechnet werden. Die berechneten Hydratphasenkombinationen werden mit Kompatibilitätsexperimenten, bei denen das Verhalten der Hydratphasen in Lösung studiert wird, untersucht [32]. Die berechneten Phasen stimmen mit der Zusammensetzung der gebildeten Phasen in ausgehärteten hüttensandreichen Zementpasten überein [33], obwohl die Hüttensandkörner in diesen Proben nicht vollständig hydratisiert sind. In diesem Modell wird die Bildung von Hydrogranat als Mischkristall der Hydratprodukte der Reihe $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berücksichtigt, wobei der Anteil an Portlandzement über 50% in der Bindemittelmischung beträgt.

Zur Berechnung der Zusammensetzung der Porenflüssigkeiten werden die Löslichkeitsprodukte der unterschiedlichen Phasen und deren Veränderungen in Abhängigkeit der entstehenden Phasenkombinationen anhand der vorhandenen Datenbasen und bekannter Löslichkeitsmodelle ermittelt. Macphée et al. konnten anhand dieser Modelle die relative Verteilung der Phasen in Abhängigkeit des Hüttensandgehalts ableiten [30] (Abbildung 5).

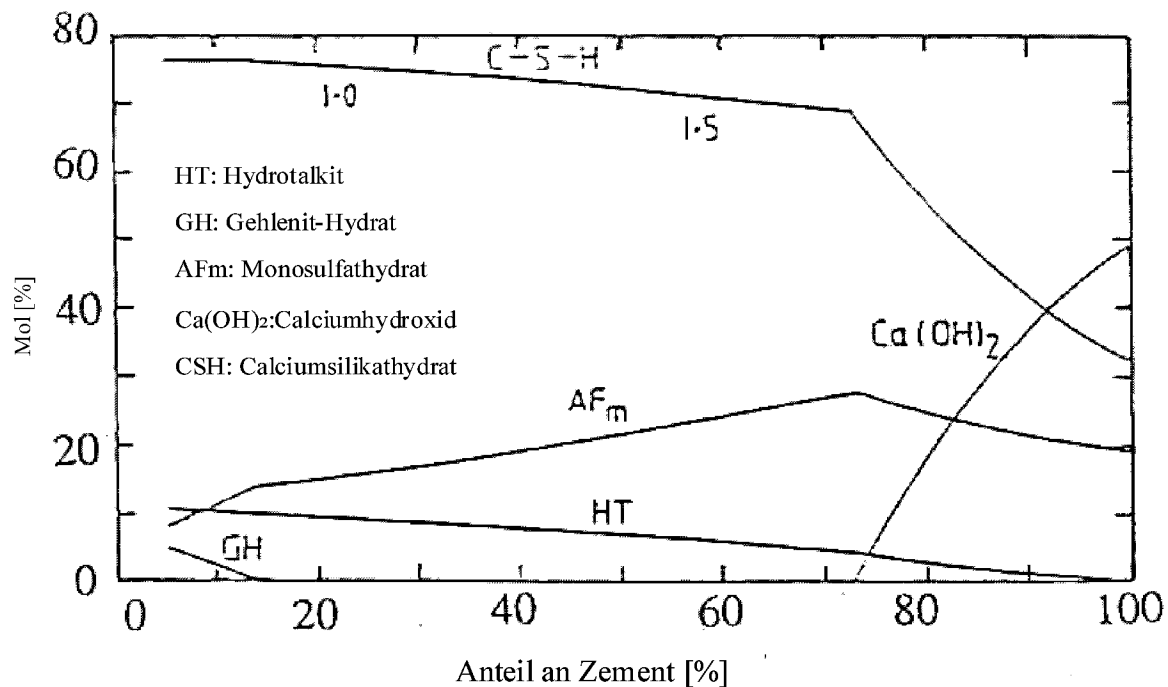


Abbildung 5: Verteilung der Hydratphasen nach CEMCHEM in
Portlandzement-Hüttensandpasten

3.2.3.1.2 Hydratschichtbildung

Die um das Hüttensandkorn gebildete Hydratschicht lässt sich in zwei Zonen gliedern [34, 35]: Die erste Zone, direkt an der Kornoberfläche des Hüttensandes, besteht aus CSH-Phasen und einer Mg-Al reichen Verbindung, die miteinander verwachsen sind. Diese CSH-Phasen weisen ein geringeres CaO/SiO₂ Verhältnis auf als bei hydratisierten Portlandzementpasten. Re-gourd ermittelt nach 28 Tagen Erhärtung in Pasten aus 70% Hüttensand C/S -Verhältnisse zwischen 0,9-1,3 [27]. Unmittelbar daneben beginnt die zweite Zone, die in der Porenlösung wächst. Sie besteht hauptsächlich aus CSH-Phasen und AFm-Phasen.

Die Entstehung dieser Zonen ist auf die Migration von Silizium und Calcium zurückzuführen, die eine lokale Anreicherung an Magnesium und Aluminium verursachen. Diese Anreicherung führt zur Bildung von Magnesiumaluminatverbindungen des Strukturtyps Hydrotalkit. Die Kristallinität nimmt mit fortschreitender Hydratation zu. Die oben beschriebene erste Zone wird mit dem Begriff „Inner product“ (Ip) bezeichnet, im Gegensatz zu „Outer product“ (Op) für die zweite Zone.

Nach Richardson unterscheiden sich die CSH-Phasen in den beiden Zonen chemisch kaum. Mit zunehmendem Hüttensandanteil wird die faserige Morphologie der CSH-Phasen durch eine wabenartige, vernetzte Struktur ersetzt und das C/S-Verhältniss herabgesetzt. Die entstehende Struktur bewirkt eine Verdichtung des Gefüges und trägt zu der geringeren Permeabilität von Bindemitteln auf der Basis von Hüttensand bei [35].

3.2.3.1.3 Kinetik der Hydratation

Die Alterung der Hydratschicht ist mit einer Verdichtung derselben verbunden [34], was eine Hemmung der weiteren Diffusionsprozesse der Ionen in der Hydratschicht bzw. des Abbaus der Hüttensandkörner zur Folge hat. Der Hydratationsgrad in Abhängigkeit von der Hydrationszeit zeigt die geschwindigkeitbestimmende Rolle der gebildeten Hydratschicht. Die Hydratationsgeschwindigkeit nimmt deutlich im Laufe der Hydratation ab. Einige Autoren berichten von einem zweiten merkbaren Anstieg der Hydratationsgeschwindigkeit [36, 37]. In der Literatur [36, 38, 39] werden für gleiche Hydrationszeiten unterschiedliche Hydrationsgrade ermittelt. Dies liegt sowohl an den Versuchsbedingungen als auch an den Eigenschaften des verwendeten Hüttensands. Taylor et al. ermitteln für den Hydratationsgrad von Hüttensand 30-55% nach 28 Tagen und 40-75% nach zwei Jahren. Die Werte nach 28 Tagen sind vergleichbar zu denen von [36, 37, 40]. Die von Taylor et al. durchgeführten Untersuchungen deuten auf den Einfluss der Feinheit und des angesetzten Modules $(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})/\text{S}$ des verwendeten Hüttensandes hin. Für hüttensandreiche (>92%) Bindemittel bzw. mit Portlandzement angeregte Hüttensande ermitteln Taylor et al. erheblich niedrigere Hydrationsgrade. Sie betragen nach 2 Jahren nur 30% [39].

3.2.3.2 Alkalianregung von Hüttensand

3.2.3.2.1 Allgemeines

Neben der chemischen Zusammensetzung und der Feinheit des verwendeten Hüttensandes sind die Menge und die Zusammensetzung der zugegebenen Alkalienanreger von großer Bedeutung für das Hydrationsverhalten bzw. den Aufbau und die Kristallinität der gebildeten Phasen. Die Frage nach dem Einfluss dieser Faktoren ist schwierig zu beantworten, da oft komplexe Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Einflüssen auftreten und die Ableitung einer allgemeinen Abhängigkeit verhindern. Zur Bewertung der Einflüsse eines Anregers werden fast ausschließlich die Druck- und Biegezugfestigkeiten überprüft. Es erscheint von

vorneherein zweifelhaft, ob die sich hierbei ergebenden Befunde auf längere Zeiträume übertragen werden können. Allgemein lassen sich folgende Tendenzen ableiten [41]:

- Die Anregung mit $\text{Na}_2\text{O}_{(n)}\text{SiO}_2$ (mit n zwischen 1-1,5) führt zu den höchsten mechanischen Festigkeiten.
- Bis zu einer Oberfläche des Hüttensandes von $5500 \text{ cm}^2/\text{g}$ gilt, dass die mechanischen Festigkeiten mit steigender Oberfläche zunehmen. Oberhalb dieses Grenzwertes werden die mechanischen Festigkeiten durch den höheren Wasseranspruch beeinträchtigt und nehmen ab. Ein Optimum für das Verhältnis des Volumens der Lösung zum Gewicht des Hüttensandes liegt zwischen 0,38 und 0,45.
- Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Hüttensandes bzw. die Indexbasis $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ ist bei Anregung mit alkalischer Lösung, deren Konzentration unterhalb 2 M liegt, von großer Bedeutung. So führt ein Absinken dieses Verhältnisses von 1 auf 0,7 zu einer Abnahme der Festigkeit um den Faktor 10 bei 28 Tage alten Proben, die mit 2M Na_2SO_4 angeregt wurden. Der Einfluss dieser Indexbasis wird deutlich geringer bei Anregung mit einer 4M NaOH -Lösung. Als Optimum für die Na_2O -Konzentration des Anregers geben Wang et al. einen Bereich zwischen 3,0 und 5,5 % des Hüttensandgewichtes an.

3.2.3.2.2 Reaktionsprodukte

Die Angaben über die bei der Aktivierung von Hüttensand entstehenden Hydratationsprodukte sind nicht einheitlich. Dies ist teilweise auf die gelartige bzw. amorphe Natur der meisten Hydratationsprodukte zurückzuführen. Die Bildung von meist schwach kristallinen CSH-Phasen [24, 42, 43] ist bei allen alkaliaktivierten Hüttensanden festzustellen. Diese Phasen werden mit der Abkürzung CSH(I) gekennzeichnet und haben ein niedrigeres Verhältnis von CaO zu SiO_2 als die CSH-Phasen der hydratisierten Portlandzementpasten. Laut Wan et al. liegt das Verhältnis im angeregten Hüttensand zwischen 1-1,2 [24]. Die Struktur dieser Phasen ähnelt der von Tobermorit [12]. Die Untersuchungen von Schilling et al. zeigen einen Einfluss des pH-Werts auf die Bildung bzw. Kristallinität der entstehenden CSH-Phasen [44]. Mit Alkalianregern des Typ MOH (mit $M = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) und einem pH-Wert von 14,7 sind mittels Röntgenbeugungsanalyse Interferenzen von tobermoritähnlichem CSH-Phasen identifiziert worden. Diese Interferenzen konnten nicht bei der Anregung mit Erdalkalihydroxiden ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) und einem pH-Wert zwischen 12,46 und 13,54 nachgewiesen

werden. Ebenso weisen Richardson et al. auf die Bildung von CSH(I) mit einer tobermoritähnlichen Struktur in 5M KOH-aktiviertem Hüttensand hin [45].

Außer den CSH-Phasen treten bei der Hydratation von natrium- oder kaliumhydroxidaktiviertem Hüttensand AFm-Phasen bzw. C_4AH_{13} und Magnesiumaluminathydroxid-Verbindungen des Hydrotalkitstrukturtyps auf. Der Nachweis von AFm- und Hydrotalkit-Phasen wird durch die gleiche Lage der Hauptinterferenz bei der Röntgenbeugungsanalyse und nur schwach vorliegender Kristallinität erschwert. Die Verhältnisse Mg/Al und Ca/Al, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie ermittelt werden, lassen Aussagen über das Auftreten dieser Phasen zu. Bei einem Verhältnis Magnesium zu Aluminium von 2,5 treten hydrotalkitähnliche Phasen auf [45]. Jiang stellte die Bildung der hydrotalkitähnlichen Phase nach 2 Tagen nach Anregung mit einer 5 mol/L Natriumhydroxidlösung fest [46].

Untersuchungen von Jennings et al. zeigen die Abhängigkeit der Konzentrationen von Aluminium, Silizium, Calcium und Magnesium vom pH-Wert der Porenlösungen in NaOH-aktivierten Hüttensandpasten. Dabei führt eine Erhöhung des pH-Werts zu erhöhten Konzentrationen von Aluminium und Silizium, sowie zu einer Verringerung von Calcium und Magnesium [47]. Diese Untersuchungen lassen aber keine Aussage über den Einfluss des pH-Wertes auf den Hydratationsgrad bzw. die Kinetik der Hydratation des Hüttensandes zu.

Shi et al. wiesen mittels Röntgenbeugungsanalyse und Rasterelektronenmikroskopie in $NaCO_3$ -, NaOH- und Na_2SiO_3 -aktiviertem Hüttensand CSH-Phasen nach und unterschieden weitere Hydratprodukte in Abhängigkeit von den Anregern. Bei den $NaCO_3$ -aktivierten Pasten stellten sie anhand der Röntgenbeugungsanalyse Carboaluminatphasen und bei Na_2SiO_3 -aktivierten Pasten C_4AH_{13} fest. Bei NaOH-aktivierten Pasten identifizierten sie außerdem C_4AH_{13} , Strätlingit ($Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$ oder C_2ASH_8) [48]. Ebenso ist dieses Hydratationsprodukt von Schilling et al in NaOH und LiOH-aktiviertem Hüttensand nachgewiesen worden [44]. Mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse konnten Schilling et al. bei einem pH-Wert von 14,7 keinen Unterschied in den vorhandenen Phasen bezüglich der verschiedenen Alkalien (Li^+ , K^+ , Na^+ ...) , die in dem Alkalianreger des Typs MOH auftreten, feststellen.

Die Bildung von $Ca(OH)_2$ ist im kalkärmeren System des Hüttensandes nach Wan unwahrscheinlich [24].

Die Anregung von Hüttensand mit Sulfatträgern (M_2SO_4 -MSO₄) und $Ca(OH)_2$, führt zur Bildung von Calciumaluminatsulfathydratphasen bzw. Ettringit. [43]. So konnte von Wu et al. mit Na_2SO_4 und $Ca(OH)_2$ Calciumsulfatdihydrat und Natriumhydroxid nachgewiesen werden [49].

Wird das Natriumhydroxid dem Gips, beides Anreger, zugesetzt, findet nach Glukowsky die umgekehrte Reaktion statt [50]. Dies soll für die Abnahme des pH-Wertes und die Bildung der nicht hydraulischen Phase Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) verantwortlich sein.

3.2.4 Reaktionsmechanismen bei der Hydratation von Hüttensand

Allen Anregern gemeinsam ist der hohe pH-Wert, der zunächst eine chemische Reaktion an der Hüttensandkornoberfläche bewirkt. Somit ist primär die Reaktion des Hüttensandes mit OH^- von Bedeutung.

Wird die Hydratation des Hüttensands aus der Sicht der Korrosionsvorgänge glasiger Strukturen betrachtet, sind die beiden Korrosionsmechanismen Auslaugung und Netzwerkauflösung zu berücksichtigen.

Diese Korrosionsvorgänge sind auf die Bestrebung des Hüttensandes zurückzuführen, einen thermodynamisch stabilen Zustand zu erreichen. Diese Vorgänge werden in der Glasliteratur mit den Gleichungen 4 und 5 beschrieben [51]:



R: Na^+ , Li^+ ...

Der der Gleichung (4) zugrundeliegende Korrosionsmechanismus wird auf den Ionenaustauschprozess zwischen den monovalenten Kationen R^+ und Protonen H^+ zurückgeführt [52], das durch die Diffusion von Wasser in das Glas gefördert werden kann [53].

Durch die Kondensation der Si-OH-Gruppen entsteht eine Gelschicht, wodurch die Geschwindigkeit der weiteren Austauschprozesse bestimmt wird. In Gleichung (5) wird das Glasnetzwerk Si-O-Si durch die Hydroxylionen aufgespalten. Die Korrosionsgeschwindigkeit nimmt bei pH-Werten unterhalb 5 und oberhalb 9 deutlich zu [54, 55]. Beim Angriff von Wasser tritt eine Kombination der Vorgänge nach Gleichung 4 und 5 auf. Die durch den Austausch der Alkaliionen und H^+ (oder H_2O) freigesetzten OH^- -Ionen bewirken eine Auflösung des Glases.

Mit fortschreitender Korrosion nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit des Glases ab. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit wird unter statischen Bedingungen auf zwei Mechanismen zurückgeführt: die Bildung von Oberflächenschichten (1) und das Erreichen der Sättigungskonzentration freigesetzter Elemente (2) [56]. Die während der Glaskorrosion entstehenden Schichttypen beruhen auf drei verschiedenen chemischen Vorgängen [57]:

- Bildung einer Schicht veränderter Zusammensetzung an der Oberfläche durch Auslaugung.
- Wachstum einer Schicht aus Korrosionsprodukten.
- Bildung einer Schicht durch Adsorption von Elementen aus der Lösung.

Hench listet die verschiedenen Typen nach einem Schutzgradkriterium auf, das diese Schichten in Kategorien von wirkungslosen bis effizienten Schutzfilmen unterteilt [58]. Die Schutzfunktion der gebildeten Schicht als Diffusionsbarriere für den Transport von Elementen aus dem Glas in die Lösung wurde besonders in Zusammenhang mit dem Langzeitkorrosionsverhalten von verglasten Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von Brennelementen untersucht. Aus den verschiedenen Untersuchungen erwiesen sich Sättigungskonzentrationseffekte in Gegenwart von sauren korrosiven Medien als entscheidend für die Abnahme der Korrosionsrate [59, 60]. Dies schließt eine untergeordnete Rolle der gebildeten Schicht auf die Diffusionsprozesse innerhalb der Reaktionsschicht nicht aus. Dabei sind die Zusammensetzung des Glases und der pH-Wert der umgebenden Lösung von großer Bedeutung. Die Auslaugbeständigkeit wird durch einen erhöhten Al_2O_3 -Gehalt verbessert [61, 62].

Die Reaktionsschicht weist meist ein amorphes Profil auf, und lässt sich in zwei Zonen unterteilen [63]:

Die erste Reaktionszone steht im Gleichgewicht mit der Lösung und besitzt eine gelartige Struktur. Die zweite Reaktionszone grenzt an das nicht korrodierte Glas.

An der Oberfläche der ersten Reaktionszone lagern sich kristalline oder amorphe Sekundärphasen an, die aus der übersättigten Lösung ausgeschieden werden.

Die Kinetik der Ausscheidungsvorgänge ist in einem geschlossenen System von der Lösungszusammensetzung bzw. der Konzentration der freigesetzten Glasbestandteile sowie dem pH-Wert abhängig. Die Konzentrationsänderungen führen zur Auflösung von vorhandenen Phasen und zur Neubildung kristalliner Phasen.

Die Arbeiten von Raja et al. lassen auf ähnliche chemische Vorgänge in den Porenlösungen von alkaliaktivierten Hüttensandpasten schließen [64]. Bei der Auslaugung von Hüttensandgläsern mit einer definierten Geometrie in alkalischen Medien zeigten Raja et al. die Ausscheidung von Calcit und CSH-Phasen sowie die Bildung von Calciumaluminatsilikathydratphasen und magnesiumaluminatreichen Verbindungen an der glasigen Oberfläche des Hüttensandes. Diese Sekundärphasen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den herkömmlichen gebildeten Hydratprodukten in alkaliaktivierten Hüttensandpasten.

Aus diesem Grund trifft die Analogie aus kinetischer Sicht nur teilweise zu, da die Oberfläche im Verhältnis zum Lösungsvolumen in alkaliaktivierten Hüttensandpasten deutlich größer ist.

Dazu kommen weitere Parameter, wie die raue Oberfläche des Hüttensandes, die eine Auflösung beschleunigen.

Ein weiteres Hydratationsmodell bzw. Reaktionsmodell für Hüttensandpasten wird von Atkinson et al. beschrieben [65]. Hierbei werden die unterschiedlichen Sättigungskonzentrationen berücksichtigt: es entstehen nah beieinander liegende Bänder, die die Folge lokaler Sättigungskonzentrationen der diffundierenden Elemente in der Gelschicht sind. Dieses Phänomen wird auch „Liesegang-Banden“ genannt.

Die Bildung dieser sukzessiven Banden hemmt die Diffusion der Elemente vom Hüttensandkorn zu den Porenlösungen.

3.3 Verfestigung von flüssigen radioaktiven Abfällen mit Bindemitteln aus Zementbasis

Die bei der Immobilisierung von radioaktiven und toxischen Elementen in Zementen auftretenden chemische Prozesse werden von Cocke et al. auf Sorptions-, Chemiesorptions-, Fällungs- und Substitutionsprozesse zurückgeführt [66]. Den folgenden chemischen Eigenschaften von Zementen wird in Bezug auf die Langzeit-Immobilisierung von Radionukliden eine zentrale Bedeutung zugeschrieben [67]:

- Fällung von Kationen als Hydroxid durch den basischen pH-Wert der Porenlösungen
- Sorptionspotential der Reaktionsprodukte
- Niedrigere Löslichkeit einiger Radionuklide durch das in den Porenlösungen von hütten-sandreichen Zementen herrschende negative Redoxpotential [65]
- Substitutionsvermögen der Zementphasen.

3.3.1 Rückhaltevermögen des Zementsteins

Die Elemente Cs und Ba bzw. Sr und Y tragen mit etwa 50 bzw. 30% zur Gesamtaktivität der flüssigen radioaktiven Abfälle bei. Als Hauptträger der Radioaktivität ist deren Einbindung bzw. Immobilisierung von großer Bedeutung. ^{137}Cs wird als Analogon zum langlebigen ^{135}Cs untersucht. Als γ -Nuklid lässt sich ^{137}Cs mittels Gammaskopie besser bestimmen. ^{135}Cs mit einer Halbwertszeit von $2 \cdot 10^6$ a stellt in der Langzeitsicherheitsbetrachtung eines der kritischen Radionuklide dar und hat einen großen Anteil an einer möglichen Dosisbelastung der Biosphäre nach einer Freisetzung aus dem Endlager. Aufgrund der geringen Halbwertszeit der Elemente ^{137}Cs , ^{90}Sr , beispielsweise 30 Jahre für ^{137}Cs , nimmt ihre Bedeutung im Laufe

der Zeit ab, wohingegen die Bedeutungen langlebigen Radionuklide, z.B. Plutonium , Curium, aufgrund deren hoher Halbwertzeiten zunehmen.

3.3.1.1 Einbau in den CSH-Phasen

Die Hydrationsprodukte der Zementklinkerminerale (Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$) zeigen keine Immobilisierungsfunktion für das Element Caesium [68]. Als leicht lösliches Element unterliegt Caesium im alkalischen Medium der Porenlösung kaum einer chemischen Wechselwirkung. Die Mobilisierung ist im wesentlichen von der Permeabilität der Zementmatrix abhängig.

Die Rückhaltung von Caesium wird durch Zusätze von puzzolanischen oder latent hydraulischen Stoffen (Mikrosilica, Hüttensand-, Flugaschenzementen und „silica fume“...) deutlich verbessert. Das dem Zement zugegebene „Microsilica“ reagiert mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CSH-Phasen, die ein niedrigeres CaO/SiO_2 -Verhältnis als im Portlandzementpasten aufweisen. Als Hauptreaktionsprodukt von Systemen auf Zementbasis ist die Rückhaltefähigkeit der CSH-Phasen von großer Bedeutung. Mit abnehmenden CaO/SiO_2 -Verhältnis weisen die CSH-Phasen eine steigende Rückhaltefähigkeit auf. Die geringere Permeabilität dieser Zemente trägt zusätzlich zu einer Verzögerung der Cs-Auslaugung bei [69].

Allerdings sind die Rückhaltungsmechanismen von CSH-Phasen im Hinblick auf eine Immobilisierung von Radionukliden schwer abzuschätzen. Dies liegt zum Teil an dem unterschiedlichen Kristallinitätsgrad dieser Phasen. Die Rückhaltemechanismen werden meistens auf Sorptionsprozesse zurückgeführt [67].

Die Substitutionsfähigkeit der CSH Phasen ist aus den Arbeiten von Richardson et al. im Rahmen konventioneller Anwendungen abzuleiten. Mittels Kernresonanzspektroskopie wurde die Substitution des Elements Silizium in den CSH-Phasen durch Aluminium bestimmt [70]. Die durch Transmissionselektronenmikroskopie gewonnenen Punktanalysen lassen auf eine lineare Beziehung zwischen den Verhältnissen Al/Ca und Ca/Si in den CSH-Phasen schließen. Mit abnehmendem Ca/Si -Verhältnis steigt das Verhältnis Al/Ca . Diese Substitution und der Einbau anderer Ionen werden von Richardson et al. in einem CSH-Modell berücksichtigt. In diesem Modell wird Silizium teilweise durch Aluminium und Eisen ersetzt. Der Ausgleich der Ladung erfolgt durch Alkalikationen oder Calcium. Der Einbau der Anionen CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} wird ebenfalls bei diesem Modell angenommen. Insbesondere wird eine Erhöhung des Verhältnisses Al/Ca in CSH-Phasen mit hohem Polymerisationsgrad festge-

stellt. Diese CSH-Phasen entstehen in alkaliaktiviertem Hüttensand und Zementen, denen Zusätze an Flugasche oder Hüttensand zugemischt wurden.

Folgende Kationen und Anionen können in den CSH-Phasen durch Sorption oder Substitution eingebunden werden: Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ni, Co, Hg, Zn, Cd, Al, Fe, Cr, Pb, U, Cl, I, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ [71].

3.3.1.2 Einbau in den AFt-Phasen

Im Gegensatz zu Caesium zeigt Strontium ein anderes Verhalten in Zementen. Untersuchungen von Atkins lassen auf eine zentrale Rolle der Calciumaluminat-Phasen bei der Immobilisierung von Strontium schließen. Das Strontium substituiert bevorzugt Calcium in den AFt-Phasen (Ettringit). Diese Substitution ist in AFm-Phasen und CSH-Phasen deutlich geringer [65].

Im Hinblick auf die Rückhaltung von Radionukliden weist Ettringit durch seine Struktur, insbesondere Kanäle, interessante Substitutionsmöglichkeiten auf. Morphologisch erscheinen die Kristalle von Ettringit nadelförmig oder als hexagonale Prismen. Sie bestehen aus parallel angeordneten Säulen mit der Zusammensetzung $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O\}^{6+}$. Die gebildeten Al(OH)₆-Oktaeder sind mit CaO₈-Polyedern über die Kanten verbunden. Eine Säule wird abwechselnd aus diesen beiden Gruppen gebildet. Die freien Plätze in den Kanälen zwischen den Säulen sind pro Formeleinheit mit drei SO₄²⁻ und zwei H₂O besetzt. Die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Ettringit-Gruppe unterscheidet sich lediglich durch die Art und Anzahl der ausgetauschten Aluminiumkationen bzw. Sulfatanionen [12]. Verfügbare Ionen für eine Substitution sind Ca²⁺, Al³⁺, OH⁻ und SO₄²⁻. Die von Kumarathasan et al. zusammengestellten möglichen Substitutionen enthalten Kationen und Anionen, die auch in radioaktiven flüssigen Abfällen auftreten (Tabelle 4) [72].

Tabelle 4: Einbau von Anionen und Kationen in Ettringit

Ca^{2+}	Al^{3+}	SO_4^{2-}	OH^-
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ $\text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+},$ $\text{Ni}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$	$\text{B}(\text{OH})_4^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-,$ $\text{OH}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{AsO}_4^{3-},$ $\text{SeO}_4^{2-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{BrO}_3^-,$ $\text{NO}_3^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{ClO}_3^-,$ $\text{SO}_3^{2-}, \text{IO}_3^-$	O^{2-}

Das Ausmaß der Immobilisierung von Radionukliden ist von der Menge an Reaktionsprodukten abhängig. Die Bildung der letzteren hängt von dem Hydratationsverhalten des verwendeten Bindemittelsgemisches in Gegenwart der Abfalllösung ab. Die Bildungsrate ist in Systemen auf Hüttensandbasis langsamer. Das aus den unterschiedlichen oben beschriebenen Experimenten festgestellte Rückhaltevermögen der Reaktionsprodukte berücksichtigt nicht den Einfluss von Nitraten, die in großen Mengen in der Abfalllösung vorliegen.

3.3.2 Beständigkeit von zementierten radioaktiven Abfällen

In einem Endlager läßt sich der Zutritt von Wasser zu den zementierten Abfallgebinden langfristig nicht mit Sicherheit ausschließen. Als endlagerrelevante Laugen in Steinsalzformationen werden folgende Lösungszusammensetzungen betrachtet [73]:

- $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Q-Lauge)
- $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-(NaCl-KCl)-H}_2\text{O}$ (Mg-reiche Lösung)
- $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (wirtsgesteintypische Lauge)
- Granitwasser: Hiermit wird ein Grundwasser im Kristallin (Grimmel West, Schweiz) bezeichnet [74].

Die stattfindenden Korrosionsvorgänge führen zu einer Freisetzung von Radionukliden in der näheren Umgebung. Die Kinetik der Korrosion ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Die bei der Auslaugung bestimmenden Faktoren lassen sich in drei Kategorien einteilen [75]:

1) Umgebungsbedingungen:

- Temperatur
- Druck
- Strahlung
- Verhältnis Oberfläche der zementierten Abfälle zum Volumen der umgebenden Lauge

2) Eigenschaften der Lauge:

- Zusammensetzung der Lösung
- pH-Wert
- Redoxpotential
- Durchflussgeschwindigkeit

3) Eigenschaften des zementierten Abfalls:

- Chemischen Wechselwirkung der Abfalllösung mit der Zementmatrix
- Physikalische Eigenschaften des zementierten Produkts (Porosität, Permeabilität, Oberflächenbeschaffenheit)

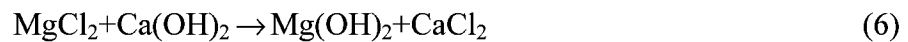
3.3.3 Auslaugverhalten

Das Auslaugen von zementierten Produkten ist auf das Konzentrationsgefälle zwischen den chemischen Elementen in der Porenlösung und dem umgebenden wässrigen Medium (Wasser oder Lauge) zurückzuführen. Dieser Vorgang kann durch verschiedene Mechanismen beschrieben werden:

- Diffusionsmechanismus: Aus der Ermittlung des freigesetzten bzw. löslichen Anteils eines Elements in der umgebenden Lösung über die Zeit wird ein effektiver Diffusionskoeffizient abgeleitet. Am besten läßt sich die Freisetzung von Cäsium mit einem Diffusionsmodell beschreiben [69, 76].

Zur Beschreibung des Auslaugverhaltens von chemischen Elementen, die einer chemischen Wechselwirkung mit der Zementmatrix unterliegen, sind weitere Vorgänge neben dem Diffusionsvorgang zu berücksichtigen. Insbesondere können die unterschiedliche Löslichkeit der Radionuklide und der Elemente der Zementmatrix bzw. unterschiedliche Auflösung- und Sorptionsvorgänge und die Bildung einer Reaktionsschicht bezüglich der Diffusion geschwindigkeitsbestimmend sein [77].

- Auflösungsmechanismus: Durch diesen Mechanismus werden Verbindungen in der Zementmatrix bzw. Porenlösung aufgelöst. Die Kinetik der Auflösung wird u.a. von der Sättigungskonzentration der gelösten Stoffe in der Porenlösung bzw. im Auslaugmedium bestimmt. Hierbei sind die Temperatur sowie die Durchflussgeschwindigkeit der umgebenden Lauge von großer Bedeutung [78]. Sowohl die Geschwindigkeit der Auflösung als auch der abgeleitete Diffusionskoeffizient sind von der Porenstruktur bzw. Permeabilität und deren Veränderungen während der Auslaugung abhängig [79]. Bei einer langsameren Auflösungsrate gegenüber der Diffusion der betrachteten Elemente, kann das Diffusionsmodell nicht angewandt werden.
- Eindringung von Ionen: Neben dem Transport von chemischen Elementen in die umgebende Lösung dringen Ionen aus der Lösung in die Zementsteinmatrix ein. Dies führt zu Reaktionen der eingedrungenen Ionen mit den Zementhydratphasen und gegebenenfalls zu einer Herabsetzung der Zementfestigkeiten [80]. Insbesondere sind MgCl_2 -haltige Lösungen für die Zementpastenbeständigkeit nachteilig [81], [82]. Dabei reagiert das Calcium aus den Hydratprodukten der Zementsteinmatrix wie folgt (6)



Es findet ein Austausch zwischen den Ionen Mg^{2+} und Ca^{2+} statt. Dabei wird das lösliche Calciumsalz CaCl_2 gebildet. Eine weitere Reaktion ist die Bildung von Friedelschem Salz ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) durch die Reaktion der Cl^- -Ionen mit calciumaluminathaltigen Hydratphasen. Magnesiumoxychlorid ($\text{Mg}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wird in konzentrierten MgCl_2 -haltigen Lösungen durch die Reaktion von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit Cl^- Ionen gebildet [83]. Aufgrund der geringeren Dichte der neu gebildeten Phasen sind diese Reaktionen mit einer Volumenzunahme der Zementsteinmatrix verbunden. Infolge der auftretenden Spannungen entstehen Treibschäden.

Mit fortschreitender Korrosion bzw. Abnahme der pH-Werte in den Porenlösungen werden die CSH-Phasen instabil. Der Abbau dieser Phasen führt zur Erhöhung der Permeabilität und zur Herabsetzung der Festigkeit. Dabei werden Magnesiumsilikathydratphasen gebildet [9].

- Bildung einer Reaktionsschicht: Die Reaktion des Zementproduktes mit dem wässrigen Medium führt zur Bildung einer Reaktionsschicht. Diese besteht aus Mineralphasen, deren mineralogische und chemische Eigenschaften sich von dem ursprünglichen Zementprodukt unterscheiden. Die Eigenschaft dieser Schicht und deren Einfluss auf die Freisetzung von Radionukliden sind von der Lauge bzw. Zementzusammensetzung abhängig. Beim Auslaugen von Zementprodukten in Mg - bzw. CO_2 -haltigen Laugen werden schwerlösliche Mg -

Verbindungen bzw. CaCO_3 gebildet. Insbesondere wird der Bildung von CaCO_3 an der Oberfläche bzw. in den Porenlösungen eine Barrierefunktion bezüglich der Freisetzung von Strontium und Caesium bzw. eine Abnahme der Porosität zugeschrieben [84 - 86].

3.3.4 Einfluss der Strahlung

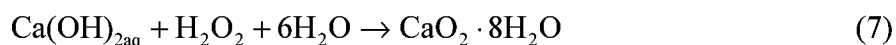
Eine weitere Eigenschaft von radioaktiven Abfällen ist die Erzeugung von Strahlung bedingt durch den radioaktiven Zerfall der Radionuklide. Durch die Strahlung treten im Zement Änderungen der Mikrostruktur der Zementmatrix auf. Diese beiden Effekte können durch Dehnungsdifferenzen, die Festigkeitsentwicklung, eine Gasentwicklung sowie das Auslaugverhalten verfolgt werden [87, 88]. Allgemein hängt die Natur der auftretenden Effekte von der Zusammensetzung des Abfalls bzw. der Beständigkeit der jeweilig vorhandenen Stoffe - insbesondere organischen Stoffen (z.B. Harze aus der chemischen Abtrennung) - bezüglich der Strahlung und der Natur der letzteren (alpha, beta oder gamma) ab, so dass die Effekte abfallproduktspezifisch sind [89]. Bei zementierten Abfällen treten in Abwesenheit von organischen Stoffen, Volumenänderungen durch der Strahlung quasi nicht auf.

Die Radiolyse von Wasser führt durch Ionisierung der Wassermoleküle zur Bildung von H_2 , H_2O_2 , H^+ , OH^- , e^-_{aq} , $\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$..[90]. Durch die Ermittlung des Redoxpotentials der Porenlösungen kann der Einfluss der Strahlung bzw. Radiolyse verfolgt werden und können darüber hinaus Rückschlüsse über neue auftretende Hydratphasen gewonnen werden.

In Porenlösungen von Zementen, insbesondere hüttensandreichen Zementen, führt die Radiolyse zur Verschiebung des Redoxpotentials in Richtung reduzierender Bedingungen bzw. H_2 -Entwicklung und O_2 -Sorption [65]. Die beobachtete Verschiebung des Redoxpotentials im zementierten Produkt wird auf zwei Mechanismen zurückgeführt [91]:

- Sorption der oxidierenden Spezies in der Zementmatrix bzw. den Zementphasen.
- Die Oxidation der vorhandenen reduzierenden Spezies (S^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) in den Porenlösungen von hüttensandreichen Zementen.

So wird z.B die Abnahme des Peroxids auf die Bildung von $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gemäß folgender Reaktion zurückgeführt (7) [92]:



Eine ähnliche Abnahme der H_2O_2 -Konzentration wurde in Gegenwart von CSH-Gel festgestellt [91]. Eine Ausnahme bilden die nitrathaltigen radioaktiven zementierten Abfälle. Hier wird das Redoxpotential in Richtung oxidierender Bedingungen verschoben [93], [87]. Die

Radiolyse von Nitrat bzw. die Bildung von oxidierenden Spezies ist für diese Verschiebung verantwortlich [65].

Die Verschiebung des Redoxpotentials in der Porenlösung hat die Bildung des Reaktionsproduktes Ettringit in bestrahlten Zementproben, die aus Hüttensand und Portlandzement hergestellt worden sind, zu Folge [94]. Dies wird auf die Oxidation der in Porenlösungen vorhandenen Sulfidspezies S^{2-} zu Sulfat SO_4^{2-} , zurückgeführt. Die entstehende Sulfatspezies führt zur Bildung des Ettringits.

Weiterhin ist die Bildung von H_2 bzw. anderer Gase in Bezug auf den resultierenden Druck von großer Bedeutung für die Festigkeit des zementierten Produktes. Dabei spielt die Porenstruktur bzw. die Permeabilität des Zementproduktes eine entscheidende Rolle [91].

4 Experimenteller Teil

4.1 Untersuchungsmethoden

4.1.1 Untersuchungen an Ausgangsmaterialien

4.1.1.1 Dichte

Die Dichte der Ausgangsmaterialien wurde mit einem Vergleichspyknometer (AccuPyk 1330) der Firma Micromeritics durchgeführt. Als Messgas wurde Helium verwendet.

4.1.1.2 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach dem Blaine-Verfahren. Das Verfahren basiert auf der Luftdurchströmbarkeitsmethode. Die spezifische Oberfläche wird mit einem Sandoberflächenmessgerät der Firma Toniindustrie nach DIN EN 196 Teil 6 ermittelt. Außerdem wurde die spezifische Oberfläche durch Stickstoffadsorption nach dem BET-Verfahren bestimmt. Diese Untersuchung erfolgte mit dem Area-Meter der Firma Ströhlein nach DIN EN 66 132.

4.1.1.3 Granulometrie

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Ausgangsstoffe erfolgte mit einem Lasergranulometer MasterSizer 2000 der Firma Malvern. Als Dispergiermedium wurde Isopropanol verwendet.

4.1.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die zu untersuchenden Pulver wurden bei 1000°C geglüht und mit einem Achatmörser auf eine Korngröße $< 63\mu\text{m}$ aufgemahlen. Die gemahlenen Pulver wurden mit einem glasbildenden Aufschlussmittel (Lithiumtetraborat-metaborat) im Verhältnis 1 zu 5 vermischt und bei 980°C in einem Schmelzkarussell der Firma Schoeps unter permanentem Schwenken erhitzt. Nach ausreichender Homogenisierung der Schmelze wurde diese unter einem Luftstrom abgekühlt. Die so erlangte Schmelztablette wurde mit einem **RöntgenFluoreszenzAnalyse**-Gerät (RFA) vom Typ PW 2404 der Firma Philips untersucht.

4.1.1.5 Chemische Analyse

Der Anteil an Alkalien K_2O und Na_2O in den verwendeten Bindemitteln wurde nasschemisch mittels eines AtomAbsorptionSpektroskopiegerätes (AAS) der Firma Perklin-Elmer ermittelt. Die Bestimmung des Sulfats (SO_4^{2-}) erfolgte mittels Ionenchromatographie.

4.1.2 Physikalische Untersuchungen an Bindemittelpasten (inaktive Proben)

4.1.2.1 Erstarrungszeit

Die Erstarrungszeit wurde mit einem Vicatgerät der Firma Toniindustrie nach DIN EN 196 Teil 3 ermittelt.

4.1.2.2 Massen- und Längenänderung

Die Massenänderung wurde als Differenzmessung zur ersten Wägung (nach dem Ausformen) mit einer Analysenwaage bestimmt und in M.-% berechnet.

Die Längenänderung der Proben wurde mittels eines Graf-Kaufmann-Geräts ermittelt. Die Messgenauigkeit dieses Gerätes liegt bei 0,001mm. Die Auswertung erfolgte als Differenzmessung in Bezug auf die erste Messung (nach der Ausformung). Die jeweilige Längenänderung wurde auf die Probenlänge bezogen und in mm/m angegeben.

4.1.2.3 Festigkeitsprüfungen (Druck-, Biegezugfestigkeit)

Die Biegezug- und Druckfestigkeiten wurden nach DIN EN 196 Teil 1 bestimmt. Die Biegezugfestigkeit wurde als Mittelwert aus zwei Prismenversuchen ermittelt. Anschließend wurde die Druckfestigkeit als Mittelwert der Druckversuche an vier Bruchstücken bestimmt.

Bei einigen Proben wurde die Druckfestigkeit an zylindrischen Prüfkörpern (h: 2 cm, Ø: 2cm) mit einer hydraulischen Kleinprüfpresse der Firma Toniindustrie bestimmt. Diese Proben wurden hierzu planparallel geschliffen. Die gemessene Kraft wurde auf den Probenquerschnitt bezogen und aus je 3 einzelnen Messungen die Druckfestigkeit gemittelt.

4.1.2.4 Porosimetrie

Bei der Betrachtung und Bestimmung der Art der Poren wird der Gesamt-Porenraum in zwei Kategorien unterteilt:

- Nutzporenraum: durchströmbare Poren und Sackgassen-Poren
- abgeschlossener Porenraum

Die verwendete Methode zur Bestimmung der Porosität des Abfallproduktes ist das Quecksilberdruckverfahren. Das Quecksilber als kohäsive Flüssigkeit wird unter Druck in die Porenräume gepresst. Der gemessene Druck steht in direktem Zusammenhang zum füllbaren Porenvolumen. Unter Annahme kreisförmiger Poren läßt sich der Zusammenhang zwischen Porenradius und Druck mit der Washburn-Gleichung (8) beschreiben:

$$P = \frac{2\sigma \times \cos\theta}{r_p} \quad (8)$$

Hierbei sind:

r_p : Porenradius [nm]

σ : Oberflächenspannung von Quecksilber

θ : Benetzungswinkel zwischen Quecksilber und Zementstein

P: Hg-Druck (Mpa)

Mit einem Benetzungswinkel von $141,3^\circ$ und einer Oberflächenspannung von $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ N cm}^{-1}$ folgt aus (8) :

$$r_p = \frac{7500}{P} \quad (9)$$

Die Messung erfolgte an Zylinderbohrkernen aus Flachprismen. Der Durchmesser und die Höhe dieser Proben betrugen jeweils 1 cm. Die Proben lagen 24 Stunden in Isopropanol und wurden anschließend 24 Stunden bei 50°C getrocknet. Pro Probenserie wurde 2 Messungen durchgeführt.

Aus dem ermittelten Porenvolumen in Abhängigkeit des Porendurchmessers lassen sich zwei Parameter berechnen: der Sortierungsgrad S1 und die Steigung der Porensummenkurve S2.

Der Sortierungsgrad wird wie folgt berechnet (10):

$$S1 = Q_3/Q_1 \quad (10)$$

wobei Q_1 bzw. Q_3 die ermittelten Porendurchmesser bei 25% bzw. 75%-iger Sättigung des Porenraums sind. Je näher der errechnete Wert der Zahl 1 kommt, desto besser ist die Sortierung.

Die Steigung der Porensummenkurve lässt sich wie folgt berechnen (11):

$$S_2 = Q_1 \times Q_3 / (Q_2)^2 \quad (11)$$

wobei Q_2 die ermittelten Porendurchmesser bei 50% sind. Eine symmetrische Verteilung von kleinen und großen Porendurchmessern ist für Zahlenwerte S_2 näher zu 1 gegeben. Bei $S_2 > 1$ sind die großen Poren über einen weiteren Porendurchmesserbereich als die kleinen Poren verteilt. Dementsprechend bezeichnet $S_2 < 1$ eine Verteilung der kleinen Poren über einen weiteren Durchmesserbereich als die großen Poren.

Die Messung erfolgte mit einem Quecksilberdruckporosimeter der Serie Autoscan der Firma Quantachrome nach dem Prinzip der Quecksilberintrusion/-extrusion. Der Enddruck lag bei 50 MPa.

4.1.3 Röntgenbeugungsanalyse (RBA)

Zur Mineralphasenanalyse wurden aus verfestigten Pasten Stücke herausgesägt und mit Isopropanol in der Scheibenschwingmühle 20 Sekunden aufgemahlen. Nach der Abfiltration und anschließender 24 stündiger Trocknung bei 50° C wurden die Proben im Mörser auf eine Korngröße <63 µm zerkleinert. Die Phasenanalyse wurde mit einem Pulverdiffraktometer der Firma Philips im 2θ-Bereich von 0° bis 70° mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0,9°/min durchgeführt.

4.1.4 Chemische Untersuchungen

4.1.4.1 Hydratation von Hüttensand in Gegenwart wässriger Medien

Die Untersuchungen des Hydratationsverhaltens erfolgten an einem handelsüblichen deutschen Hüttensand. Für diese Experimente wurde der granuliert Hüttensand bis auf eine spezifische Oberfläche von 2800 cm²/g nach Blaine aufgemahlen. Die Hydratation des Hüttensandes wurde in zwei Natriumhydroxid-Lösungen (1M und 0,01M) sowie in destilliertem Wasser in PE-Flaschen mit einem Volumen von 500 mL unter Luftverschluss und bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Massenverhältnis von Lösung zu Hüttensand lag bei 1. Während der Auslaugung wurden die Lösungen auf einer Rollenbank durchmischt. Nach verschiedenen

Auslaugzeiten wurde die Suspensionen durch einen Büchnertrichter mit einem Filterpapier zur quantitativen Bestimmung (Blau Band Nr. 589³ Schleicher & Schüll) abfiltriert. Das Filtrat wurde in 100 mL PE-Flaschen gesammelt. Ein Teil des Rückstandes wurde mit Isopropanol-Lösung versetzt, um die Hydratation zu stoppen. Die daraus erhaltene Suspension wurde abfiltriert und anschließend bei 50°C getrocknet. An dieser Probe erfolgte eine Phasenanalyse mittels RBA und die Bestimmung des Reaktionsgrades des Hüttensandes. Die Elementkonzentration im Filtrat wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt. Die Nachweisgrenzen der zu bestimmenden Elemente sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Nachweisgrenzen der gemessenen Elemente

Element	Konzentration [mg/l]
Aluminium	0,06-0,10
Calcium	0,10
Silizium	0,50
Natrium	0,05
Magnesium	0,05

4.1.4.2 Bestimmung des Hydratationsgrades von Hüttensand

Die Bestimmung des Anteils an hydratisiertem Hüttensand wurde mittels eines chemischen Extraktionsverfahrens durchgeführt [39]. Das Prinzip beruht darauf, dass Zementbestandteile und Hydratationsprodukte in alkalischen Medien mit einem pH-Wert >11 schneller aufgelöst werden, während der unhydratisierte Hüttensand nur geringfügig angegriffen wird.

Nach der chemischen Extraktion wurde die Lösung filtriert. Der verbliebene unlösliche Rückstand bestand aus unhydratisiertem Hüttensand und geringeren Mengen an ungelösten Hydratprodukten. Bei der Ermittlung des Hydratationsgrades werden die Mengen an ungelösten Hydratationsprodukten sowie der Anteil an gelöstem, unhydratisiertem Hüttensand berücksichtigt [39].

4.1.5 Untersuchungsverfahren an den radioaktiven Proben

4.1.5.1 Alphaspektrometrie

Die Bestimmung der α -Strahler erfolgte durch die α -Spektrometrie. Die zu untersuchende Probe wurde auf einen geeigneten Probenträger aufgetragen und in eine Gitterionisationskammer eingebracht. Das Prinzip der Messung beruht auf der Eigenschaft von α -Teilchen, Gase zu ionisieren. Die daraus resultierenden Spannungsimpulse sind proportional zu der Energie der α -Teilchen. Über einen Vorverstärker und Hauptverstärker werden die Spannungsimpulse weiter verarbeitet, so dass eine Zuordnung der Impulshöhe in Energiekanäle (1024) erfolgt. Die Auftragung der Energiekanäle als Abszisse gegenüber der Häufigkeit der Ereignisse als Ordinate liefert ein Spektrum. Das Identifizieren und Quantifizieren von α -Nukliden lässt sich jeweils aus der Lage der Peakenergie und der Zählrate ableiten. Eine Energieauflösung zwischen 30 und 35 KeV wird mit diesem Verfahren erreicht und ermöglicht für die meisten α -Nuklide eine gute Zuordnung.

4.1.5.2 Gammaspektrometrie

Reine γ -Strahler senden elektromagnetische Strahlung in Form von γ -Quanten aus, die auch als Begleitstrahlung von α - und β -Strahlern gefunden wird. Die γ -Strahlung wird mittels eines Halbleiterdetektors, an dem ein elektrisches Feld anliegt, gemessen. Die γ -Quanten erzeugen freie Ladungsträger, deren Anzahl proportional zur Energie des γ -Strahlers ist. Die dabei entstehenden Spannungsimpulse werden über einen Verstärker schließlich in Energiekanäle zugeordnet. Die Auftragung der Impulshöhenverteilung als Ordinate gegenüber die Energiekanäle als Abszisse liefert das γ -Spektrum.

4.1.5.3 Liquid Scintillation Counting (LSC)

LSC ist in der Radioanalytik eine gängige Methode, um die Gesamtaktivität einer Probe zu bestimmen und um β -Nuklide eindeutig zu identifizieren. β -Nuklide zeigen ein kontinuierliches Spektrum. Die Endpunktenergie dient zur Identifizierung des β -Radionuklides. Eine Verschiebung dieser Energie zu niedrigeren Energien wird als Quencheffekt bezeichnet und insbesondere durch chemische Prozesse hervorgerufen. Das in der Probe befindliche Solut wird durch die Energie, die aus dem radioaktiven Zerfall stammt, angeregt. Bei der anschließenden Relaxation in den Grundzustand des Solutes wird Energie in Form von Photonen frei.

Diese treffen auf eine Photokathode, schlagen Elektronen aus ihr heraus, die von einer Anode angezogen werden, um erneut Elektronen herauszuschlagen. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrfach und somit kann letztendlich ein auswertbarer Impuls detektiert werden.

Die Messungen wurden mit einem LSC-Gerät vom Typ Tri-Carb 2770 TR/SL der Firma Canberra-Packard GmbH, Dreieich durchgeführt.

4.1.6 Analytische Identifizierung und Quantifizierung der Radionuklide

4.1.6.1 Bestimmung von ^{137}Cs

1 mL der Probelösung wurde mit 9 mL 0,1 M HNO_3 -Lösung versetzt und mit einem Gamma-Spektrometer mit Germaniumdetektor der Fa. Canberra vermessen. Den vorhandenen γ -Strahlern wurde die jeweilige Aktivität zugeordnet.

Bei diesem analytischen Vorgang ergibt sich aus der Summation der Pipettierfehler ein Fehler von 3%. ^{137}Cs lässt sich eindeutig nachweisen und der Messfehler des Messgerätes liegt unterhalb 5 %. Daraus ergibt sich für die analytische Bestimmung ein Gesamtfehlerbereich von ca. $<\pm 10\%$. Die Messgenauigkeiten für weitere Nuklide unterschiedlich sind groß und müssen im Einzelfall betrachtet werden.

4.1.6.2 Abtrennung von ^{137}Cs

^{137}Cs ist ein sogenanntes Leitnuklid und in den vorhandenen Proben der Hauptaktivitätsträger. Eine Abtrennung ist für die eindeutige Quantifizierung der anderen γ -Strahler (^{144}Ce , ^{125}Sb , ^{106}Ru , ^{154}Eu) notwendig. Hierfür wird die Probenlösung nach der ersten γ -Messung mit 6,7 mL konzentrierter HNO_3 versetzt, damit eine ca. 8M HNO_3 saure Lösung vorliegt. 3 g Ammoniummolybdatphosphat (AMP) wurden als Kationenaustauscher zugegeben und nach kurzem Schütteln wurde die Probe für 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Filtration (0,22 μm Spritzenvorsatzfilter) werden 10 mL des Filtrates für eine zweite γ -Messung abgenommen.

Bei diesem analytischen Vorgang treten zwei Pipettierfehler auf, so dass der Fehler für die Abtrennung ca. 2% beträgt.

4.1.6.3 Bestimmung von ^{90}Sr

Aus dem Filtrat der Cs-Abtrennung wurde 1 mL entnommen und mit 0,5 mL konzentrierter HNO_3 versetzt. Zwecks Bestimmung der Wiederfindungsrate wird 0,1 mL einer standardisierten inaktiven Strontiumlösung zugegeben. Die gesamten 1,6 mL werden auf eine konditionierte mit Sr-Harz (Eichrom) gefüllte PE-Säule aufgegeben. Mit 9,9 mL 8 M HNO_3 -Lösung wurde anschließend gewaschen. Dann erfolgte mit 9 mL einer 0,05 M HNO_3 -Lösung die Elution von ^{90}Sr . 1 mL des Eluates wurden zur Bestimmung von ^{90}Sr mittels Liquid Scintillation Counting (LSC) verwendet. Die Messungen wurden mit einem LSC-Gerät vom Typ Tri-Carb 2770 TR/SL der Firma Canberra-Packard GmbH, Dreieich durchgeführt. 100 μL des Eluates wurden zur Bestimmung des inaktiven Strontiums mittels ICP-OES benötigt.

Unter Berücksichtigung der Pipettierfehler (5%) kommt für ^{90}Sr der Fehler der Festphasentrennung hinzu, welcher aber genau durch die Bestimmung des inaktiven Sr-Standards angegeben wird.

4.1.6.4 Bestimmung von α -Strahlern

Für die Bestimmung der α -Strahler werden salzfreie Proben benötigt, denn bei der Direktpräparation tragen die Salze durch Verkrustung zu stärkerer Selbstabsorption bei. Um diese Verluste in der Zählzelle zu vermeiden, werden die Proben extrahiert und anschließend auf ein Edelstahlplättchen eingedampft.

Die Identifizierung sowie die Quantifizierung von ^{238}Pu und ^{241}Am werden durch die Überlagerung der jeweiligen Linienspektren erschwert. Zur Bestimmung der Aktivitäten ist daher eine Extraktion der Nuklide erforderlich.

Die Messung erfolgte mit einer Alpha-Spektrometer der Fa. Ortec in einer evakuierten α -Gitterkammer mit einem Argon-Methan-Gemisch als Zählgas.

4.2 Radioaktive Proben

4.2.1 Herstellung radioaktiver zementierter Proben

Die Arbeiten wurden in den Chemiezellen des Instituts für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (ISR-3) durchgeführt. Die Herstellung der radioaktiven Proben kann in vier Phasen unterteilt werden: Auflösung (1), Extraktionsprozess (2), Neutralisation (3), Verfestigung (4).

4.2.1.1 Auflösung

Die Auflösesepparatur bestand aus einem 2L-Kolben, der mit einem Intensivkühler, einem Thermofühler und einem 700 mL Tropftrichter, der mit Druckausgleich versehen war (Abbildung 6). Die während der Auflösung freigesetzten Gasen wurden durch drei Waschflaschen geleitet. Die erste Waschflasche ist leer, die zweite mit Natronlauge und die dritte mit einem Iodabsorber befüllt. Der Kolben wurde mit einem Heizpilz, der aufgrund einer Hubvorrichtung in der Höhe steuerbar ist, aufgeheizt.

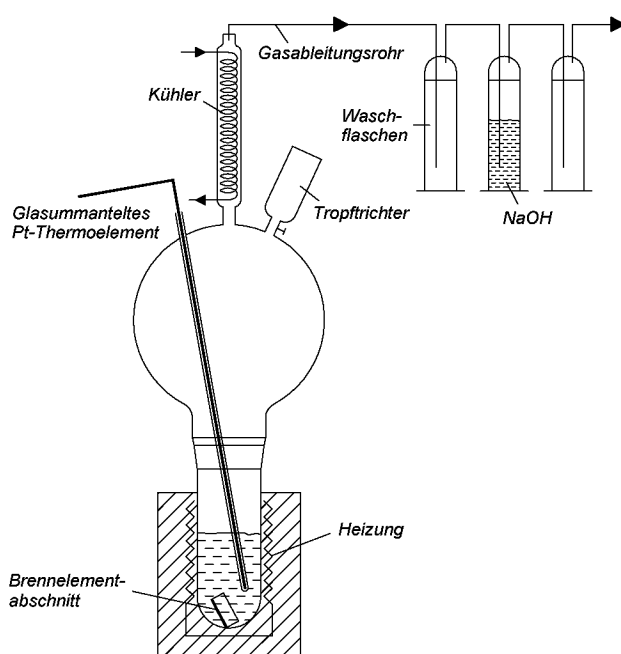


Abbildung 6: Apparatur zur Auflösung eines BE

Aus dem inneren Brennstoffrohr des abgebrannten Brennelementes ESR A8 611 wurden fünf Ringe mit einer Breite von 1,6 cm und einem Gesamtgewicht von 66 g ausgeschnitten. Die Brennelementabschnitte wurden zerdrückt, so daß ihre Zufuhr in die Apparatur durch den Schliff des Kolbens erfolgen konnte, in dem bereits 600 mL destilliertes Wasser waren. Während des Siedeprozesses wurden 600 mL 12M HNO_3 , in der 0,55 g Quecksilbernitrat als Katalysator gelöst waren, zugetropft.

Nach einer Induktionszeit von einigen Minuten begann die Auflösung der Brennelementabschnitte unter Entwicklung von Wasserstoff und nitrosen Gasen. Für die anschließende Be-

Experimenteller Teil

stimmung des Radionuklidgehalts der Lösung war es nötig die der heißen Zelle entnommene Probe aufgrund der hohen Dosisleistung zu verdünnen .

Die ermittelte Zusammensetzung der aktiven Lösung ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Aktivitätswerte wurden am 22.September 1998 gemessen, wurden aber auf den 4.Mai 1995 bezogen, da am 4.Mai 1995 das Brennelement aus dem Abklingbecken genommen wurde.

Tabelle 6: Zusammensetzung der aktiven Lösung

Nuklide	Aktivität [kBq / ml]	
	gemessen am	
	22.09.1998	04.05.1995
⁹⁰ Sr	84730	91930
⁹⁰ Y	84730	-
¹³⁴ Cs	2312	7205
¹⁴⁴ Ce	3082	62506
¹⁵⁴ Eu	722	949
¹³⁷ Cs	95414	1031314
¹⁵⁵ Eu	439	712
¹⁴⁴ Pr	2458	-
HTO	113	136
¹²⁵ Sb	132	309
¹⁰⁶ Ru	728	7270
¹⁰⁶ Rh	<u>12</u>	-
⁶⁰ Co	14	22
^{110m} Ag	5	155
Alpha-Nuklide		
²³⁶ U	40	-
²³⁴ U	420	420
^{239/240} Pu	2950	-
²³⁸ Pu / ²⁴¹ Am	9940	-

-: nicht bestimmbar, da zu diesem Zeitpunkt bereits zerfallen

Die Radionuklide ^{137}Cs , ^{90}Sr und ^{90}Y bilden mehr als 90% der Gesamtaktivität. Bei der Auflösung des Brennelements blieb ein Rückstand aus schwerlöslichen Metallen (Palladium, Zirkonium...) in Form feiner Partikel zurück.

Die gelöste Menge an Aluminium betrug in der gesamten Lösung 60,5 g. Aus der bekannten Masse des eingesetzten Brennelement-Abschnittes (66g) und der Menge an gelöstem Aluminium wurde die Uranmenge mit 5,5g berechnet.

4.2.1.2 Extraktionsprozess

Die durchgeführte Extraktion dient dazu, das Uran und Plutonium von den Spaltprodukten abzutrennen. Dafür wurden 300 mL Dodecan mit 6% TriButylPhosphat (TBP) zur Lösung zugegeben und das ganze stark gerührt. Der Extraktionsfortschritt wurde durch Probenahme aus der wässrigen Lösung bestimmt. Der Gehalt an Plutonium wurde gemessen und der Extraktionsvorgang solange wiederholt, bis der Gehalt an ^{239}Pu $< 0,15$ kBq/ml, war. Dazu mußte die Extraktion fünf mal wiederholt werden. Der Ablauf der Extraktion ist in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Effizienz dieser Methode ist für dieses Experiment ausreichend, aber sicherlich nicht vergleichbar mit der gängigen technischen Abtrennung, in der Mixer-Settler-Batterien eingesetzt werden.

Tabelle 7: Extraktionsdurchläufe

Extraktions-Vorgang	1		2		3		4		5
	WL*	OP**	WL	OP	WL	OP	WL	OP	WL
	[kBq/ml]								
^{238}U	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01
^{235}U	< 0,1	2,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01
^{236}U	< 0,1	7,5	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01
^{234}U	4,9	148,8	< 0,1	16,5	0,2	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,08
$^{239/40}\text{Pu}$	40,7	845,0	1,7	147,0	0,3	13,6	0,16	1,16	<u>0,14</u>
$^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$	246,5	2391,0	158,0	414,0	146,0	48,4	-	-	-
^{238}Pu	-	-	6,3	-	1,4	-	0,68	-	0,54

*: wässrige Lösung **: organische Phase

Die organische Phase wurde entfernt und die verbleibende wässrige Phase enthielt die Spaltprodukte und Transurane.

4.2.1.3 Neutralisation

Zur Neutralisation wurde die wässrige Phase langsam in eine 17,5M NaOH-Lösung gegossen. Dies erfolgte unter kontinuierlichem Rühren in einem doppelwandigen 2 Liter-Glasbecher, welcher mit Wasser gekühlt wurde. Das Volumen an Natriumhydroxidlösung wurde nach Gleichung (12) berechnet. In dem UKAEA-Verfahren wird davon ausgegangen dass ein Teil des Aluminiumnitrats in der sauren Lösung zu $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3-x}(\text{OH})_x$ hydrolysiert. Bei der Berechnung der Menge an NaOH-Lösung wird der Grad der Hydrolyse durch die Konzentration AD (Anion Deficiency) berücksichtigt [95], d.h. ein Überschuss an NaOH-Lösung ist immer vorhanden. Der Wert für diese Abfalllösung lag bei 0,6.

$$\text{NaOH (Volumen)} = [\text{Al}] \times \left(4 - \frac{\text{AD}}{[\text{Al}]} \right) \times \left(\frac{V_1}{[\text{M}]} \right) \quad (12)$$

$[\text{Al}]$ = Aluminiumgehalt in der wässrigen Lösung (mol/L)

$[\text{AD}]$ = Anion Deficiency (mol/L)

V_1 = Volumen der wässrigen Lösung

$[\text{M}]$ = 17,5 mol/L (NaOH)

Mit einer Anion Deficiency von 0,6 ergibt sich ein Volumen an NaOH-Lösung von 330 mL, die zur Neutralisation eines Liters saurer Abfalllösung benötigt wurden. Die Zugabe der Abfalllösung zur NaOH-Lösung führte zur Bildung voluminöser Niederschläge, hauptsächlich $\text{Al}(\text{OH})_3$, bei pH-Werten zwischen 11,5 und 13,0 die unter Rühren feine Partikel bildeten. In der Lösung konnte anschließend noch ein Anteil von 19 mg/mL an Aluminium festgestellt werden

4.2.1.4 Zementierung

Die neutralisierte Lösung wurde mit einem Bindemittelgemisch aus 85,75% Hüttensand, 9,50% Portlandzement und 4,75% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verfestigt. Die verwendeten Bindemittel wurden aus der AEA-Dounreay geliefert. Die Zementierung erfolgte mit einem handelsüblichen Mischer mit einstellbarer Geschwindigkeit. Die Lösung wurde zuerst in den Kunststoffopf des Mixers überführt und danach das Bindemittelgemisch langsam zugegeben und vermischt. Das Verhältnis Lösung/Zement lag bei 0,55. Die Zementierung der gesamten Abfalllösung erfolgte in zwei Chargen. Die Zementmasse wurde zum Aushärten in vorbereitete Formen gegossen und mechanisch vibriert. Die Formen wurden mit PE-Folie abgedeckt, nach 72 Stunden ausgeformt und die Probekörper in geschlossenen Dosen aufbewahrt. Insgesamt wurden 6 Prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) und 36 Zylinderformen (h: 2 cm, $\varnothing$: 2 cm) hergestellt.

Um die Zusammensetzung einer Zementprobe zu bestimmen wurde diese mit einem speziell angefertigten Mörser aus Metall zerkleinert und vier verschiedene Teilstücke (zwischen 0,1 g und 0,3 g) entnommen. Anschließend wurden die Proben in der Mikrowelle mit einer Mischung von 3,5 mL HNO₃, 2 mL HBF₄ und 1 mL H₂O₂ aufgeschlossen. Der Aufschluß war vollständig und die Lösung klar.

In der **Tabelle 8** sind die nach Nukliden aufgelisteten Aktivitätswerte für die vier verschiedenen Bruchstücke angegeben.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Bruchstücke

Element	Bruchstücke					Abweichung
	Bq/g					
Gammanuklide	B1	B2	B3	B4	M*	
¹³⁴ Cs	1,78E+06	2,13E+06	1,10E+06	1,69E+06	1,67E+06	±4,27E+05 (26 %)
¹³⁷ Cs	2,22E+07	2,69E+07	1,38E+07	2,13E+07	2,10E+07	±5,45E+06 (26 %)
⁹⁰ Sr	1,62E+07	2,63E+07	1,30E+07	1,51E+07	1,77E+07	±5,94E+06 (34 %)
¹⁴⁴ Ce	1,13E+07	1,28E+07	7,38E+07	1,15E+07	1,08E+07	±2,35E+06 (22 %)
¹⁵⁴ Eu	1,46E+05	1,92E+05	1,03E+05	1,47E+05	1,47E+05	±3,61E+04 (25 %)
¹⁵⁵ Eu	8,57E+04	1,07E+04	5,76E+04	8,65E+04	8,42E+04	±2,02E+04 (24 %)
¹²⁵ Sb	5,21E+04	8,92E+04	4,48E+04	5,16E+04	5,94E+04	±2,01E+04 (34 %)
¹⁰⁶ Ru	1,39E+06	2,34E+06	1,16E+06	1,34E+06	1,56E+06	±5,29E+05 (34 %)
⁶⁰ Co	4,16E+03	7,31E+04	3,65E+03	4,47E+03	4,90E+03	±1,64E+03 (34 %)
^{110m} Ag	5,27E+03	8,26E+03	6,65E+03	1,52E+04	4,90E+03	±4,40E+03 (50 %)
Alphanuklide						
^{239/240} Pu	1,67E+01	3,18E+01	1,58E+01	1,93E+01	2,09E+01	±6,04E+00 (31 %)
²³⁸ Pu	5,25E+01	8,97E+01	5,14E+01	5,51E+01	6,22E+01	±1,60E+01 (26 %)
²⁴¹ Am	2,47E+03	4,61E+03	2,26E+03	2,86E+03	3,05E+03	±9,27E+02 (30 %)
^{243/244} Cm	1,04E+01	1,85E+01	0,73E+01	1,06E+01	1,17E+01	±4,13E+00 (35 %)
²³⁴ U	3,2E+00	0E+00	2,2E+00	0E+00	1,30E+00	±1,40E+00
²³⁵ U	-	-	-	-	-	-
²³⁶ U	-	-	-	-	-	-
²³⁸ U	-	-	-	-	-	-

M*: Mittelwert

Außer ^{110m}Ag können die Aktivitäten der γ -Nuklide in dem zementierten Abfall mit einem Fehler von 25 % bis 35 % angegeben werden. Die ermittelten Abweichungen können sowohl auf lokale Inhomogenitäten in den Zementproben, aber auch auf Summation von Pipetten- und Messfehlern bei den verschiedenen Schritten der Probenahme bis zur Auswertung zurückgeführt werden. Da bei der Probenahme nur jeweils 250 mg von der Gesamtprobenmenge der Zylinderform (12,5 g) entommen wurden, kann eine mögliche Inhomogenität der Gesamtprobe zu drastischen Fehlinterpretationen führen.

4.2.2 Experimenteller Aufbau für die Auslaugversuche der zementierten radioaktiven Proben

Zehn Zylinderproben wurden in verschiedenen aquatischen Phasen ausgelaugt. Als Lösungen wurden endlagerrelevante Salzlösungen, Granitwasser und zum Vergleich bidestilliertes Wasser verwendet, das vorher mit Argon gesättigt worden war. Die Salzlauge sowie das Granitwasser wurden nach gängigen Verfahren hergestellt [96]. Die Zusammensetzung dieser Lauge ist in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Zusammensetzung der verwendeten Auslaugmedien

	Lauge 1	Lauge 2	Lauge 3	Granitwasser
Zusammensetzung	[mol/1000 mol H ₂ O]	[mol/1000 mol H ₂ O]	[mol/1000 mol H ₂ O]	[mg/L]
NaCl	6,80	1,49	311,57	199,77
KCl	17,40	0,40	-	-
MgCl ₂	77,30	97,21	-	1,18
MgSO ₄	3,20	-	1,95	-
CaCl ₂	-	5,68	-	9,29
CaSO ₄	-	0,01	2,54	33,50
K ₂ SO ₄	-	-	2,82	-
CaF ₂	-	-	-	1,52
Na ₂ CO ₃	-	-	-	6,22
Na ₂ SO ₄	-	-	-	402,73
NaF	-	-	-	25,33
NaHCO ₃	-	-	-	392,38
pH bei 25°C	4,52	4,22	6,87	8,60

Sämtliche Versuche wurden unter Luftausschluß und bei Raumtemperatur durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Argon-Verteiler montiert, der es gestattete, sowohl die Versuchsansätze als auch die dazugehörigen Lösungsvorratsflaschen stets in einer Argonatmosphäre zu halten (Abbildung 7).

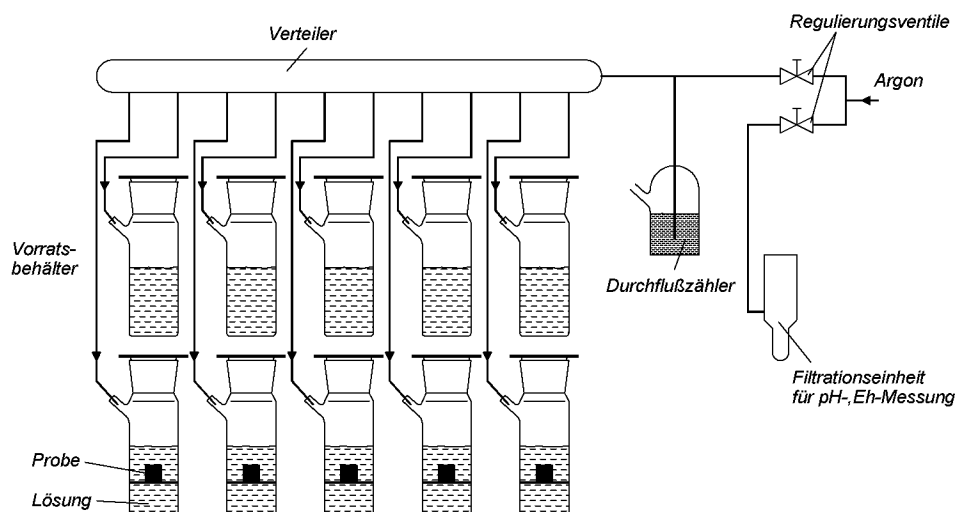


Abbildung 7: Experimenteller Aufbau zur Auslaugung radioaktiver Proben

Die Auslaugung wurde mit Zementproben durchgeführt, die insgesamt 210 Tage ausgehärtet waren. In die Auslaugflaschen wurden jeweils 200 mL der entsprechenden Lösung gefüllt. Das Verhältnis der Außenoberfläche der Probe zu dem Lösungsvolumen lag bei $0,095 \text{ cm}^{-1}$. Zur Kontrolle der freigesetzten Radionuklidmenge wurde nach 1, 5, 11, 19, 52, 132 und 247 Tagen eine Probe der Auslauglösung entnommen. Diese Lösung wurde durch einen Spritzenvorsatzfilter von $5 \mu\text{m}$ Porenbreite (Millipore) filtriert. Nach der Filtration wurde der pH- und der Eh-Wert der Lösung gemessen. Je nach Dosisleistung mussten die Proben verdünnt werden. Die entnommene Lösung aus den Auslaugflaschen wurde durch frische Lösung aus den Vorratsflaschen wieder ergänzt.

4.2.3 Herstellung und Auslaugung von verfestigter Abfalllösung dotiert mit ^{137}Cs und ^{90}Sr

In einem weiteren Auslaugexperiment wurde das Auslaugverhalten von Proben, die als Bindemittel nur Hüttensand enthielten, untersucht. Da die gesamte Lösung aus der Auflösung des Brennelementes für die oben beschriebenen Versuche bereits verbraucht war, wurde eine neue radioaktive Lösung hergestellt.

Experimenteller Teil

Hierzu wurden Aluminiumnitrat, Eisensulfamat und Quecksilbernitrat in destilliertem Wasser gelöst und zwei Standard-Lösungen mit jeweils 100 kBq ^{137}Cs und 50 kBq ^{90}Sr zugegeben. Das Eisensulfamat wird bei der Wiederaufarbeitungsvorgang in der organische Phase zugegeben um das Plutonium zu reduzieren. In einem weiteren Extraktionsschritt wird das Plutonium von Uran abgetrennt. Diese radioaktive Lösung wurde dann mit einer 17,5 M NaOH-Lösung neutralisiert. In Tabelle 10 ist die Zusammensetzung der Lösung zusammengestellt.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der Lösung

Reaktant	g/100 ml
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	48,00
$\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,19
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,046
NaOH	18,33

Die Zusammensetzung mit der neuen radioaktiven Lösung der hergestellten Proben P2 und P3 (Zylinderformen mit h: 2 cm, $\varnothing$: 2 cm) ist in Tabelle 11 zusammengestellt. Bei der Probe P1 handelt sich um die gleiche Bindemittelzusammensetzung die bei der Verfestigung der Brennelemente Verwendung fand. Die Lagerung der Proben erfolgte in luftdichten Dosen.

Tabelle 11: Zusammensetzung der hergestellten Proben

Probenbezeichnung		P1	P2 * ²	P3 * ³
Zusammensetzung des Bindemittels [M.-%]	Hüs 1 * ¹	85,75	100	100
	PZ	9,50	-	-
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,75	-	-
Verhältnis Lö- sung/Bindemittel		0,55	0,55	0,55

*¹ Hüs1: Hüttensand

*², Spezifische Oberfläche nach Blaine von $3240 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

*³ Spezifische Oberfläche nach Blaine von $5500 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

Die Auslaugung erfolgte in 500 ml PE-Flaschen nach 28 Tagen. Als Auslaugmedien wurden 200 ml von Lauge 2 bzw. destilliertes Wasser verwendet, die vorher mit Argon entgast wurden. Zur Ermittlung der freigesetzten Menge an ^{137}Cs wurden nach 1, 5, 7, 14, 21, 30 Tagen

jeweils 5 ml entnommen und durch frische Lösung ergänzt. Die freigesetzte Menge an ^{90}Sr wurde nach 14 und 30 Tagen ermittelt.

4.3 Herstellung von inaktiven Proben und alkaliaktiviertem Hütensand

4.3.1 Inaktive Proben

Wegen der hohen Dosisleistung der aktiven Zementproben in den heißen Zellen war die Anzahl an Untersuchungen aus technischen Gründen begrenzt.

Die weiteren Untersuchungen erfolgten an Proben, die mit inaktivem Material hergestellt worden waren. Als „MTR“ (Material Testing Reaktor) Abfalllösung wurde eine Lösung, die von der Atomic Energy Authority (AEA) hergestellt worden war, zu Simulationszwecken verwendet. Diese Lösung wird im folgenden als „Simulat“ bezeichnet. Die chemische Zusammensetzung dieser Lösung wurde mit Hilfe einer ICP-MS ermittelt (Tabelle 12).

Neben Aluminium und dem Brennstoffmischoxid enthält die Abfalllösung natürliche inaktive Isotope (Lanthaniden) und weitere chemische Elemente wie Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Hg^{2+} und NO_3^- , die während der Wiederaufarbeitungsvorgänge eingetragen worden sind. Der hohe Nitrat-Gehalt ist auf die 6 molare Salpetersäure, die bei dem Auflösungsvorgang des abgebrannten Brennelementes verwendet wird, zurückzuführen. Die ermittelte „Anion Deficiency“ dieser Lösung beträgt 1 mol/L. Daher werden für ein Liter Lösung 373 mL einer 17,5 M NaOH zur Einstellung eines basischen Milieus benötigt.

Tabelle 12: Zusammensetzung der Simulatlösung

Spezies	Konzentration
	[mg/L]
Al	50000
Additive	
NO ₃ ⁻	330000
SO ₄ ²⁻	1599
Fe	400
Hg	200
Spaltproduktsimulate	
Zr	28
Ru	48
Mo	96
Cs	30
Sr	36
Ba	36
Pr	12
Rb	13
Ce	24
Nd	44
La	12
Sm	7
Te	5
Y	1,6

Nach Einstellung eines basischen pH-Wertes befinden sich noch 12 mg/mL Aluminium in der Lösung. Die Zusammensetzung der hergestellten zementierten Proben ist in der Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13: Zusammensetzung der inaktiven Proben

Probenbezeichnung		A	B * ²	C * ³	D (Kontrollprobe)
Zusammensetzung des Bindemittels [M.-%]	Hüs 1 * ¹	85,75	100	100	85,75
	PZ	9,50	-	-	9,50
	Ca(OH) ₂	4,75	-	-	4,75
Verhältnis Lösung/Bindemittel		0,55	0,55	0,55	0,35* ⁴

*¹ Hüs1: Hüttensand 1*², Spezifische Oberfläche nach Blaine von 3240 cm²g⁻¹*³ Spezifische Oberfläche nach Blaine von 5500 cm²g⁻¹*⁴ mit Wasser angemacht

Die Zementproben wurden nach 48 Stunden ausgeformt, in einer Kunststoffüte eingeschweißt und unter gesättigter Luftfeuchtigkeit gelagert. Drei Probengeometrien wurden hergestellt: (1) Prismen (4×4×16 cm³), (2) Flachprismen (1×4×16 cm³), (3) Zylinderproben (h. 2cm, ϕ : 2cm). Die Stirnseite der Flachprismen und Prismen wurden mit Messstahlzapfen versehen.

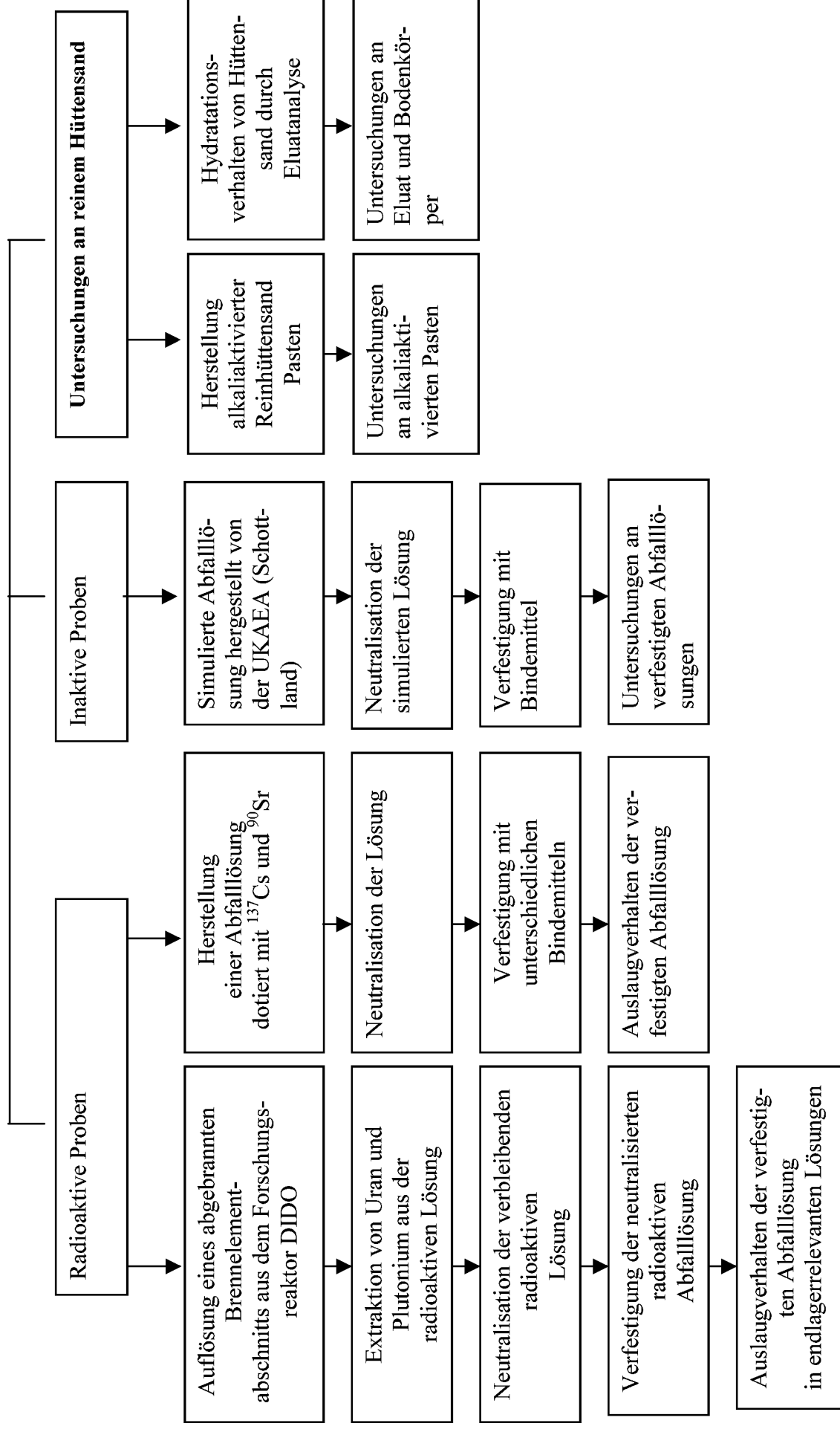
4.3.2 Alkaliaktivierter Hüttensand

In diesem Untersuchungsabschnitt wurden Pasten aus Hüttensand und Natriumhydroxid-Lösungen hergestellt (Tabelle 14). Das Verhältnis Lösung zu Hüttensand lag bei 0,3. Die Untersuchung wurde mit zwei Hüttensände (Hüs1 und Hüs2) unterschiedlicher Herkunft durchgeführt. Die hergestellten Prismen (4×4×16 cm³) mit Messstahlzapfen wurden erst nach 96 Stunden ausgeformt, um eine feste Einbindung der Messstahlzapfen zu gewährleisten. Die weitere Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur und relativer Feuchtigkeit > 95% in luftdicht verschlossener Kunststoffolie.

Tabelle 14: Zusammensetzung der alkaliaktivierten Hüttensandproben

Probebezeichnung	Hüs1 (1M)	Hüs1 (4M)	Hüs2 (1M)	Hüs2 (4M)
Hüttensand 1 (Hüs 1)	100	100	-	-
Hüttensand 2 (Hüs 2)	-	-	100	100
Konzentration der NaOH-Lösung (Molarität)	1M	4M	1M	4M
Verhältnis Lösung/Hüttensand	0,3	0,3	0,3	0,3

4.4 Schema der durchgeführten Untersuchungen/Arbeitsablaufplan



5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

In dieser Arbeit wurden Portlandzement (PZ), Hüttensand (Hüs1) und Calciumhydroxid geliefert vom Betreiber der Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay in Schottland (AEA-UK) zur Verfestigung zweier synthetischer Abfalllösungen (aktiv und inaktiv) eingesetzt. In dem schottischen Hüttensand wurden Agglomerate gefunden, die durch Röntgenbeugungsanalyse als Portlandzement identifiziert wurden. Obwohl die Verunreinigungen in Hüs1 wegen ihres geringen Anteils keinen Einfluss auf die Festigkeiten der hergestellten Prüfkörper hatten, konnte der Hüs1 für die Hydratationsversuche an reinem Hüttensand nicht verwendet werden da die Verunreinigungen die Ergebnisse der Auslaugversuche verfälschten. Aus diesem Grund wurde für weitere Untersuchungen, insbesondere die Eluatanalyse, ein gängiger deutscher Hüttensand (Hüs2) eingesetzt.

5.1.1 Physikalische Eigenschaften

Die Dichte und die spezifische Oberfläche der Ausgangsmaterialien sind in der Tabelle 15 zusammengefasst. Der Hüttensand Hüs2 wurde in granulierter Form und feuchtem Zustand angeliefert. Nach Trocknung bei 100°C wurde er so aufgearbeitet, dass er eine ähnliche Oberfläche nach Blaine aufwies wie der Hüttensand Hüs1. Die Messwerte der Dichten bzw. spezifischen Oberflächen nach BET beider Hüttensande liegen eng beieinander. Es ist außerdem zu beachten, dass für Oberflächen oberhalb 10000 cm²/g das Blaine-Verfahren ungeeignet ist.

Tabelle 15: Physikalische Eigenschaften der Ausgangsmaterialien

	Hüs1	Hüs2	PZ	Ca(OH) ₂
Spez. Oberfläche nach BET (cm ² /g)	7000	8000	8000	11300
Spez. Oberfläche nach Blaine (cm ² /g)	3243	3310	4305	15000*
Dichte (g/cm ³)	2.91	2.91	3.09	2.29

*: mit Fehler behaftet

5.1.2 Korngrößenverteilung

Die folgende Abbildung 8 zeigt die Korngrößenverteilung der Hüttensande 1 und 2. Beim Vergleich der Korngrößenverteilungen der beiden Hüttensande zeigt sich in dem deutschen Hüttensand Hüs2 eine Verschiebung in Richtung geringerer Korngröße gegenüber dem schottischen Hüttensand Hüs1. Diese Verschiebung lässt sich an dem D(50)- und D(90)-Wert ablesen. So liegt der D(50)-Wert des Hüs2 bei 11 μm im Vergleich zu 18 μm für Hüs1 und der D(90)-Wert bei 38 μm des Hüs2 im Vergleich zu 60 μm für Hüs1.

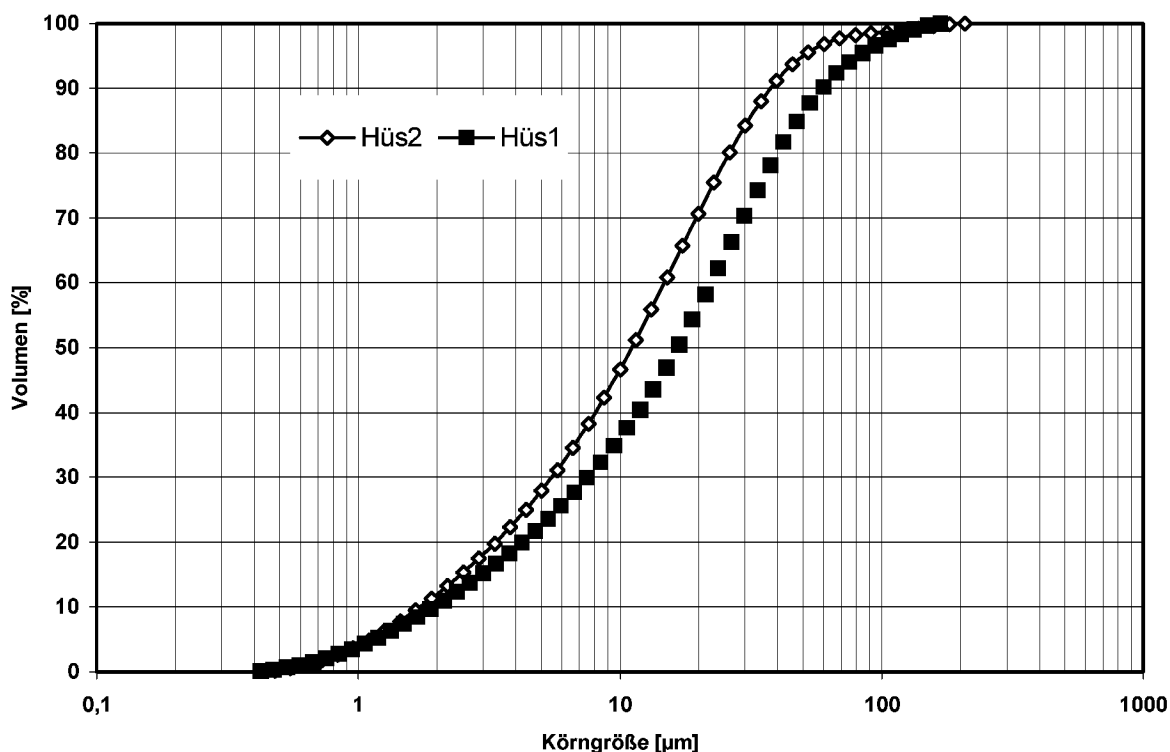


Abbildung 8: Durchgangssummenkurve der Hüttensande Hüs1 und Hüs 2

5.1.3 Chemische Untersuchungen

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Materialien ist in Tabelle 16 aufgelistet. Die beiden Hüttensande unterscheiden sich deutlich in ihren Magnesium- und Aluminiumgehalten. So weist der Hüttensand Hüs1 einerseits einen geringeren MgO-Anteil, andererseits einen höheren Al_2O_3 -Anteil als der Hüs2 auf. Der Anteil an CaO, SiO_2 und anderen Oxiden ist bei beiden Hüttensanden sehr ähnlich.

Anhand der chemischen Analyse wurde der Trennstellensauerstoff je Tetraeder (NBO/T) für die Hüttensande berechnet [16]. Dabei werden Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und P_2O_5 als Netzwerkbild-

ner (NWB) und CaO, MgO, MnO, Na₂O, K₂O, FeO als Netzwerkwandler (NWW) angenommen. Das Kation Fe³⁺ (Fe₂O₃) kann als NWB und NWW auftreten. Der Anteil an NWB dieses Kations (vierfach koordiniert) ist durch den Faktor f in der Berechnung berücksichtigt [16].

$$f = \text{Fe}^{3+}(\text{mit Koordinationszahl IV}) / \text{Fe}^{3+}(\text{gesamt}) \quad (14)$$

Ein Teil der NWW werden zum Ausgleich der Ladung der Al- und Fe-Tetraeder benötigt und werden nicht als NWW in die Rechnung einbezogen.

Allgemein lässt sich das NBO/T nach der folgenden Gleichung (15) berechnen:

$$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = \frac{\sum_i W_i \times w_i + 6(1-f) \times w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2B_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2f \times (W_{\text{Fe}_2\text{O}_3})}{\sum_i B_i \times b_i} \quad (15)$$

mit

W_i, w_i: Molfraktion des Elementes i (W_i) an NWW mit der Ladung (w_i) der Kationen im Oxid.

B_i, b_i: Molfraktion des Elementes i (B_i) an NWB mit der Zahl (b_i) der Kationen im Oxid.

Der Hüttensand Hüs 1 weist ein geringeren Anteil von Trennstellensauerstoffe je tetraeder auf (Tabelle 16) und damit ein höheren Polymerisationsgrad im Vergleich zu Hüttensand Hüs 2.

Der ermittelte Glühverlust (26,25 %) des verwendeten Calciumhydroxids zeigt eine geringe Abweichung von dem berechneten Masseverlust (24,32 %) aufgrund der Entwässerung dieses Produktes.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe

Oxid	PZ	Hüs1	Hüs2
	[%]	[%]	[%]
CaO	58,57	39,50	40,56
SiO₂	23,84	34,41	36,06
Al₂O₃	7,18	13,69	9,06
MgO	3,02	7,65	9,57
SO₃	2,80	2,22	2,23
TiO₂	0,32	0,64	0,53
Fe₂O₃	3,13	0,67	0,40
Na₂O	0,27	0,21	0,25
K₂O	0,83	0,42	0,31
MnO	0,06	0,27	0,20
P₂O₅	0,05	0,02	-
Gesamt	100,00	99,70	99,16
Glühverlust	2,64	0,99	0,16
Na₂O-eq	0,82	-	-
NBO/T	-	1,83	2,26

5.1.4 Mineralogische Zusammensetzung

Die beiden Hüttensande wiesen bei der RBA-Analyse einen verbreiteten Peak zwischen 20°-40° (2 θ) auf, der für eine glasige Struktur charakteristisch ist (Abbildung 9). Im Spektrum des Hüttensandes Hüs1 waren mehrere Peaks deutlich zu erkennen. Diese sind auf die kristallinen Phasen Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) und Akermanit (Ca₂MgSi₂O₇) zurückzuführen, wobei mehrere Interferenzen dieser Phasen sich überlagern. Im Spektrum des Hüttensandes Hüs2 konnten keine kristallinen Bestandteile nachgewiesen werden.

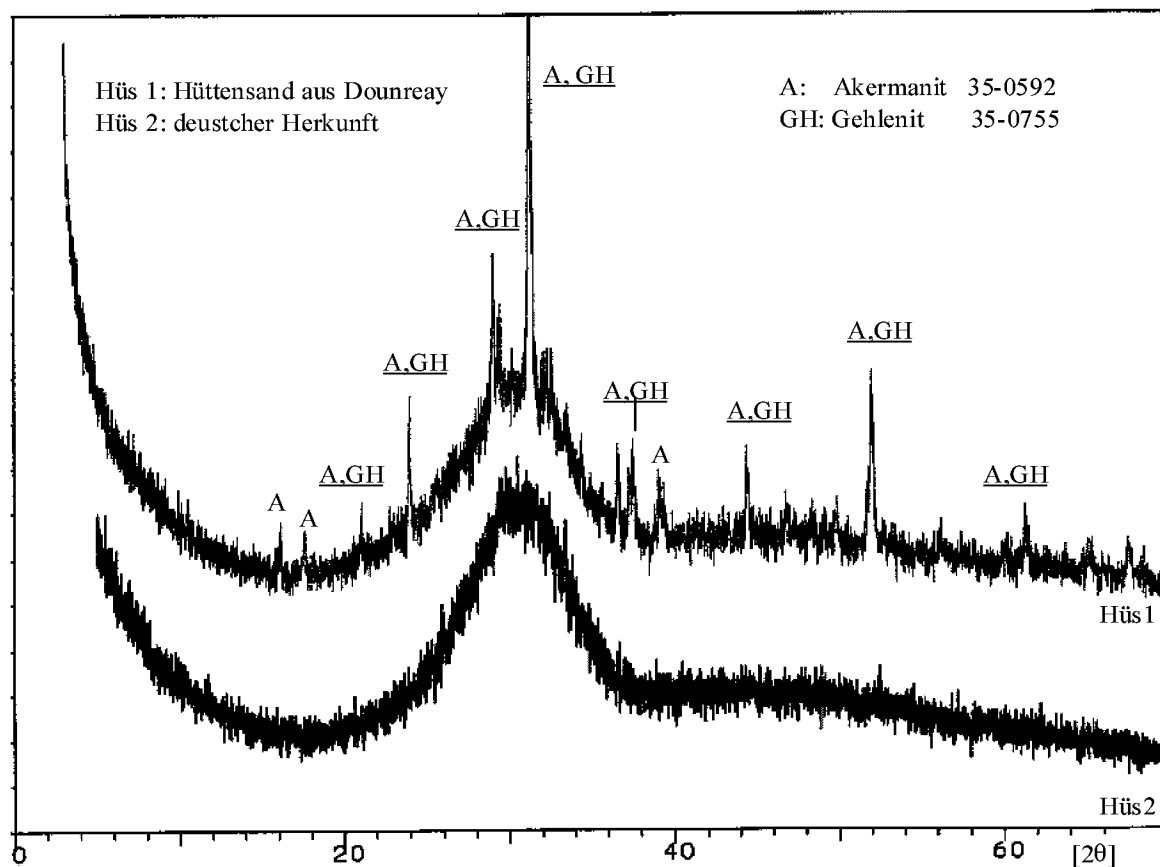


Abbildung 9: RBA- Diagramme der Hüttensande

5.2 Auslaugverhalten der zementierten radioaktiven Abfalllösungen

Die mit den radioaktiven Abfalllösungen hergestellten zementierten Proben wurden nach 210 Tagen Erhärtungszeit parallel fünf verschiedenen Medien ausgesetzt. Die freigesetzte Menge an ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{125}Sb und ^{155}Eu sowie die pH- und Eh-Entwicklung wurden ermittelt.

5.2.1 pH-Wert-Entwicklung

Der pH-Wert wurde in Abhängigkeit von der Zeit in der. Lauge 1, 2 und 3 bzw. Granitwasser und destillierten Wasser gemessen (Abbildung 10). Aufgrund der hohen Ionenstärke der Laugen 1, 2 und 3 sind Korrekturen an den gemessenen pH-Werten notwendig. Diese Korrekturen betragen für die Laugen 1, 2, 3 jeweils $\Delta\text{pH}_1=+1,53$, $\Delta\text{pH}_2=+1,89$ und $\Delta\text{pH}_3=+0,41$ [97].

Nach ca. fünf Tagen zeigen die Kurven der verschiedenen Laugen ein stationären Verlauf. Nach dem Eintauchen in den verschiedenen Laugen steigt der pH-Wert bei allen Proben, wobei die absolute Differenz (ΔpH -Wert) zwischen dem pH-Wert nach 5 Tagen und dem An-

fangs-pH-Wert von Lauge zu Lauge stark differiert (Tabelle 17). Dieser ist für die Lauge 3, das destillierte Wasser und das Granitwasser signifikant höher, als für die Laugen 1 und 2.

Tabelle 17: pH-Unterschied zwischen dem Anfangswert und dem Wert nach 5 Tagen

Laugen	Lauge 1	Lauge 2	Lauge 3	Wasser	Granitwasser
ΔpH	1,30	1,75	4,60	5,90	3,00

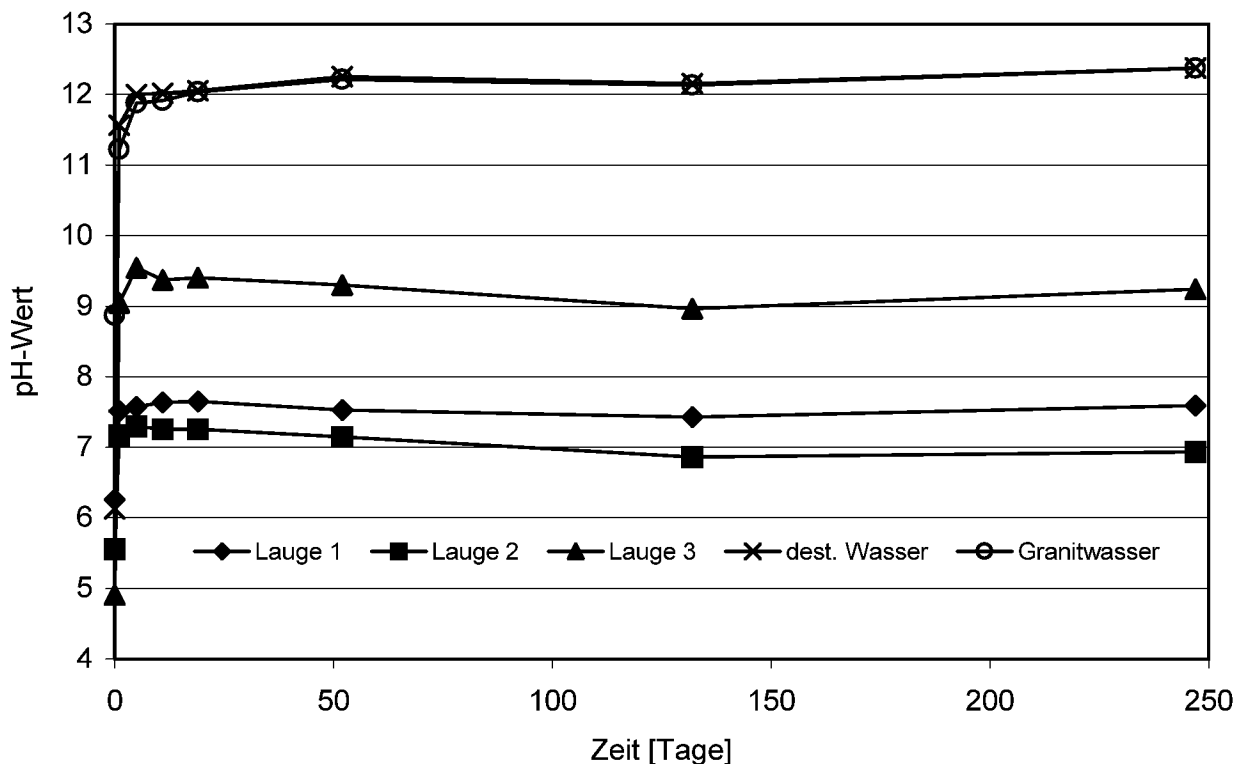


Abbildung 10: pH-Wert Entwicklung während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

Der geringere Anstieg des pH-Werts der Laugen 1 und 2 ist auf die höhere Pufferkapazität dieser Laugen zurückzuführen. Eine Abnahme der mobilisierten Menge an OH^- durch die Ausfällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in diesen Lösungen ist nicht auszuschließen. Die Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ setzt bei einem pH-Wert zwischen 9 und 11 ein. Aufgrund der niedrigeren pH-Werte der Laugen 1 und 2 kann eine solche Ausfällung nur in dem zementierten Produkt stattfinden. Ein weiterer chemischer Prozess, der zu einer Minderung der mobilisierten Anteile der Hydroxylgruppen (OH^-) führt, ist die Hydrolyse von Mg^{2+} z.B. zu $\text{Mg}(\text{OH})_4^-$ [98].

Für die Laugen 1 und 2 bleibt der pH-Wert im neutralen Bereich, im Gegensatz zu der Lauge 3, dem destillierten Wasser und dem Granitwasser, bei denen pH-Werte von 9 bzw. zweimal 12 erreicht werden.

Der Anstieg der pH-Werte ist auf die Auslaugung der Alkalien aus der Porenlösung des zementierten Produktes in die umgebende Lösung zurückzuführen. Dabei ist ein Beitrag des während des Wiederaufarbeitungsverfahrens zugegebenen NaOH zur Alkalität in der Lösung sicherlich nicht zu unterschätzen. Bei weiterer Auslaugung werden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und gegebenenfalls die CSH-Phasen in Lösung übergehen. Das Maß dieser Auslaugung ist von dem pH-Wert und der Sättigungskonzentration des umgebenden Mediums abhängig.

Der pH-Wert ist bei den chemischen Vorgängen bei der Korrosion eines zementierten Produkts von großer Bedeutung. Unter den gewählten Auslaugbedingungen stellt sich nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand bzw. Gleichgewicht ein. Die erhaltenen Messwerte lassen sich grob in einen schwach (pH-Werte 7-7,5) und einen stark basischen Bereich (pH-Werte 9-12) unterteilen.

5.2.2 Eh-Wert-Entwicklung

Nach dem Eintauchen der Proben nehmen die Eh-Werte in allen Laugen zuerst ab (Abbildung 11). Nach 19 Tagen ist eine Umkehrung zu beobachten: der Kurvenverlauf zeigt eine Zunahme des Eh-Werts an. Eine Ausnahme bildet der Verlauf in der Lauge 2; hier nehmen die Eh-Werte für den betrachteten Zeitraum (0-247 Tage) kontinuierlich ab. Nach 247 Tagen liegt der Eh-Wert in der Lauge 2 bei ca. -220 mV. Die Abnahme bis zur Einstellung eines negativen Potentials in dieser Lauge läßt auf zusätzliche Effekte, die durch den Bruch der Probe aufgetreten sind, schließen. Solche Effekte können dem Einfluss des herrschenden Potentials in der Porenlösung der zementierten Abfallprodukte zugeschrieben werden. Ein weiterer Effekt, der auftritt, ist die Erhöhung des Sorptionspotentials in Bezug auf oxidierende Elemente infolge der durch den Bruch vergrößerten Oberfläche der Probe. Durch Kombination dieser Effekte tritt eine Verschiebung des eingestellten quasi-stationären Zustands bzw. Potentials in Richtung eines reduzierenden Mediums auf. Die Aufrechterhaltung eines solchen negativen Potentials ist von der reduzierenden Kapazität (Puffer) des Zementes (Poren-Lösungen, Hydratprodukten) sowie von den verschiedenen chemischen Elementen, die durch Radiolyse entstehen, abhängig.

Betrachtet man die ermittelte Abnahme in den ersten 19 Tagen, so beträgt die Differenz für Wasser und Granitwasser ca. 180 mV, für die Laugen 1 und 3 ca. 80 mV. Für den gleichen betrachteten Zeitraum (1-19 Tage) liegen die Werte der Lauge 1 und 2 dicht beieinander.

Nach 19 Tagen stellt sich ein quasi-stationärer Zustand in der Lauge 1 ein. Für Wasser und Granitwasser fällt das Redoxpotential in den negativen Bereich und weist auf die Einstellung reduzierender Bedingungen hin. Für die Salzlauge 1 und 3 tritt die Abnahme in abgeschwächtem Maße auf. Für die Lauge 1 und 3 liegt es um 100 mV nach 247 Tagen. Nach 19 Tagen stellt sich langsam für Wasser und Granitwasser ein Redoxpotential von ca. 0 mV ein. Diese Unterschiede beruhen auf den verschiedenen chemischen Zusammensetzungen der Laugen bzw. deren Wechselwirkung mit den gebildeten Produkten durch die Radiolyse.

Die Umkehrung der Redoxpotentialentwicklung, insbesondere in destilliertem Wasser und Granitwasser könnte ein Hinweis auf eine Sättigung der Zementphasen mit oxidierenden Spezies sein. Zudem ist ein Beitrag von oxidierenden Elementen durch die Radiolyse von Nitrat nicht auszuschließen.

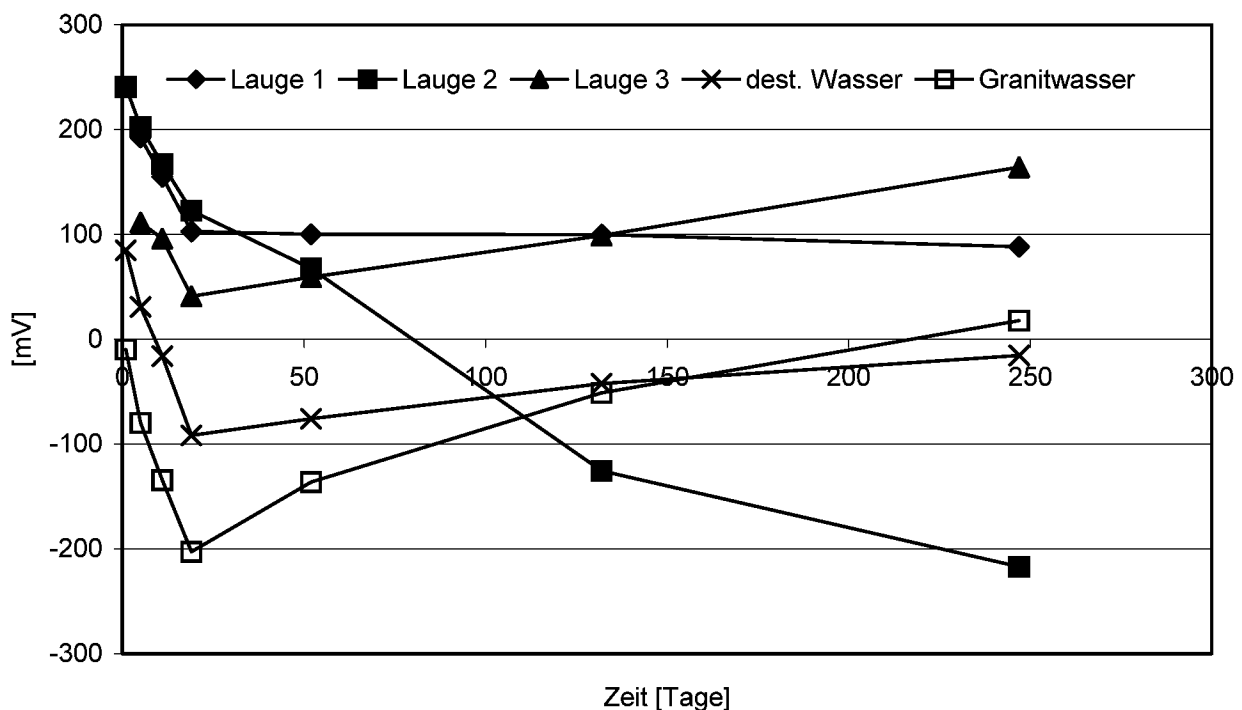


Abbildung 11: Entwicklung des Redoxpotentials während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärungszeit

5.2.3 Freisetzung von ^{137}Cs und ^{90}Sr

Die Freisetzungsrates der Radionuklide wurde durch die Ermittlung des mobilisierten Anteils in den jeweiligen Laugen ermittelt und ist in den Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt.

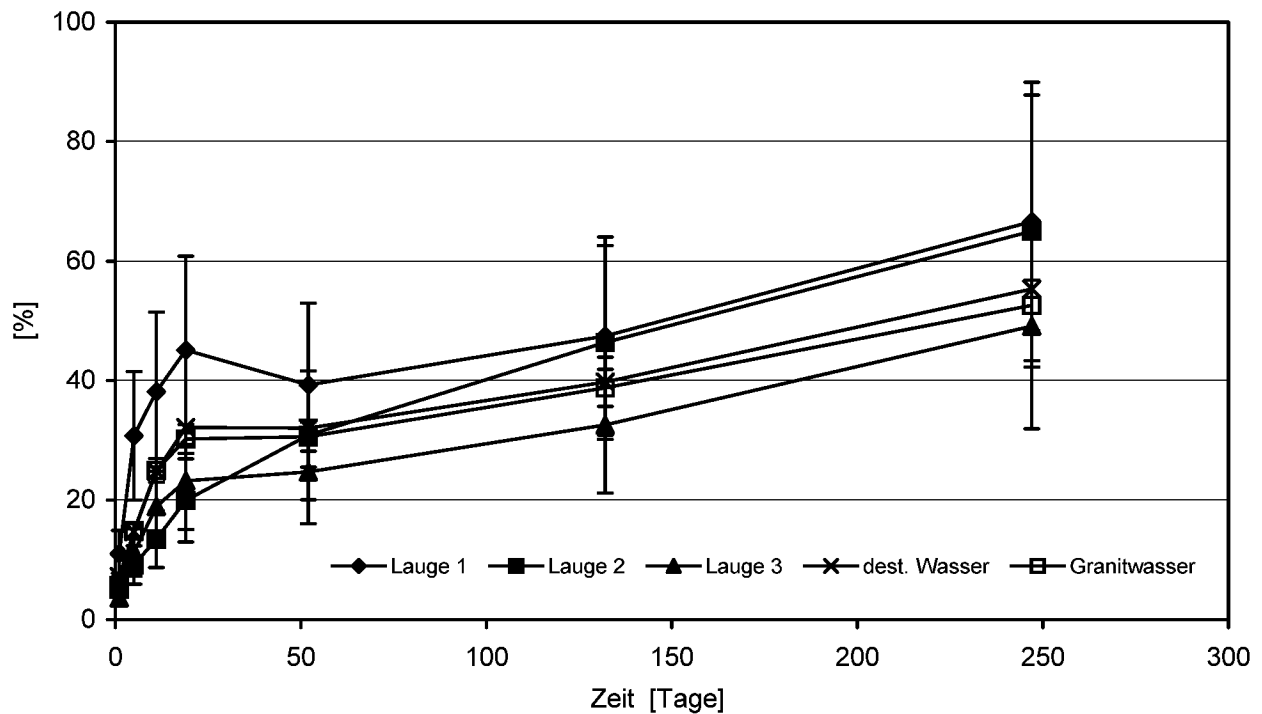


Abbildung 12: Freisetzung von ^{137}Cs während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

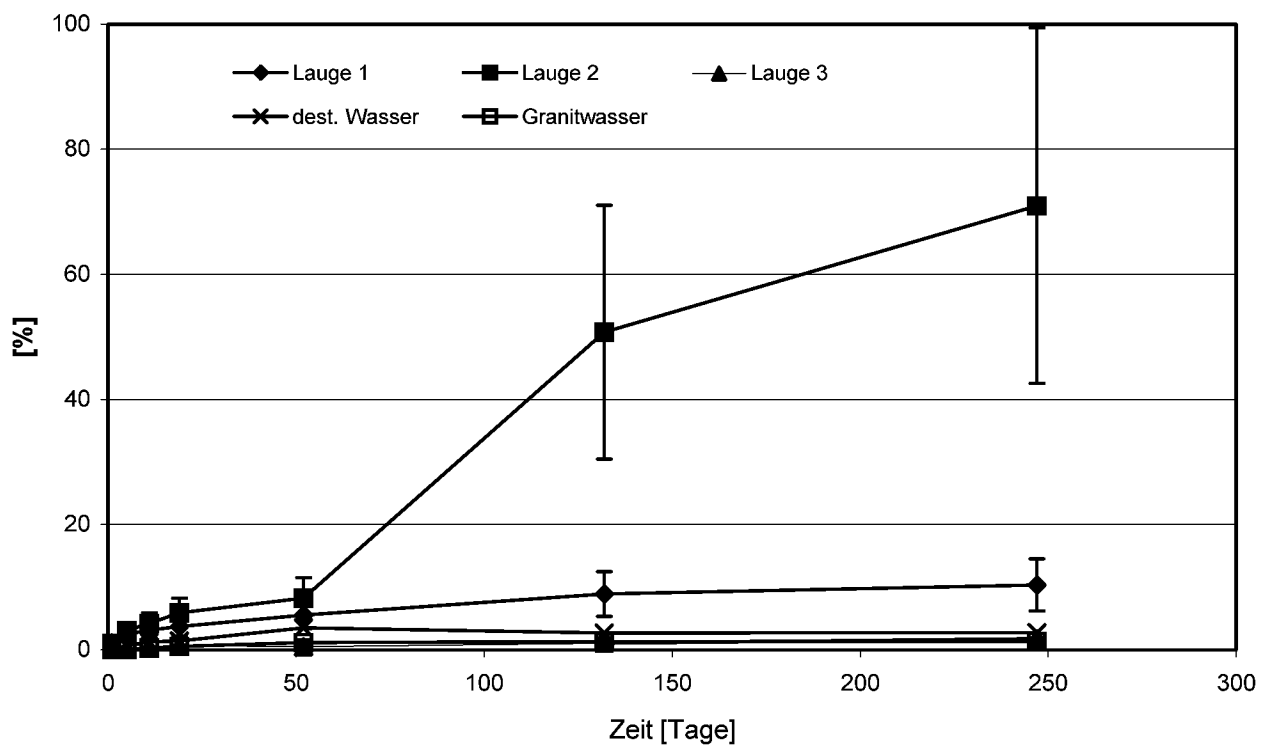


Abbildung 13: Freisetzung von ^{90}Sr während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

5.2.3.1 Diskussion der Freisetzung von ^{137}Cs

Die Freisetzung von ^{137}Cs kann in zwei kinetische Ansätze unterteilt werden. Der erste Vorgang beginnt nach dem Eintauchen der Probe in das Medium und benötigt ca. 3 Wochen, der zweite beginnt nach diesem Zeitraum. Charakteristisch für den ersten Vorgang ist die hohe Auslaugrate durch die Auslaugung der Oberfläche (Wash-off) des zementierten Abfalls. Gründe hierfür sind die Unebenheit der Oberfläche und eine mögliche Anreicherung des Cäsiums an der Oberfläche. Diese Anreicherung tritt durch Austrocknung der Probe bzw. Verdampfung von Wasser auf. Eine Austrocknung der Probe während der Ausformung, bevor sie in die Lauge eingetaucht wird, ist nicht auszuschließen.

Der Kurvenverlauf ändert sich in den ersten 3 Wochen in Abhängigkeit von der verwendeten Lauge. Die Freisetzungsraten in destilliertem Wasser und Granitwasser ist ähnlich. Die Freisetzungsraten in den Salzlaugen jedoch differieren stark untereinander. Die ermittelten Mengen in den ersten 19 Tagen in den Laugen 2 und 3 weisen die niedrigsten Werte von jeweils 20 und 23 % auf.

Für jedes Auslaugmedium ist die Abnahme der Steilheit im Kurvenverlauf nach 19 Tagen deutlich zu erkennen. Eine Ausnahme stellt die Probe in Lauge 2 dar. Der Kurvenverlauf ist steiler nach 19 Tagen in dieser Lauge im Vergleich zu den restlichen Laugen. Bei dieser Probe wurden Risse an der Oberfläche nach 20 Tagen festgestellt. Die dadurch bedingte Oberflächenvergrößerung trägt zur Erhöhung der Auslaugrate bei. Mit fortschreitender Auslaugung wurde die Probe spröde und zerbrach. Hier ist ein direkter Zusammenhang mit Treibreaktionen, die bei der Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Friedelschem Salz und Oxychlorid des Magnesiums auftreten, nicht auszuschließen. Die Konzentration von Magnesium in dieser Lauge beträgt 4,6 mol/L und von Cl^- 9,8 mol/L was ein hohes Korrosionspotential zur Folge hat. Aufgrund des hohen Magnesiumgehalts in Lauge 1 ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten.

Die Konzentrationen von Mg^{2+} und Cl^- betragen jeweils 2,25 mol/L und 5 mol/L in dieser Lauge 1. Hier wurden für die Dauer des Experimentes optisch keine Risse festgestellt.

Abgesehen von dem Knickpunkt in der Lauge 1 ist der Kurvenverlauf nach 3 Wochen für alle Laugen sehr ähnlich. Der Kurvenverlauf zeigt eine lineare Abhängigkeit der Freisetzung von der Zeit nach 52 Tagen (Abbildung 14).

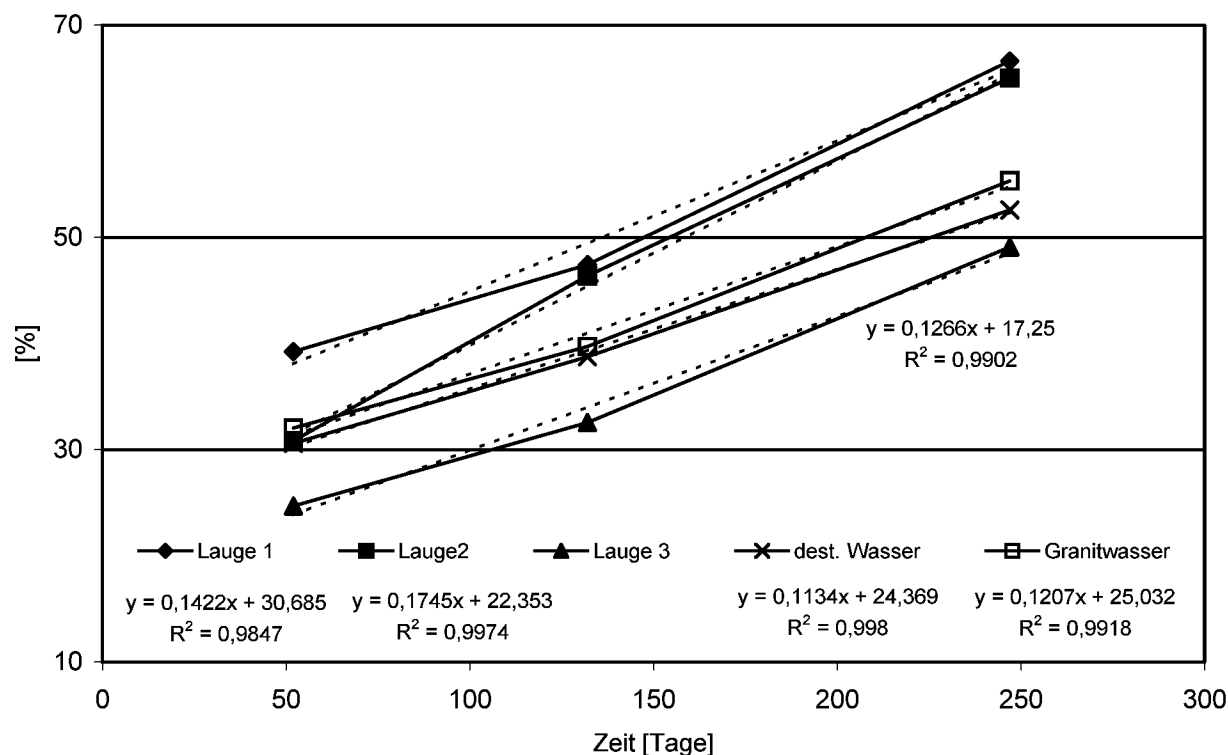


Abbildung 14: Lineare Abhängigkeit der Freisetzung von ^{137}Cs während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

Allgemein ist zu erkennen, dass die freigesetzte Menge nach 250 Tagen in den ursprünglichen sauren Laugen 1 und 2 höher ist als bei den neutralen bzw. basischen Lösungen 3 bis 5. Die niedrigste freigesetzte Menge wird in Lauge 3 ermittelt.

Die Werte der Lauge 2 ähneln trotz der Erhöhung der Oberfläche durch Rissbildung denen der Lauge 1. Der Grund hierfür liegt darin, dass Caesium nicht zur Bildung schwerlöslicher Verbindungen in der Zementmatrix neigt.

Hier erwies sich in Abwesenheit von Rissen die Rolle der physikalischen Rückhaltung der Zementmatrix als entscheidend. Eine Verzögerung des Transportes von Caesium in die umgebende Lauge kann u.a. durch eine dichte Zementmatrix, aber auch eine minimale Porenvernetzung erzielt werden. Dies ist wiederum sowohl von der Zusammensetzung der Ausgangsbindingmittel als auch von deren physikalischen Eigenschaften abhängig.

5.2.3.2 Diskussion der Freisetzung von ^{90}Sr

Die Freisetzungsrates für ^{90}Sr ist von den jeweiligen Auslaugmedien abhängig. Insbesondere die Laugen 1 und 2 zeigen Auslaugraten von 71% und 10,4 % nach 247 Tagen. In Lauge 3, Wasser und Granitwasser liegt der Maximalwert unter 4%. Im Gegensatz zum Kurvenverlauf

der Cs-Freisetzung ist die Rissbildung mit einem drastischen Anstieg der freigesetzten Menge verbunden. Der steile Anstieg der Werte in Lauge 2 gibt Hinweise auf eine relativ frühe Bildung von Rissen, was aus der Freisetzungskurve von ^{137}Cs nicht abzuleiten war.

Durch die Einstellung eines alkalischen pH-Werts in der Abfalllösung wird Strontium gefällt und dadurch eine erste Immobilisierung dieses Radionuklides erzielt. Hinzu kommt der zusätzliche Puffereffekt der alkalischen pH-Werte der Porenlösungen in der Zementmatrix. In den Laugen 1 und 2 ist diese alkalische Pufferkapazität ohne Wirkung auf die Freisetzung von Strontium. Die hohe Auslaugrate in Lauge 1 und Lauge 2 ist auf die erhöhte Löslichkeit von Strontium im sauren Milieu zurückzuführen. Insbesondere für Lauge 2 kommt noch die Oberflächenvergrößerung durch Rissbildung dazu. Hierdurch kann auch Strontium im Inneren der Probe herausgelöst werden. Nach dem Eindringen von Ionen der Laugen 1 und 2 in das zementierte Produkt bewirkt die Abnahme der pH-Werte in der Porenlösung eine Auflösung der Strontiumverbindungen bzw. Desorption. Der anschließend gelöste Anteil an Strontium wird weiter in der Lauge ausgelaugt.

5.2.4 Freisetzung von ^{106}Ru , ^{125}Sb und ^{155}Eu

Die Freisetzungen von ^{106}Ru , ^{125}Sb und ^{155}Eu sind in den Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt. Für einige Radionuklide konnte für die Aktivitäten (gestrichelte Linie) in der Lösung nur eine obere Grenze ermittelt werden, da die Größenordnungen im Bereich der Messgenauigkeit lagen. Dies ist der Fall für ^{155}Eu in Lauge 3, destilliertem Wasser und Granitwasser, für ^{106}Ru in Lauge 3 und destilliertem Wasser und für ^{125}Sb in Lauge 3. Die Aktivitäten von ^{144}Ce liegen alle unterhalb der Nachweisgrenze.

In Lauge 1 und 2 wird eine erhöhte Menge von ^{125}Sb , ^{155}Eu und ^{106}Ru gemessen. Unter Berücksichtigung der eingetragenen Messfehler ist das Auslaugverhalten in den beiden Laugen ähnlich und wird durch eine kontinuierliche Zunahme der mobilisierten Menge gekennzeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

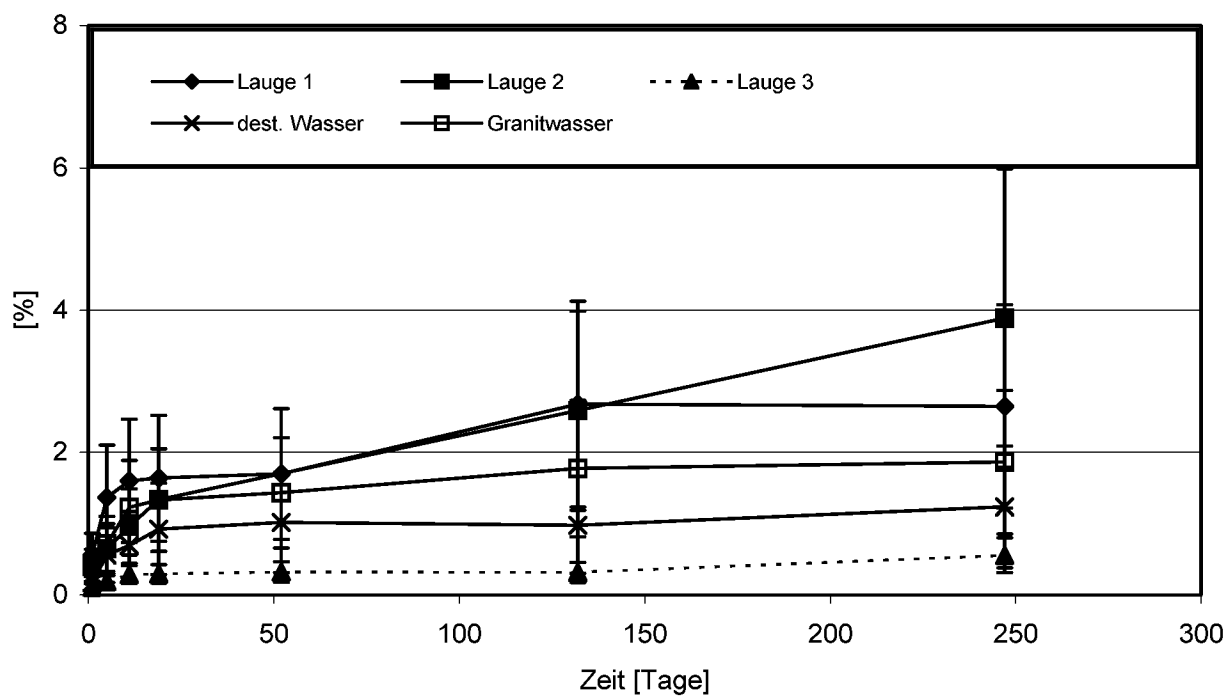


Abbildung 15: Freisetzung von ^{125}Sb während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

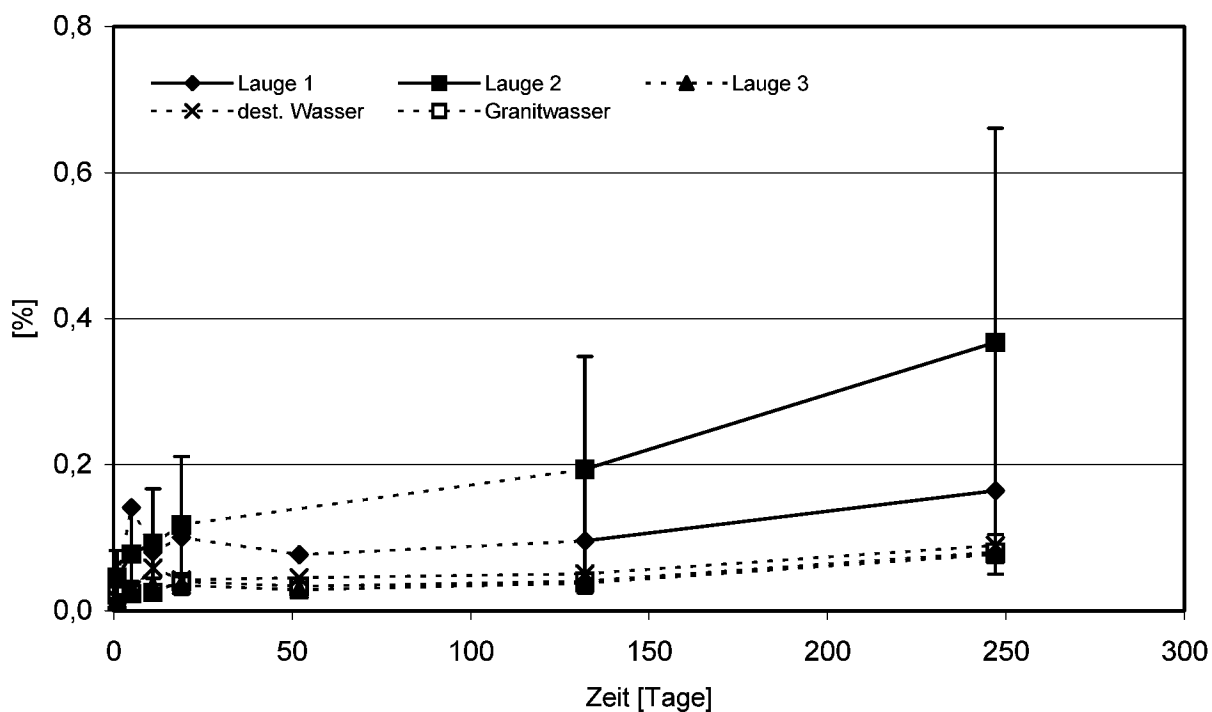


Abbildung 16: Freisetzung von ^{155}Eu während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

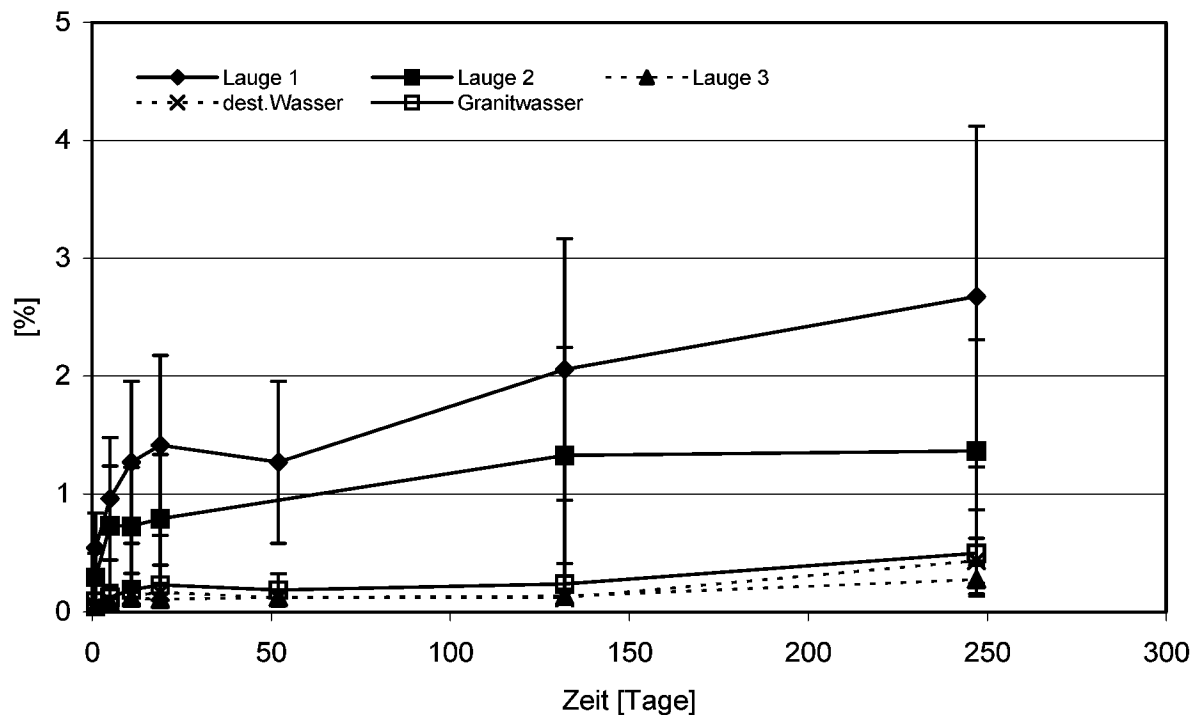


Abbildung 17: Freisetzung von ^{106}Ru während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhärtungszeit

5.2.5 Auslaugverhalten der verfestigten Abfalllösung dotiert mit ^{137}Cs und ^{90}Sr -Verfestigung mit Reinhüttensandbindemittel

Der Einfluss von mit Reinhüttensand zementierten Abfällen auf das Auslaugsverhalten von ^{90}Sr und ^{137}Cs wurde für zwei verschiedene Hüttensandfeinheiten $2740 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Probe 2) bzw. $5500 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Probe 3) nach 28 Tage Vorlagerung in luftdichten Dosen untersucht. Die erlangten Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen für das bisher verwendete Mischbindemittel (85,75% Hüttensand, 9,5 %PZ, 4,75% $\text{Ca}(\text{OH})_2$) hier als Probe 1 bezeichnet, verglichen.

Die Freisetzung von ^{137}Cs und ^{90}Sr aus den dotierten Proben ist in den Abbildung 18 und Abbildung 19 dargestellt. Die Buchstaben L bzw. W bezeichnen die Auslaugmedien Lauge 2 bzw. destilliertes Wasser.

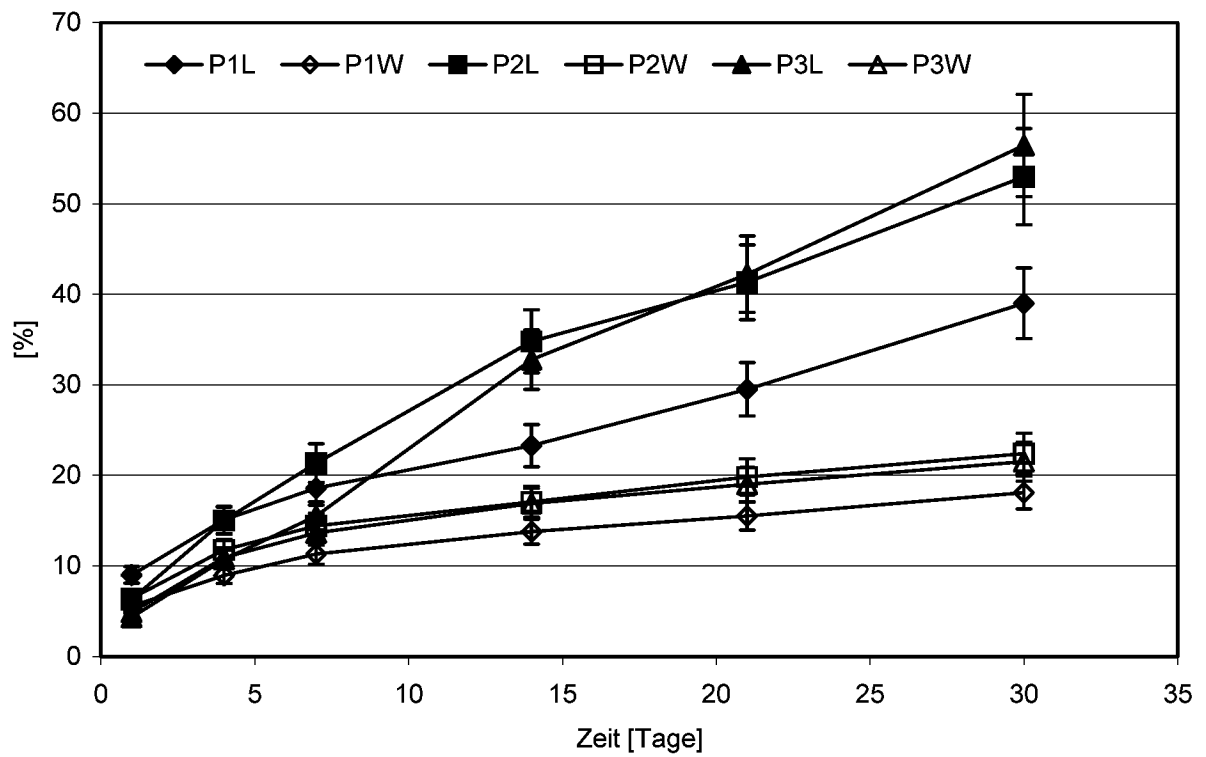


Abbildung 18: Freisetzung von ^{137}Cs in dotierten Proben nach 28 Tagen Erhärungszeit

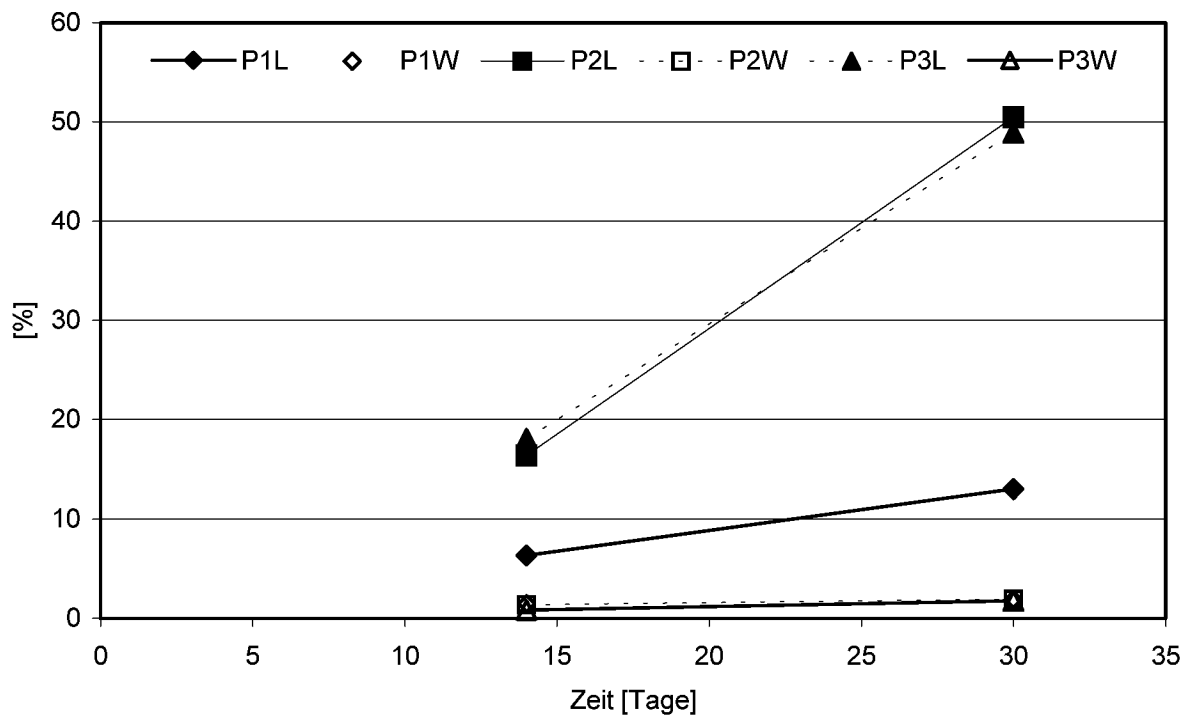


Abbildung 19: Freisetzung von ^{90}Sr in dotierten Proben nach 28 Tagen Erhärungszeit

Ein Einfluss der Bindemittelzusammensetzung auf die freigesetzte Menge an ^{137}Cs in Wasser war nicht zu erkennen. Nach 30 Tagen liegen die freigesetzten Mengen bei 22% für die Proben 2 und 3, die nur mit Hüttensand angemacht worden sind, und bei 18% für die Probe 1, die das Mischbindemittel enthält. Die Abnahme der Steilheit des Kurvenverlaufs für die wassergelagerten Proben nach 7 Tagen Auslaugung bezeichnet das Ende der Oberflächenauslaugung (Wash-off).

Bei den in Lauge 2 gelagerten Proben konnte eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung erkannt werden. So wurde für die mit Hüttensand verfestigten Proben eine deutliche höhere freigesetzte Menge an ^{137}Cs ermittelt als für die übrigen Proben. Die mobilisierte Fraktion von ^{137}Cs liegt für die Probe 2 und 3 jeweils bei 52,5 und 59,5%, gegenüber 38,4 % für die Probe 1. Nach 3 Tage sind in allen Proben Risse entstanden, wobei die Anzahl der Risse deutlich höher für die Proben P2 und P3 war, wohingegen durch die Probe P1 ein Riß sichtbar verlief. Die freigesetzte Menge an ^{137}Cs nimmt mit der Zeit kontinuierlich stark zu so daß eine Oberflächenauslaugung nicht zu erkennen ist.

Für ^{90}Sr konnte ein Einfluss der Zusammensetzung des Bindemittels sowie der Feinheit des Hüttensandes auf die freigesetzte Menge in destilliertem Wasser nicht erkannt werden. Die in Wasser gemessenen Fraktionen nach 14 und 30 Tagen deuten auf eine geringe Zunahme der freigesetzten Menge. Die gemessenen Mengen liegen für die 3 Proben dicht beieinander und betragen nach 14 und 30 Tage jeweils 1,4 und 1,8%.

Der mobilisierte Anteil an ^{90}Sr in Lauge 2 läßt auf einen Einfluss der Zusammensetzung der Bindemittel schließen. Die freigesetzten Menge an ^{90}Sr sind nach 14 Tagen um den Faktor 3 bzw. Faktor 4 geringer für die Probe P1 gegenüber die Probe P2 bzw. P3. Die freigesetzte Menge liegt nach 30 Tagen für die Proben 2 und 3 bei ca. 50% und bei 13% für die Probe 1.

5.2.6 Bewertung der Ergebnisse

Die Zementmatrix zeigt bezüglich des Radionuklids Cäsium kaum Rückhaltefähigkeit im Fall eines Laugenzutritts im Endlager. Es werden mindestens 33% bis 65% (Fehlerbalken) des vorhandenen Cäsiums nach 247 Tage freigesetzt (Lauge 3). Die lineare Abhängigkeit der Freisetzung von der Zeit in den Laugen lässt auf eine vollständige Freisetzung des Cäsiums in einem Zeitraum kleiner 1000 Tage schließen. Diese bedeutet im Hinblick auf eine Langzeitsicherheitsbetrachtung, dass die Zementmatrix als Barriere für dieses Element entfällt und eine instantane vollständige Freisetzung des Caesiums angenommen werden kann.

Der Bruch der Probe in Lauge 2 führt zu einer Mobilisierung des gesamten Strontiums innerhalb kurzer Zeit. Das Auslaugverhalten von Strontium in den restlichen Laugen lässt auf eine chemische Wechselwirkung schließen. Allerdings tritt in Lauge 1 eine Auflösung der Strontiumverbindungen in der Zementmatrix auf, die im Vergleich zu Lauge 2 im abgeschwächten Maße stattfindet, was auf die noch vorhandene physikalische Rückhaltung im Sinne einer Verlängerung der möglichen Migrationswege der Probe zurückgeführt werden kann. Aufgrund der kontinuierlichen Zunahme der freigesetzten Menge und des Korrosionspotentials bzw. des hohen Gehalts an Magnesium dieser Lauge ist mit einer vollständigen Freisetzung von Strontium innerhalb kurzer Zeit zu rechnen.

Die geringe Zunahme der freigesetzten Menge an Strontium in Lauge 3 kann auf die erhöhte Auslaugung des Zementsteins zurückgeführt werden, die durch den hohen NaCl-Gehalt in dieser Lauge verursacht wird. Allerdings ist aufgrund der eingetragenen Messfehler die Einstellung eines Gleichgewichts nicht auszuschließen.

Bei destilliertem Wasser und Granitwasser lassen die konstanten Werte von freigesetztem Strontium nach 50 Tagen bzw. der „Wash off“-Vorgang auf die Einstellung eines Gleichgewichts schließen.

Ein Zutritt der Laugen 1 und 2 zu dem zementierten Produkt führt zu einer Freisetzung von ^{125}Sb . Die freigesetzte Menge nach 52 Tage zeigt eine lineare Abhängigkeit mit der Zeit. Diese Betrachtung trifft für die Elemente ^{106}Ru und ^{155}Eu unterschiedlich stark zu.

Der Verlauf der Freisetzung von ^{125}Sb in destilliertem Wasser und Granitwasser deutet auf die Einstellung eines Gleichgewichts hin. Die Dauer des Experiments lässt keine Aussage über das Auslaugverhalten der Radionuklide ^{106}Ru und ^{155}Eu in Lauge 3, dest. Wasser und Granitwasser zu. Die Messwerte liegen in diesen Laugen unter der Nachweisgrenze.

Unter anaeroben Bedingungen dieses Experiments herrschen in den Medien überwiegend oxidierende Bedingungen. Dies gilt jedoch nicht für das Medium der zerbrochenen Probe 2. Das für dieses Medium ermittelte negative Potential ist auf das hohe Sorptionspotential der Hydratphasen bezüglich der oxidierenden Elemente, die der Radiolyse des Wassers und möglicherweise den Nitrat entstammen, zurückzuführen.

Durch die Auslaugung der Alkalien bzw. Hydroxylionen des zementierten Produkts wird ein basischer pH-Wert nach einem Tag in Lauge 3, dest. Wasser und Granitwasser erreicht. Aufgrund der höheren Pufferkapazität der Lauge 1 und 2 bleibt der pH-Wert in diesen beiden Laugen für die Dauer des Experimentes schwach sauer. Der ermittelte basischen pH-Wert des dest. Wassers, des Granitwassers und der Lauge 3 stellt ein geringeres Korrosionspotential dar

als die schwach sauren pH-Werte der Laugen 1 und 2, in denen eine Auflösung der Zementphasen schneller abläuft.

Bis zu einer Auslaugzeit von 30 Tagen stellt eine Verfestigung mit reinem Hüttensandbindemittel keine bessere Barriere im Vergleich zu Proben mit Portlandzement- und Calciumhydroxidanteil für die Rückhaltung der Radionuklide ^{90}Sr und ^{137}Cs in destillierten Wasser dar. Die Erhöhung der Feinheit des Hüttensandes und die Verwendung desselben als einziges Bindemittel führt zu einer ähnlichen mobilisierten Fraktion wie die Probe mit gröberem Hüttensand. Dass kein positiver Einfluss der Hüttensandfeinheit auf die Freisetzung von ^{137}Cs in Wasser beobachtet werden konnte, kann eventuell auf die kurze Auslaug- und Erhartungszeit von jeweils 28 Tage zurückgeführt werden.

Die für die Probe P1 ermittelten freigesetzten Mengen an ^{137}Cs und ^{90}Sr nach 30 Tagen stimmen mit den Werten der Auslaugversuche in destilliertem Wasser in der heißen Zelle überein. Ähnlich zu den Auslaugversuchen in der heißen Zelle erfolgt in Lauge 2 eine vollständige Freisetzung der Radionuklide ^{137}Cs und ^{90}Sr in kurzer Zeit unabhängig von der verwendeten Bindemittelzusammensetzung. Die höhere Anzahl ermittelter Risse für Proben mit reinem Hüttensandbindemittel deutet auf einen schnelleren Korrosionsvorgang hin. Ein Grund hierfür ist die Zersetzung der CSH-Phasen, bzw. der Austausch von Calcium aus diesen Phasen mit Magnesium aus der Lauge 2, was die Entstehung von Treibschäden verursacht. Durch die Verwendung von Portlandzement und Calciumhydroxid werden Calciumaluminathydratphasen bzw. AFm-Phasen gebildet, deren Calcium als erstes vollständig durch Magnesium ausgetauscht werden muß, bevor eine Zersetzung der CSH-Phasen eintreten kann.

Aufgrund des relativen gesunden Gefüges für Probe P1, besteht noch eine physikalische Rückhaltung, die die geringe mobilisierte Fraktion von ^{137}Cs und die langsame Auflösung von ^{90}Sr erklärt.

5.3 Untersuchungen an inaktiver zementierter Abfalllösung

5.3.1 Röntgenbeugungsanalyse an der neutralisierten inaktiven Abfalllösung

Durch Filtration der neutralisierten Lösung lässt sich ein Rückstand gewinnen, der nach Trocknung bei 50°C nur durch aufwendiges Mahlen auf eine Korngröße <63 µm aufbereitet werden kann. Dieses Material neigt zur Anbackung an dem Achatmörser. Das aufbereitete Pulver wurde einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersu-

chung sind der Abbildung 20 zu entnehmen. Zwei Verbindungen sind in dem Rückstand deutlich nachzuweisen, die als Natriumnitrat und Aluminiumhydroxid identifiziert werden. Die dazugehörigen Peaks des Aluminiumhydroxides lassen sich hauptsächlich der kristallinen Form Gibbsit zuordnen. Interferenzen der kristallinen Form Bayerit sind mit deutlich geringerer Intensität zu erkennen.

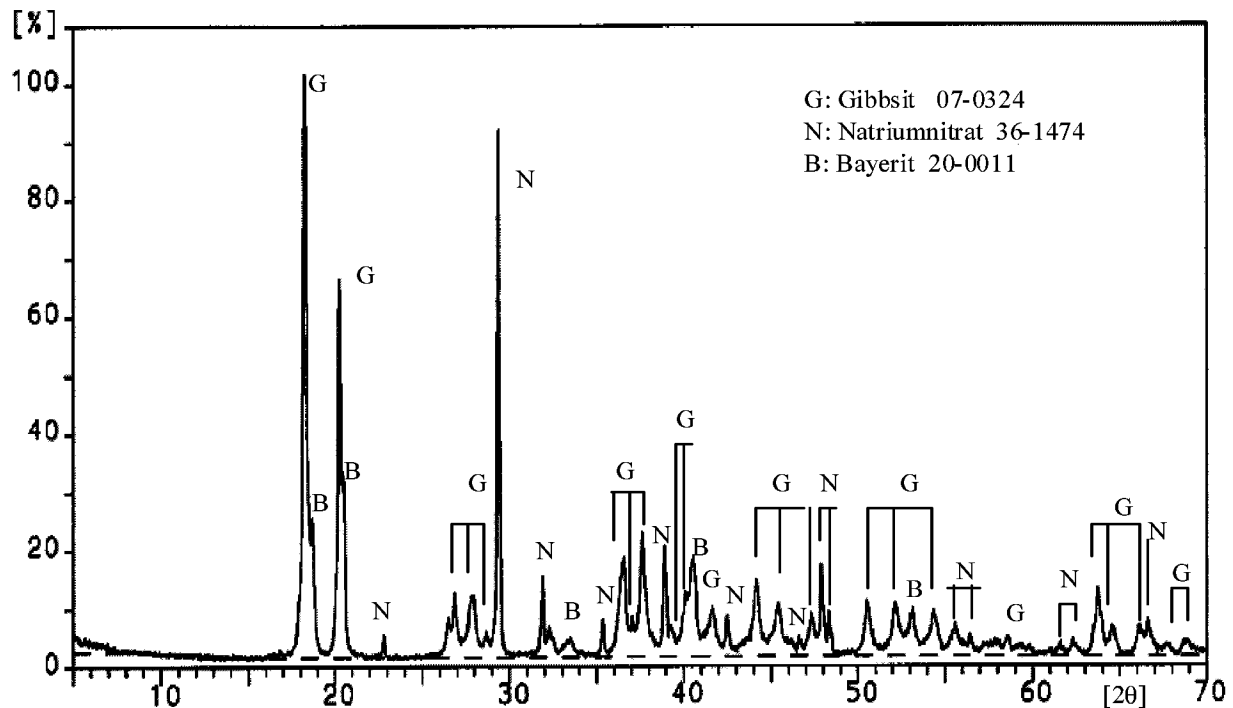


Abbildung 20: RBA-Diagramm des Rückstands von Abfalllösung nach Zugabe von NaOH

Die aus der neutralisierten inaktiven Abfalllösung hergestellten Proben mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen, d.h. Proben A, B und C, sowie die Kontrollprobe, die nur mit dest. Wasser angemacht worden ist, wurden folgenden physikalischen Prüfungen unterzogen: Erstarrungszeit, Längen- und Massenänderungen, Druckfestigkeit und Porosimetrie. Der Anteil an reagiertem Hüttensand wurde nach definierten Hydratationszeiten bestimmt. Eine Identifizierung der gebildeten Hydratprodukte in den zementierten Proben wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt.

5.3.2 Erstarrungszeit

Die ermittelten Erstarrungszeiten für die zementierten Abfalllösungen sind Tabelle 18 zu entnehmen. Die Bezeichnung der Proben, sowie die dazugehörige Bindemittelzusammensetzung wurde im Kapitel 3.3.1 definiert.

Tabelle 18: Erstarrungszeit der hergestellten Proben

Probe	Erstarrungszeit	
	Erstarrungsbeginn (Stunden)	Erstarrungsende (Stunden)
A	5	14
B	34	44
C	7	12

Die Verwendung von Hüttensand, der nicht fein aufgemahlen war, verzögert deutlich den Erstarrungsbeginn. Die Proben A und C weisen einen vergleichbaren Erstarrungsbeginn auf. Der relativ schnelle Erstarrungsbeginn dieser Proben ist auf den Austausch eines Teils des Hüttensandes durch Portlandzement in der Probe A und auf die hohe spezifische Oberfläche des Hüttensandes in der Probe C zurückzuführen.

Die Erstarrungszeit der Probe C beträgt ca. die Hälfte der Probe A. Die Proben A und B zeigen vergleichbare Abstände zwischen Erstarrungsbeginn und –ende auf.

5.3.3 Hydratationsgrad des Hüttensandes

Von dem gewonnenen Rückstand aus den hydratisierten zementierten Proben nach dem chemischen EDTA-Extraktionsvorgang wurde eine Röntgenbeugungsanalyse angefertigt. Die Untersuchungen der Rückstände aus den Proben A, B und C nach 7 Tagen und 256 Tagen sind jeweils in den Abb. 21 und Abb. 22 dargestellt. Den vorhandenen Peaks wurden die Reaktionsprodukte Hydrotalkit, Gehlenit und Aluminiumhydroxid zugeordnet. Reste von Portlandzement sind in der Probe A nicht nachzuweisen. Die Mineralphase Hydrotalkit weist mit Alterung der Probe eine bessere Kristallinität auf und lässt sich nach der EDTA-Extraktion besser identifizieren.

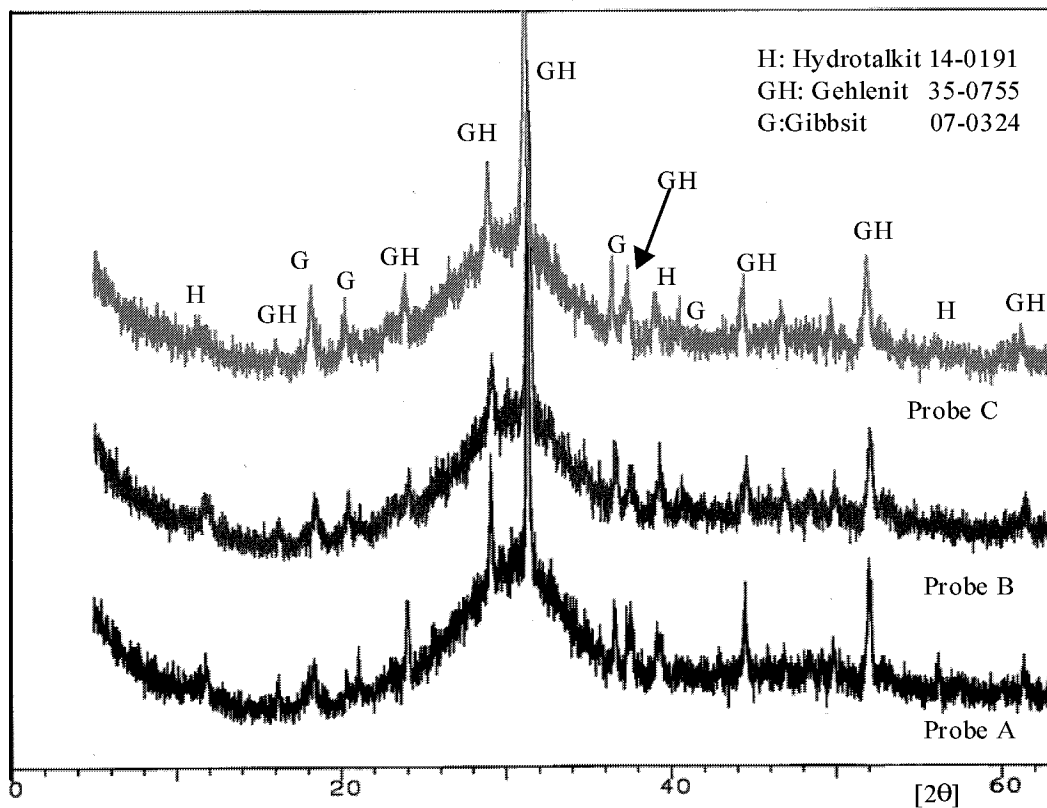


Abb. 21: RBA-Diagramm der Rückstände von Proben A, B und C nach EDTA-Extraktion und 7 Tagen Hydratation

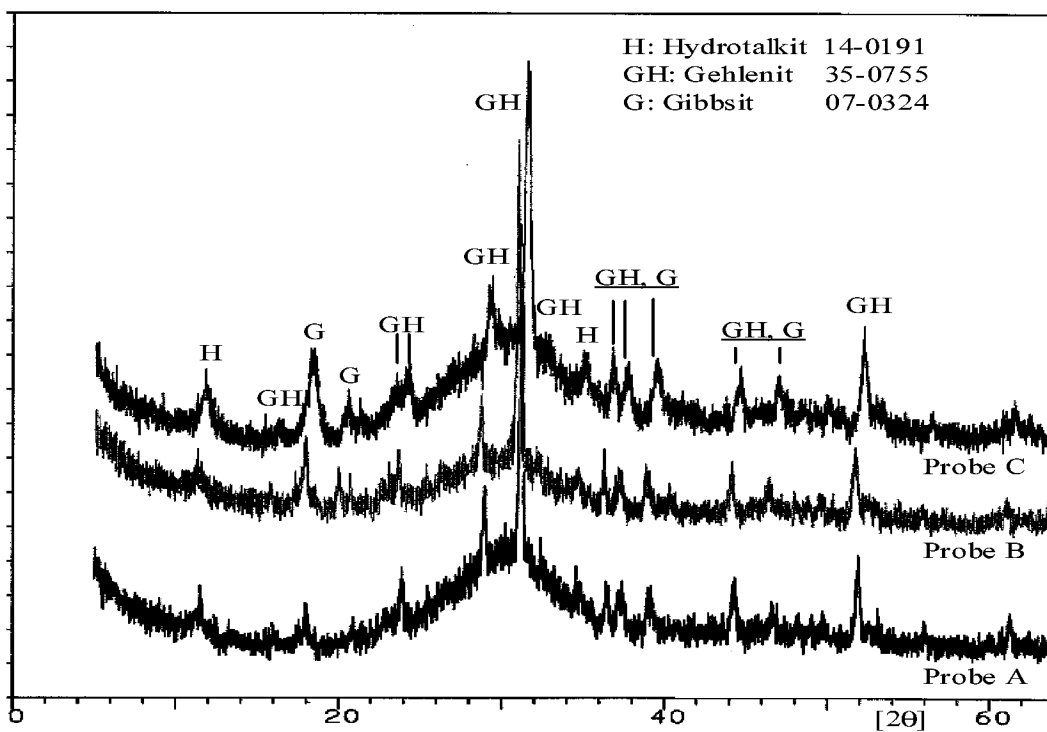


Abb. 22: RBA-Diagramm der Rückstände von Proben A, B und C nach EDTA-Extraktion und 256 Tagen Hydratation

Der Hydratationsgrad des Hüttensandes in den jeweiligen Proben ist in Abhängigkeit von der Zeit in der Abbildung 23 dargestellt.

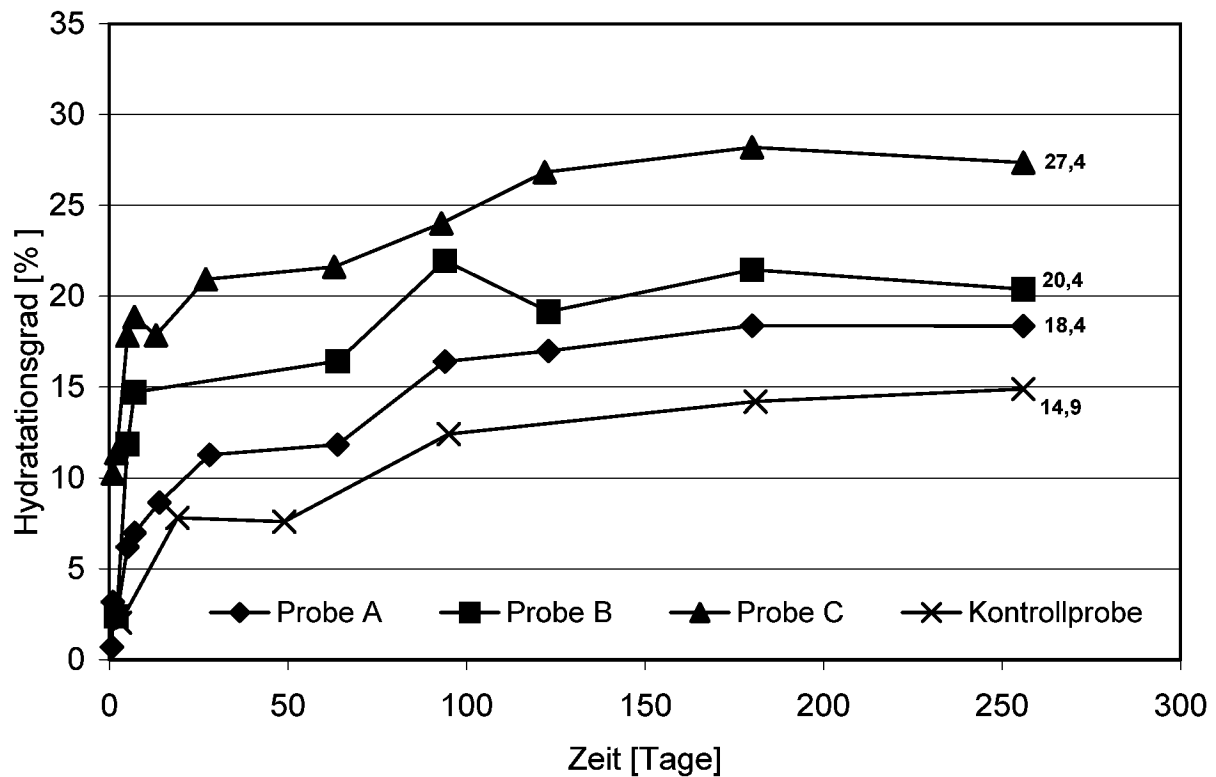


Abbildung 23: Hydratationsgrad des Hüttensandes in Probe A, B, C und Kontrollprobe

Der Verlauf des Hydratationsgrades lässt sich in zwei kinetischen Ansätzen beschreiben. Der erste Vorgang ist durch eine höhere Hydratationsrate gekennzeichnet. Nach 7 Tagen betragen die ermittelten Werte jeweils 15 und 19% für die Proben B und C. Ein ähnlicher Trend ist aus dem Kurvenverlauf für die Probe A bis 1 Monat abzuleiten, wobei hier die ermittelten Werte nach dieser Periode nur 11% betragen.

Der zweite Vorgang ist durch eine Abnahme der Hydratationsrate gekennzeichnet. Für die ermittelten Hydratationszeiten zeichnen sich die reinen Hüttensandproben durch einen höheren Hydratationsgrad im Vergleich mit der Probe A und der Kontrollprobe aus, wobei der Unterschied in den ermittelten Werten zwischen der Probe A und B zu späteren Zeiten geringer wird und nach 250 Tagen nur noch 2% beträgt.

Die Anregung des Hüttensandes ist im früheren Bereich durch die Alkalität der Abfalllösung zu erkennen. Die Hydroxyl-Gruppen (OH^-) bewirken eine Auflösung der Hüttensandkörner. Eine ähnliche Anregung findet durch den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und den Portlandzementaustausch in der Probe A nicht statt. Hier ist ein Zusammenhang mit der geringeren Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im alkalischen Medium nicht auszuschließen.

Die Beschleunigung der Hydratation der Reinhüttensandproben ist allerdings auf die erste Woche begrenzt. Für die Periode 7 bis 250 Tage beträgt der Anteil an reagiertem Hüttensand für die Proben B und C jeweils ca. 28 und 35% von dem gesamten Hydratationsgrad nach 250 Tagen. Für die Probe A beträgt der Wert ca. 60 %. Die Abflachung der Kurve deutet auf Verzögerungsprozesse hin, die die Hüttensandhydratation verlangsamen.

5.3.4 Längen- und Massenänderung

Die Längenänderung der hergestellten Prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) ist in der Abbildung 24 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

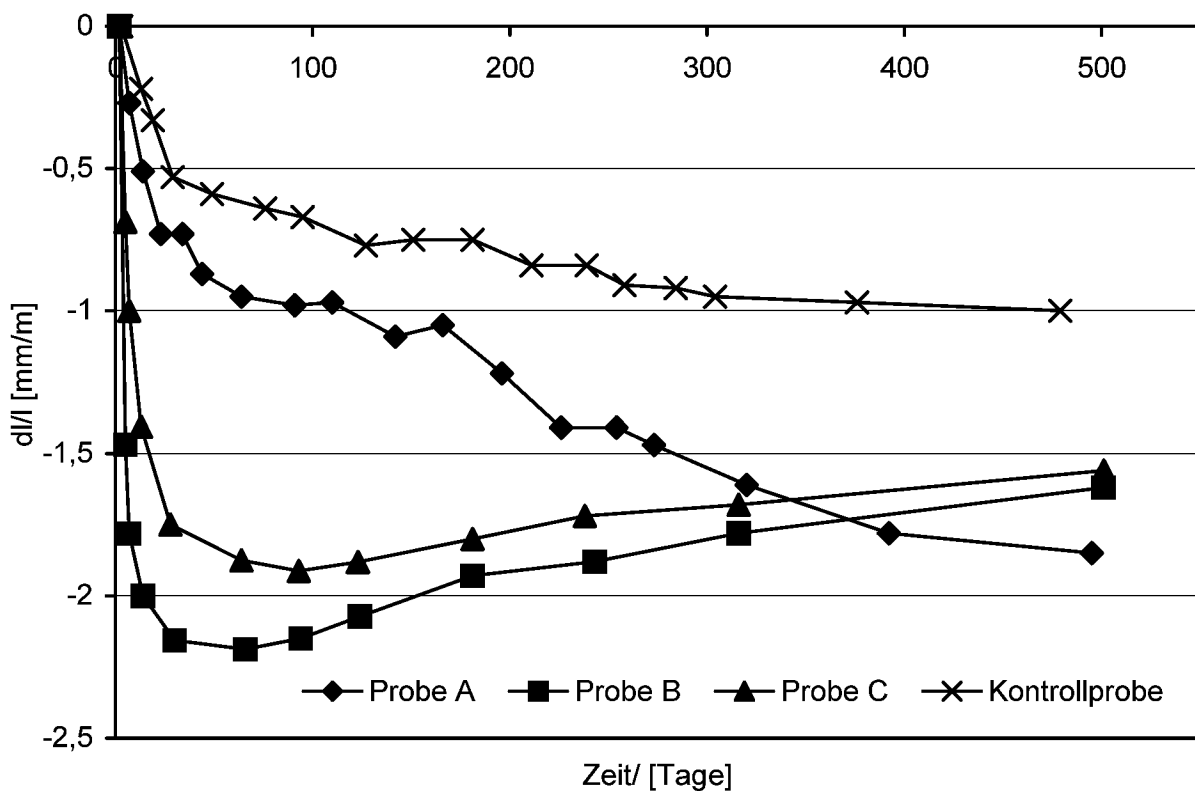


Abbildung 24: Längenänderung der Proben A, B, C und Kontrollprobe

Ein Schwindenverhalten tritt bei allen Proben auf. Eine starke Abhängigkeit des Schwindens von der Bindemittelzusammensetzung ist zu erkennen. Der Hydratationsbeginn der reinen Hüttensandpasten ist mit einer hohen Schwindungsrate verbunden. Die dazugehörigen Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Die ermittelten Schwindungswerte betragen nach 28 Tage jeweils $-2,16$ und $-1,75 \text{ mm/m}$ im Vergleich zu $-0,73 \text{ mm/m}$ für die Probe A. Das Schwin-

den der Proben B und C endet nach 66 bzw. 93 Tagen. Danach tritt eine Dehnung auf. Diese Umkehrung ist nicht bei Probe A festzustellen, bei der ein kontinuierlicher Schwindungsprozess abläuft. Bei der Kontrollprobe ist in abgeschwächtem Maße ein kontinuierliches Schwinden zu beobachten.

Der Austausch von Hüttensand durch Calciumhydroxid und Portlandzement in der Probe A bewirkt eine Herabsetzung der Schwindrate im frühen Bereich der Hydratation. Die Auflösung der Hüttensandkörner und die nachfolgende Bildung von Reaktionsprodukten bewirken ein starkes Schwinden, das allgemein als Schrumpfen bezeichnet wird. Dieser Begriff bezeichnet die negative Volumendifferenz zwischen den gebildeten Reaktionsprodukten einerseits und den einzelnen Reaktanden andererseits nämlich dem unhydratisierten Hüttensand und der Lösung. Hier kann davon ausgegangen werden, dass das Schwinden bis 28 Tage fast ausschließlich auf die Hydrolyse und die folgende Hydratation der Hüttensandkörner zurückzuführen ist. Dementsprechend spiegelt das Schwinden für diesen Zeitraum die hohe Auflösungsrate des Hüttensandes in der Probe B und C wieder.

Die Abnahme der Schwindungsrate nach 28 Tagen deutet darauf hin, dass der Hydratationsvorgang nicht mehr mit einem geometrischen Schwinden der Probe verbunden ist. Es treten andere chemische Vorgänge auf, die eine Dehnung bewirken. Die Dehnung ist relativ, da die ermittelten Werte in dem Schwindbereich bleiben. Gleichzeitig tritt, wie bereits beschrieben, eine langsamere Hydratationskinetik der Hüttensandkörner auf. Hier ist auch eine Widerspiegelung der Befunde der Hydratationskinetik mit der Längenänderung zu finden.

Die beobachtete Dehnung könnte ein Hinweis auf die Bildung von gelförmigen Reaktionsprodukten mit geringerer Dichte sein, deren Ablagerung an der Kornoberfläche eine Herabsetzung der Kinetik und gleichzeitig eine Umkehrung des Längenänderungsverhalten verursachen.

Dagegen läßt das Schwindungsverhalten der Probe A auf eine langsamere Hydratationskinetik schließen, was in gutem Einklang zu dem Hydratationsgrad in der Abbildung 23 steht, wobei hier Dehnungseffekte während der Hydratation nicht maßgebend werden.

Es stellt sich die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem hohen Schwinden und anderen physikalischen Eigenschaften, u.a. der Verdichtung des Gefüges in der Probe B und C.

Eine kontinuierliche Massenzunahme des Endproduktes wurde ermittelt (Abbildung 25). Bei gleichen Lagerungsbedingungen tritt bei der Kontrollprobe keine Massenänderung auf. Die Massenzunahme der Proben A, B und C ist aufgrund der Lagerungsbedingungen nicht zu erwarten. Bei einer neuen Lagerung der Proben A, wobei diese in einer eingeschweißten Polyethylen-Folie unter Argon und im Exsikkator erfolgte, sind vernachlässigbare Massenände-

rungen gemessen worden. Bei einer Lagerung der Probe A und der Kontrollprobe unter Argon und gesättigter Feuchtigkeit (Wasser im Exsikkator), ohne dass das Wasser in Kontakt mit den Proben kam, wurde nach kurzer Zeit ein Lösungsfilm an der Oberfläche der Probe A gebildet. Dies wurde bei den Kontrollproben nicht festgestellt. Dies lässt auf die starke hygroskopische Neigung der zementierten Abfallproben schließen. Bei der ersten Lagerung kann eine Feuchtigkeitsaufnahme durch Leckagen in der Folie nicht ausgeschlossen werden. Desweiteren kann eine Feuchtigkeitsaufnahme während der Messungen erfolgen. Die Feuchtigkeitsaufnahme ist auf stark hygroskopische Salze, u.a. Natriumnitrat, in den zementierten Abfällen zurückzuführen. Eine ähnliche Massezunahme wird von Brodersen et al. in natriumnitrat-haltigen Abfallgebinden beobachtet [99]. Das Wiederansteigen der Längenänderungskurve (Abbildung 24) kann somit durch Quellvorgänge in den gelartigen Phasen erklärt werden.

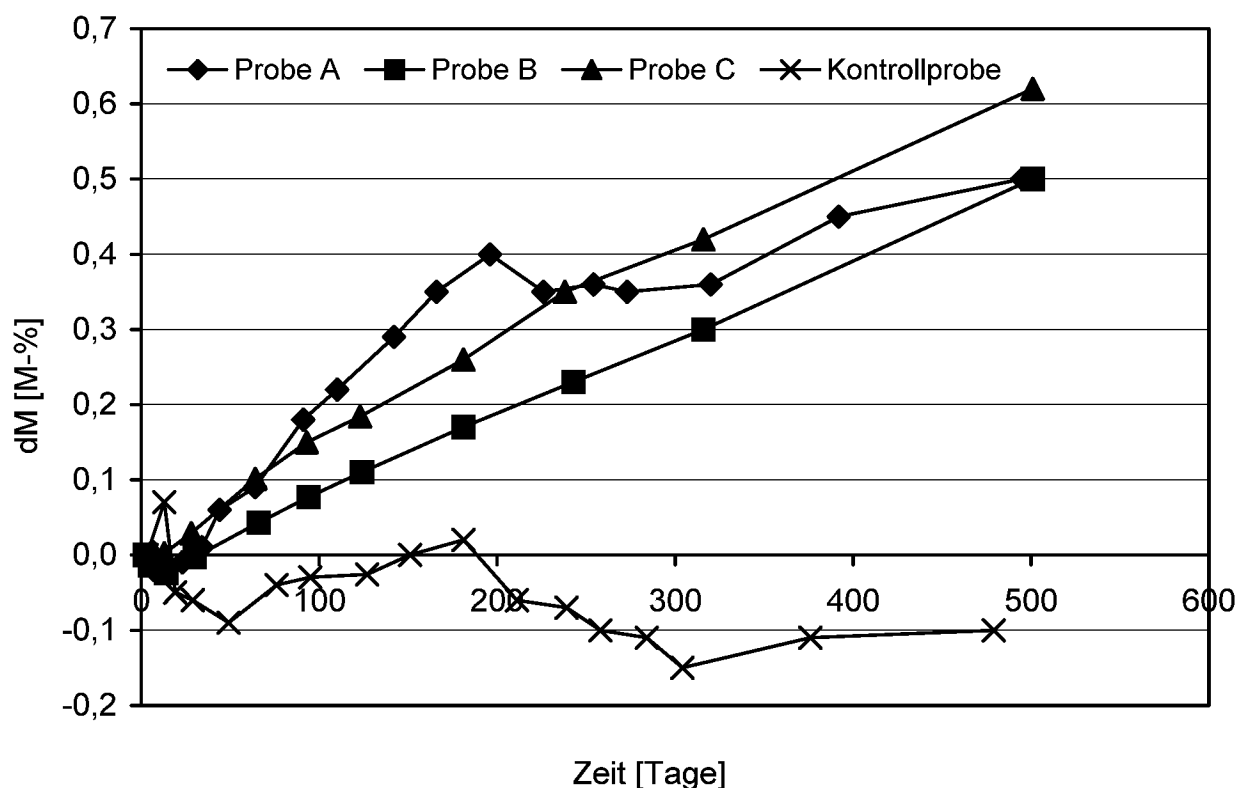


Abbildung 25: Massenänderung Proben A, B, C und Kontrollprobe

5.3.5 Druckfestigkeit

Die Verfestigung der Abfalllösung mit hüttensandreinem Bindemittel führt zu höheren Druckfestigkeiten im Vergleich zu der Probe A und der Kontrollprobe (Abbildung 26). Diese liegen für die Proben B und C nach 28 Tagen jeweils um einen Faktor 3 und 4 höher als im Vergleich zur Probe A. Allerdings sinken diese Faktoren in Laufe der Hydratation und betragen nach 250 Tagen jeweils 2,2 und 1,2, was auf einen abgeschwächten Anstieg hindeutet. Hier ist wieder die Alkalianregung in dem Hydratationsbeginn für die Proben B und C zu erkennen. Trotz des höheren Hydratationsgrades des Hüttensandes in der Probe A bleibt die Druckfestigkeit geringer als für die Kontrollprobe. Jedoch wird die Hydratation von Alit in Gegenwart von Natriumhydroxid beschleunigt bzw. die abgespaltete Menge an Calciumhydroxid ist höher [100].

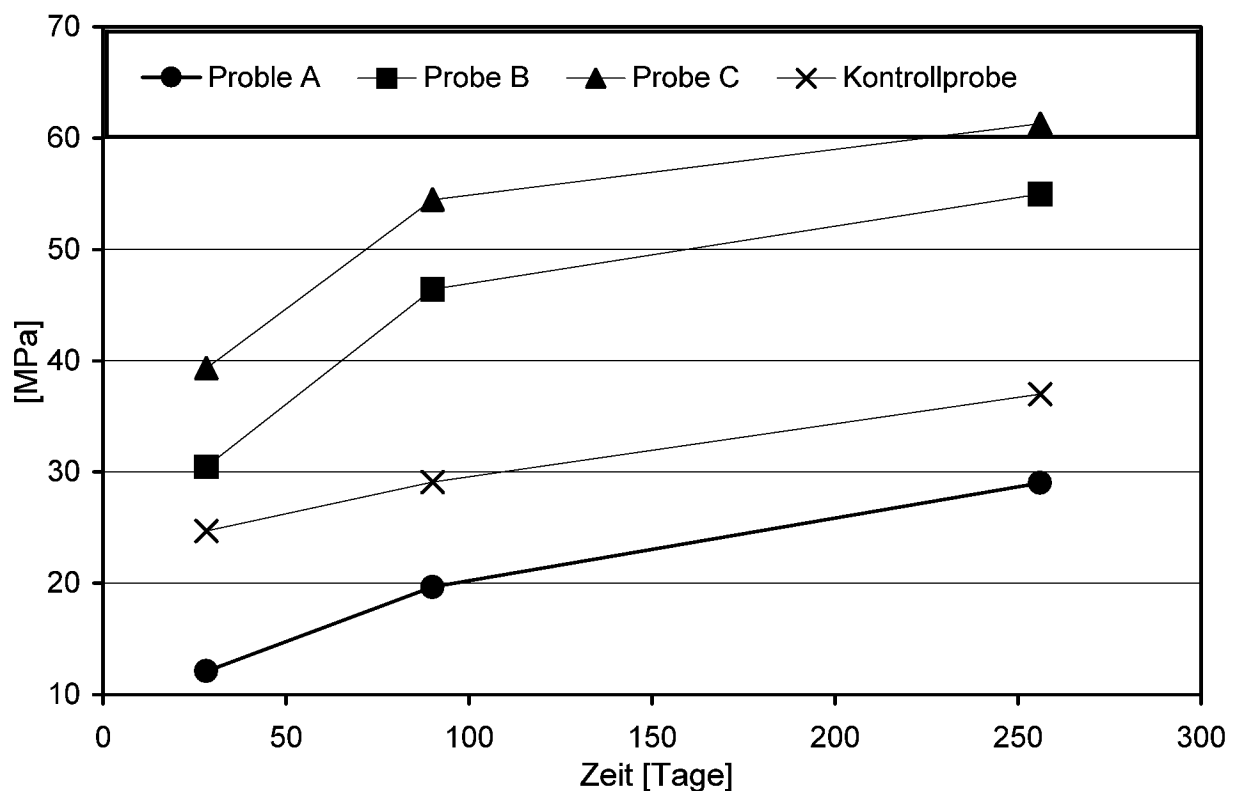


Abbildung 26: Druckfestigkeit der zementierten Abfälle

5.3.6 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Phasenbildung nach unterschiedlicher Hydrationsdauer ist in den Abbildung 27, Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30 für die jeweiligen Proben dargestellt. Die charakteristische hügelige Form zwischen 25° und 40° (2θ) für die glasige Struktur des Hüttensandes ist bei sämtlichen

Proben zu erkennen. Interferenzen des kristallinen Gehlenits sind deutlich nachzuweisen, auch nach längeren Hydratationszeiten. Die in der neutralisierten Abfalllösung nachgewiesenen Phasen Gibbsit und Natriumnitrat sind ebenfalls erkennbar.

Neben diesen Phasen lassen sich bei allen Proben die Interferenzen bei 0,764 nm ($11,3-11,5^{2\theta}$), 0,382 nm ($22,7-23^{2\theta}$) und 0,229 nm ($38,9-39,2^{2\theta}$) dem kristallinen Reaktionsprodukt Hydrotalkit zuordnen. Dieses Reaktionsprodukt ist schon nach 7 Tagen nachzuweisen. Bei der Kontrollprobe ist die Hydrotalkitinterferenz bei 0,764 nm im Vergleich zu den Proben A, B und C starker ausgeprägt. Der im Bereich 0,84-0,86 nm ($10,2-10,5^{2\theta}$) liegende Peak weist auf eine AFm-Phase hin, wobei in dieser Phase Nitrat, Carbonat anstelle von Sulfat eingebaut werden kann. Im Laufe der Hydratation wird dieser Peak größer. Eine Überlagerung zwischen der Interferenz dieser Phase und Hydrotalkit bei 0,764 nm ($11,3-11,5^{2\theta}$) ist nicht auszuschließen. In der Probe A tritt ein Peak bei 1,25 nm ($6,9-7,2^{2\theta}$) auf, der auf die Bildung von CSH(I) hinweist. Die Intensität dieses Peaks ist mit zunehmender Alterung der Probe stärker ausgeprägt. Die weiteren Interferenzen dieser Phase bei 0,306 nm ($28,9-29,1^{2\theta}$) und 0,28 nm ($31,8-32,0^{2\theta}$) sind teilweise mit Interferenzen von Gehlenit bzw. Akermanit überlagert.

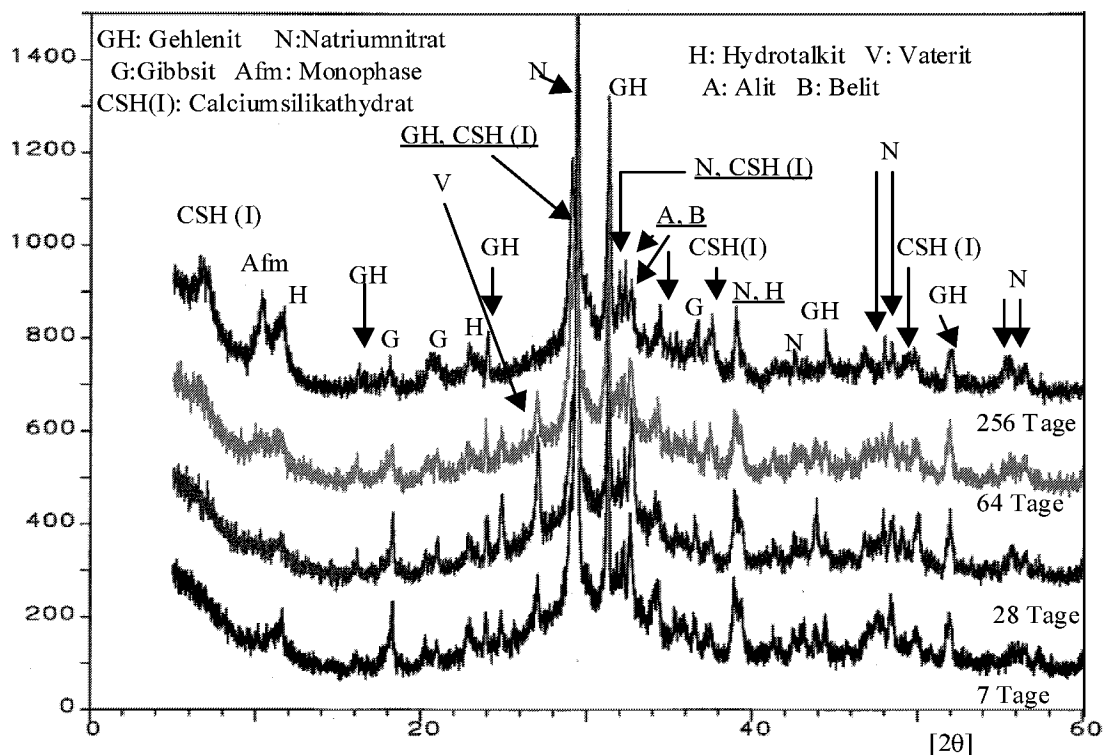


Abbildung 27: RBA-Diagramme der Probe A nach 7, 28, 64 und 256 Tagen Hydratationszeit

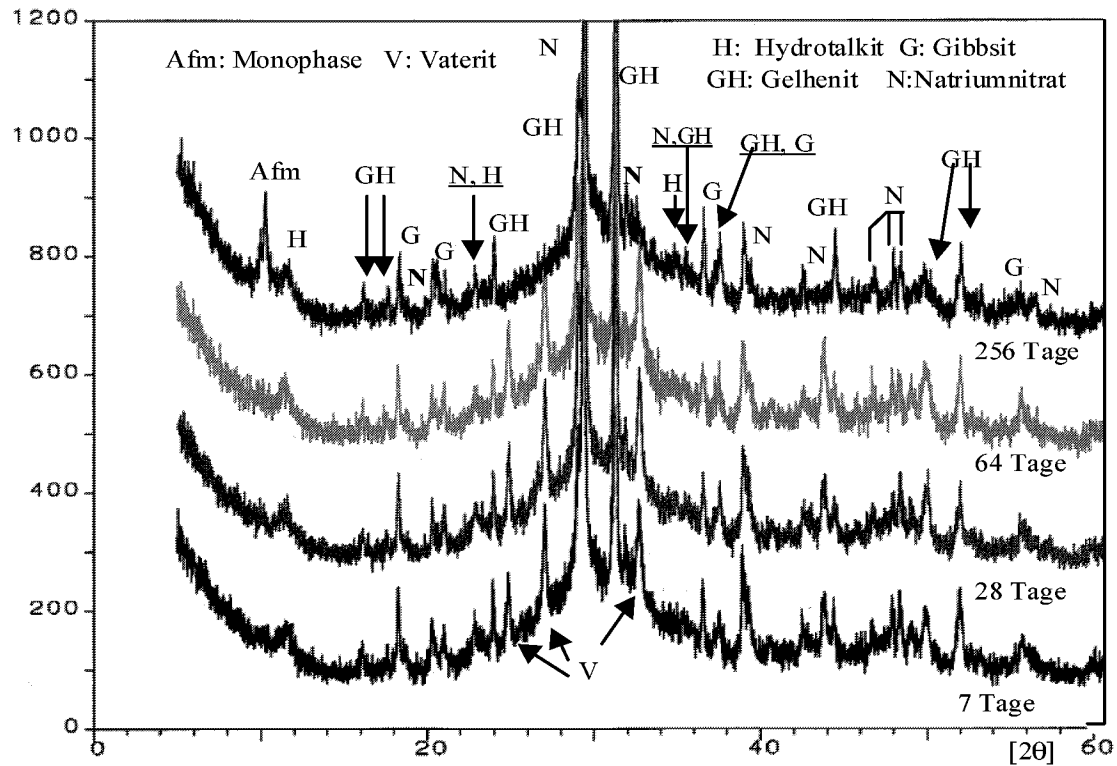


Abbildung 28: RBA-Diagramme der Probe B nach 7, 28, 64 und 256 Tagen Hydratationszeit

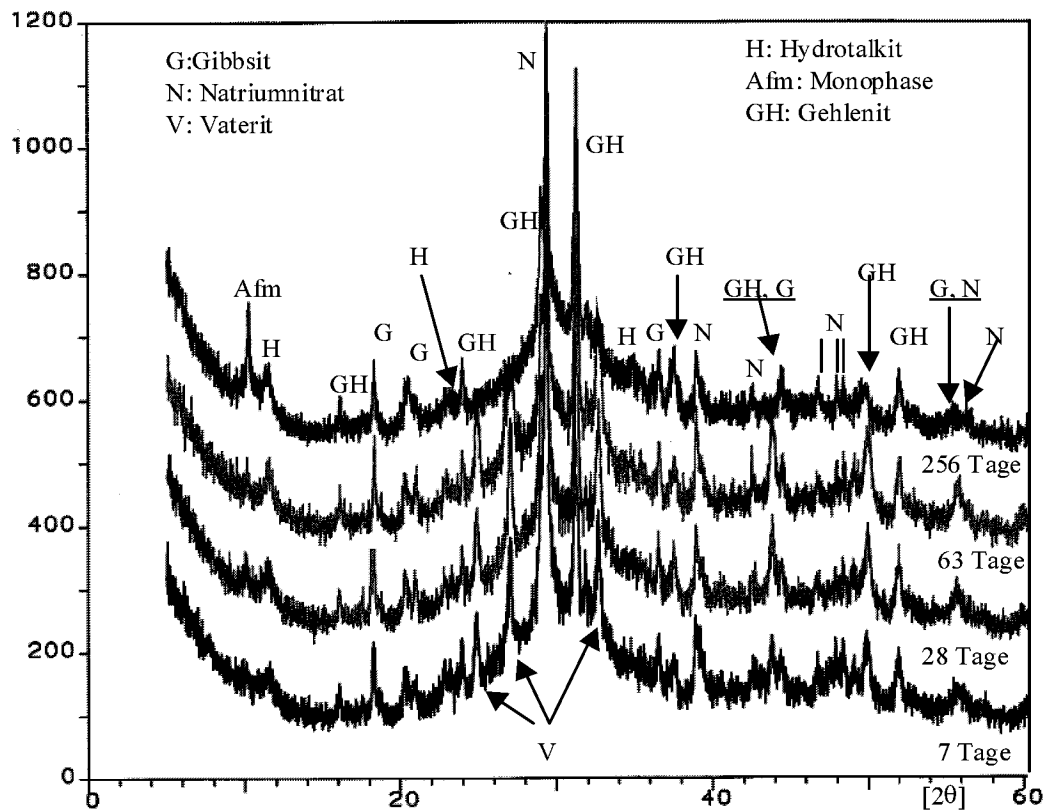


Abbildung 29: RBA-Diagramme der Probe C nach 7, 28, 64 und 256 Tagen Hydratationszeit

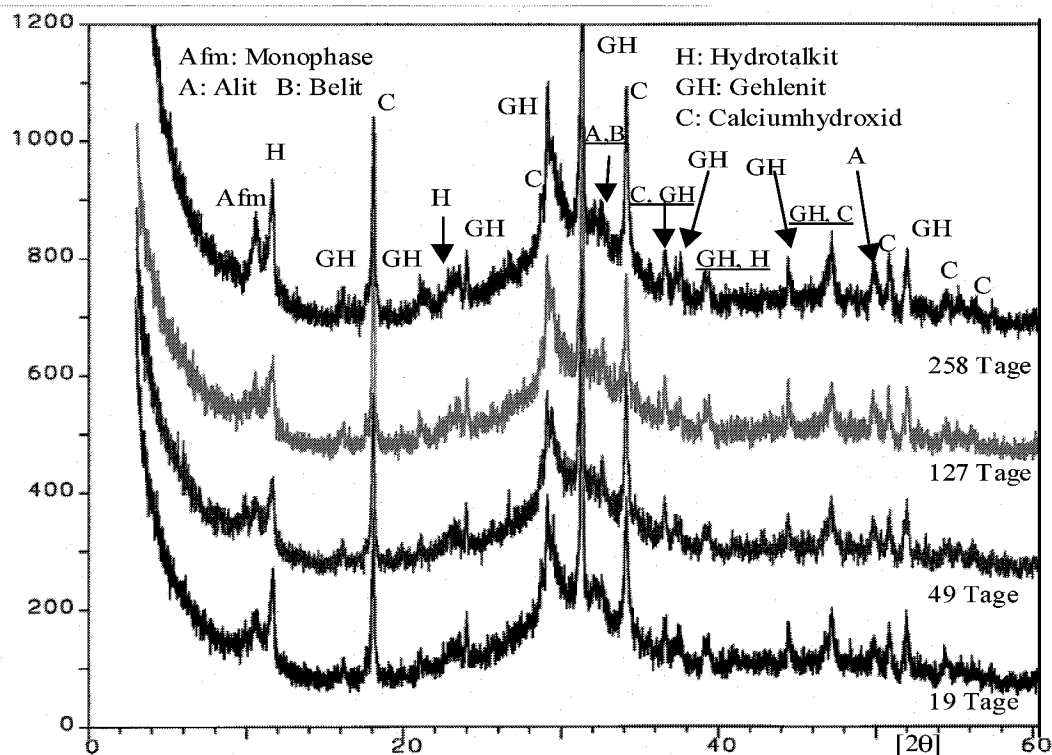


Abbildung 30: RBA-Diagramme der Kontrollprobe nach 19, 49, 127 und 258 Tagen Hydrationszeit

Der CSH(I)-Peak bei $1,25 \text{ nm}$ ($6,9-7,2^{20}$) ist bei den hüttensandreinen Proben sowie bei der Kontrollprobe nicht festzustellen. Die Abwesenheit von CSH(I)-Hydratprodukten in der Kontrollprobe zeigt den Anregungseffekt der alkalischen pH-Werte in der Abfalllösung auf die Bildung bzw. Kristallinität der CSH-Phase.

Aufgrund der schwachen Kristallinität bzw. Überlagerungen der Hauptinterferenzen von CSH-Phasen sind diese Phasen schwer röntgenographisch nachzuweisen. In den Proben A, B und C sind Interferenzen von Vaterit (CaCO_3), das durch Carbonatisierung während des Trocknungsvorganges entstanden ist, für die Hydrationszeiten von 7, 28 und 64 Tagen erkennbar. Der Vateritpeak ist nach 256 Tage nicht mehr nachweisbar.

Die Kontrollprobe weist als deutlich nachweisbares Reaktionsprodukt Calciumhydroxid auf. Im Laufe der Hydratation können an den Calciumhydroxid-Interferenzen röntgenographisch keine signifikanten Änderungen festgestellt werden. Sowohl bei der Kontrollprobe als auch in der Probe A sind Interferenzen im Bereich $0,273-0,281 \text{ nm}$ ($32,2-32,6$) und bei $0,26 \text{ nm}$ ($34,3-34,5$), die auf unhydratisierte Reste der Klinkermineralien Alit und Belit zurückzuführen sind, festzustellen.

Calciumhydroxid ist bei keiner der Proben B und C zu erkennen. Dies steht in guten Einklang mit der kalkärmeren Zusammensetzung des Bindemittels dieser Probe. Der Nachweis von Calciumhydroxid erwies sich in der Probe A als schwer. In dieser Probe wird die Hauptlinie von Ca(OH)_2 bei 0,488 nm ($19,1-19,2^{2\theta}$) mit der von Gibbsit überlagert.

Der zweiten Interferenz von Ca(OH)_2 in der Probe A bei 0,262 nm ($33,9-34,2$) kann kein Peak deutlich zugeordnet werden, da dieser teilweise von Interferenzen der Reste an unhydratisiertem Alit und Belit überlagert wird. Den weiteren Interferenzen von Ca(OH)_2 bei 0,244 nm ($36,6-36,8^{2\theta}$), 0,192 nm ($47,0-47,2^{2\theta}$) und 0,179 nm ($50,7-50,9^{2\theta}$) können ebenso keine Peaks zugeordnet werden.

Jedoch ist deutlich aus dem RBA-Diagramm (Abbildung 27) zu erkennen, dass der Calciumhydroxidpeak im Vergleich zu dem in der Kontrollprobe (Abbildung 30) kleiner ist. Dies deutet auf einen Abbau dieser Phase während der Hydratation hin.

Zur Charakterisierung dieser Reaktion wurde Ca(OH)_2 in Pulverform der alkalischen Abfalllösung zugegeben. Die Zugabe von Ca(OH)_2 sowie die lösliche Aluminiummenge in der neutralisierten Lösung sind in der folgenden Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Menge an zugegebenem Calciumhydroxid zur neutralisierten Lösung

Probe	Al_2O_3 Mol	Ca(OH)_2 Mol	Verhältnis $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$
1	0,0452	0	0
2	0,0452	6,35E-04	0,014
3	0,0452	4,51E-03	0,1
4	0,0452	9,00E-02	2

In der Probe 4 entspricht das $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis dem des zementierten Produktes. Nach einer Woche wurden die jeweiligen Proben filtriert. Von dem gewonnenen Rückstand wurde anschließend eine Röntgenbeugungsanalyse angefertigt. Die Röntgenbeugungsdiagramme sind in Abbildung 31 dargestellt.

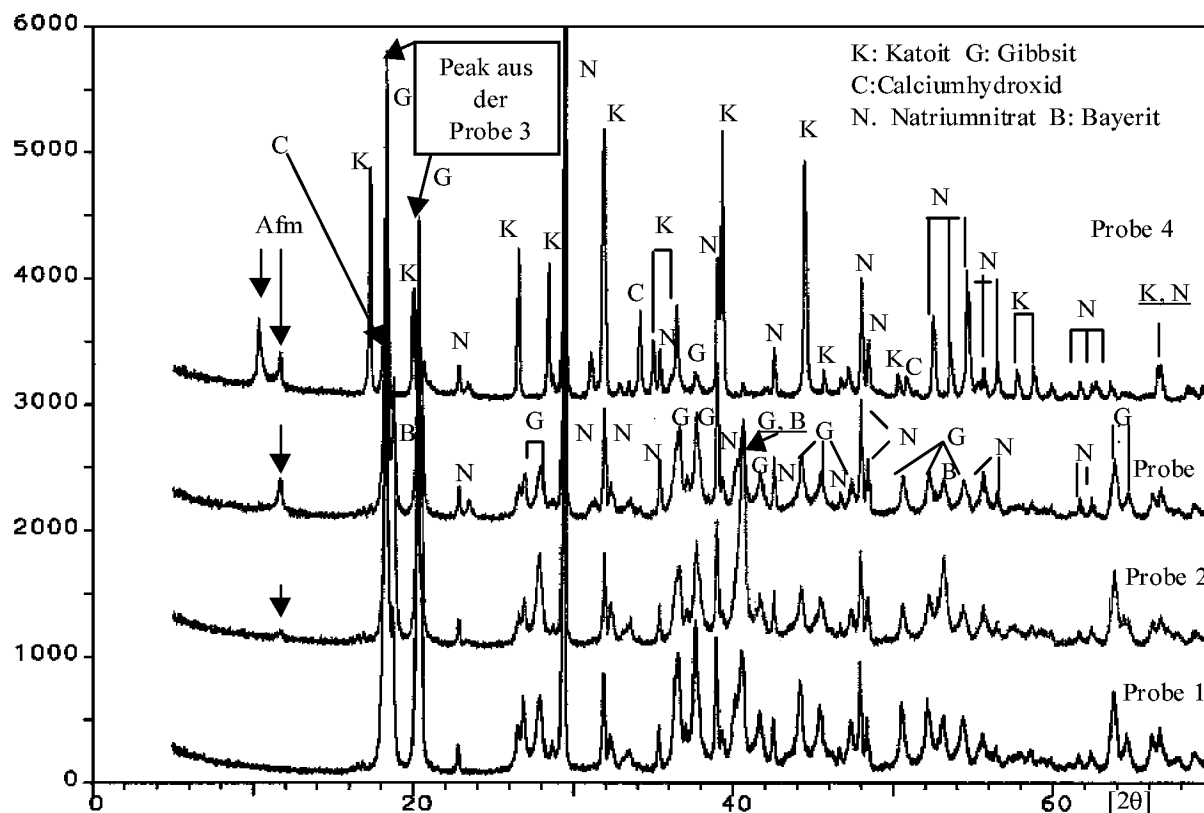


Abbildung 31: RBA-Diagramme der Rückstände nach Zugabe von Calciumhydroxid

Die Proben 1 bis 3 zeigen als deutlich nachweisbare Phasen Natriumnitrat und Gibbsit. In der Probe 4 sind deutlich geringere Menge an Gibbsit nachzuweisen. Nur kleine Reflexe dieser Phasen sind erkennbar. In dieser Probe sind deutlich neue Interferenzen zu erkennen. Die entsprechenden Reflexe können der stabilen Form Katoit ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 20°C zugeordnet werden. Gleichzeitig ist die Entstehung von zwei Peaks bei $0,864\text{ nm}$ ($10,1\text{-}10,3^{2\theta}$) und $0,755\text{ nm}$ ($11,6\text{-}11,8^{2\theta}$) festzustellen. Der letztere ist auch in der Probe 2 und 3 nachweisbar. Die Intensität dieser Peaks wird mit zunehmender Menge an Calciumhydroxid größer. Diese Peaks weisen auf die Bildung von Calciumaluminathydratmonophase (AFm) hin. In Probe 4 können auch noch Reste des zugegebenen Calciumhydroxids nachgewiesen werden. Die geringeren Mengen an zugegebenem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in den Proben 2 und 3 sind röntgenographisch nicht nachweisbar.

Die Entstehung einer Calciumaluminathydratphase bzw. AFm-Phase in der Probe 4 weist auf die Reaktionsfähigkeit des vorhandenen Aluminiums in der neutralisierten Lösung hin. Es trägt zum schnellen Abbau des Calciumhydroxids bei.

Man kann davon ausgehen, dass ein ähnlicher Reaktionsvorgang in der Probe A stattfindet. Dabei stammt das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sowohl aus dem Bindemittel als auch aus der Hydratation des

Portlandzementes. Der Abbau von Ca(OH)_2 wird in dieser Probe auf die Bildung von Calciumaluminathydratphasen, aber auch CSH(I)-Phasen zurückgeführt, wobei die erster maßgebend sind.

Durch die Entstehung des AFm-Peaks bei 0,755 nm (11,6-11,8²⁰) in der Probe 4 ergibt sich der Nachweis für eine Überlagerung dieses Peaks mit dem des Reaktionsprodukts Hydrotalkit in der Proben A, B und C.

5.3.7 Porosimetrie

Zum Vergleich der Porenverteilung in Abhängigkeit des verwendeten Bindemittels wurde neben den Proben A, B und C und der Kontrollprobe zusätzlich eine Probe aus Portlandzement und Abfalllösung mit einem Lösung/Bindemittel-Verhältnis von 0,55 hergestellt. Diese Probe ist mit „Probe Z“ bezeichnet. Für jede Probe wurden (Abbildung 32 und Anhang) jeweils zwei Messungen aufgetragen, die durch die Zusätze (1) und (2) gekennzeichnet sind. Diese doppelten Messungen, die an unterschiedlichen Stellen der Probe erfolgten, liefern für die Probe Z, Probe A und die Kontrollprobe ein Kurvenverlauf, der die Homogenität der zementierten Proben kennzeichnet (Anhang).

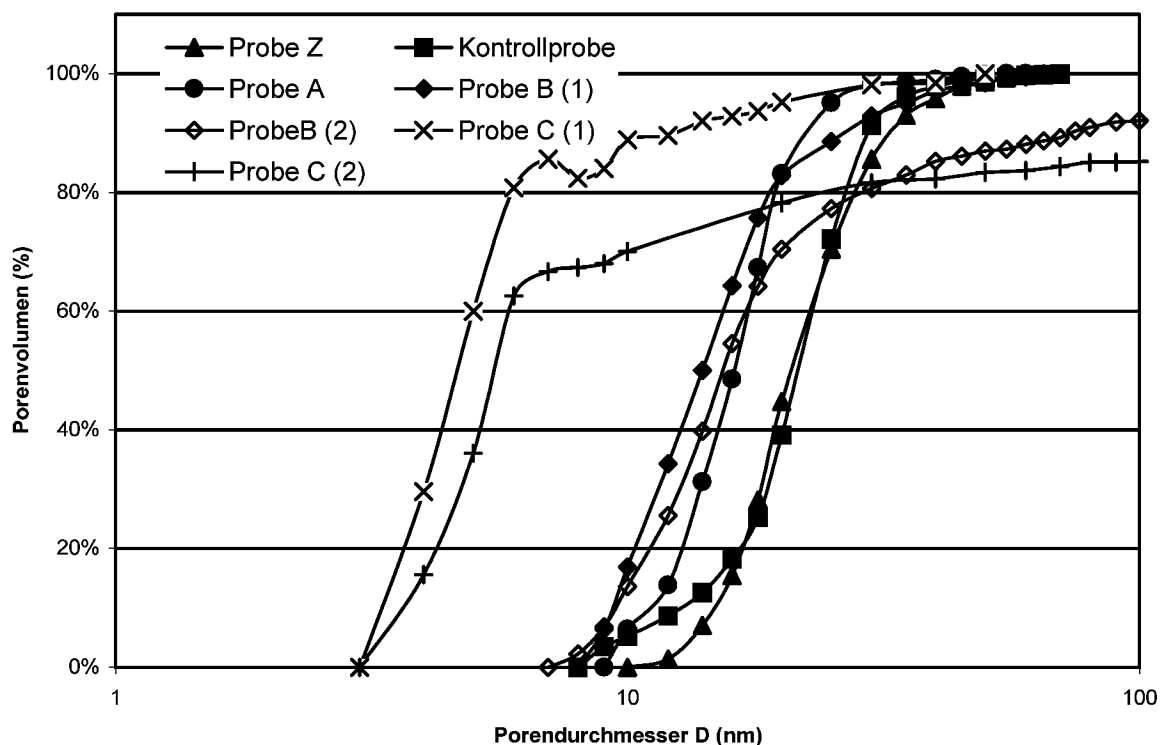


Abbildung 32: Porenverteilung nach 28 Tagen Hydratation

Die höhere obere Grenze der Porendurchmesser für die hüttensandreinen Proben B(2) und C(2) im Vergleich zu den Proben B(1) und C(1) ist auf die Bildung von Rissen zurückzuführen, die während des Trocknungsvorgangs entstanden sind. Die Porenverteilung der Proben B(1) und C(1) lassen auf die Abwesenheit von Risseffekten schließen.

Die ermittelten Prozentanteile sowie das Maximum der Porenverteilung (Tabelle 20) weisen für die Probe Z und die Kontrollprobe eine identische Porenverteilung auf. Im Vergleich sind die entsprechenden Porendurchmesser für die Probe A und B geringer. Diese beiden Proben unterscheiden sich nur durch das Maximum der Porenverteilung.

Die Porengröße der Probe A und B sowie der Probe Z und der Kontrollprobe ist durch eine symmetrische Verteilung (S2) der kleinen und großen Porendurchmesser charakterisiert. Die Abweichung des Zahlenwertes S2 für die Probe B(2) ist auf die Rissbildung zurückzuführen. Die ermittelten Werte für S1 für der gesamten Proben weisen auf eine Verteilung der Poren mit überwiegend großem Durchmesser hin. Dementsprechend verursacht die Rissbildung in der Probe B(2) und C(2) eine Erhöhung des Zahlenwertes S1.

Die Porenverteilung der Proben A, B, Z und Kontrollprobe liegen im Bereich der Kapillarporen (10 nm–15 μ m) [9] und unterscheiden sich stark von der in der Probe C. Die ermittelte Porengrößenverteilung sowie das Maximum der Porenverteilung lassen für die Probe C ausschließlich auf die Bildung von meist Gelporen (0,5 nm bis 3 nm) schließen. Die höhere spezifische Oberfläche der Hüttensandkörner und deren Hydratation in Gegenwart der Abfalllösung führen zu einem Produkt, in dem nur ein geringer Anteil an Kapillarporen auftritt.

Der Einfluss der Risse in der Probe C(2) ist ausgeprägter im Vergleich zu der Probe B(2), wie aus den Zahlenwerten S1 und S2 hervorgeht. In Abwesenheit von Rissen dieser Probe (Probe C(1) und Probe B(1)) sind die Zahlen S1 und S2 ähnlich zu denen der restlichen Proben.

Die Verwendung von Portlandzement als einziges Bindemittel für die Verfestigung der Abfalllösung führt zur Verschiebung der Porenverteilung in Richtung größerer Porendurchmesser im Vergleich zu dem Bindemittel auf Hüttensandbasis.

Tabelle 20: Lage des Maximums der Porengrößenverteilung

Probenserie	Maximum der Porenverteilung (nm)	Porenvolumen			Q_3/Q_1 (S1)	$(Q_1 \times Q_3)/Q_2^2$ (S2)
		Q_1 (<25%)	Q_2 (<50%)	Q_3 (<75%)		
Probe Z	20,9	17,5	21,6	26,5	1,51	1,0
Kontrollprobe	21,3	18,0	21,6	25,7	1,43	1,0
Probe A	16,4	12,3	16,2	19,0	1,54	0,9
Probe B(1)	11,6	10,9	14,0	18,0	1,65	1,0
Probe B(2)	12,3	12,0	15,4	23,3	1,94	1,2
Probe C(1)	4,3	3,8	4,7	5,7	1,50	1,0
Probe C(2)	4,3	4,5	5,5	16,4	3,64	2,4

5.3.8 Bewertung der Ergebnisse

Eine Verfestigung der Abfalllösung wird mit den untersuchten Zementmatrix erreicht. Das Endprodukt weist Druckfestigkeitswerte auf, die oberhalb des Grenzwertes von 10 MPa liegen, womit die Anforderungen für eine Endlagerung erfüllt werden [101]. Die Proben mit reinem Hüttensand sind durch höhere Druckfestigkeitswerte und eine Verschiebung der Porenverteilung in Richtung kleinerer Poren gekennzeichnet. Dabei führt die Erhöhung der spezifischen Oberfläche ($5500 \text{ cm}^2/\text{g}$) des Hüttensandes zur ausschließlichen Bildung von Gelporen. Die Bildung von Gelporen kann hinsichtlich des Gas, insbesondere H_2 -Transports, eine Barriere darstellen. Weitere entscheidende Parameter für die Diffusion dieser Gase sind die Permeabilität der Probe und das Volumen bzw. die Geschwindigkeit der Gasbildung.

Die Verzögerung des Erstarrungsbeginns durch Verwendung eines Bindemittels aus reinem Hüttensand mit einer Blaine-Oberfläche von $2740 \text{ cm}^2/\text{g}$ bedeutet kein technisches Problem für den weiteren Ablauf der Konditionierung der Abfalllösungen da die Verfestigung der Abfalllösung in dem Fass durchgeführt wird, in dem auch die Erstarrungs- und Erhärtungsprozesse erfolgen.

Die Hydratation der unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen ist in Gegenwart der Lösungen mit einer geometrischen Volumenabnahme bzw. einem Schwinden des Endpro-

duktes verbunden. Insbesondere bei den Reinhüttensandproben verläuft der Schwindprozess rasch im Vergleich zu der Hüttensandproben mit Portlandzement- und Calciumhydroxidanteil. Der Grund hierfür ist die langsamere Hydratationskinetik des Hüttensandes in Gegenwart Portlandzement und Calciumhydroxid.

Wird ein Teil des Hüttensandes durch Calciumhydroxid ersetzt, so reagiert das Calciumhydroxid mit dem vorhandenen Aluminium in der Lösung zu Calciumaluminathydratphasen. Deren stabile Form ist bei 25 °C das Hydratprodukt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Katoit). Ein Beitrag dieser Hydratphase am Schwindprozess aufgrund seiner geringen Dichte ist nicht auszuschließen. In dieser Phase, die auch als Hydrogranat bekannt ist, kann zudem Sr anstelle von Ca eingebaut und somit stabilisiert werden. Von [65] wird hierbei die Bildung von $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ als möglich angesehen.

Die Bildung von Hydrotalkit ist bei allen Proben festzustellen. Die Entstehung von CSH-Phasen ist in der portlandzement- und calciumhydroxidhaltigen Probe durch die Interferenz bei 1,25 nm gekennzeichnet. Eine Abwesenheit dieser Interferenz in den Reinhüttensandproben ist eher auf den geringer verfügbaren Calciumgehalt als auf die niedrigere Kristallinität dieser Phase zurückzuführen. Die CSH-Phasen sind meist gelartig und in der Literatur durch eine hohe spezifische Oberfläche gekennzeichnet, was sich im Hinblick auf die Immobilisierung von Radionukliden als bedeutsam erweisen kann.

Der vorhandenen Calciumaluminiummonophase wird eine geringere Sorptionsfähigkeit insbesondere bezüglich Strontium, im Vergleich zur Ettringitphase zugeschrieben. Aufgrund des niedrigen Sulfatgehalts der Lösung und der verwendeten Bindemittel tritt Ettringit in den Proben nicht auf.

Die durch Neutralisation der Lösung gebildeten Aluminiumhydroxide besitzen eine Sorptionsfähigkeit, die in Abhängigkeit von der Kristallinität, der Alterung sowie der spezifischen Oberfläche dieser Phasen variiert. Das Nitrat der Lösung wird unter Bildung der Verbindung Natriumnitrat gebunden. Das Nitrat kann in der Calciumaluminiummonophase zum Teil Sulfat (SO_4^{4-}) ersetzen und eingebaut werden. Diese Substitution ist aber im Vergleich zu der Ausfällung von NaNO_3 von untergeordneter Bedeutung.

Die Zugabe von Calciumhydroxid und Portlandzement führt zu einer Anregung der Hüttensandhydratation in Gegenwart von Wasser. Dabei wird das verfügbare Calciumhydroxid zur Bildung von Hydratprodukten, u.a. CSH-Phasen, verbraucht. Aufgrund der Reaktion von Cal-

ciumhydroxid mit dem Aluminiumgehalt der Lösung ist eine ähnliche Funktion des Calciumhydroxids, so wie sie vorher beschrieben wurde, nicht zu erwarten.

In dem zementierten Endprodukt erfolgt die Anregung des Hüttensandes durch den alkalischen pH-Wert der Lösung. Die vorhandenen Hydroxylionen bewirken eine Auflösung des Hüttensandes, was die Bildung von Hydratprodukten zur Folge hat. Die Reinhüttensandproben sind durch eine höhere Hydratationsgeschwindigkeit in den ersten 7 Tagen der Hydratation gekennzeichnet. Durch die Erhöhung der spezifischen Oberfläche wird ein hoher Hydrationsgrad erzielt.

Die Hydratationsgeschwindigkeit nimmt deutlich nach 7 Tagen ab, so dass der Hydrationsgrad quasi zu einem Stillstand kommt. Der unhydratisierte Anteil des Hüttensandes beträgt mindestens 70% nach 256 Tagen Hydratation. Das Sorptionspotential der Zementmatrix ist in erster Linie von den Hydratationsprodukten abhängig. Je weiter die Hydratation fortgeschritten ist, desto höher ist das Sorptionspotential., d.h. daß die Radionuklide mit zunehmenden Alter sicherer in die Zementmatrix eingebunden sind, was für die Langzeitstabilität dieser Produkte spricht.

Nun stellt sich die Frage nach den bestimmenden Mechanismen der Hydratationskinetik des Hüttensandes. Hierauf wird im nächsten Kapitel eingegangen.

5.4 Untersuchungen an Hüttensand

5.4.1 Hydratation von Hüttensand

Im folgenden werden die Einflüsse der Sättigungskonzentrationen der Elemente in den Porenlösungen nach der Hydrolyse des Hüttensandes sowie die gebildete Reaktionsschicht am hydratisiertem Hüttensandkorn untersucht. Insbesondere wird der Einfluss dieser beiden Mechanismen in Abhängigkeit des pH-Wertes des Anregers, bzw. von der Natriumhydroxidkonzentration in der Abfalllösung untersucht. Das Hydratationsverhalten des Hüttensandes wird in drei verschiedenen Medien durch die Ermittlung der Konzentrationen von Aluminium, Silicium, Calcium und Magnesium verfolgt (Abbildungen 33 bis 39).

Als Medien dienten hierbei: 1M NaOH-Lösung (1), 0,01M NaOH-Lösung (2) und destilliertes Wasser (3).

5.4.1.1 Konzentrationsänderung von Calcium, Silizium und Aluminium in den wässrigen Medien

Die Konzentration von Calcium in 1M NaOH-Lösung ist deutlich kleiner als in 0,01M NaOH-Lösung und destilliertem Wasser (Abbildung 33).

Diese Konzentration nimmt in den ersten 24 Stunden in 0,01M NaOH-Lösung kontinuierlich zu. Die ermittelten Ca-Konzentrationen zeigen eine lineare Abhängigkeit mit der Zeit. Die Abflachung des Kurvenverlaufs nach 24 Stunden deutet auf die Einstellung einer konstanten Konzentration von ca. 5 mmol/l hin (Abbildung 33).

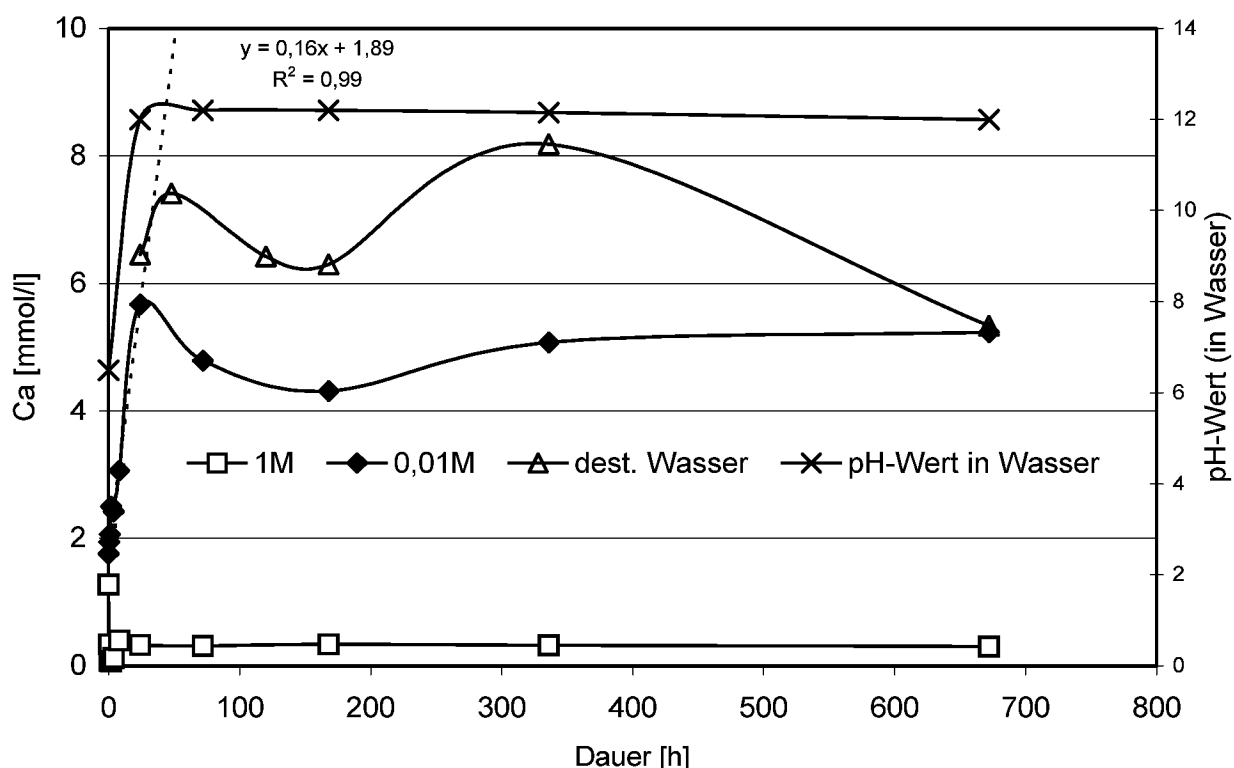


Abbildung 33: Konzentrationsänderung von Calcium

Ein ähnliches Verhalten der Calcium-Konzentration ergibt sich in destilliertem Wasser, wobei die ermittelten Konzentrationen bis 14 Tage höhere Werte aufweisen als die in der 0,01M NaOH-Lösung. Nach 28 Tagen sind diese Werte nahezu identisch. In destilliertem Wasser stellt sich ein basischer pH-Wert von 12,5 nach 24 Stunden ein, der etwa dem pH-Wert der 0,01M NaOH Lösung entspricht und über die gesamte Dauer der Auslaugung konstant bleibt (Abbildung 33). Die Abbildung 34 zeigt die Zunahme der Natrium-Konzentration im destillierten Wasser, die nach 7 Tagen Hydratation höher als 0,01 mol/L ist, also bereits den Ausgangswert in der 0,01M NaOH-Lösung übersteigt.

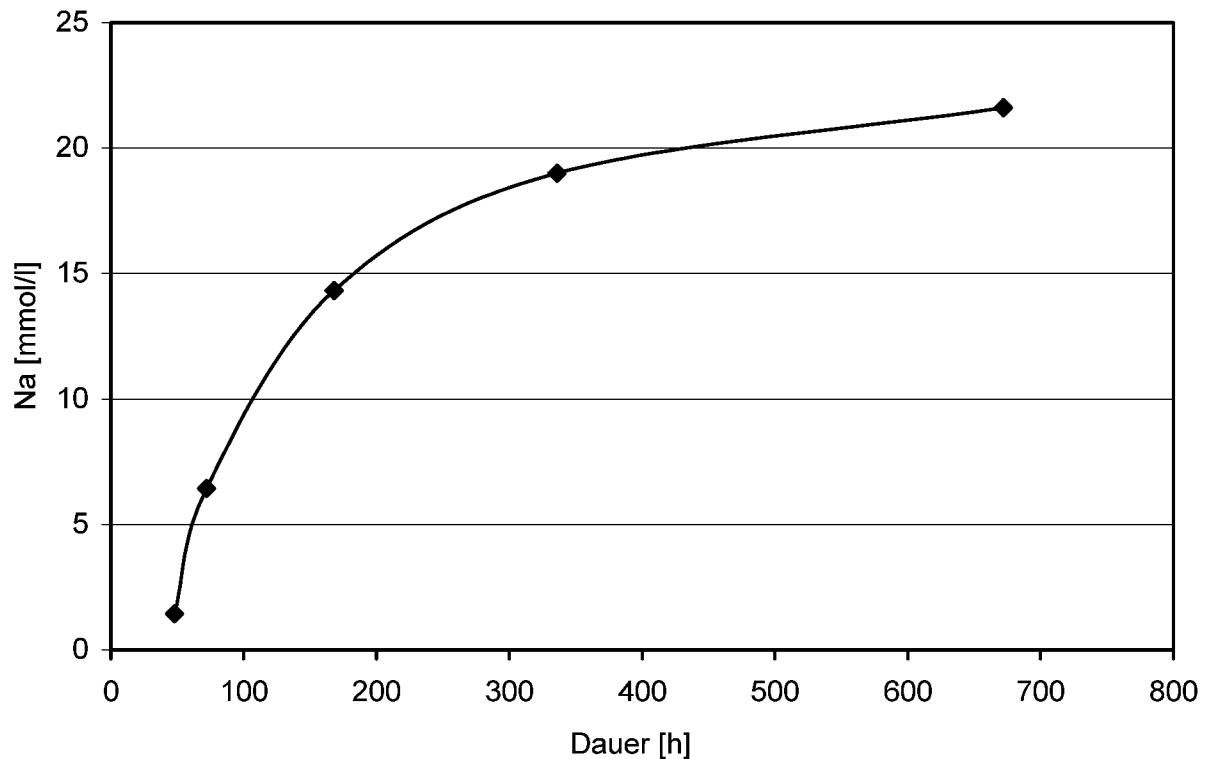


Abbildung 34: Konzentrationsänderung von Natrium in wässriger Lösung

Im Vergleich zu dem Verhalten in destilliertem Wasser und in 0,01M NaOH-Lösung ist die Calcium-Konzentration nach 24 Stunden Auslaugszeit in 1M NaOH-Lösung um einen Faktor von ca. 15 erniedrigt. Die Silicium-Konzentration erreicht in 1M NaOH-Lösung nach 2 Stunden ihren Maximalwert von 4,6 mmol/l und sinkt danach schnell bis 7 Tagen auf 1,2 mmol/l ab und beträgt nach 28 Tagen 0,7 mmol/l (Abbildung 35). Die ermittelten Silizium-Konzentrationen in 0,01M NaOH-Lösung zeigen eine ständige Abnahme. Der mit der ersten Messung nach 30 Minuten ermittelte Maximalwert beträgt 0,6 mmol/l und ist damit 9 mal kleiner als der Maximalwert in 1M NaOH-Lösung. Nach 28 Tagen beträgt diese Konzentration 0,04 mmol/l. Der Verlauf der Si-Konzentration in Wasser entspricht in etwa dem in 0,01M NaOH-Lösung. In der 1M NaOH-Lösung lassen die gemessenen Konzentrationen von Calcium und Silicium auf eine starke Abhängigkeit der beiden Elemente voneinander schließen (Abbildung 35): die ermittelten Werte zeigen in der ersten Stunde eine starke Abnahme der Calcium-Konzentration bis zum Minimum-Wert von 0,07 mmol/l und gleichzeitig eine Zunahme der Konzentration von Silicium bis zum Maximalwert von 4,6 mmol/l. Die Konzentration von Calcium nimmt dann zunächst zu und bleibt nach 8 Stunden konstant bei ca. 0,3 mmol/l.

Eine ähnliche Abhängigkeit ist zwischen der Konzentration von Silicium und Calcium in der 0,01M NaOH-Lösung in den ersten 24 Stunden festzustellen (Abbildung 36).

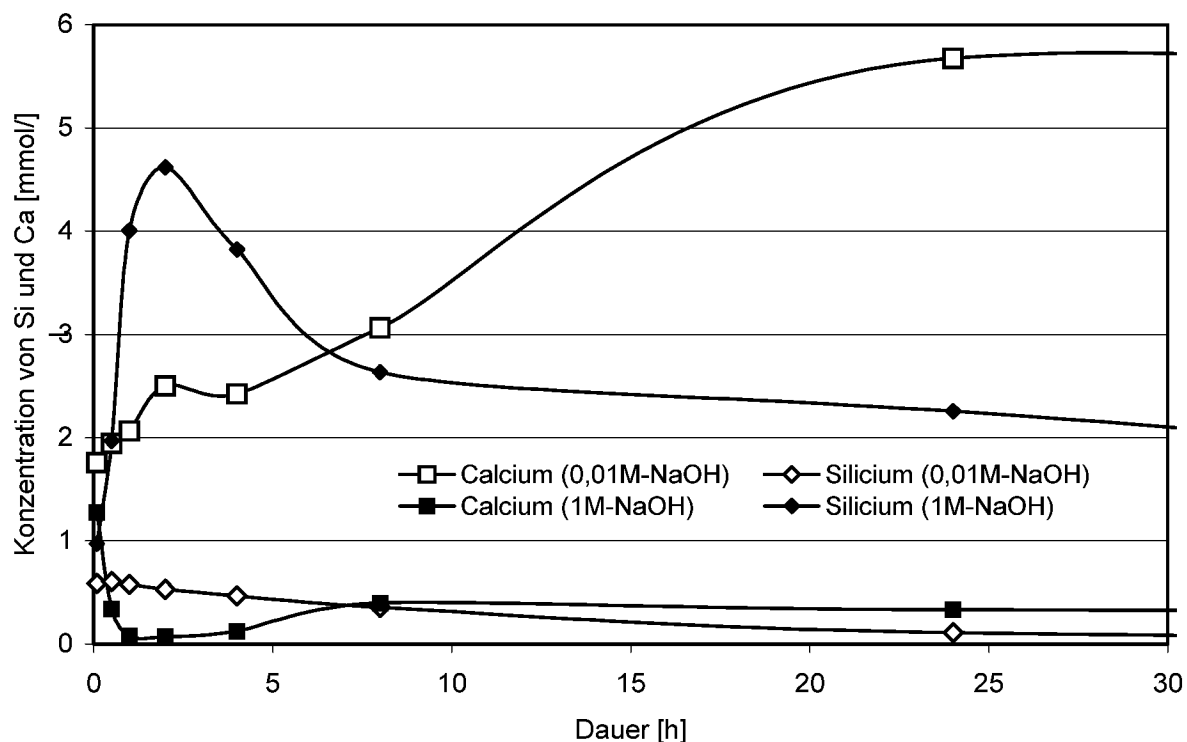


Abbildung 35: Konzentration von Calcium und Silicium in 1M bzw. 0,01M NaOH-Lösung in den ersten 24 Stunden

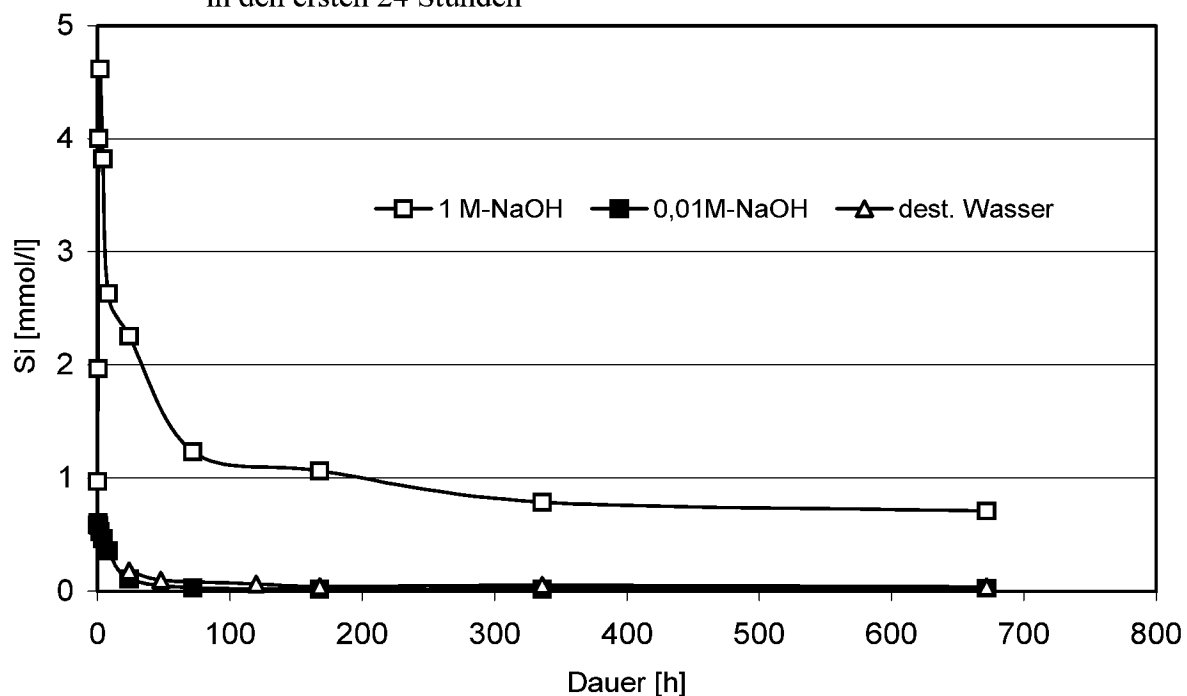


Abbildung 36: Konzentrationsänderung von Silicium über die gesamte Dauer der Hydratation des Hüttensandes

Aus der Auftragung der Calciumkonzentrationswerte gegenüber denen von Silicium ergeben sich zwei Bereiche, die die festgestellten Abhängigkeiten zwischen Silicium und Calcium für die drei Medien wiedergeben: die Erhöhung der Molarität der NaOH- Lösung von 0,01M bis 1M bewirkt eine Steigerung der Siliciumkonzentration, die Calciumkonzentration wird erniedrigt. Ein pH-Wert von ca. 12 bis 12,5 führt zu einem umgekehrten Mengenverhältnis (Abbildung 37). Insbesondere besteht zwischen der Calcium- und Siliciumkonzentrationen in der 0,01M NaOH-Lösung eine lineare Abhängigkeit. Diese Abhängigkeit zeigt sich in der 1M NaOH-Lösung durch das Erreichen eines konstanten Wertes der Calciumkonzentration nach etwa 8 Stunden, während die Siliciumkonzentration stets abnimmt.

Die nach 28 Tagen ermittelte Siliciumkonzentration (0,7 mmol/l) in der 1M NaOH-Lösung ist nahezu gleich mit der nach fünf Minuten ermittelten Konzentration (0,6 mmol/l) in 0,01M NaOH-Lösung.

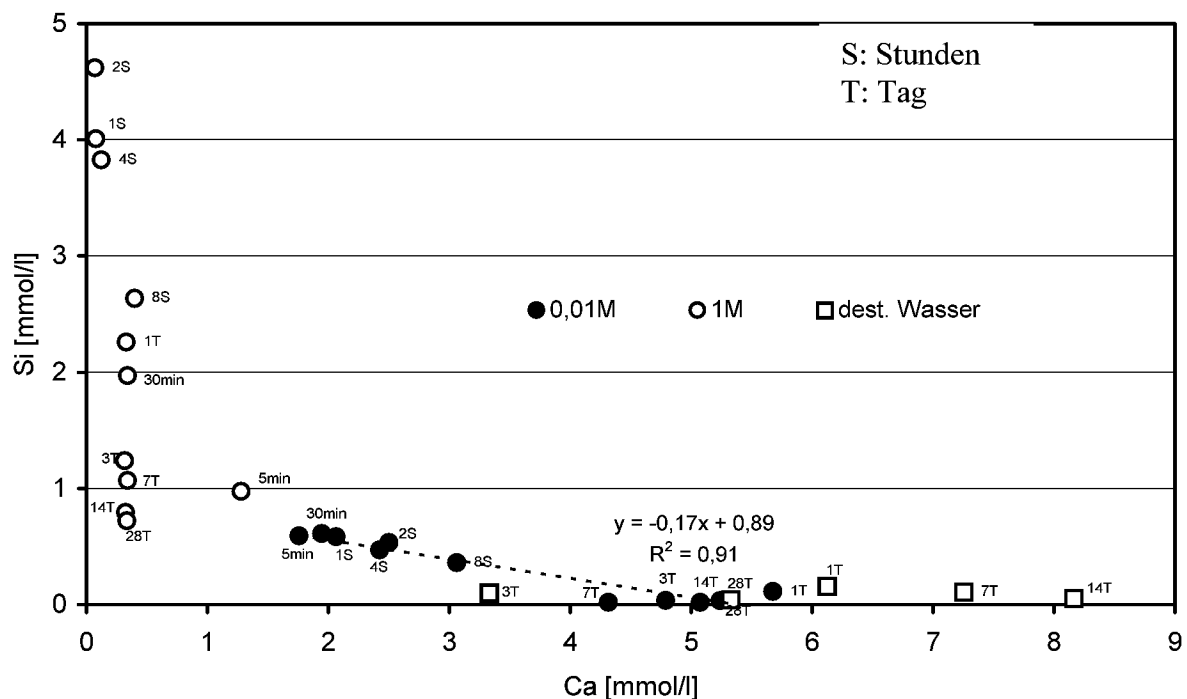


Abbildung 37: Si-Konzentration in Abhängigkeit von der Ca-Konzentration in Lösungen unterschiedlicher Alkalität

Ähnlich der Entwicklung der Siliciumkonzentration bewirkt die Erhöhung der pH-Werte eine Steigerung der Al-Konzentration (Abbildung 38). Außer für die ermittelten Werte bei einer Auslaugsdauer von 24 Stunden nimmt die Konzentration kontinuierlich bis zum Maximumwert von ca. 2 mmol/l zu. Im weiteren Verlauf sinkt diese Konzentration ab und beträgt nach

28 Tagen 1,7 mmol/l. Diese Werte liegen um einen Faktor 10 höher als die ermittelten Konzentrationen in der 0,01M NaOH-Lösung.

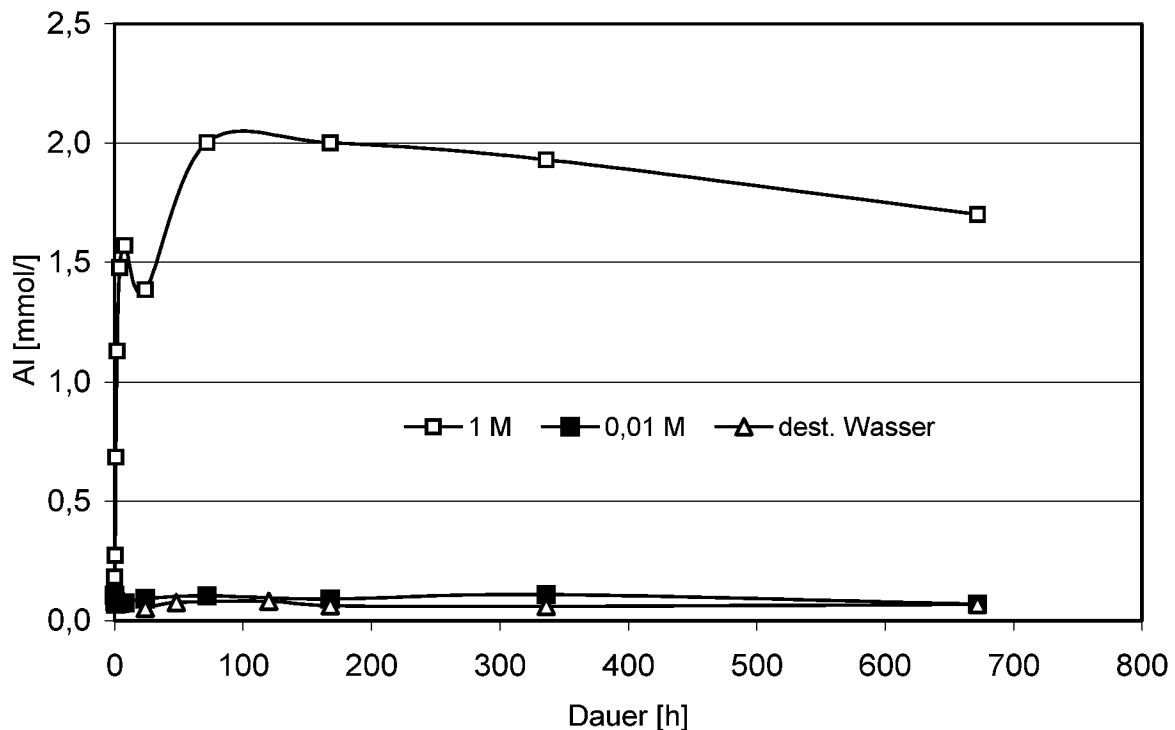


Abbildung 38: Konzentrationsänderung von Aluminium über die gesamte Dauer der Hydratation

Die Konzentration von Magnesium liegt im Bereich der Nachweisgrenze (0,02 mol/l) des Atomabsorptionengerätes. Dies weist auf die geringe Auslaugbarkeit von Magnesium in Gegenwart basischer Hydratationsmedien hin.

5.4.1.2 Hydratisierter Anteil an Hüttensand nach Hydratation in verschiedenen Medien

Die zeitliche Änderung des Hydratationsgrades des Hüttensandes ist in Abbildung 39 in Abhängigkeit von den verwendeten Hydratationsmedien dargestellt. Die Erhöhung der Konzentration der NaOH-Lösung bewirkt eine deutliche Beschleunigung der Hydratation in den ersten 7 Tagen. Insbesondere ist die Hydratation des Hüttensandes in 1M NaOH-Lösung durch einen höheren Hydratationsgrad nach 8 Stunden gekennzeichnet. Dieser Hydratationsgrad beträgt 12% im Vergleich zu 0% in 0,01 M NaOH-Lösung und destilliertem Wasser. Dieser Unterschied zwischen den Hydratationsgraden wird nach 7 Tagen geringer. In NaOH und Wasser

tritt in den ersten 7 Tagen eine Zunahme der Hydratationsgrade auf, wohingegen die Hydratationsgeschwindigkeit in der 1 M NaOH-Lösung geringer wird. Die zwischen 7 Tagen und 28 Tagen ermittelten Hydratationsgrade deuten auf eine Abnahme der Hydratationskinetik hin, wobei der Kurvenverlauf der Hydratationsgrade in destilliertem Wasser durch eine höhere Steilheit gekennzeichnet ist.

Nach 28 Tagen Hydratation ist ein Einfluss der NaOH-Lösungen auf den Hydratationsgrad nicht mehr festzustellen. Nach 28 Tage liegt der Hydratationsgrad für die Hydratation in 1M, 0,01M NaOH-Lösung und destilliertem Wasser jeweils bei 30, 27 und 28 %. Um den Einfluss der Sättigungskonzentration der Lösung auf den Hydratationsverlauf zu prüfen, wurde nach 28 Tage zu den Suspensionen mit 1M NaOH-Lösung zusätzliche 100 ml 1M NaOH-Lösung zugegeben und die Hydratationsversuche um weitere 17 Tage verlängert. Abbildung 39 zeigt, dass die Verdünnung der Suspension keinen positiven Einfluss auf weitere Hydratation des Hüttensandes hat.

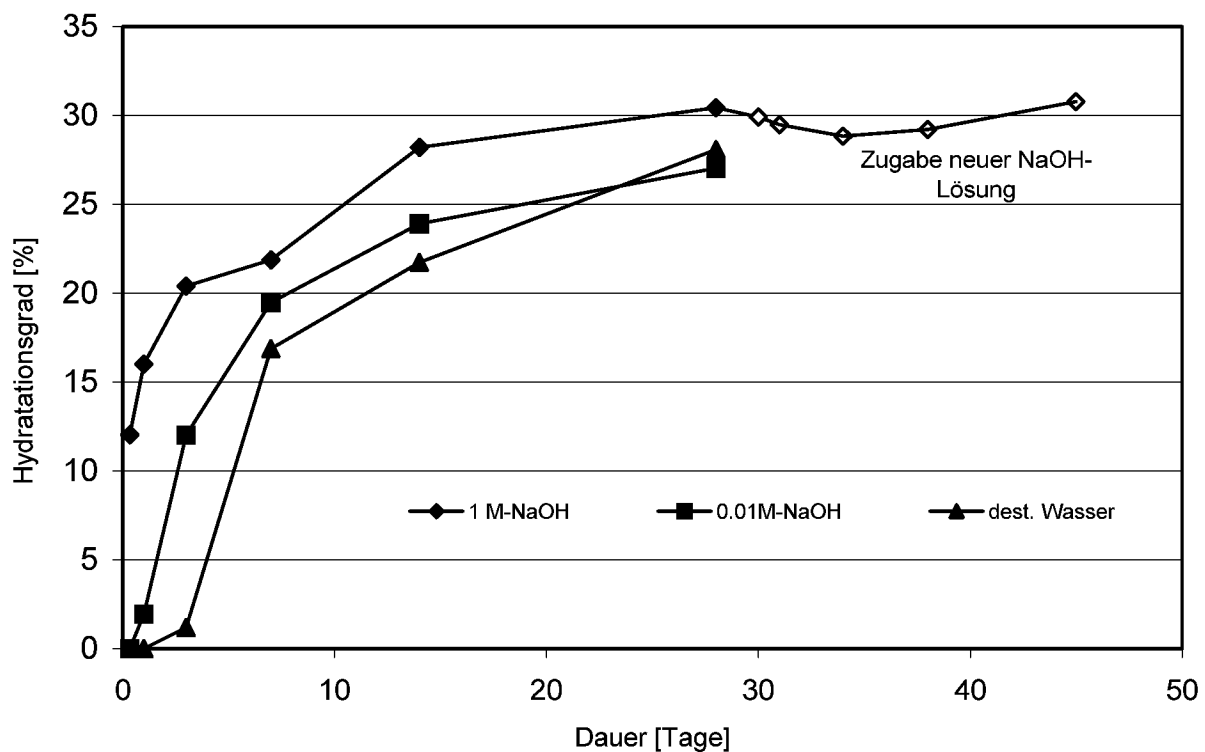


Abbildung 39: Hydratationsgrad des Hüttensandes in 1M, 0,01M NaOH-Lösung und destilliertem Wasser

5.4.1.3 Röntgenbeugungsanalyse an Filtrationsrückständen

In den Abbildung 40, Abbildung 41 und Abbildung 42 sind die RBA-Diagramme der Rückstände nach Filtration der Hydratationsmedien angegeben.

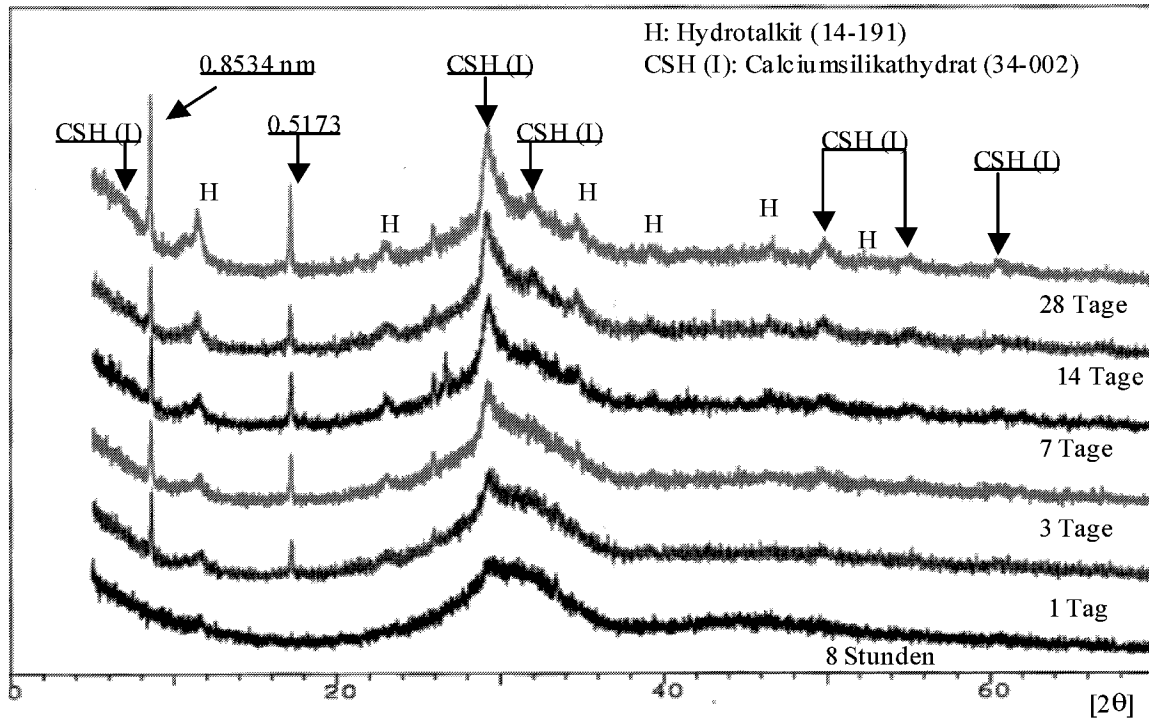


Abbildung 40: RBA-Diagramme des hydratisierten Hüttensandes in 1M NaOH-Lösung

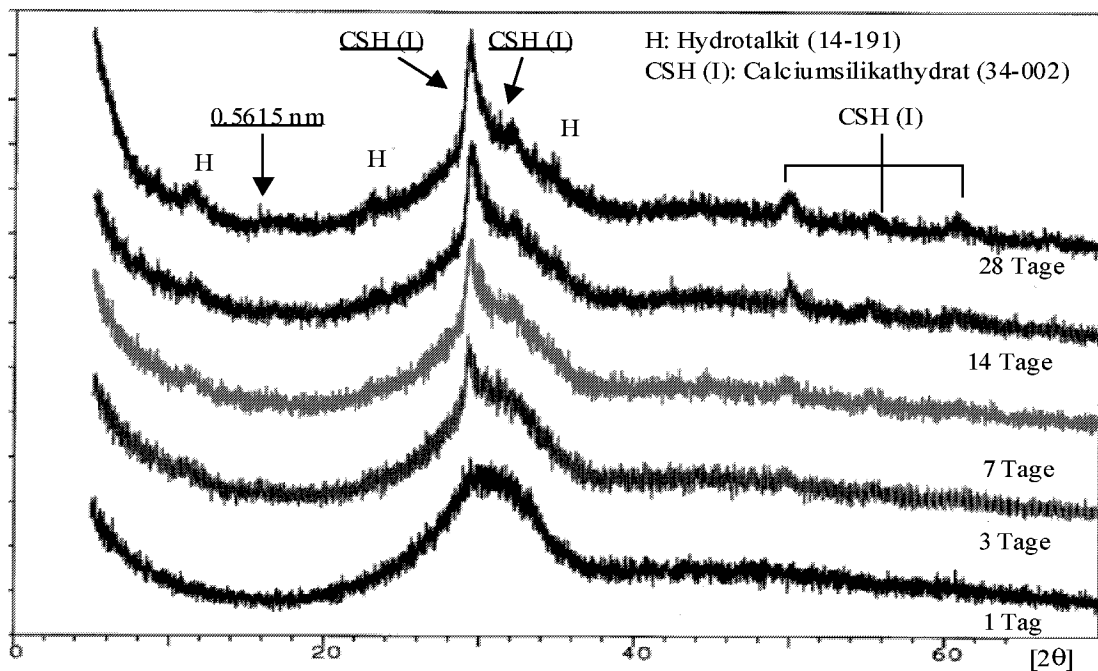


Abbildung 41: RBA-Diagramme des hydratisierten Hüttensandes in 0,01 M NaOH-Lösung

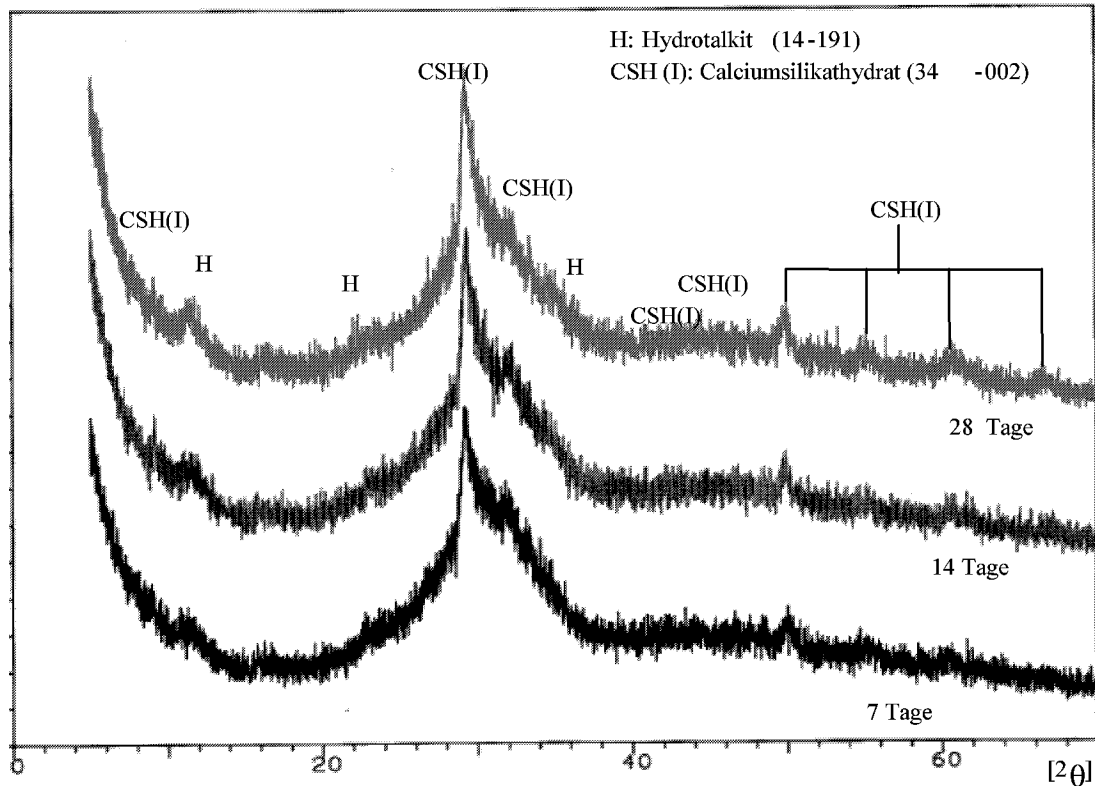


Abbildung 42: RBA-Diagramme des hydratisierten Hüttensandes in destilliertem Wasser

Als nachweisbare Reaktionsprodukte in den Rückständen ist die Hydrotalkitphase mit den Interferenzen 0,7706 nm ($11,473^{2\theta}$), 0,3882 nm ($22,88^{2\theta}$), 0,2579 nm ($34,756^{2\theta}$) und 0,2298 nm ($39,164^{2\theta}$) zu erkennen, wobei die Hauptinterferenz bei 0,7706 nm ($11,473^{2\theta}$) auf eine bessere Kristallinität der Rückstände aus der Hydratation in 1M NaOH-Lösung hinweist, die bereits nach 8 Stunden Hydratationszeit erkennbar ist. Diese Phase ist in den Rückständen aus der Hydratation in 0,01M NaOH-Lösung und destilliertem Wasser erst nach 3 und 7 Tagen zu erkennen.

Die Interferenzen bei 0,1250 nm ($7,065^{2\theta}$), 0,3065 nm ($29,105^{2\theta}$), 0,28 nm ($31,93^{2\theta}$), 0,1829 nm ($49,79^{2\theta}$) deuten auf die Bildung von CSH(I) hin, wobei der Peak bei 0,1250 nm ($7,065^{2\theta}$) eine sehr schwache Kristallinität aufweist. Dieser Peak lässt sich besser in den Rückständen aus der Hydratation in 1M-NaOH-Lösung zuordnen.

Die deutlich erkennbaren Interferenzen bei 0,8534 nm ($10,35^{2\theta}$) und 0,5173 nm ($17,124^{2\theta}$) in den Rückständen aus der Hydratation in 1M NaOH-Lösung können vorerst nicht zugeordnet werden (Abbildung 40).

5.4.1.4 Diskussion der Ergebnisse der Hydratation des Hüttensandes

Die aus der Hydratation des Hüttensandes entstehenden Reaktionsprodukten sind durch deren reaktive Oberfläche im Hinblick auf die Einbindung der Radionuklide von Bedeutung. Insbesondere interessieren überwiegend gelartig ausgebildeten Reaktionsprodukten die durch mögliche hohen Temperaturen im Endlager oder durch Alterungsprozesse eine Kristallstruktur entwickeln, in der Radionuklide eingebunden werden können. Der Immobilisierungsgrad des zementierten Abfalles wird durch eine fortschreitende Hydratation des Hüttensandes, daß heißt eine Umsetzung von Hüttensand zu gelförmigen Reaktionsprodukten, gefördert.

Das Ziel der Experimente war die Untersuchung des Hydratationsverhaltens von Hüttensand in basischen Medien mit verschiedenen pH-Werten und darüber hinaus die Ermittlung des Hydratationsgrades des Hüttensandes bzw. des reagierten Anteils von Hüttensand. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Hydrolyse des Hüttensandes vom pH-Wert des basischen Mediums. Die Erhöhung der Konzentration der NaOH-Lösung von 0,01M auf 1M führt zu einer erhöhten Löslichkeit von Silicium und Aluminium, gleichzeitig wird die Calciumlöslichkeit herabgesetzt. Dieses Verhalten ist auf die Abnahme der Löslichkeit von Ca(OH)_2 mit zunehmender Alkalikonzentration in der Lösung als auch auf die Erhöhung der Siliziumlöslichkeit (H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} ...) zurückzuführen. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde von Song und Jennings in den Porenlösungen von alkaliaktiviertem Hüttensand festgestellt [47]. Diese Abhängigkeit wird als Folge des Massengesetzes ausgedrückt. Dabei werden die Löslichkeitsprodukte der Hydratphasen $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{SiO}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (tobermoritähnliche Phase) gleich $\{\text{H}_3\text{SiO}_4^-\}^3 \cdot \{\text{Ca(OH}^+)\}^2$ bzw. Ca(OH)_2 (Portlandit) gleich $\{\text{Ca(OH)}^+\} \{\text{OH}^-\}$ gesetzt. Soll z.B. bei einer Temperatur von 25°C trotz Erhöhung der OH^- -Konzentration das Löslichkeitsprodukt dieser beiden Reaktionsprodukte konstant bleiben, muß die Ca(OH)^+ -Konzentration herabgesetzt bzw. die Löslichkeit von Silicium erhöht werden.

Durch die Auslaugung der basischen Bestandteile des Hüttensandes, insbesondere Na_2O und CaO , nimmt der pH-Wert in destilliertem Wasser stark zu. Die Austauschprozesse zwischen den Kationen Ca^{2+} , Na^+ und H^+ bewirken eine Verringerung der Konzentration von H^+ in der Lösung. Dies hat zur Folge, dass sich in diesem Medium nach einem Tag etwa der gleiche pH-Wert wie in der 0,01M NaOH-Lösung einstellt. Aus diesem Grund ist das Auslaugverhalten der Elemente Calcium, Silicium und Aluminium in destilliertem Wasser und 0,01 M NaOH-Lösung etwa gleich.

Unter den gewählten experimentellen Bedingungen stellt sich in den Hydratationsmedien nach einer bestimmten Zeit eine konstante Konzentration der jeweiligen Elemente ein. Die schnelle Abnahme des Siliciumgehalts in der 1M NaOH –Lösung bis zu einem konstanten Wert ist auf die Reaktion dieses Elements zur Bildung von CSH-Phasen zurückzuführen. Dabei führt die geringe Löslichkeit von Calcium in dieser Lösung zu einer Anreicherung von Calcium an der Hüttensandkornoberfläche, wo es als Reaktionspartner für die Siliciumionen in der Lösung zur Bildung von Calciumsilikathydrat zur Verfügung steht.

Nach Glasser et al. entstehen in Lösungen mit einem ähnlichen Natriumgehalt CSH-Phasen mit einem Calcium/Silicium-Verhältnis zwischen 1 und 1,2 [102]. Mit zunehmender NaOH-Konzentration des Hydratationsmediums zeigt dieses Hydratprodukt eine bessere Kristallinität.

Der geringe Gehalt an löslichem Magnesium in den wässrigen Medien kann auf die Bildung fester Phasen, insbesondere Magnesiumaluminatverbindungen wie z.B. Hydrotalkit, zurückgeführt werden.

Neben den Hydrotalkit-Phasen konnten keine weiteren aluminiumhaltigen Hydratphasen erkannt werden, was zum großen Teil auf die geringere Kristallinität dieser Hydratphasen zurückzuführen sein könnte.

Aus der Berechnung des Verhältnisses von Aluminium zu Magnesium in der Hydrotalkit-Phase mit der Zusammensetzung $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ folgt, dass neben dem zur Bildung von Hydrotalkit benötigten Aluminiumanteil, ein Überschuss an Aluminium bleibt. Dabei wird angenommen, dass Magnesium ausschließlich bei der Bildung von Hydrotalkit eingebaut wird.

Während der Hydratation des Hüttensandes in 1M-NaOH Lösung wurde ein erhöhter Anteil an Aluminium in der wässrigen Phase gemessen. Dieser Anteil nimmt im Laufe der Hydratation ab, was auf gleichzeitige Mitfällung bzw. einem Einbau von Aluminium in festen Phasen hindeuten könnte.

Ein Teil dieses Einbaus kann in den gelartigen Phasen bzw. CSH-Phasen erfolgen. Der andere Teil kann durch chemische Mitfällung zu Hydratphasen reagieren. Dabei kommen neben Calciumaluminathydratphasen, Calciumaluminatsilikat- und Magnesiumaluminatsilikatphasen auch Aluminatsilikathydratphasen in Frage. Aufgrund des geringeren Calciumgehalts sind Hydrograte $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$ auszuschließen. Mit einem niedrigeren Calcium/Silicium-Verhältnis gehören neben Gehlenithydrat Zeolithe zu den Hydratprodukten, die bei der Hydratation von Hüttensand auftreten können. Diese sind aufgrund ihrer abweichenden

den Zusammensetzung von den stöchiometrischen aufgelisteten Zeolithen in der JCPDS-Kartei nur schwer identifizierbar.

Folgenden Faktoren beeinflussen während der Hydratation des Hüttensandes in der 1M NaOH-Lösung, die Bildung von Zeolithen positiv:

- Experimentelle Bedingungen, insbesondere das stetige Mischen und das erhöhte Verhältnis von Lösung zu Hüttensand, die eine Beschleunigung der Hydratation im Vergleich zu den Pasten bewirken.
- Erhöhte Konzentrationen von Aluminium und Silicium in der wässrigen Lösung, was für die Bildung von aluminium- und siliciumhaltigen Zeolithen von großer Bedeutung ist.
- Die Stabilität von Zeolithen wird durch NaOH erhöht.

Während dieser Arbeit konnte keine Literatur bezüglich eines Nachweises zu Zeolithen-Phasen bei Raumtemperatur in alkali-aktivierten Hüttensandpasten aufgefunden werden. Jedoch halten Gluhovsky et al. die Bildung solcher Phasen für möglich, geben jedoch keinen Nachweis an [50]. Glasser et al. weisen darauf hin, daß in dem System $\text{SiO}_2\text{Si}(\text{OH})_2\text{CaO}(\text{Ca}(\text{OH})_2)\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al}(\text{OH})_3)$ die Bildung von Zeolithen bei 20°C insbesondere im kalkarmen Bereich dieses Systems thermodynamisch möglich ist.

Daher kann es nicht ausgeschlossen werden, dass die beiden Peaks bei 0,8534 nm ($10,35^{2\theta}$) und 0,5173 nm ($17,124^{2\theta}$) auf die Bildung von Zeolithen, die als Mischkristalle auftreten, zurückzuführen sind.

Mit steigendem NaOH-Gehalt konnte ein Anstieg der Siliziumlöslichkeit und damit verbunden ein erhöhter Hydratationsgrad ermittelt werden. Grund dafür ist die Funktion des Siliciums als Netzwerkbildner im Hüttensand. Dementsprechend spiegelt der geringe Gehalt an Silicium in der 0,01M NaOH-Lösung und in dem destillierten Wasser die langsamere Hydratationskinetik des Hüttensandes in diesen Lösungen wieder.

Im weiteren Verlauf der Hydratation nahm die Hydratationsgeschwindigkeit in den einzelnen Medien unterschiedlich stark ab. So zeigt der Hüttensand in 1M NaOH-Lösung zunächst ein sehr rasches Anwachsen der Hydratationsgeschwindigkeit, die jedoch nach 3 Tagen stärker abnimmt, so dass nach 7 Tagen die Unterschiede in Bezug auf die Anteile an hydratisiertem Hüttensand in den einzelnen Medien deutlich geringer wurden.

Der unveränderte Wert des Hydratationsgrads nach erneuter Zugabe von NaOH-Lösung zeigt, dass die Abnahme der Hydratationskinetik eher auf die Wirkung der gebildeten Hydratschicht als auf die Sättigungskonzentration der Elemente in der Lösung zurückzuführen ist. Diese Hydratschicht wirkt als eine Transportbarriere für die Austauschmechanismen zwischen der

Lösung und dem noch unhydratisierten Hüttensand. Die Abnahme der Hydrationskinetik tritt je nach verwendetem Medium unterschiedlich früh und unterschiedlich stark auf. Hierbei ist zu erkennen, dass die beschleunigte Hydratation des Hüttensandes in 1M NaOH-Lösung mit einer entsprechenden schnelleren Bildung von Reaktionsprodukten verbunden ist, die sich an der Hüttensandoberfläche ablagern und somit die weitere Hydratation des Hüttensandes verzögern. Ein Beispiel für diesen Ablauf ist die oben beschriebene Bildung von Hydrotalkit im Hüttensandkorn, die nach 8 Stunden mittels Röntgenbeugungsanalyse deutlich zu erkennen ist. Nach 28 Tagen Hydratation sind zwischen 70 und 73 % des Hüttensandes unreaktiert.

5.4.2 Untersuchungen an alkaliaktivierten Hüttensandpasten

Der Einfluss der Konzentration der NaOH-Lösung als Hydrationsanreger von Hüttensandpasten wurde bezüglich der Druck- und Biegezugfestigkeit, sowie Massen- und Längenänderung an Hüttensandpasten mit Hüs1 und Hüs2 untersucht.

5.4.2.1 Druck- und Biegezugfestigkeit

Die Druck- und Biegezugfestigkeit ist in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer in Abbildung 43 dargestellt. Die mit 4M NaOH-Lösung aktivierten Hüttensandpasten sind durch höhere Druck- und Biegezugfestigkeitswerte gekennzeichnet. Diese Werte liegen für die beiden Hüttensande dicht beieinander. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Zunahme der Druckfestigkeitswerte zwischen 7 und 90 Tagen zeigt die Biegezugfestigkeit für diese Hydrationsperiode eine geringe Zunahme für Pasten mit Hüs2 und bleibt konstant für Pasten mit Hüs1.

Die Druck- und Biegezugfestigkeitwerte der Hüttensande unterscheiden sich bei einer Anregung mit 1M NaOH-Lösung. Der Hüs2 weist höhere Werte auf, wobei zwischen 28 und 90 Tagen die Biegezugfestigkeit konstant bleibt. Im Vergleich hierzu nimmt in dieser Periode die Biegezugfestigkeit des Hüs 1 leicht zu.

Die Erhöhung der NaOH-Konzentration bewirkt nur eine geringe Zunahme der Biegezugfestigkeitswerte des Hüs2. Der Einfluss der NaOH-Konzentration ist bezüglich der Druckfestigkeit für beide Hüttensande deutlich ausgeprägt.

Die berechneten „Modulifaktoren“ (siehe Kapitel 3.2.2.2-Tabelle 3) zeigen, dass die höheren Festigkeiten des Hüs 2 sich nur mit den „Modulifaktoren“ F11 und F12 vorhersagen lassen (Tabelle 21).

Tabelle 21: “Moduli-Faktoren” der Hüttensande Hüs1 und Hüs2

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Hüs1	65,60	1,91	1,77	1,14	1,70	*	1,02	1,64	1,62	1,75	1,17	1,14
Hüs2	59,44	1,47	1,64	1,07	1,65	*	0,93	1,50	1,49	1,63	<u>1,25</u>	<u>1,24</u>

*negative Werte

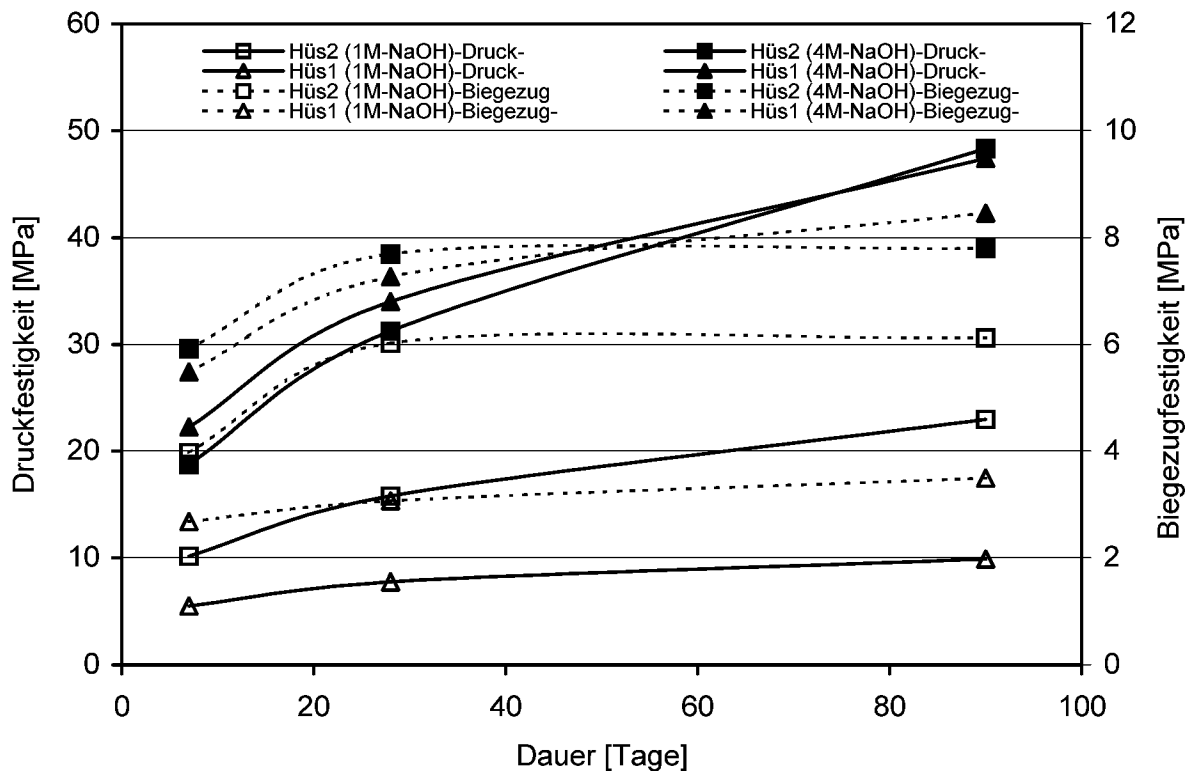


Abbildung 43: Entwicklung der Druck- und Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit der Konzentration von NaOH

5.4.2.2 Längen- und Massenänderung

Die höhere NaOH-Konzentration ist mit einer deutlichen Zunahme des Schwindens für den Pasten mit Hüs1 verbunden (Abbildung 44). Dieser Effekt tritt nur in abgeschwächtem Maße bei Pasten mit Hüs2 auf. Dieser Hüttensand weist bereits mit 1M-NaOH-Lösung ein um den Faktor 3 höheres Schwindmaß im Vergleich zu Hüs1 auf. Dieses Schwinden beträgt $-0,7$ mm/m nach 90 Tagen im Vergleich zu $-0,88$ mm/m nach Anregung mit 4M NaOH. Außer der Paste aus Hüs1, die mit 1M NaOH-Lösung angeregt wurde, ist die Hydratation der restlichen Pasten mit einer kontinuierlichen Zunahme des Schwindens verbunden.

Die mit 4M NaOH aktivierten Hüttensandpasten weisen eine geringfügigere Massenänderung im Vergleich zu den mit 1M NaOH aktivierten Hüttensandpasten (Abbildung 45) auf. Die letzteren zeigen eine geringe Gewichtsabnahme, die auf eine Trocknung während der Messung der Massen und Längenänderung zurückzuführen ist.

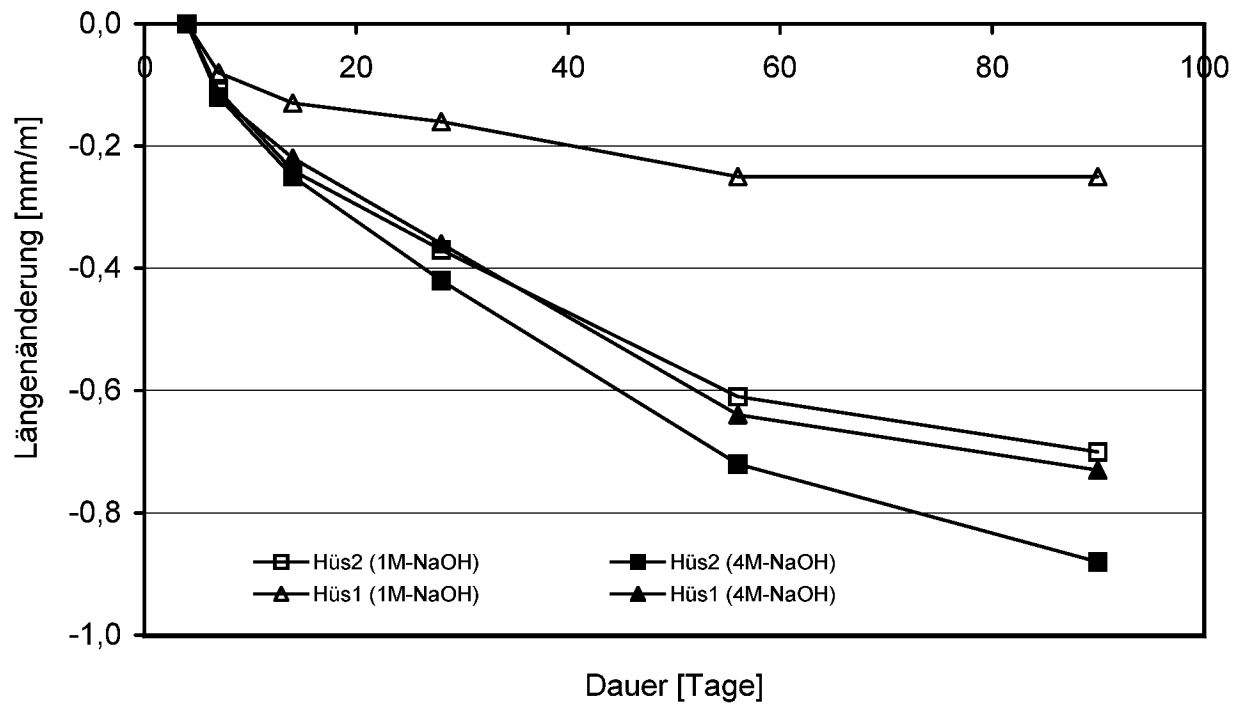


Abbildung 44: Längenänderung der alkaliaktivierten Hüttensandpasten

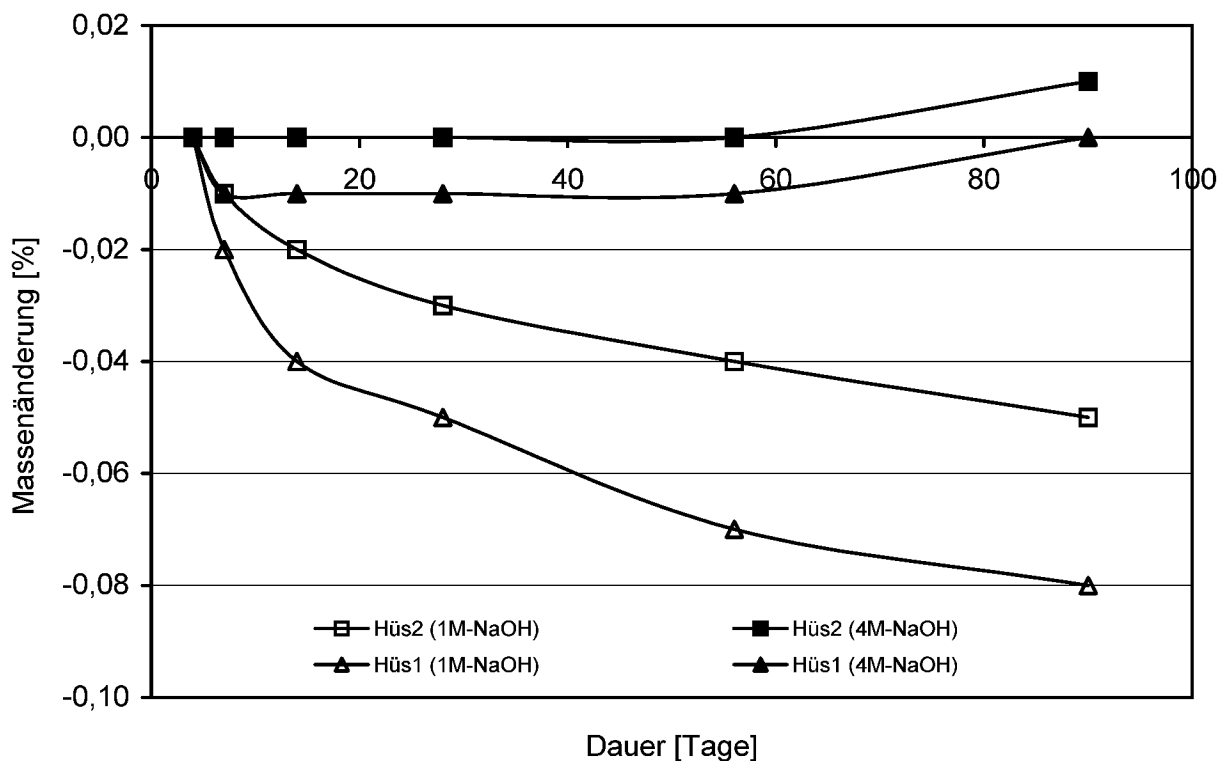


Abbildung 45: Massenänderung der alkaliaktivierten Hüttensandpasten

5.4.2.3 Röntgenbeugungsanalyse an alkaliaktivierten Pasten

Die mit 4 M NaOH aktivierten Hüttensandpasten weisen nach 7 Tagen die Bildung von CSH(I) und Hydrotalkit (Abbildung 46) auf. Insbesondere ist die Hauptinterferenz von CSH(I) bei 0,1250 nm (7,065) zu erkennen, die Kristallinität dieser Phase nimmt mit steigendem Alter der Pasten zu (Abbildung 47 und Abbildung 48). Diese genannte Hauptinterferenz von CSH(I) ist in den Pasten, die mit 1 M NaOH-Lösung angeregt wurden, auch nach 90 Tagen Hydratation nicht zu erkennen. In diesen Pasten weist das Hydratprodukt Hydrotalkit eine geringere Kristallinität im Vergleich zu den 4 M NaOH aktivierten Pasten auf.

Die beiden Hüttensande unterscheiden sich bei einer identischen NaOH-Konzentration bezüglich der Bildung von Reaktionsprodukten nicht.

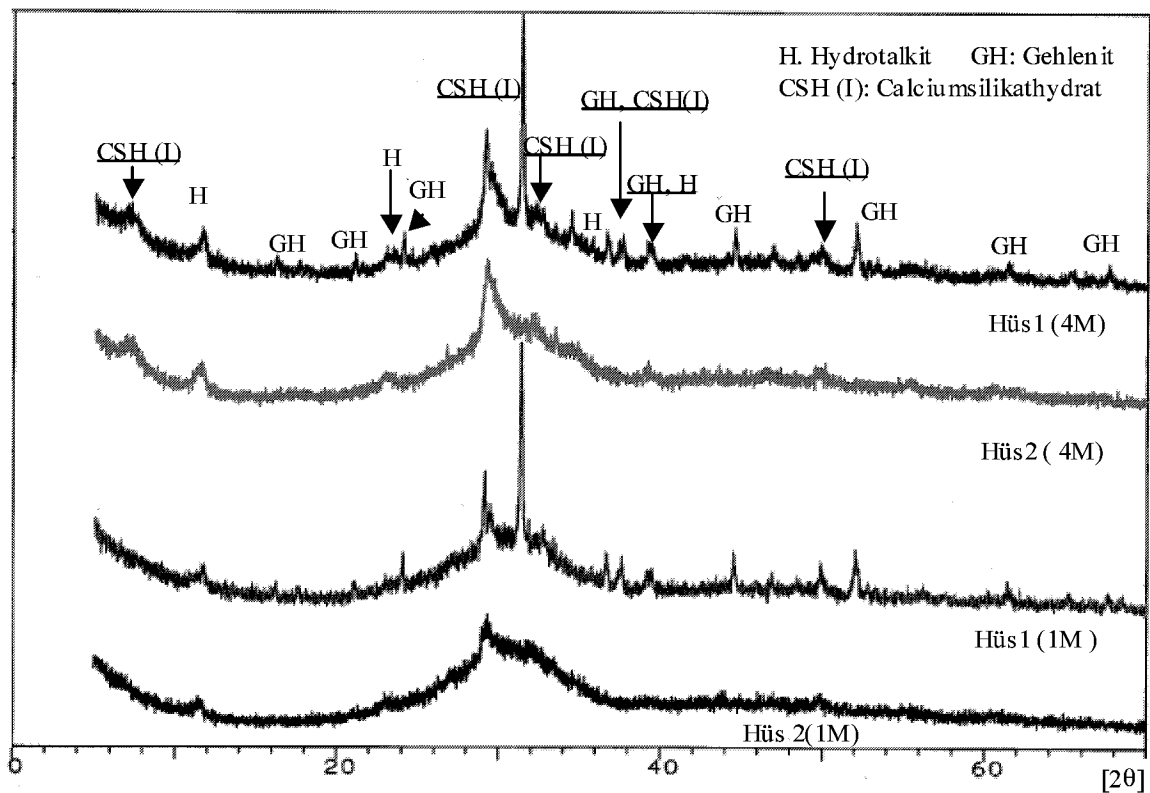


Abbildung 46: RBA-Diagramme der Pasten nach 7 Tagen Hydratation der alkaliaktivierten Hüttensandpasten

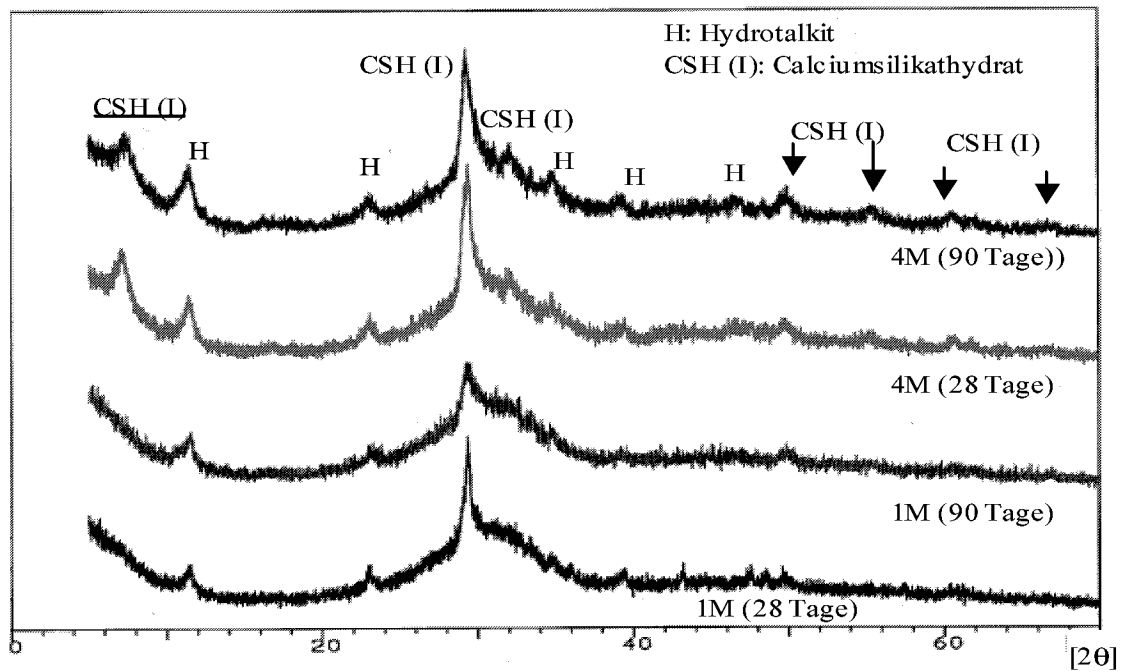


Abbildung 47: RBA-Diagramme der Pasten aus Hüs2 nach 28 und 90 Tagen Hydratation in Abhängigkeit von der Konzentration der NaOH-Lösung

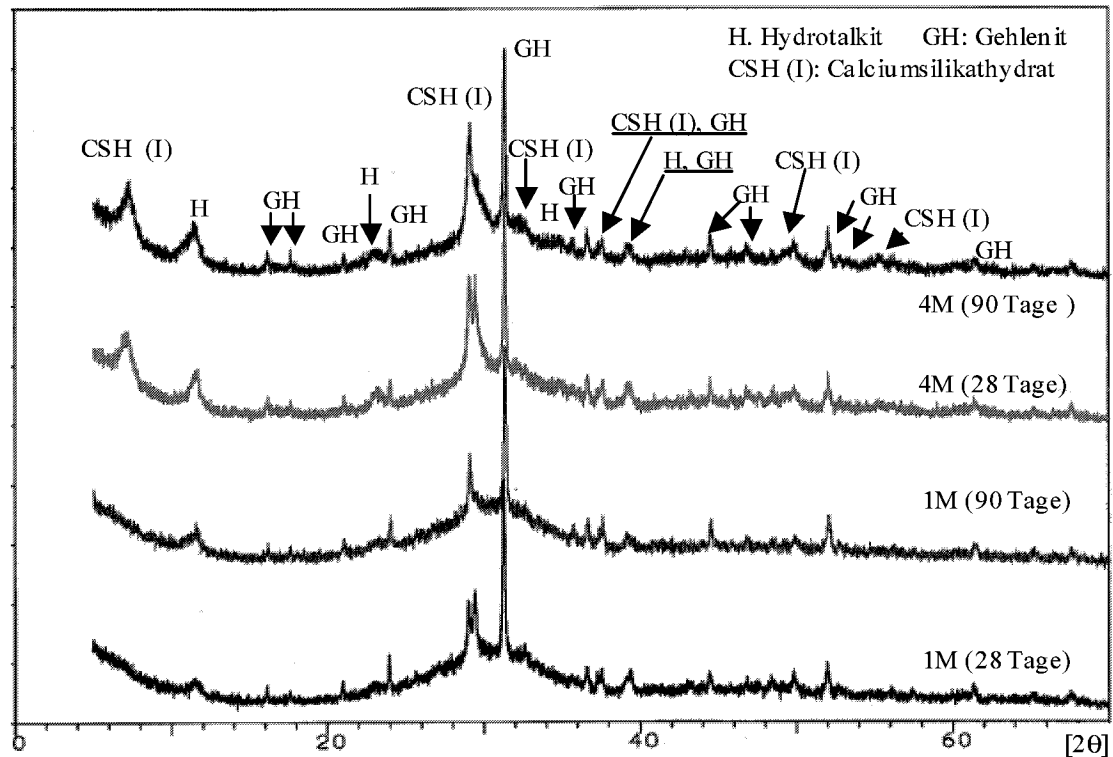


Abbildung 48: RBA-Diagramme der Pasten aus Hüs1 nach 28 und 90 Tagen Hydratation in Abhängigkeit von der Konzentration der NaOH-Lösung

5.4.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Eine Erhöhung der NaOH-Konzentration führt zu einer erhöhten Druck- und Biegezugfestigkeit. In dem Abfallprodukt wird die Anregung des Hüttensandes durch die Alkalität der Abfalllösung begünstigt. Insbesondere bewirkt die Erhöhung der NaOH-Konzentration ein Ansteigen der Festigkeiten des Abfallproduktes und somit eine bessere Immobilisierung im Sinne einer physikalischen Rückhaltung der Radionuklide im Produkt.

Im Gegensatz zu den mit 4M NaOH-Lösung angeregten Hüttensandpasten beeinflusst die chemische Zusammensetzung der Hüttensande bei 1M NaOH-Anregung die Druck- und Biegezugfestigkeiten der hergestellten Pasten deutlich. Dabei zeigen die Pasten mit Hüs2 höhere Druck- und Biegezugfestigkeitswerte auf als die Pasten mit Hüs1. Dieses abweichende Verhalten bei 1M NaOH-Anregung lässt sich nur mit den Moduli-Faktoren F11 und F12, in denen Aluminium als festigkeitsmindernd definiert wird, vorhersagen. Ein negativer Einfluss bzw. eine geringere Reaktivität von Hüs1 wegen des hohen kristallinen Anteils dieses Hüttensandes ist nicht auszuschließen.

Die durch Erhöhung der NaOH-Konzentration auftretende Zunahme der Druck- und Biegezugfestigkeiten ist mit einer Erhöhung des Schwindens verbunden, dies wird besonders für den Hüs1 deutlich. Dementsprechend wurden die niedrigsten Druck- und Biegezugfestigkeitswerte bei den Proben mit dem geringsten Schwinden ermittelt.

Die nicht vorhandene Massenänderung bei den mit 4M NaOH-Lösung aktivierten Hüttensandpasten weist auf die erhöhte Neigung dieser Proben hin, Luftfeuchtigkeit aufzunehmen.

Der Einfluss der NaOH-Konzentration ist an der ausgeprägten Kristallinität der CSH-Phase zu erkennen. Insbesondere verweist der Peak der Hüttensandpasten bei 0,1205 nm auf eine bessere Kristallinität als derselbe Peak bei den RBA –Diagrammen der Hüttensandrückstände nach Hydratation in 1M NaOH-Lösung. Im Gegensatz dazu ist die Kristallinität des Hydrotal-kits in den beiden Proben gleich.

6 Zusammenfassung

Bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen des Forschungsreaktors DIDO (FRJ II) fallen flüssige radioaktive Abfälle an. Die Radionuklide Strontium und Caesium tragen zu 90% der gesamten Radioaktivität der Abfalllösung bei. Diese Lösung enthält insbesondere Aluminium aus dem Hüllmaterial des abgebrannten Brennelements sowie Natriumhydroxid, das zur Einstellung eines basischen pH-Wertes von ca. 13 vor dem Zementierungsvorgang zugegeben wird. Die Entsorgung der Abfalllösung erfolgt durch Verfestigung in einer hüttensandreichen Zementmatrix. Neben den physikalischen Eigenschaften ist die Korrosionsbeständigkeit des zementierten Endproduktes im Hinblick auf eine Endlagerung von großer Bedeutung für eine Langzeitsicherheitsanalyse. Auch im salinen Endlager kann ein Salzlösungseinbruch im Endlager und ein Kontakt mit dem zementierten Abfall nicht ausgeschlossen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die radioaktive Abfalllösung nach dem Konditionierungsverfahren der Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay mit einem Bindemittel aus 85,75% Hüttensand, 9,50% Portlandzement und 4,75% Calciumhydroxid verfestigt und fünf verschiedenen endlagerrelevanten Medien ausgesetzt. Zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des zementierten Endprodukts wurde eine inaktive Abfalllösung, die sich chemisch ähnlich zu der radioaktiven Abfalllösung verhält, verfestigt. Zur Optimierung der physikalischen Eigenschaften des zementierten Produktes wurde als Alternative die Verwendung einer Reinhüttensandmatrix untersucht und das Hydratationsverhalten eines solchen Bindemittels sowie die Korrosionsbeständigkeit der damit verfestigten Abfalllösung untersucht.

Auslaugverhalten des zementierten radioaktiven Abfalles

Ein Zutritt der MgCl_2 -reichen Laugen zu dem zementierten Abfall im salinen Endlager führt zu einer erhöhten Freisetzung der Radionuklide im Vergleich zu den Medien NaCl-reiche Lauge, destilliertes Wasser und Granitwasser. Aufgrund des Korrosionspotentials der MgCl_2 -reichen Laugen kann die gewünschte korrosionsbeständige Immobilisierung der radiotoxischen Elemente für längere Zeiträume durch die Zementierung nicht erreicht werden.

Zusammenfassung

Das Radionuklid Caesium unterliegt keiner chemischen Wechselwirkung mit der verwendeten hüttensandreichen Zementmatrix. Die vollständige Auslaugung dieses Elements erfolgt in einem Zeitraum <1000 Tagen in dem jeweiligen Medium. Das Immobilisierungspotential der gebildeten Hydratationsprodukte sowie die physikalische Rückhaltung der Zementmatrix bezüglich des Radionuklids Caesium ist nicht gegeben.

In den MgCl_2 -reichen Laugen findet eine Auflösung der Strontiumverbindungen in der Zementmatrix statt. In der NaCl -reichen Lauge sowie in destilliertem Wasser und Granitwasser stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die im Vergleich zu Caesium geringere, freigesetzte Menge an Strontium weist auf eine chemische Wechselwirkung von Strontium mit der Zementmatrix und daraus folgende Herabsetzung der Strontiumfreisetzung hin. In diesen Laugen stellt sich nach kurzer Zeit ein basischer pH-Wert bei statischen Auslaugbedingungen gegenüber dem schwach sauren pH-Wert der MgCl_2 -reichen Laugen ein.

Die Fraktionen weiterer Radionuklide wie ^{125}Sb , ^{106}Ru , ^{154}Eu in den MgCl_2 -reichen Laugen liegen jeweils nach 247 Tagen unterhalb 4, 3 und 0,3% was auf die geringere Löslichkeit dieser Elemente hindeutet. Dies würde bedeuten: 40 bzw. 100% Auslaugung nach ca. 10 bzw. 30 Jahren d.h. entsprechend der Zementmatrixauflösung und ist für Langzeitsicherheitsbetrachtungen ohne große Bedeutung.

Die Freisetzung von ^{125}Sb in destilliertem Wasser und Granitwasser deutet auf die Einstellung eines Gleichgewichts hin. Die freigesetzten Mengen der Radionuklide ^{106}Ru , ^{154}Eu in der NaCl -reichen Lösung sowie in destilliertem Wasser und Granitwasser liegen an der Nachweisgrenze. Die auf konservative Weise ermittelten Fraktionen in den Laugen liegen für ^{106}Ru und ^{154}Eu jeweils unterhalb 0,5 und 0,1%. Der freigesetzte Anteil an ^{144}Ce lag in allen Medien unterhalb der Nachweisgrenze.

Durch die Verwendung von reinem Hüttensandbindemittel wurde keine bessere Rückhaltung der Radionuklide Caesium und Strontium in Gegenwart der MgCl_2 -reiche Lösung erreicht; In Gegenteil wiesen die verfestigten Proben mit diesem Bindemittel in Lauge 2 eine geringere Korrosionsbeständigkeit auf im Vergleich zu die Proben mit Portlandzement und Calciumhydroxidgehalt.

Inaktive zementierte Abfalllösung

Die verfestigte, inaktive Abfalllösung weist Druckfestigkeitswerte auf, die die Anforderungen für eine Endlagerung erfüllen. Wird die Lösung mit Reinhüttensandmatrix verfestigt, so werden nach 250 Tagen Hydratation Druckfestigkeitswerte mit einem bis zweifach höherem

Faktor erzielt sowie eine Verschiebung der Porenverteilung in Richtung zu kleineren Poren beobachtet. Insbesondere werden durch eine hohe spezifische Oberfläche des Hüttensandes Hüs1 und Hüs2 ($5500 \text{ cm}^2/\text{g}$) ausschließlich Gelporen gebildet.

Als Reaktionsprodukte werden neben Aluminiumhydroxid und Natriumnitrat, die durch Neutralisation der Lösung entstehen, Hydrotalkit, Calciumsilikathydrat und AFm-Phase in dem Abfallprodukt gebildet. Das Calciumhydroxid des Bindemittelgemisches reagiert zum großen Teil mit dem Aluminium der Lösung unter Bildung von Calciumaluminathydrat, insbesondere dem Katoit $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

In Gegenwart der Lösung ist die Hydratation des Bindemittelgemisches und der Reinhüttensandbindemittel mit einem Schrumpfen verbunden. Das Abfallgebilde neigt dazu Luftfeuchtigkeit aufzunehmen.

Nach einer Beschleunigung der Hydratation des Hüttensandes durch Einstellung eines alkalischen pH-Wertes der Lösung folgt eine Phase mit einer deutlichen Abnahme der Hydratationsgeschwindigkeit des Hüttensandes, so dass nach 256 Tagen Hydratation mindestens noch 70% des Hüttensandes unreaktiert vorlagen.

Hydratation von Hüttensand in Gegenwart von Wasser und NaOH-Lösungen

Aus der Hydratation des Hüttensandes in Gegenwart von destilliertem Wasser und NaOH-Lösungen mit Anfangs-pH-Werten von jeweils 12 und 14 geht hervor, daß die Hydratation durch die gebildete Reaktionschicht am Hüttensandkorn bestimmt wird. Diese Schicht ist für die Abnahme der Hydratationsgeschwindigkeit des Hüttensandes verantwortlich. Ein entscheidende Einfluß des gebildeten Hydrotalkits auf die Hydratationskinetik ist nicht auszuschließen. Unabhängig vom jeweiligen Medium werden ähnliche Hydratationsgrade des Hüttensandes mit ca. 28-30 % nach 28 Tagen erzielt. Dabei bewirkt die Erhöhung der pH-Wertes von 12 auf 14 eine Erhöhung der Silizium- und Aluminiumkonzentration und eine Herabsetzung der Calciumkonzentration in den Hydratationsmedien, weiterhin ist der Hüttensand durch eine höhere Hydrationsgeschwindigkeit in den ersten 3 Tagen gekennzeichnet.

Alkaliangeregte Hüttensandpasten

Die Steigerung der Druck- und Biegezugfestigkeiten an den angeregten Hüttensandpasten durch Erhöhung der NaOH-Konzentration von 1 auf 4 M ist mit einer Erhöhung des

Schrumpfens verbunden. Der festgestellte Einfluss der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Hüttensandes auf die Druck- und Biegezugfestigkeiten tritt bei einer Erhöhung der NaOH-Konzentration nicht mehr auf.

Basierend auf den durchgeführten Untersuchungen ist die Verfestigung der Abfalllösung mit einer Reinhüttensandmatrix als Verfahren geeignet. Trotz der langsameren Hydratationskinetik dieser Bindemittel wird eine schnelle Festigkeitsentwicklung sowie eine Verschiebung der Porenverteilung in Richtung kleinerer Poren erreicht was einer Immobilisierung in Sinne einer physikalischen Rückhaltung der Radionuklide im Abfallprodukt zu gute kommt. Im Fall eines Einbruchs von magnesiumchloridreichen Lösungen in einem salinaren Endlager ist jedoch auch hier das Immobilisierungspotential dieser Matrices bezüglich der Radionuklide Caesium und Strontium langfristig nicht gegeben. Die Verfestigung ist positiv zu bewerten für die Zeit der Zwischenlagerung der radioaktiven Abfälle bis zur ihrer Endlagerung

7 Literatur

- [1] Thamm, G.
Disposal of irradiated Fuel Elements from German Research Reactors Status and Outlook, Research Reactor Fuel Management (RRFM` 99), Bruges, Belgium, March 28-30, European Nuclear Society, 159-163 (1999).
- [2] Axmann, A., Böning, K. & Rottmann, M.
FRM-II: The New German research reactor, *Nuclear Engineering and Design* **178**, 127-133 (1997).
- [3] Springer, T.
Experimentiereinrichtungen in Forschungsreaktor und im Neutronenleiterlabor, Kernforschungsanlage Jülich (1986).
- [4] Theenhaus, R., Bauer, G., Friedewold, H., Springer, T., Thamm, G., and Werner, K.
Past, present and future reactor neutron research requirements at the Kernforschungsanlage Jülich in an international context, Multipurpose research reactors, International Atomic Energy Agency, Vienna, 233-245 (1988).
- [5] Nabbi, R. & Wolters, J.
Requirements on fuel management for a safe and optimum operation of the German research reactor FRJ-2, *Nuclear Engineering and Design* **182**, 225-231 (1998).
- [6] Fassbender, J. Münch, E. Thamm, G & Nutbohm, D.
Die gegenwärtige und zukünftige Nutzung der Forschungsreaktoren FRJ-1 (Merlin) und FRJ-2 (DIDO) der Kernforschungsanlage Jülich, Kernforschungsanlage Jülich (1973).
- [7] Nabbi, R. and Wolters, J.
Analysis of the criticality states of the german research reactor FRJ-2 using MCNP4B, Sixt International Conference on Nuclear Criticality Safety, 20-24 September 1999, Versailles, 8-17 (1999).
- [8] Gompper, K., Kunze, S., Eden, G., Lösch, G. & Zemski, C.
Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten aus mittelaktiven wäßrigen Abfalllösungen, EUR 10893, Kernforschung und -technologie, European Communities Commission (1986).
- [9] Locher, F. W.
Zement Grundlage der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik (2000).
- [10] D'Ans, J. & Eick, H.
Das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 20° C, *Zement-Kalk-Gips* **6**, 302-311 (1953).
- [11] Schwiete, H. E. & Niel, E.
Untersuchungen über die Reaktionen im System Klinker-Sulfat-Wasser in den ersten Minuten nach der Wasserzugabe, 1392, Forschungsbericht des Landes NRW (1964).

- [12] Taylor, H. F. W.
The Chemistry of Cements, Academic Press London (1990).
- [13] Locher, F. W., Richartz, W. & Sprung, S.
Erstarren von Zement; Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung, *Zement-Kalk-Gips* **10**, 435-442 (1976).
- [14] Regourd, M. in
Cement Replacement Materials, *Slags and slag cements*, 73-99, Surrey University Press (1986).
- [15] Geiseler, J. in
Slag atlas 2nd Edition, *Composition and structure of slags*, 215-224, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1995).
- [16] Mills, K. C. in
Slag Atlas 2nd Edition, *Structure of liquid slags*; 2-8, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1995).
- [17] Smolczyk, H. G.
Slag structure and identification of slags, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Edition Septima, Paris, 3-17 (1980).
- [18] Schröder, F.
Blastfurnace Slag and Slag Cements, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, The Cement Association of Japan, Tokyo, 149-207 (1968).
- [19] Péra, J., Ambroise, J. & Chabannet, M.
Properties of blast-furnace slags containing high amounts of manganese, *Cement and Concrete Research* **29**, 171-177 (1999).
- [20] Zachariasen, W. H.
The atomic arrangement in glass, *J.Amer.Chem.Soc.* **54**, 3841-3851 (1934).
- [21] Hamilton, J. P. & Pantano, C. G.
Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **222**, 167-174 (1997).
- [22] Scholze, H.
Glas-Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1988).
- [23] Day, R. L., Shi, C., Wu, X., and Tang, M.
Comparison of the microstructure and performance of alkali-slag and Portland cement pastes, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, National Council for Cement and Building Materials New Dehli, India, 298-304 (1992).

- [24] Wang, S. D., PU, X.-C, Scrivener, K. L. & Pratt, P. L.
Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems, *Advances in Cement Research* **7**, 93-102 (1995).
- [25] Abo-El-Enein, S. A., Abd-El-Malek, R. I., and Mikhail, R. Sh.
Hardened slag-cement pastes of low porosity, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Edition Septima, Paris (1980).
- [26] Smolczyk, H.-G.
Die Hydratationsprodukte hüttensandreicher Zemente, *Zement-Kalk-Gips* **5**, 238-246 (1965).
- [27] Regourd, M.
Structure and behaviour of slag Portland cement hydrates, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Edition Septima, Paris (1980).
- [28] Ludwig, U. & Kühle, H.
Über die Verwendung MgO-reicher Hüttensande in Hochofenzementen, *Sprechsaal Keram.Glas Email Silik.* **105**, 421-432 (1972).
- [29] Harrison, A. M., Winter, N. B., and Taylor, H. F. W.
Microstructure and microchemistry of slag cement pastes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 199-208 (1987).
- [30] Glasser, F. P., Macphee, D. E., and Lachowski, E. E.
Modelling approach to the prediction of equilibrium phase distribution in slag-cement blends and their solubility properties, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 3-12 (1988).
- [31] Atkins, M., Bennett, D. G., Dawes, A. C., Glasser, F. P., Kindness, A. & Read, D.
A thermodynamic model for blended cements, *Cement and Concrete Research* **22**, 497-502 (1992).
- [32] Atkins, M., Glasser, F. P., and Kindness, A.
Phase relations and solubility modelling in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-SO₃-H₂O system: for application to blended cements, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 387-394 (1991).
- [33] Macphee, D. E., Atkins, M., and Glasser, F. P.
Phase development and pore solution chemistry in ageing blast furnace slag-portland cement blends, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 475-480 (1989).
- [34] Feng, Q. L., Lachowski, E. E., and Glasser, F. P.
Densification and migration of ions in blast furnace slag-portland cement pastes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 263-272 (1989).
- [35] Richardson, I. G. & Groves, G. W.
Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *Journal of materials science* **27**, 6204-6212 (1992).

- [36] Luke, K. & Glasser, F. P.
Internal chemical evolution of the constitution of blended cements, *Cement and Concrete Research* **18**, 495-502 (1988).
- [37] Battagin, A. F.
Influence of degree of hydration of slag on slag cements, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, National Council for Cement and Building Materials, New Dehli, India, 166-172 (1992).
- [38] Kondo, R. and Ohsawa, S.
Studies on a method to determine the amount of granulated blastfurnace slag and the rate of hydration of slag in cements, 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Cement Association of Japan, 252-262 (1968).
- [39] Taylor, H. F. W., Lumley, J. S., Gollop, R. S. & Moir, G. K.
Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements, *Cement and Concrete Research* **26**, 139-151 (1996).
- [40] Hinrichs, W. & Odler, I.
Investigation of the hydration of Portland blastfurnace slag cement: hydration kinetics, *Advances in Cement Research* **2**, 9-13 (1989).
- [41] Wang, S. D., Scrivener, K. L. & Pratt, P. L.
Factors affecting the strength of alkali-activated slag, *Cement and Concrete Research* **24**, 1033-1043 (1994).
- [42] Kutti, U.
Hydration products of alkali activated slag, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, National Council for Cement and Building Materials, New Dehli, India, 468-474 (1992).
- [43] Tango, C. and Vaidergorin, E.
Some Studies on the activation of blastfurnace slag in cements without clinker, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, National Council for Cement and Building Materials, New Dehli, India, 101-107 (1992).
- [44] Schilling, P. J., Roy, A. & Eaton, H. C.
Activation of Ground Blast-Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkaline-Earth Hydroxides, *J.Am.Ceram.Soc.* **75**, 3233-3240 (1992).
- [45] Richardson, I. G., Brough, A. R., Groves, G. W. & Dobson, C. M.
The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate C-S-H-phase, *Cement and Concrete Research* **24**, 813-829 (1994).
- [46] Jiang, W., Silsbee, M. R., and Roy, D. M.
Alkali activation reaction mechanism and its influences on microstructure of slag cement, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg (1997).

- [47] Jennings, H. M. & Song, S.
Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, *Cement and Concrete Research* **29**, 159-170 (1999).
- [48] Shi, C.
Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag cement pastes, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg (1997).
- [49] Wu, X., Jiang, W. & Roy, D. M.
Early activation and properties of slag cement, *Cement and Concrete Research* **20**, 961-974 (1990).
- [50] Gluhovsky, V. D., Rostovskaja, G. S., and Rumyna, G. V.
High strength slag-alkaline cements, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Edition Septima, Paris (1980).
- [51] Charles, R. J.
Static Fatigue of Glass, *Journal of applied physics* **29**, 1549-1553 (1958).
- [52] Doremus, R. H.
Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *Journal of Non-Crystalline Solids* **19**, 137-144 (1975).
- [53] Smets, B. M. & Lommen, T. P.
The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry, *Physics and Chemistry of Glasses* **23**, 83-87 (1981).
- [54] Wicks, G. G. in
Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors, *Nuclear Waste Glasses : Corrosion Behavior and Field Tests*, 219-268, eds Clark, D. E. & Zaitos, B. K. Noyes Publications, New Jersey (1992).
- [55] Douglas, R. W. & El-Shamy, T. M. M.
Reactions of glasses with aqueous solutions, *J.Am.Ceram.Soc.* **50**, 1-8 (1967).
- [56] Grambow, B. in
Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors, *Geochemical Approach to Glass Dissolution*, 125-152, eds Clark, D. E. & Zaitos, B. K. Noyes Publications, New Jersey (1992).
- [57] Conradt, R.
Zur Thermodynamik von Glasschmelze und festem Glas Theorie und Anwendung, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH Aachen, Habilitationsschrift (1996).
- [58] Hench, L. L. & Clark, D. E.
Physical chemistry of glass surfaces, *Journal of Non-Crystalline Solids* **28**, 83-105 (1978).

- [59] Grambow, B. and Strachan, D. M.
Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 623-633 (1984).
- [60] Chick, L. A. and Pederson, L. R.
The relationship between reaction layer thickness and leach rate for nuclear waste glass, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 635-642 (1984).
- [61] Ge, D., Han, Z. & Chen, H.
A study of alkali resistance of CaO-Al₂O₃-SiO₂-glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **80**, 341-350 (1986).
- [62] Scholze, H.
Bedeutung der ausgelaugten Schicht für die chemische Beständigkeit: Untersuchungen an einem Kalk-Natronsilicatglas, *Glas Tech.Ber.* **58**, 116-124 (1985).
- [63] Jantzen, C. M. in
Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors, *Thermodynamic Approach to Glass Corrosion*, 153-215, eds Clark, D. E. & Zotos, B. K. Noyes Publications, New Jersey (1992).
- [64] Rajaokarivony-Andriambololona, Z., Thomassin, J. H., Baillif, P. & Touray, J. C.
Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0.1N) at 40°C: structure, composition and origin of the hydrated layer, *Journal of materials science* **25**, 2399-2410 (1987).
- [65] Atkins, M., Beckley, N., Carson, S., Cowie, J., Glasser, F. P., Kindness, A., Macphee, D. E., Pointer, C., Rahman, A., Jappy, J. G., Evans, P. A., MCHugh, G., Natingley, N. J. & Wilding, C.
Medium-active waste form characterization: the performance of cement-based systems, EUR 13542, Nuclear science and technology series, European Communities Commission (1991).
- [66] Cocke, D. L. & Mollah, M. Y. A. in
Chemistry and microstructure of solidified waste forms, *The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification-stabilization systems*, 187-241, ed Spence, R. D., Lewis Publishers (1993).
- [67] Atkins, M., Glasser, F. P., and Moroni, L. P.
The long-term properties of cement and concretes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 373-386 (1991).
- [68] Crawford, R W., McCulloch, C., Angus, M., Glasser, F. P. & Rahman, A.
Intrinsic sorption potential of cement components for ¹³⁴Cs, *Cement and Concrete Research* **14**, 594-599 (1984).

- [69] Pottier, P. E. & Glasser, F. P.
Characterisation of low and medium-level radioactive waste forms, EUR 10579,
Nuclear science and technology, European Communities Commission (1991).
- [70] Richardson, I. G. & Groves, G. W.
The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H)
gel in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* **23**, 131-138 (1993).
- [71] Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E. & Roy, D. M.
Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: a review,
Waste Management **16**, 295-303 (1996).
- [72] Kumarathasan, P., McCarthy, G. J., Hassett, D. J., and Pflughoeft-Hassett, D. F.
Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization and their potential role
in immobilization of As, B, Cr, Se and V., Fly ash and Coal Conversion By-Products:
Characterization, Utilization and Disposal VI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 83-104
(1990).
- [73] Herrmann, G.
Radioaktive Abfälle - Probleme und Verantwortung, Springer Verlag Berlin (1983).
- [74] NAGRA.
Kristallin-I, Safety Assessment Report, Nagra Techn. Report 93-22 (1994).
- [75] Stone, J. A.
An overview of factors affecting the leachability of nuclear waste forms, *Nuclear and
Chemical Waste Management* **2**, 113-118 (1981).
- [76] Zamorani, E.
Deeds and misdeeds of cement composites in waste management, *Cement and Conc-
rete Research* **22**, 359-367 (1992).
- [77] Serrini, G., Zamorani, E. & Blanchard, H.
Static leach tests of simulated MLW conditioned in cement, *Radioactive Waste Mana-
gement and the Nuclear Fuel Cycle* **7**, 29-46 (1986).
- [78] Zamorani, E., Lanza, F., Serrini, G. & Blanchard, H.
Water leachability of cemen forms for medium-level waste immobilisation, *Nuclear
and Chemical Waste Management* **6**, 197-202 (1986).
- [79] Onofrei, M., Gray, M. N., Breton, D., and Ballivy, G.
The effect of leaching on the pore structure of cement-based grouts for use in nuclear
fuel waste disposal, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 417-425 (1991).
- [80] Ivanov, F. V.
Attack of aggressive Fluids, *Cement, Concrete and Aggregates* **3**, 105-107 (1981).

- [81] Moukwa, M.
Characteristics of the attack of cement paste by MgSO_4 and MgCl_2 from the pore structure measurements, *Cement and Concrete Research* **20**, 148-158 (1990).
- [82] Tumidajski, P. J. & Chan, G. W.
Durability of high performance concrete in magnesium brine, *Cement and Concrete Research* **26**, 557-565 (1996).
- [83] Smolczyk, H. G.
Chemical Reactions of Strong Chloride-Solutions with Concrete, 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Cement Association of Japan, 274-280 (1968).
- [84] Sarott, F.-A., Bradbury, M. H., Pandolfo, P. & Spieler, P.
Diffusion and absorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates, *Cement and Concrete Research* **22**, 439-444 (1992).
- [85] Smith, R. W. and Walton, J. C.
The effects of calcite solid solution formation on the transient release of radionuclides from concrete barriers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 403-409 (1991).
- [86] Dewaele, P. J., Reardon, E. J. & Dayal, R.
Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation, *Cement and Concrete Research* **21**, 441-454 (1991).
- [87] MCHugh, G., Spindler, W. E. & Mattingley, N. J.
Radiation effects in Hydraulic cement matrix waste forms, in Testing, evaluation and shallow land burial of low and medium radioactive waste forms, EUR 8979, Radioactive Waste Management Disposal (1984).
- [88] Phillips, D. C, Koester, R. & De Angelis, G.
Radiation, thermal and mechanical effects on low and medium active conditioned waste, EUR 10163, Radioactive Waste Management and Disposal (1986).
- [89] MCHugh, G., Sambell, R. A. J., Spindler, W. E. & Mattingley, N. J.
The effects of radiation on cement matrix waste forms, AERE-R12298 (1986).
- [90] Draganic, I. G. & Draganic, Z. D.
The Radiation Chemistry of Water, Academic Press New York (1971).
- [91] Brodersen, K.
Characterisation of radioactive waste forms, CEC Progress Report EUR 12077, Nuclear science and technology (1987).
- [92] Bouniol, P. & Aspart, A.
Disappearance of oxygen in concrete under irradiation: the role of peroxides in radiolysis, *Cement and Concrete Research* **28**, 1669-1681 (1998).

- [93] Möckel, H. J. & Köster, R. H.
Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low-and intermediate-level waste products, *Nuclear Technology* **59**, 494-497 (1982).
- [94] Richardson, I. G.
Effect of gamma-radiation on the microstructure and microchemistry of GGBS/OPC cement blends, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 31-37 (1990).
- [95] Howard, C. G. & Williams, J. R. A.
Anonymous, Immobilisation of MTR waste in cement (1995).
- [96] Fachinger, J.
Radionuklidfreisetzung aus MTR-BE durch Salzlaugen, Jül-3594, Forschungszentrum Jülich (1998).
- [97] Grambow, B. and Müller, R.
Chemistry of glass corrosion in high saline brines, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 229-240 (1990).
- [98] Baes, C. H. & Mesmer, R. E. in
The Hydrolysis of Cations, *The alkaline-earth cations*, 95-98, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [99] Brodersen, K. & Nilsson, K.
Characterization of radioactive waste forms, EUR 12077, Nuclear Science and Technology (1989).
- [100] Macphee, D. E., Luke, K., Glasser, F. P. & Lachowski, E. E.
Solubility and Aging of Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions at 25°C, *J.Am.Ceram.Soc.* **72**, 646-654 (1989).
- [101] Brennecke, P. (ed Bundesamt für Strahlenschutz)
Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle (Endlagerungsbedingungen, Stand: Dezember 1995) Schachtanlage Konrad, BFS-ET-IB-79 (1995).
- [102] Revertegat, E., Adenot, F., Richet, C., Wu, L., Glasser, F. P., Daminot, D. & Stronach, S. A.
Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, EUR 17642, Nuclear Science and Technology (1997).

8 Anhang

8.1 Porenverteilung

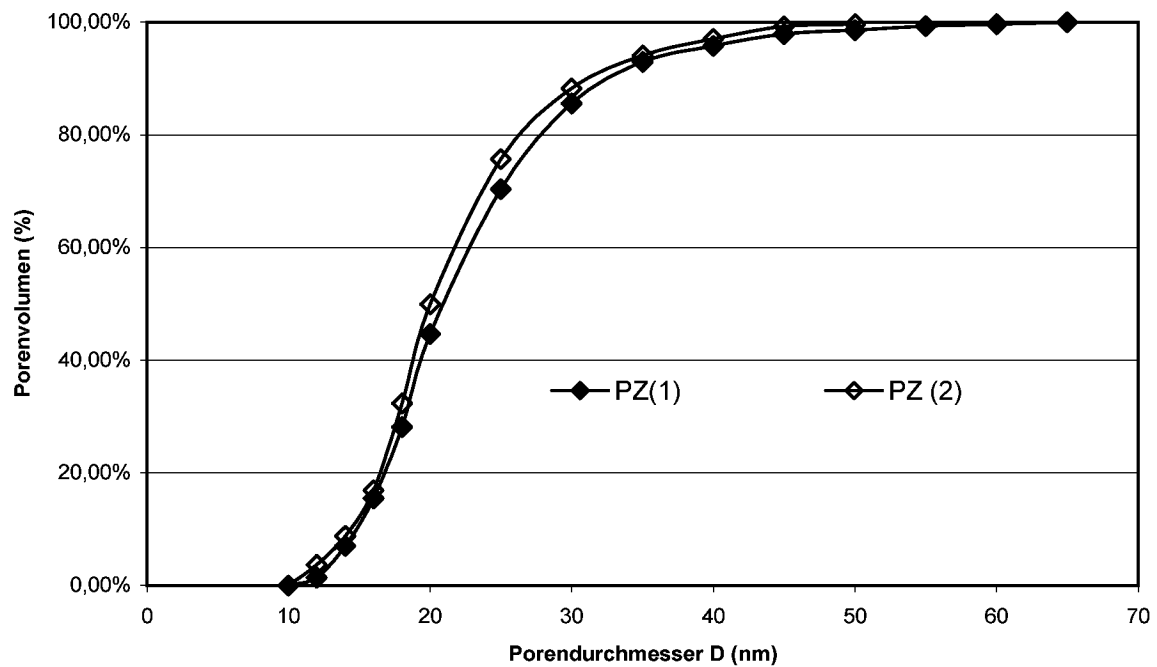


Abbildung 50: Porenverteilung der Proben mit Portlandzement (Probe Z) nach 28 Tage Hydratation

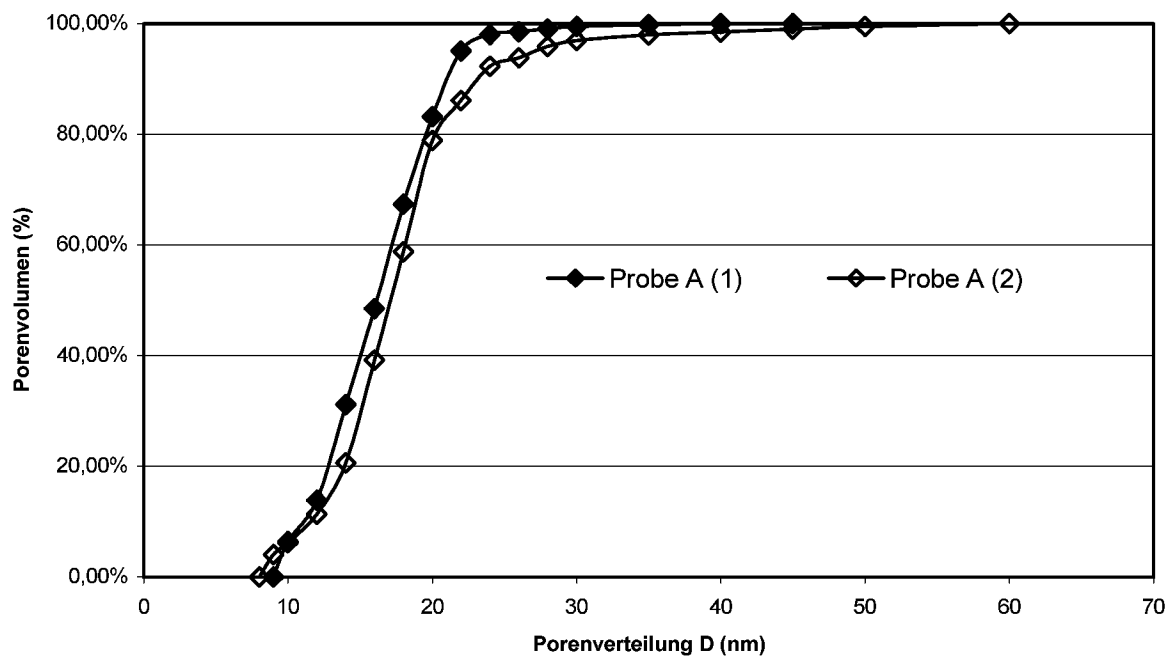


Abbildung 51: Porenverteilung der Proben mit dem Mischbindemittel + inaktiven AbfallLösung (Probe A) nach 28 Tage Hydratation

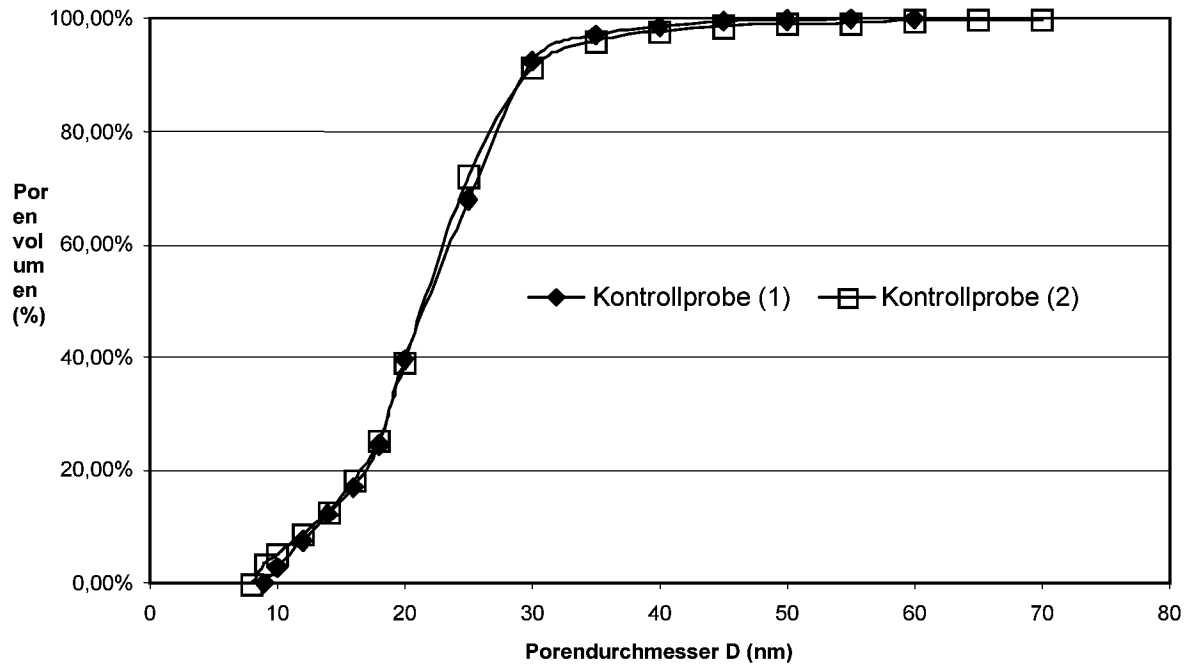


Abbildung 52: Porenverteilung der Kontrollproben nach 28 Tage Hydratation

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau eines Brennelementes von DIDO [7]	5
Abbildung 2: Wiederaufarbeitung und direkte Endlagerung von abgebrannten Brennelementen	6
Abbildung 3: Kinetik der Bildung der Hydratphasen [9]	9
Abbildung 4: Phasendiagramm CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO mit 10% Al ₂ O ₃ [16].....	12
Abbildung 5: Verteilung der Hydratphasen nach CEMCHEM in.....	17
Abbildung 6: Apparatur zur Auflösung eines BE.....	39
Abbildung 7: Experimenteller Aufbau zur Auslaugung radioaktiver Proben	45
Abbildung 8: Durchgangssummenkurve der Hüttensande Hüs1 und Hüs 2	53
Abbildung 9: RBA- Diagramme der Hüttensande.....	56
Abbildung 10: . pH-Wert Entwicklung während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit	57
Abbildung 11: Entwicklung des Redoxpotentials während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit	59
Abbildung 12: Freisetzung von ¹³⁷ Cs während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit	60
Abbildung 13: Freisetzung von ⁹⁰ Sr während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit	60
Abbildung 14: Lineare Abhängigkeit der Freisetzung von ¹³⁷ Cs während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit	62
Abbildung 15: Freisetzung von ¹²⁵ Sb während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit.....	64
Abbildung 16: Freisetzung von ¹⁵⁵ Eu während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit.....	64
Abbildung 17: Freisetzung von ¹⁰⁶ Ru während der Auslaugung der radioaktiven zementierten Proben nach 210 Tagen Erhartungszeit	65
Abbildung 18: Freisetzung von ¹³⁷ Cs in dotierten Proben nach 28 Tagen Erhartungszeit.....	66
Abbildung 19: Freisetzung von ⁹⁰ Sr in dotierten Proben nach 28 Tagen Erhartungszeit.....	66
Abbildung 20: RBA-Diagramm des Rückstands von Abfalllösung nach Zugabe von NaOH. 70	
Abb. 21: RBA-Diagramm der Rückstände von Proben A, B und C nach EDTA-Extraktion	

und 7 Tagen Hydratation	72
Abb. 22: RBA-Diagramm der Rückstände von Proben A, B und C nach EDTA-Extraktion und 256 Tage Hydratation	72
Abbildung 23: Hydratationsgrad des Hüttensandes in Probe A, B, C und Kontrollprobe	73
Abbildung 24: Längenänderung der Proben A, B, C und Kontrollprobe	74
Abbildung 25: Massenänderung Proben A, B, C und Kontrollprobe	76
Abbildung 26: Druckfestigkeit der zementierten Abfälle	77
Abbildung 27: RBA-Diagramme der Probe A nach 7, 28, 64 und 256 Tagen Hydratationszeit	78
Abbildung 28: RBA-Diagramme der Probe B nach 7, 28, 64 und 256 Tagen Hydratationszeit	79
Abbildung 29: RBA-Diagramme der Probe C nach 7, 28, 64 und 256 Tagen Hydratationszeit	79
Abbildung 30: RBA-Diagramme der Kontrollprobe nach 19, 49, 127 und 258 Tagen Hydratationszeit	80
Abbildung 31: RBA-Diagramme der Rückstände nach Zugabe von Calciumhydroxid	82
Abbildung 32: Porenverteilung nach 28 Tagen Hydratation	83
Abbildung 33: Konzentrationsänderung von Calcium	88
Abbildung 34: Konzentrationsänderung von Natrium in wässriger Lösung	89
Abbildung 35: Konzentration von Calcium und Silicium in 1M bzw. 0,01M NaOH-Lösung in den ersten 24 Stunden	90
Abbildung 36: Konzentrationsänderung von Silicium über die gesamte Dauer der Hydratation	90
Abbildung 37: Si-Konzentration in Abhängigkeit von der Ca-Konzentration in Lösungen	91
Abbildung 38: Konzentrationsänderung von Aluminium über die gesamte Dauer der	92
Abbildung 39: Hydratationsgrad des Hüttensandes in 1M, 0,01M NaOH-Lösung und	93
Abbildung 40: RBA-Diagramme des hydratisierten Hüttensandes in 1M NaOH-Lösung	94
Abbildung 41: RBA-Diagramme des hydratisierten Hüttensandes in 0,01 M NaOH-Lösung	94
Abbildung 42: RBA-Diagramme des hydratisierten Hüttensandes in destilliertem Wasser ...	95

Abbildung 43: Entwicklung der Druck- und Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit der Konzentration von NaOH.....	100
Abbildung 44: Längenänderung der alkaliaktivierten Hüttensandpasten.....	101
Abbildung 45: Massenänderung der alkaliaktivierten Hüttensandpasten	101
Abbildung 46: RBA-Diagramme der Pasten nach 7 Tagen Hydratation der alkaliaktivierten Hüttensandpasten.....	102
Abbildung 47: RBA-Diagramme der Pasten aus Hüs2 nach 28 und 90 Tagen Hydratation in Abhängigkeit von der Konzentration der NaOH-Lösung	103
Abbildung 48: RBA-Diagramme der Pasten aus Hüs1 nach 28 und 90 Tagen Hydratation in Abhängigkeit von der Konzentration der NaOH-Lösung	103

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung von Klinker	8
Tabelle 2: Mittlere Zusammensetzung von Hochofenschlacken.....	11
Tabelle 3: Berechnung einiger „Moduli-Faktoren“ [SMO1980]	13
Tabelle 4: Einbau von Anionen und Kationen in Ettringit.....	26
Tabelle 5: Nachweisgrenzen der gemessenen Elemente	35
Tabelle 6: Zusammensetzung der aktiven Lösung	40
Tabelle 7: Extraktionsdurchläufe.....	41
Tabelle 8: Zusammensetzung der Bruchstücke	43
Tabelle 9: Zusammensetzung der verwendeten Auslaugmedien.....	44
Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der Lösung	46
Tabelle 11: Zusammensetzung der hergestellten Proben	46
Tabelle 12: Zusammensetzung der Simulatlösung.....	48
Tabelle 13: Zusammensetzung der inaktiven Proben.....	49
Tabelle 14: Zusammensetzung der alkaliaktivierten Hüttensandproben.....	50
Tabelle 15: Physikalische Eigenschaften der Ausgangsmaterialien.....	52
Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe.....	55
Tabelle 17: pH-Unterschied zwischen dem Anfangswert und dem Wert nach 5 Tagen.....	57
Tabelle 18: Erstarrungszeit der hergestellten Proben	71
Tabelle 19: Menge an zugegebenem Calciumhydroxid zur neutralisierten Lösung	81
Tabelle 20: Lage des Maximums der Porengrößenverteilung.....	85
Tabelle 21: „Moduli-Faktoren“ der Hüttensände Hüs1 und Hüs2	100

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ) und in der Abteilung Herstellung mineralischer Baustoffe am Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Odoj für die interessante Themenstellung, die Betreuung der Arbeit, sowie seine ständige Bereitschaft für eingehende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. D. Heinz danke ich für die Betreuung und zahlreichen Diskussionen während dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. J. Fachinger bedanke ich mich für die Betreuung der Arbeit, sowie die fachliche Unterstützung in Verbindung mit zahlreichen anregenden Diskussionen.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Instituts für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik und der Abteilung Herstellung mineralischer Baustoffe, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4066
Juni 2003
ISSN 0944-2952