

51

Int. Cl. 3:

G 21 F 9/24

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 29 17 060 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 17 060

21

Aktenzeichen: P 29 17 060.3-33

22

Anmeldetag: 27. 4. 79

43

Offenlegungstag: 30. 10. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Verbesserung der Technik der Versenkung tritiumhaltiger Abwässer in das Meer

71

Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500 Karlsruhe

72

Erfinder: Köster, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 7500 Karlsruhe;
Rudolph, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 7504 Weingarten

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 29 17 060 A 1

Patentanspruch:

Verfahren zur Verbesserung der Technik der Versenkung tritiumhaltiger Abwässer in das Meer, bei welchem die HTO-haltigen Abwässer mit einem anorganischen Bindemittel gemischt, das Gemisch in eine Verpackung gebracht und darin erhärten gelassen wird und das Verfestigungsprodukt mit der Verpackung in das Meer versenkt wird,

gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte

- a) Vermischen von lediglich Tritiumwasser oder von künstliche Radionuklide und Tritiumwasser enthaltendem Wasser mit einem quellfähigen, wasseraufsaugenden Bentonit im Massenverhältnis Wasser zu Bentonit im Bereich von 10 : 1 bis 4 : 1,
- b) Zugabe von Zement oder Zement-Sand-Gemisch zu dem aus a) erhaltenen Wasser-Bentonit-Gemisch im Massenverhältnis Zement zu Gemisch nicht weniger als 1 : 5 zur Herstellung einer Zementmilch oder eines Mörtels, die zu einem Zementstein oder Beton mit einem Wasser-Zement-Wert von ca. 1,0 bis ca. 4,0 erhärtet,
- c) oder, anstelle von a) und b), Mischen von quellfähigem, wasseraufsaugendem Bentonit mit Zement im Massenverhältnis im Bereich von 1 : 9 bis 1 : 1 und anschließende Zugabe von lediglich Tritiumwasser bzw. künstliche Radionuklide und Tritiumwasser enthaltendem Wasser in einer Menge, die einem Wasser-Zement-Wert von ca. 1,0 bis ca. 4,0 entspricht,
- d) Einbringen der (des) aus b) oder c) erhaltenen Zementmilch (Mörtels) in eine Umhüllung aus Kunststoff oder aus metallischem Material und Erhärtenlassen der (des) Zementmilch (Mörtels) in dieser Umhüllung sowie Versenken des Verfestigungsproduktes in der Umhüllung in das Meer in an sich bekannter Weise.

2917060

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

- 2 -

Karlsruhe, den 2. März 1979
PLA 7905 G1/MS

Verfahren zur Verbesserung der Technik
der Versenkung tritiumhaltiger Abwäs-
ser in das Meer.

- 1 -

030044/0466

Beschreibung:

- 3 -

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Technik der Versenkung tritiumhaltiger Abwässer in das Meer, bei welchem die HTO-haltigen Abwässer mit einem anorganischen Bindemittel gemischt, das Gemisch in eine Verpackung gebracht und darin erhärten gelassen wird und das Verfestigungsprodukt mit der Verpackung in das Meer versenkt wird.

Zur Beseitigung von radioaktivem Tritium in Form von HTO enthaltenden Abwässern, wird oft die Versenkung im Meer nach vorangegangener Verfestigung mittels eines anorganischen Bindemittels, wie zum Beispiel Zement, angewendet. Dazu müssen die T-haltigen Abwässer fixiert und verpackt werden. An die Güte der Fixierung und der Verpackung werden keine Anforderungen gestellt.

Da für diese Beseitigungsmethode in hohem Maße die Behälter- und Transportkosten eingehen, ist ein möglichst hoher Wasser- (und damit Tritium-)gehalt pro Faß von äußerstem Interesse. Nach dem bisherigen Stand der Technik würde man dazu Wasser und Zement im Gewichtsverhältnis 0,35 : 1 bis 0,8 : 1 mischen und damit Zementblöcke erhalten, deren Wassergehalt zwischen etwa 50 und etwa 70 Volumenprozent liegt. Höhere Wassergehalte lassen sich nicht erreichen, da sich sonst der Zement absetzt und das überstehende Wasser nicht verfestigt wird.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit welchem ein höherer HTO-Gehalt gegenüber dem beim bekannten Verfahren erreichbaren im Endprodukt erzielt werden kann. Es ist ebenfalls Aufgabe der Erfindung, einen geringeren Aufwand und geringere Kosten für den Transport derartiger Verfestigungsprodukte zu gewährleisten.

- 3 -

030044/0466

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahrensschritte

- a) Vermischen von lediglich Tritiumwasser oder von künstliche Radionuklide und Tritiumwasser enthaltendem Wasser mit einem quellfähigen, wasseraufsaugenden Bentonit im Massenverhältnis Wasser zu Bentonit im Bereich von 10 : 1 bis 4 : 1,
- b) Zugabe von Zement oder Zement-Sand-Gemisch zu dem aus a) erhaltenen Wasser-Bentonit-Gemisch im Massenverhältnis Zement zu Gemisch nicht weniger als 1 : 5 zur Herstellung einer Zementmilch oder eines Mörtels, die zu einem Zementstein oder Beton mit einem Wasser-Zement-Wert von ca. 1,0 bis ca. 4,0 erhärtet,
- c) oder, anstelle von a) und b), Mischen von quellfähigem, wasseraufsaugendem Bentonit mit Zement im Massenverhältnis im Bereich von 1 : 9 bis 1 : 1 und anschließende Zugabe von lediglich Tritiumwasser bzw. künstliche Radionuklide und Tritiumwasser enthaltendem Wasser in einer Menge, die einem Wasser-Zement-Wert von ca. 1,0 bis ca. 4,0 entspricht,
- d) Einbringen der (des) aus b) oder c) erhaltenen Zementmilch (Mörtels) in eine Umhüllung aus Kunststoff oder aus metallischen Material und Erhärtenlassen der (des) Zementmilch (Mörtels) in dieser Umhüllung sowie Versenken des Verfestigungsproduktes in der Umhüllung in das Meer in an sich bekannter Weise.

An die Härte des Tritiumwasser-Verfestigungsproduktes werden⁺⁾ keine hohen Anforderungen gestellt; es wird lediglich eine Dichte von mindestens $1,3 \text{ gcm}^{-3}$ gefordert. Die Dichte einer

⁺⁾ nach den Standards der IAEA

Mischung von Wasser, Zement und Ton läßt sich bei Annahme, daß Wasser eine Dichte von 1 gcm^{-3} , Zement und Ton von ca. 3 gcm^{-3} hat, abschätzen nach der Formel

$$d = \frac{100}{\frac{Z + T}{3} + W}$$

Z: Gewichtsprozent Zement
T: Gewichtsprozent Ton
W: Gewichtsprozent Wasser

Daraus ergibt sich für eine Dichte von 1,3 ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von maximal 1,9 .

Die Erfindung wird im folgenden anhand von beispielhaften Versuchen erläutert :

Versuche zur Erhöhung der maximalen Wasseraufnahmefähigkeit im Feststoffgemisch:

Die Tabelle zeigt die Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit von Portland-Zement 350 F durch Zusätze eines praktisch nicht quellfähigen und eines stark quellfähigen Bentonites:

Bentonitgehalt im Feststoff-Gemisch (Gew. %)	maximales Wasser/Feststoff-Verhältnis		W/Z-Wert quellfähiger Bentonit
	nicht quellender Bentonit	quellfähiger Bentonit	
0	0,75	0,75	0,75
10	0,8	0,95	1,06
20	0,85	1,05	1,3
50	1,1	3,0	6,0

Produkte mit sehr hohen Bentonitgehalten werden bei hohen Wassergehalten allerdings nicht mehr ausreichend fest. Bei Produkten mit 50 % Bentonit im Feststoff liegt die Grenze bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 (W/Z-Wert von 4).

Eine weitere Einschränkung der Verwendbarkeit erhärtender Wasser-Feststoffgemische ist durch die Forderung, die Dichte nicht unter 1,3 absinken zu lassen, gegeben.

Der Vorteil des Verfahrens, das Wasser/Feststoff-Verhältnis von Zementprodukten durch einen Zusatz an quellfähigem Bentonit zu erhöhen, liegt nicht so sehr in einer Verringerung des Volumens des Produktes, sondern vor allem in einer Verringerung seines Gewichtes, das für die Transportkosten in erster Linie maßgebend ist. Folgende Tabelle zeigt die relative Erhöhung von Dichte, Volumen und Gewicht bei verschiedenen Wasser/Feststoff-Gehalten gegenüber Wasser. Dabei wurde für Zement und quellfähigem Bentonit jeweils eine Dichte von 3 angenommen:

Wasser/Feststoff	Dichte g · cm ⁻³	Volumenvermehrungs- faktor	Gewichtsvermehrungs- faktor
0,33	2	2	4
0,5	1,8	1,67	3
0,8	1,59	1,42	2,25
1,0	1,5	1,33	2
1,2	1,43	1,28	1,83
1,5	1,36	1,22	1,67
1,9	1,30	1,18	1,53
∞ (Wasser)	1	1	1