

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

644 965

⑳ Gesuchsnummer: 11078/79

㉔ Anmeldungsdatum: 14.12.1979

㉓ Priorität(en): 27.04.1979 DE 2917060

㉒ Patent erteilt: 31.08.1984

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1984㉑ Inhaber:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Karlsruhe 1 (DE)㉒ Erfinder:
Dr. Rainer Köster, Karlsruhe (DE)
Dr. Günter Rudolph, Weingarten (DE)㉓ Vertreter:
Walter F. Sax, Oberengstringen⑤④ **Verfahren zur Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer.**

⑤⑦ Tritiumwasser enthaltende Abwässer werden mit Zement gemischt. Das Gemisch wird in eine Verpackung gebracht und darin erhärten gelassen. Anschliessend wird das Verfestigungsprodukt mit der Verpackung in das Meer versenkt. Um das Wasser/Feststoff-Verhältnis zu erhöhen, wird dem Gemisch ein quellfähiger, wasseraufsaugender Bentonit zugesetzt. Dadurch kann ein höherer Tritiumwasser-Gehalt im Endprodukt erreicht werden. Ausserdem werden durch ein geringeres Gewicht des Endproduktes die Transportkosten gesenkt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer, bei welchem die Tritiumwasser enthaltenden 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 dem Schritt a) erhaltenen Wasser-Bentonit-Gemisch im Massenverhältnis Zement zu Gemisch nicht weniger als 1:5 zur Herstellung einer Zementmilch oder eines Mörtels, die bzw. der zu einem Zementstein oder Beton mit einem Wasser-Zement-Wert von 1,0 bis 4,0 erhärtet,

c) Einbringen der bzw. des aus dem Schritt b) erhaltenen Zementmilch bzw. Mörtels in eine Umhüllung aus Kunststoff oder aus metallischem Material und Erhärtenlassen der Zementmilch oder des Mörtels in dieser Umhüllung sowie Versenken des Verfestigungsproduktes in der Umhüllung in das Meer.

2. Verfahren zur Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer, bei welchem die Tritiumwasser enthaltenden 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) Mischen von quellfähigem, Wasser aufsaugendem Bentonit mit Zement oder Zement-Sand-Gemisch im Massenverhältnis im Bereich von 1:9 bis 1:1 und anschliessende Zugabe von lediglich Tritiumwasser oder künstliche Radionuklide und Tritiumwasser enthaltendem Wasser in einer Menge, die einem Wasser-Zement-Wert von 1,0 bis 4,0 entspricht, zur Herstellung einer Zementmilch oder eines Mörtels, die bzw. der zu einem Zementstein oder Beton mit einem Wasser-Zement-Wert von 1,0 bis 4,0 erhärtet,

b) Einbringen der bzw. des aus dem Schritt a) erhaltenen Zementmilch bzw. Mörtels in eine Umhüllung aus Kunststoff oder aus metallischem Material und Erhärtenlassen der Zementmilch oder des Mörtels in dieser Umhüllung sowie Versenken des Verfestigungsproduktes in der Umhüllung in das Meer.

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer, bei welchem die Tritiumwasser enthaltenden 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 Tritiumwasser 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 in den Aufwand 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, Verfahren zu schaffen, mit welchem ein höherer Tritiumwassergehalt 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.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Verfahrensschritte nach dem Patentanspruch 1 oder nach dem Patentanspruch 2 gelöst.

An die Härte des Tritiumwasser-Verfestigungsproduktes werden nach den Standards der IAEA keine hohen Anforderungen gestellt; es wird lediglich eine Dichte von mindestens $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ gefordert. Die Dichte einer Mischung von Wasser, Zement und Ton lässt sich bei Annahme, dass Wasser eine Dichte von 1 g cm^{-3} , Zement und Ton von etwa 3 g cm^{-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.-%)	max. Wasser-Feststoff-Verhältnis nicht quellender Bentonit	max. Wasser-Feststoff-Verhältnis quellfähiger Bentonit	W/Z-Wert 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 erhärten der Wasser-Feststoff-Gemische 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 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Volumenvermehrungsfaktor	Gewichtsvermehrungsfaktor
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

Bei der Zugabe des Feststoffgemisches zum Abwasser vermehrt sich sowohl dessen Volumen als auch dessen Gewicht um einen bestimmten Faktor. Wird nun das Verhältnis Wasser zu Feststoff schrittweise erhöht, so verringert sich sowohl⁵ der Volumen- als auch der Gewichtsvermehrungsfaktor.

10