

Beiträge zum  
**3. Internationalen  
Freiberger Fachkolloquium**

Baustoffe und Versatz

05. - 06. Oktober 2017



Mischo - Krichler - Meyer

  
Symposium **FreiBERGbau**  
Rohstoffabbau und Spezialverfahren unter Tage



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG

The University of Resources. Since 1765

FreiBERGbau 2017

3. Internationales Freiburger Fachkolloquium

5. bis 6. Oktober 2017

### **Entwicklung von Verfüllmaterialien mit niedrigem und hohem pH-Wert**

Engelhardt, Hans-Joachim & von Borstel, Lieselotte  
DBE TECHNOLOGY GmbH, Eschenstraße 55, 31224 Peine

Zementhaltige Baustoffe enthalten alkalische Lösungen. Werden diese Lösungen verdrängt und/oder diffundieren die Hydroxid-Ionen, können sie mit angrenzenden Materialien reagieren. Die Prozesse sind im Endlagerbergbau relevant, da sie die Permeabilität von Tonen erhöhen, deren Sorptionsvermögen senken und die Funktion von Tonbarrieren beeinträchtigen. Metallen können dagegen passivieren. Die Schutzschichten reduzieren oder verhindern die Korrosion der Metalle und Endlagerbehälter und begrenzen die entstehende Gasmenge, die zu einem Druckaufbau und Phasenfluss führen könnte. Für einen zielgerichteten Einsatz sind daher Baustoffe unterschiedlichen pH-Milieus zu entwickeln und einzusetzen.

Standardbaustoffe haben einen hohen pH-Wert, da Portlandzementklinker Hydroxide bilden. Der pH-Wert kann in Folge von Reaktionen mit Baustoffbestandteilen oder extern zugeführten Stoffen sinken. Hoch-pH-Baustoffe haben ein hohes Widerstandspotential gegen diese pH-Wert-Abnahme. Sie enthalten vor allem Portlandzemente und feste Hydroxide, wie Calciumhydroxid. Die Endfestigkeit wird meist zügig erreicht und eindeutig vom Wasser-Zement-Wert beeinflusst. Wasserglas und Natronlauge wird allgemein eine beschleunigende Wirkung zugeschrieben. Untersuchungen ergaben, dass begrenzte Mengen dem Baustoff zugegeben werden können ohne die hydraulische Förderbarkeit und damit die Eignung als Verfüllmaterial einzuschränken.

Da Zemente stets Portlandzementklinker enthalten, muss zur Gewährleistung niedriger pH-Werte der Klinkeranteil gesenkt werden. Zudem müssen entstehende Hydroxide gebunden werden, beispielsweise durch Reaktionen mit Puzzolanen und latent-hydraulische Stoffen. Die reaktiven Stoffe können bereits ein Bestandteil des Zements sein (z. B. Sonder- oder VLH-Zemente nach EN 14216) oder separat zugegeben werden. Reaktive Stoffe haben spezifische Kapazitäten den pH-Wert zu senken, so dass der pH-Wert des Baustoffs eingestellt werden kann. Untersuchungen ergaben, dass silikastaubhaltige Mischungen im Vergleich zu Standardbaustoffen deutlich länger erhärten. Es bildeten sich trotz äußerst hoher Wasser-Zement-Werte homogene Festkörper. Die Befunde sind darauf zurückzuführen, dass Silikastaub maßgeblich am Aufbau des Bindemittelgerüsts und am Festigkeitsgewinn beteiligt ist. Der Reaktionsumsatz war höher als nach dem k-Wert-Konzept der zementäquivalenten Wirksamkeit (DIN EN 206) zu erwarten ist. Der pH-Werte der Porenlösung konnte auf etwa 9,3 gesenkt werden.

# Entwicklung von Verfüllmaterialien mit niedrigem und hohem pH-Wert

HANS-JOACHIM ENGELHARDT & LISELOTTE ERNESTINE VON BORSTEL

DBE TECHNOLOGY GmbH

✉ engelhardt@dbe.de



## Abstract

Das von der belgischen Endlagerorganisation ONDRAF/NIRAS entwickelte Konzept eines geologischen Endlagers sieht vor langlebige schwach- und mittelradioaktiver Abfälle (Typ B) und hochaktiver Abfälle (Typ C) in einer Tonformation von der Biosphäre zu isolieren. Bei den Gebinden des Typs B handelt es sich um „Betonmonolithe“. Supercontainer (SC) enthalten die hochaktiven Abfälle. Sie enthalten Stahlelemente und werden von einer Stahlhülle ummantelt. Die Gebindetypen werden getrennt in zwei Flügeln des Endlagers eingelagert, die schrittweise zu verfüllen sind. Basierend auf den Schutzziele, den Eigenschaften der Gebinde, der Einbringtechnik und der zu berücksichtigenden Rückholbarkeit der Gebinde wurden Anforderungen an Verfüllmaterialien und die Baustoffe entwickelt. Das Verfüllmaterial des Typ B-Felds hat einen hohen Anteil an Silikastaub (reaktiver Zusatzstoff) und eine hohe Porosität von über 50 Vol.-%. Der Porenraum ist nahezu vollständig gesättigt mit Lösung, die einen pH-Wert von etwa 9,3 hat. Beim Referenzmaterial des Typ C-Felds gewährleisteten Portlandzement (CEM I) und Portlandit dauerhaft einen hohen pH-Wert und damit die Passivierung der SC-Stahlhüllen.

## Einleitung

Alkalische Lösungen, die aus dem Porenraum von Baustoffen verdrängt werden und/oder Hydroxide, die diffundieren, können mit angrenzenden Materialien reagieren. Die Prozesse sind für Endlager relevant, da sie die Permeabilität von Tonen erhöhen, deren Sorptionsvermögen senken und die Funktion von Tonbarrieren beeinträchtigen können. Alkalische Lösungen können jedoch ebenso Metalle passivieren. Die Schutzschichten reduzieren oder verhindern die Korrosion der Metalle sowie metallischer Endlagerbehälter und begrenzen die entstehende Gasmenge, die zu einem Druckaufbau und zu einer Strömung von Lösungen und Gasen führen könnte. Für einen zielgerichteten Einsatz sind daher Baustoffe unterschiedlichen pH-Milieus zu entwickeln und einzusetzen.

Im Jahr 2009 startete die belgische Endlagerorganisation ONDRAF/NIRAS ein F&E-Programm mit dem Ziel, den Nachweis zu erbringen, dass das geplante belgische Endlager für schwachradioaktive Abfälle mit langer Halbwertszeit sowie für mittel- und hochradioaktive Abfälle (LL-LILW, HLW) in einer Tonformation sicher errichtet, betrieben und verschlossen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde die DBE TECHNOLOGY GmbH beauftragt Verfüllmaterialien zu entwickeln. In Belgien werden die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle in sogenannten Betonmo-

nolithen transportiert und eingelagert. Hochradioaktiver Abfälle befinden sich in Supercontainern, die Bauelemente aus Stahl enthalten und eine Edelstahlhülle haben. Die Monolithe und Supercontainer werden in voneinander getrennten Einlagerungsfeldern eingelagert. Die horizontal anzulegenden Felder bestehen aus jeweils zwei Zugangsstrecken mit Verbindungsstrecken, von denen die 400 m langen Einlagerungsstrecken rechtwinklig abzweigen. Es ist vorgesehen die Gebinde abschnittsweise einzulagern und die vollständig mit Gebinden besetzten Abschnitte unverzüglich zu verfüllen. Dann kann der Endlager- und Verfüllprozess schrittweise fortgesetzt werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Endlagergebäude und ihrem Einfluss auf die Umgebung war es erforderlich zwei Kataloge mit Materialanforderungen und damit zwei Verfüllmaterialien zu entwickeln. Die Vorgaben zur Verfüllung der Strecken mit den Monolithen (Typ B) führten zur Entwicklung eines Materials mit niedrigem pH-Wert. Aufgrund der Stahlteile der Supercontainer (SC) wurde vom Verfüllmaterial der Strecken mit SC ein hoher pH-Wert gefordert. Ziel dieser Publikation ist einen Überblick der wichtigsten Materialanforderungen zu geben und die Befunde der Materialentwicklungen zusammenzufassen.



## Anforderungen an die Baustoffe

Die Anforderungen an die Baustoffe wurden in zwei Arbeitsphasen festgelegt. Zunächst waren die Materialeigenschaften zu identifizieren, an die Anforderungen bestehen und Grenz- oder Richtwerte zu spezifizieren. Dann wurden auf der Basis der Anforderungen und Ziele der Verfüllung potentiell geeignete Ausgangsstoffe ausgewählt.

### Herleitung von Grenz- und Richtwerten für die Materialeigenschaften

Mit dem Ziel das Volumen des Endlagers zu begrenzen und Tätigkeiten im Endlager zu minimieren, sollen die Baustoffe des Typ B- und des Typ C-Felds über Tage hergestellt und über Rohrleitungssysteme in die Verfüllabschnitte gepumpt werden. Die Förderweiten können über 4 km betragen und die Förderzeiten über eine Stunde (vgl. ENGELHARDT 2015, 2017). In den Verfüllabschnitten müssen die Baustoffe noch so gut fließfähig sein, dass die Hohlräume nahezu vollständig verfüllt werden können. Demzufolge müssen die Baustoffe über eine hinreichend lange Zeit fließfähig sein. Der Druckverlust und damit der Druckbedarf zum Erreichen der Sollförderrate, sollten so gering sein, dass Standardkolbenpumpen einsetzbar sind. Aus diesen Grundanforderungen resultiert, dass das Baustoffbluten vernachlässigbar und die Sedimentationsstabilität zu gewährleisten ist.

Eine weitere Grundanforderung ist, dass die Materialien des Typ B- und Typ C-Felds ein geringes autogenes Schwellen aufweisen und zu homogenen Festkörpern erhärten. Aufgrund des Einsatzes als Massenbaustoff ist die Menge an Hydratationswärme und der Temperaturanstieg beim Erhärten zu begrenzen (adiabatisch möglichst  $\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), um Spannungen, die Rissbildung initiieren könnten soweit möglich zu vermeiden. Das derzeitige Konzept berücksichtigt eine Rückholbarkeit der Endlagergebäude. Aus diesem Grund war nachzuweisen, dass die Baustoffe mit unterschiedlichen Verfahren mechanisch zerkleinert werden können. Für die Druckfestigkeit wurde ein oberer Grenzwert von 10 MPa festgelegt.

Anforderungen, die aus den Eigenschaften der Abfallgebäude und ihrem Langzeitverhalten resultieren und damit für die Verfüllmaterialien unterschiedlich sind, betreffen die Porosität und den pH-Wert der Baustofflösung. So muss das Verfüllmaterial des Typ B-Felds eine hohe Porosität und einen geringen Gas eindringdruck aufweisen. Für das Verfüllmaterial des Typ C-Felds sind, aufgrund der Entwicklung von Zerfallswärme, eine hinreichende Wärmeleitfähigkeit und thermische Stabilität erforderliche Eignungsvoraussetzungen. Die Stahlteile der Supercontainer erforderten zudem die Festlegung eines Mindest-pH-Wertes, der bei etwa 13 liegen soll. Um die Korrosion

zu minimieren, sind darüber hinaus Anmischwässer mit möglichst niedrigem Chlorid- und Sulfatanteil zu verwenden (Abbildung 1) sowie Ausgangsstoffe mit möglichst niedrigen Chlorid- und Sulfat-Gehalten. Bei einem vernachlässigbaren Sulfat-Gehalt kann auch eine späte Ettringitbildung ausgeschlossen werden.

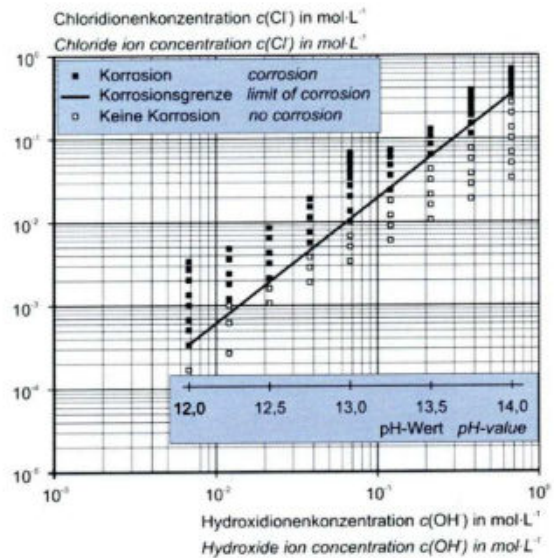


Abbildung 1 Resultate von Korrosionsuntersuchungen an Stahl nach BREIT (1997, 2001)

In Folge eines möglichen negativen Einflusses auf das chemische Milieu dürfen die Baustoffe keine Sulfide enthalten. Die Verwendung von Ausgangsstoffen mit organischen Anteilen wird ausgeschlossen, weil eine Zersetzung und Gasbildung nicht auszuschließen sind.

### Auswahl der verwendbaren Ausgangsstoffe

Da eine allgemeine chemisch-mineralogische Kompatibilität mit den im Endlager eingesetzten Baustoffen und Gebinden sowie den Festlegungen des Endlagerkonzepts gefordert wird, können nur zementbasierte Verfüllmaterialien eingesetzt werden. Die Zemente sollen keine Ton- oder Schieferkomponenten (vgl. GAUCHER & BLANC 2006) sowie aufgrund ihres Sulfidgehalts keine Hochofenschlacke enthalten. So muss eine Oxidation von Sulfid zu Sulfat berücksichtigt werden. Grundsätzlich dürfen die Ausgangsstoffe keine organischen Komponenten enthalten, so dass auch flugaschehaltige Zemente nicht in Betracht kamen. Flugaschen könnten Restkohlepartikel enthalten. In Folge der Anforderung an die Wärmeentwicklung und Temperaturerhöhung wurde im Falle des Typ B-Felds davon abgesehen Portlandzemente einzusetzen.

In Betracht kamen Portlandsilika- und Portlandkalkzemente, wobei aufgrund der guten Verfügbarkeit in BENOR-Qualität ein Portlandkalkzement (CEM II/A-LL) ausgewählt wurde. Im Falle des Typ C-Felds wurde aufgrund der besonderen



Relevanz eines hohen pH-Werts ein Portlandzement (CEM I 32,5) und als Ersatz ein Portlandkalksteinzement des Typs CEM II/A-LL 42,5 N favorisiert. Die Zemente sollten einen hohen Gesamtalkaligehalt, der als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent ausgedrückt wird (kein n-Zement), aufweisen. Aufgrund der Spezifikation einer maximalen Festigkeit schieden Zemente der Klasse 52,5 aus.

Nach den Kriterien zur Auswahl des Zements wurde für das Typ B-Feld die Eignung der Zusatzstoffe Silikastaub (EN 13263-1) und Kalksteinmehl geprüft. Tests zeigten, dass bei Verwendung von Kalksteinpulver im Vergleich zu Silikastaub wesentlich größere Mengen zugegeben werden müssen, um ein Bluten zu vermeiden. Da dann die Baustoffporosität stark sinkt, erfolgten die Folgearbeiten mit Silikastaubmischungen. Das Verfüllmaterial des Typ C-Felds sollte Kalksteinmehl enthalten.

Bei einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) reagieren  $\text{SiO}_2$ -Bestandteile der Gesteinskörnung mit Alkali- und Hydroxid-Ionen ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$ ) der Porenlösung. Es bilden sich Alkalisilikat-Gele, die unter Wasseraufnahme quellen. AKR-Reaktionen können vermehrt bei erhöhter Temperatur auftreten. Daher konnte Sand als Gesteinskörnung nur beim Verfüllmaterial des Typ B-Feld verwendet werden, während beim Typ C-Feld die erhöhten Temperaturen und der Einsatz eines Zements mit hohem Gesamtalkaligehalt dazu führten auf  $\text{SiO}_2$ -haltige Körnungen zu verzichten und Kalksteinprodukte zu testen. Bei  $\text{SiO}_2$ -haltigen Körnungen sind Prüfungen gemäß ASTM C1260 und ASTM C1293 erforderlich.

Aufgrund der relativ geringen Tiefe des Endlagers und der großen untertägigen Leitungslängen wird im Verlauf der Verfüllung der Einlagerungsfelder der Druckbedarf stark abnehmen. Die zuletzt zu verfüllenden Abschnitte befinden sich in der Nähe des Schachtes. Um ein Abreißen der Baustoffsäule in der Schachtleitung zu verhindern, sind daher mehrere Maßnahmen umzusetzen. In Erwägung gezogen wird den Wasseranteil (oder den Fließmittelgehalt) der Verfüllmaterialien zu senken, eine sogenannte „Drosselstrecke“ zu installieren sowie Leitungen mit einem geringen Querschnitt in den Einlagerungsstrecken. Es wurde daher entschieden, dass die Verfüllmaterialien Mörtel mit einer maximalen Korngröße der Gesteinskörnung von 4 mm sein sollten.

Im Labor war ausschließlich Leitungswasser zu verwenden, wobei der Einsatz gereinigter Spülwässer für die Zeit des Endlagerbetriebs zu prüfen ist. Als Zusatzmittel kamen nur spezielle PCE-haltige Fließmittel in Betracht.

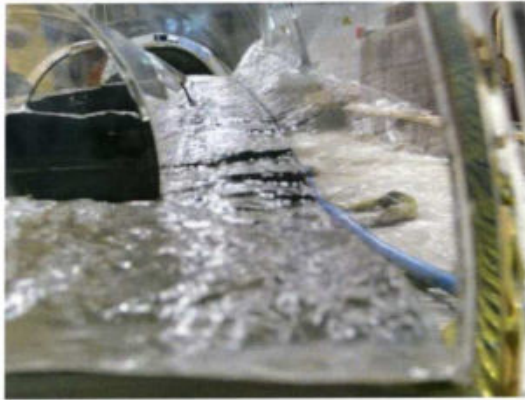
## Methodik der Baustoffentwicklung

Wird der Feststoffgehalt einer Mischung erhöht, so sinkt die Neigung zum Bluten, verbessert sich die Sedimentationsstabilität, nimmt aber ebenso der Druckverlust beim Pumpen zu. Dieses Beispiel belegt, dass es Ziel einer Materialentwicklung ist bestmögliche Kompromisse zu finden. Zusätzlich muss es aber ein Anliegen sein nicht nur Referenzrezepturen zu identifizieren, sondern Bereiche in dem die Zusammensetzung der Verfüllmaterialien variiert werden kann, aber die Konformität mit den Materialanforderungen gewährleistet ist. Dieser Aspekt war insbesondere im Anwendungsfall zu berücksichtigen, weil für das Verfüllen schachtferner Bereiche (große Förderweite) der Druck-/Reibungsverlust während des Förderprozesses gering sein muss. Beim Verfüllen schachtnaher Bereiche ist der Wassergehalt (und/oder Fließmittelgehalt) zu senken, jedoch nur soweit damit das nahezu vollständige Verfüllen der einzelnen Abschnitte gewährleistet ist.

Um Kenntnisse zur möglichen Variabilität der Baustoffzusammensetzung zu erhalten, wurde für jede Materialanforderung ein Konformitätsbereich bestimmt. Aus der Kombination dieser Bereiche ergaben sich schließlich der mögliche Variabilitätsbereich der Verfüllmaterialien sowie die Referenzrezepturen.

Zunächst wurden auf der Basis bekannter Befunde Vorgaben zum Wasser-Zement-Wert (w/z-Wert) hergeleitet, nach denen die Anforderung der maximalen Festigkeit erfüllt sein sollte. Die zweite Arbeitsphase umfasste Laborarbeiten. Es erfolgten rheologische Untersuchungen in Verbund mit Tests des pH-Werts, dann die Prüfungen der Druckfestigkeit, der mechanischen Zerstörbarkeit sowie der Porosität. Danach wurden die weiteren Materialeigenschaften bestimmt. Nach den Laborarbeiten erfolgten Technikumsversuche bei denen Plexiglasrohre, die einen Teil der Verfüllabschnitte abbilden, verfüllt wurden. Experimente, um beispielsweise den Einfluss der Carbonatisierung (vgl. ATKINS 1992) auf den pH-Wert zu untersuchen, waren nicht vorgesehen.





**Abbildung 2** Technikumsversuch zur Verfüllung der Einlagerungsabschnitte

### Methodik der pH-Wert Bestimmung

Auch bei den niedrigen Festigkeiten der Verfüllmaterialien und den im Vergleich zu vielen Standardbaustoffen erhöhten Porositäten, sind Überlegungen erforderlich, wie repräsentative Lösungsproben genommen werden können. Zwei Vorgehensweisen wurden gewählt. Zum einen wurde durch Erhöhen des Wassergehalts und/oder ein Senken des Kalksteingehalts Blutlösung gewonnen. In die Lösung wurden die Bruchstücke erhärteter Probekörper eingelegt, um die reaktive Oberfläche zu erhöhen.

Des Weiteren wurde Lösung aus teilerhärtetem Verfüllmaterial des Typ B-Felds ausgepresst (Abbildung 3). Dieses Verfahren (vgl. AKTAS ET AL. 1999, TRITTHART 1991, 2002) ist auch beim Material des Typ C-Felds vorgesehen. Aufgrund der geringeren Porosität soll dann der Wassergehalt bis an die Grenze des Baustoffblutens erhöht werden. Das relativ geringe Erhöhen des Wassergehalts wird als unkritisch eingestuft, da der pH-Wert der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität ist. Der Einfluss eines geringeren Kalksteingehalts dürfte vernachlässigbar sein, weil die Löslichkeit von Calcit gering ist.



**Abbildung 3** Auspressvorrichtung der GRS mbH mit Verfüllmaterial des Typ B-Felds vor dem Einsetzen des Druckstempels

Bezüglich der Messmethodik muss unterschieden werden zwischen den Schnelltest mit Indikatorlösungen und Messstäbchen sowie den Messungen mit pH-Wert-Elektroden, die für den Einsatz in hochalkalischen Lösungen geeignet sind und die speziell kalibriert wurden. Die Messresultate zum pH-Wert sollen als Eingangswert für geochemische Simulationsrechnungen verwendet werden.

### Verfüllmaterial mit hohem pH-Wert

Standardbaustoffe mit Portlandzement (CEM I) haben einen hohen pH-Wert, da Portlandzementklinker Hydroxide bilden. Der pH-Wert kann in Folge von Reaktionen mit Baustoffbestandteilen oder extern zugeführten Stoffen sinken. Hoch-pH-Baustoffe müssen daher ein hohes Widerstandspotential gegen diese pH-Wert-Abnahme haben. Um einen hohen pH-Wert dauerhaft zu gewährleisten, können zwei Vorgehensweisen gewählt werden. Es ist möglich den Zementgehalt zu erhöhen oder Stoffe (hydroxidhaltige Stoffe) zuzugeben, die den pH-Wert stabilisieren. Der erste Weg konnte bei der Entwicklung des Typ C-Feld-Materials nicht gewählt werden, weil die maximale Festigkeit begrenzt ist.

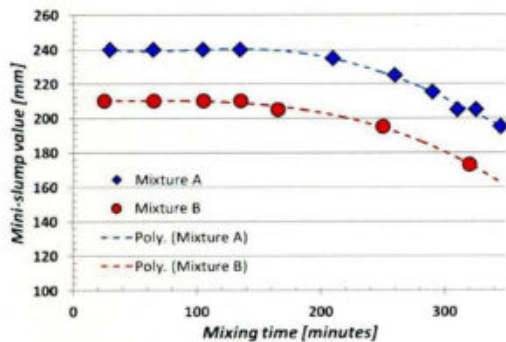
Arbeiten der britischen NIREX (Nuclear Industry Radioactive Waste Executive) führten zur Festlegung eines Verfüllmaterials, das ebenso im Rahmen der Endlagerung radioaktiver Stoffe eingesetzt werden soll. Es handelt sich um den NIREX Reference Vault Backfill (NRVB). Dieses Material enthält aufgrund der identischen Anforderung und Zielsetzung Weißkalkhydrat WKH (Calciumhydroxid, Portlandit). Eigene Erfahrungen zeigten, dass WKH das Bluten von Baustoffen gut senken kann (geringe Dichte). Somit wurde als pH-Wert stabilisierender Stoff WKH der Qualität CL-90-S verwendet. Tests belegten die grundsätzliche Eignung von Kalkstein als Zusatzstoff und Gesteinskörnung.

Rheologische Untersuchungen zeigten, dass das Ausbreitvermögen mit dem Wassergehalt ansteigt und dem Zementgehalt sinkt. Eine signifikante Korrelation mit dem Kalkstein- und Weißkalkhydratgehalt war nicht feststellbar, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Unterschiede des Gehalts an WKH nur gering waren und der maximale Gehalt bei 11 Massen-% lag. Durch die Wahl des Kalksteinprodukts konnte aber das Fließverhalten der Mischungen deutlich beeinflusst werden. Zudem konnte das Fließverhalten durch die Zugabe von Fließmitteln wesentlich verbessert werden. Bei einigen dieser Mischungen wurde jedoch ein Bluten festgestellt. Zudem zeigten einzelne Tests einen Anstieg der Thixotropie. Hierunter wird die Verfestigung einer Suspension während einer Ruhephase und deren Verflüssigung bei mechanischen Einwirkungen verstanden. Der Effekt bewirkt einen Anstieg von Wiederanfahrdruckspitzen nach der Stationierung in



einer Rohrleitung. Aufgrund dieser Befunde und insbesondere der Sorge, dass das Material bei den geplanten großen Leitungslängen nach einer Pump-pause nicht wieder gefördert werden kann, wurden die Arbeiten mit Fließmitteln zurückgestellt.

Als problematisch wurde zunächst das Erreichen in hinreichend langen Verarbeitungszeit (rund 5 Stunden) eingestuft. So werden im Rahmen der Standardprüfungen von CEM I 32,5 und 42,5 Zeiten des Erstarrungsbeginns von 160 bis 170 Minuten angegeben und Werte von CEM II/A-LL 32,5 liegen nur geringfügig oberhalb dieses Bereichs. Eigene Untersuchungen von Mischungen mit einem Ausbreittrichter nach EN 459-2 bestätigten auch bei erhöhtem Wasser-Zement-Werte diese Resultate (Abbildung 4).



**Abbildung 4** Resultate von Ausbreitversuchen mit einem Trichter nach EN 459-2. Mischungen mit CEM I 42,5 R SR3, Weißkalkhydrat, Kalksteinpulver und Leitungswasser.

Die Untersuchungen zeigten aber schließlich, dass die angestrebten Ausbreitmaße von über 220 mm (ohne Bewegung der Ausbreitplatte) über die geforderte Zeit bei Rezepturen mit den ausgewählten Zementen erreichbar ist. Wasserglas und Natronlauge wird eine beschleunigende Wirkung zugeschrieben. Der Einsatz dieser Stoffe wurde getestet, um zusätzlich Hydroxid-Ionen dem Baustoff zuzufügen. Zudem ist Wasserglas ein Korrosionsinhibitor. Die Tests ergaben sogar, dass begrenzte Mengen dieser Lösungen dem Baustoff zugegeben werden können ohne die Förderbarkeit einzuschränken. Trotz dieser positiven Befunde wird aber derzeit ein Referenzmaterial ohne Anteile von Natronlauge oder Wasserglas angestrebt.

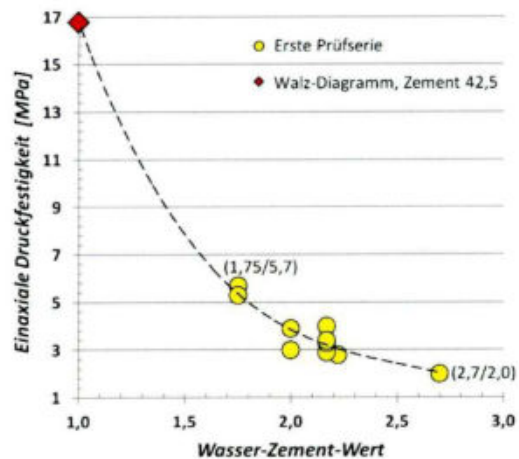
Mischungen mit Portlandzement erreichen zügig ihre Endfestigkeit. Bei Betonen werden charakteristische Festigkeiten nach einer Erhärtungszeit von 28 Tagen bestimmt. Gemessen wurden die Festigkeiten von Probekörpern nach einer Lagerungszeit von einem Monat bei 20 °C und einem weiteren Monat bei 40 °C. Die Baustoffmischungen erhärteten in mehrfach versiegelten Kunststoffrohren (keine Wasserlagerung). Die Probenpräparation und die Prüfungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die erzielten Werte

können als Endfestigkeiten betrachtet werden. Geprüft wurden Zylinder mit einer Höhe und einem Durchmesser von 100 mm. Als Maximalwert wurde eine Druckfestigkeit von 5,7 MPa ermittelt. Wie zu erwarten steigt die Festigkeit, wenn die Feststoff-Anteile und insbesondere der Zementanteil ansteigt (Tabelle 1).

**Tabelle 1** Korrelationskoeffizienten der Baustoffbestandteile, des Wasser-Zement-Wertes und der Druckfestigkeit

CEM I	WKH	Kalkstein	Wasser	w/z
+0,65	+0,37	+0,41	-0,16	-0,95

Aufgrund der sehr deutlichen Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom w/z-Wert wurden die Befunde in der Abbildung 5 entsprechend dargestellt. Mit Hilfe von Labortests konnte demonstriert werden, dass die Baustoffe gut gefräst und durchbohrt werden können. Des Weiteren war ein Zerkleinern mit einem elektrischen Bohrhämmer möglich.



**Abbildung 5** Druckfestigkeiten unterschiedlicher Mischungen in Abhängigkeit des w/z-Wertes.

Die derzeit laufenden Arbeiten dienen dazu die Gesamtporosität des Verfüllmaterials noch zu senken. Bei Gewährleistung des Fließvermögens wird Feinkornanteil gegen größere Kalkstein-Körnung ersetzt und der Wasseranteil entsprechend reduziert. Darüber hinaus soll der Einfluss von Hämatit-Pigment auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht werden. Derzeit wird das Diagramm der Abbildung 6 genutzt, um die Wärmeleitfähigkeit der Mischungen bewerten zu können.

Als Messmethodik wurde das stationäre Linienquellenverfahren (Nadelsondenmethodik) gemäß ASTM D 5334-08 ausgewählt.

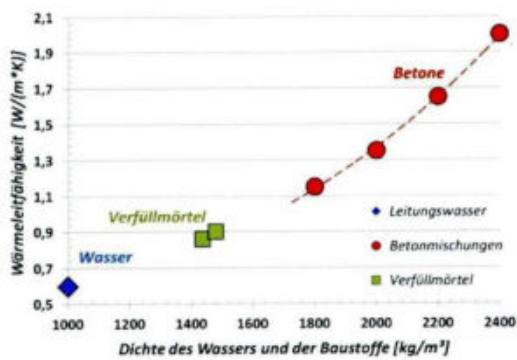


Abbildung 6 Wärmeleitfähigkeit von Wasser, von Verfüllmörteln und von Standardbetonen.

Die Mischungen der aktuellen Arbeitsphase haben  $w/z$ -Werte geringfügig über 1,5 sowie Dichten von etwa  $1.740 \text{ kg/m}^3$  und damit eine Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur von ca.  $1,0 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ .

### Verfüllmaterial mit niedrigem pH-Wert

Da Zemente stets Portlandzementklinker enthalten, muss zur Gewährleistung niedriger pH-Werte der Klinkeranteil gesenkt werden. Zudem müssen entstehende Hydroxide gebunden werden, beispielsweise durch Reaktionen mit Puzzolanen und latent-hydraulische Stoffen. Die reaktiven Stoffe können bereits ein Bestandteil des Zements sein (z. B. Sonder- oder VLH-Zemente nach EN 14216) oder separat zugegeben werden. Reaktive Stoffe haben spezifische Kapazitäten den pH-Wert zu senken, so dass der pH-Wert des Baustoffs eingestellt werden kann. Im Folgenden werden die Befunde von Mischungen beschrieben, die Zement des Typs CEM II/A-LL, Silikastaub, Sand und Wasser enthalten. Die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalente des Zements liegen bei 0,6 bis 0,7 Massen-%, so dass der Zement nahezu die Anforderung eines na-Zements erfüllt. Die strenge Anforderung einer maximalen Druckfestigkeit erforderte es zunächst einen Richtwert für einen minimalen  $w/z$ -Wert festzulegen, wobei der Beitrag von Silikastaub zu berücksichtigen war.

Extrapoliert man die Werte des klassischen Walz-Diagramms (vgl. Abbildung 5), so muss der  $w/z$ -Wert eines zementhaltigen Baustoffs mindestens etwa 1,3 betragen, damit eine Druckfestigkeit von 10 MPa nicht überschritten wird. Silikastaub ist ein sehr reaktiver Zusatzstoff des Typs II und muss nach den Baustoffnormen auf den Zementgehalt angerechnet werden. Zum einen gilt für den maximalen Silikastaubanteil ( $s_{\text{max}}$ ) der sogenannte k-Wert-Ansatz, mit  $z$  dem Zementanteil:

$$s_{\text{max}} = 0,11 \cdot z \quad (1)$$

Demnach hätte Zement eine Kapazität so viel Silikastaub anzuregen, dass die Druckfestigkeit um rund

10 % ansteigt. Zudem wurde ein äquivalenter Wasserzementwert  $(w/z)_{\text{eq}}$  definiert:

$$(w/z)_{\text{eq}} = w/(z + 1,0 \cdot s) \quad (2)$$

Setzt man die Gl. (1) in die Gl. (2) ein, so erhält man die Gl. (3):

$$(w/z)_{\text{eq}} \cdot 1,11 = w/z \quad (3)$$

Mit Hilfe des Walz-Diagramms werden in Bezug auf Mischungen mit Silikastaub  $(w/z)_{\text{eq}}$ -Werte ermittelt und ein  $(w/z)_{\text{eq}}$  von 1,30 entspricht einem  $w/z$  von 1,44.

Prüfungen im Rahmen der EN 206 müssen in einem für den Bauablauf vertretbaren Zeitrahmen durchgeführt werden, so dass die mögliche Endfestigkeit noch nicht erreicht wird. In Bezug auf Rückholbarkeit der Gebinde im Endlager müssen jedoch Erhärtungszeiten von Jahren berücksichtigt werden. Über diese Zeiträume ist im Vergleich zu Standardprüfungen der Qualitätssicherung ein höherer Beitrag des Silikastaubs und allgemein eine höhere Festigkeit anzunehmen. Damit der Maximalwert der Druckfestigkeit nicht überschritten wird, wurden daher Untersuchungsreihen mit  $w/z$ -Werten ab 2,0 getestet. Der Silikastaubanteil wurde bei jeder Reihe erhöht bis kein Bluten mehr auftrat. Dann wurde in Schritten Sand zugefügt, die Sedimentationsstabilität und das Ausbreitverhalten geprüft sowie Probekörper für mechanische Untersuchungen hergestellt. Die Baustoffe wurden nach einer Mischzeit von 2 bis 3 Stunden in Kunststoffrohre gefüllt und diese Rohre in eine Weise verpackt, dass ein Verdunsten von weitestgehend Wasser ausgeschlossen werden kann.

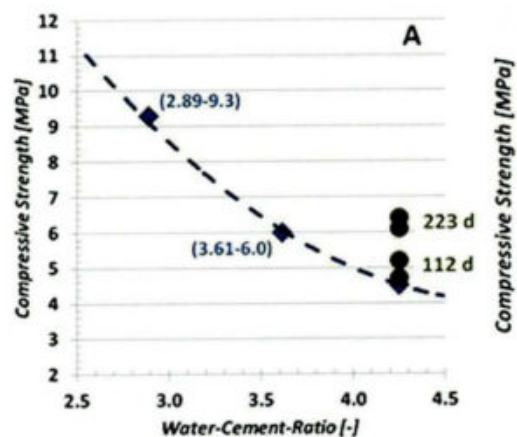


Abbildung 7 Druckfestigkeit von Mischungen nach wirksamen Baustoffaltern von 80 Tagen (blaue Rauten) sowie einer Rezeptur nach wirksames Erhärtungszeiten von 80, 112 und 223 Tagen

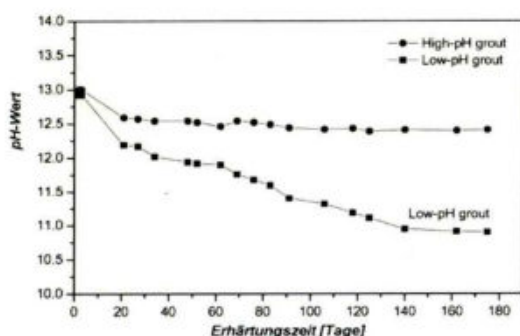


**Tabelle 2** Korrelationskoeffizienten der Baustoffbestandteile, des Wasser-Zement-Wertes und der Druckfestigkeit. Wirksames Baustoffalter 80 Tage.

CEM II	Silika-staub	Sand	Wasser	w/z
+0,30	-0,71	+0,63	-0,77	-0,97

Probekörper wurden bei 20°C, 40°C und dann wieder bei 20°C gelagert, so dass sich wirksame Baustoffalter von 80, 112 und 223 Tagen ergaben. Messresultate der Druckfestigkeit zeigt Abbildung 7. Die Resultate der weiteren Auswertungen Tabelle 2.

Nach der Tabelle 2 steigt die Festigkeit, wie zu erwarten mit dem Zement- und Sandgehalt. Sie sinkt bei zunehmendem Wassergehalt und w/z-Wert. Hydrationsreaktionen des Zements sollten bei den extrem hohen Wassergehalten bzw. w/z-Werten nach 80 Tagen abgeschlossen sein. Der weitere Festigkeitsanstieg erfordert daher Reaktionen des Silikastaubs mit der alkalischen Porenlösung. Untersuchungen von KIM ET AL. (2011) zeigten, dass der pH-Wert einer Rezeptur mit 328 kg/m<sup>3</sup> Feinzeement und 226 kg/m<sup>3</sup> Silikastaub bei Erhärtungszeiten von über 100 Tagen noch sinkt. Offensichtlich reagiert der Silikastaub auch noch bei pH-Werten um 11. Beim entwickelten Verfüllmaterial wurde sogar ein pH-Werte der Porenlösung von etwa 9,3 bestimmt. Demnach ist dieser Zusatzstoff in diesem pH-Bereich noch reaktiv und der Gesamtreaktionsumsatz ist höher als nach dem k-Wert-Konzept der zementäquivalenten Wirksamkeit (EN 206) zu erwarten wäre. Zusätzlich weisen die Befunde darauf hin, dass es möglich ist durch die Wahl der Zement- und Silikastaubmenge den pH-Wert einer Baustofflösung auf einen pH-Wert einzustellen.



**Abbildung 8** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes zementhaltiger Injektionsmittel in Abhängigkeit der Zeit nach Kim ET AL. (2011).

Nach den Werten der Tabelle 2 nimmt bei identischem Baustoffalter jedoch die Festigkeit der Mischungen mit zunehmendem Silikastaubanteil ab. Der Korrelationskoeffizient betrug -0,71. Dieser Befund wird darauf zurückgeführt, dass bei den Probekörper der Anteil des nicht reagierten im Vergleich zum reagierten Anteil des Zusatzstoffes domi-

nierte. Aufgrund der insgesamt günstigen Materialeigenschaften, der ausreichend hohen Festigkeit, aber auch des komfortablen Abstandes zum Maximalwert der Druckfestigkeit von 10 MPa wurde die Rezeptur nach Tabelle 3 als Referenzmaterial ausgewählt.

**Tabelle 3** Zusammensetzung des Referenz-Verfüllmaterials für das Typ B-Einlagerungsfeld

	[Massen-%]	[kg/m <sup>3</sup> ]
Zement CEM II/A-LL	11,87	170,4
Silikastaub	13,95	200,2
Sand	23,74	340,7
Wasser	50,44	724,1
w/z-Wert	4,25 (724,1/170,4)	
(w/z) <sub>eq</sub> -Wert	3,83 (724,1/(170,4+18,7))	

### Danksagung

Das Auspressen und die Analytik der Porenlösung erfolgten bei der GRS gGmbH in Braunschweig. Die Technikumsuntersuchungen wurden bei der Materialprüfanstalt (MPA) Braunschweig durchgeführt. Für die Unterstützung möchten wir uns bei den Mitarbeitern der GRS und der MPA bedanken. Die Zemente wurden von der Holcim (Deutschland) GmbH zur Verfügung gestellt. Für das Probematerial und die zahlreichen wertvollen Hinweise bedanken wir uns bei Herrn Korell.

### Literaturverzeichnis

- AKTAS, M. ET AL. (1999). *Determination of portlandite and other cement compounds in hardened cement paste after squeezing pore solution with high pressure*. Otto-Graf-Journal, 10: 38–49.
- ATKINS, M. & GLASSER, F.P. (1992). Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. Waste Management, 12 (2–3): 105–131.
- BOWMER, N. (2016). *NRVB Grout Formulation Trials and Limestone flour Characterisation*. National Nuclear Laboratory, Nuclear Technologies R1231, NNL (14) 13301, Issue 3.
- BREIT, W. (1997). *Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt für Stahl in Beton*. Dissertation: RWTH Aachen.
- BREIT, W. (2001). *Korrosionsauslösender Chloridgehalt – Sachstand und neuere Untersuchungen*. In: Betontechnische Berichte, Hrsg. Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ), Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, S. 145–167.

ENGELHARDT, H.-J. ET AL. (2015). *Development of a Backfill Material for LILW and HLW Disposal Galleries in the current Belgian Disposal Concept – 15374*. Annual Waste Management Symposium (WM2015), Session 059 Engineering Solutions in Geologic Disposal, WM2015 Conf., March 15–19, 2015, Phoenix, Arizona, USA.

ENGELHARDT, H.-J. ET AL. (2017). *Logistic simulation of Underground Operation of Future Belgian Geological Disposal Facility*. IHLRWM 2017 Conference, April 9–13, Charlotte, North Carolina, USA, Subject Category 4, Engineered Systems for Disposal.

FRANCIS, A.J. ET AL. (1997). *Development of the NIREX reference vault backfill; report on current status in 1994*. United Kingdom Nirex Limited, Science Report S/97/014, December 1997.

GAUCHER, E.C. & BLANC, P. (2006). *Cement/clay interactions - a review: experiments, natural analogues, and modeling*. Waste Management, 26 (7): 776–788.

KIM, J.-S. ET AL. (2011) *Properties of low-pH cement grout as a sealing material for the geological disposal of radioactive waste*. Technical Note. Nuclear Engineering and Technology, 43, 5: 459–468.

TRITTHART, J. (1991). *Auspressen der Porenlösung aus kleinen Betonproben*. Zement Beton, Band 2, S. 42–43.

TRITTHART, J. (2002). *Porenlösungsuntersuchungen als Schlüssel zum Verständnis von Bindungs- und Transportmechanismen in Zementstein und Beton*. Materials and Corrosion, 53: 385–392.