

Endlagerforschung

Fachgespräch

**"Verschlusssysteme –
In-situ-Bauwerke aus Magnesiabaustoff und dessen chemisch-
mechanische Eigenschaften im Hinblick auf HAW-Endlager"**

Freiberg, 28.-29.04.2015

- Materialienband -

Das Fachgespräch wurde gemeinsam von der TU Bergakademie Freiberg



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

und dem Projektträger Karlsruhe



PTKA
Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie



veranstaltet.

Herausgeber:
Projektträger Karlsruhe
Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
Internet: www.ptka.kit.edu

Mai 2015



PTKA
Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Vorwort

Zum Fachgespräch "Verschlussysteme – In-situ-Bauwerke aus Magnesiabaustoff und dessen chemisch-mechanische Eigenschaften im Hinblick auf HAW-Endlager" in den Tagungsräumen der „Alten Mensa“ der TU Bergakademie Freiberg hatten sich 62 Teilnehmer angemeldet. Mit der Veranstaltung wird die Reihe der Fachgespräche zu Verschlussbauwerken, Verschlussmaßnahmen bzw. Verschlussystemen (2003 Freiberg, 2004 Braunschweig, 2005 Teutschenthal, 2009 Freiberg) fortgesetzt. Nach Beendigung des Förderschwerpunkts zur „Entsorgung chemotoxischer Abfälle in tiefen geologischen Formationen“ durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Jahr 2011 wurde dieses Fachgespräch erstmalig unter alleiniger Bezugnahme auf die Endlagerforschung im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) durchgeführt. Das Fachgespräch wurde von der TU Bergakademie Freiberg und dem Projektträger Karlsruhe gemeinsam veranstaltet.

Die Fachvorträge hatten überwiegend direkten Bezug zu gerade abgeschlossenen oder noch bearbeiteten Projekten im Rahmen der BMWi geförderten Endlagerforschung und befassten sich schwerpunktmäßig mit anwendungsbezogener Grundlagenforschung zum Magnesiabaustoff. In dem Fachgespräch wurde der inzwischen weit fortgeschrittene Erkenntnisstand zu diesem Baustoffsystem dargelegt und diskutiert. Außerdem wurde über den Einsatz von Magnesiabaustoff in In-situ-Bauwerken berichtet; neben den von BMBF (CARLA) und BMWi (ELSA) geförderten Projekten betraf das insbesondere das vom Bundesamt für Strahlenschutz vorgestellte Abdichtbauwerk im Anhydrit (Versuch für das ERAM) und die von der Asse-GmbH realisierte Pilotströmungsbarriere in der Schachanlage Asse II.

Durch die wissenschaftlichen Vorträge und die sich daraus ergebenden Diskussionen wurde deutlich, dass die anwendungsbezogene Grundlagenforschung des BMWi zum Thema Magnesiabaustoff und entsprechende messtechnisch intensiv untersuchte In-situ-Arbeiten zu Endlagerprojekten im Zuständigkeitsbereich des BMUB zum einen sehr klar gegeneinander abgrenzbar, zum anderen aber auch effektiv verzahnt sind und sich fachlich sehr gut ergänzen.

Allen Vortragenden und Teilnehmern sowie in besonderem Maße den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der TU Bergakademie Freiberg sei nochmals für ihr Engagement und die gewährte Unterstützung gedankt.

Projektträger Karlsruhe
Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Dr. H. Pitterich
Dipl.-Ing. M. Bühler

Diese Zusammenstellung der Vortragsunterlagen ist vornehmlich zur Information der Teilnehmer des Fachgesprächs bestimmt.

Verantwortlich für den Inhalt sind die Autoren. Das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) übernimmt keine Gewähr insbesondere für die Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter.

Eine auszugsweise oder vollständige Vervielfältigung ist erlaubt, wenn die Zustimmung der betroffenen Autoren vorliegt.

Berichte und Publikationen zu Projektstatusgesprächen, Kolloquien und Fachgesprächen sind über die Internetseite

www.ptka.kit.edu/wte/171.php

des PTKA zu finden.

Inhaltsverzeichnis

Veranstaltungsprogramm	1
W. Voigt, TU Bergakademie Freiberg.	3
<i>Chemie zwischen Magnesiumoxid und Salzlösungen</i>	
<u>W. Kudla</u> und M. Gruner, TU Bergakademie Freiberg	20
<i>Grube Teutschenthal – In-situ-Dammbauwerke GV1 (Magnesiaortbeton) und GV2 (Magnesiaspritzbeton)</i>	
<u>M. Heydorn</u> , L. Teichmann und J. Schneefuß, Asse-GmbH und Th. Meyer, DBE Technology GmbH.....	40
<i>Schachtanlage Asse II – Anwendungsversuch Pilotströmungsbarriere PSB A1</i>	
R. Mauke, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS).....	61
<i>Stilllegung ERAM – In-situ-Versuch für ein Abdichtbauwerk im Anhydrit im Bergwerk Bleicherode</i>	
M. Gruner, TU Bergakademie Freiberg.....	87
<i>Grube Sondershausen - Großbohrlochversuch mit MgO-Ortbeton (ELSA II)</i>	
D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg	105
<i>Laboruntersuchungen am Magnesiabaustoffsystem - Fragestellungen und Vorgehensweisen</i>	
S. Rosemann, Lehmann & Voss & Co. KG	141
<i>Magnesiumoxid - Vielfalt und Beschaffung</i>	
<u>M. Pannach</u> , D. Freyer und W. Voigt, TU Bergakademie Freiberg	153
<i>Temperaturabhängige Lösegleichgewichte der Sorelphasen</i>	
<u>I. Paschke</u> und D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg	166
<i>Das rezepturbedingte Abbindeverhalten des Magnesiabaustoffs (Phasenbildung)</i>	
<u>T. Popp</u> , W. Bodenstein, K. Salzer und D. Weise, Institut für Gebirgsmechanik GmbH (IfG).....	200
<i>Geomechanische Charakterisierung des Magnesiabaustoffs in Abhängigkeit von der Baustoffrezeptur</i>	
<u>T. Popp</u> und C. Rölke, Institut für Gebirgsmechanik GmbH (IfG).....	222
<i>Das chemisch-mechanische Verhalten der Magnesiabaustoffrezepturen bei bzw. nach sekundärem Lösungszutritt. Teil 1 – geomechanische Parameter</i>	
<u>D. Freyer</u> und I. Paschke, TU Bergakademie.....	244
<i>Das chemisch-mechanische Verhalten der Magnesiabaustoffrezepturen bei bzw. nach sekundärem Lösungszutritt. Teil 2 – chemische Sachverhalte</i>	
<u>S. Bette</u> und D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg	269
<i>Wechselwirkungen von Sorelphasen mit Schwermetallen (Korrosions- und Spaltprodukte im Endlager) am Beispiel von Nickel und Eisen</i>	
<u>M. Wiedemann</u> und V. Metz, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	298
<i>Rückhaltung von Radionukliden durch Brucit und Sorelphasen</i>	

Veranstaltungsort

Studentenhaus „Alte Mensa“
TU Bergakademie Freiberg
Petersstr. 5
09596 Freiberg

Hinweise zur Anfahrt:
<http://tu-freiberg.de/universitaet/profil/campusplan>

Die Teilnahme ist kostenlos.

Organisation

Institut für Anorganische Chemie
Fakultät für Chemie und Physik
TU Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29
09596 Freiberg

Dr. Daniela Freyer
Telefon: 03731 39 2334
daniela.freyer@chemie.tu-freiberg.de



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Das Fachgespräch wird gemeinsam von der TU Bergakademie Freiberg und dem Projektträger Karlsruhe im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie veranstaltet.

Information

Projektträger Karlsruhe
Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Campus Nord
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Dipl.-Ing. Michael Bühler
Telefon: 0721 608 24844
michael.buehler@kit.edu

Projektträger für das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie



PTKA
Projektträger Karlsruhe
Karlsruher Institut für Technologie

www.ptka.kit.edu/wte

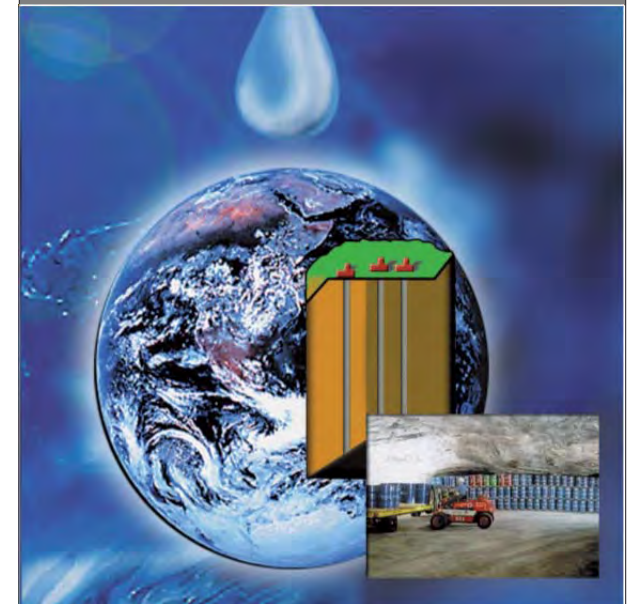


Fachgespräch

**"Verschlusssysteme –
In-situ-Bauwerke aus Magnesia-
baustoff und dessen chemisch-
mechanische Eigenschaften im
Hinblick auf HAW-Endlager"**

**Freiberg
28.04. - 29.04.2015**

Projektträger Karlsruhe
Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE)



KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

www.kit.edu

Programm

Dienstag, 28. April 2015

13:00

Begrüßung

13:10 - 13:30

Chemie zwischen Magnesiumoxid und Salzlösungen

W. Voigt, TU Bergakademie Freiberg

13:30 - 13:50

Grube Teutschenthal – In-situ-Dammbauwerke GV1 (Magnesiaortbeton) und GV2 (Magnesia-spritzbeton)

W. Kudla und M. Gruner, TU Bergakademie Freiberg

13:50 - 14:10

Schachanlage Asse II – Anwendungsversuch Pilotströmungsbarriere PSB A1

M. Heydorn, Asse-GmbH

14:10 - 14:30

Stilllegung ERAM – In-situ-Versuch für ein Abdichtbauwerk im Anhydrit im Bergwerk Bleicherode

R. Mauke, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS)

14:30 - 14:50

Grube Sondershausen - Großbohrlochversuch mit MgO-Ortbeton (ELSA II)

M. Gruner, TU Bergakademie Freiberg

Kaffeepause

15:30 - 15:50

Laboruntersuchungen am Magnesiabaustoffsystem - Fragestellungen und Vorgehensweisen

D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg

15:50 - 16:10

Magnesiumoxid - Vielfalt und Beschaffung

S. Rosemann, Lehmann & Voss Co. KG

16:10 - 16:30

Temperaturabhängige Lösegleichgewichte der Sorelphasen

M. Pannach, D. Freyer und W. Voigt, TU Bergakademie Freiberg

16:30 - 16:50

Das rezepturbedingte Abbindeverhalten des Magnesiabaustoffs (Phasenbildung)

I. Paschke und D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg

16:50 - 17:10

Geomechanische Charakterisierung des Magnesiabaustoffs in Abhängigkeit von der Baustoffrezeptur

T. Popp, W. Bodenstein, K. Salzer und D. Weise, Institut für Gebirgsmechanik (IfG)

ab ca. 18:00

Abendveranstaltung im Brauhof

(Freiberg, Körnerstr. 2)

Mittwoch, 29. April 2015

09:00 - 09:50

Das chemisch-mechanische Verhalten der Magnesiabaustoffrezepturen bei bzw. nach sekundärem Lösungszutritt

Teil 1 – geomechanische Parameter

T. Popp und C. Rölke, Institut für Gebirgsmechanik (IfG)

Teil 2 – chemische Sachverhalte

D. Freyer und I. Paschke, TU Bergakademie Freiberg

Kaffeepause

10:30 - 10:50

Wechselwirkungen von Sorelphasen mit Schwermetallen (Korrosions- und Spaltprodukte im Endlager) am Beispiel von Nickel und Eisen

S. Bette und D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg

10:50 - 11:20

Rückhaltung von Radionukliden durch Brucit und Sorelphasen

M. Wiedemann und V. Metz, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Abschlussdiskussion

ca. 12:00

Schlusswort

Mittagsimbiss



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



Chemie zwischen Magnesiumoxid und Salzlösungen

Wolfgang Voigt



MgO Periklas, einkristallin

Größe: 0,95 mm; Fundort: Monte Somma, Somma-Vesuv-Komplex, Neapel, Kampanien (Campania), Italien

[Enrico Bonacina](#)

Beitrag: [Hg](#) 2011-11-10

Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Voigt
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Anorganische Chemie
Leipziger Strasse 29
D-09596 Freiberg



Gutachten

zur

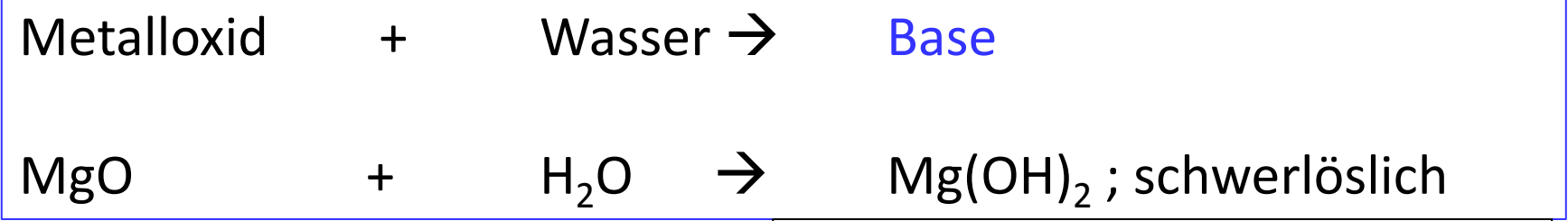
thermodynamischen Stabilität von Gel-Systemen aus MgCl_2 -Lösungen

90 % Q – Lauge
10 % Dolomit-Kalk-Bindemittel
(Vollbrannt: 42% MgO + 58 % CaO)

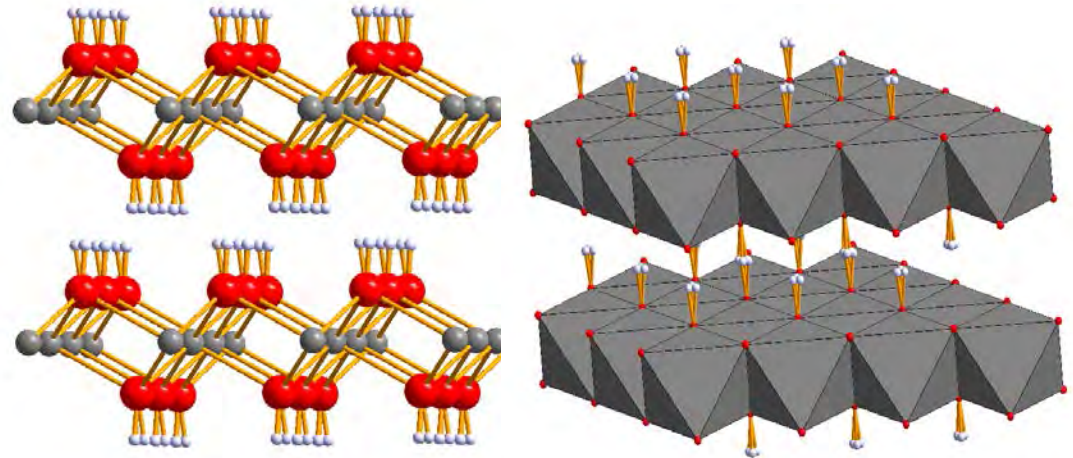
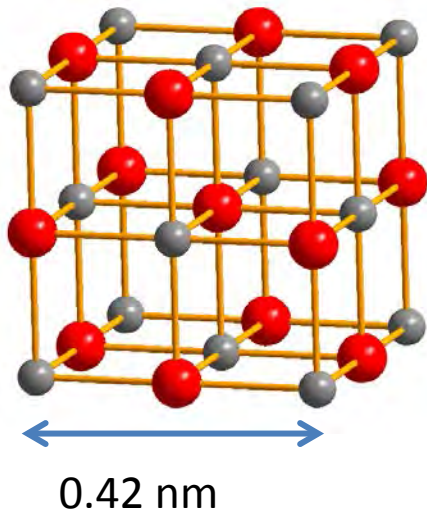


Freiberg, den 5.10.1998

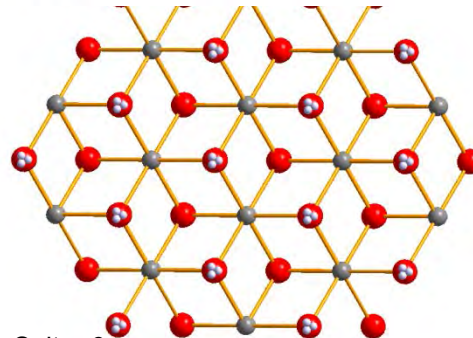
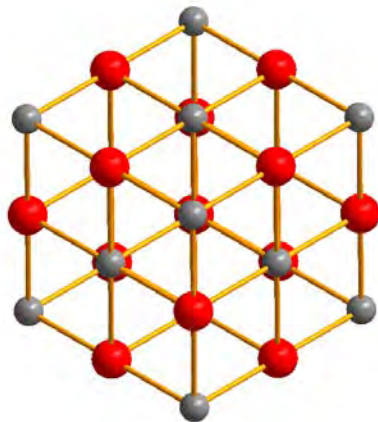
Prof. Dr. W. Voigt



in Wasser:
(1.3-1.6) · 10⁻⁴ mol/kg H₂O , T = 25 °C
= 9 mg/kg H₂O



in Richtung
Diagonale(111)



$\text{MgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ basisches Salz = Sorel-Zement

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur un nouveau ciment magnésien.* Note de **M. SOREL**,
présentée par M. Dumas.

(Renvoi à la Section de Chimie.)

« J'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie un nouveau ciment qui est fondé sur le principe du ciment à l'oxychlorure de zinc que je lui ai présenté en 1855. C'est un oxychlorure de magnésium basique et hydraté.

Ich habe die Ehre, dem Urteil der Akademie, einen neuen Zement vorzulegen, der auf dem Prinzip des Zinkoxychlorid-Zementes beruht, den ich ihm im Jahre 1855 vorstellte. Dies ist ein basisches Magnesiumoxidchlorid und Hydrat.

Comptes rendus (1867), p. 102

4. Löslichkeitskonstanten basischer Magnesiumsalze

Mit dem Chloridion als Anion wäre außer der 3:1:8-Phase auch die 5:1:8-Phase in Betracht zu ziehen. Von letzterer weiß man, daß sie sich beim Fällprozeß zunächst bildet, aber bei Temperaturen unterhalb 50°C langsam in die 3:1:8-Phase übergeht. Deshalb werden hier keine Anstrengungen unternommen, die Löslichkeitskonstante der 5:1:8-Phase abzuschätzen.

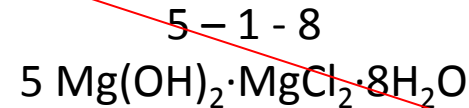
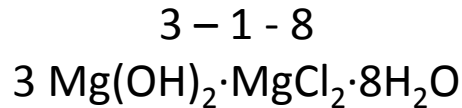
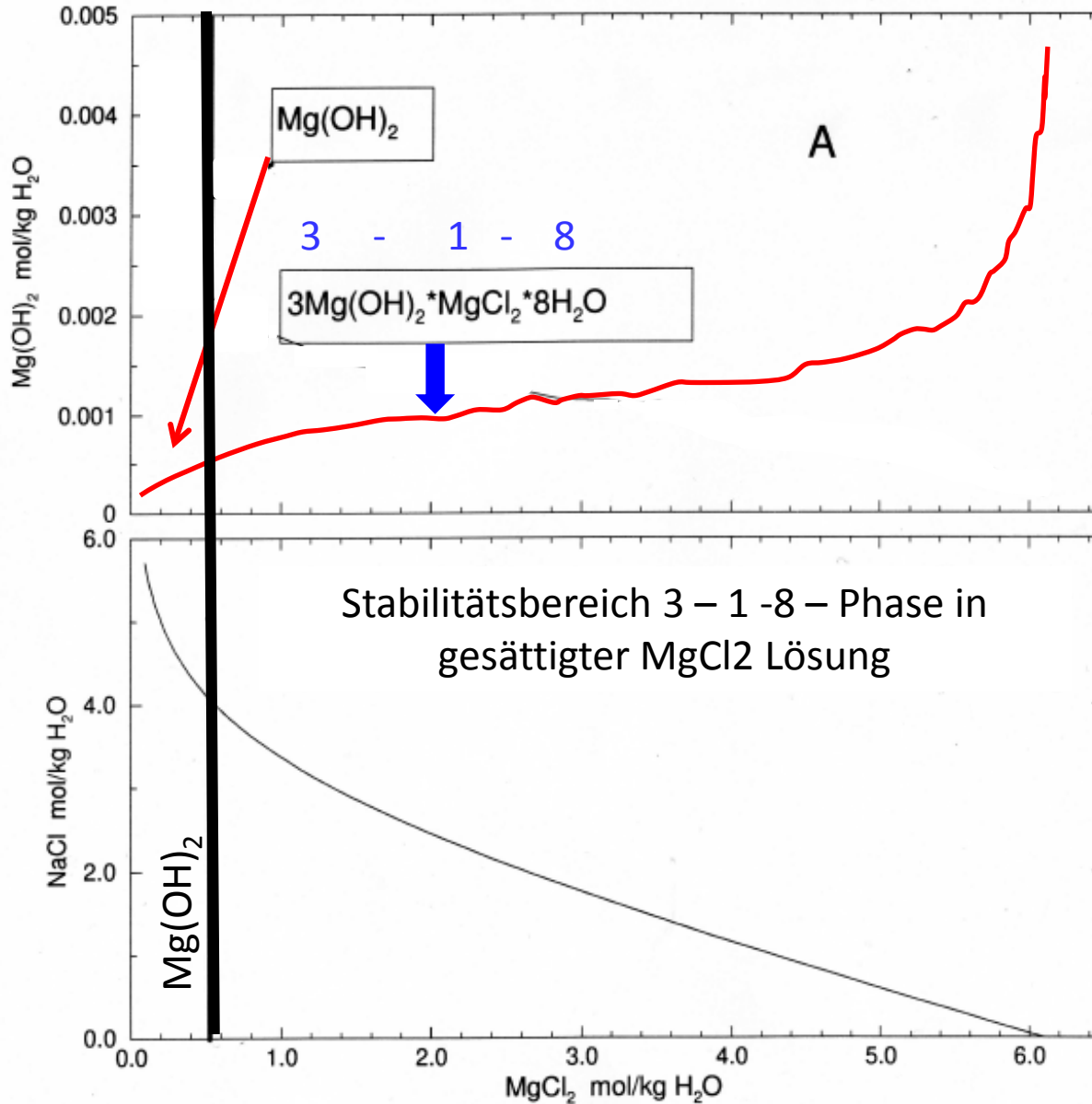


Abb.2: Stabilität der 3:1:8-Phase im System NaCl-MgCl₂-H₂O

T = 25 °C



thermodyn. Datenbasis:
HMW84 (Harvie, Möller, Weare)
Löslichkeitskonstante 3-1-8

Bestätigung in MgCl₂-MgO-H₂O:
Altmaier, Metz u. a. GCA 2003

3-1-8-Phase
bei Sättigung an NaCl ab
0.5 mol MgCl₂ / kg H₂O stabil

>= 50 g MgCl₂ / kg H₂O
>= 57 g/L gesätt. NaCl

Bestätigung in NaCl-MgCl₂-MgO-H₂O:
INE + TUBAF: 2013

Projekt Gorleben

9G4121100000

Lösungen im
Salzstock Gorleben
- eine Dokumentation und
genetische Interpretation -



Bericht

M. Schramm u. Mitarb.

die geogen entstandenen Lösungen in **Gorleben** haben einen **Mg-Gehalt von 5,8 bis 9,1 Gew.-%**. Ich habe dir eine Tabelle aus unserem Bericht angehängt, die gibt einen Überblick.

MgO – Meilensteine

2007 – 2002 Prof. Sitz

02 C 0547

Grundkonzept langzeitstabile Streckenverschlussbauwerke im Salinar

2002 – 2004 Prof. Knoll

02 C 0942

Grundkonzept ... im Carnallit

2004 – 2010 Prof. Knoll, Kudla, Herr Finder

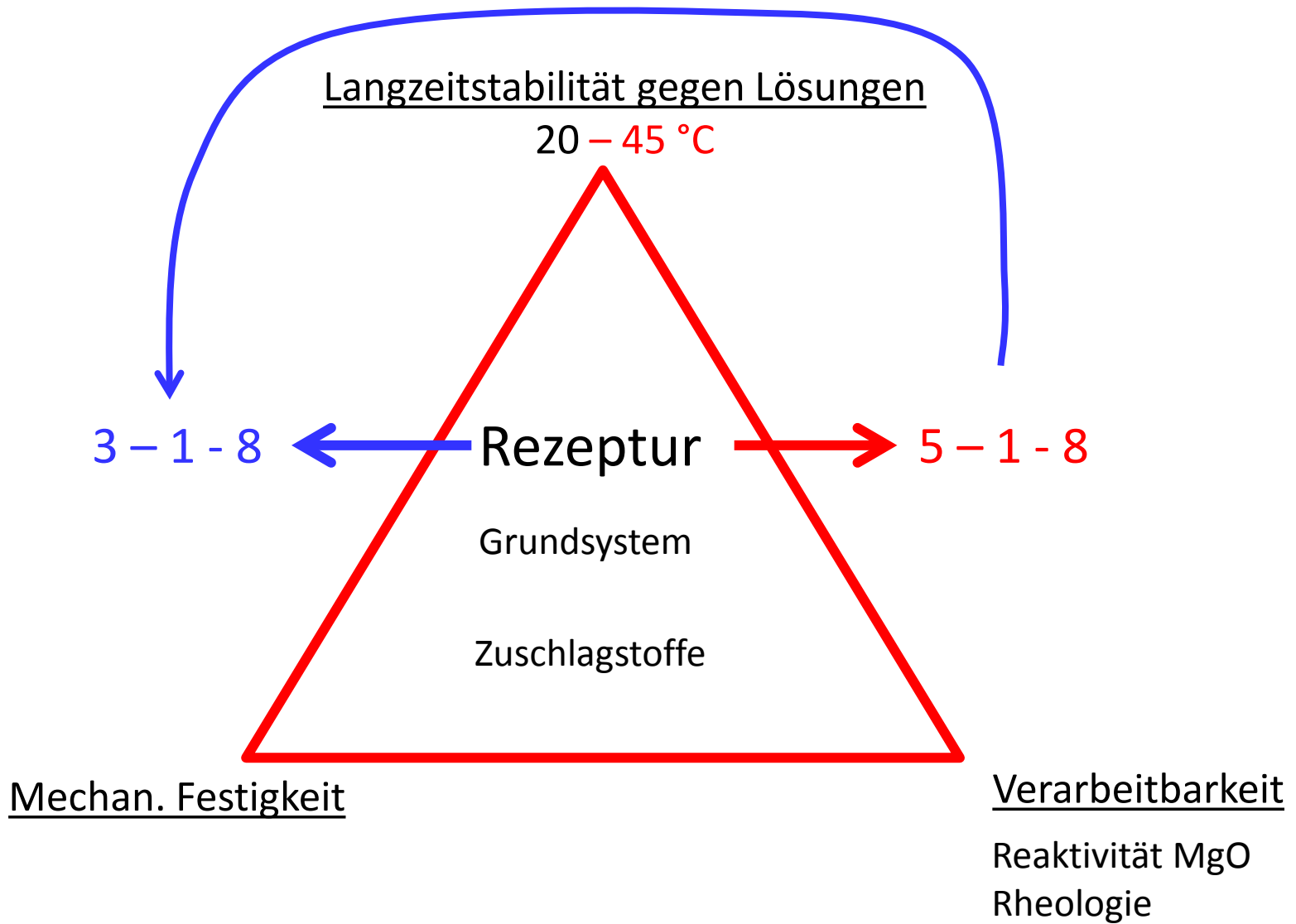
02 C 1204

Teil 2: Erprobung Funktionslemente insitu GTS Teutschenthal → CARLA

2010 – 2014 Prof. Voigt / Prof. Kudla / Dr. Freyer / Dr. Gruner

02 E 10880

Zusammenhang von Chemismus und mechanische Eigenschaften des MgO- Baustoffs



Ansatz-Diagramm

MgO – MgCl₂ – H₂O

kein
Phasen-Gleichgewichtsdiagramm

feucht

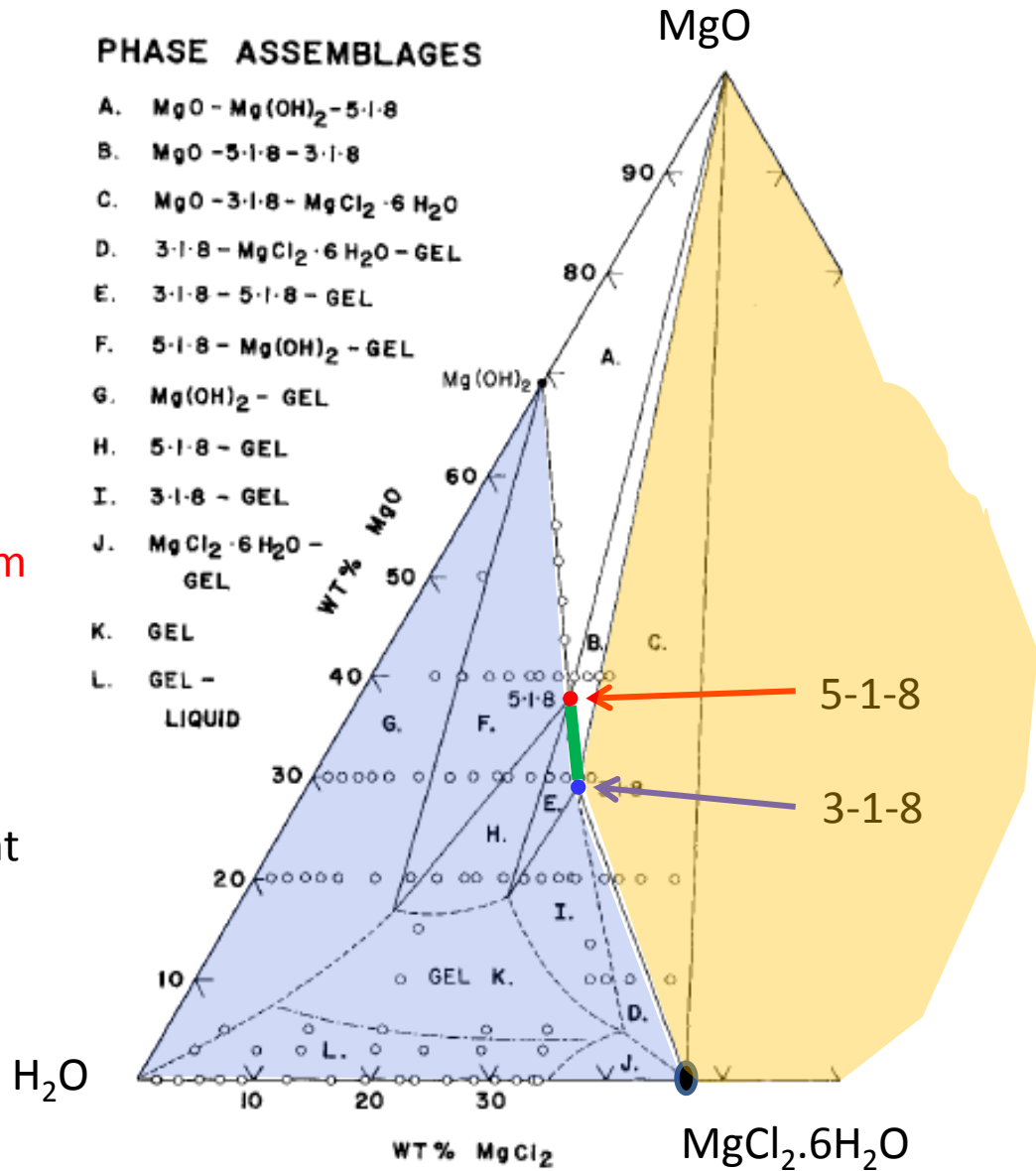
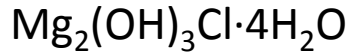
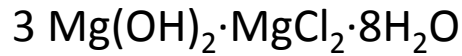


Fig. 4. The system MgO-MgCl₂-H₂O at room temperature (22° to 28°C). Points indicate compositions prepared; dot-dash line shows approximate limits of homogeneous gel formation.

3 - 1 - 8



174.96 + 95.2 + 144.1 g

42.23 + 22.98 + 34.78 %



20 + 6.66 + 73.33 mol %

120.9 + 95.2 + 198.2 g

29.18 + 22.98 + 47.84 %

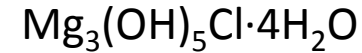
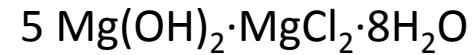


120.9 + 203.3 + 90.1 g

120.9 + { 293.38 g 31.91 % MgCl₂-Lös. }

120.9 + { 293.38 g MgCl₂-Lös. mit 8.28 % Mg²⁺ }

5 - 1 - 8



291.6 + 95.2 + 144.1 g

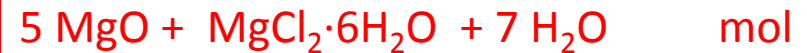
54.92 + 17.93 + 27.14 %



26.3 + 5.26 + 73.33 mol%

201.5 + 95.2 + 234.2 g

37.95 + 17.93 + 44.11 %



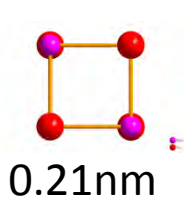
201.5 + 203.3 + 126.1 g

201.5 + { 329.4 g 28.90 % MgCl₂-Lös. }

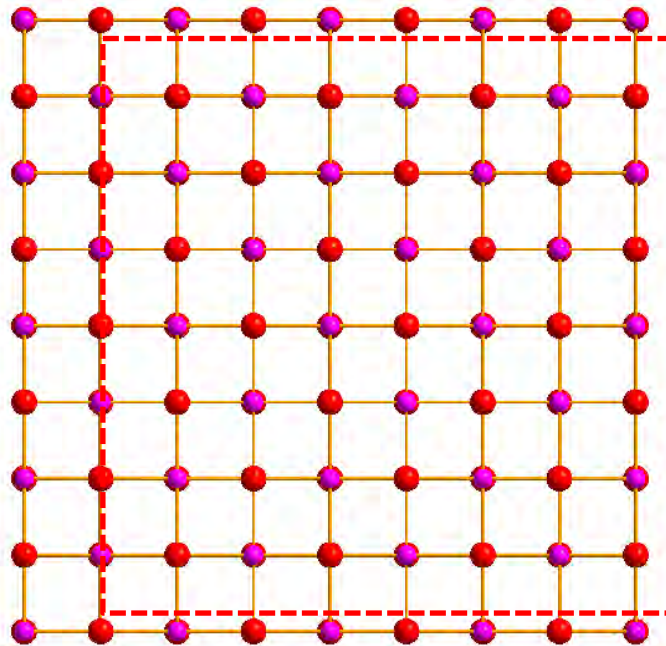
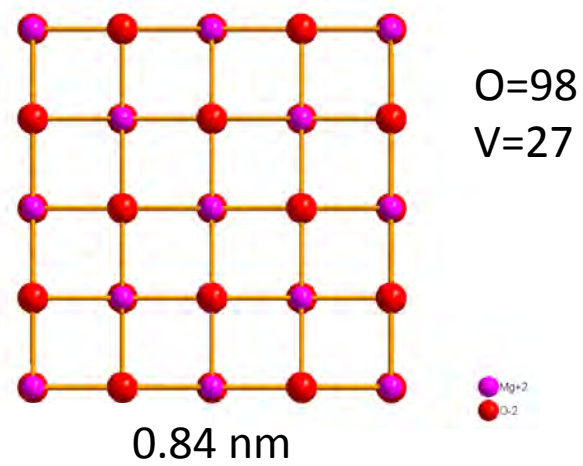
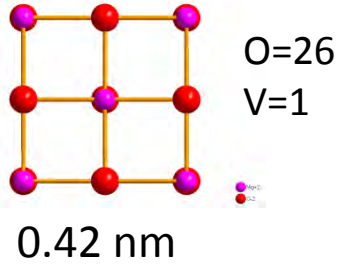
201.5 + { 329.4 g MgCl₂-Lös. mit 7.38 % Mg²⁺ }

Reaktivität MgO :

Nano-Chemie im großen Stil ?



Oberfl 4
Vol 0



1.68 nm

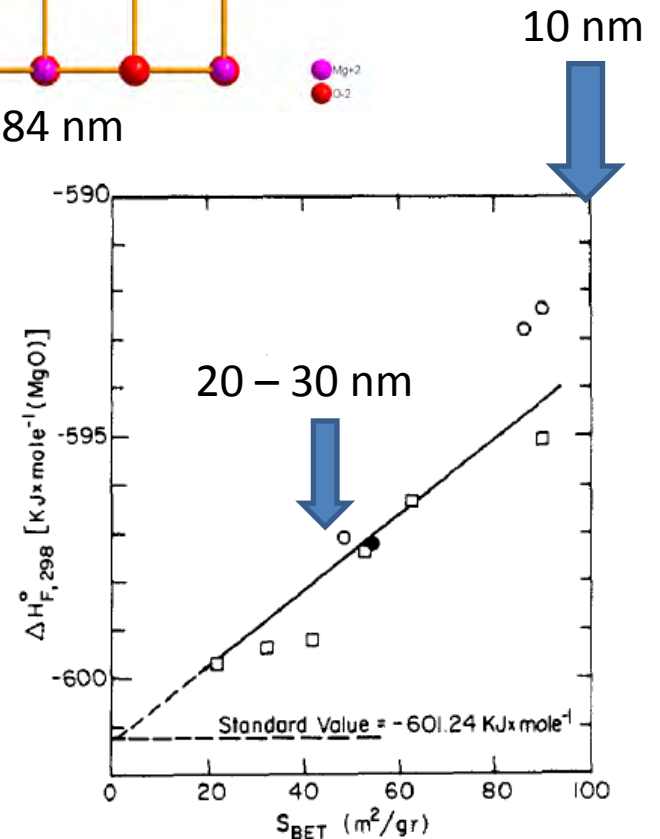
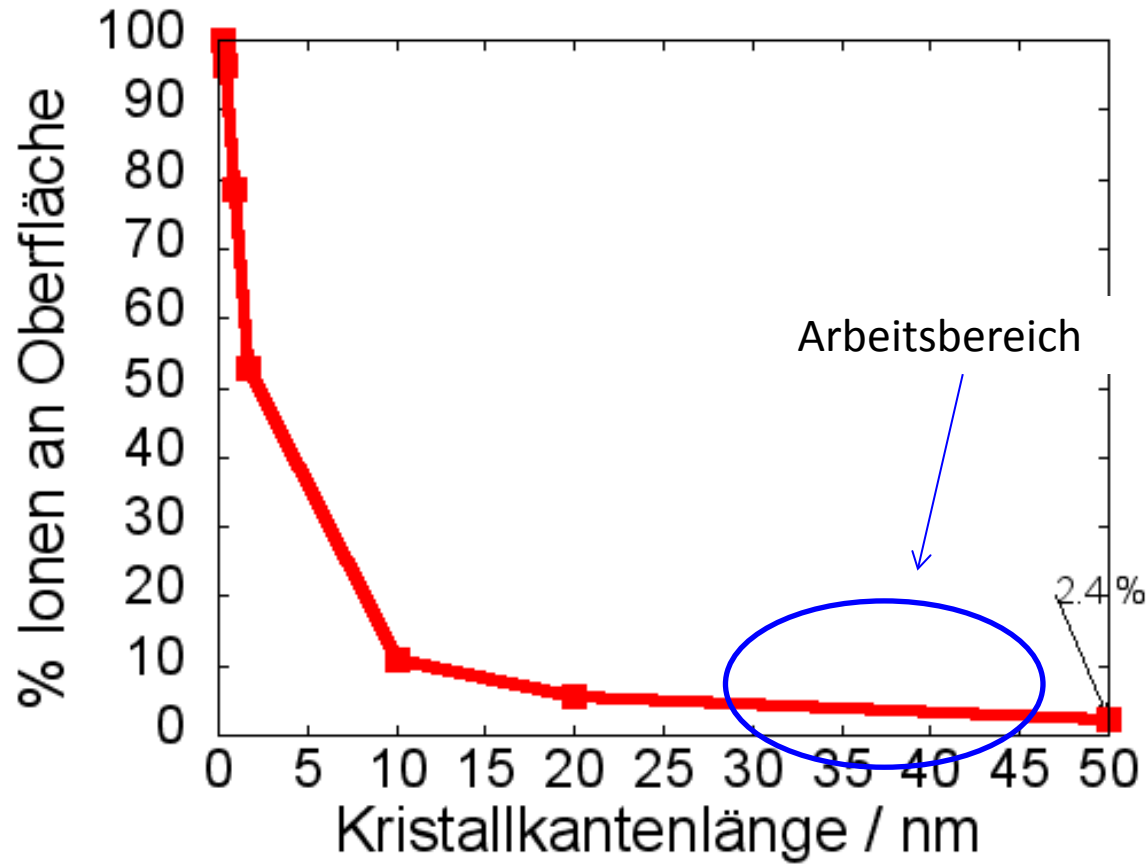
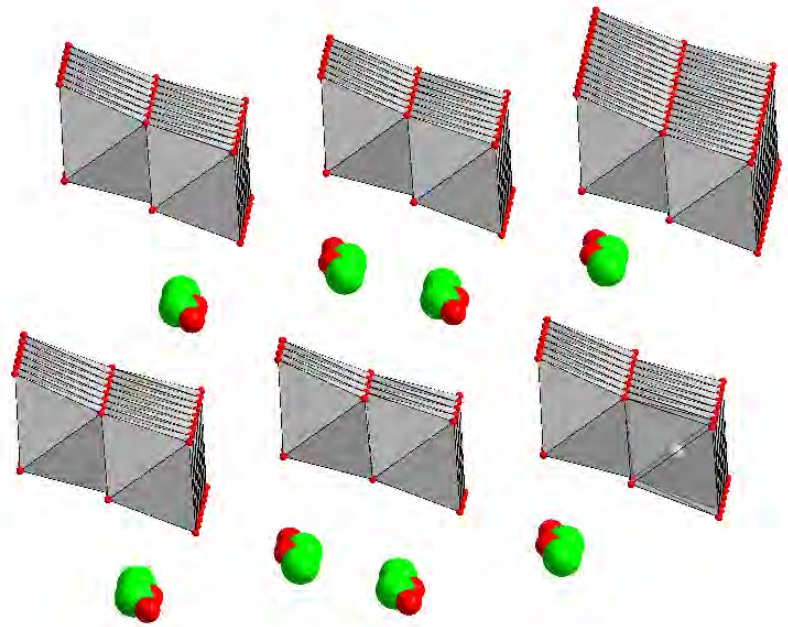


Figure 3. Standard heat of formation $\Delta H_{F,298}^{\circ}$ (kJ mol⁻¹(MgO)) for low surface MgO samples vs. surface area measured by the BET method. (□) Natarajan and co-workers;¹⁹ (○, ●) data from this study.

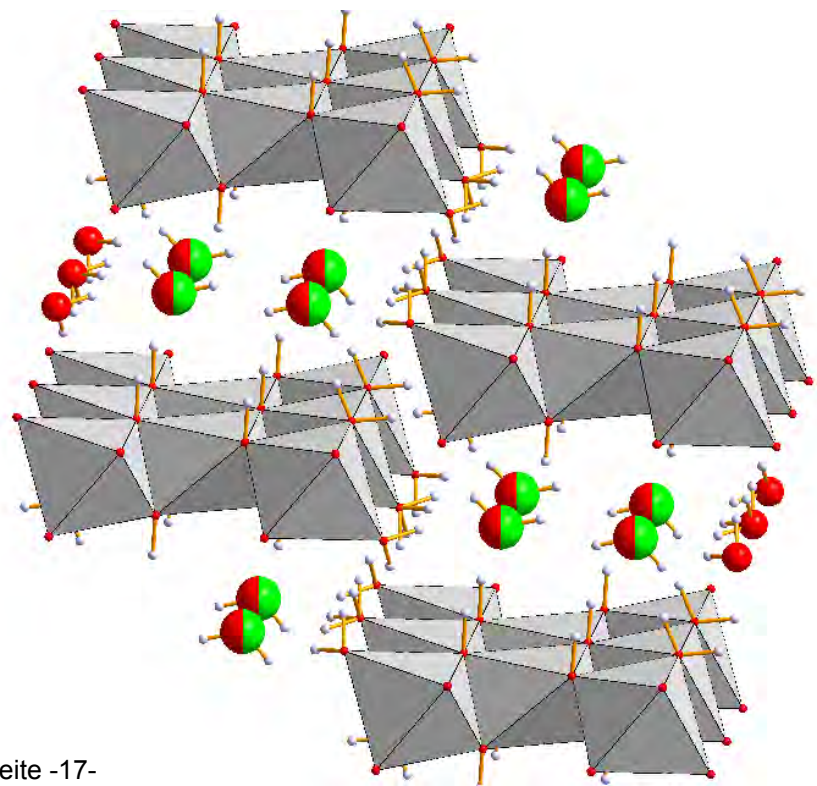
Reaktivität





3-1-8

5-1-8

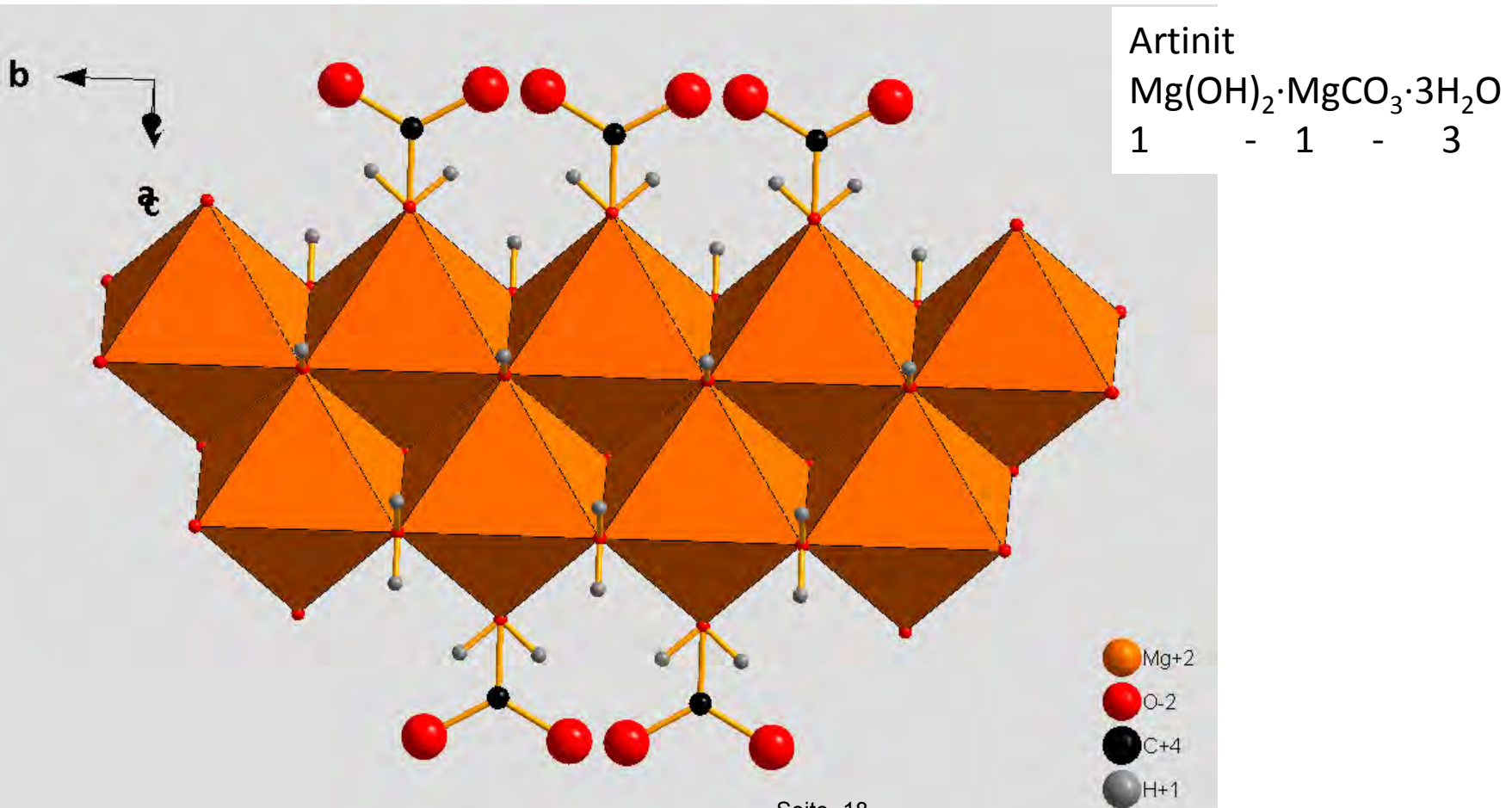


Effekt anderer Ionen

Metallionen: Ca^{++} Fe^{++} , Ni^{++} ,

Anionen: SO_4^{2-} , CO_3^{2-}

~~PO_4^{3-} Silicate, $\text{SiO}_{2(\text{am})}$~~



Danke



PTKA

Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Projektträger für das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

FK 02E10880

Zusammenhang von Chemismus und
mechanischen Eigenschaften des MgO-
Baustoffs



Bundesamt für Strahlenschutz

„Auswahl geeigneter Füllmaterialien anhand der nachweisbaren
Langzeitstabilität“ im Rahmen der Entwurfsplanung der
Schachtverschlussysteme für die Schachtanlage Asse II (ESA)

Dr. Daniela Freyer



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



PTKA
Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Grube Teutschenthal – In-situ-Dammbauwerke GV1 (Magnesia-Ortbeton) und GV2 (Magnesia-Spritzbeton)

Wolfram Kudla & Matthias Gruner

Fachgespräch: Verschlusssysteme aus Magnesiabaustoff
Freiberg 28.-29. April 2015

FuE-Vorhaben 02C1204:

Entwicklung eines Grundkonzeptes für langzeitstabile Streckendämme im leichtlöslichen Salzgestein (Carnallit) für UTD/UTV. Teil 2: Erprobung von Funktionselementen in situ (CARLA)

Finanziert aus Mitteln des BMBF, des Landes Sachsen-Anhalt und aus Eigenmitteln der GTS

Laufzeit: 01.11.2004 bis 30.06.2010

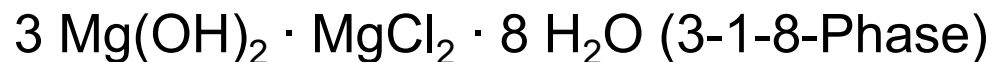
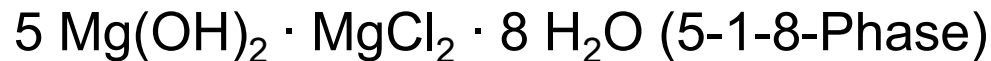
Direkte Projektpartner:

- TU Bergakademie Freiberg (Institut für Bergbau und Spezialtiefbau, Institut für Anorganische Chemie)
- GTS GmbH & Co. KG (Grube Teutschenthal)
- Institut für Gebirgsmechanik GmbH, Leipzig
- Kali-Umwelttechnik GmbH, Sondershausen
- Ingenieurpartnerschaft für Bergbau, Wasser und Deponietechnik (IBeWa), Wilsnack & Partner, Freiberg
- TS Bau GmbH, Niederlassung Jena

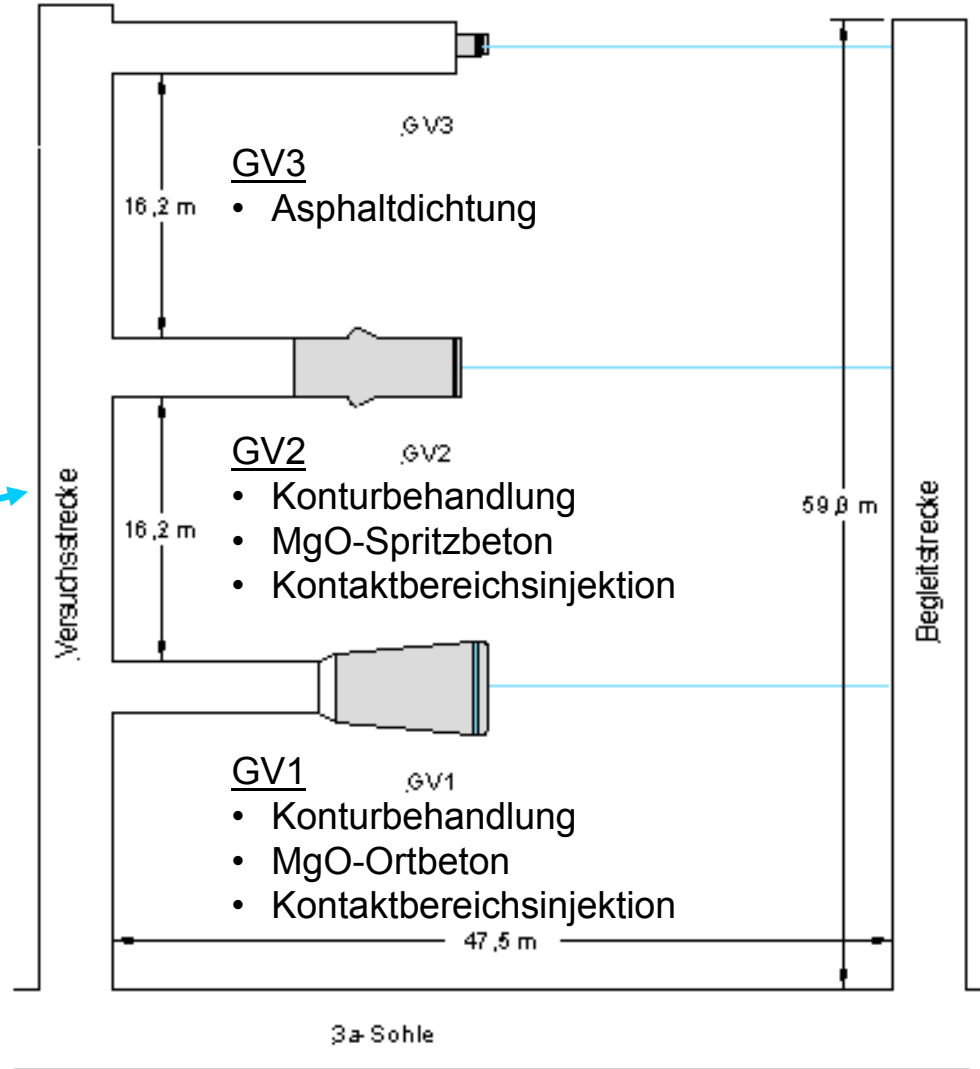
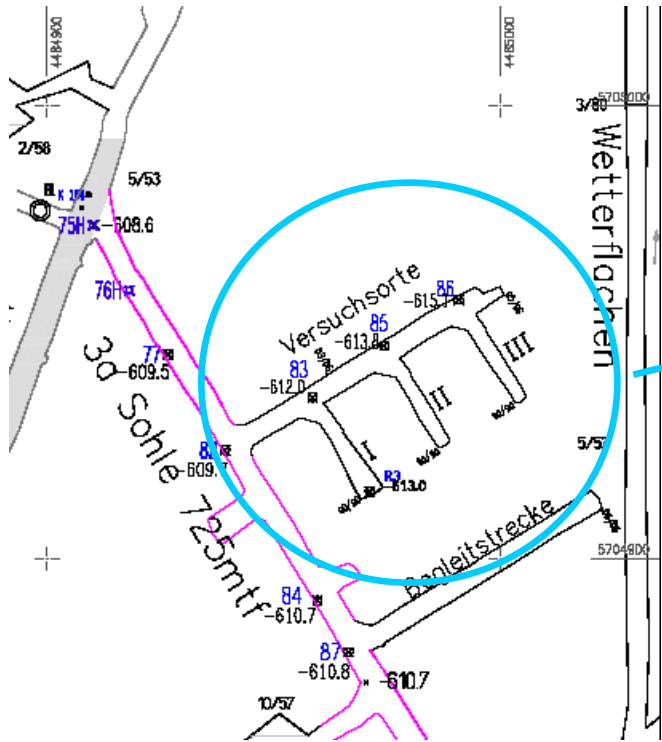
Kaustisches MgO + MgCl₂-Lösungen + Sand / Kies

Klassischer MgO-Beton	Anpassung / Weiterentwicklung
Anmachlösung: MgCl ₂ -Lösung	Anmachlösung: R-Lösung (gesättigt gegenüber Halit, Carnallit, Kainit, Kieserit)
Molverhältnis MgO : MgCl ₂ : H ₂ O ≥ 5 : 1 : ≥ 8 Begründung: hohe Festigkeit (aus empirischer Erfahrung)	Molverhältnis MgO : Mg ²⁺ : H ₂ O Vorversuche: 6...7 : 1 : 10 GV1: 5...6 : 1 : 10 GV2: 7...8 : 1 : 10
Salzgrus oder Sand / Kies als Zuschlag: 3 bis 12 kg / kg MgO	Gesteinskörnung aus Quarz Menge je nach Konsistenz

Bindemittelphasen:



In situ Großversuche in der Grube Teutschenthal



MgO-Beton für Ortbetontechnologie (GV1)

- Basisrezeptur MB10 in Masse-% -

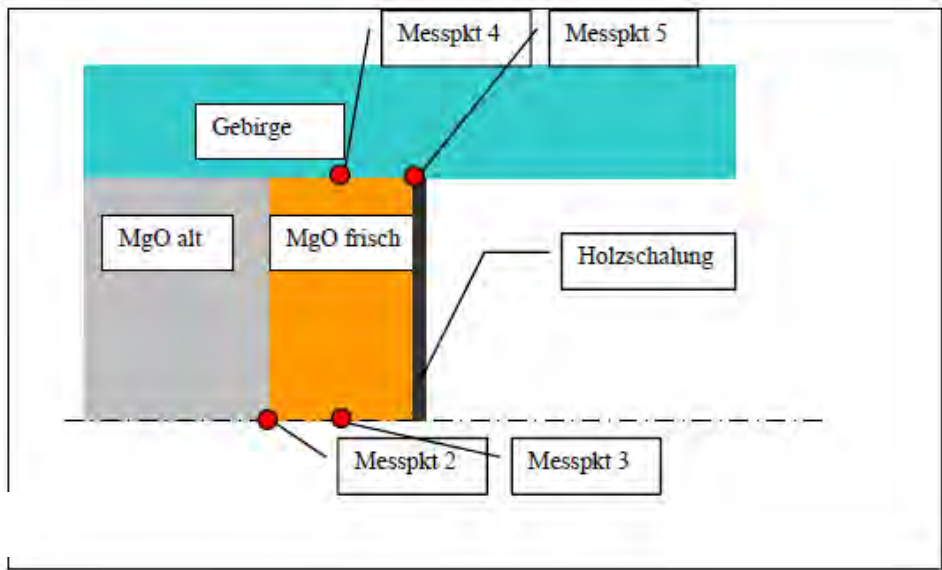
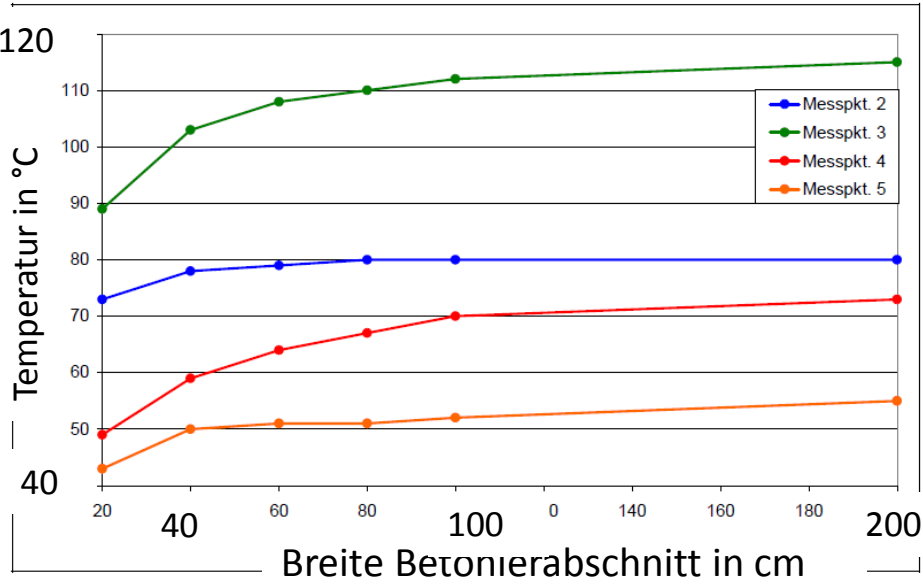
MgO	18,3 % (16,7 – 19,5 %)
R-Lösung	18,3 % (16,7 – 19,5 %)
Gesteinskörnung (0-8 mm)	63,4 % (66,6 – 61,0 %)

MgO-Sorte: G75 der Fa. STYROMAG mit ca. 75 % MgO

Konsistenz: F3 (weich)

Rohdichte: 2,24 t/m³

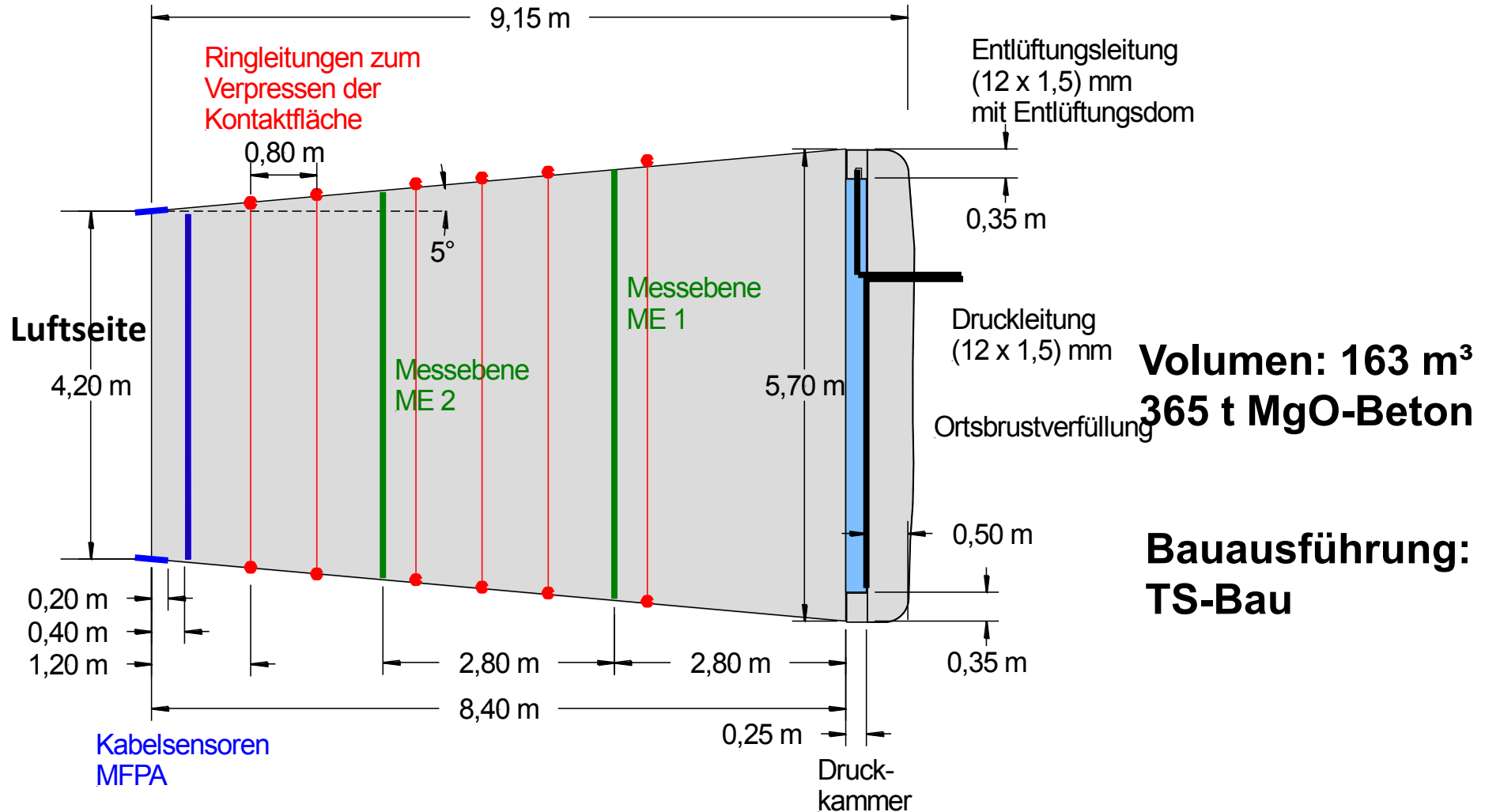
Abhängigkeit der Maximaltemperatur im MgO-Beton von der Breite des Betonierabschnitts



Nur durch sehr kleine Betonierabschnitte könnte die maximale Konturtemperatur begrenzt werden

- Einteilung in 13 Betonierabschnitte zwischen 46 cm und 99 cm Mächtigkeit

Aufbau GV1 (MgO-Ortbeton)



Volumen: 163 m³
365 t MgO-Beton

Bauausführung:
TS-Bau

Konsistenz des MgO-Ortbetons

5. Betonierabschnitt
(4 kg Zuschlag / kg MgO)



8. Betonierabschnitt
(3,5 kg Zuschlag / kg MgO)



Rissbildung im MgO-Ortbeton (Beobachtet bei 4 von 13 Betonierabschnitten)

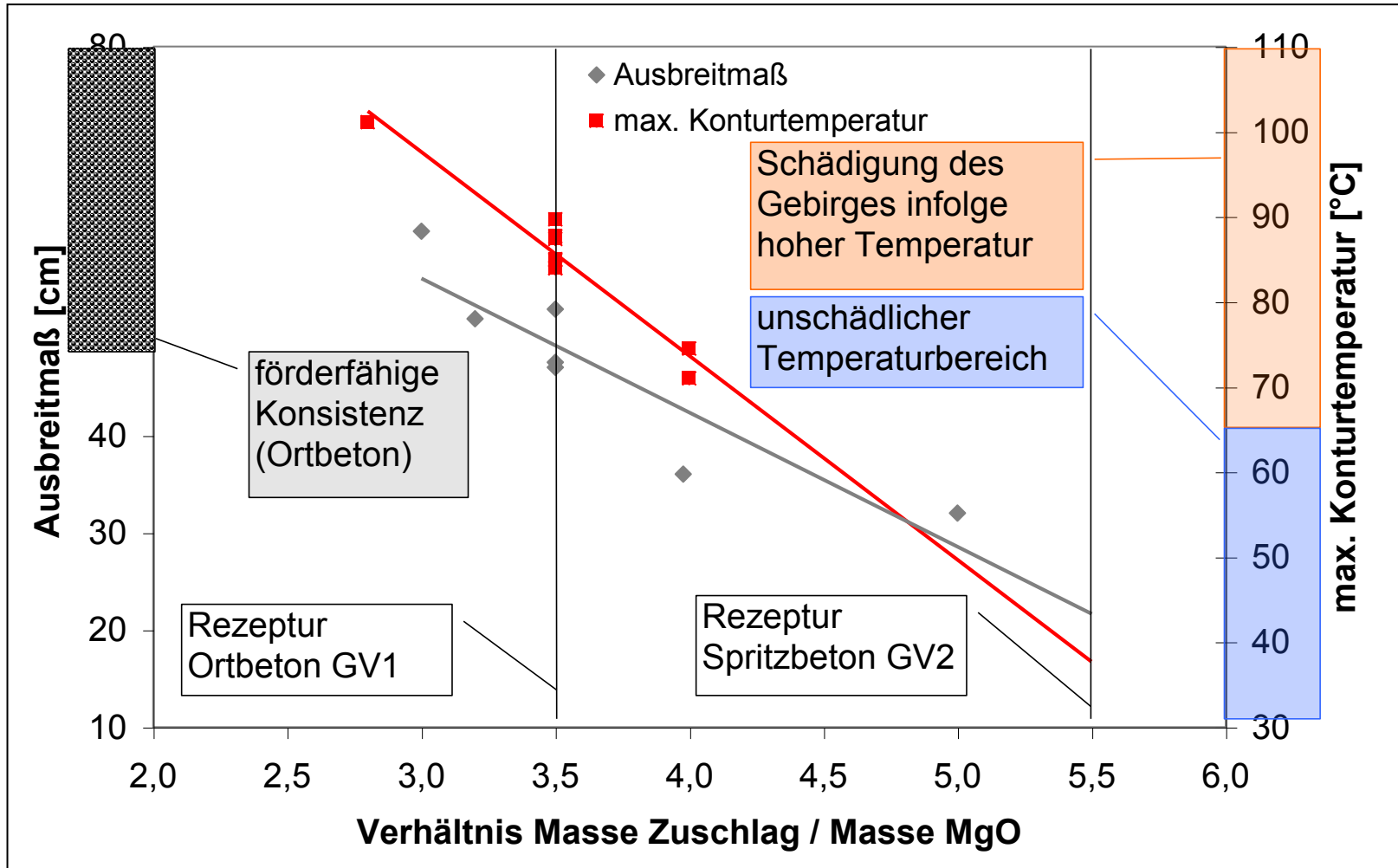
Ursachen:

- Zu geringer Bindemittelgehalt
(= geringere Frühfestigkeit,
Zugfestigkeit)
- Betonageunterbrechung ("Neu
auf Alt", technische Ursachen)
- Zu schnelles Ausschalen
(Temperatureigenspannungen)



Sichtbare Risstiefe < 5 cm

Grenzen der Ortbetontechnologie und Möglichkeiten der Spritzbetontechnologie



MgO-Spritzbeton – technische Umsetzung GV 2

Trockenspritzverfahren

Trockengemisch

- Gesteinskörnung
- Zusatzstoffe
- kaustisches MgO

Anmachflüssigkeit

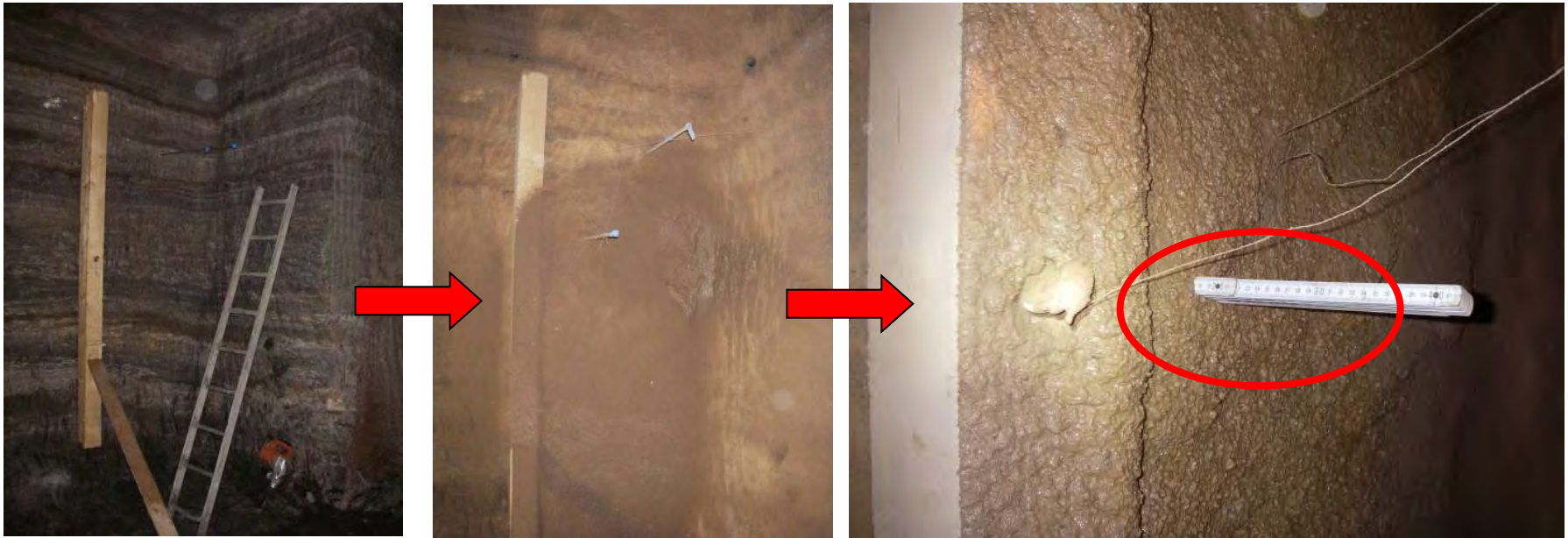
- MgCl₂-haltige Salzlösung im erforderlichen Sättigungsbereich

Druckluftförderung

Pumpförderung
(Hochdruckpumpe)

Trockenspritzdüse

Entwicklung MgO-Spritzbeton - In situ Test

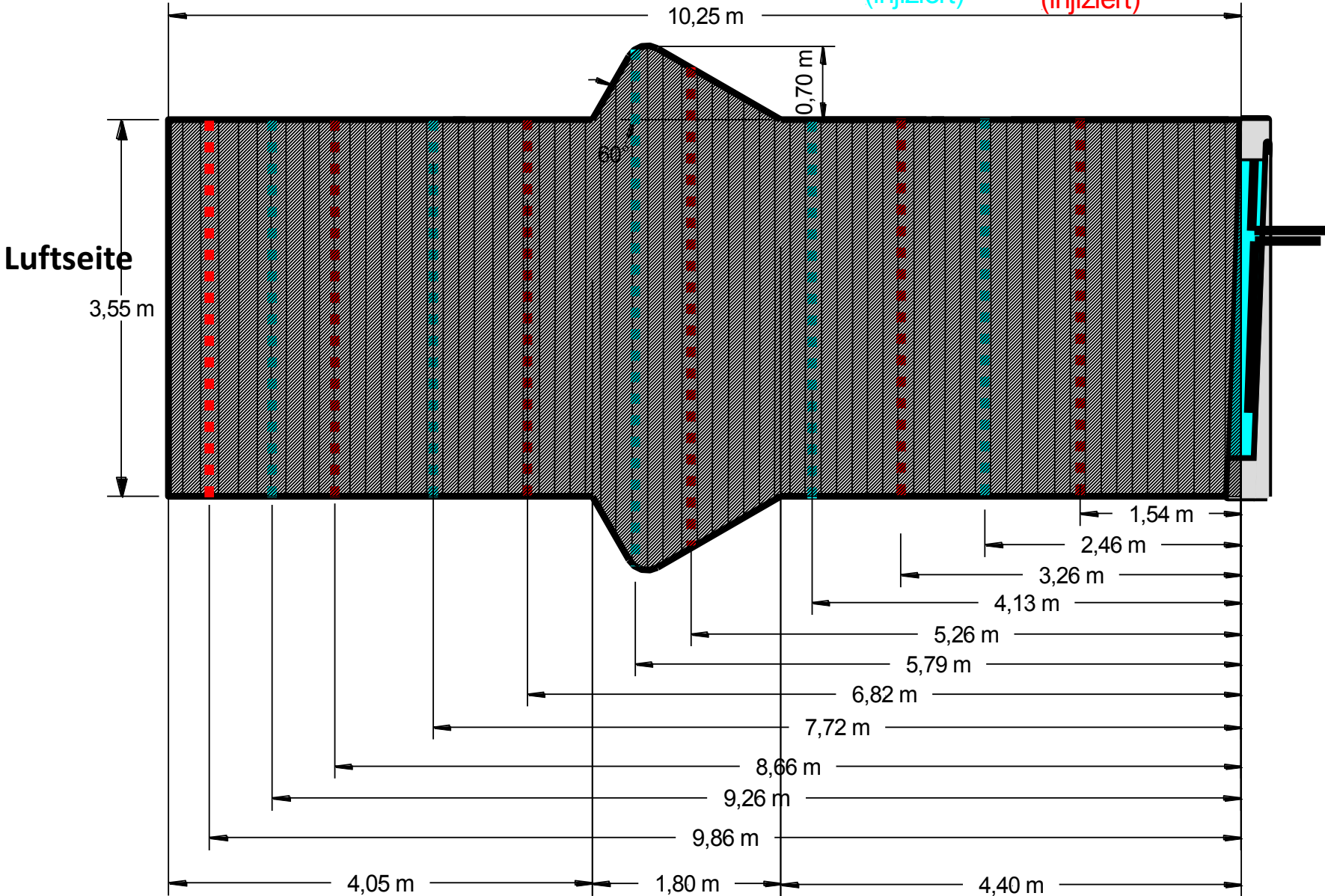


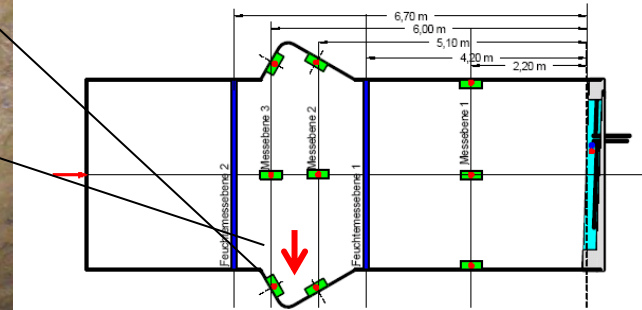
- Rezepturenentwicklung auf Basis des Ortbetons GV1
- Trockenspritzverfahren (Nassspritzverfahren nicht anwendbar)
- Erstarrungsbeschleuniger nicht verfügbar
- Über eine Höhe von 3,5 m ist eine Schichtstärke von 15 cm realisierbar
- 3 Schichten aufgespritzt

MgO-Spritzbeton – GV 2

Denepox 40
(injiziert)

2K-Bitumen
(injiziert)

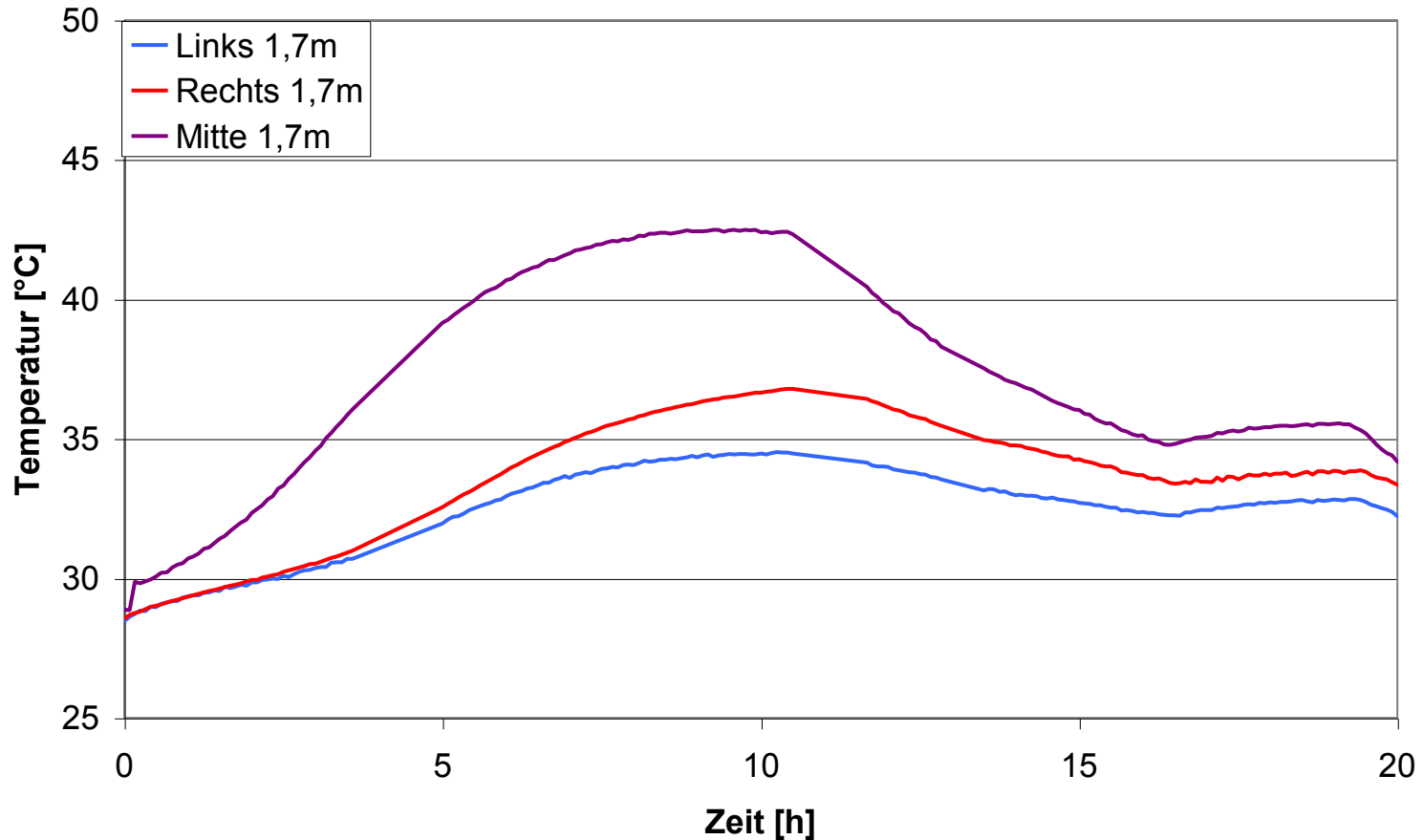




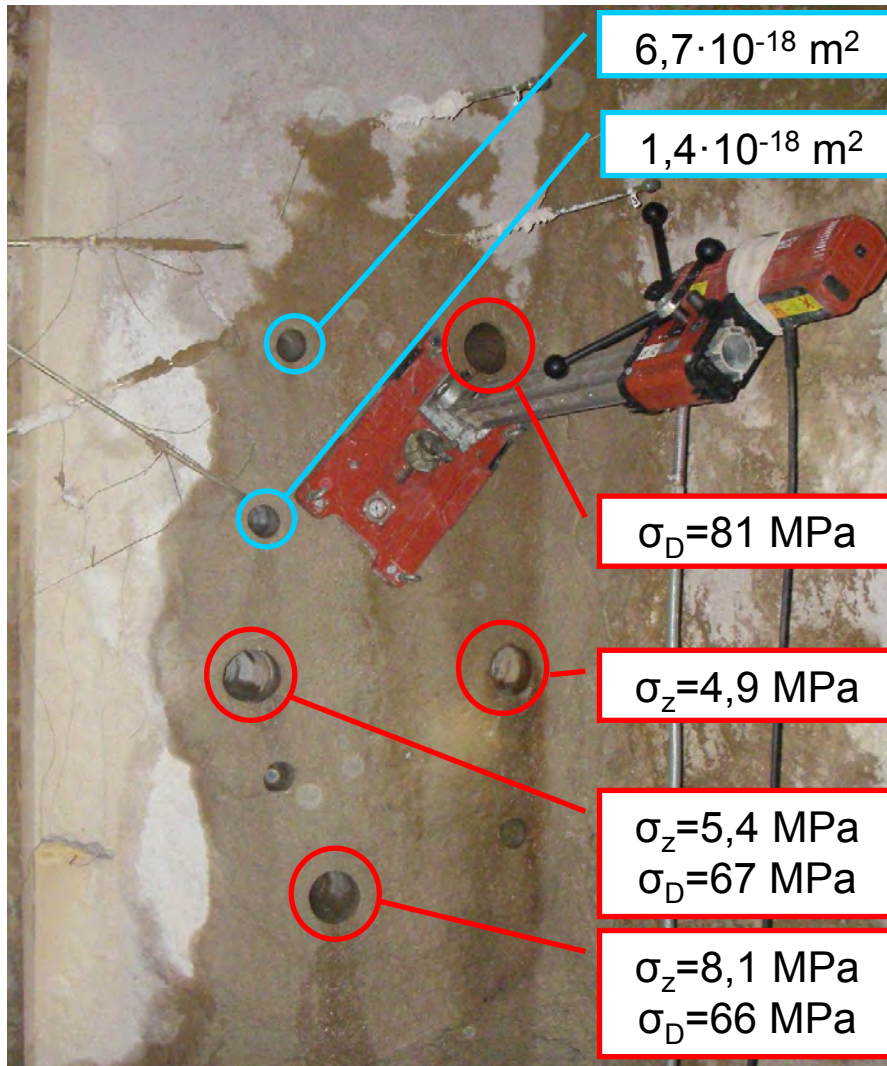
Ortsbrüst Spritzbeton (L = 5,7 m) mit Verpressschläuchen

Temperaturdaten (12.KW 08):

$T_{\max} = 42,9^{\circ}\text{C}$



MgO-Spritzbeton – Untersuchung von Bohrkernen



Gaspermeabilität

Druckfestigkeit

Zugfestigkeit

Vergleich Ortbeton (GV1) – Spritzbeton (GV2)

	MgO-Ortbeton	MgO-Spritzbeton
Rezeptur	18,3 % MgO (G75) 18,3 % R-Lösung 63,4 % Sand + Kies (max. 8 mm)	15,6 % MgO (G75) 11,4 % R-Lösung 73 % Sand + Kies (max. 8 mm)
Einaxiale Druckfestigkeit	81 MPa	71 MPa
Spaltzugfestigkeit	5,1 MPa	6,1 MPa
Permeabilität	<u>Gas:</u> $2,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ <u>MgCl₂-CaCl₂-Lsg:</u> $< 2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$	<u>Gas:</u> $< 7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ <u>MgCl₂-CaCl₂-Lsg:</u> $< 5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$
Bemerkungen	Zuschlag/MgO = 3,46 Max. ΔT: 90 K	Zuschlag/MgO = 4,68 Geringere T _{max} Geringerer dT/dx Geringere thermische Rückdehnung

Schussfolgerung: Einbau als Spritzbeton

Großversuch GV2: Kontaktpaltinjektion

Ebene	Injektionsmittel	Inj. Menge (netto)	Max. Druck	Austritt Luftseite
1	2K-Bitumen	14,0 l	60 bar	nein
2	Denepox 40	46,1 l	25 bar	ja
3	2K-Bitumen	12,5 l	60 bar	nein
4	Denepox 40	87,9 l	30 bar	ja
5	2K-Bitumen	7,5 l	60 bar	ja
6	Denepox 40	144,2 l	100 bar	nein
7	2K-Bitumen	7,5 l	60 bar	nein

Gaspermeabilität Bohrkerne:

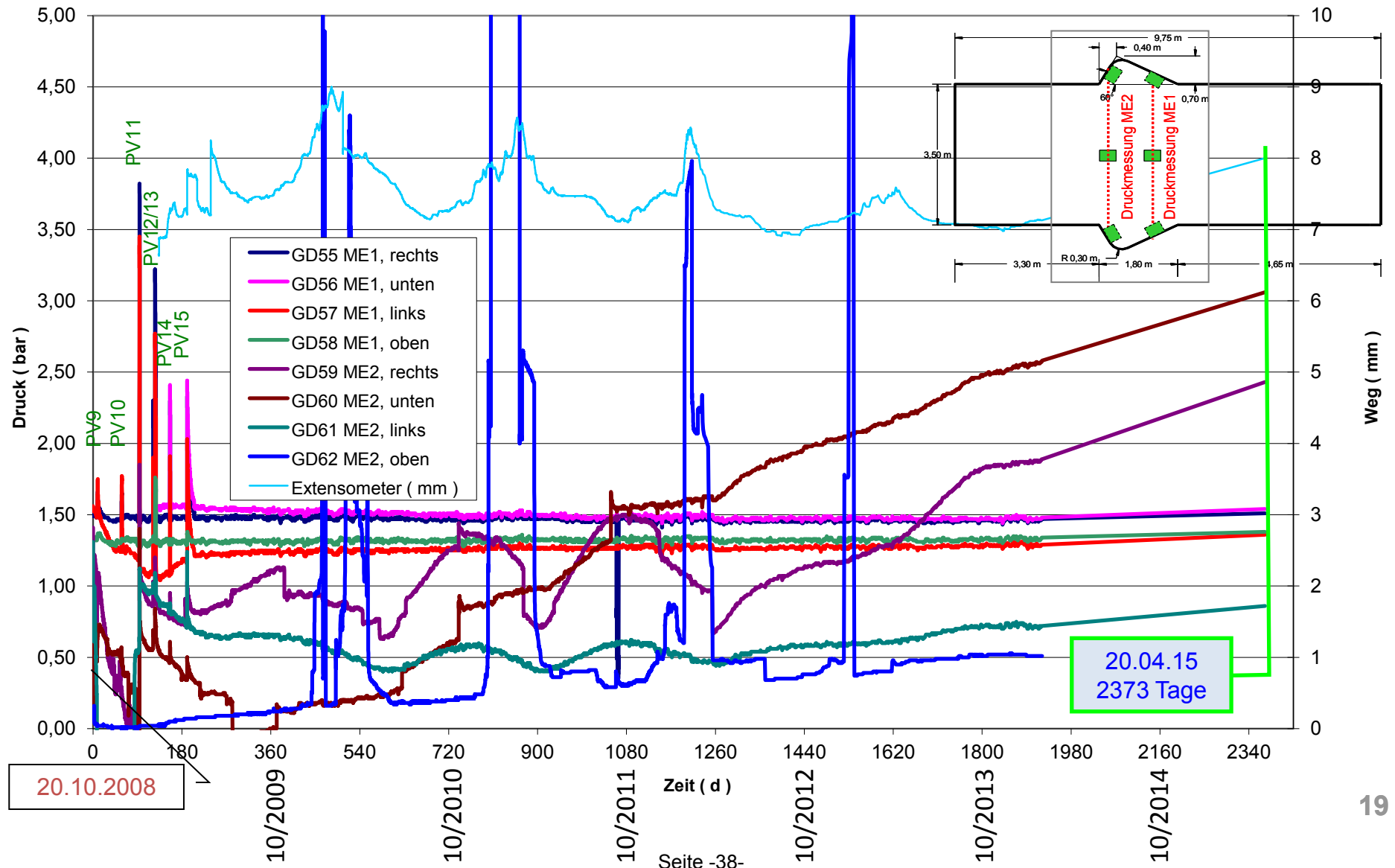
$5,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ bis $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$

In situ Permeabilität Spritzbeton:

$5,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

Integrale in situ Permeabilität:

$3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$



Geplantes Vorhaben:

Das Verhalten von MgO-Spritzbeton in einem realen In-situ-Dammbauwerk beim Angriff einer MgCl₂-haltigen Lösung

- AP1: Voruntersuchungen (pneumatische Dichtheitsprüfung)
- AP2: Laboruntersuchungen an Bohrkernen aus den Bauwerken GV1 und GV2
- AP3: Befüllung der Druckkammer GV2 mit gesättigter CaCl₂-MgCl₂-Lösung
- AP4: Selektiver Rückbau und Untersuchung der Kontaktzone im Versagensbereich
- AP5: Interpretation der Versuchsergebnisse
- AP6: Synthese und Empfehlungen für die Gestaltung von Verschlussbauwerken aus MgO-Spritzbeton

Schachtanlage Asse II

Anwendungsversuch Pilotströmungsbarriere

PSB A1

Autoren: Matthias Heydorn
Lutz Teichmann
Jörn Schneefuß



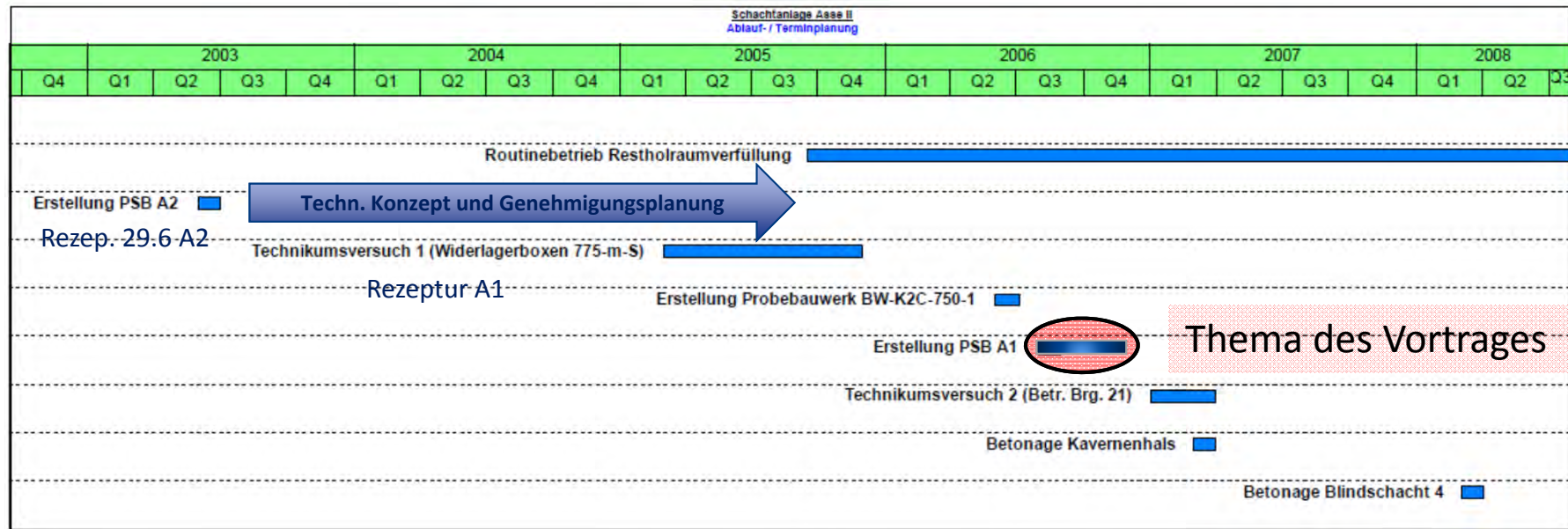
Thomas Meyer



Vortragsinhalt

- 1. Übersicht über die bisherigen anwendungsbezogenen Versuche und den Routinebetrieb**
- 2. Grundprinzip der Strömungsbarrieren im Grubengebäude der Schachtanlage Asse**
- 3. Zielstellungen**
- 4. Verwendete Rezepturen und Parameter**
- 5. Versuchsort, Bauwerksgeometrie, Bauausführung**
- 6. Ergebnisse der baubegleitenden Messungen**
- 7. Zusammenfassung/Fazit**

Übersicht über die bisherigen anwendungsbezogenen Versuche und den Routinebetrieb



Bisher eingebrachte Sorelbetonmenge:

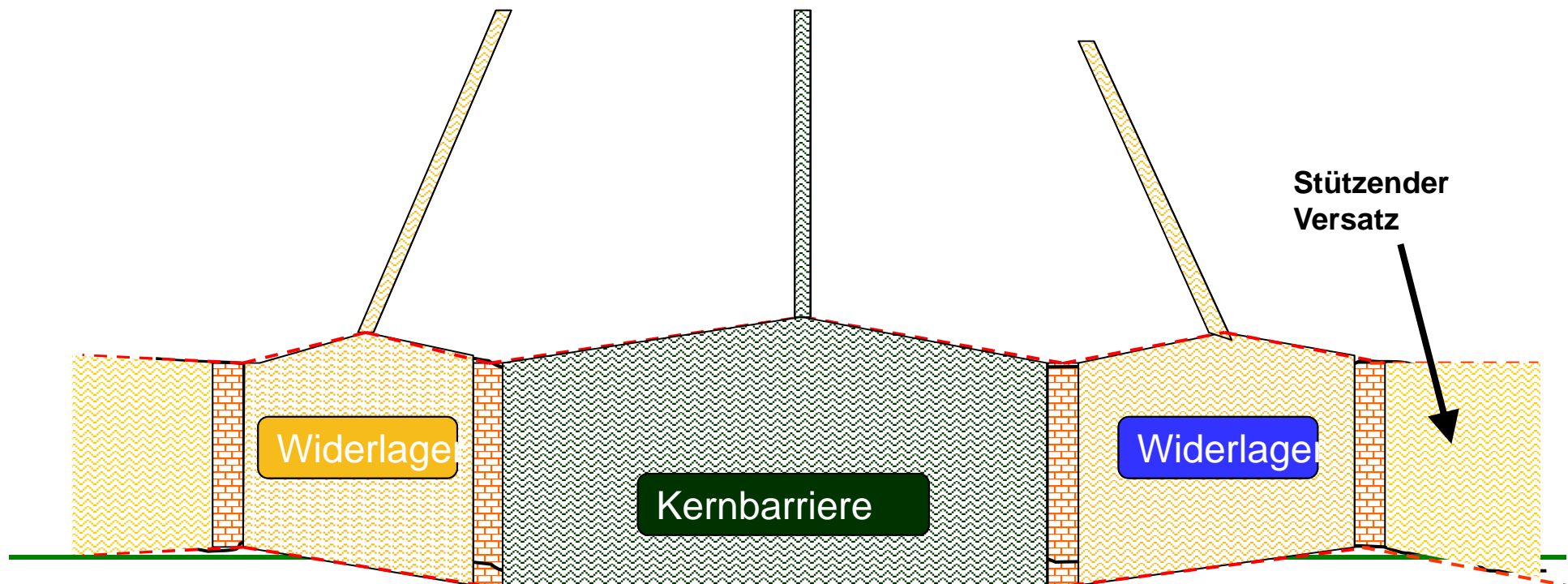
~ 240.000 m³ (überwiegend Sorelbeton A1)

Im Rahmen der Notfallplanungen noch vorgesehen:

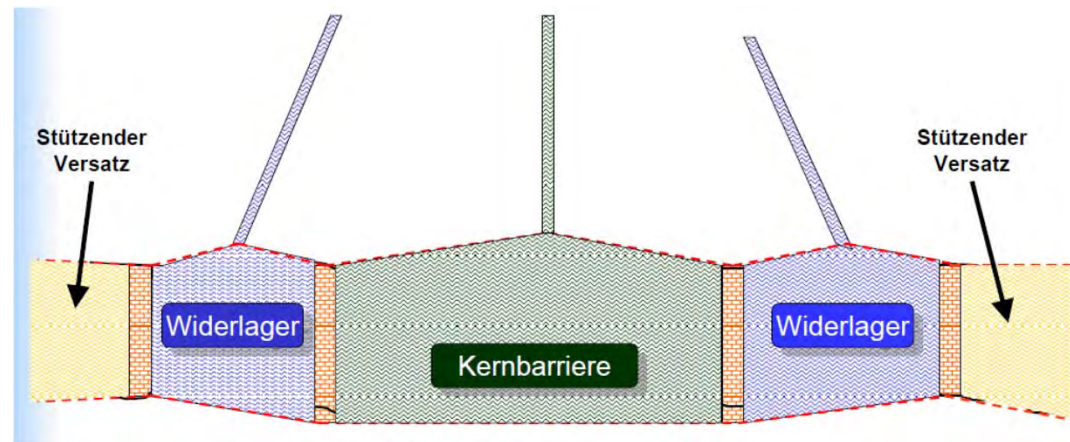
~ 330.000 m³

Grundprinzip der Strömungsbarrieren im Grubengebäude der Schachtanlage Asse

Abschluss: Betonage der Kernbarriere (durchgehend)



Grundprinzip der Strömungsbarrieren im Grubengebäude der Schachtanlage Asse



- Nutzung eines quellfähigen und steifen Sorelbeton
- Aufbau eines Suspensionsdruckes, d.h. mögl. Betonage von einem höheren Niveau
- ⇒ Schneller Aufbau von Radialspannungen (auch konvergenzbedingt)
- ⇒ Abtrag von Druckdifferenzen

Zielstellungen



Herstellen einer Barriere aus Sorelbeton A1 im Baustellenmaßstab unter Nutzung der neuen Anlagentechnik von einem höheren Niveau aus (mind. zwei Sohlenabstände)

Handhabung von Schlauchsystemen

Erproben alternativer Schalstechniken

Bestimmung mechanischer und hydraulischer Parameter von Sorelbeton A1

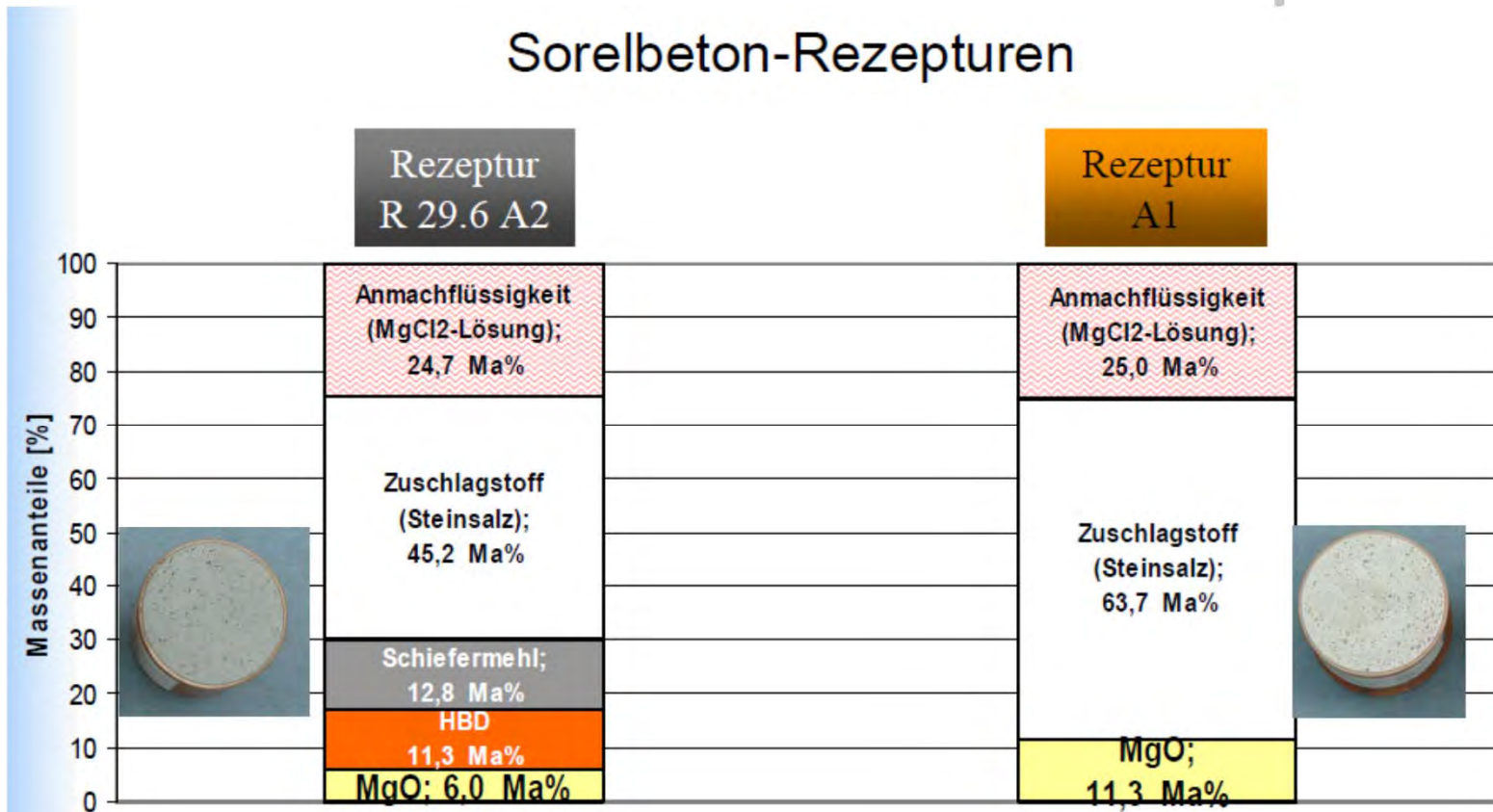
Erfassung der Temperatur- und Spannungsentwicklung im Bauwerk und an der Kontur

Bestimmung von Permeabilitäten durch Messungen am Bauwerk und Druckbeaufschlagung zum integralen Dichtigkeitsnachweis

Bestimmung der Einbauporosität Salzgrusversatz

Verwendete Rezeptur / Parameter (Auswahl)

Sorelbeton-Rezepturen



Lösungspermeabilität (Labor):

$< 10^{-19} \text{ m}^2$

$1 \cdot 10^{-20} - 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

Ersatzkompaktionsmodul:

0,025 – 0,07 GPa

$\varnothing > 1 \text{ GPa}$

Adiabatische Temperaturerhöhung:

$\sim 60 \text{ K}$

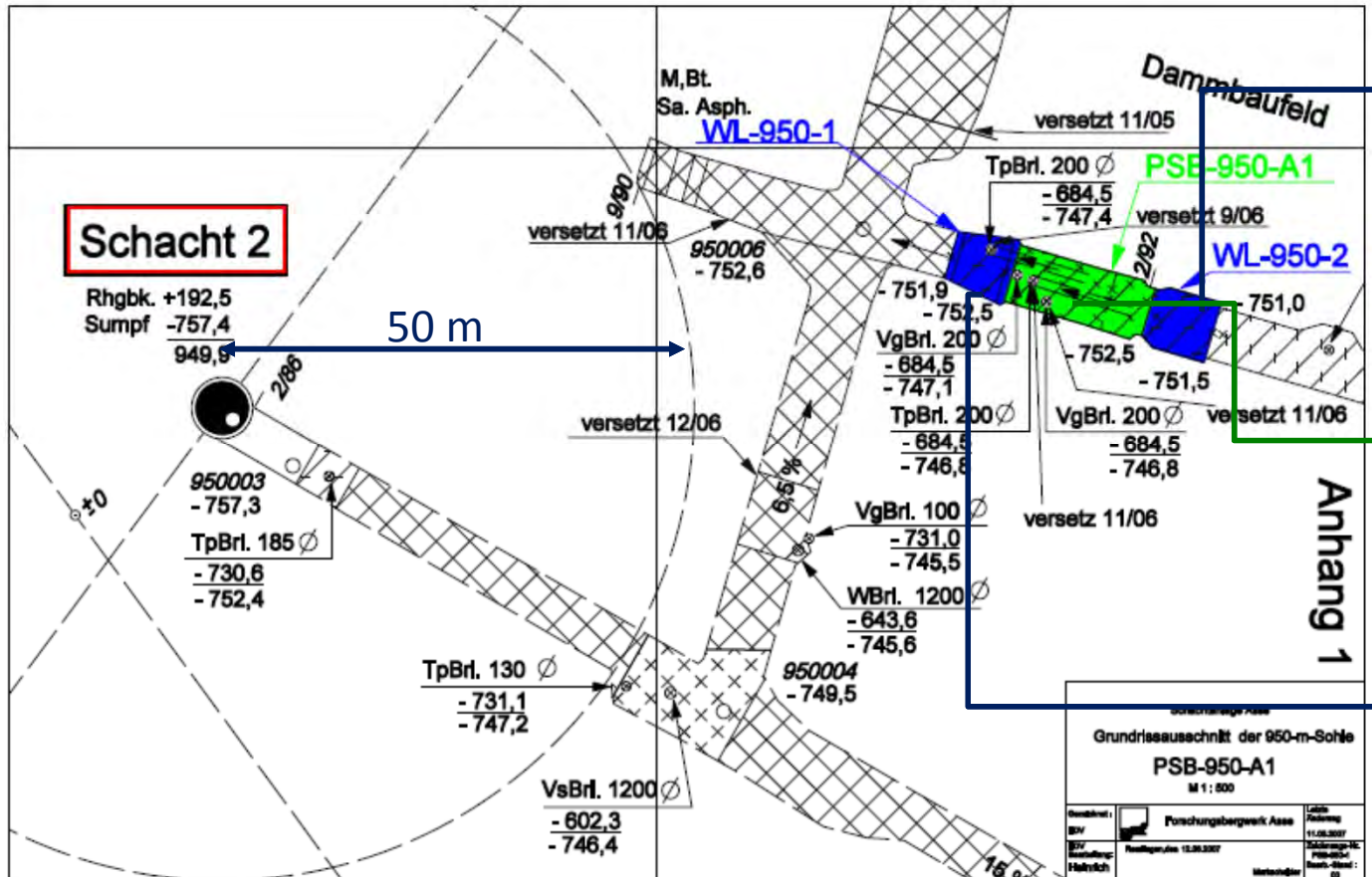
$\sim 80 \text{ K}$

Langzeitstabiler Baustoff gegenüber MgCl₂-Lösungen

Versuchsort, Bauwerksgeometrie, Bauablauf

Strecke im März 1992 aufgeföhren

Standort im Staßfurt-Steinsalz

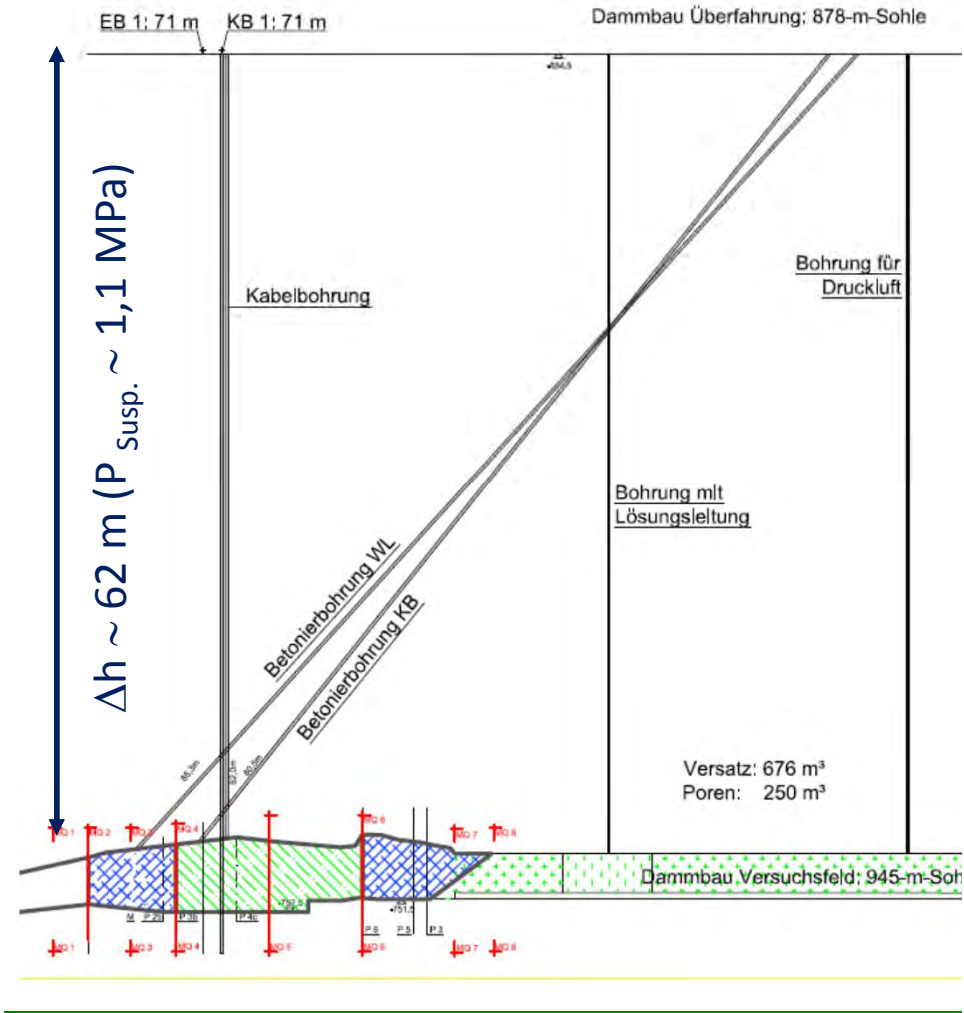


Widerlager Ost aus Sorelbeton 29.6 A2
V~145 m³

Kernbarriere aus Sorelbeton A1
L ~ 14,6 m
V_{mark} ~ 448 m³
Ø A ~ 30 m²

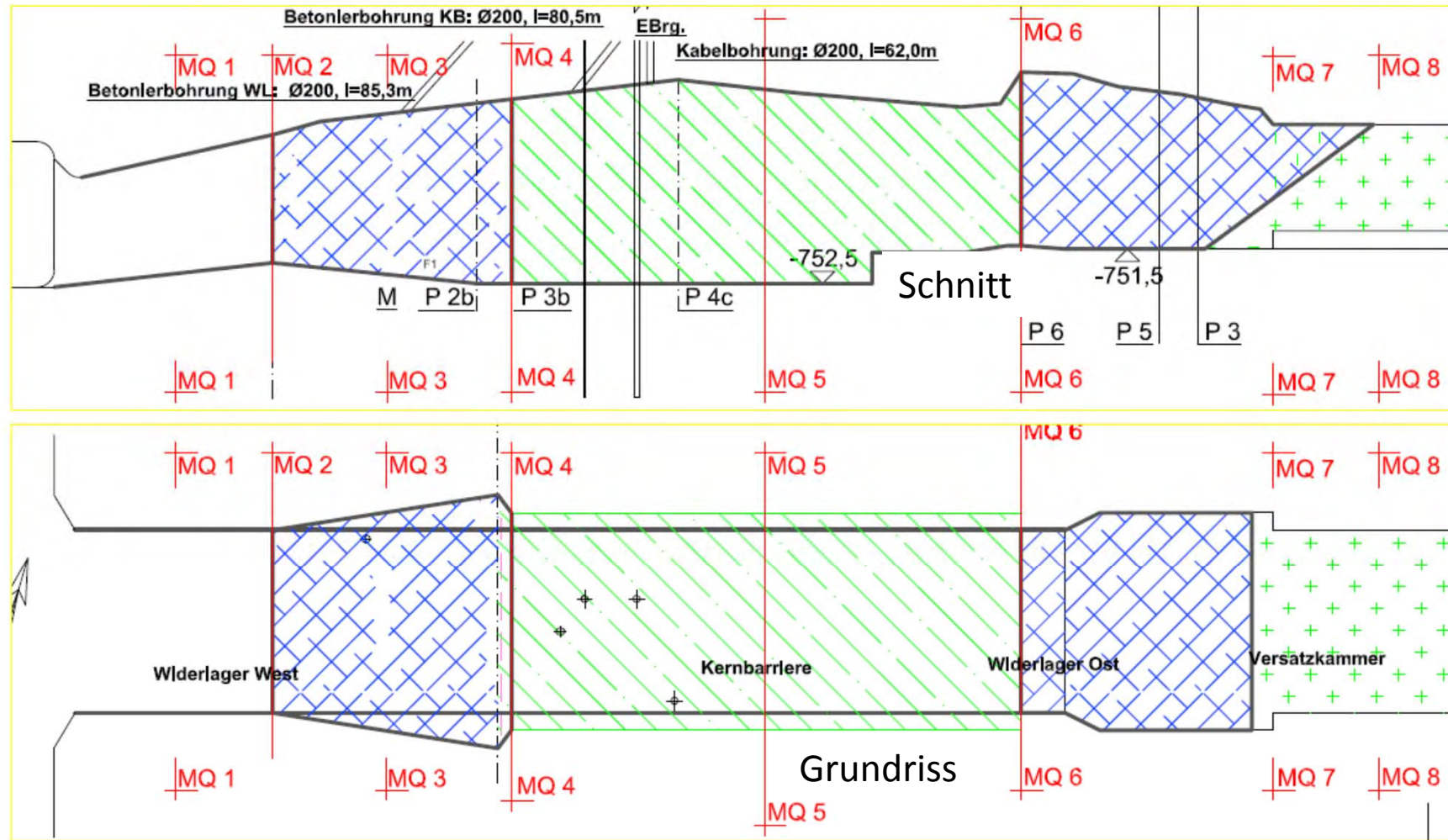
Widerlager West aus Sorelbeton A1
V~162 m³

Versuchsort, Bauwerksgeometrie, Bauablauf



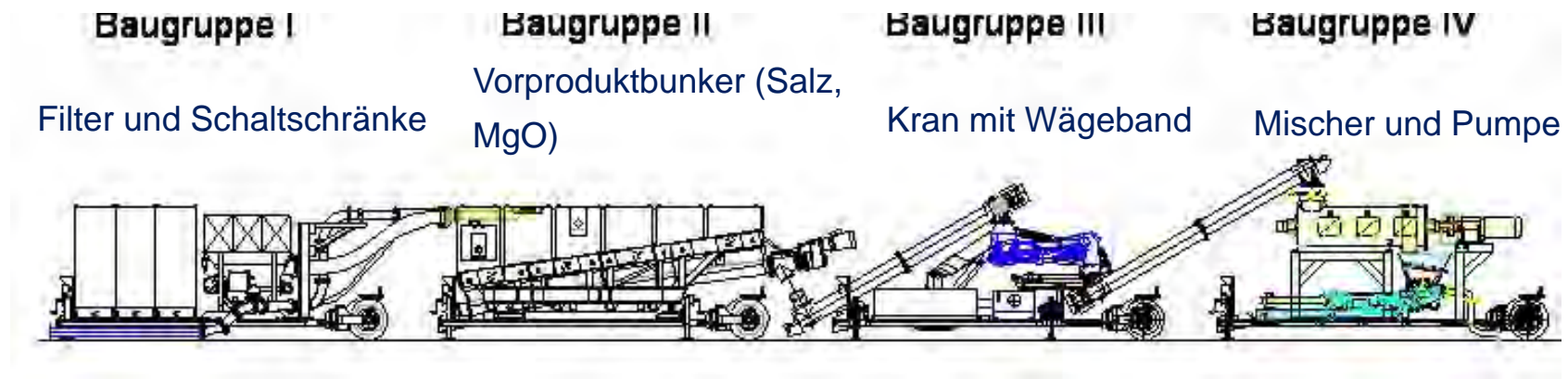
- 07/04 Versatz der östl. Strecke
- 08/09 Betonage WL Ost aus R29.6 A2
- 06/05 Nachschnitt 1. Phase
- 08-11/05 Baugrunduntersuchungen
- 01/06 Nachschnitt 2. Phase
- 08/06 Betonage WL West aus A1
- 08-11/06 Betonage Kernbarriere aus A1
- 03/07 EBrG. durch das Bauwerk
- 05-06/07 Messungen in EBrG. durch IfG
- 10-11/07 Pneumatischer Drucktest
- 01/08 Befüllung Versatzstr. mit MgCl₂-Lösung
- konvergenzbedingter Fluidruckanstieg

Versuchsort, Bauwerksgeometrie



Versuchsort, Bauwerksgeometrie, Bauablauf

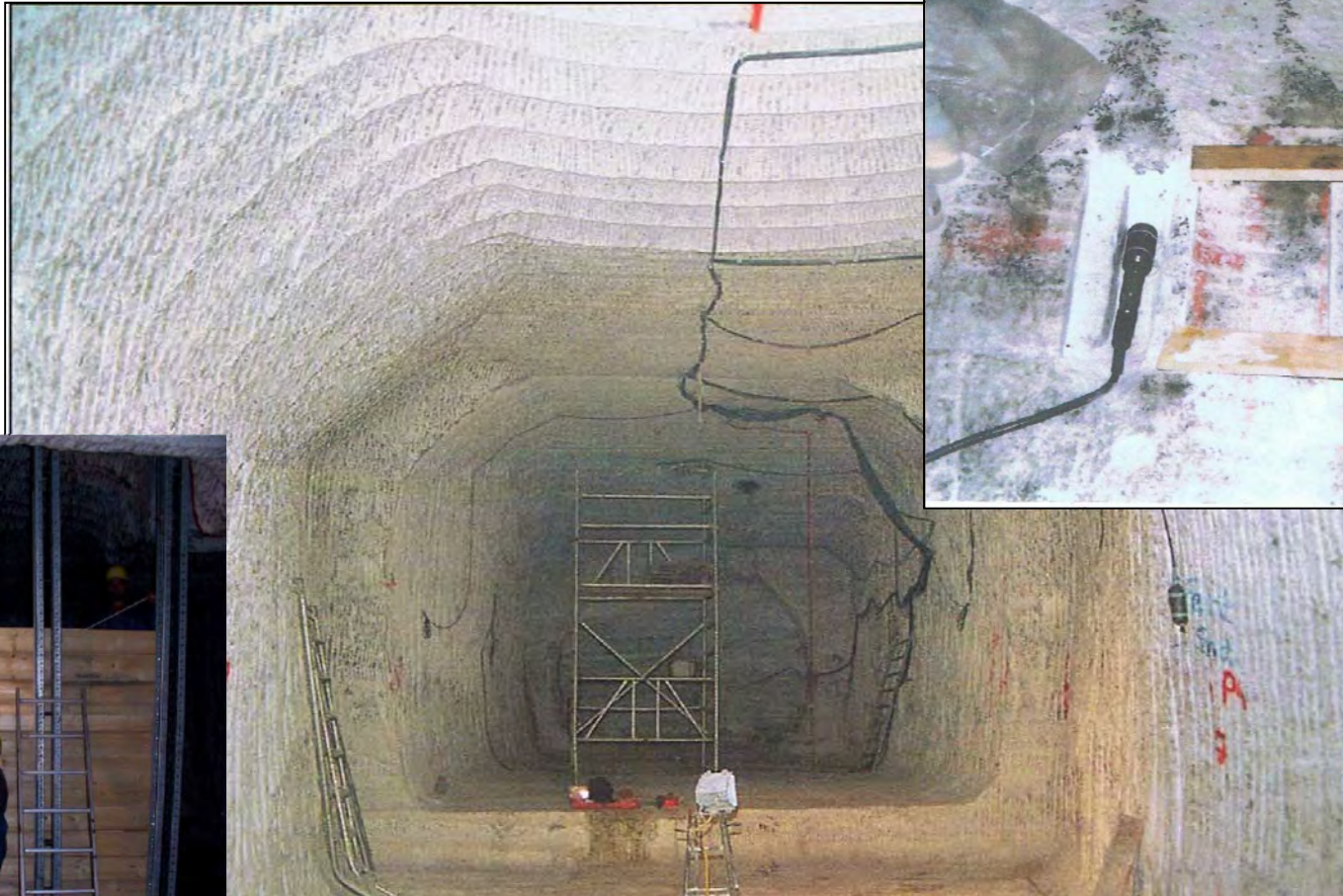
Semimobile Misch- und Pumpanlage zur Herstellung von 5 – 30 m³/h Sorelbeton mit durchgehendem Baustofftransport



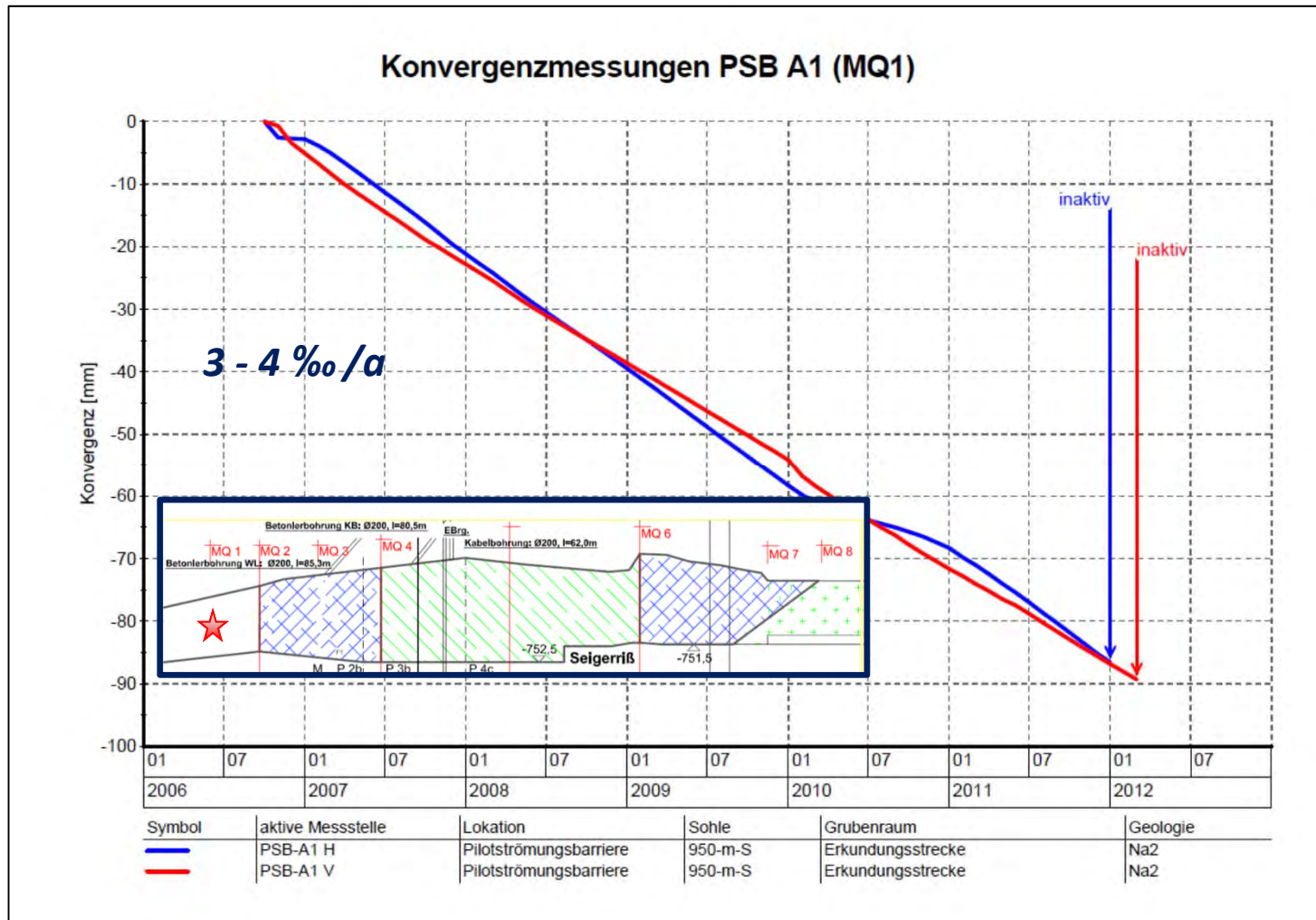
Im Vergleich dazu:

PSB A2 wurde mit Chargenmischer mit max. 6 m³/h betoniert
 Vorprodukt wurde in BIG-BAG angeliefert

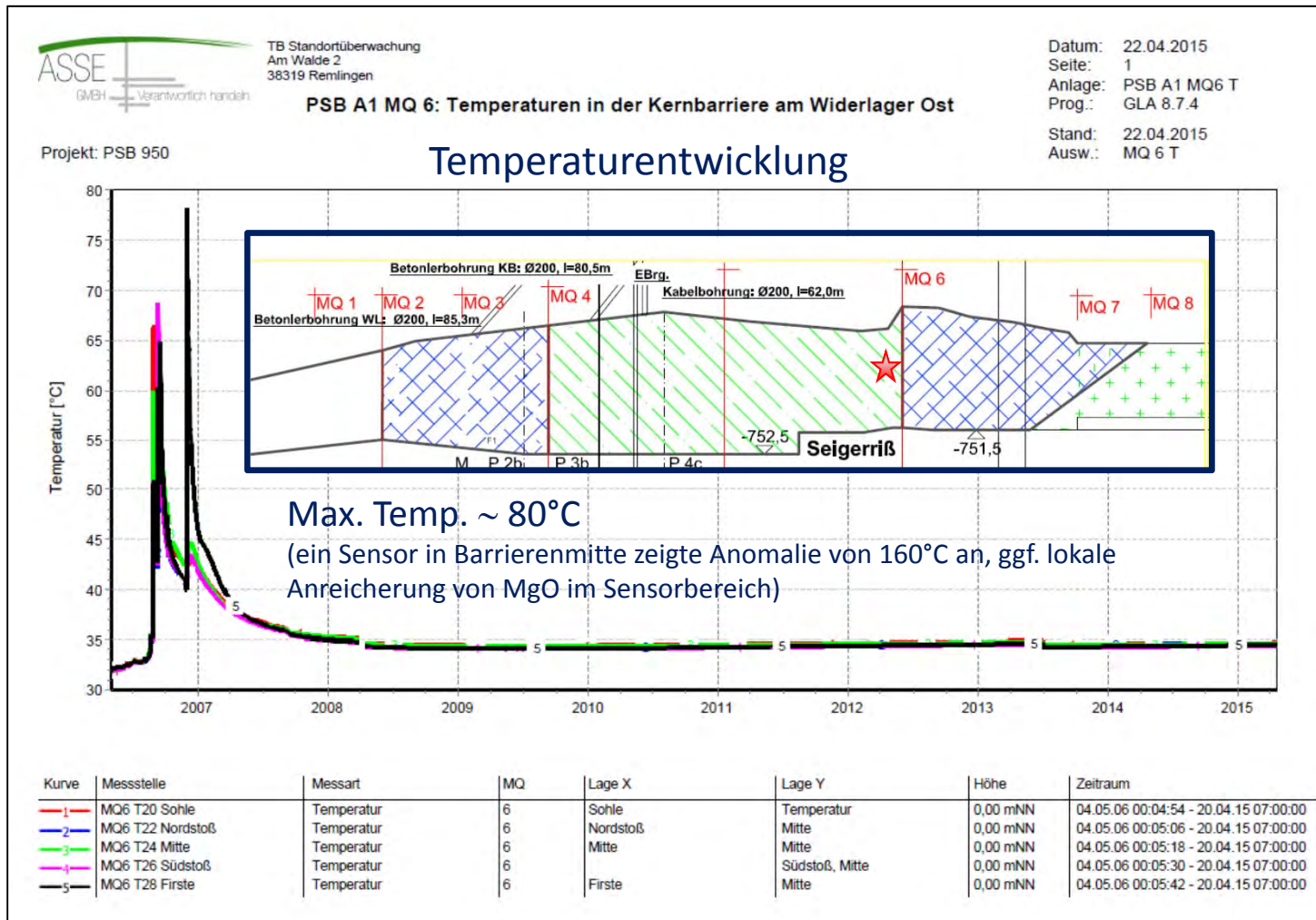
Versuchsort, Bauwerksgeometrie, Bauablauf



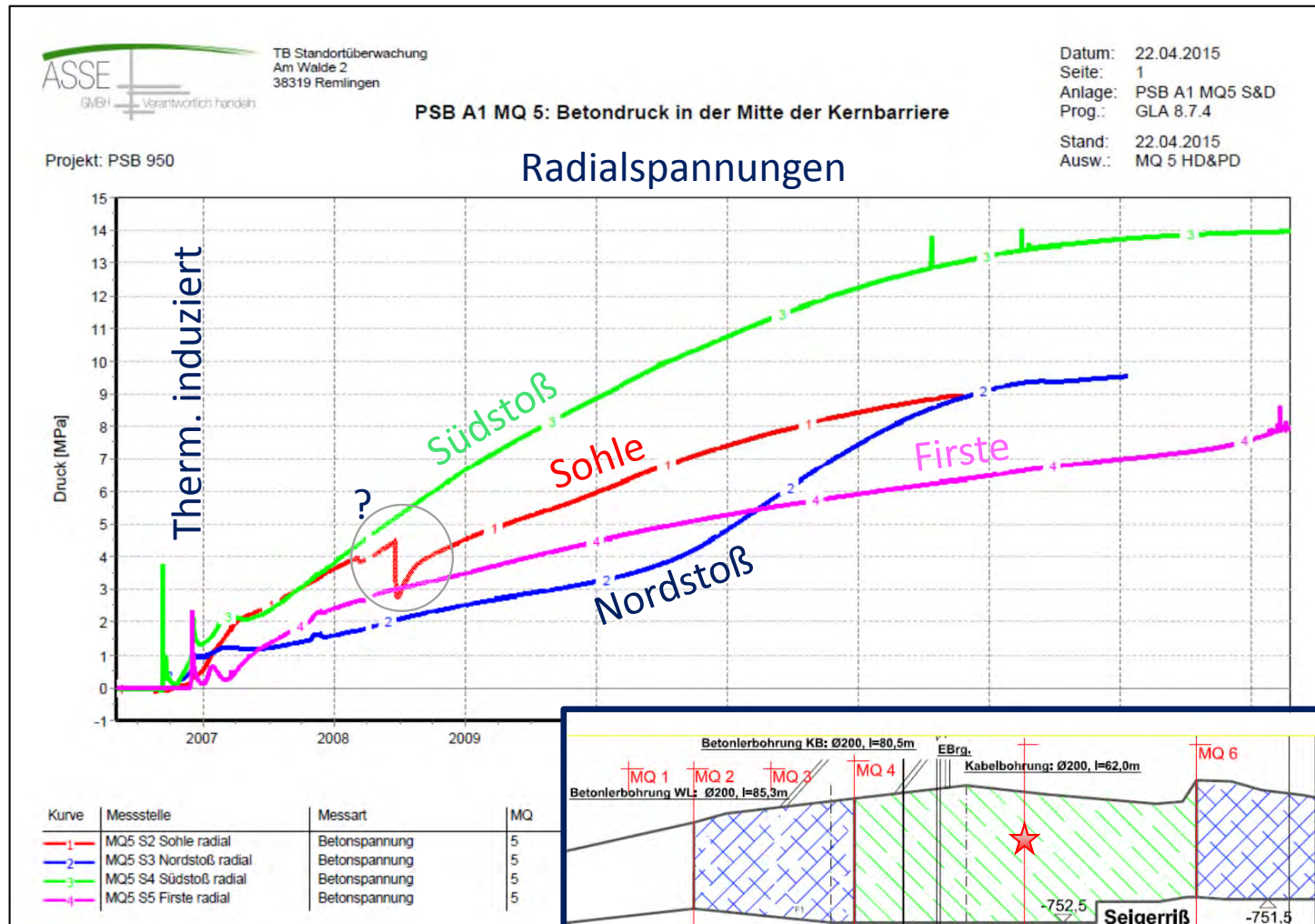
Ergebnisse der geotechnischen Messungen



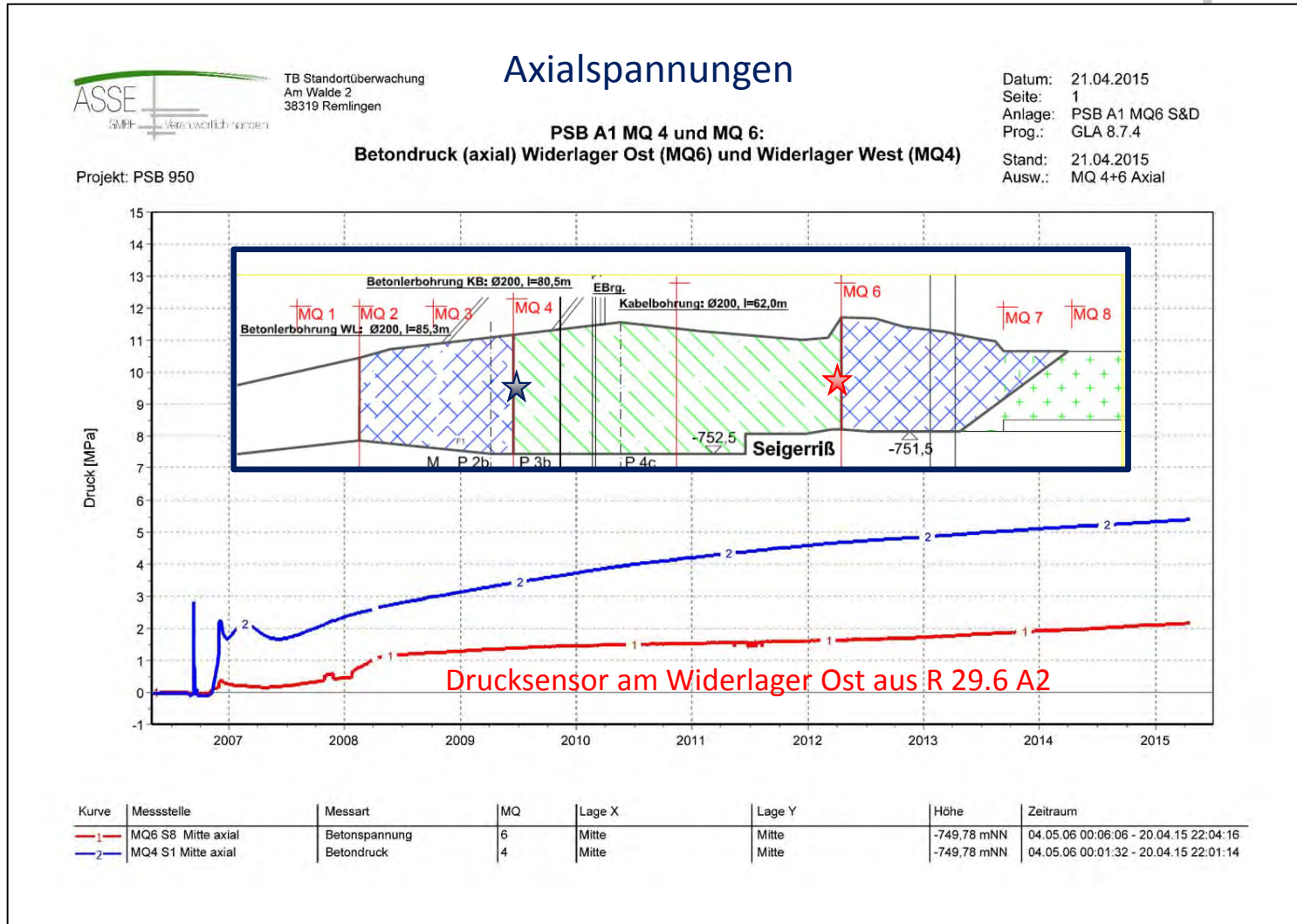
Ergebnisse der geotechnischen Messungen



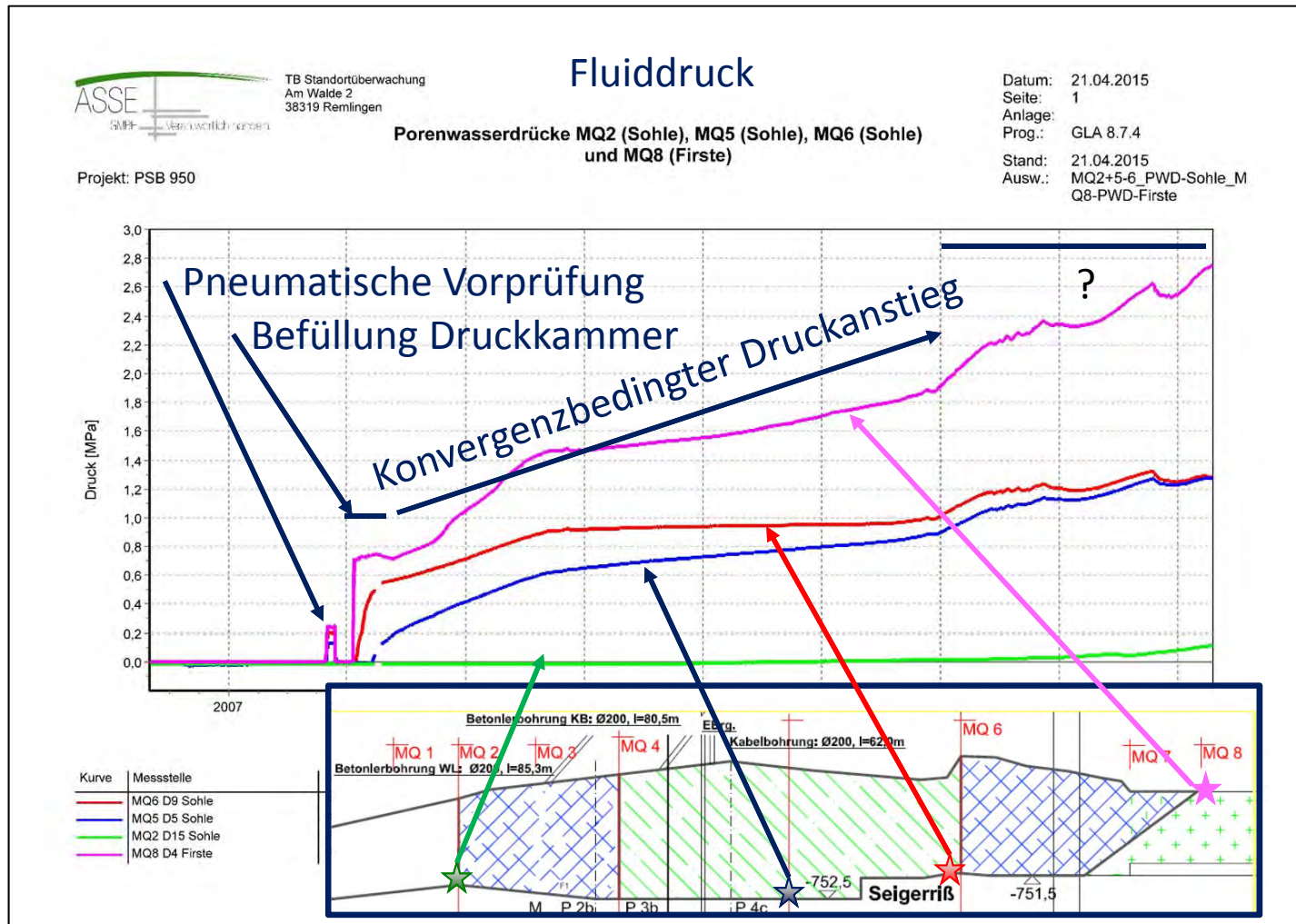
Ergebnisse der geotechnischen Messungen



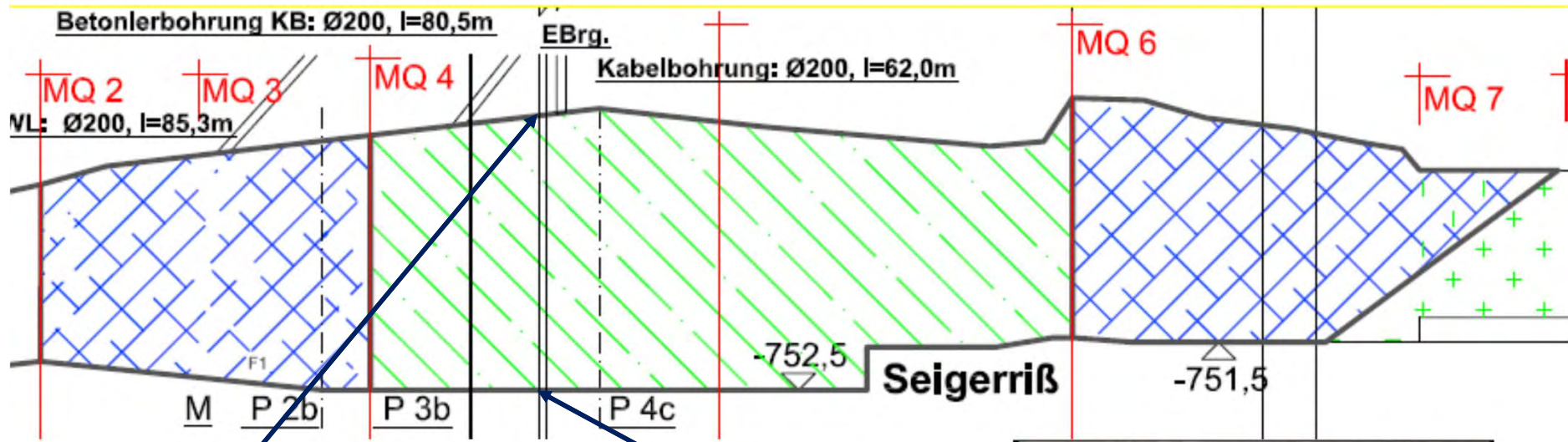
Ergebnisse der geotechnischen Messungen



Ergebnisse der geotechnischen Messungen



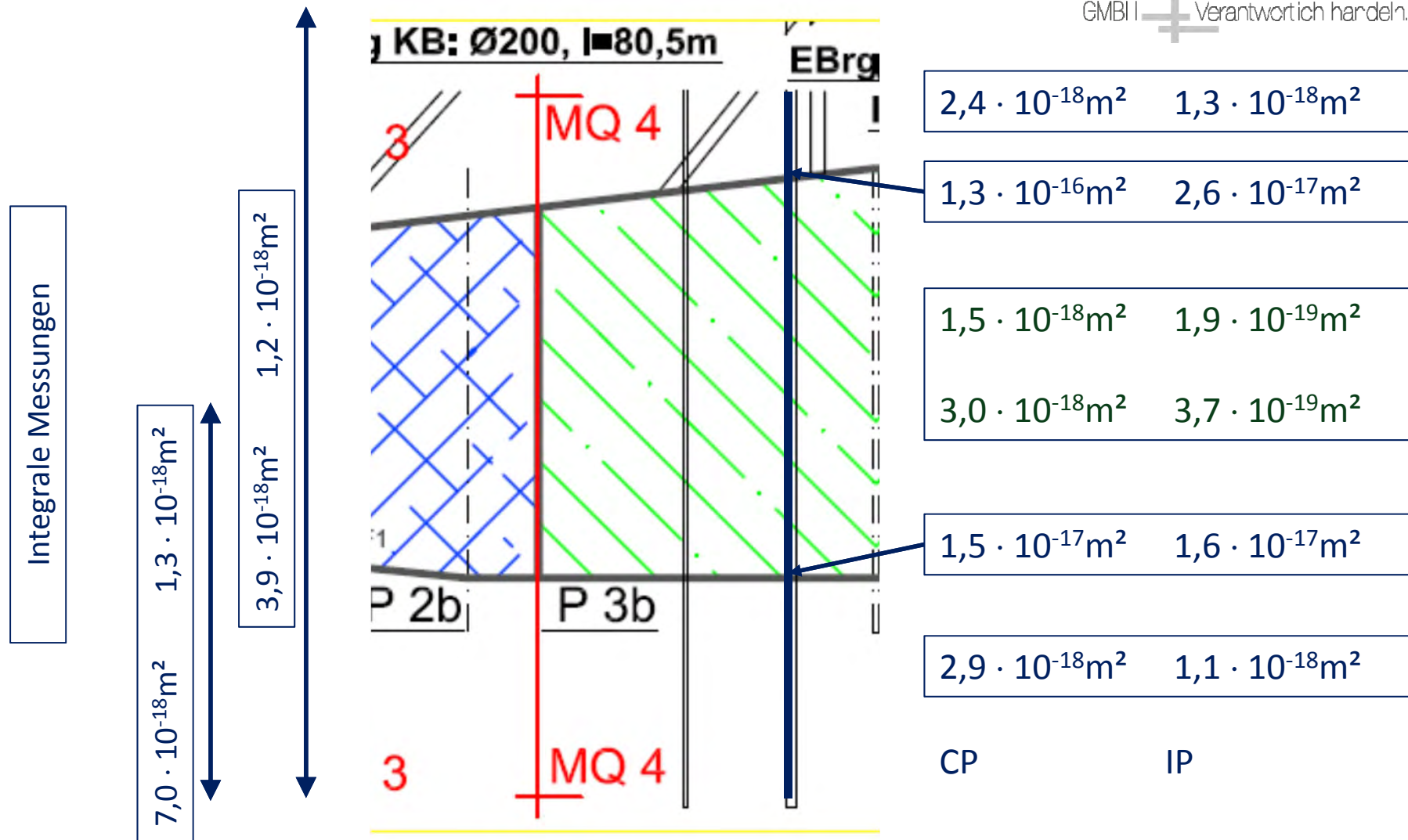
Ergebnisse der geotechnischen Messungen



Untersuchungsbohrung PSB A1 EB 1, Übergang vom Steinsalz zum Sorelbeton bei Bohrlochteufe 62,2 m

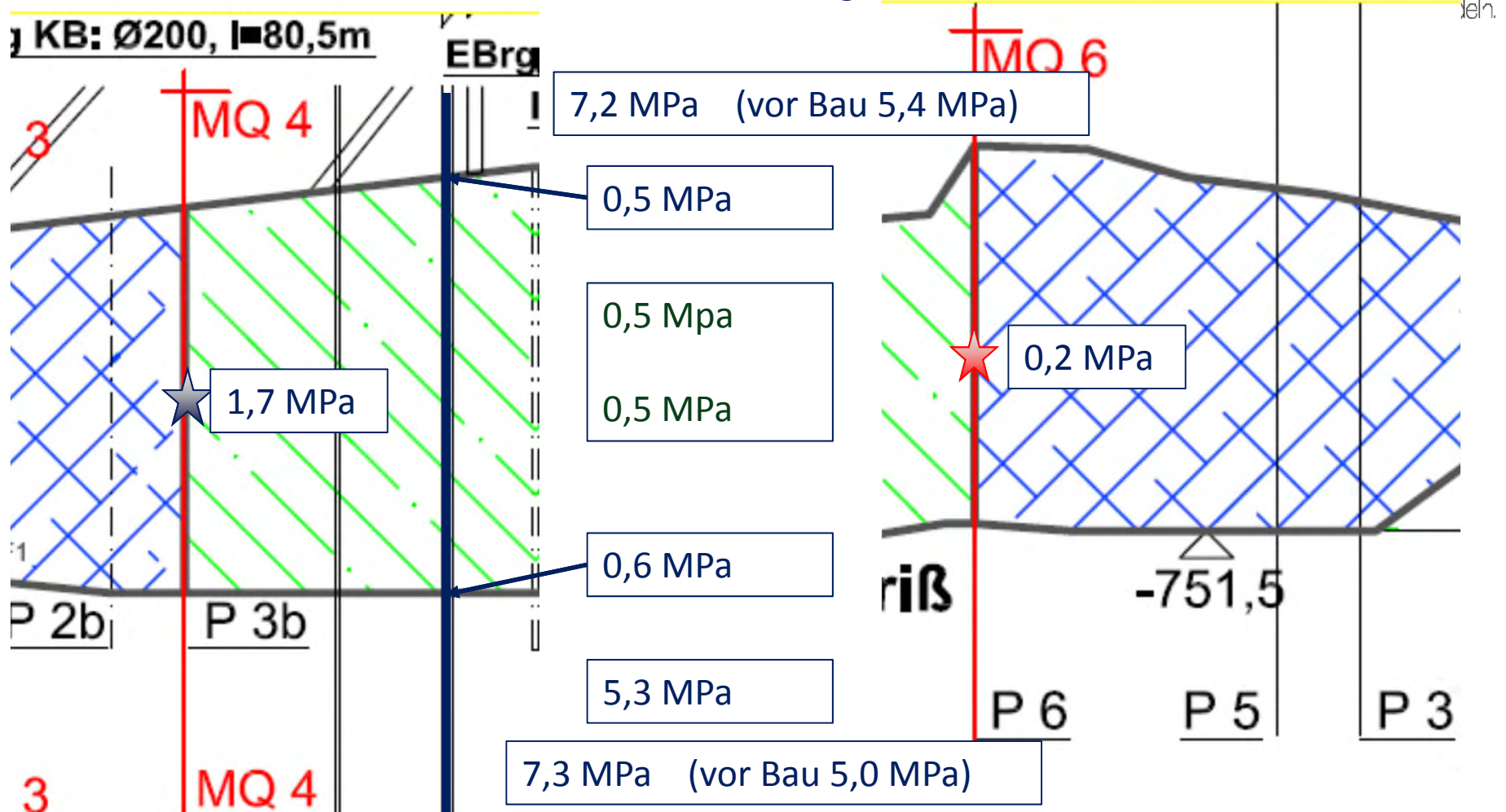
Untersuchungsbohrung PSB A1 EB 1, Übergang vom Sorelbeton zum Steinsalz bei Bohrlochteufe 67,9 m

Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen



Ergebnisse der Spannungssondierung

ca. 6 Monate nach Bauwerkserstellung



⇒ Ca. 0,5a nach Bauwerkserstellung: Erhöhung der minimalen Druckeinspannung um ca. 2MPa durch form- und kraftschlüssigen Einbau, aufkriechendes Gebirge und steifen Sorelbeton

Zusammenfassung / Fazit

1. Der Bau der PSB A1 erfolgte trotz technischer Schwierigkeiten im Wesentlichen planmäßig.
2. Die technischen Fragestellungen zur Bauausführung wurden beantwortet.
3. Die verwendete Sorelbetonrezeptur A1 erwies sich bei dem in der Asse verwendeten Maschinenpark als robust und sicher handhabbar.
4. Aus den Untersuchungsergebnissen konnten entsprechende Vorgaben für die Qualitätssicherung für den Routinebetrieb abgeleitet werden.
5. Durch die hohe Steifigkeit des Sorelbetons trat in Verbindung mit den standortbezogenen Konvergenzraten der gewünschte zügige Anstieg der Radialspannungen ein.
6. Die hohe Dichtigkeit des Baustoffs gegenüber $MgCl_2$ -Lösungen wurde belegt.
7. Die integrale Dichtigkeit des Bauwerks und damit auch die Rissfreiheit wurde durch In-situ-Permeabilitätsmessungen sowie durch eine mehrjährige Druckbeaufschlagung mit $MgCl_2$ -Lösungen mit mehr als 1 MPa nachgewiesen.



Die PSB A1 belegte die technische Machbarkeit und Funktionalität im Sinne der Anforderungen an Strömungsbarrieren in der Asse

Stilllegung ERAM – In-situ-Versuch für ein Abdichtbauwerk im Anhydrit im Bergwerk Bleicherode

Ralf Mauke

Bundesamt für Strahlenschutz

Fachbereich Sicherheit nuklearer Entsorgung

Fachgespräch "Verschlusssysteme – In-situ-Bauwerke aus Magnesiabaustoff und dessen chemisch-mechanische Eigenschaften im Hinblick auf HAW-Endlager“

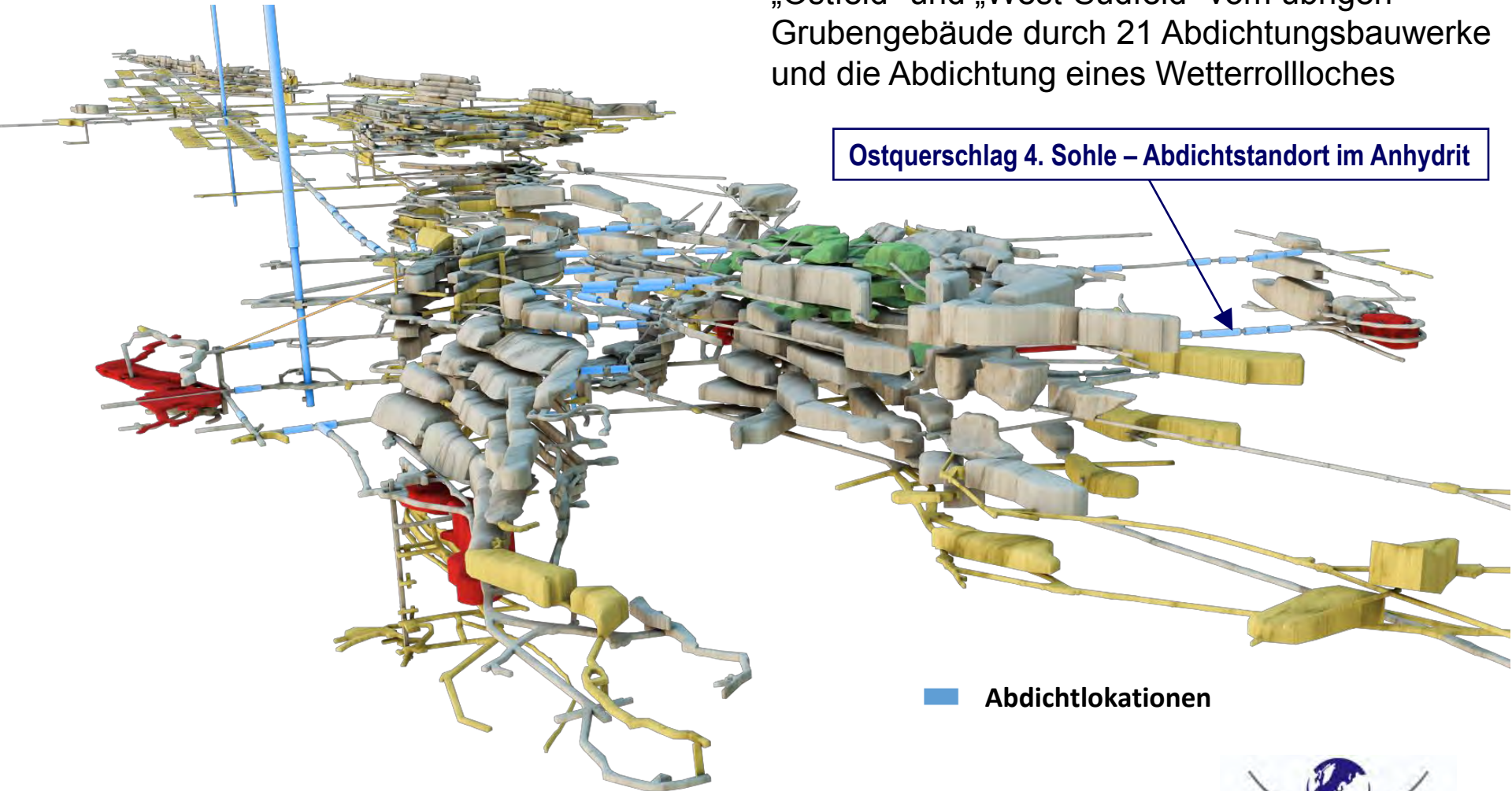
Freiberg, 28./29.04.2015

Gliederung

- Einführung, Stilllegungskonzept
- Vorlaufende Untersuchungen zum Großversuch
- Großversuch Bleicherode
- Nachlaufende Untersuchungen
- Konsequenzen

Stilllegungskonzept

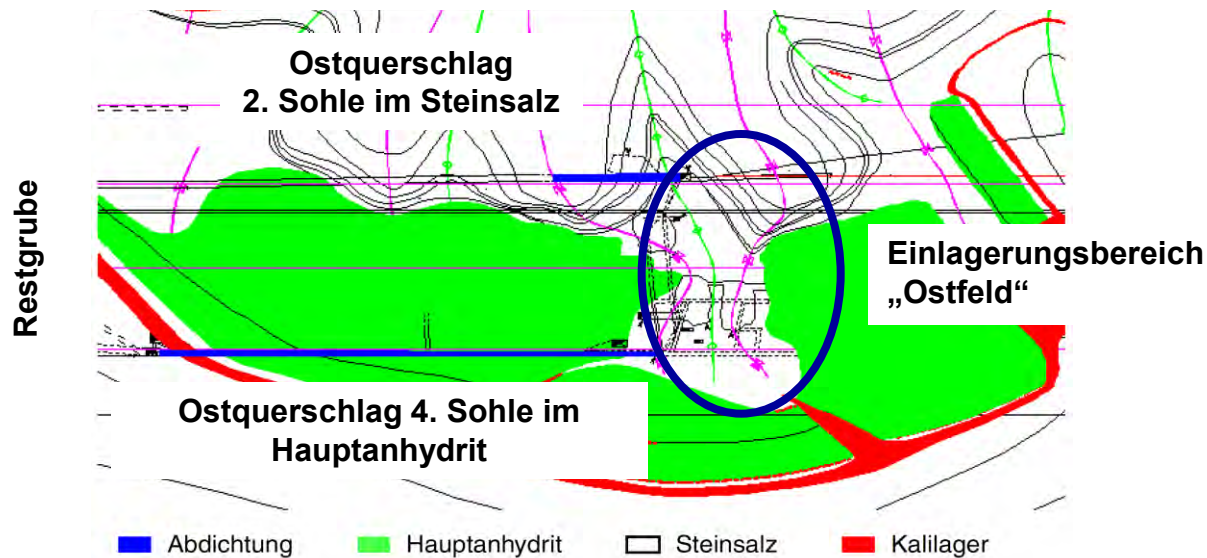
- **Weitgehende Verfüllung der Hohlräume des Grubengebäudes mit Salzbeton**
- **Schachtabdichtung**
- **Abtrennung der Einlagerungsbereiche „Ostfeld“ und „West-Südfeld“ vom übrigen Grubengebäude durch 21 Abdichtungsbauwerke und die Abdichtung eines Wetterrolloches**



Ostquerschlag 4. Sohle – Abdichtstandort im Anhydrit

■ Abdichtlokationen

Geologische und geotechnische Standortsituation - östlicher Bereich des Endlagers Morsleben



Hauptanhydrit

- potenziell geklüftet
- sprödes Materialverhalten
- kein Aufkriechen (!)

Abzudichtende Strecke im Ostquerschlag 4. Sohle im Hauptanhydrit

- Länge 150m
- Querschnittsfläche ca. 25m²
- Auflockerungszone (ALZ)
- auffahrungsbedingte Zone (ABZ)

Abdichtbauwerk im Anhydrit (Konzeptplanung, KPL Stand: 2008)

Ziel: Verzögerung des möglichen Zutritts von Lösung in den Einlagerungsbereich Ostfeld

- Damm aus quellfähigem Magnesiabinder (Referenzmaterial: DBM2)

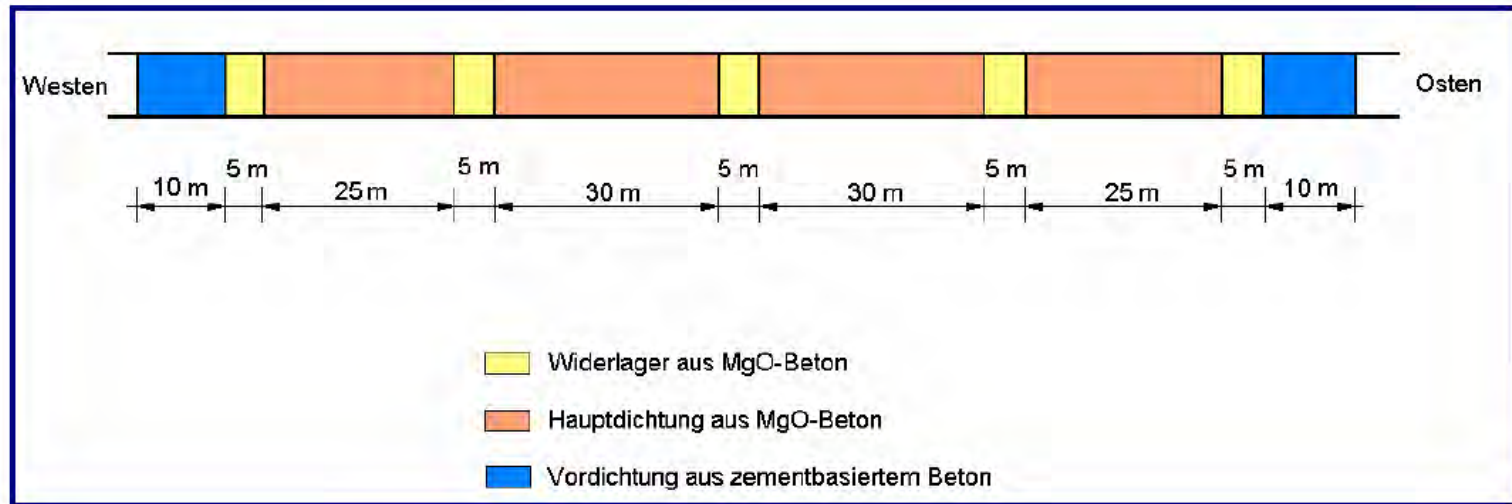
Einwirkungsszenarien

- Lösungsdruck aus Überschusslösung bis 2. Sohle im Ostfeld (temporär)
- Lösungsdruck (NaCl-Lösung bis IP21-Lösung) Restgrube bis Tagesoberfläche (langfristig)
- Gasdruck im isolierten Einlagerungsbereich Ostfeld
- Chemismus

Nachweiskonzept - langfristiger Quelldruck durch Quellvermögen des Baustoffs (Auftragnehmer: K-UTEC Sondershausen mit Anhängen der TU BAF IfAC, IfG Leipzig, IBeWa Freiberg)

- Massenbauwerk aus Magnesiabinder DBM2
- Ausbildung eines Quelldrucks (Volumenexpansion)
- Überdrückung der Kontaktzone Bauwerk-Gebirge
- Rechnerische Nachweisführung mit langfristigem Quelldruck ≥ 1 MPa

Streckenabdichtung im Anhydrit - Prinzipskizze



Ergänzende Labor- und in situ - Versuche zur Erweiterung der Datenbasis und Untermauerung der Konzeptplanung:

- Quelldruckversuche mit MgO-Beton in einer grossen Versatzdruckzelle
- Nachweis der dauerhaften Einspannung von MgO-Beton geplant in
 - einem seigeren Großbohrloch (\varnothing ca. 1,25 m) und
 - einer neu aufgefahrenen Strecke (F ca. 7,5 m², L ~ 10 m)

Vorlaufende Untersuchungen

Magnesiabinder DBM2 – Konzeptplanung 2008

- Entwicklung Dammbaumörtel 2 (DBM2) in Vorhaben FKZ 02C1214 (2005-07) (Verbundprojekt: K-UTEK AG mit IfG-Leipzig und Bauhaus-Universität Weimar)
- Zusammensetzung

MgO	10,5 Ma-%
Quarzsand	34,3 Ma-%
Anhydritmehl	29,5 Ma-%
Microsilica	4,5 Ma-%
Fließmittel auf Carboxylat-Basis (Woerment BV 787)	0,4 Ma-%
MgCl ₂ -Lösung (390-430 g/l)	20,8 Ma-%

- Dauerhafte Volumenexpansion $2,1 \pm 0,3$ % infolge 3-1-8-Sorelphasenbildung
- Temperaturerhöhung 40 bis 50 K (wurde in der KPL als nicht relevant eingestuft)
- Permabilität $4,3 \cdot 10^{-19}$ m² bis $1,8 \cdot 10^{-19}$ m² (bei Gas), $<4 \cdot 10^{-19}$ m² (bei NaCl-Lösung), $<1 \cdot 10^{-20}$ m² (bei Q-Lösung)
- Porosität 18,7%, Porensättigung 77,4%
- Einaxiale Druckfestigkeit >50 MPa
- Hohe Steifigkeit (E-Modul 20 GPa)

Gegenständlicher Nachweis Quelldruck

Gestuftes Vorgehen:

1. FuE-Vorhaben FKZ 02C1214:

- Versuche im Labormaßstab – Nachweis Quelldruck (2005-2007)

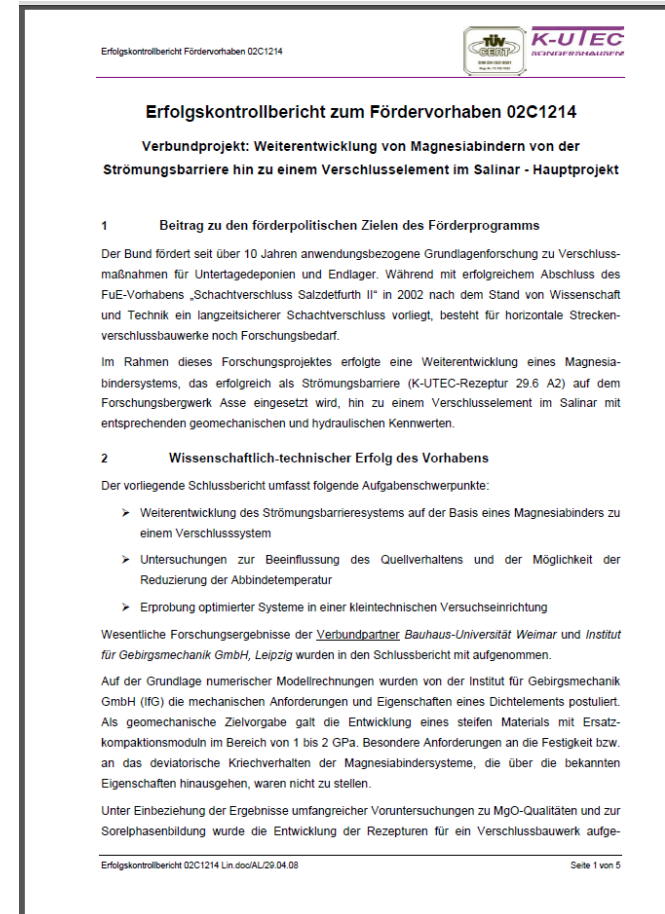
2. Technikumsversuch parallel zur KPL für das BfS:

- K-UTEK Stahlzylinder im Technikumsmaßstab (2008)

3. Technikums– und in situ-Versuche nach der KPL

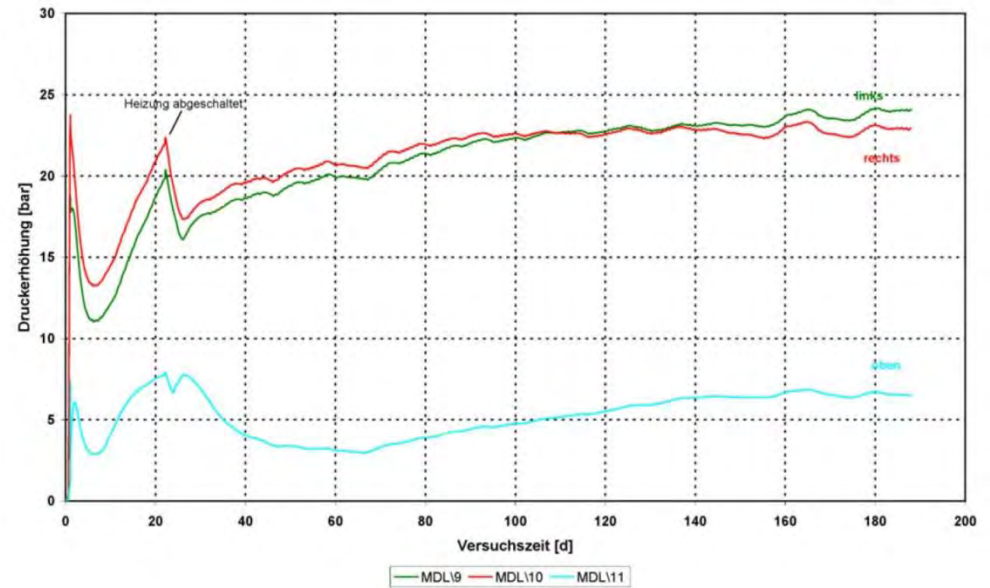
(bzgl. Erweiterung Datenbasis und Untermauerung der KPL):

- IfG-Versatzdruckzelle im Technikumsmaßstab (2009-2010)
- in-situ Großbohrloch im Bergwerk Bleicherode (Ø1,25 m, 2,25 m tief, wurde zurückgestellt)
- Großversuch Bleicherode (2010)



Quelldruckversuche

- Großzylinder – Technikumsversuch der K-UTEC parallel zur KPL (2008)
 - Stahlzylinder: Wandstärke = 10mm, Länge = 2 m, $\varnothing = 1\text{m}$, Volumen $\sim 1,57\text{m}^3$
 - Temperaturanstieg bis 107°C (infolge äußerer Wärmezufuhr)
 - Druckmesskissen
 - Ursache geringerer Druck obere Messstelle nicht benennbar

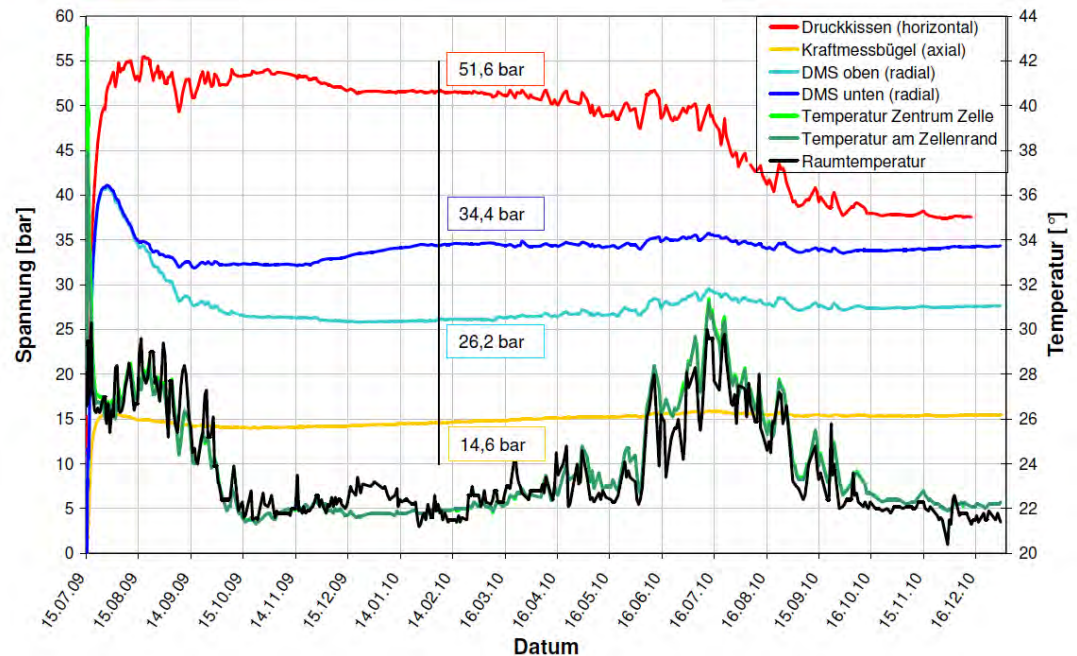


Quelldruckversuche

- IfG-Leipzig (2009-2010)



- Innen- \emptyset = 50,4 cm, H = 56 cm, V = 112 dm³
- Druckmessung:
 - DMS > 25 bar,
 - Druckmesskissen > 35 bar,
 - Kraftmessbügel > 15 bar (Wandreibung)
- Temperatur (max. 43°C)



Großversuch Bleicherode

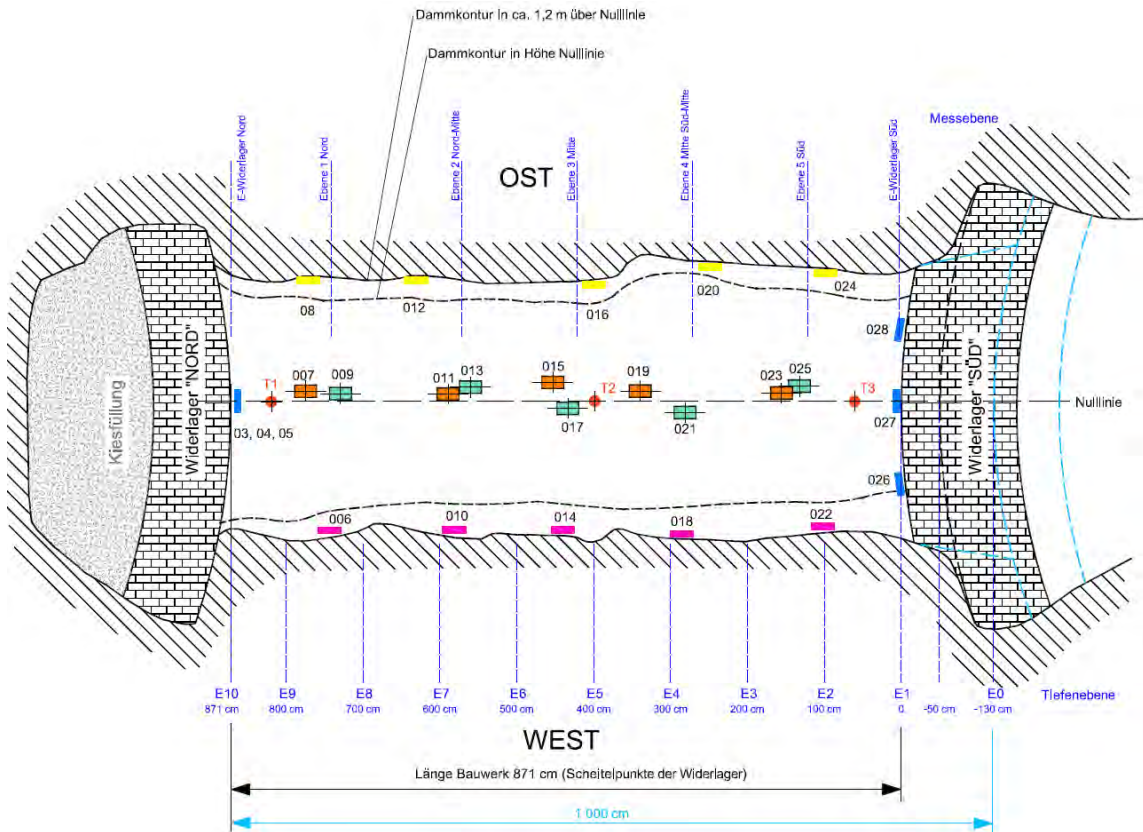
Versuchsziele Großversuch und Standortauswahl

- Ziele des Großversuchs
 - Nachweis eines dauerhaften Quelldrucks ≥ 1 MPa
 - Bautechnische Machbarkeit
 - (Möglichkeit einer Dichtigkeitsprüfung mittels Druckkammer)
- 2009 kein praktikabler Standort im ERAM für einen Großversuch vorhanden – Ausweichen auf das Bergwerk Bleicherode
- Hauptförderstrecke III (1977/78 im Bohr- und Sprengvortrieb aufgefahren, B x H = 8m x 4m)
- Streckenstummel für Großversuch im Bohr- und Sprengverfahren neu hergerichtet
- Beraubung der Kontur (kein Nachschnitt mit TSM möglich)
- Geologische Standortcharakterisierung einschl. Hydrofrac-Messungen



Geometrie und Widerlager

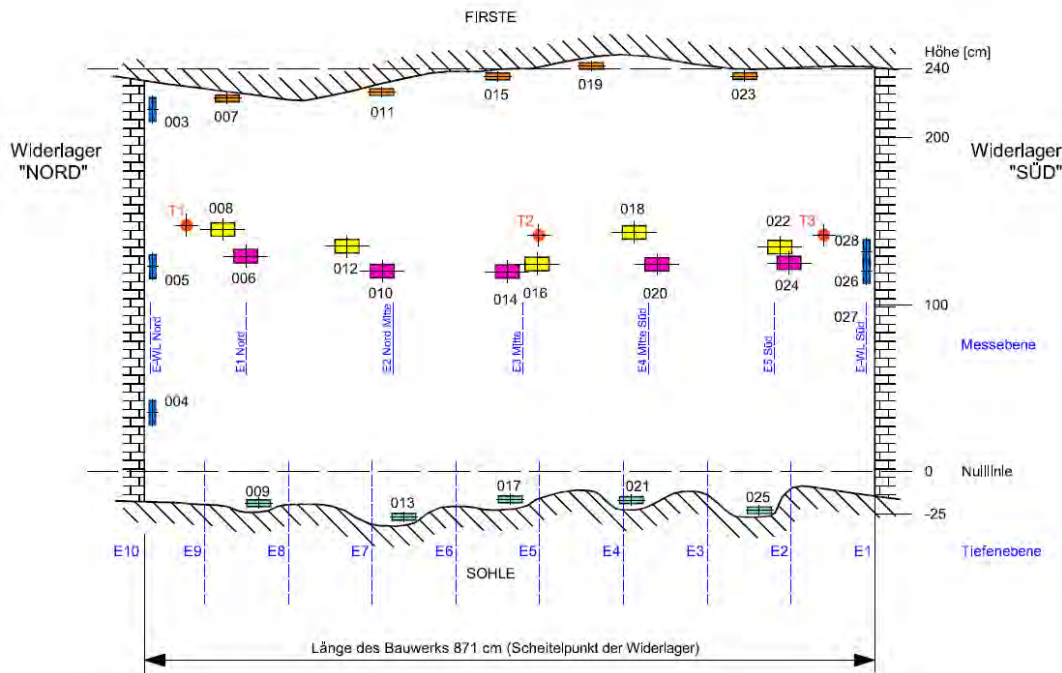
- $B \times H \times L \approx 3,1 \text{ m} \times 2,6 \text{ m} \times 8,7 \text{ m}$
 $A = 7,9 \text{ m}^2, V = 68,8 \text{ m}^3$
- Widerlager aus Hartbrandklinker
- Druckkammer mit Kiesfüllung



- Messgeber Firste
 - Messgeber Sohle
 - Messgeber WL
 - Messgeber West
 - Messgeber Ost
- Druck- und Temperaturmessgeber
- T1...3 ■ Temperaturmessgeber

Instrumentierung

- 20 Druck- und Temperaturmessgeber an der Kontur in Stößen, Sohle und Firste
- 3 Druck- und Temperaturmessgeber am nördlichen Widerlager (innen)
- 3 Druck- und Temperaturmessgeber am südlichen Widerlager (innen)
- 3 Temperaturmessgeber im Kern
- Verschiebungsmessung am WL „SÜD“ (Laser)



| Verantwortung für Mensch und Umwelt |



Nördliches WL



Südliches WL

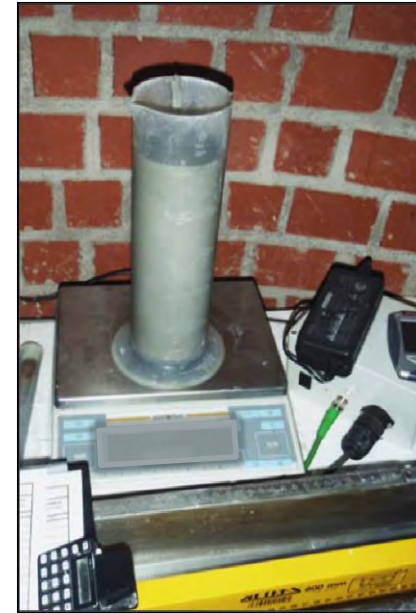
- Messgeber Firste
 - Messgeber Sohle
 - Messgeber WL
 - Messgeber West
 - Messgeber Ost
- Druck- und Temperaturmessgeber
- ⊕ T1...3 Temperaturmessgeber



Bundesamt für Strahlenschutz

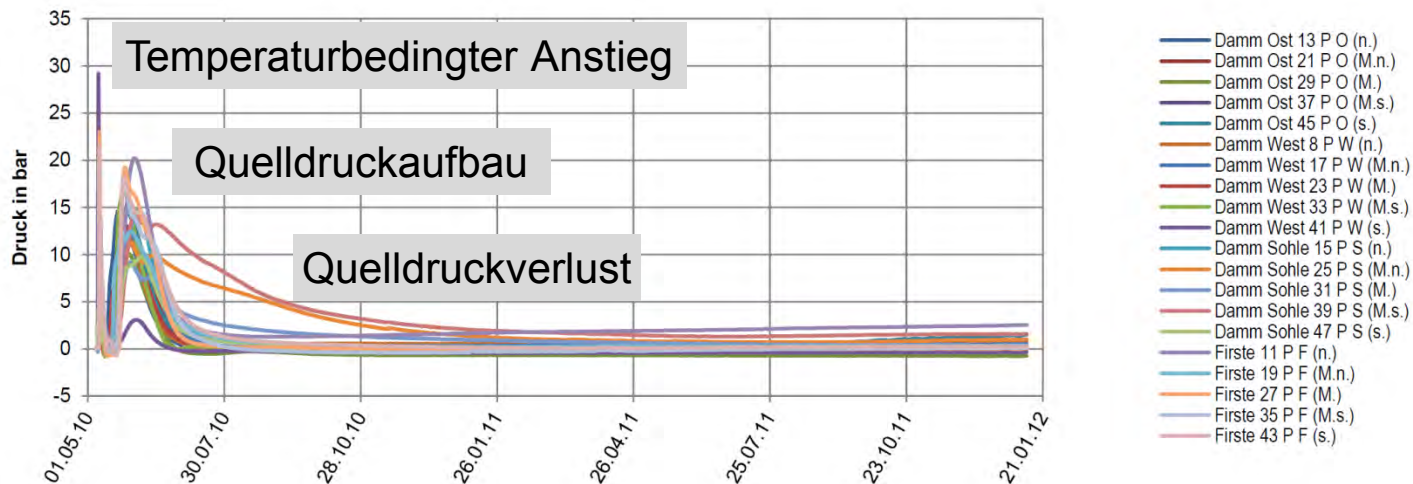
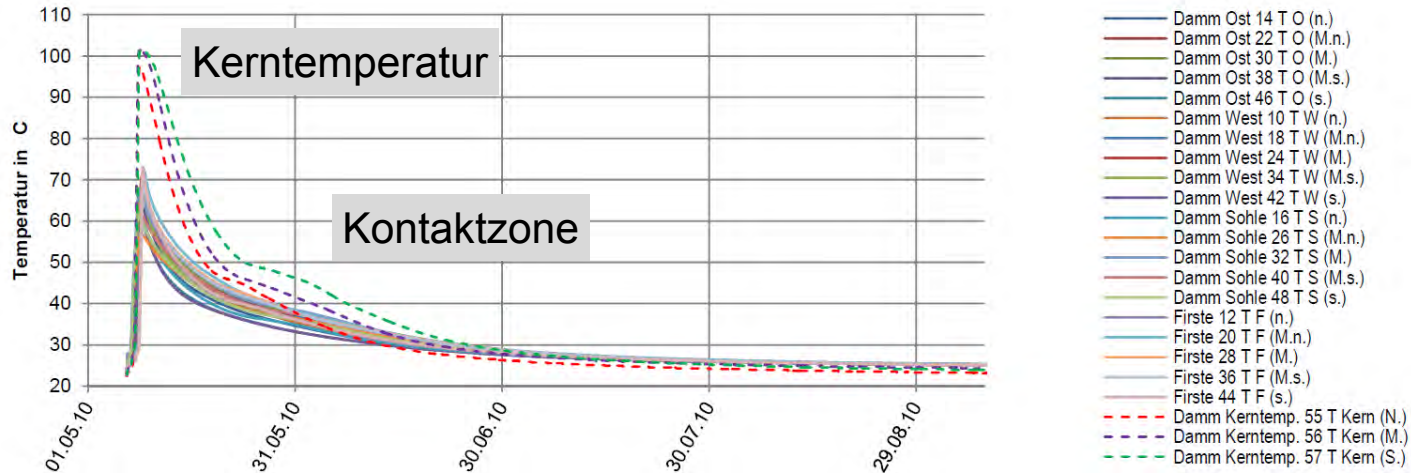
Einbau

- Einbauzeit ca. 34 h, Volumen ~ 63 m³ (05. bis 07.05.2010)
- Feststoff-Fertigmischung (Sackware)
- Chargenmischanlage mit Programmsteuerung: ca. 760 Mischungen, Mischzeit < 60 Sekunden je Charge
- Qualitätssicherung: Suspensionsdichte, Fließmaß



Messergebnisse Bleicherode

- Kerntemperaturen > 100°C
- Abnahme des Quelldrucks auf fast 0 MPa – **kein dauerhafter Quelldruck !!!**



Nachlaufende Untersuchungen

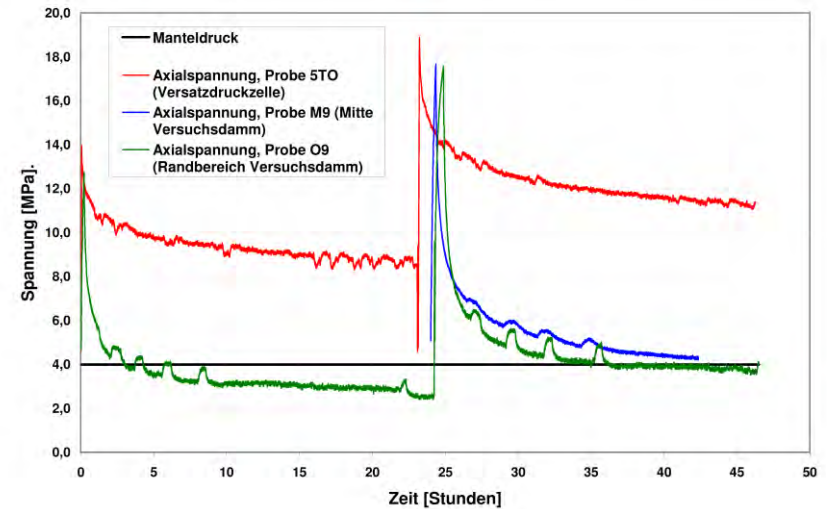
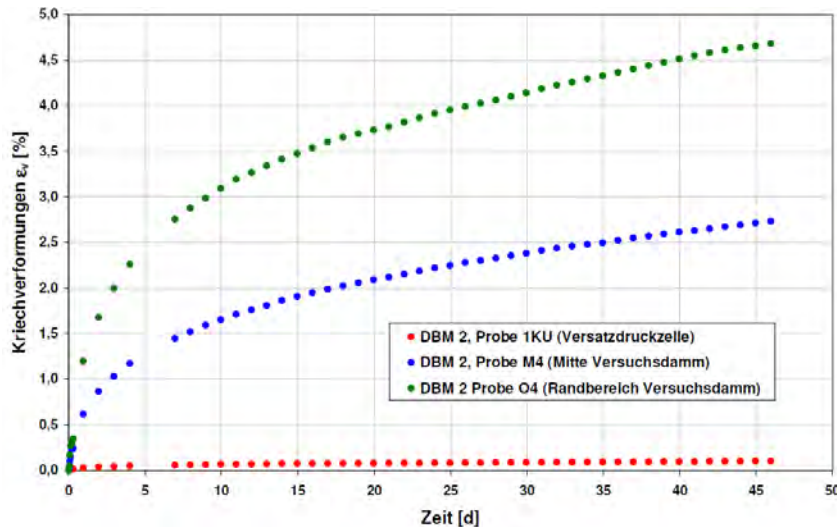
Ursachenfindung Ausbleiben des Quelldrucks

Ursachenermittlung für fehlenden Quelldruck (2010 bis 2014)

- Mögliche Ursachen:
 - Rezeptureinhaltung
 - Qualität der Baustoffkomponenten (MgO)
 - Misch- und Einbaubedingungen (Luftporeneintrag, Statik Widerlager)
 - Temperaturentwicklung
- Durchgeführte Untersuchungen (Probenmaterial aus 3 Kernproben):
 - Chemische Elementanalysen (zur Überprüfung der Baustoffzusammensetzung) → Nachweis der 3-1-8-Sorelphase
 - Phasenanalysen (XRD qualitativ und quantitativ)
 - kristall-morphologische Untersuchungen (REM)
 - Quecksilberporosimetrie, röntgencomputertomographische Porenanalyse (XRCT)
 - mechanische Versuche (einaxiale und triaxiale Druckversuche, isotrope Kriechversuche, Relaxationsversuche)
 - adiabatische Temperaturerhöhung ($\Delta T = 86 \text{ K}$), Wärmeleitfähigkeit
- Quelldruckversuche – Temperatureinfluss

Kriech- und Relaxationsversuche

- Material aus Technikumsversuch IfG-Leipzig und Großversuch Bleicherode

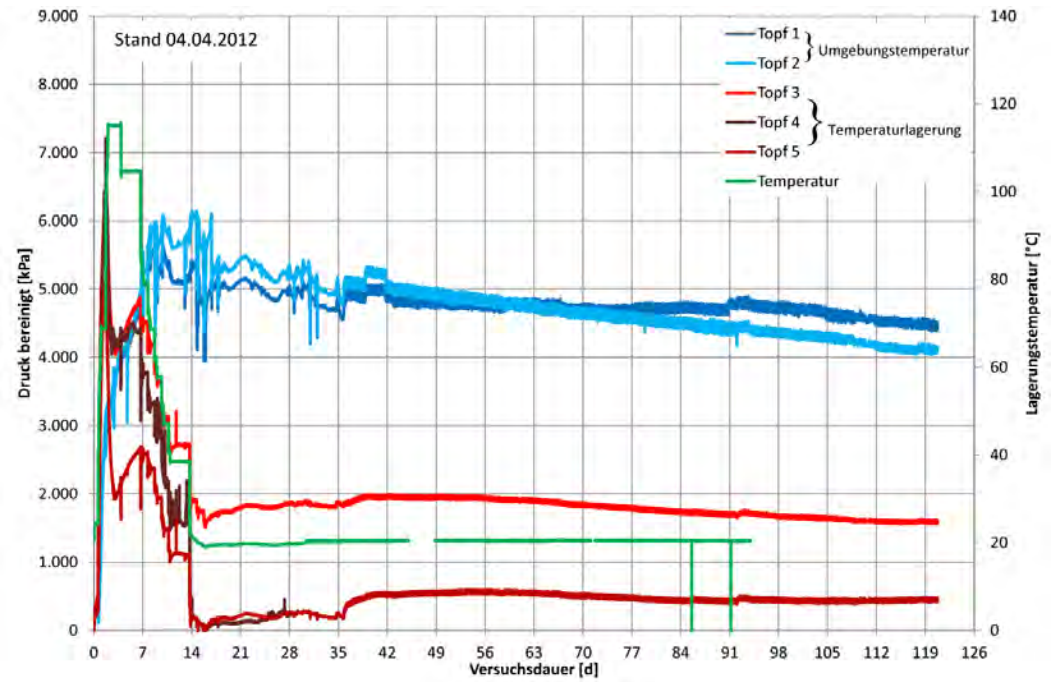


→ DBM2 im Versuch Bleicherode nicht in der Lage Deviatorspannungen aufzunehmen

Weitere Untersuchungsergebnisse geomechanischer Parameter, s. Vorträge (V10) des IfG Leipzig:
„Geomechanische Charakterisierung des Magnesiabaustoffs in Abhängigkeit von der Baustoffrezeptur“

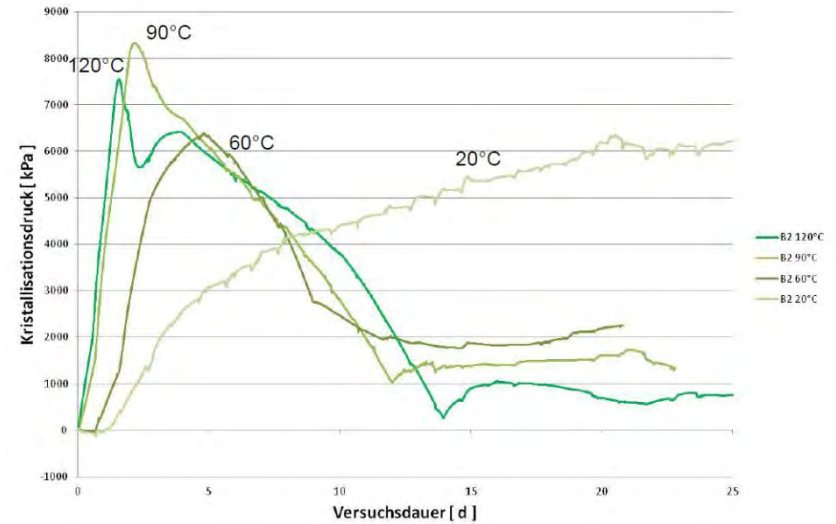
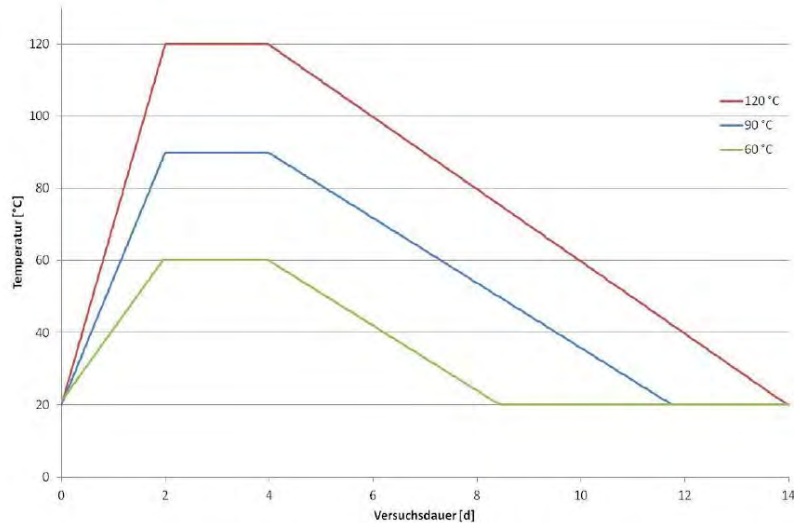
Quelldruckversuche mit DBM 2 – Temperaturprofil Großversuch

- Quelltopf aus Stahl mit $\varnothing = 148$ mm und $h = 300$ mm
- Instrumentierung mit 6 DMS in tangentialer Richtung
- Annäherung des Verlaufs der Kerntemperatur im Wärmeschrank (3 Töpfe)
- Lagerung bei Umgebungstemperatur (2 Töpfe)
- **Kein verbleibender Quelldruck ≥ 1 MPa!** (bei hohen Abbindetemperaturen)



Quelldruckversuche mit DBM 2 - Temperatureinfluss

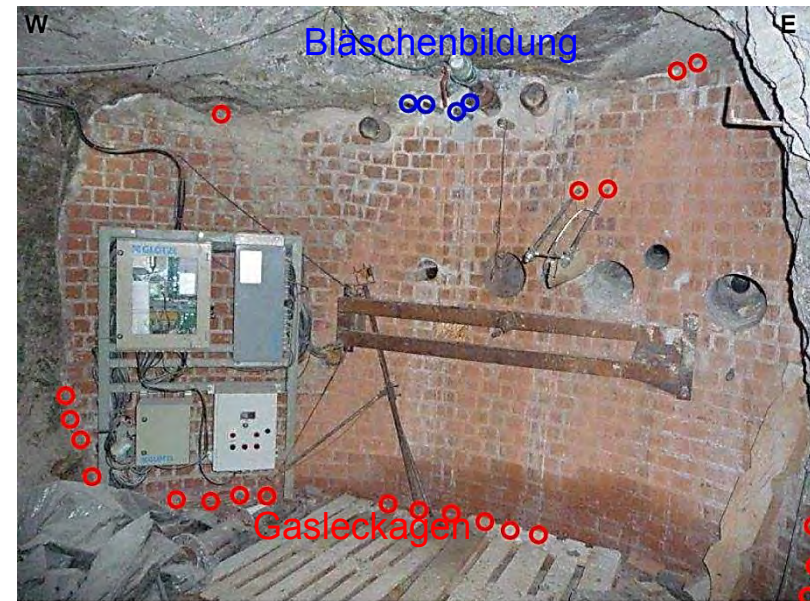
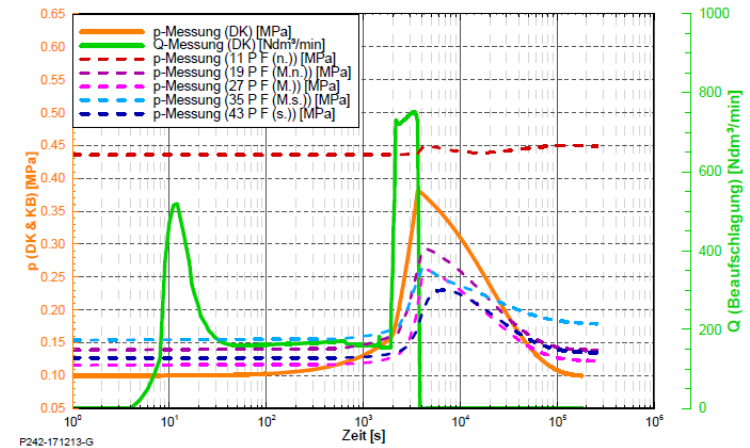
- Maximaltemperaturen (120°C, 90°C, 60°C) – Wärmeschrank



- umfangreiche begleitende Untersuchungen (mechanische Kennwerte, Phasenzusammensetzung)
- Ergebnis: kein dauerhafter Quelldruck bei DBM2 für Abbinde-temperaturen oberhalb 60°C nachweisbar**

Pneumatischer Bauwerkstest (Zeitraum: 10.-17.12.2013, Berichtsstand: 21.03.2014)

- Gastracer R134A
- zügiger Druckabbau innerhalb von 50 h
- Reaktion aller 5 Druckmessgeber in Firste, der ersten 3 in Stößen, der ersten 2 in Sohle
- Gasleckagen überwiegend in Sohle
- Flüssigkeitsaustritt (Bläschenbildung) aus mit Baustoff verfüllten Leitungen
- kein Gasaustritt aus 3 Kernbohrungen (Länge ~ 6 m)
- kein Gasaustritt aus bauwerksnahen Klüften im Anhydrit
- Abschätzung des Niveaus der effektiven Gaspermeabilität integral für das Bauwerk:
 $\sim 1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ mit Annahme: $k_{\text{Gebirge}} = k_{\text{Damm}}$
 $\sim 3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ mit Annahme: $k_{\text{Gebirge}} = 1 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$
- **Schwachpunkt: Kontaktzone Bauwerk-Anhydrit** (insbesondere im Sohlbereich)



Konsequenzen



Konsequenzen

- Vorsorgliche Bereitstellung eines in situ - Versuchsstandortes im ERAM:
 - Auffahrung im Realmaßstab (40 m Sprengvortrieb in 06/2012, 18 m Nachschnitt am Streckeneingang mit TSM inkl. Nachbehandlung mit Polierkopf, B×H = 5×4,5 m)
 - Standortcharakterisierung (baustoffunabhängig, *Untersuchungen dauern z.T. noch an*):
 - Doppellastplattenversuche (Elastizitäts- und Verformungsmoduln für 4 Belastungsbereiche: 0,8 bis 15 MPa an der Kontur und in 10 cm im Gebirge)
 - Charakterisierung der hydraulischen Eigenschaften der auffahrungsbedingten Zone (ABZ) und Auflockerungszone (ALZ):



- a) Voruntersuchungen zur Bestimmung des Testfluids Gas od. MgCl₂-Lösung einschl. begleitende Laboruntersuchungen (u. a. Feuchtegehalt bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen)
 - b) Durchführung von Permeabilitätsuntersuchungen direkt nach dem (schonenden) Nachschnitt – ggf. weitere spezielle Stoßbehandlung der Gebirgskontur - sowie nach ca. 2 Jahren Standzeit zur Ermittlung des Zeitverhaltens der konturnahen Zone (einschl. Ermittlung der Tiefe des gemeinsamen Bereichs ABZ/ALZ; Einsatz spezieller kombinierter Oberflächen- u. Bohrlochpackersysteme)
- Überarbeitung Konzept - Abdichtung im Anhydrit (Baustoffe, Konstruktionsweisen)
 - Bewertung der zu erwartenden Lösungszusammensetzung (mehr Realitätsnähe)
 - Verfolgung neuer Forschungsergebnisse (einschl. Stand WuT)

Zusammenfassung

- **Konzept mit Ausnutzung Quelldruck bei DBM 2 nicht realisierbar** - Ursache kein dauerhafter Quell- bzw. Expansionsdruck bei MgO-Bindern bei hoher Abbinde­temperatur (Massenbauwerke) nachweisbar, nur temporärer Quelldruck vorhanden
- **Alternativ betrachtete Konzepte:**
 - a) Magnesiabinder ohne Expansionsdruck mit Nachinjektion des Kontaktbereichs (Volumenkonstanz des Binders)
 - b) Salz­beton mit Prüfdruckinjektion (Korrosionsbeständigkeit, Schwinden)
 - c) MgO-Spritzbeton mit Asphalt­dichte­elementen
(vergleichbar mit den Großversuchen GV2 und GV3 des CARLA-Projekts, s. FKZ 02C1204 bzw. Vortrag von W. Kudla und M. Gruner, TU Bergakademie Freiberg, „Grube Teutschenthal – In-situ-Dammbauwerke GV1 (Magnesiaortbeton) und GV2 (Magnesiaspritzbeton)“)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !!



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



PTKA
Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Grube Sondershausen – Großbohrlochversuch mit MgO-Ortbeton (Projekt ELSA II)

Matthias Gruner, Martin Hofmann, Daniela Freyer & Wolfram Kudla

Fachgespräch: Verschlusssysteme aus Magnesiabaustoff
Freiberg 28.-29. April 2015



FuE-Vorhaben 02E11193A:

Schachtverschlüsse für Endlager für hochradioaktive Abfälle ELSA-Phase 2: Konzeptentwicklung für Schachtverschlüsse und Test von Funktionselementen von Schachtverschlüssen

Finanziert aus Mitteln des BMWi

Laufzeit: 01.05.2013 bis 31.12.2015

Verbundvorhaben mit DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine



Erste in situ Erprobung des im Vorhaben 02E10880

Zusammenhang von Chemismus und mechanischen Eigenschaften des MgO-Baustoffs

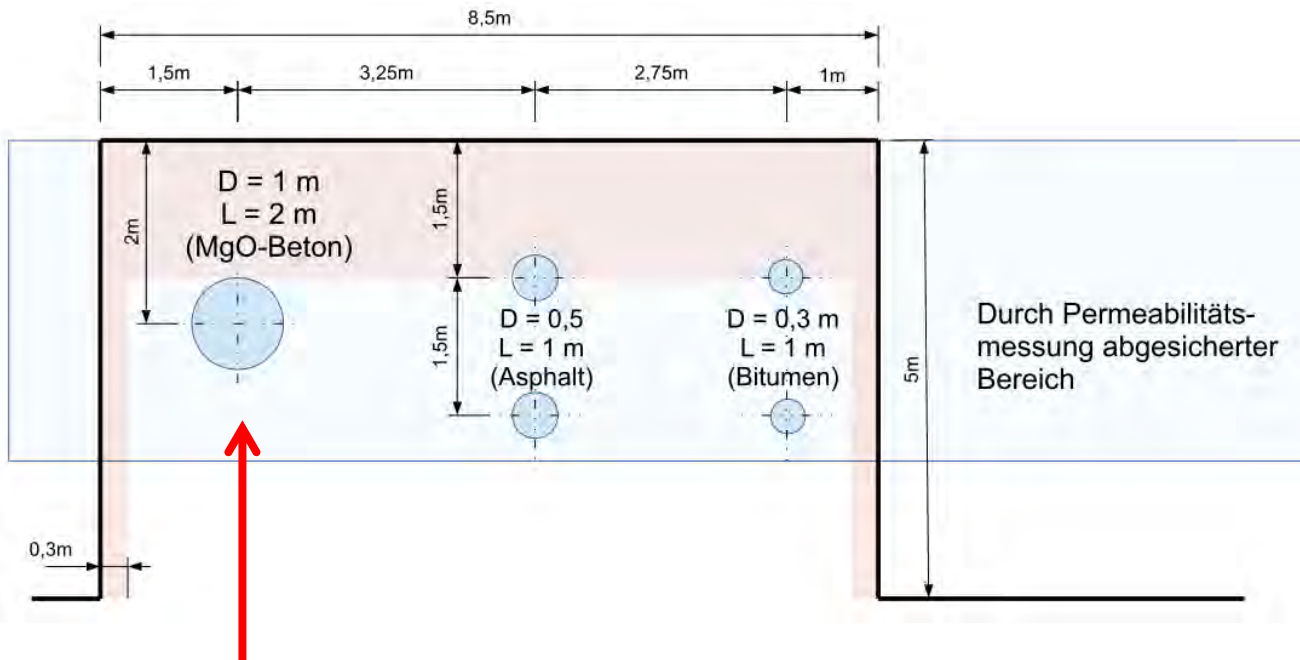
entwickelten MgO-Baustoffs **C3 (Bindemittelansatz R3a)**

MgO	6,8 %
Lösung	15,3 % (5 molale MgCl ₂ -Lösung)
Gesteinskörnung 0 – 8 mm	77,9 %
Molverhältnis	MgO : MgCl₂ : H₂O = 3 : 1 : 11

*Finanziert aus Mitteln des BMWi
Laufzeit: 01.12.2010 bis 30.09.2014*

D. Freyer, M. Gruner, U. Priestel:
Aushärtbare Baustoffmischung
und deren Verwendung.
Patentschrift DE 102010024974

Versuchsplanung: Versuchsort 2 – Grube Sondershausen



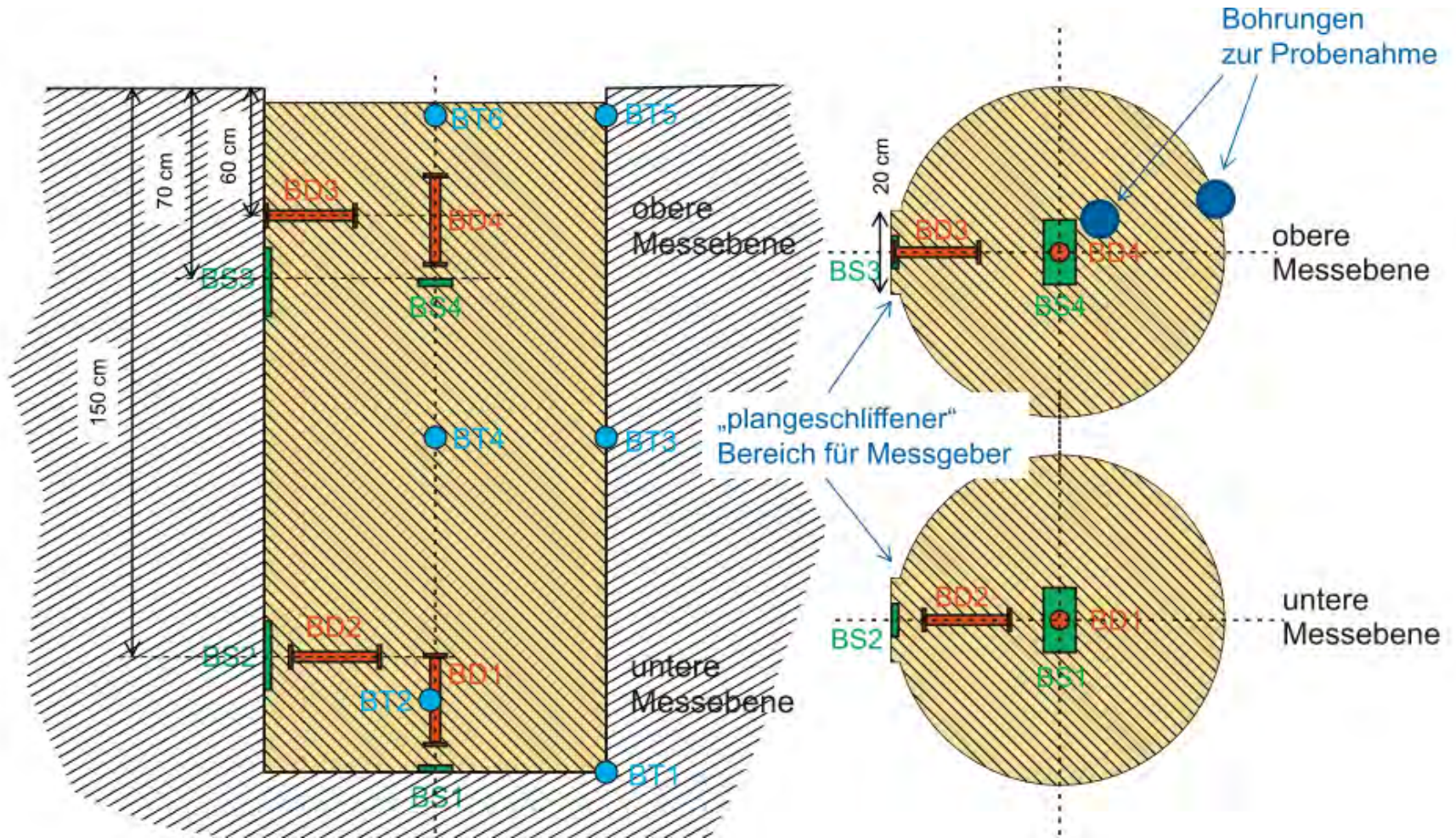
Großbohrlochversuch mit Ortbeton C3

Messziele:

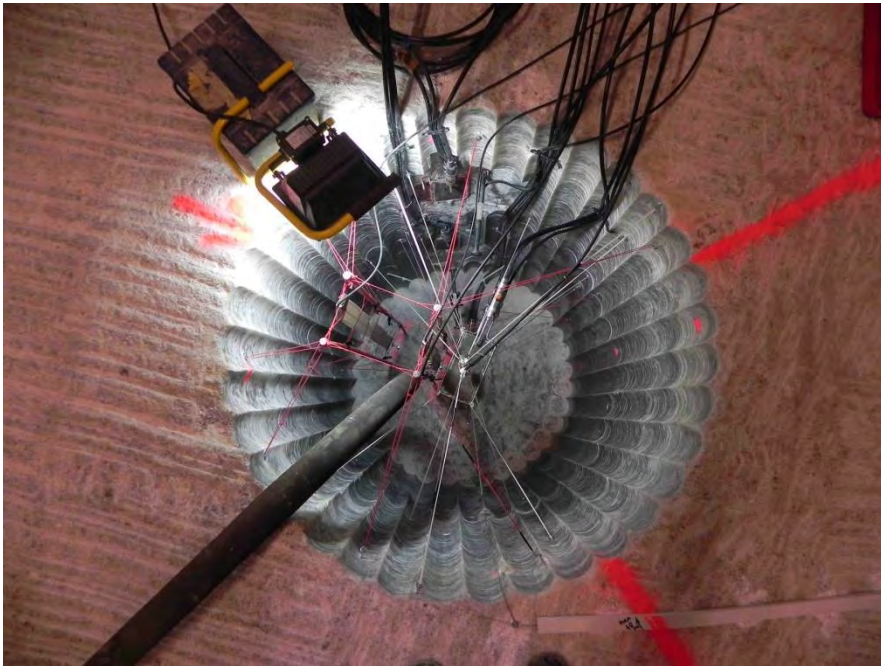
- Temperaturentwicklung (Abbindeverlauf)
- Expansionsdruckentwicklung
- Dehnungsmessungen
- Nachweis der Bildung der 3:1:8 – Bindemittelphase (Nachuntersuchungen)
- Permeabilität, Festigkeit, Kriechverhalten (Nachuntersuchungen)

Plan der Instrumentierung

Zusätzlich: 2 Kabelsensoren KIT-CMM



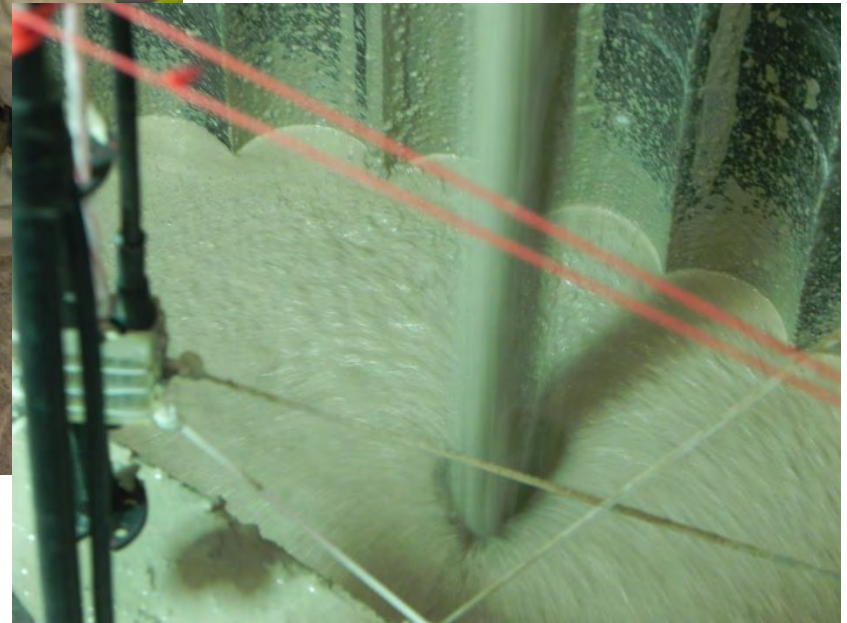
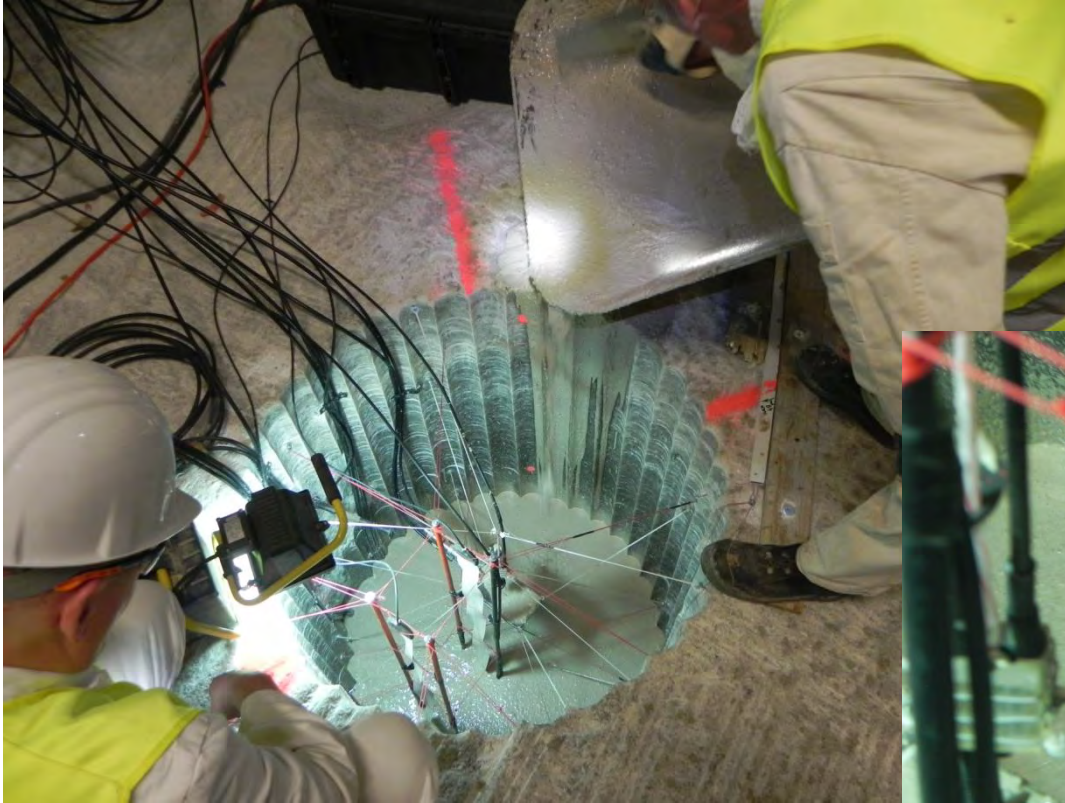
Stand nach Einbau der Messgeber



Nach Beginn der Betonage

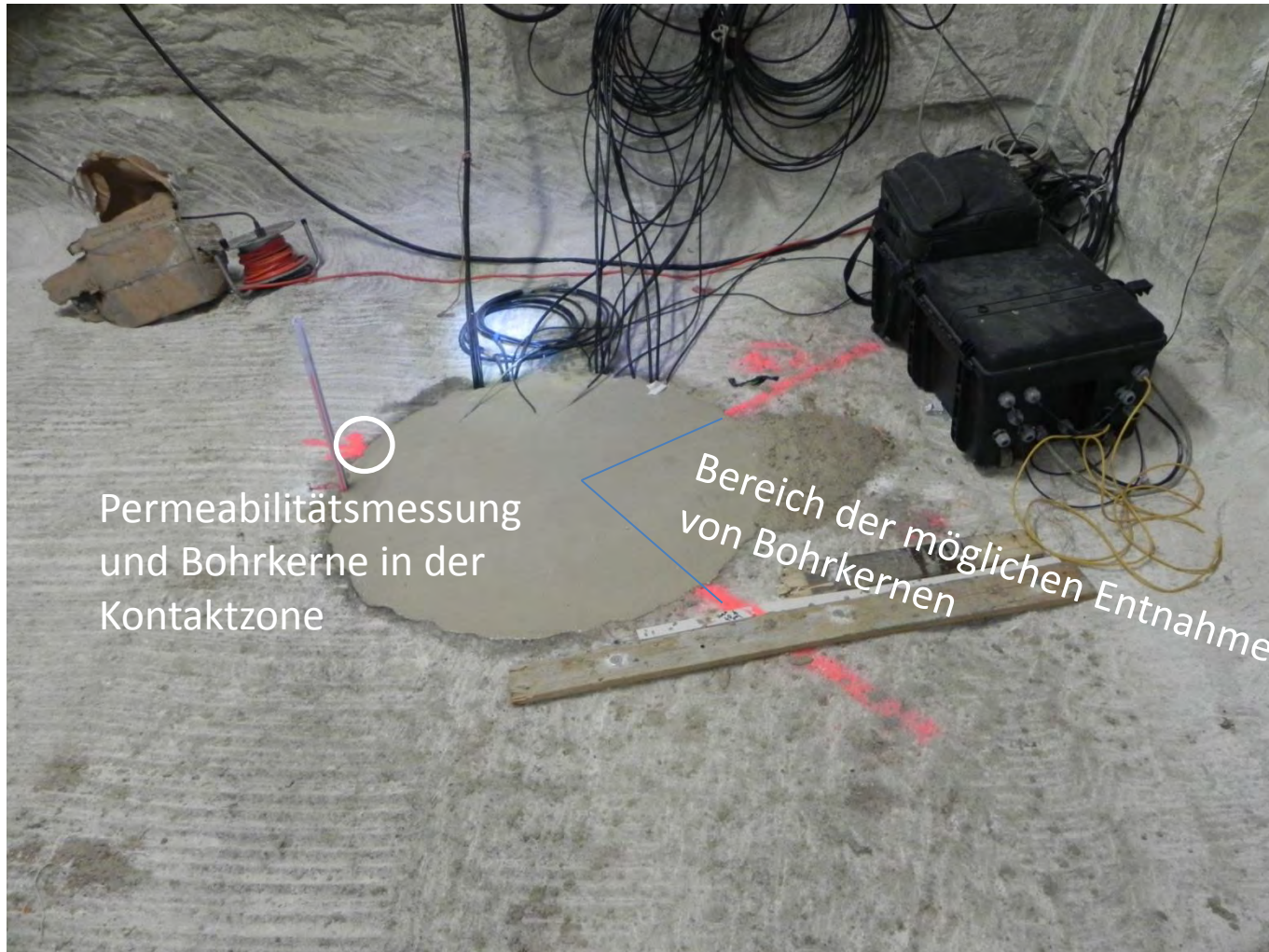


4. Juni 2014 - 7:42 bis 11:00 Uhr

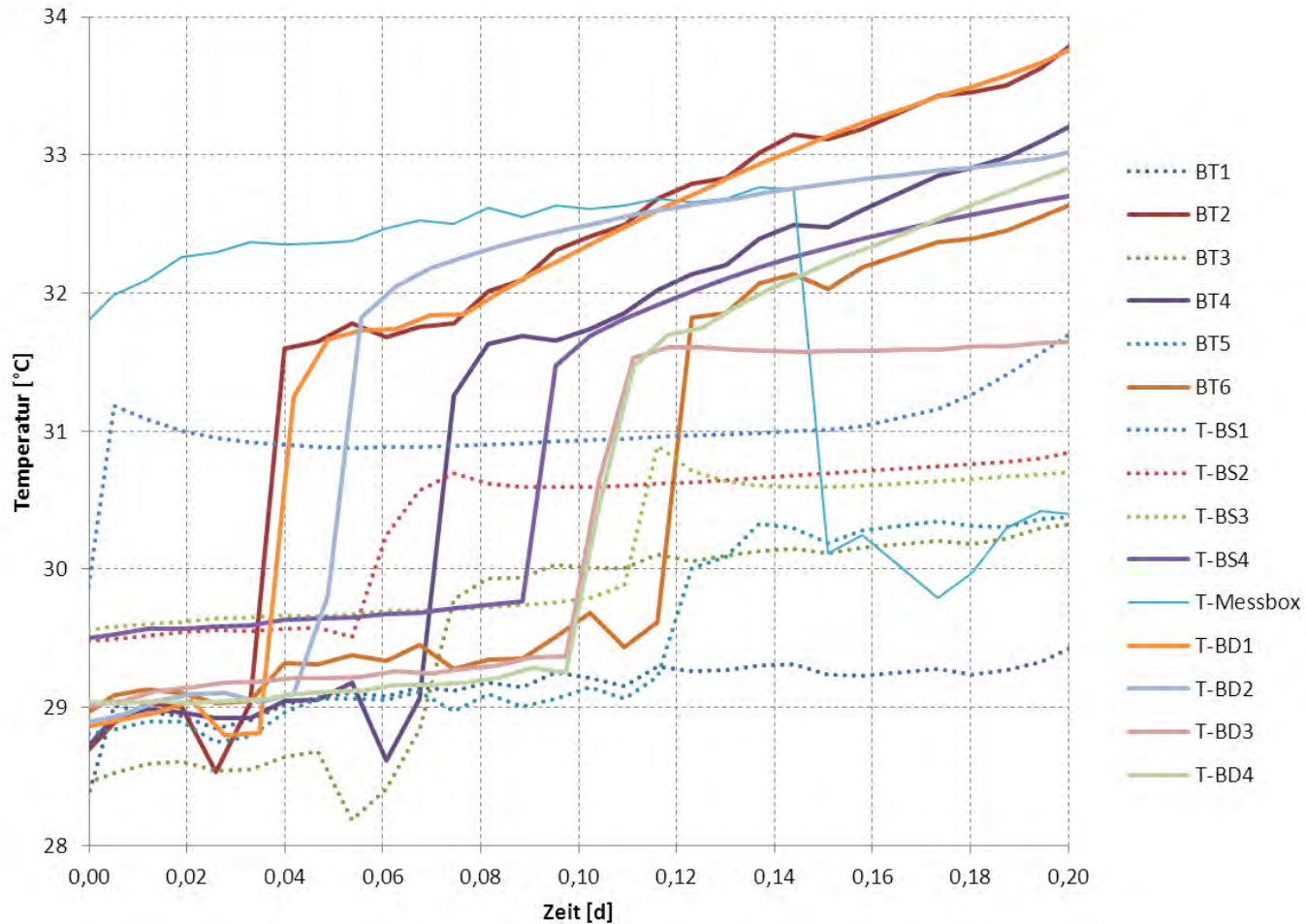


Ende der Betonage

4. Juni 2014, 11:00 Uhr



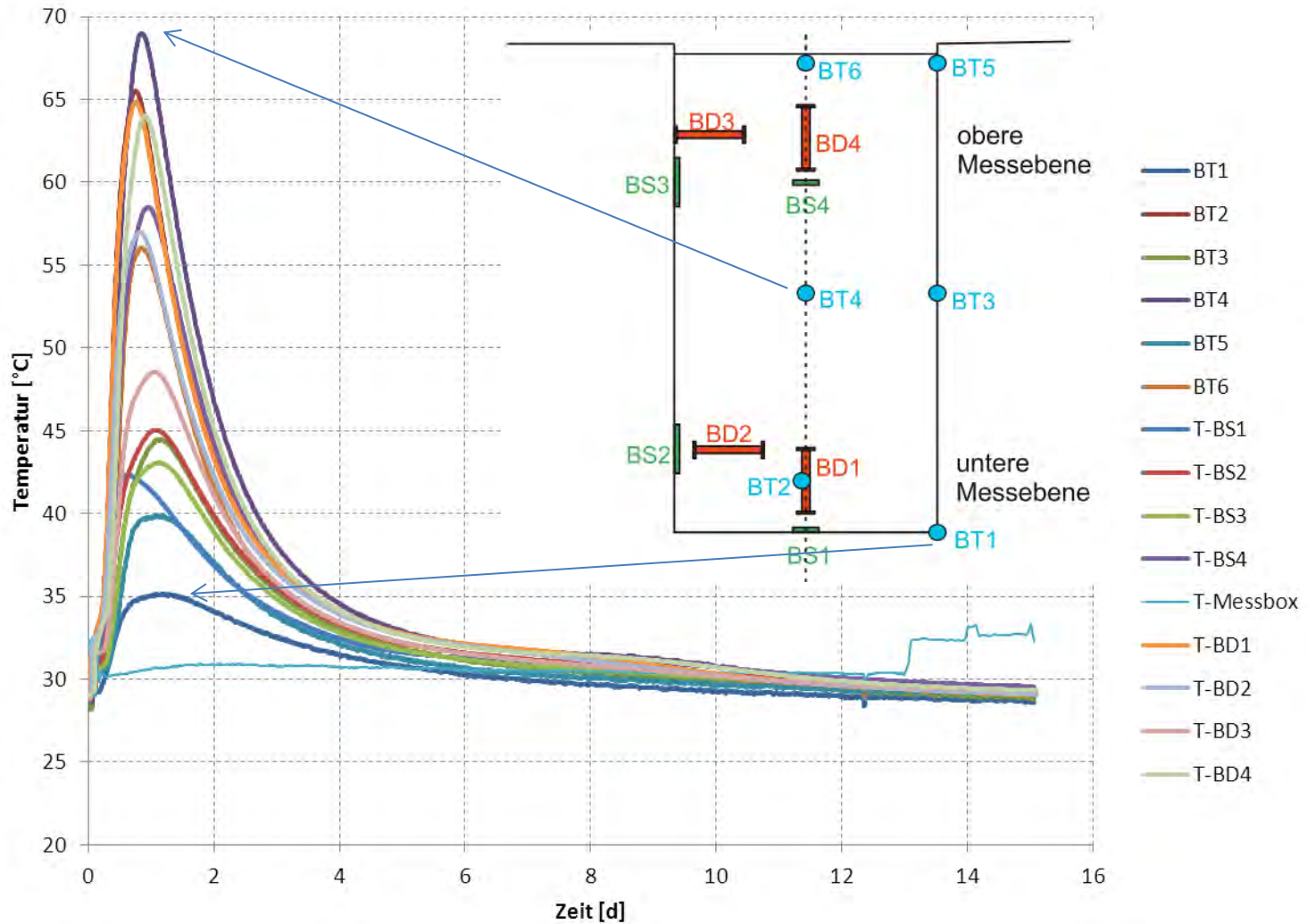
Temperaturverlauf während der Betonage



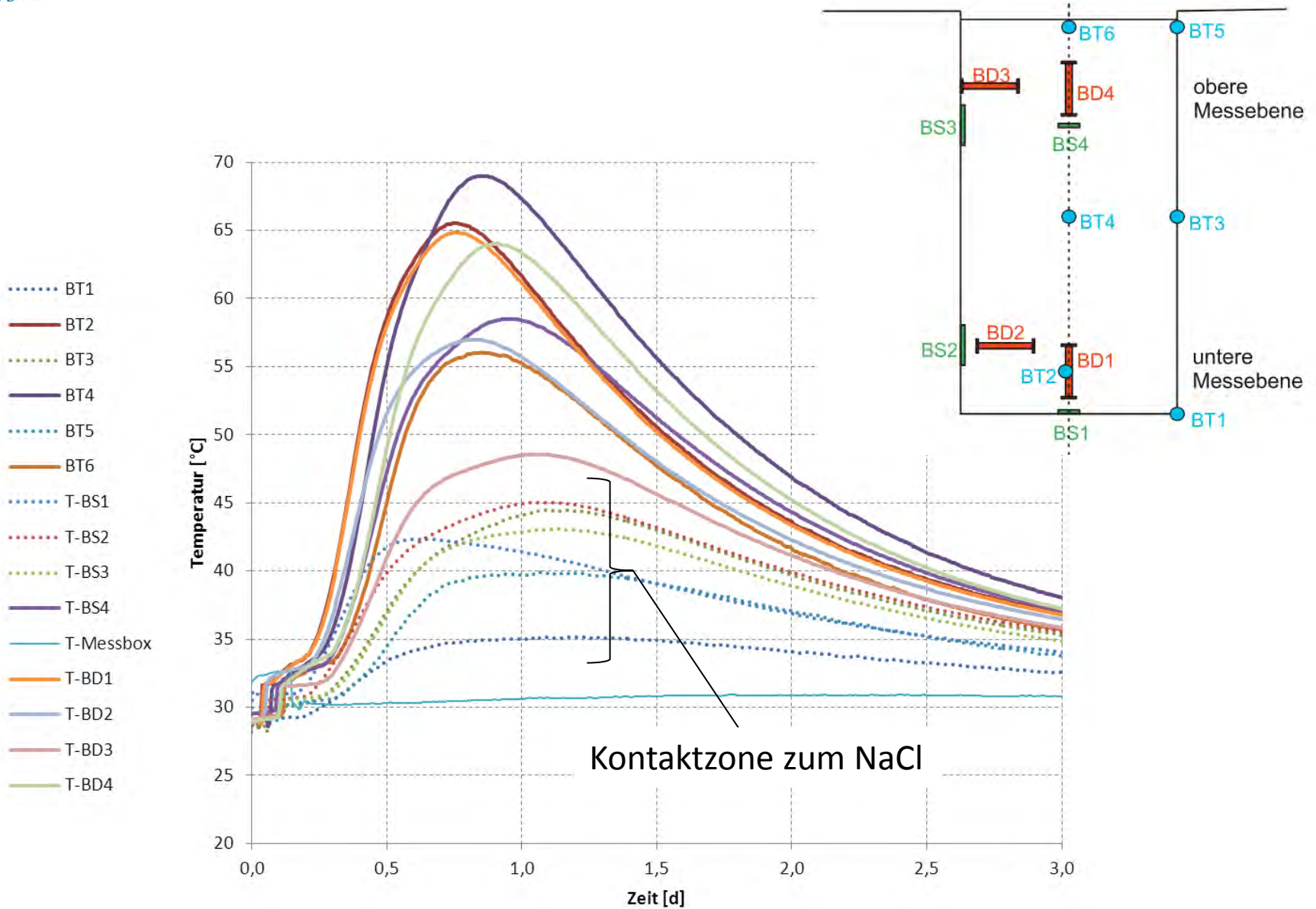
Beginn 7:42 Uhr
t = 0

Ende der Betonage ca. 11:00 Uhr
t = 0,137 d

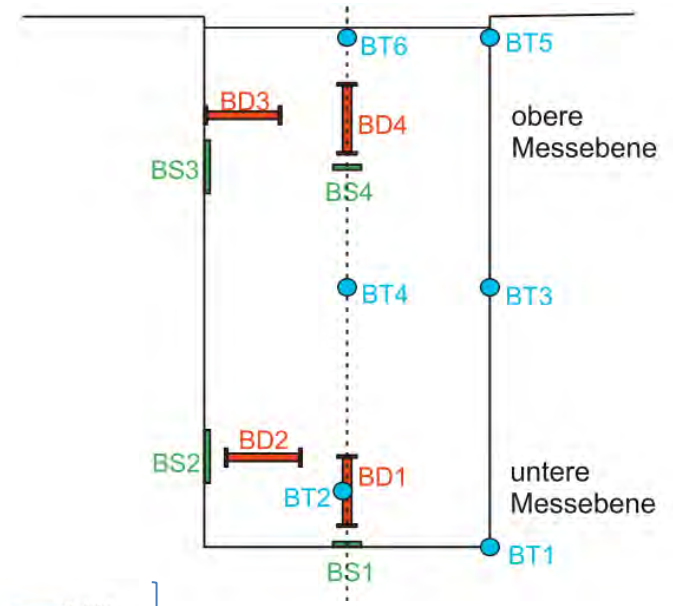
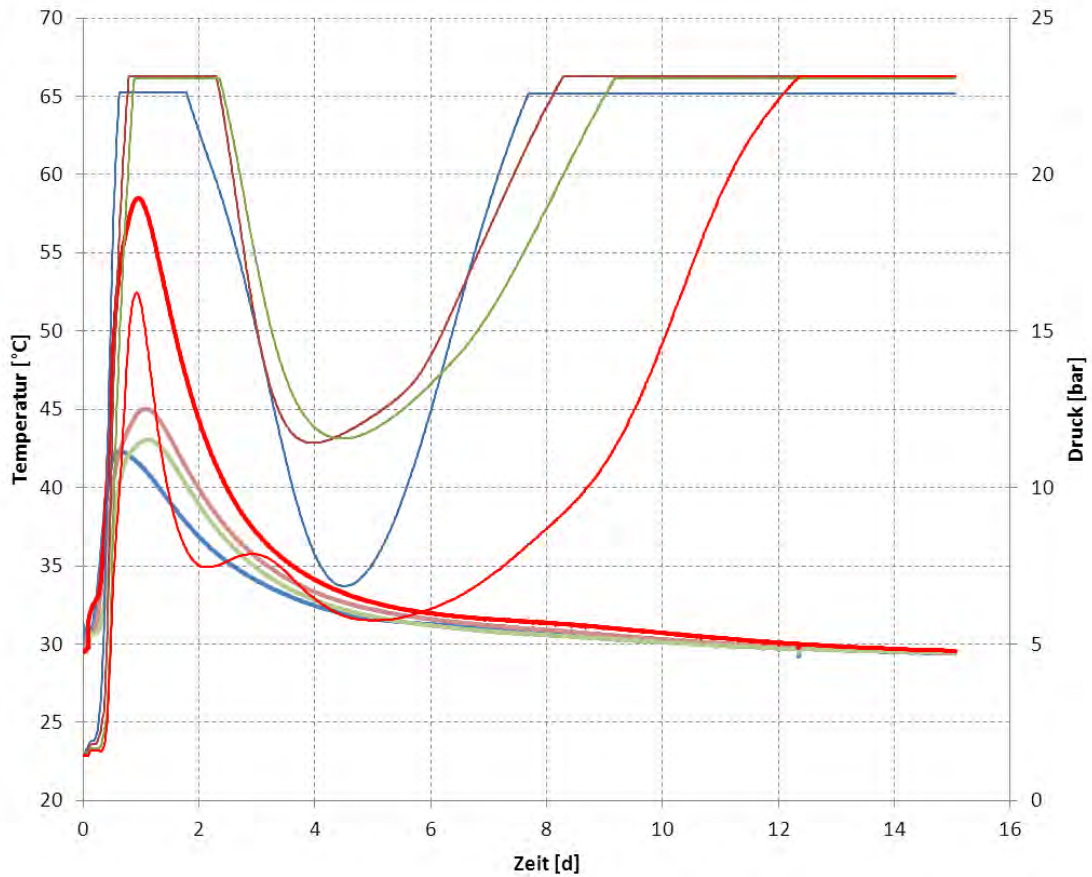
Maximaltemperaturen beim Abbinden



Ausschnitt der Temperaturentwicklung



Expansionsdruckmessungen

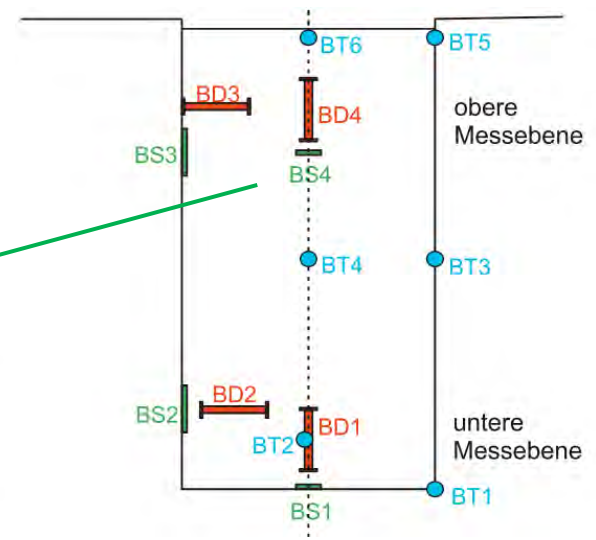
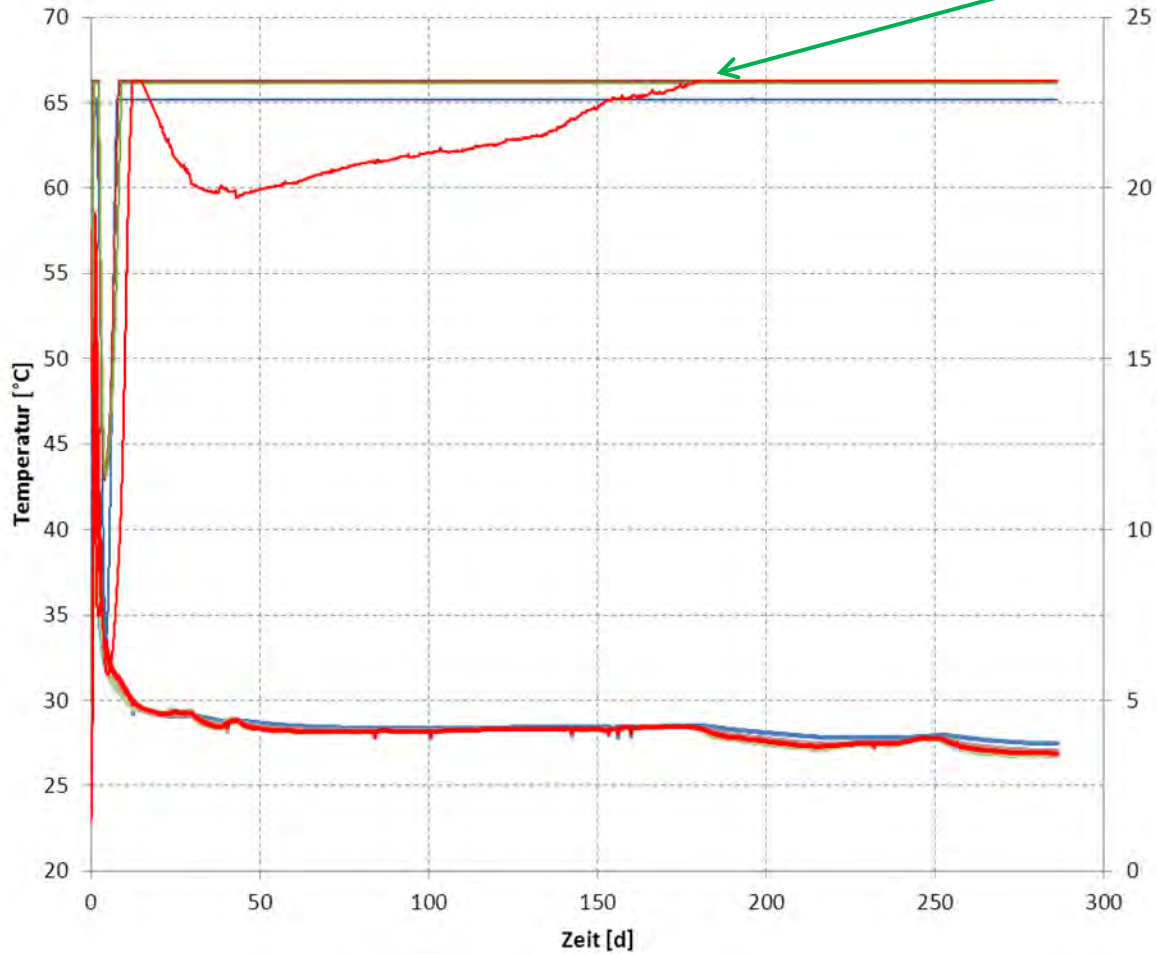


- T-BS1
- T-BS2
- T-BS3
- T-BS4
- BS1
- BS2
- BS3
- BS4

Temperatur

Messwerte > 20 bar sind abgeschnitten (Messbereich)

Expansionsdruckverlauf

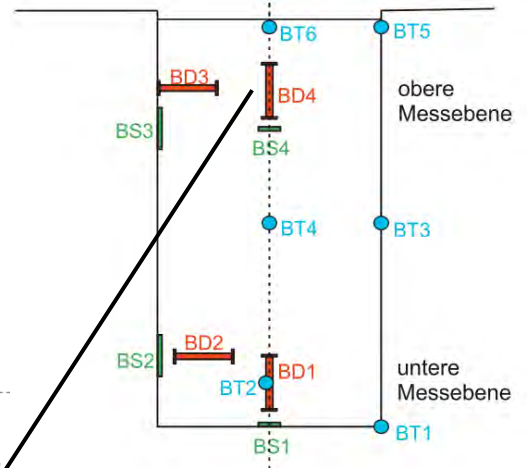
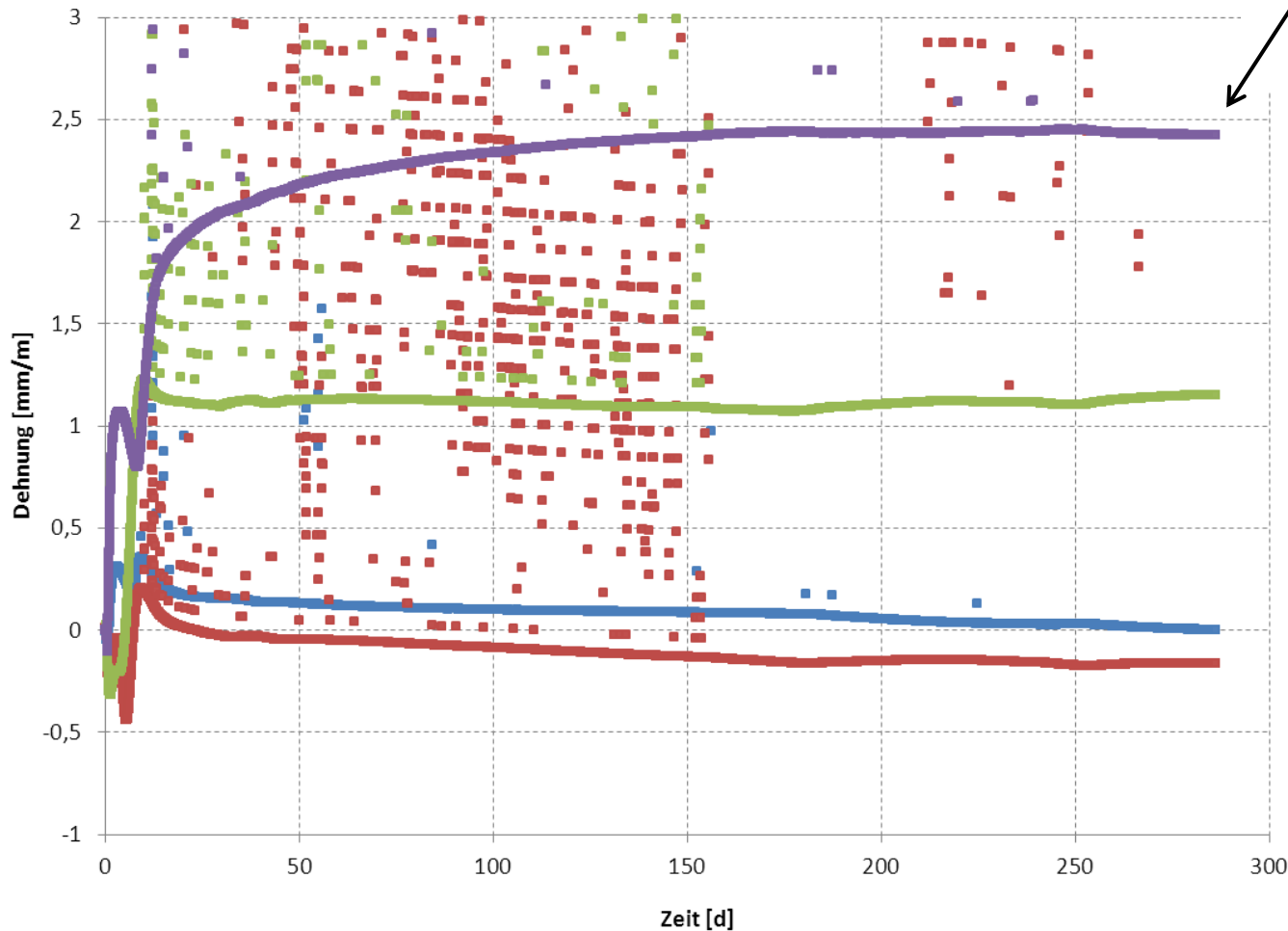


- T-BS1
 - T-BS2
 - T-BS3
 - T-BS4
 - BS1
 - BS2
 - BS3
 - BS4
- } Temperatur

Messwerte > 20 bar sind abgeschnitten (Messbereich)

Letzte Messwerte: 17.3.2015

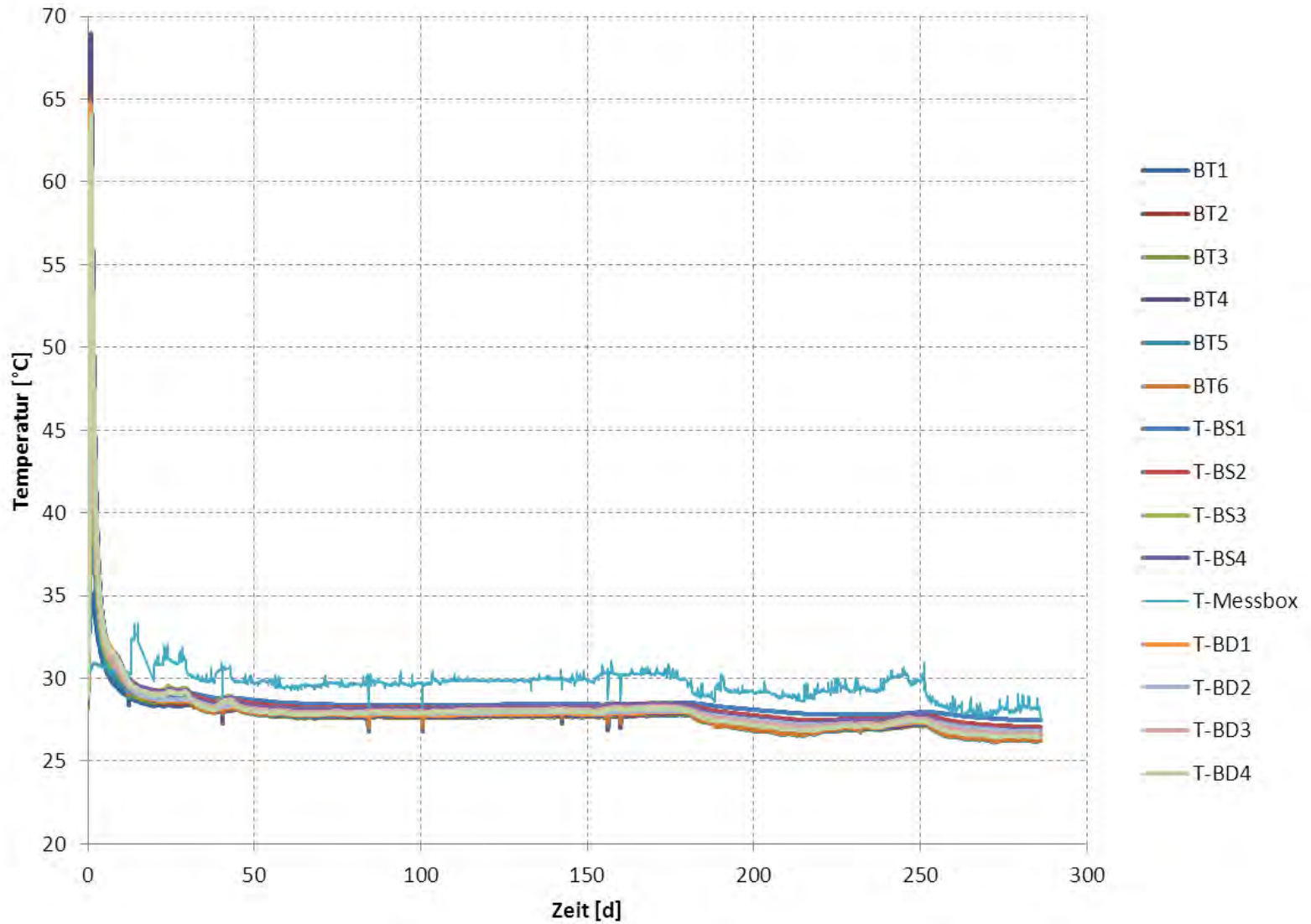
Dehnungen im MgO-Beton



- BD1
- BD2
- BD3
- BD4

Letzte Messwerte: 17.3.2015

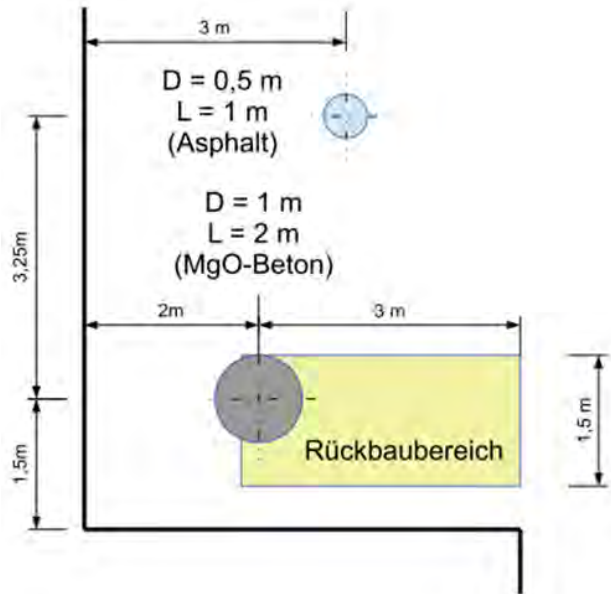
Temperaturverlauf (bis 17.3.2015)



Resümee

- Betonage erfolgreich
- Kerntemperatur 65 ... 70 °C (Vorhersage unter adiabatischen Bedingungen: $dT = 55$ K)
- Temperaturen an der NaCl-Kontur < 45 ... 50 °C
- Maximale Expansionsdrücke > 22 bar – **BS4 geringster Expansionsdruck: mögliche Dehnung in axialer Richtung auf der Luftseite ?**
- Dehnungen in der oberen Messebene (**etwas geringere Einspannung BD4**)
- Weiteres Programm zum Rückbau
- Nachfolgeversuch ($D = 1,5$ m; $L = 3...4$ m)

Nachuntersuchungen (ab Juni 2015)



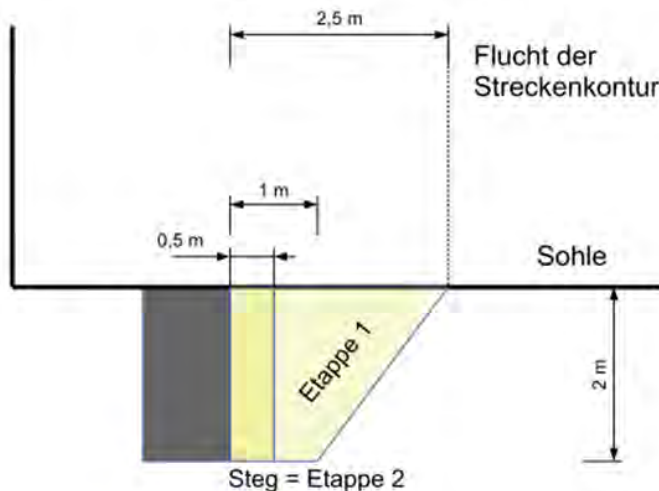
Teil 1:

- Permeabilitätsmessungen
- Gewinnung von Bohrkernen

Teil 2:

Rückbau des umliegenden Gebirges in 2 Etappen

- Kontaktdruck-, Dehnungs- und Permeabilitätsmessung
- Gewinnung von Probematerial von der Mantelfläche





Danksagung

BMWi,

Projekträger Karlsruhe (Bereich Entsorgung)

GSES, Sondershausen

TS-Bau GmbH, Niederlassung Jena

IfG GmbH, Leipzig

IBeWa, Freiberg

KIT – CMM (Kompetenzzentrum für Materialfeuchte)

Laboruntersuchungen am Magnesiabaustoffsystem

-

Fragestellungen und Vorgehensweisen

Daniela Freyer - Institut für Anorganische Chemie

Fragestellungen

Langzeitsicherheitsnachweis ?

3-1-8 Phase : thermodynamisch stabil

5-1-8 Phase : metastabil

Druckentwicklung ?

Technologische Verarbeitung

MgO-Reaktivität, -Qualität

Rezepturen

Temperaturentwicklung beim Abbinden

Verhalten bei sekundärem Lösungszutritt

... ?

Fragestellungen

Langzeitsicherheitsnachweis

3-1-8 Phase : thermodynamisch stabil

Rezepturen

Technologische Verarbeitung

Druckentwicklung ?

Temperaturentwicklung beim Abbinden

MgO-Reaktivität, -Qualität

Verhalten bei sekundärem Lösungszutritt

5-1-8 Phase : metastabil

Rezepturen

Technologische Verarbeitung

Langzeitsicherheitsnachweis

► Sorelbaustoff ist in Gegenwart von Lösung thermodynamisch stabil

Information aus Löslichkeitsdaten, Lösegleichgewichte
der Bindemittelphasen des Sorelbaustoffs:

Daten im Grundsystem $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

... in höheren Systemen: $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

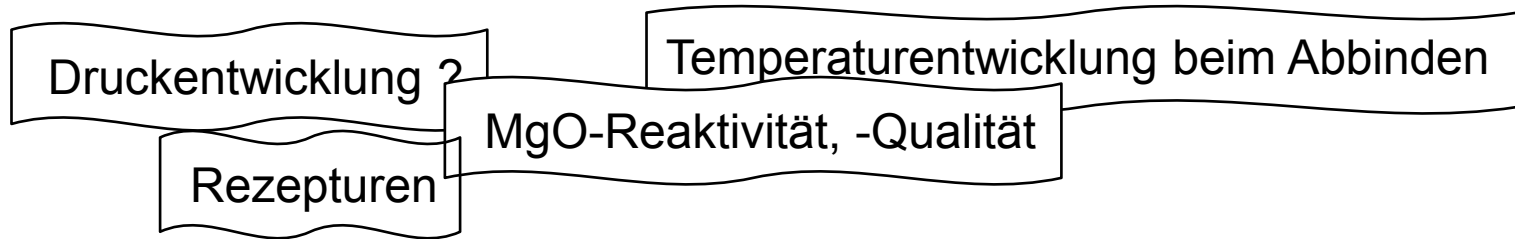
... in Abhängigkeit von der Temperatur

Rezeptur	„3-1-8“ Rezepturen		„5-1-8“ Rezepturen
	DBM2 ⁽¹⁾	A1 ⁽²⁾	Ortb. Spritzb. MB10 ⁽³⁾
MgO	10.5 % MgO	11.3 % MgO	18.2 ... 15.6 % MgO
Lösung	20,8 % MgCl ₂ -Lösung (390-430 g/L, S-30 Deusa)	25.0 % MgCl ₂ -Lösung (ca. 400 g MgCl ₂ /L, Dichte 1.32 g/cm ³)	18.2 ... 11.4 % MgCl ₂ -Lösung (R-Lösung)
Zuschläge	34.3 % Quarzsand (SiO ₂) 29.5 % Anhydrit (CaSO ₄) 4.5 % Microsilica (amorphes SiO ₂)	63.7 % Steinsalz (NaCl)	63.6 ... 73.0 % Kies/Sand, 0-8 mm
Mol-Verhältnis MgO : MgCl₂ : H₂O	3.5 ... 3.7 : 1 : ~11	3.1 ... 3.3 : 1 : ~ 11	5 ... 8 : 1 : ~ 10
-> Phasen	3-1-8, 5-1-8	3-1-8, 5-1-8	5-1-8, MgO

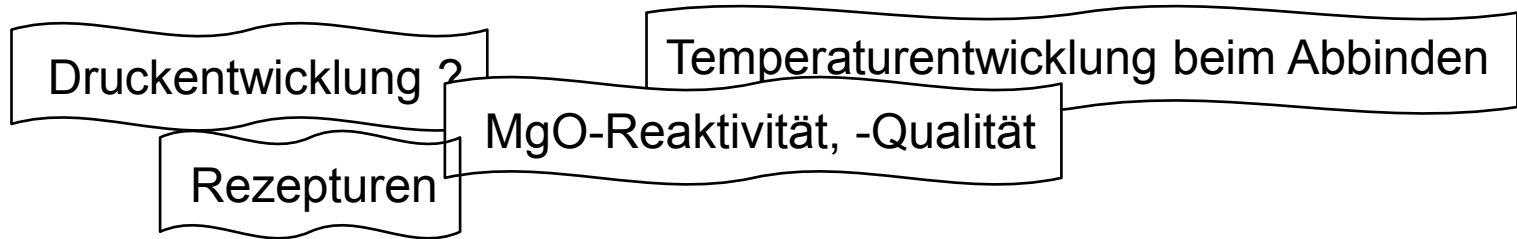
¹) K-UTEC (2008): Verbundprojekt (02C1214) -Weiterentwicklung von Magnesiabindern von der Strömungsbarriere hin zu einem Verschlusselement im Salinar - Hauptprojekt März 2008

²) DBE TEC (2008): Sorelbeton A1 – Rezepturzusammensetzung und Materialeigenschaften. Asse GmbH. Remlingen. 15.12.2008

³) GTS (2010). Grube Teutschenthal Sicherungs GmbH: Entwicklung eines Grundkonzeptes für langzeitstabile Streckendämme im leichtlöslichen Salzgestein (Carnallit) (02C1204). Teil 2: Erprobung von Funktionselementen in situ Dezember 2010, Teilbericht 7



- ▶ Entwicklung einer Baustoffrezeptur aus **reiner Bindemittelphase**, möglichst **frei von Nebenbestandteilen** und **Zuschlagstoffen**, um die sich entwickelnden **Eigenschaften** des Baustoffs direkt und in **vollem Ausmaß der Bindemittelphase** zuordnen zu können!



Ergebnis: technologisch verarbeitbare „3-1-8“ Rezeptur (C3)
mit inertem Feinkornanteil (Quarzmehl: SiO_2 , kristallin)
für Suspensionsstabilität

Es ist unter dem Gesichtspunkt der technologischen Verarbeitbarkeit keine reine, Zuschlagstoff- bzw. Füllstoff-freie Baustoffrezeptur entwickelbar !, da der hohe erforderliche Lösungsanteil zum „Ausbluten“ führt und eine andererseits mögliche Erhöhung der MgO-Reaktivität nachteilig für Folgeigenschaften ist.

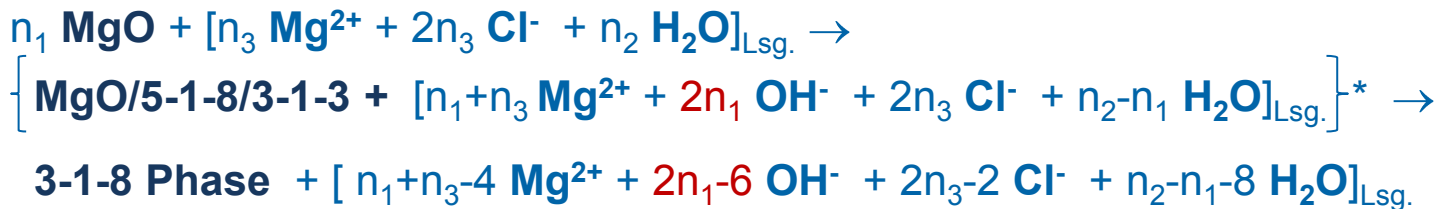
MgO-Reaktivität

Eine unterschiedliche Reaktivität von MgO resultiert aus der Herstellungshistorie und äußert sich darin, wie schnell eine Reaktion nach Zugabe von Lösung (Anmischlösung) einsetzt.

MgO reagiert dabei unter Auflösung und Bildung von Brucit in reiner wässriger Lösung:

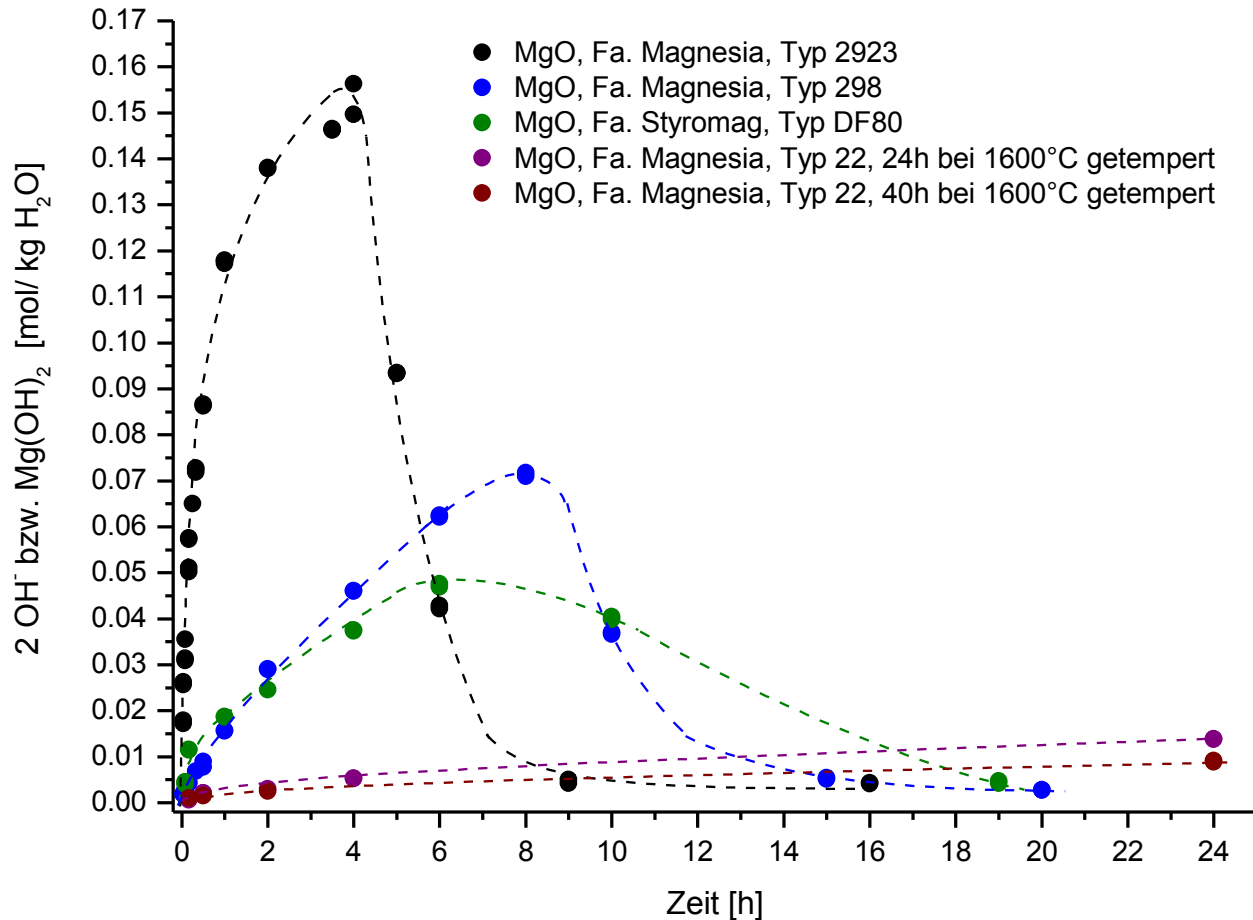


und unter Bildung der 3-1-8 Sorelphase in MgCl₂-haltigen Lösungen mit zwischenzeitlich erhöhtem OH⁻-Konzentrationsauf- und -abbau in der Anmischlösung:



*: Zwischenzustand

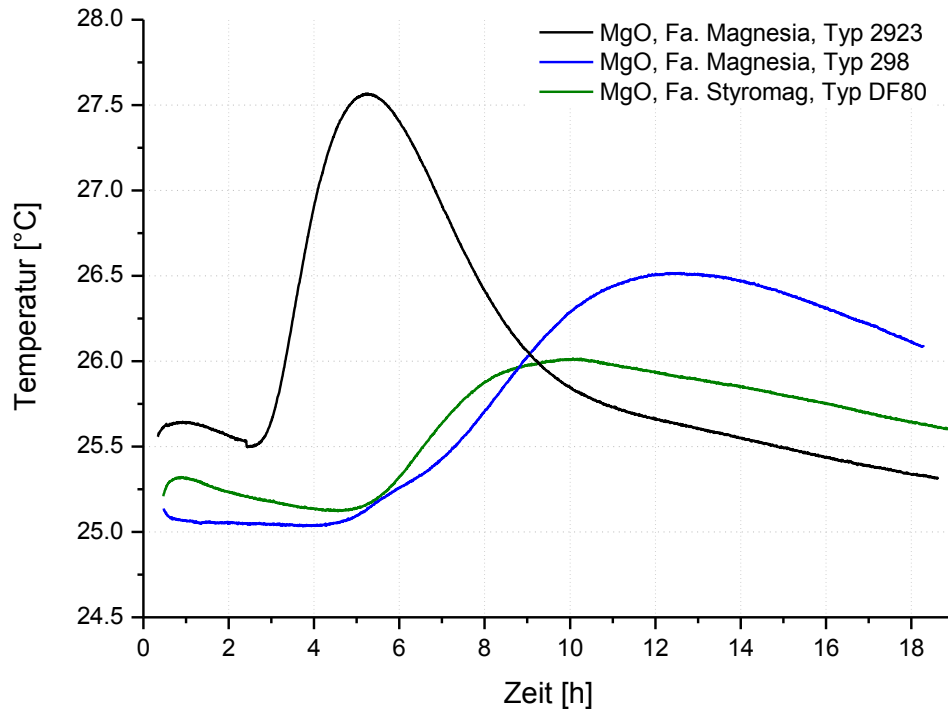
MgO-Reaktivität



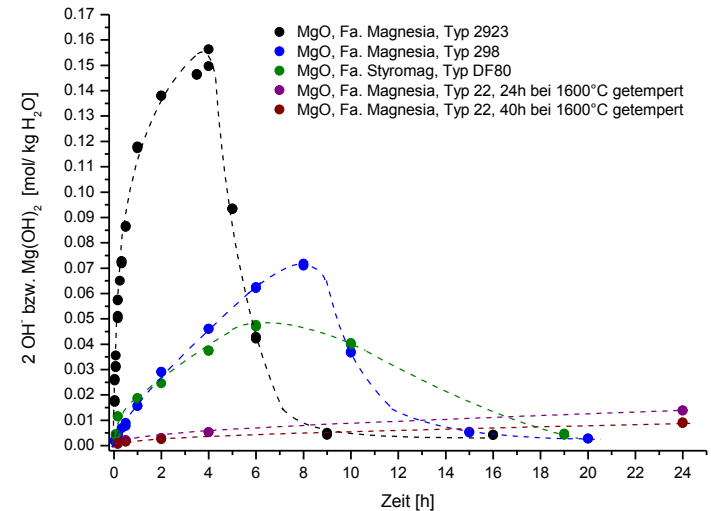
Mit reaktivem MgO wird innerhalb kürzerer Zeit eine höhere OH^- -Konzentration (hoher Übersättigungsgrad) in MgCl_2 -haltiger Lösung erreicht als mit weniger reaktivem MgO (geringerer Übersättigungsgrad).

Umsetzung von Magnesiumoxid in 5 molaler MgCl_2 -Lösung bei 25°C: 1g MgO (Typ s. Legende) in 200 g Lösung bei 25°C suspendiert, nach entsprechenden Zeiten filtriert und die Lösung analysiert

MgO-Reaktivität



Rezepturansatz $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 11$
(jeweils 100g MgO + 244g 5 molale MgCl_2 -Lösung)



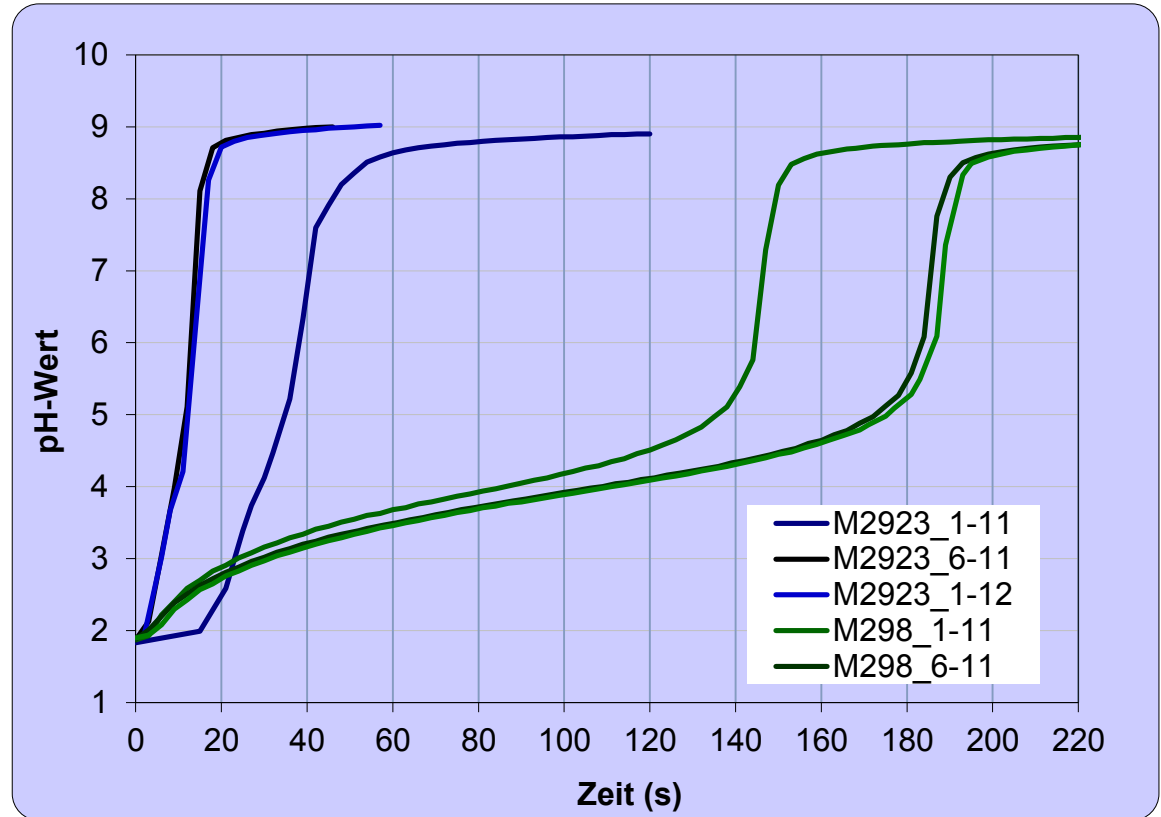
Korrelation zwischen zeitlichem Verlauf der OH-Konzentrationsentwicklung (in urspr. Anmischlsg.) und der Temperaturentwicklung beim Abbinden!

MgO-Reaktivität

Zitronensäuretest :

Zeitnahme für die Neutralisationsreaktion des jeweiligen MgO mit Zitronensäure (definierter Mengen und Konzentration) bis zum Erreichen des pH-Wertes 7 (bzw. pH 8.6).

► für reaktivere Magnesiumoxide läuft aufgrund der schnelleren OH-Freisetzung die Neutralisationsreaktion schneller ab als für weniger reaktive MgO's!



MgO-Reaktivität

Kenngrößen:

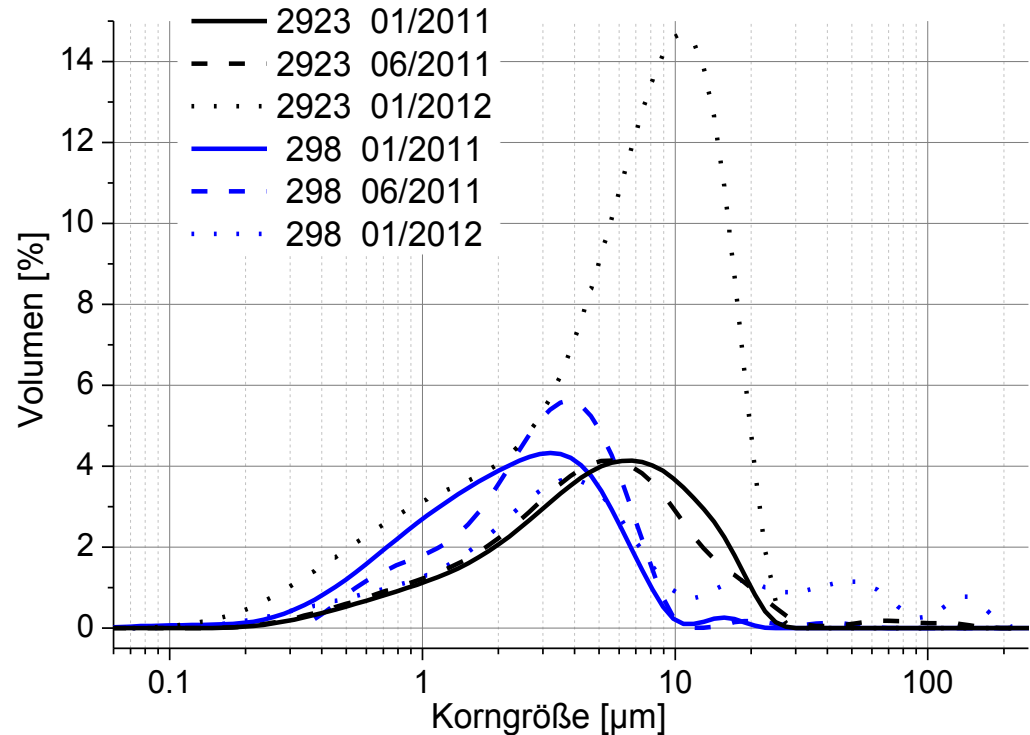
- ▶ OH⁻-Übersättigung
- ▶ Zitronensäuretest
- ▶ spezifische Oberfläche

MgO-Probe	Lieferdatum	Zitronensäuretest [s] bis pH 7	OH ⁻ -Lösungskonz. [molal] nach 10 min Suspendierung von 1 g MgO in 200 g 5 molaler MgCl ₂ -Lsg.	BET-Oberfläche [m ² /g]
2923 Fa. Magnesia	01/2011	16	0.068	131.3
	06/2011	11	0.094	107.1
	01/2012	13	0.076	106.4
298 Fa. Magnesia	01/2011	145	0.017	7.2
	06/2011	180	0.013	6.0
	01/2012	192	0.014	nicht gemessen
DF 80 Fa. Styromag	02/2011	100	0.024	36.1
	06/2011	160	0.017	26.2
	01/2012	123	0.020	35.0
K10 Fa. Styromag	02/2011	114	0.240	34.1
	06/2011	118	0.020	29.8
	01/2012	103	0.021	34.1
F4-200 L & V	01/2011	201	0.015	15.6
	06/2011	72	0.033	28.6

MgO-Reaktivität

Kenngrößen:

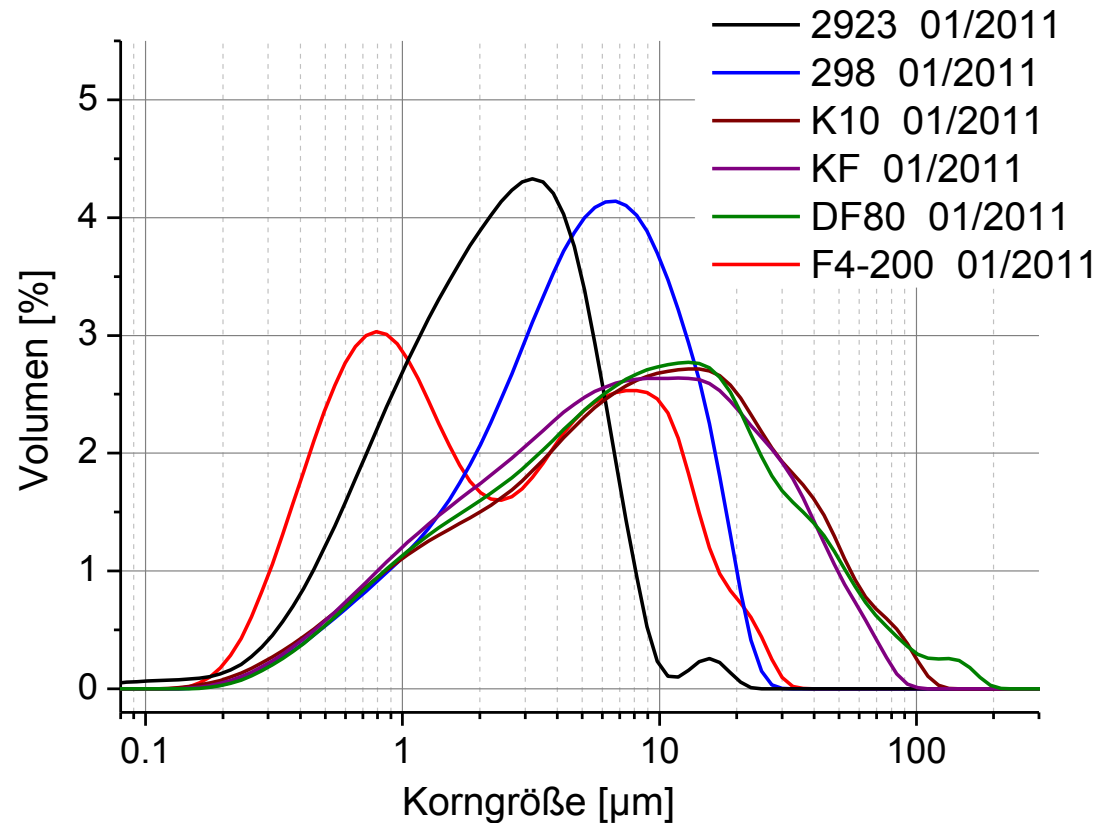
- ▶ OH⁻-Übersättigung
- ▶ Zitronensäuretest
- ▶ spezifische Oberfläche
- ▶ Korngrößenverteilung



MgO-Reaktivität

Kenngrößen:

- ▶ OH⁻-Übersättigung
- ▶ Zitronensäuretest
- ▶ spezifische Oberfläche
- ▶ Korngrößenverteilung



MgO-Reaktivität

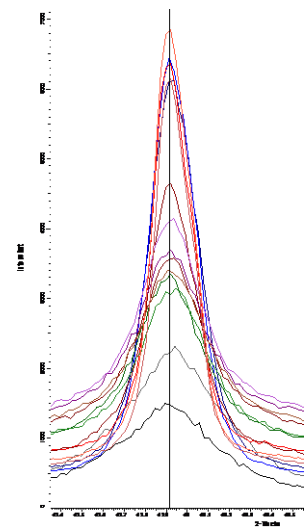
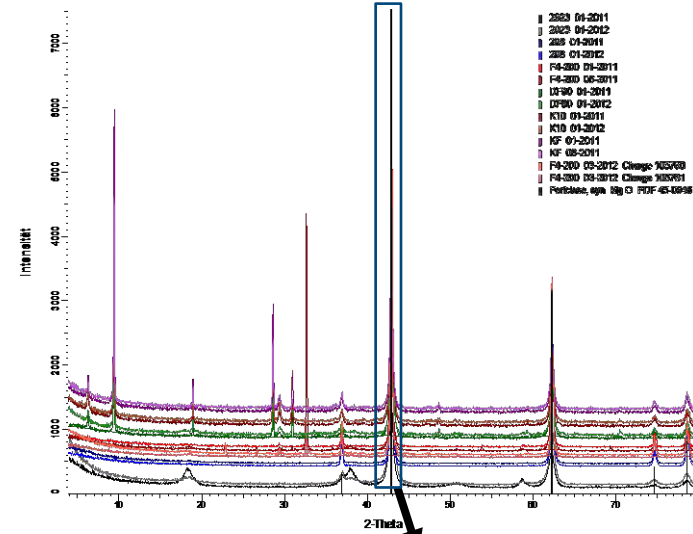
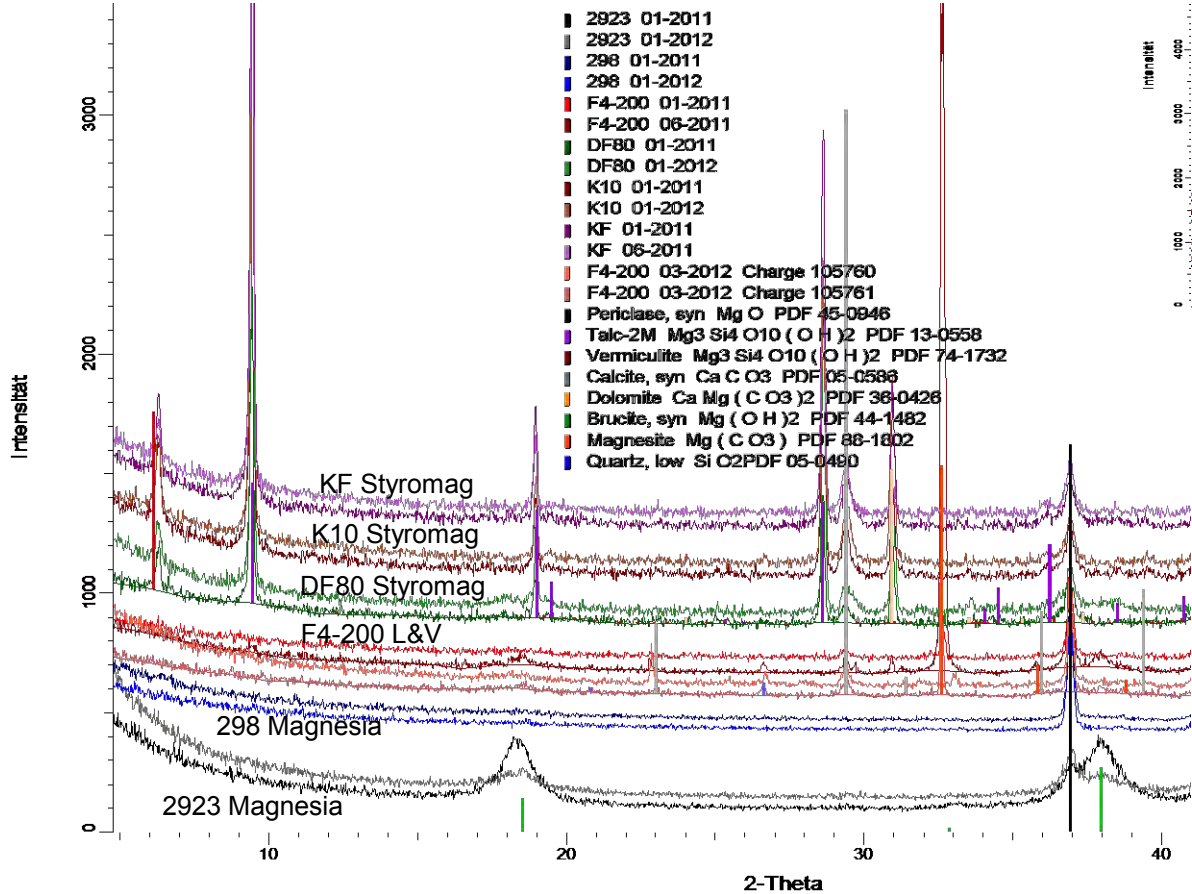
Kenngößen:

- ▶ OH⁻-Übersättigung
- ▶ Zitronensäuretest
- ▶ spezifische Oberfläche
- (▶ Korngrößenverteilung)

Der Zitronensäuretest kann als die Methode der Wahl empfohlen werden. Die Werte korrelieren direkt mit den OH⁻-Übersättigungen. Messungen letzterer sind jedoch nicht allgemeiner Laborstandard. Gleiches gilt für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET).

Die Bestimmung der Korngröße gilt als allgemeiner Standard, lässt aber nicht unbedingt vergleichende Rückschlüsse auf MgO-Reaktivitäten zu!

MgO-Qualität

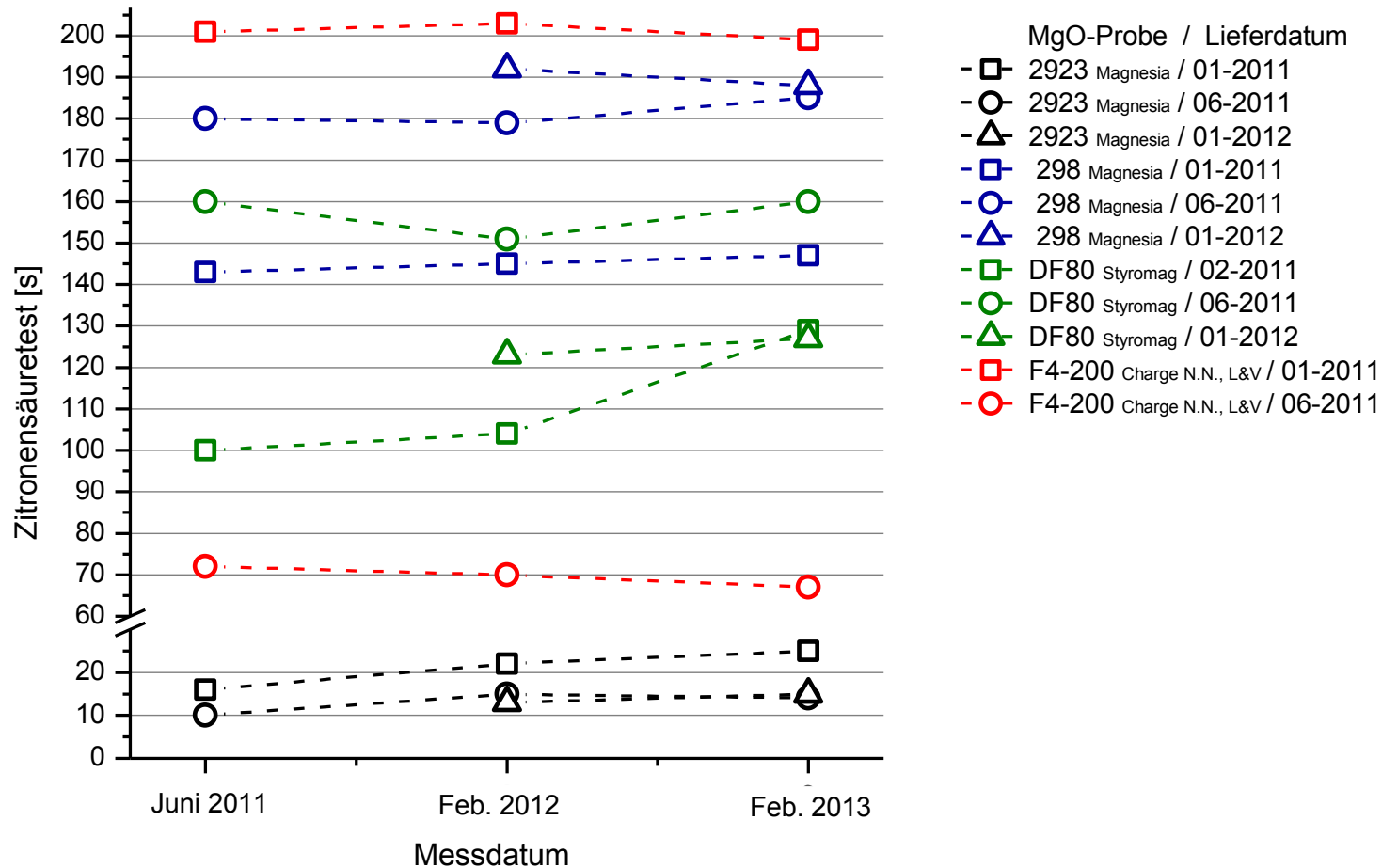


► für eine gezielte Bindemittelphasenbildung (genaue Rezeptureinstellung) ist u.a. ein möglichst reines techn. MgO einzusetzen (95% MgO)

„echte“ (röntgenographische) Kristallitgröße: je breiter und weniger intensiv der Reflex, um so kleiner die Kristallitgröße

MgO-Reaktivität

Zitronensäuretest in Abhängigkeit von der Lagerzeit (nach 0.5, 1 und 2 Jahren) und wiederholter Bestellung (aller 6 Monate)



Rezepturen

„3-1-8“ Rezepturen

„5-1-8“ Rezepturen

Rezeptur	DBM2	A1	C3	Ortb. MB10 Spritzb.
	MgO	10.5 % MgO	11.3 % MgO	18.7 % MgO
Reaktivität [s], pH7	250±50 s	100-300 s	250±50 s	250±50 s
Lösung	20.8 % MgCl ₂ -Lsg. (390-430 g/L, S-30 Deusa)	25.0 % MgCl ₂ -Lsg. (ca. 400 g MgCl ₂ /L, Dichte 1.32 g/cm ³)	43.9 % MgCl ₂ -Lsg. (5 molal)	18.2 ... 11.4 % MgCl ₂ -Lsg. (R-Lsg.)
Zuschläge	34.3 % Quarzsand 29.5 % Anhydrit 4.5 % Microsilica (amorphes SiO ₂)	63.7 % Steinsalz	37.4 % Quarzmehl (SiO ₂ , kristallin)	63.6 ... 73.0 % Kies/Sand, 0-8 mm
Mol-Verhältnis MgO : MgCl₂ : H₂O	3.5 ... 3.7 : 1 : ~11	3.1 ... 3.3 : 1 : ~ 11	3 ... 3.1 : 1 : 11	5 ... 8 : 1 : ~ 10
-> Phasen	3-1-8 , 5-1-8	3-1-8 , 5-1-8	3-1-8	5-1-8 , MgO

Untersuchungsprogramm

Rezepturen

„3-1-8“ Rezepturen

„5-1-8“ Rezeptur

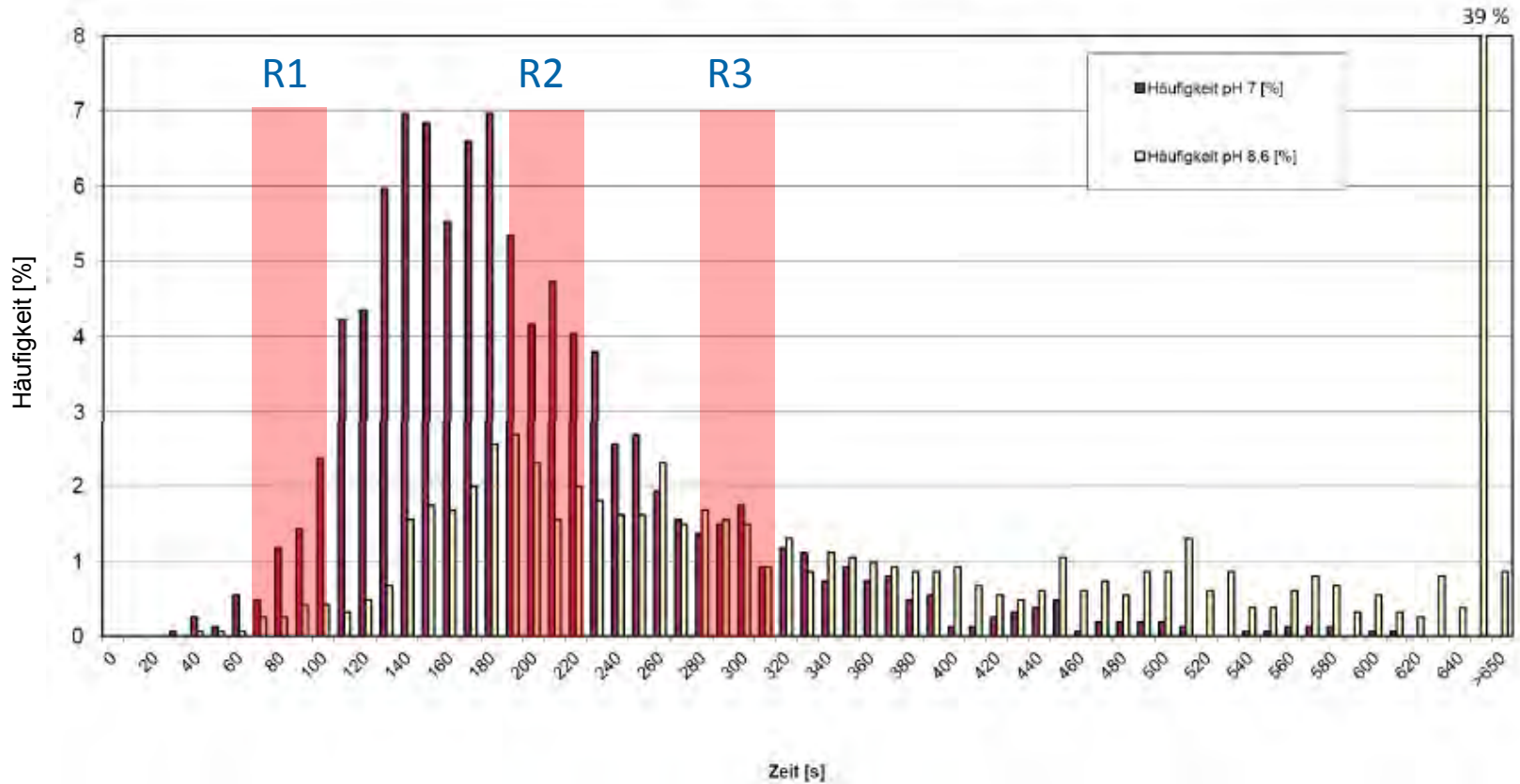
Rezeptur	DBM2	A1	C3-Binder	D4
MgO	10.5 % MgO	11.3 % MgO	18.7 % MgO	15.95 % MgO
Reaktivität [s], pH7	250±50 s	100-300 s	250±50 s	250±50 s
Lösung	20.8 % MgCl ₂ -Lsg (390-430 g/L, S-30 Deusa)	25.0 % MgCl ₂ -Lsg. (ca. 400 g MgCl ₂ /L, Dichte 1.32 g/cm ³)	43.9 % MgCl ₂ -Lsg. (5 molal)	15.95 % MgCl ₂ -Lsg. (5 molal)
Zuschläge	34.3 % Quarzsand 29.5 % Anhydrit 4.5 % Microsilica (amorphes SiO ₂)	63.7 % Steinsalz	37.4 % Quarzmehl (SiO ₂ , kristallin)	68.1% Kies/Sand 0-8 mm
Mol-Verhältnis MgO : MgCl₂ : H₂O	3.5 ... 3.7 : 1 : ~11	3.1 ... 3.3 : 1 : ~ 11	3 ... 3.1 : 1 : 11	6.9 ... 7.3 : 1 : 11
-> Phasen	3-1-8, 5-1-8	3-1-8, 5-1-8	3-1-8	5-1-8, MgO

C3-Beton	
MgO	6.75%
MgCl ₂ -Lösung	15.82%
Kies/Sand/Quarzmehl	77.42%

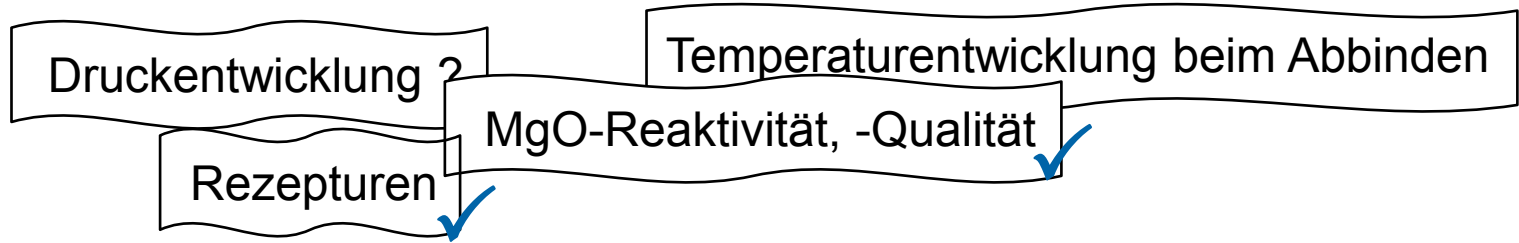
Untersuchungsprogramm

- In-situ-

**Zusammenfassung Zitronensäurereaktivität
Vorprodukt A1 (MgO+Salz)
(Datenbasis 1615 Messwerte)
Daten: Asse GmbH**

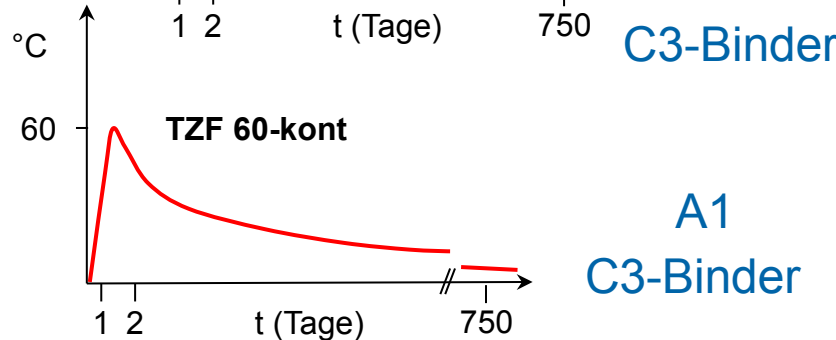
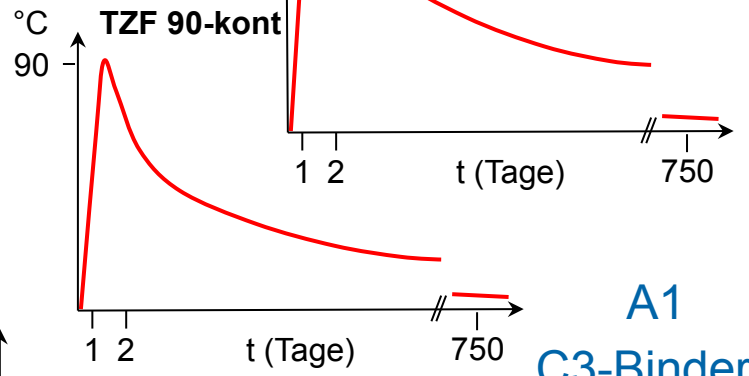
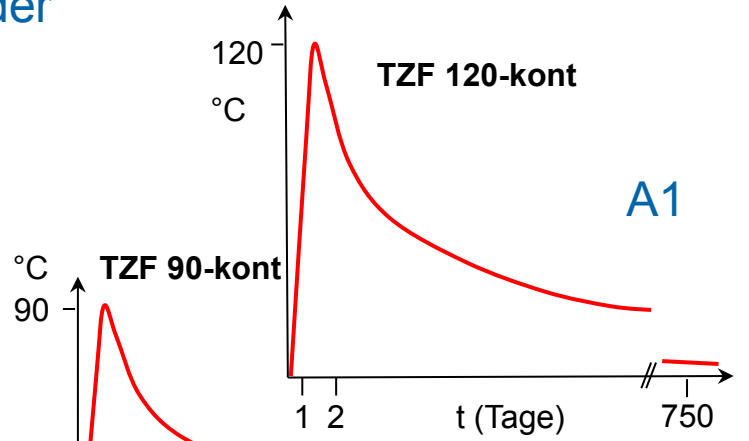
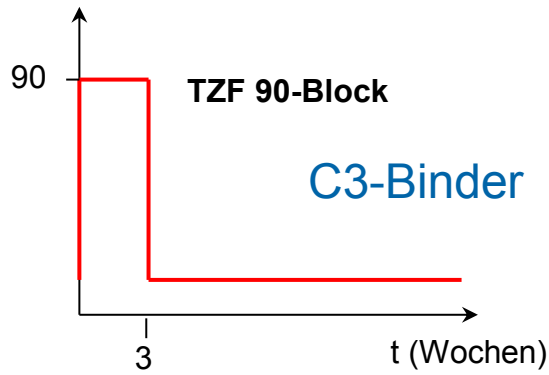
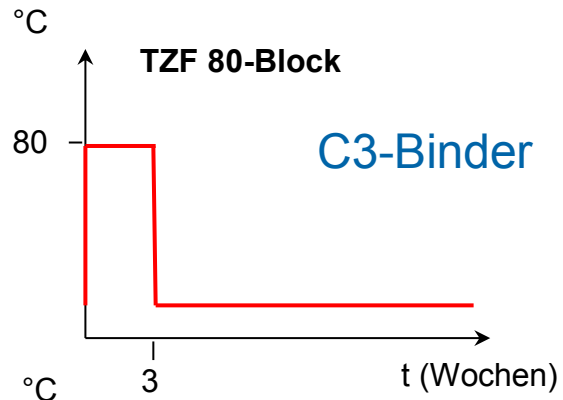


Quelle: Asse GmbH



Temperaturentwicklung beim Abbinden Druckentwicklung ? Ursache ?

für 3-1-8 Rezepturen: A1 und C3-Binder

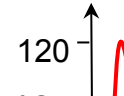


Temperaturentwicklung beim Abbinden

Druckentwicklung ?

für 3-1-8 Rezepturen: A1 und C3-Binder

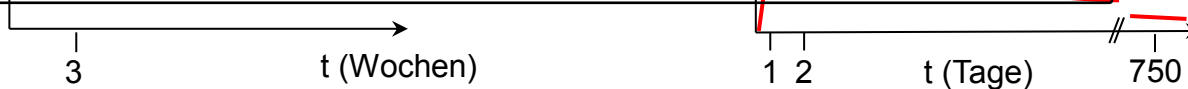
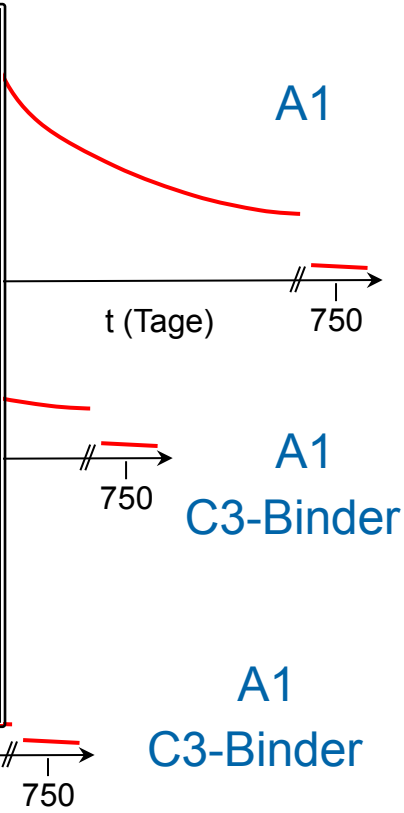
Ursache ?



Baustoffproben dürfen beim Durchlauf durch die Temperatur-Zeit-Fenster (TZF) **nicht austrocknen**

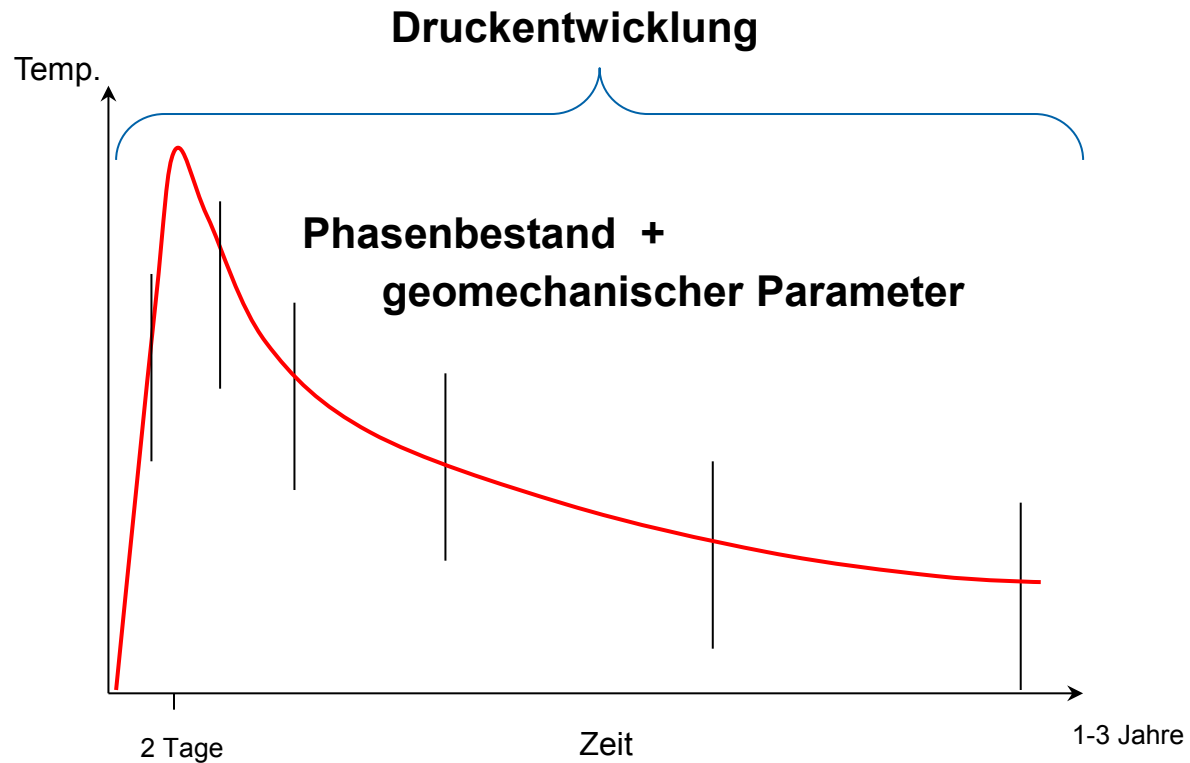
- Gasdichte Probezellen

zur Messung von **Phasenbestandsentwicklung**,
geomechanischer Parameter
sowie der **Druckentwicklung** innerhalb der TZF
sind **viele** und **verschiedene Probezellen** erforderlich!



Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen

Messung von **Phasenbestandsentwicklung**, **geomechanischer Parameter** sowie der **Druckentwicklung** innerhalb der TZF



Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen

Messung von **Phasenbestandsentwicklung**, **geomechanischer Parameter** sowie der **Druckentwicklung** innerhalb der TZF

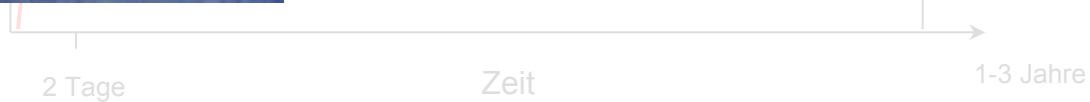


Druck **gasdichte Zellen!**

Abmessung:
H 240 mm,
ø 140 mm
Innen:
95 mm
ø 100 mm
 $V_{\text{Probe}}: 750 \text{ mL}$



Abmessung:
H 110 mm,
ø 26 mm
 $V_{\text{Probe}}: 58 \text{ mL}$



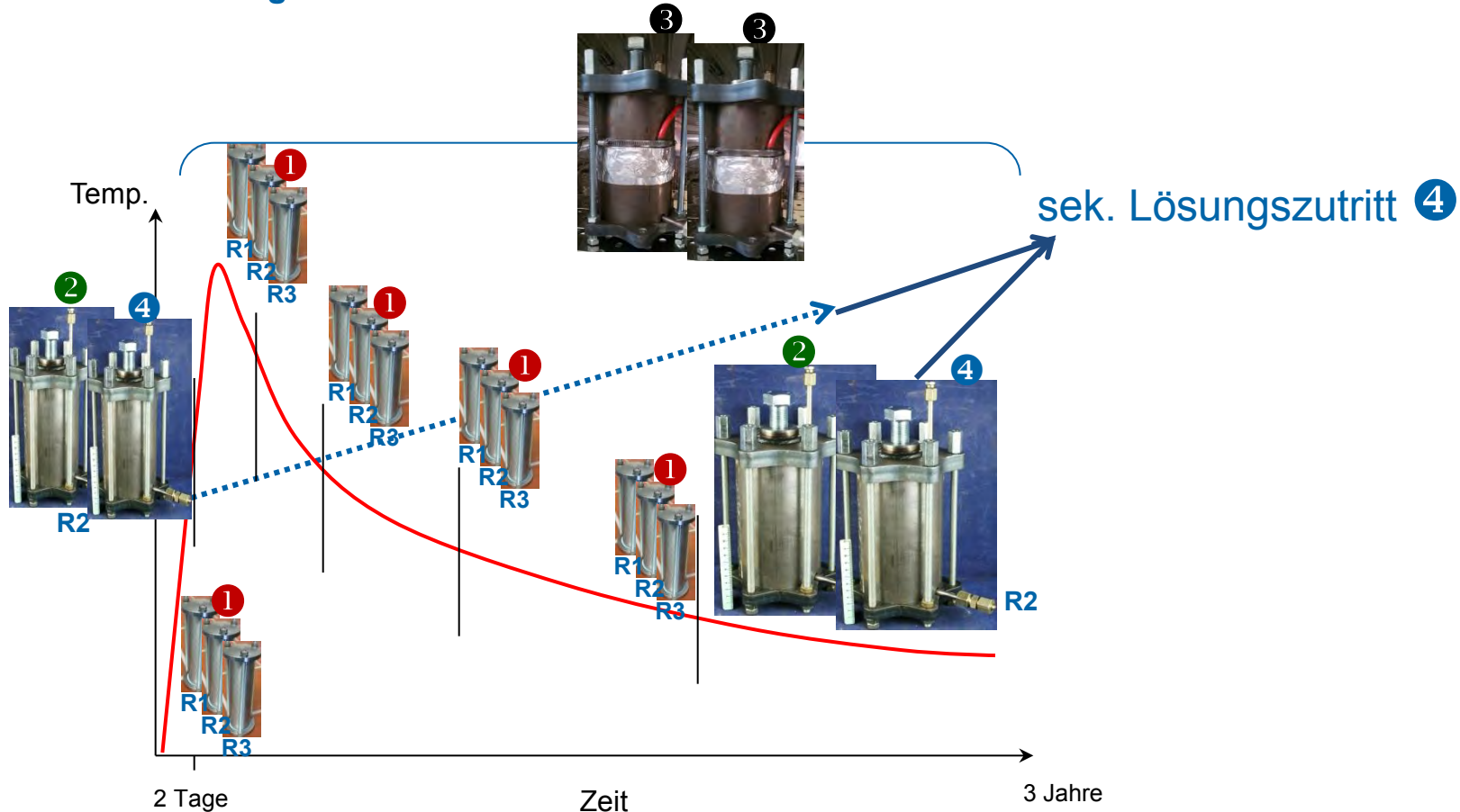
Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen

Messung von **Phasenbestandsentwicklung**, **geomechanischer Parameter** sowie der **Druckentwicklung** innerhalb der TZF



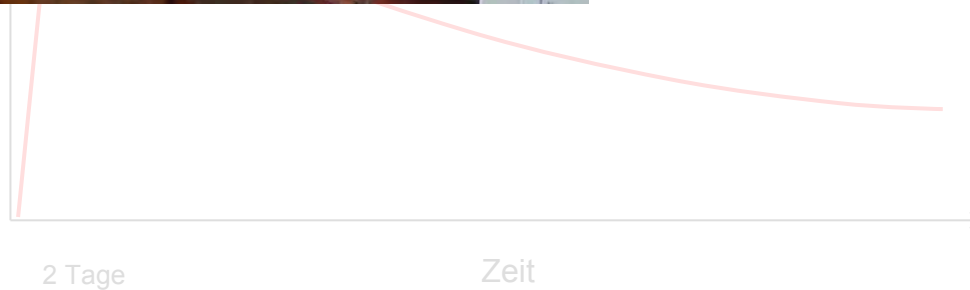
Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen

Messung von **Phasenbestandsentwicklung** ①, **geomechanischer Parameter** ②
sowie der **Druckentwicklung** ③ innerhalb der TZF



Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen

Messung von **Phasenbestandsentwicklung**, **geomechanischer Parameter** sowie der **Druckentwicklung** innerhalb der TZF

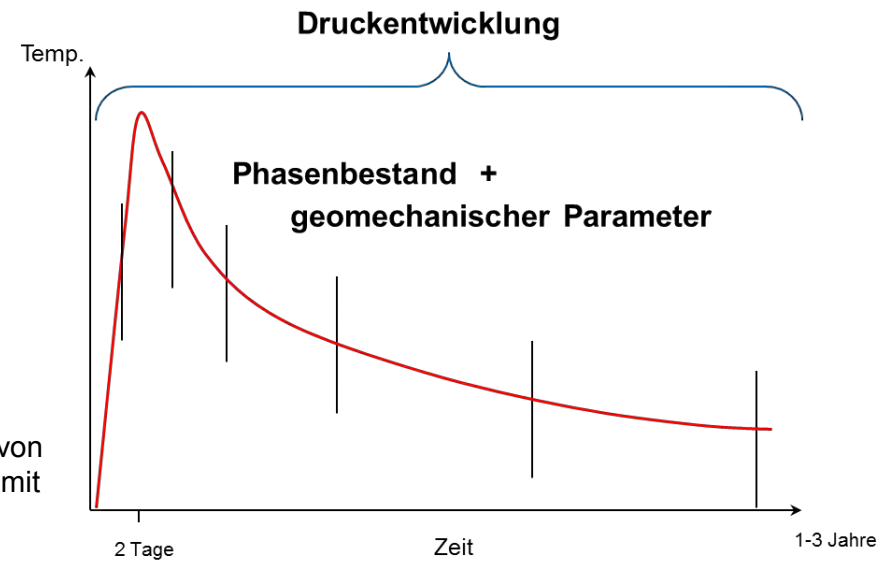
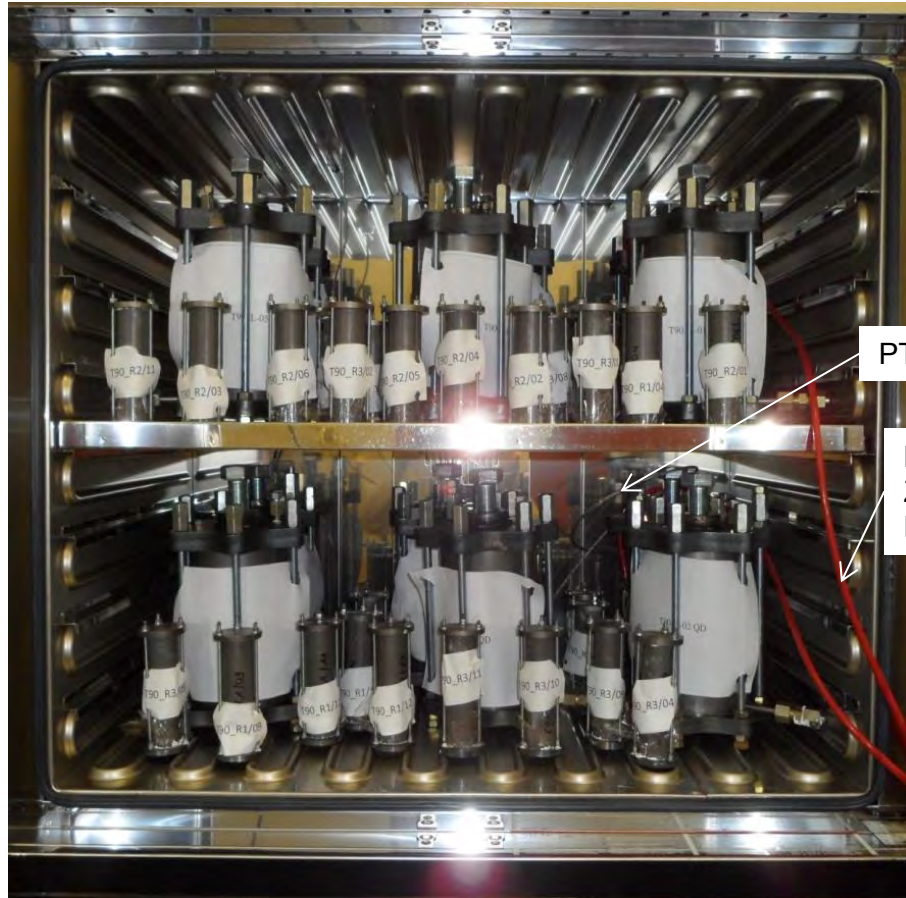


Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen

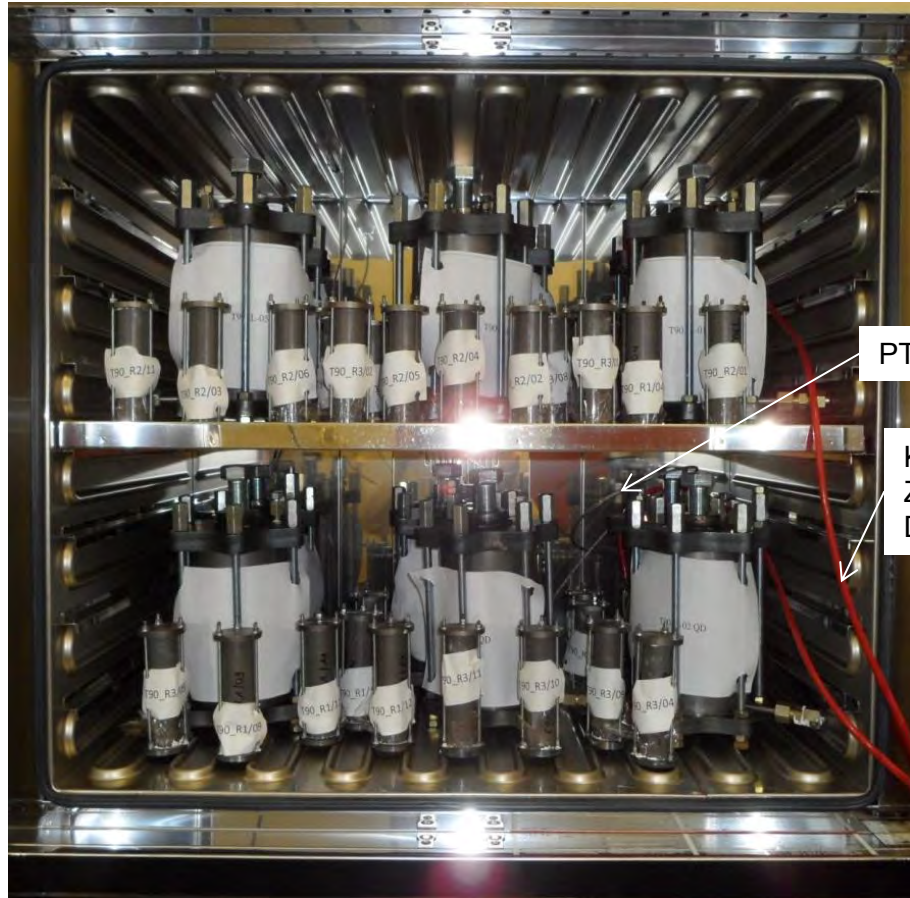
Messung von **Phasenbestandsentwicklung**, **geomechanischer Parameter** sowie der **Druckentwicklung** innerhalb der TZF



Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen



Temperaturabhängiges Abbindeverhalten von 3-1-8 Rezepturen



Beginn ...

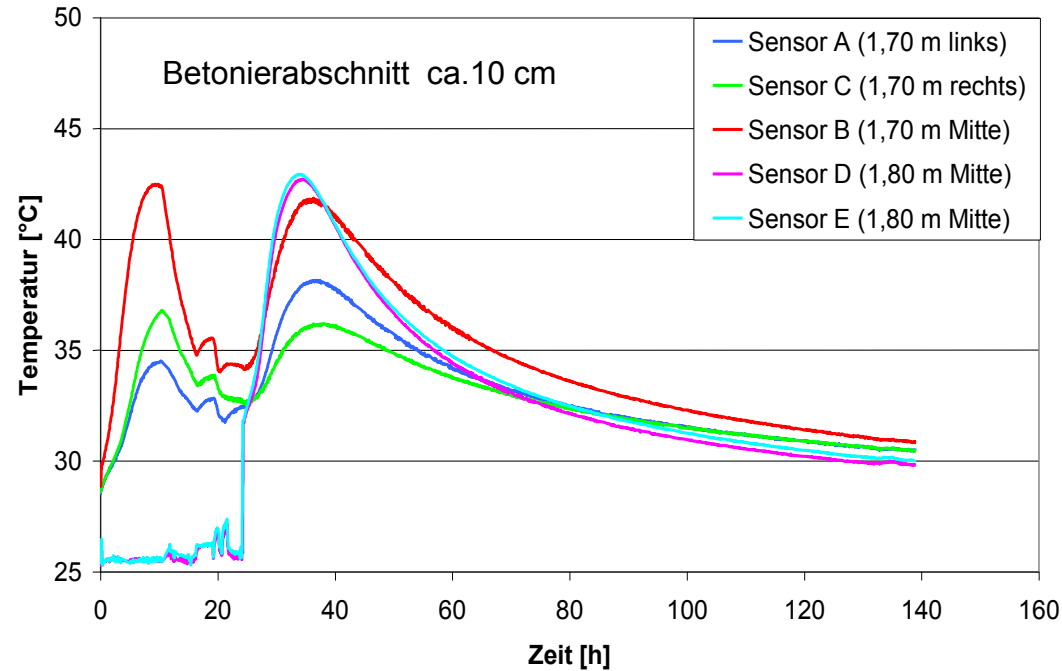


... nach 2 Jahren

Temperaturentwicklung beim Abbinden Druckentwicklung ?

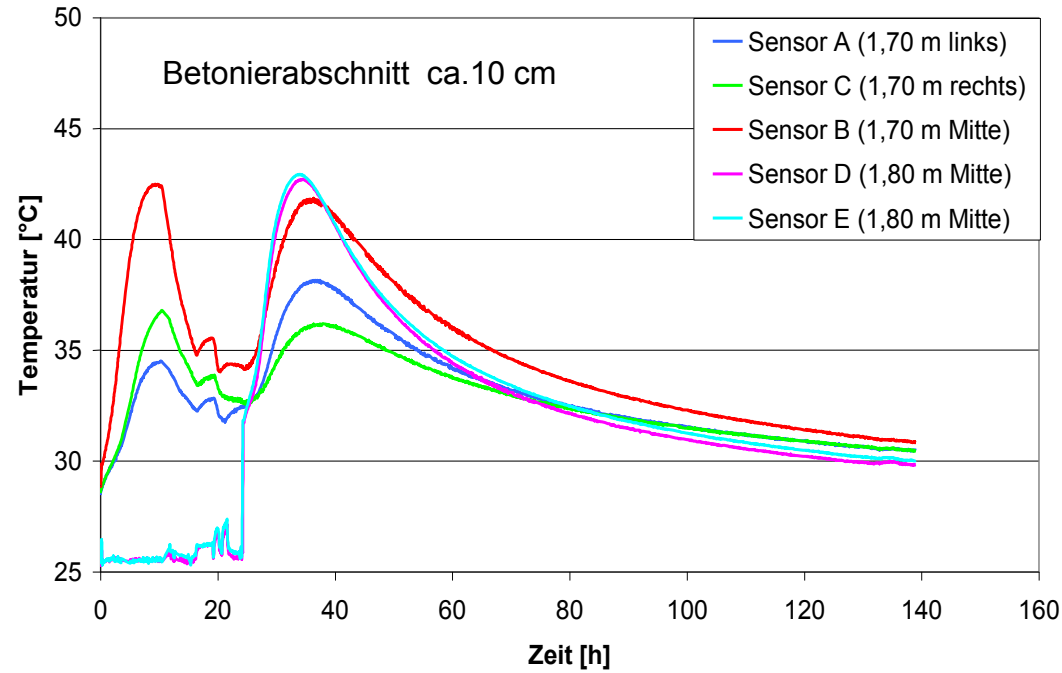
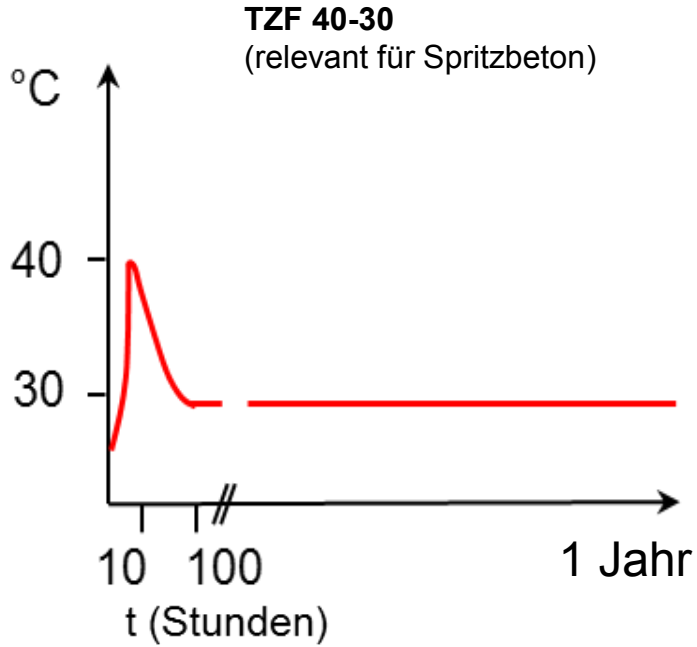
für 5-1-8 Rezepturen: D4

GV2 Spritzbeton (CARLA)



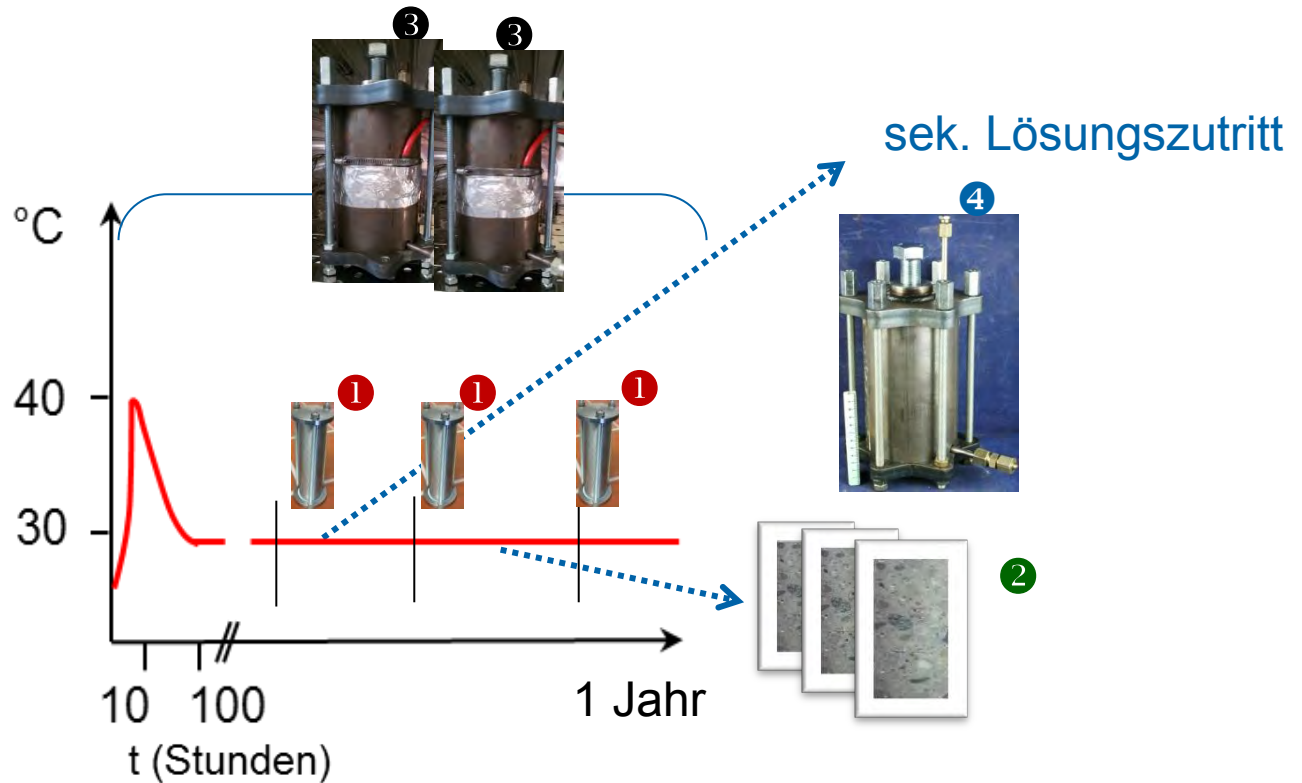
Temperaturentwicklung beim Abbinden Druckentwicklung ?

für 5-1-8 Rezepturen: D4



Abbindeverhalten einer 5-1-8 Rezeptur (D4)

Messung von **Phasenbestandsentwicklung** ①, **geomechanischer Parameter** ② sowie der **Druckentwicklung** ③ innerhalb des TZF40-30



Rezepturen, technologisch verarbeitbar

MgO-Reaktivität, -Qualität



Magnesiumoxid - Vielfalt und Beschaffung
S. Rosemann, Lehmann & Voss Co. KG

Langzeitsicherheitsnachweis

3-1-8 Phase: thermodynamisch stabil

5-1-8 Phase: metastabil

**Phasenstabilität in
Gegenwart von
Lösung bis zu
hohen Temperaturen**



Temperaturabhängige Lösegleichgewichte der Sorelphasen
M. Pannach, D. Freyer und W. Voigt, TU Bergakademie Freiberg

Temperaturabhängiges Abbindeverhalten

Druckentwicklung ?

Phasenbestandsentwicklung



**Das rezepturbedingte Abbindeverhalten des Magnesiabaustoffs
(Phasenbildung)**
I. Paschke und D. Freyer, TU Bergakademie Freiberg

**chemisch-mechanische
Eigenschaften**



**Geomechanische Charakterisierung des Magnesiabaustoffs in
Abhängigkeit von der Baustoffrezeptur**
T. Popp, W. Bodenstern, K. Salzer und D. Weise, IfG Leipzig

Verhalten bei sekundärem Lösungszutritt



Mi., 29.04.

Institut für Anorganische Chemie, TUBAF

Regina Moßig

Melanie Pannach

Iris Paschke

Sebastian Bette

Institut für Bergbau und Spezialtiefbau, TUBAF

Brigitte Wasowiecz

Dr. Matthias Gruner

Institut für Gebirgsmechanik, Leipzig

W. Bodenstein

Ch. Rölke

Dr. Till Popp

Dr. Klaus Salzer

Danksagung



PTKA

Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Projektträger für das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie


FK 02E10880

Zusammenhang von Chemismus und
mechanischen Eigenschaften des
MgO-Baustoffs



Bundesamt für Strahlenschutz

„Auswahl geeigneter Füllmaterialien anhand der nachweisbaren
Langzeitstabilität“ im Rahmen der Entwurfsplanung der
Schachtverschlussysteme für die Schachanlage Asse II (ESA)



**Magnesiumoxid:
Vielfalt (?) und
Beschaffung**

Magnesiumoxid – weltweite Vorkommen



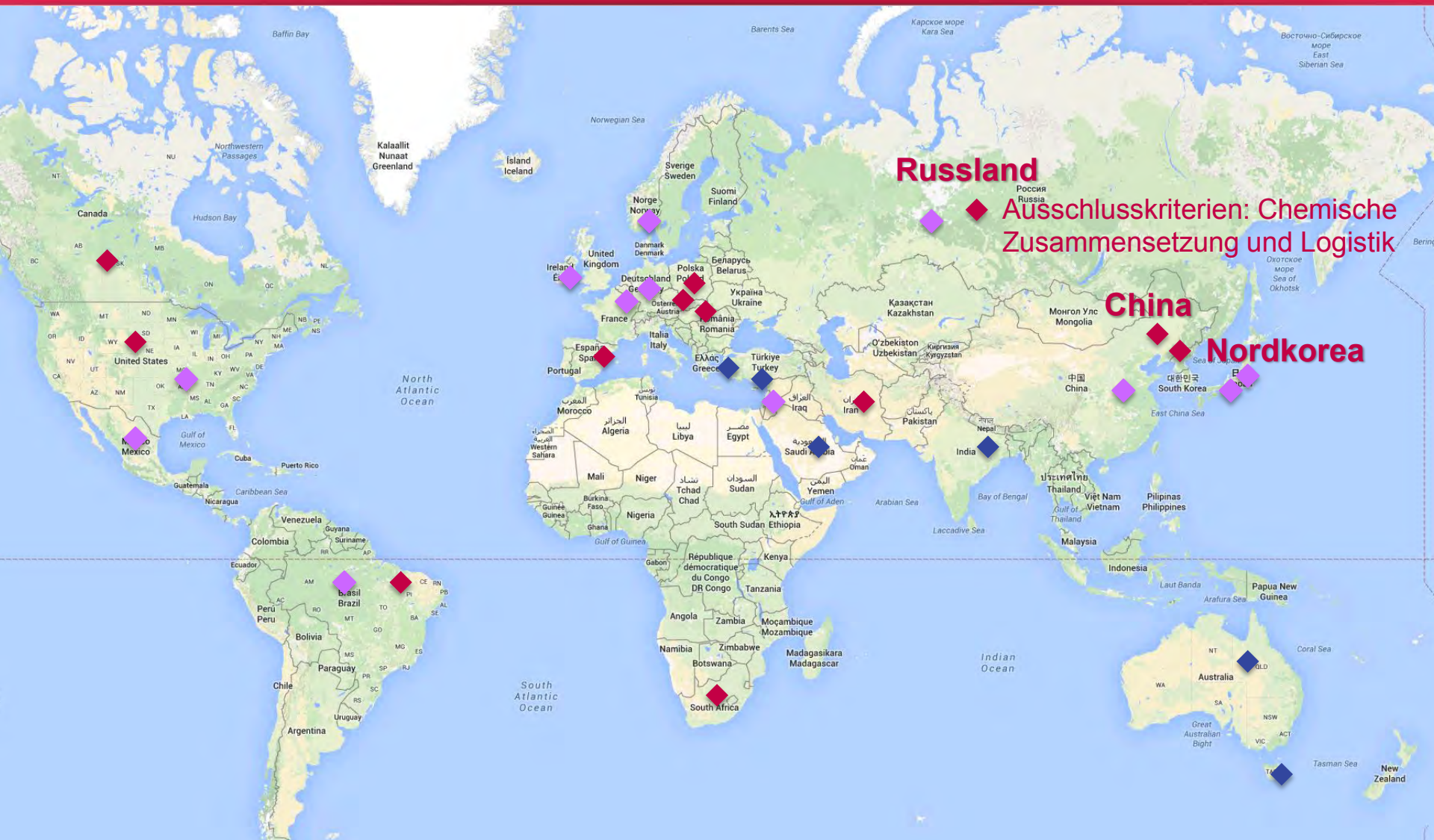
◆ Magnesiumoxidproduktionen weltweit

Materialeigenschaften: Magnesiumoxid

- **Chemische Zusammensetzung**
 - Abhängig von den mineralogischen Eigenschaften der Lagerstätte (z.B. hohe Fe_2O_3 Gehalte in europäischem Rohmagnesit)
- **Korngröße**
 - Kontrollierbar und abhängig von eingesetzter Technik
- **Aktivität**
 - Abhängig von den mineralogischen Eigenschaften der Lagerstätte
 - Unterteilung in makrokristallin und kryptokristallin
 - Bestimmung der Aktivität mittels Zitronensäuretest

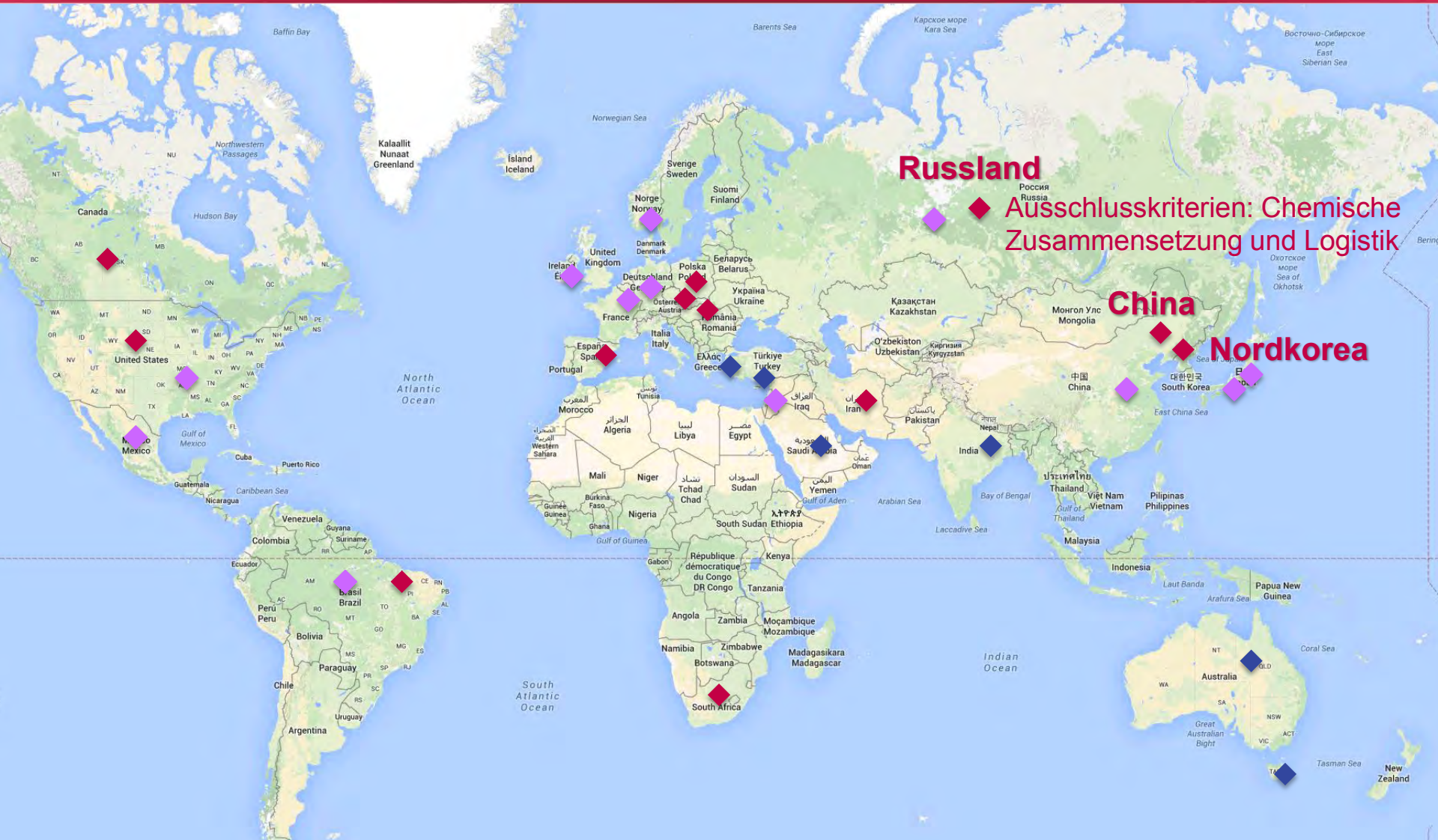
makrokristallines MgO:	85 - 520 Sek. pH 7
kryptokristallines MgO:	35 - 150 Sek. pH 7
synthetisches MgO:	3 - 60 Sek. bis pH 7
Durchschnittliche Anforderung:	150 – 280 Sek.

Magnesiumoxid – weltweite Vorkommen



◆ makrokristalin ◆ kryptokristalin ◆ synthetisch

Magnesiumoxid – weltweite Vorkommen



◆ makrokristalin
 ◆ kryptokristalin
 ◆ synthetisch

Beschaffung China



● Magnesitvorkommen China - Liaoning Provinz

- Rohwarenreichweite: ca. 1000 Jahre (geschätzte Rohmagnesitreserve 860 Mio. Tonnen¹)
- Etablierte Produktions- und Logistikprozesse
- Langfristige Kooperation mit den Magnesit-Minen und Produzenten
- Qualifizierte Mitarbeiter Vorort
- Qualitätskontrolle durch unabhängige Institutionen und eigene Mitarbeiter
- Kontrolle der Verladung
- Lizenzproblematik: derzeit auf 1 Mio. Tonnen pro Jahr limitiert
- EU stuft MgO als kritisches Material ein²

¹ Magnesium Compounds and Chemicals: Global Industry Markets and Outlook, Eleventh Edition, 2010

² http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm

Logistikkette



Logistikkette



Logistikkette



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Wir freuen uns über Ihre **Fragen**.

Temperaturabhängige Lösegleichgewichte der Sorelphasen

Melanie Pannach, D. Freyer, W. Voigt - Institut für Anorganische Chemie

Fachgespräch „Verschlusssysteme – In-situ-Bauwerke aus Magnesiabaustoff und dessen chemisch-mechanische Eigenschaften im Hinblick auf HAW-Endlager“ | 28./29.04.2015

Überblick der Literatur – Lösegleichgewichte

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

- geringer Datenbestand (20°C^{[1],[2]}, 50°C^[3], 100°C^[4])
 - kurze Reaktionszeiten
 - aus Übersättigung
- ältere Quellen mit unvollständigen Angaben
- Phasenbestand in Abhängigkeit vom „pH“-Wert ^[6]

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

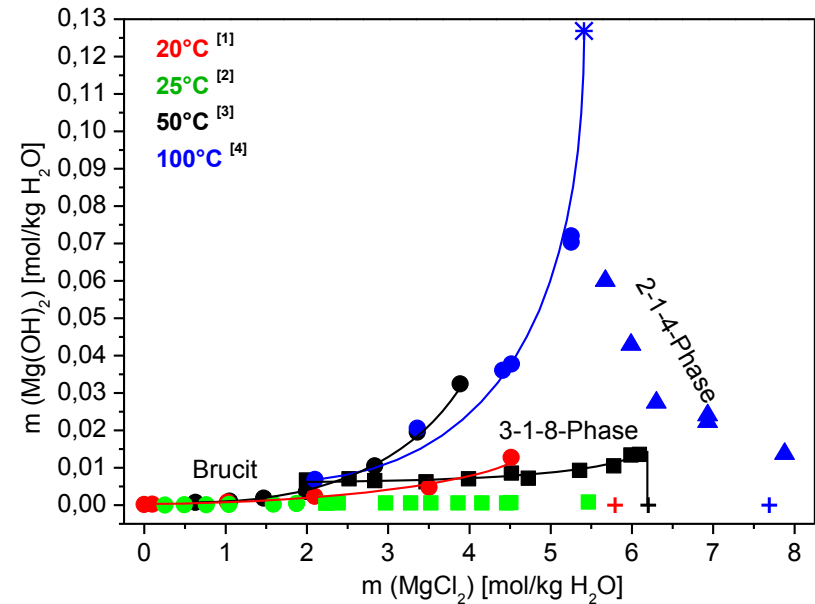
- geringer Datenbestand (20°C^[5])
 - Daten aus Übersättigung
 - keine NaCl-Sättigung
- Phasenbestand in Abhängigkeit vom „pH“-Wert ^{[6],[7]}



- systematische Untersuchungen System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$...

– Lösegleichgewichte	}	25°C, 40°C, 60°C
– Phasenbestand		80°C, 100°C, 120°C

- ... und den Einfluss von NaCl-Sättigung bei 25°C
- gesamten Lösungszusammensetzung (OH- und H⁺-Konzentration) analytisch bestimmen



Löslichkeitskonstanten 25°C:

$$K_S(\text{bruc}) = 17,1 \pm 0,2 \text{ [6]}$$

$$K_S(3-1-8) = 26,0 \pm 0,2 \text{ [6]}$$

$$K_S(5-1-8) = 43,21 \pm 0,33 \text{ [7]}$$

[1] J. D'Ans et al., Kali **35**, (1941), 37 – 41.

[2] W. O. Robinson et al., J. Phys. Chem. **13**, (1909), 673 – 678.

[3] M. Nakayama, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan **24**, (1960), 362 – 371.

[4] M. Nakayama, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan **23**, (1959), 46 – 48.

[5] J. D'Ans et al., Kali **8**, (1955), 3 – 7.

[6] M. Altmaier et al., Geochim. Cosmochim. Acta **67**, (2003), 3595 – 3601.

[7] X. Jiong et al., Geochim. Cosmochim. Acta **74**, (2010), 4605 – 4611.

Experimentelle Herangehensweise

aus der Übersättigung

OH⁻ Übersättigung in
MgCl₂-Lösungen/
NaCl-gesättigte MgCl₂-Lösungen

Zeit der Gleichgewichtseinstellung:

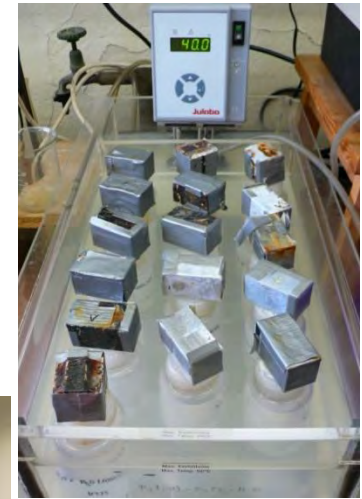
25°C	3 Jahre
40°C	3 Jahre
60°C	1 Jahr
80°C	14 – 53 d
100°C	9 – 18 d
120°C	14 – 34 d

aus der Untersättigung

Vorgabe Bodenkörper in
MgCl₂-Lösungen/
NaCl-gesättigte MgCl₂-Lösungen

Analytische Herausforderung:

- Bestimmung der niedrigen Gesamt-OH-Konzentration
- Reinigung der Bodenkörper für Charakterisierung



Wasserbecken: 25°C, 40°C
Schüttelwasserbecken: 60°C
Metallblockthermostat^[1]:
80°C – 120°C

Vorgabe:

- unterschiedliche Bodenkörper (z.B. 3-1-8, 9-1-4, 2-1-4)
- reines, fast unreaktives MgO (Brennen bei 1600°C)

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C – zeitabhängige Bestimmung der Lösungszusammensetzung

„Lücke“ zwischen Daten
aus Übersättigung und
Untersättigung



Optimierung der Experimente

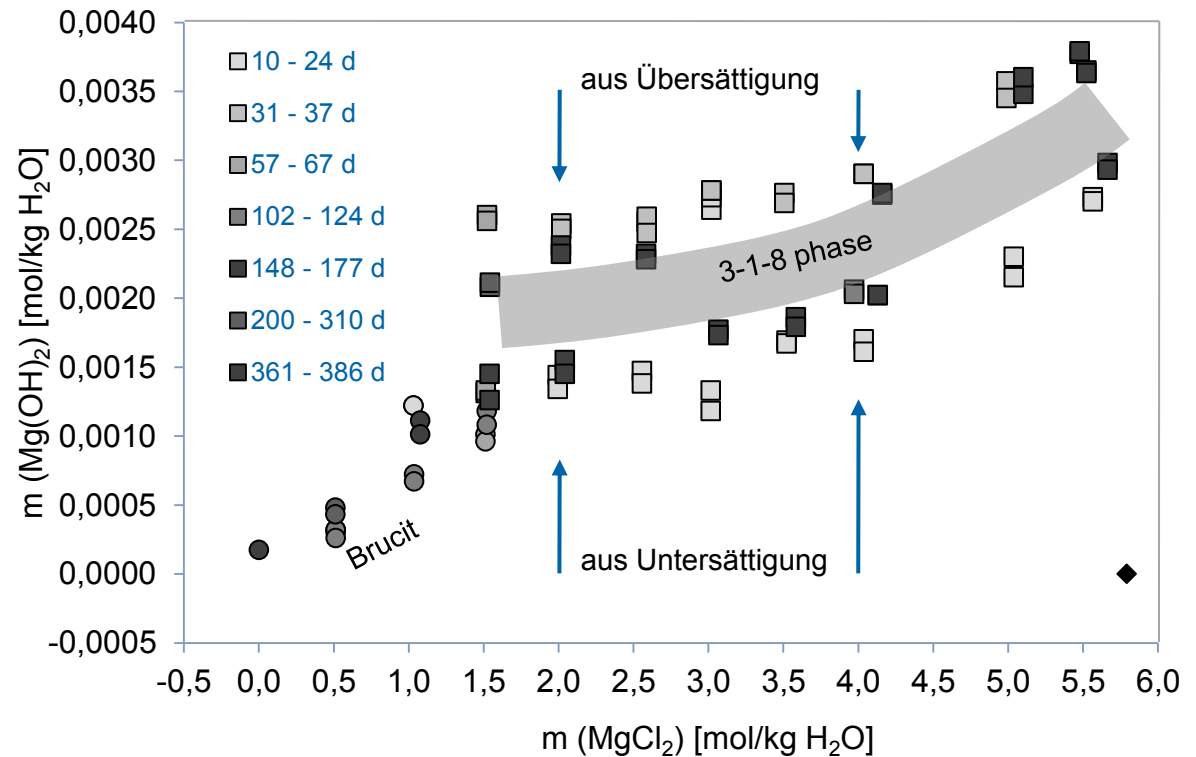


gehemmte Kinetik der
Gleichgewichtseinstellung
aus Übersättigung



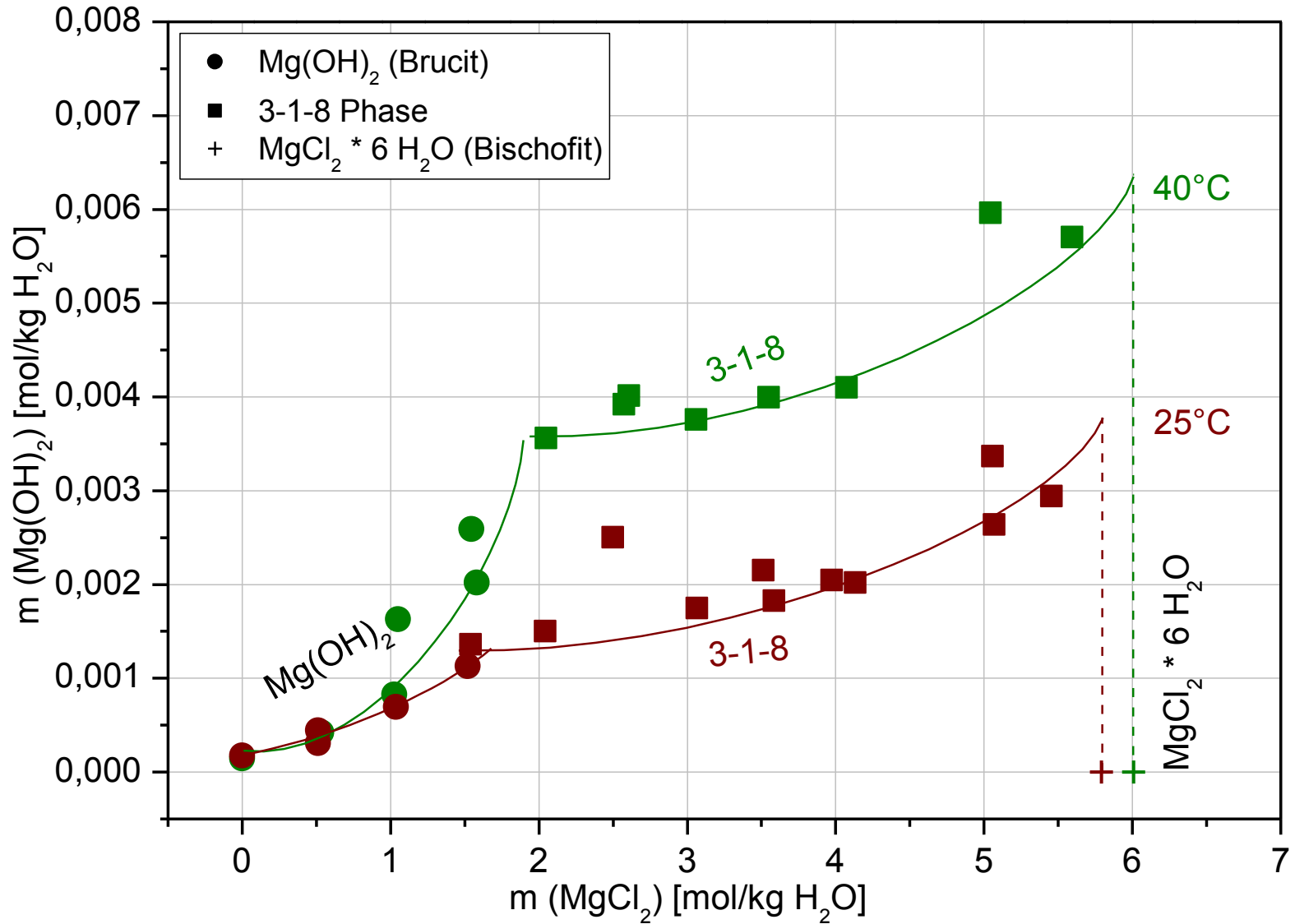
Daten unter Vorgabe
thermodynamisch stabiler
Bodenkörper

- Übersättigungsversuche mit verschiedenen reaktiven MgOs
- Beschleunigung der Reaktionskinetik durch Temperatur- und Konzentrationsänderungen



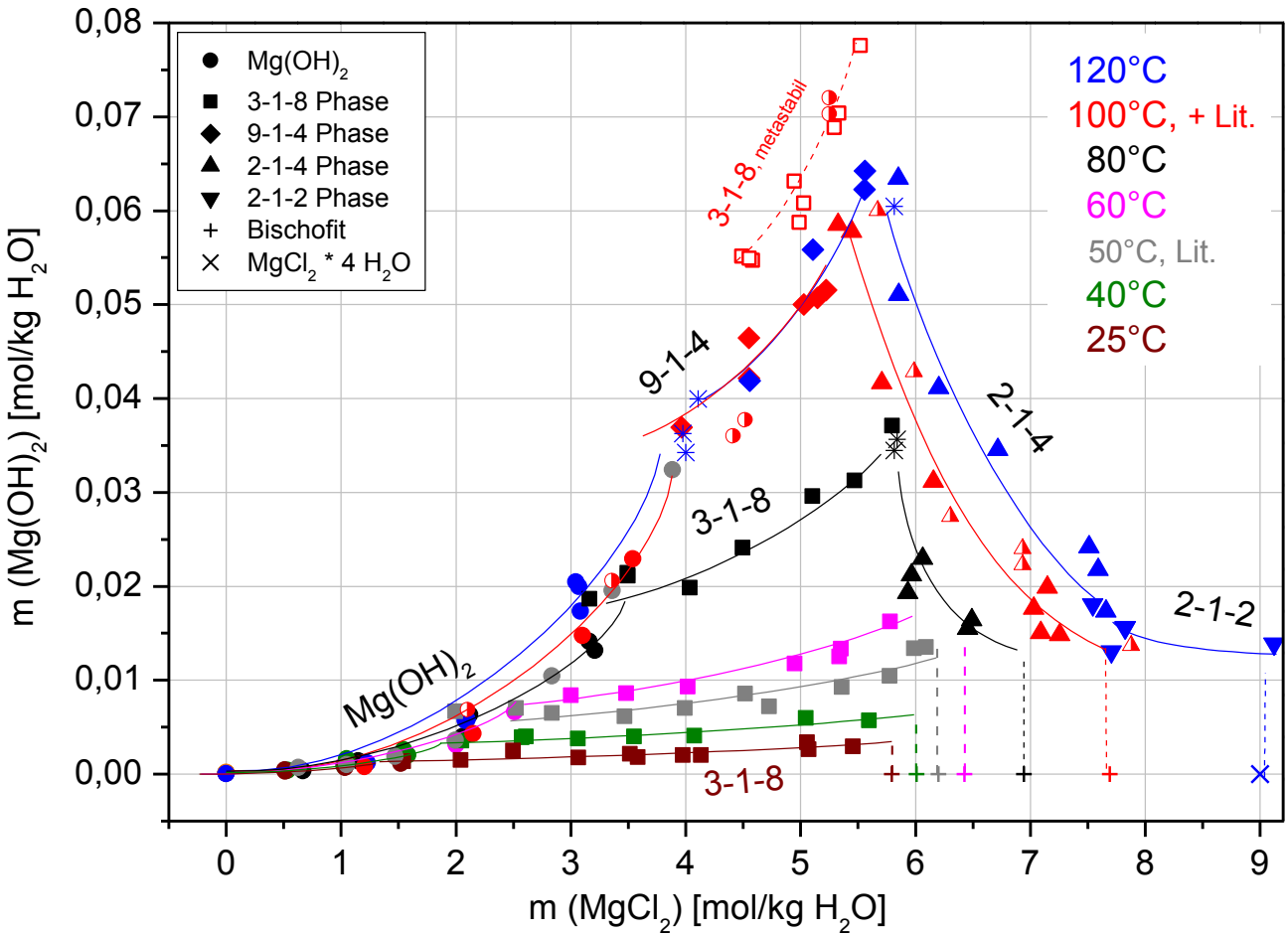
System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

– Löslichkeitsisothermen bei 25°C, 40°C



System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

– Löslichkeitsisotherme bei $25^\circ\text{C} \leq T \leq 120^\circ\text{C}$



stabile Bodenkörper:

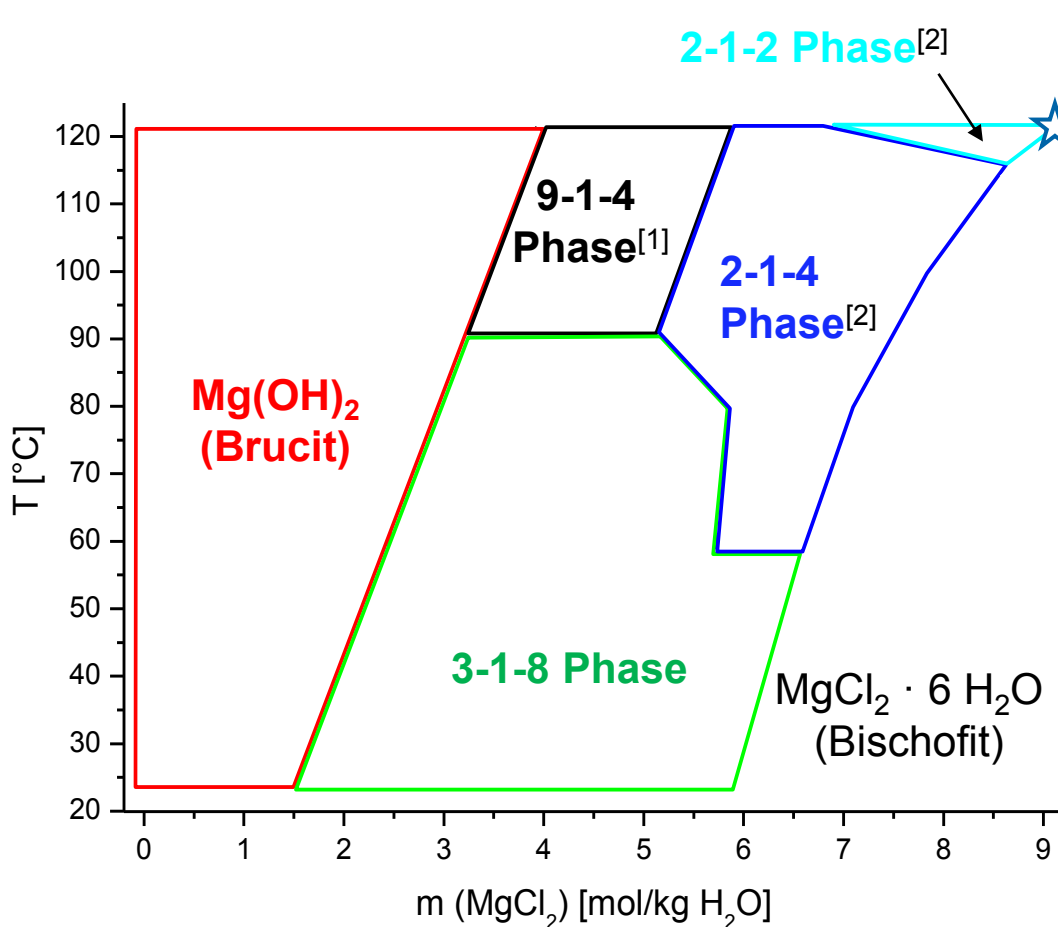
Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	$25^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
3-1-8 Phase	$25^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$
2-1-4 Phase	$60^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
9-1-4 Phase	$100^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
2-1-2 Phase	120°C
Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	$25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	120°C

metastabile Bodenkörper:

5-1-8 Phase	$25^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
9-1-4 Phase	$< 80^\circ\text{C}$
3-1-8 Phase	$> 80^\circ\text{C}$

► mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit der Phasen

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ zwischen $25^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ – Existenzgebiete stabiler Bodenkörper



stabile Bodenkörper:

Brucit	$25^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
3-1-8 Phase	$25^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$
2-1-4 Phase	$60^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
9-1-4 Phase	$100^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$
2-1-2 Phase	120°C
Bischofit	$25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	120°C

metastabile Bodenkörper:

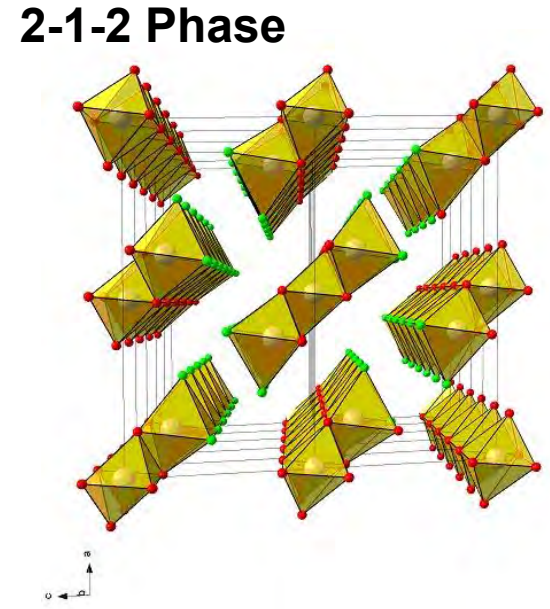
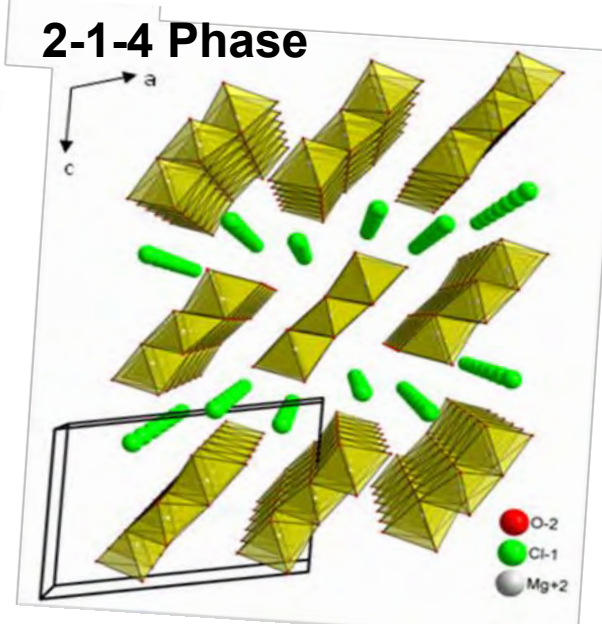
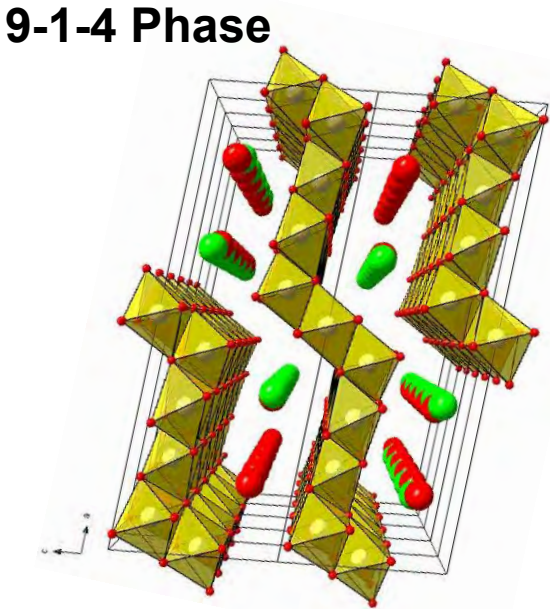
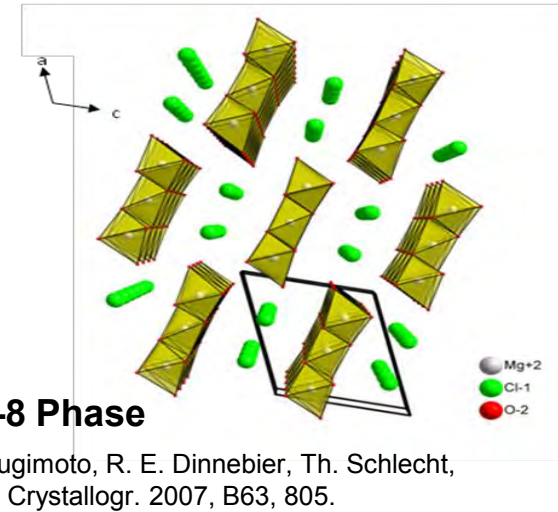
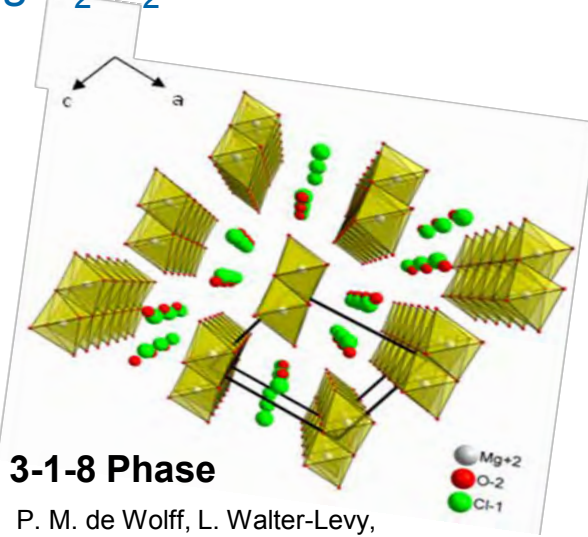
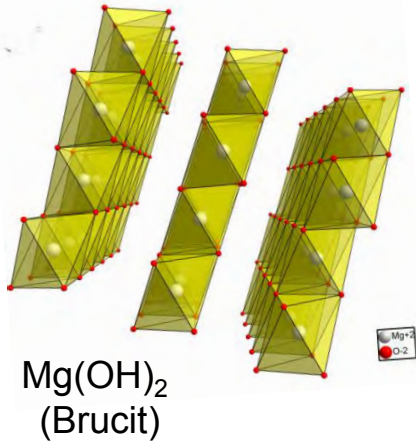
5-1-8 Phase	$25^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$
9-1-4 Phase	80°C
3-1-8 Phase	$> 80^\circ\text{C}$

r: bunte felder sind nur eingefügt; dahinter verstecken sich die Datenpunkte

[1] R. E. Dinnebier, D. Freyer, S. Bette, M. Oestreich, Inorg. Chem. **49**, (2010), 9770 – 9776.

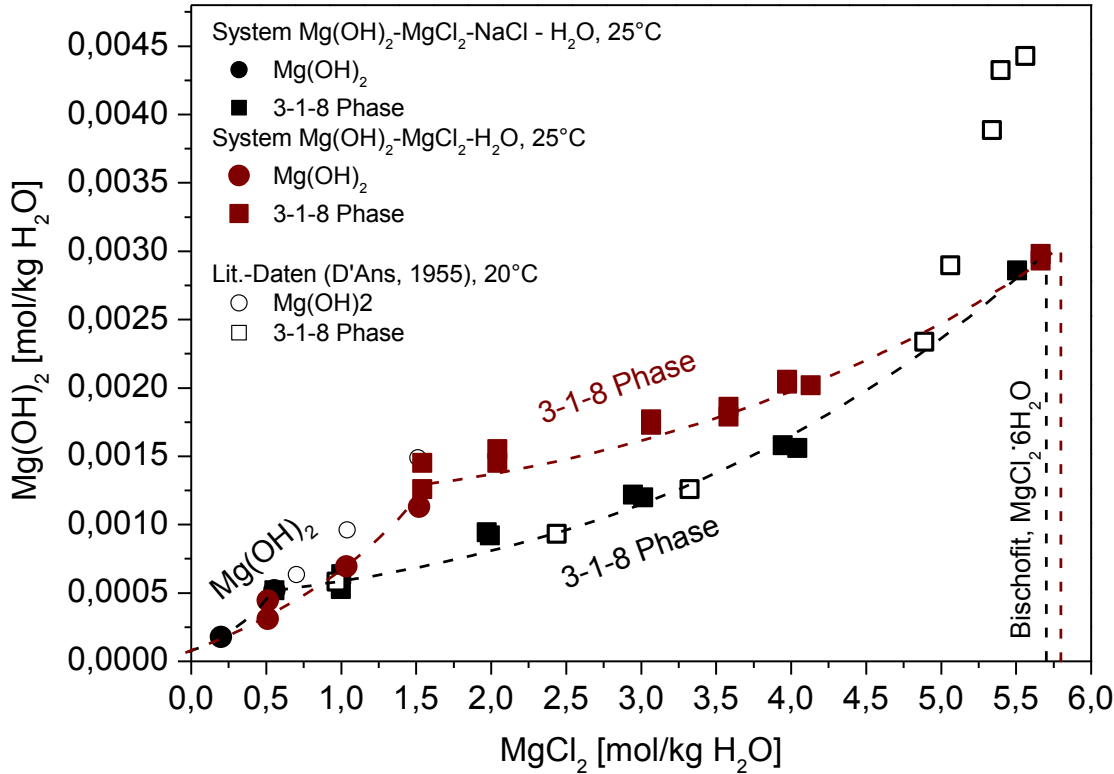
[2] R. E. Dinnebier, M. Oestreich, S. Bette, D. Freyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **638** (34) (2013), 628 – 633.

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ – Kristallstrukturen



Einfluss NaCl-Sättigung

– Vergleich der Systeme bei 25°C – Löslichkeitsdiagramm



Einfluss NaCl:

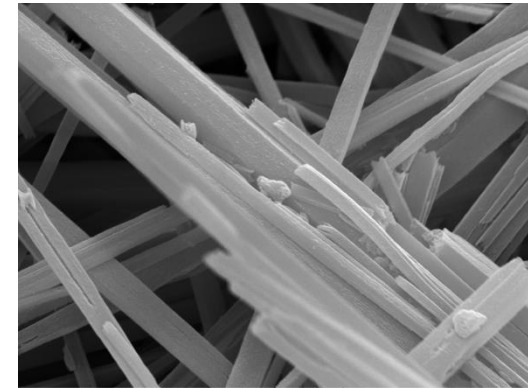
- Absenken der Löslichkeit der 3-1-8 Phase



erweiterter Existenzbereich der 3-1-8 Phase zu kleineren MgCl_2 -Konzentrationen (Zweisalzpunkt auf ~ 0.5 mol MgCl_2 /kg H_2O abgesenkt)

NaCl ohne Einfluss auf:

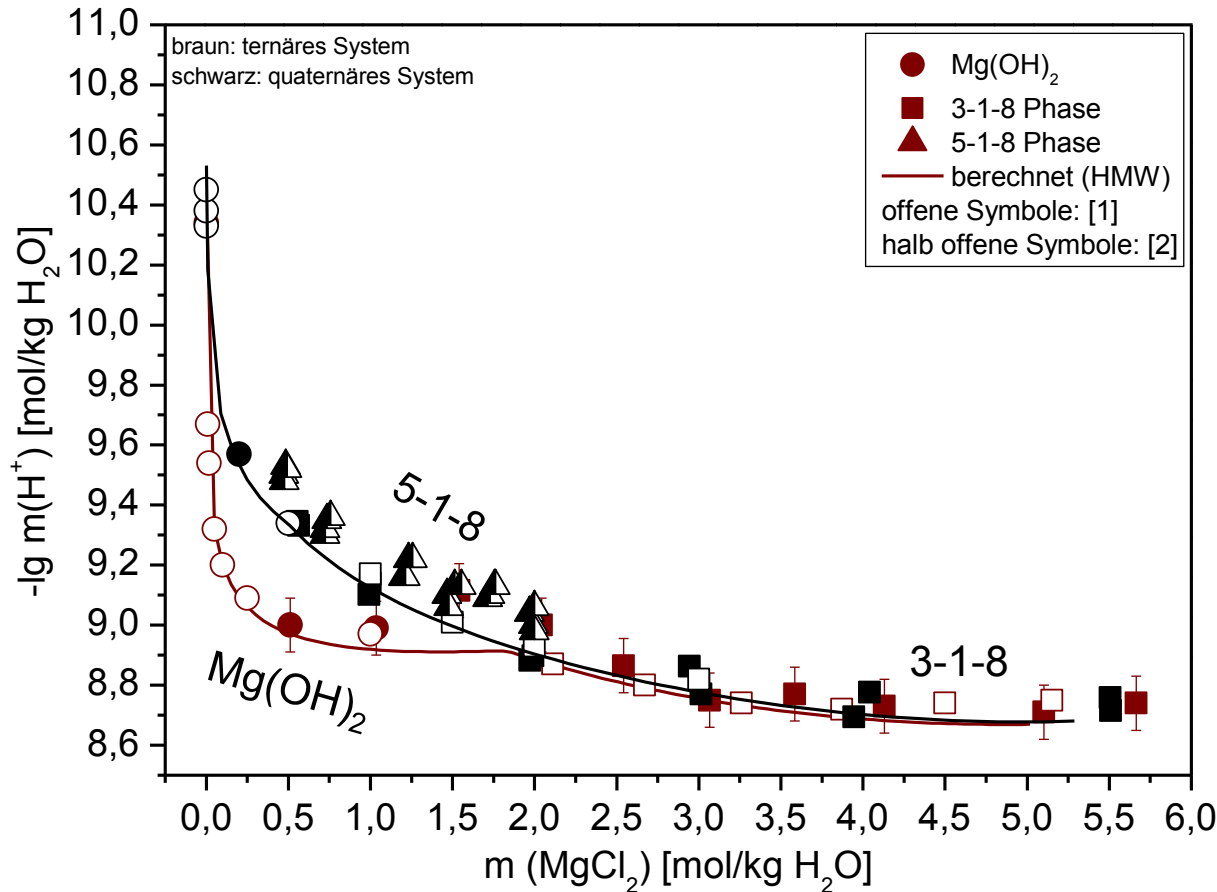
- Löslichkeitstendenz
- Art der stabilen Bodenkörper:
Brucit, 3-1-8 Phase, Bischoffit
- Art der metastabilen Bodenkörper:
5-1-8 Phase
- Morphologie von
Brucit (plättchenförmiger Habitus)
3-1-8 Phase, 5-1-8 Phase
(nadelförmiger Habitus)



SEM MAG: 20.00 kx Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 12/02/13 2 µm VEGA\\ TESCAN
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

Einfluss NaCl-Sättigung

– Vergleich der Systeme bei 25°C, in Abhäng. von H⁺-Konzentration



Definition pH-Wert:
 $\text{pH} = -\lg m(\text{H}^+)$



Nur für wässrige Lösungen gültig!

hier: konzentrierte Salzlösungen



Bestimmung der gesamten H⁺-
Konzentration unter Beachtung der
Ionenstärke

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($25^\circ\text{C} \leq T \leq 120^\circ\text{C}$)

- Löslichkeiten erstmals systematisch aus der Übersättigung und Untersättigung über großen Temperaturbereich ($25^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$) bestimmt



- **Existenzgebiet der 3-1-8 Phase ($25^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ stabil)**

- weitere Existenzgebiete:

2-1-4 Phase $T \geq 60^\circ\text{C}$

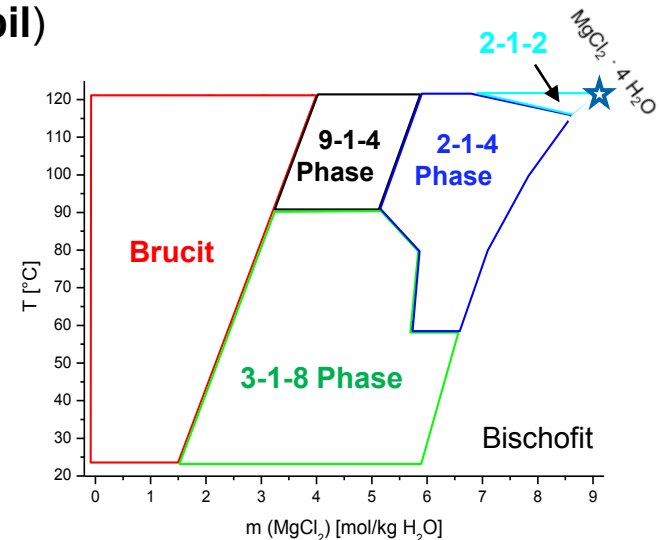
9-1-4 Phase $T \geq 100^\circ\text{C}$

2-1-2 Phase $T \geq 120^\circ\text{C}$

3-1-8 Phase $T > 80^\circ\text{C}$

5-1-8 Phase $25^\circ\text{C} \leq T \leq 120^\circ\text{C}$ **metastabil!**

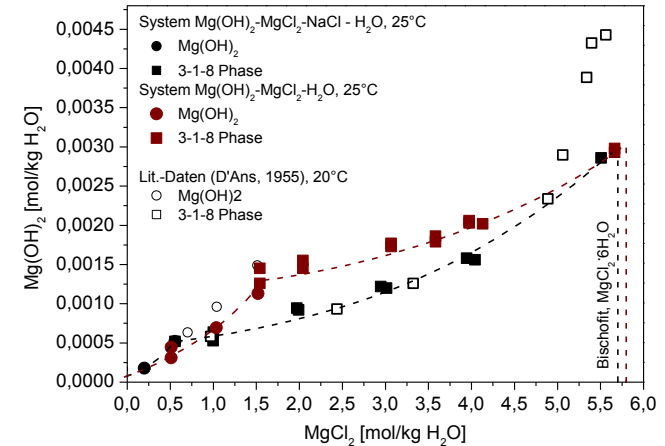
metastabil



- Bestimmung der Kristallstrukturen: 9-1-4 Phase, 2-1-4 Phase, 2-1-2 Phase

System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ ($T = 25^\circ\text{C}$)

- Einfluss der NaCl-Sättigung auf die Bodenkörperbildung und die Gleichgewichtseinstellung erstmals untersucht, auch hier
 Brucit, 3-1-8 Phase, Bischofit → stabile Phasen
 5-1-8 Phase → metastabile Phase
- **3-1-8 Phase ist in NaCl-gesättigten Lösungen bereits in Gegenwart sehr geringer MgCl_2 -Konzentrationen (0.5 molal) stabil!**
- exp. Datenbasis für thermodynamische Modellierung geschaffen, bisherige Modellparameter sind nun besser anpassbar ($T = 25^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$)



Danksagung



PTKA **Projektträger Karlsruhe**

Karlsruher Institut für Technologie
Projektträger für das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

FK 02E10880:

“Zusammenhang von Chemismus und
mechanischen Eigenschaften des MgO-Baustoffs”

MPI für Festkörperforschung, Stuttgart
Prof. Robert E. Dinnebier
für die Strukturlösungen aus Pulverdaten

Das rezepturbedingte Abbindeverhalten des Magnesiabaustoffs

-

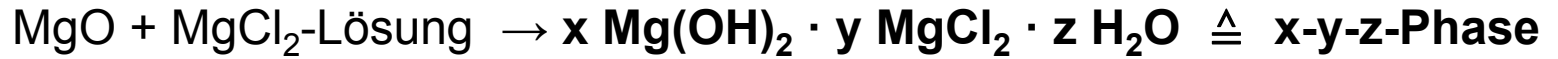
Phasenbildung

Iris Paschke, D. Freyer

-

Institut für Anorganische Chemie

Rezepturen



C3-Binder

Molverhältnis
MgO : MgCl₂ : H₂O

3 : 1 : 11

erwartete Phasen nach
dem Abbinden

3-1-8



A1

3.3 : 1 : 11

3-1-8 + 5-1-8



D4

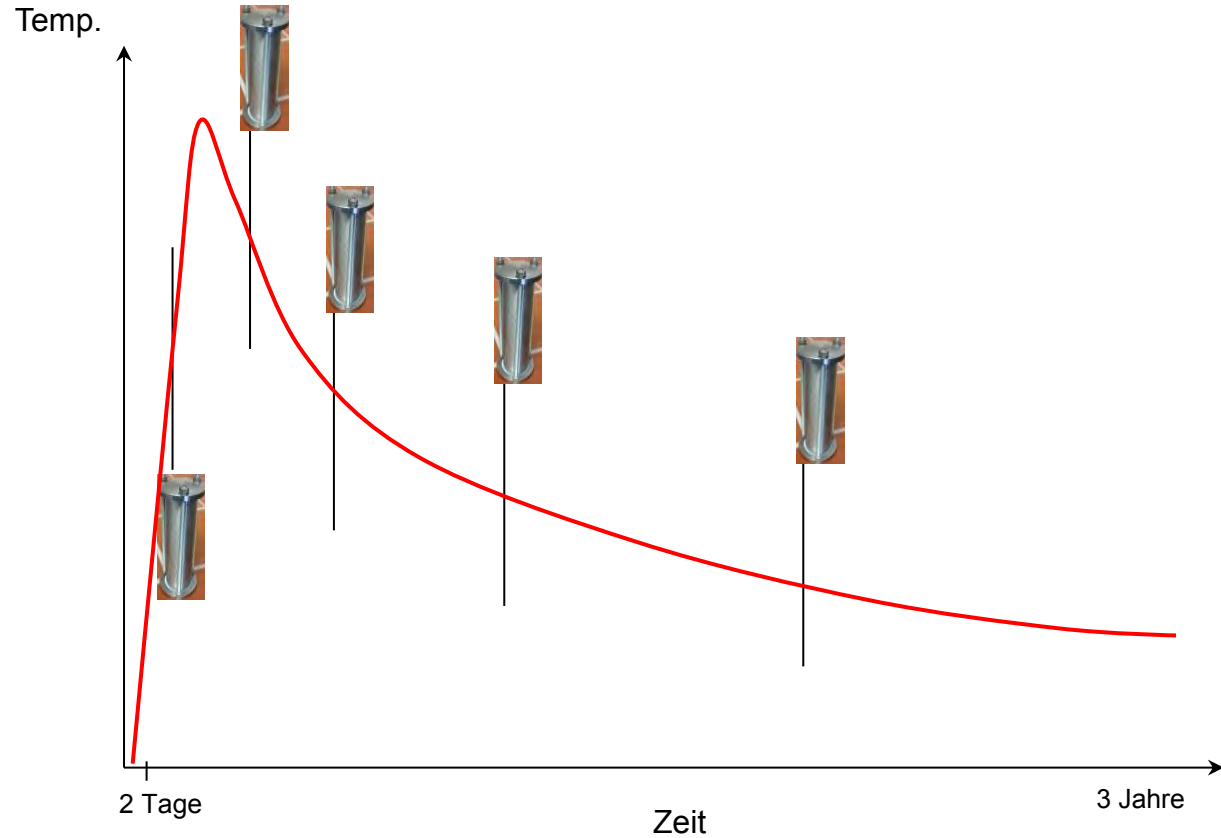
7 : 1 : 11

5-1-8 + MgO

ABER ! Abbindereaktion verläuft exotherm
! während Abbindeprozess zwischenzeitlich
Hochtemperaturphasen möglich

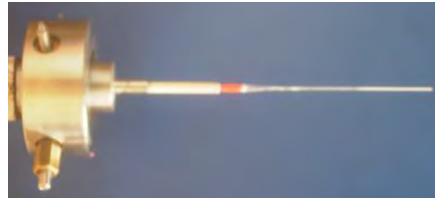
Abbindereaktion in Temperatur-Zeit-Fenstern (TZF)

→ zeitabhängig Phasenbestandsbestimmung
mittels Pulverdiffraktometrie (XRD)
(qual. / quant.)



Probeentnahme zu Zeitpunkten t_x mit Temperatur y

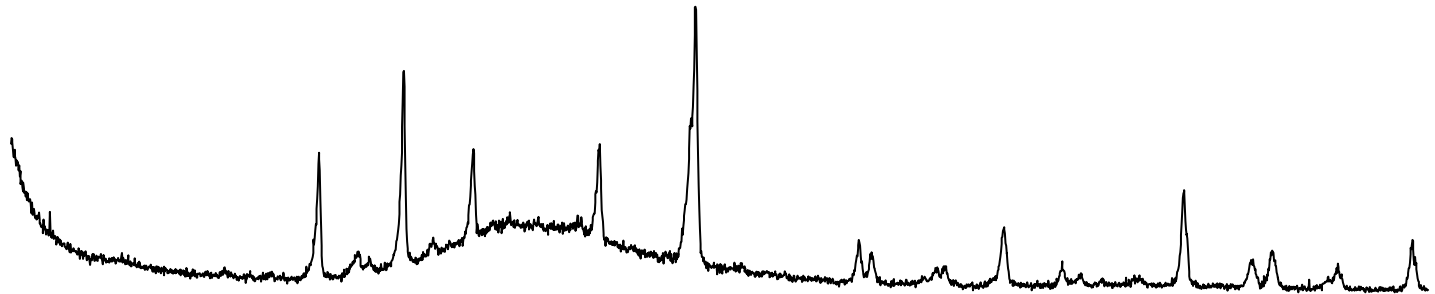
Messung Pulverdiffraktogramme



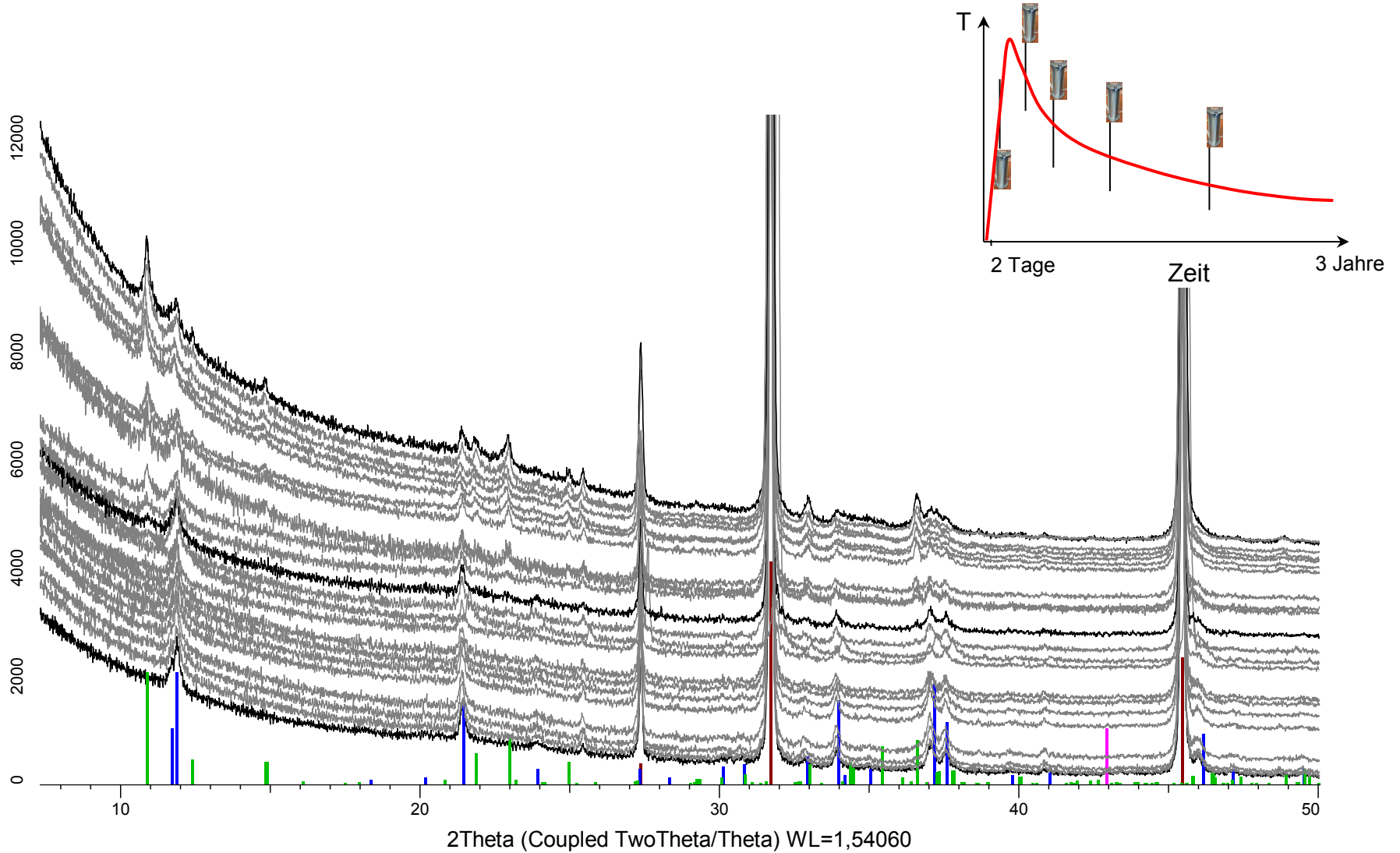
Flachpräparat
ca. 1.5 h Messzeit

Kapillare (Ø 0,4mm)
ca. 6.5 h Messzeit

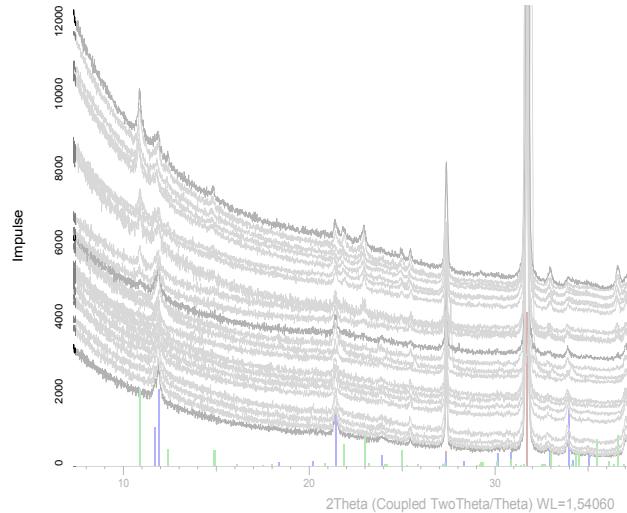
A1 → Kapillare :Vermeidung von Textureffekten durch NaCl (Zuschlagkorn)
C3 + D4 → flach (vergleichend mit gelegentlichen Kapillarmessungen)



Auswertung Pulverdiffraktogramme



Auswertung Pulverdiffraktogramme – quantitative Rietveldanalyse



File View Fit Launch Tools Window Help

Global
 T90-R3-03.raw_1
 Emission Profile
 Background
 Instrument
 Corrections
 Miscellaneous
 Structures/ hkl Phases
 318
 518
 914
 CaSO4
 MgO
 NaCl
 Kapillare

All range dependent Rwps Path Display Rpt/Text

	Use	Value	Code	Error	Min	Max
Background						
Chebyshev	<input checked="" type="checkbox"/>		@			
Order		4				
1/X Bkg	<input checked="" type="checkbox"/>	55333.16	@	2288.329		
Goniometer radii						
Primary radius (mm)		300				
Secondary radius (mm)		300				
Equatorial Convolutions						
Point detector	<input type="checkbox"/>					
Capillary	<input type="checkbox"/>					
Linear PSD	<input type="checkbox"/>					
Tube Tails	<input type="checkbox"/>					
Axial Convolutions						
Full Axial Model	<input type="checkbox"/>					
Finger_et_al	<input type="checkbox"/>					
Simple Axial Model (mm)	<input type="checkbox"/>	12	Fix	0		
Peak shift						
Zero error	<input checked="" type="checkbox"/>	-0.0339934	@	0.00046339		
Sample displacement (mm)	<input type="checkbox"/>	0	@	0		
Intensity Corrections						
LP factor	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Fix	0		
Surface Rghnss Pitschke et.	<input type="checkbox"/>					
Surface Rghnss Suortti	<input type="checkbox"/>					
Sample Convolutions						
Absorption (1/cm)	<input type="checkbox"/>	100	Refine	0		
Sample Tilt (mm)	<input type="checkbox"/>	0	Refine	0		

Interface Mode

```

0 Time 0.75 Rwp 4.662 0.000 MC 0.00 0
1 Time 1.22 Rwp 4.662 -0.001 MC 0.60 1
2 Time 1.52 Rwp 4.661 -0.001 MC 0.49 1
3 Time 1.82 Rwp 4.660 -0.001 MC 0.44 1
Refinement converged

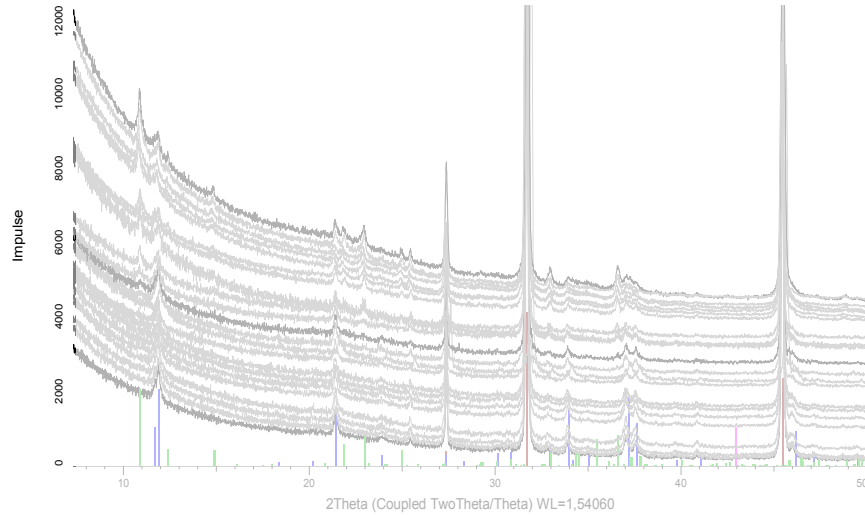
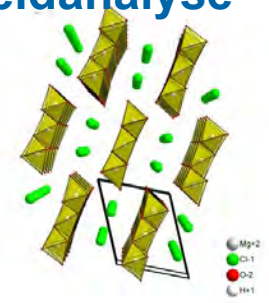
*** Parameter(s) close to limit(s) -
Check for LIMIT_MIN and LIMIT_MAX in Grid/Text
Errors calculated.
  
```

Add Structure
 Add Peaks Phase
 Add hkl Phase
 Load STR(s)
 Load CIF(s)

Load Project (PRO) files

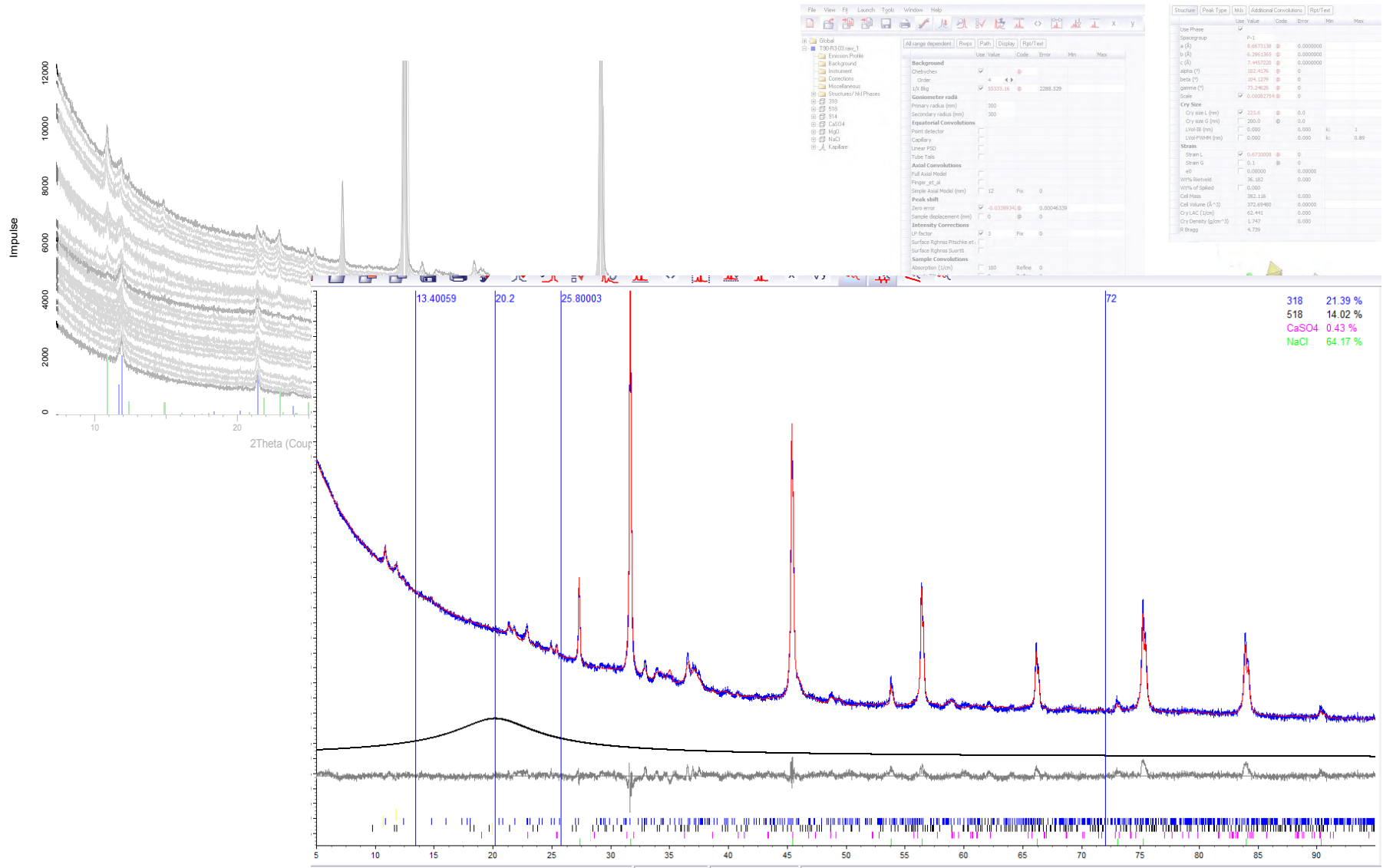
x = 4.856022 y = 9701.922 d = 18.16

Auswertung Pulverdiffraktogramme – quantitative Rietveldanalyse

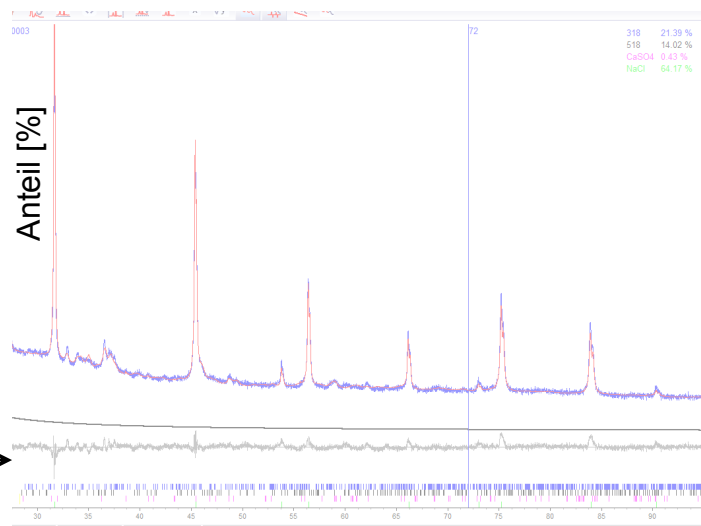
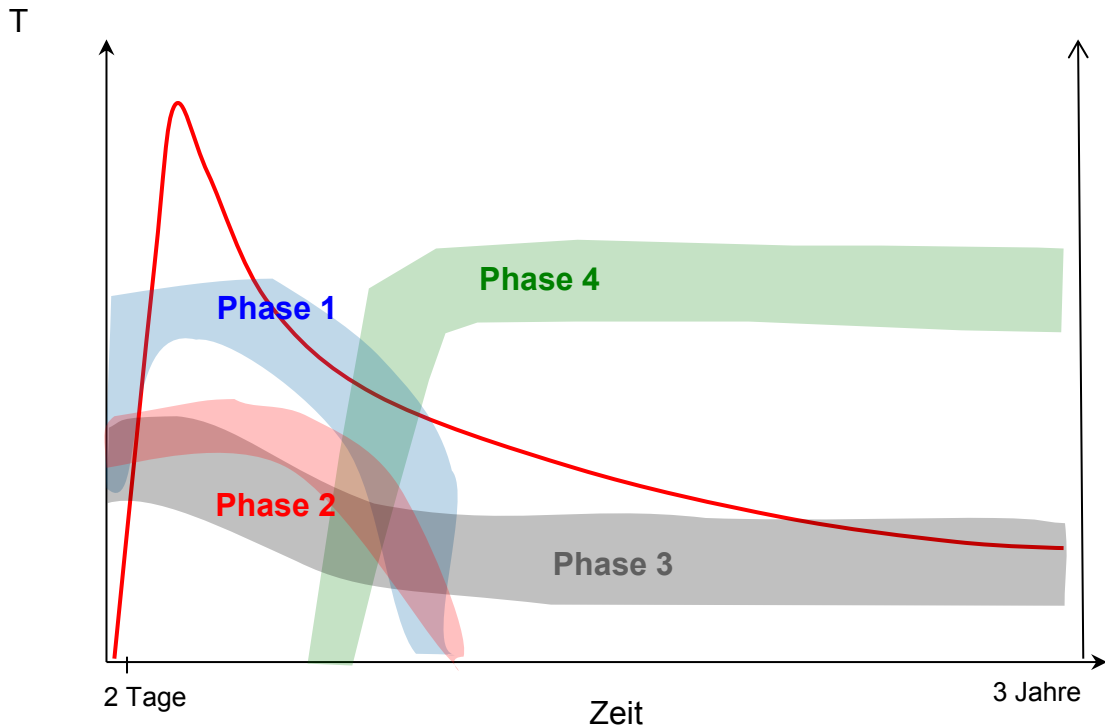
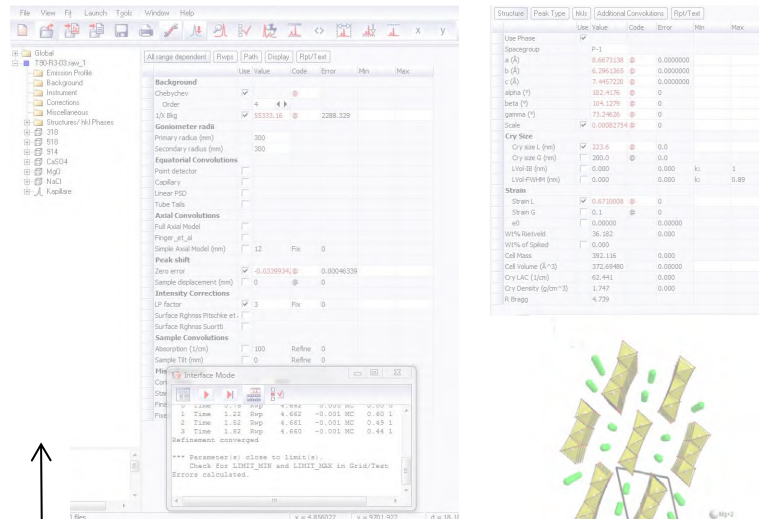
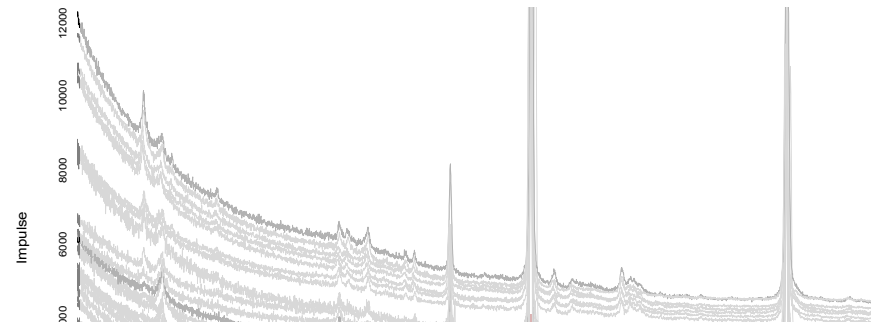



	Use	Value	Code	Error	Min	Max
Use Phase	<input checked="" type="checkbox"/>					
Spacegroup		P-1				
a (Å)		8.6673138	@	0.0000000		
b (Å)		6.2961365	@	0.0000000		
c (Å)		7.4457220	@	0.0000000		
alpha (°)		102.4176	@	0		
beta (°)		104.1279	@	0		
gamma (°)		73.24626	@	0		
Scale	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00082754	@	0		
Cry Size						
Cry size L (nm)	<input checked="" type="checkbox"/>	223.6	@	0.0		
Cry size G (nm)	<input type="checkbox"/>	200.0	@	0.0		
LVol-IB (nm)	<input type="checkbox"/>	0.000		0.000	k:	1
LVol-FWHM (nm)	<input type="checkbox"/>	0.000		0.000	k:	0.89
Strain						
Strain L	<input checked="" type="checkbox"/>	0.6710008	@	0		
Strain G	<input type="checkbox"/>	0.1	@	0		
e0	<input type="checkbox"/>	0.00000		0.00000		
Wt% Rietveld		36.182		0.000		
Wt% of Spiked	<input type="checkbox"/>	0.000				
Cell Mass		392.116		0.000		
Cell Volume (Å³)		372.69480		0.00000		
Cry LAC (1/cm)		62.441		0.000		
Cry Density (g/cm³)		1.747		0.000		
R Bragg		4.739				

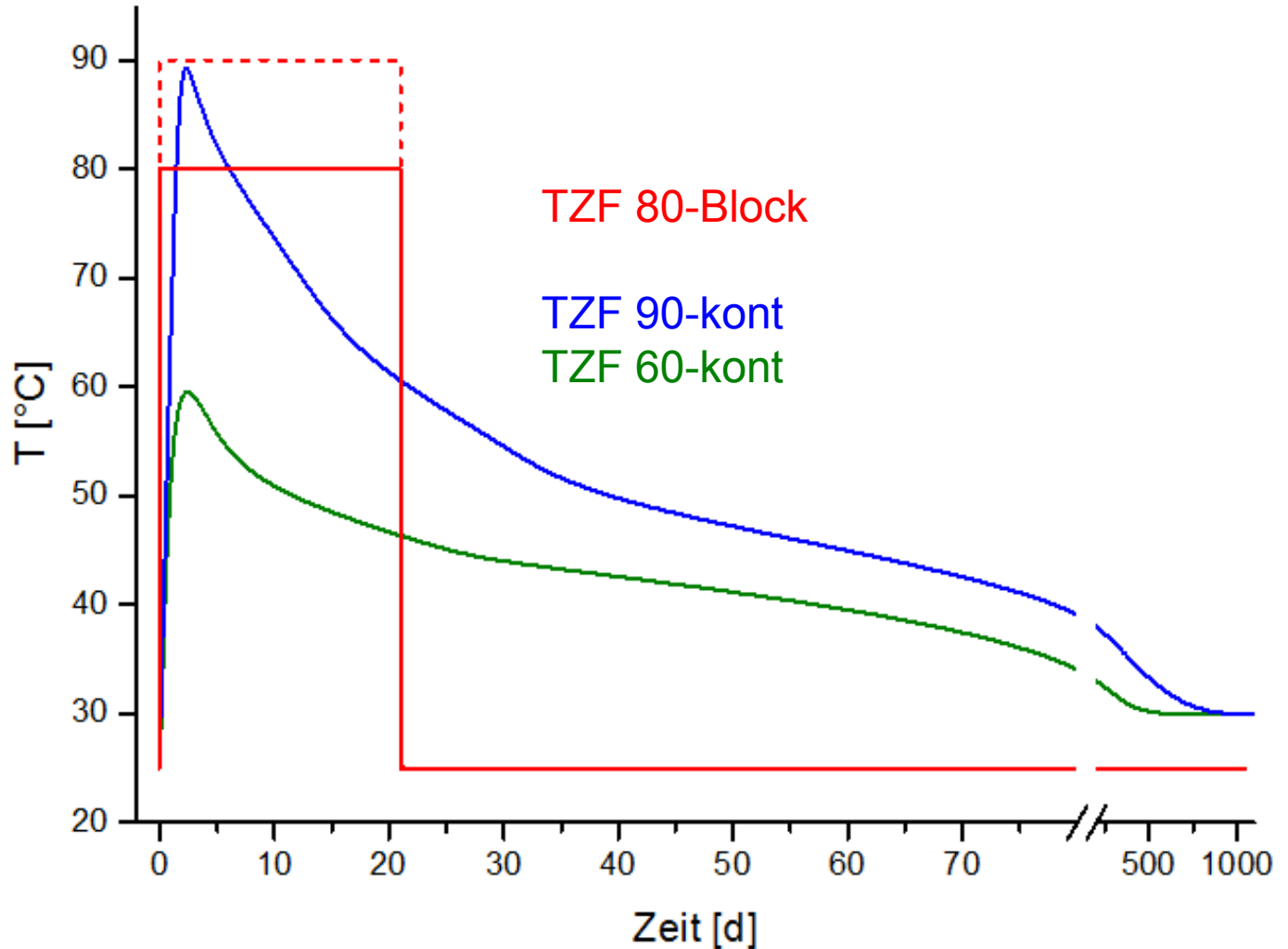
Auswertung Pulverdiffraktogramme – quantitative Rietveldanalyse



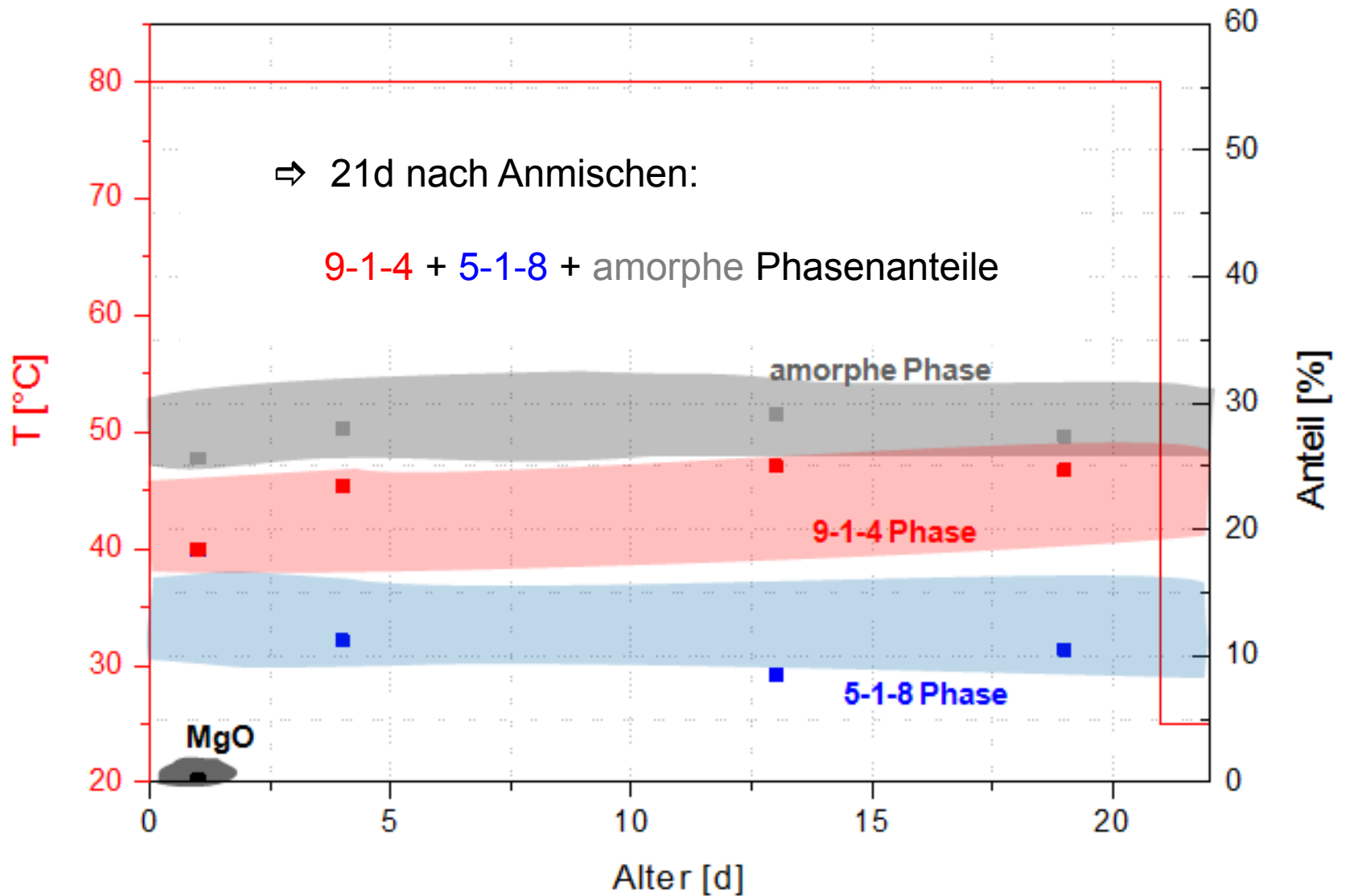
Auswertung Pulverdiffraktogramme – quantitative Rietveldanalyse



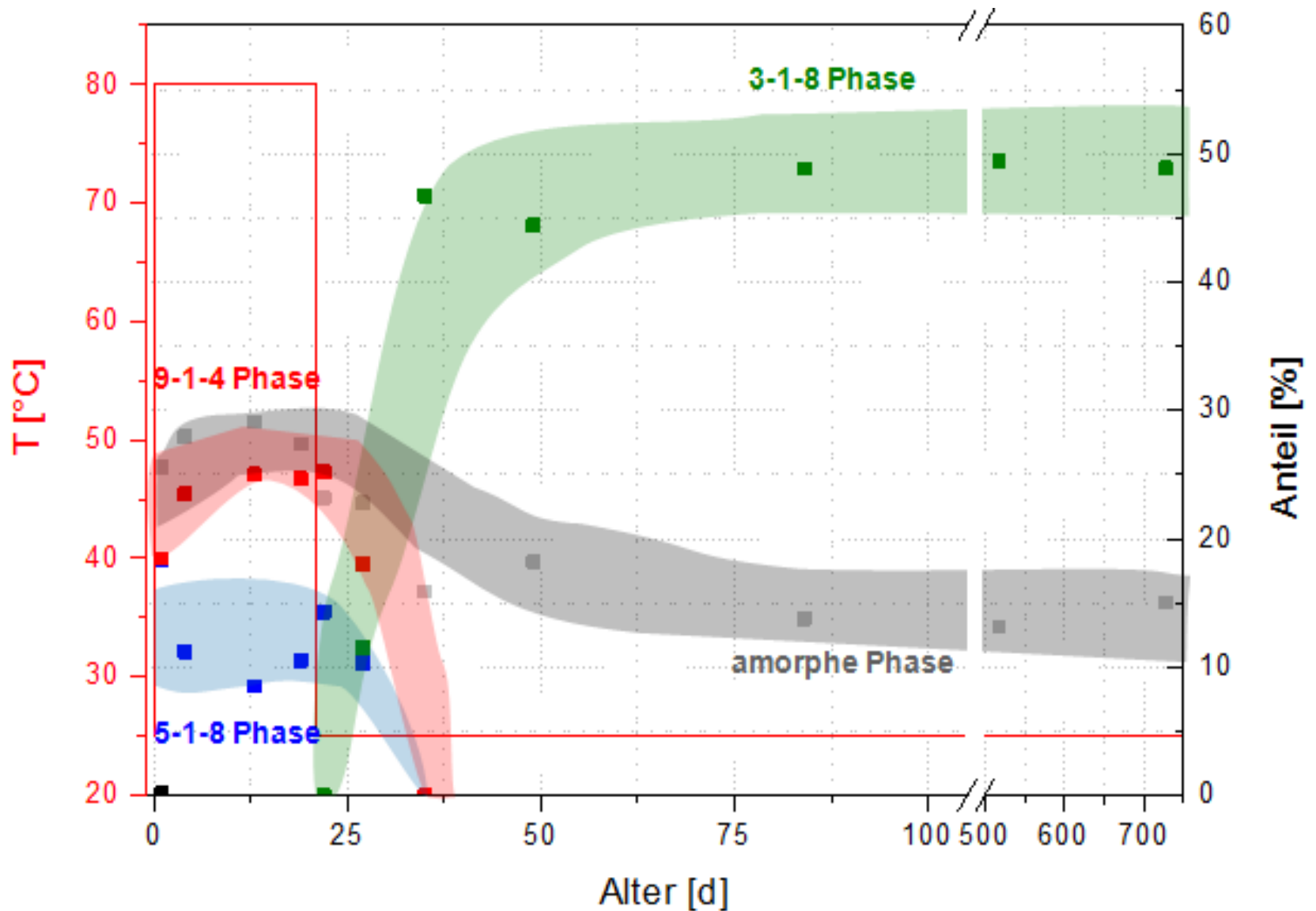
C3-Binder (3-1-8 Rezeptur)



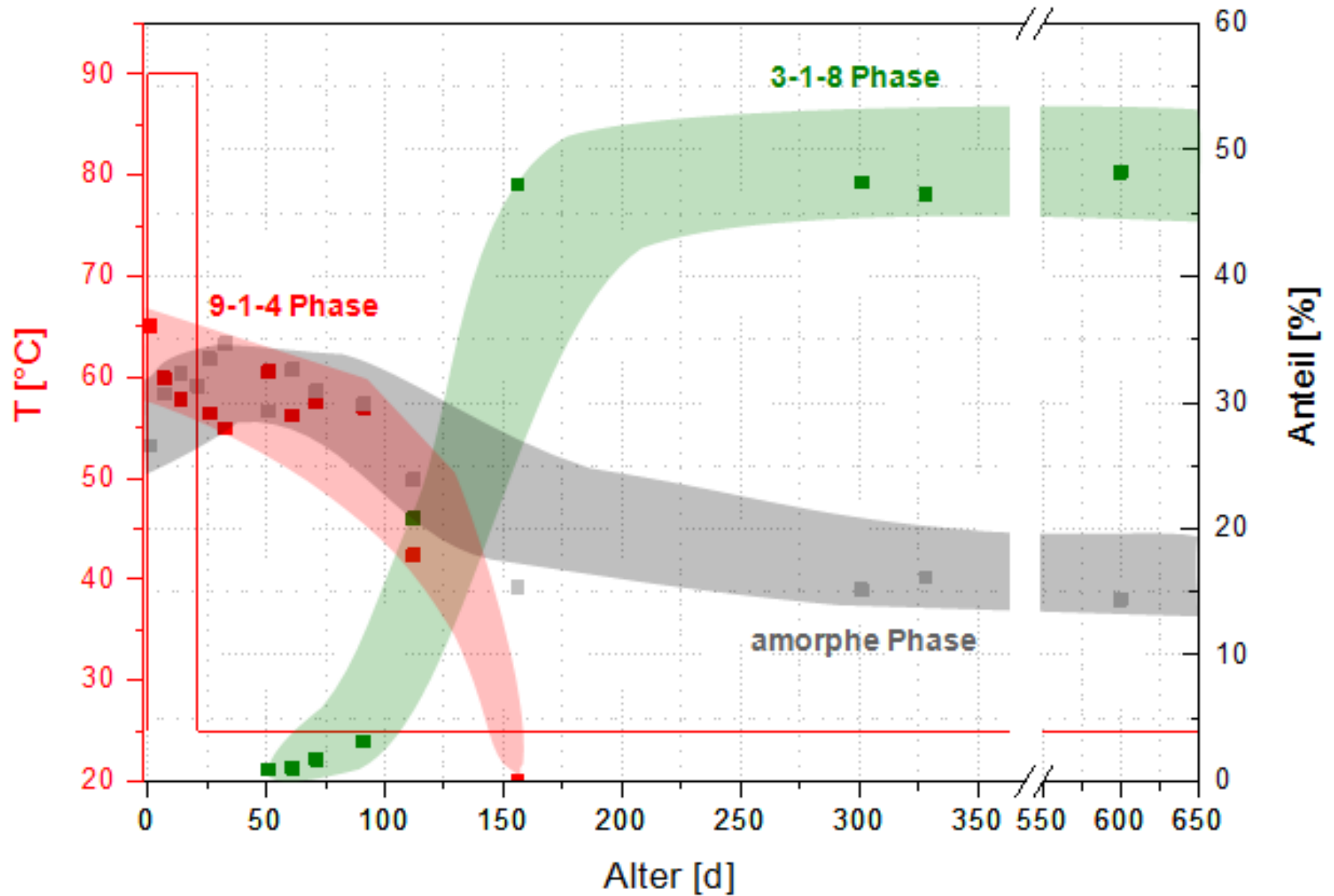
C3-Binder – TZF 80°C-Block



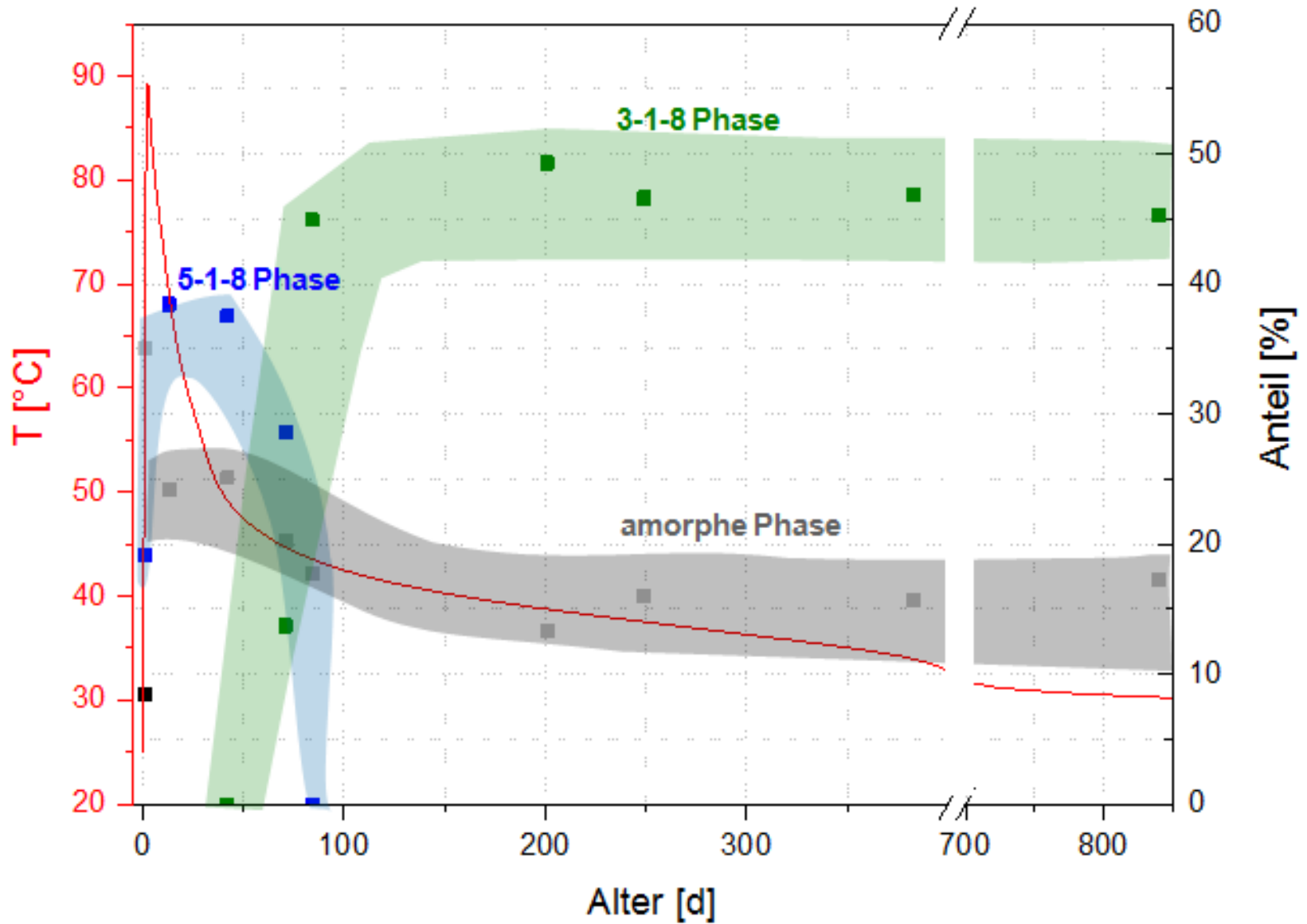
C3-Binder – TZF 80°C-Block



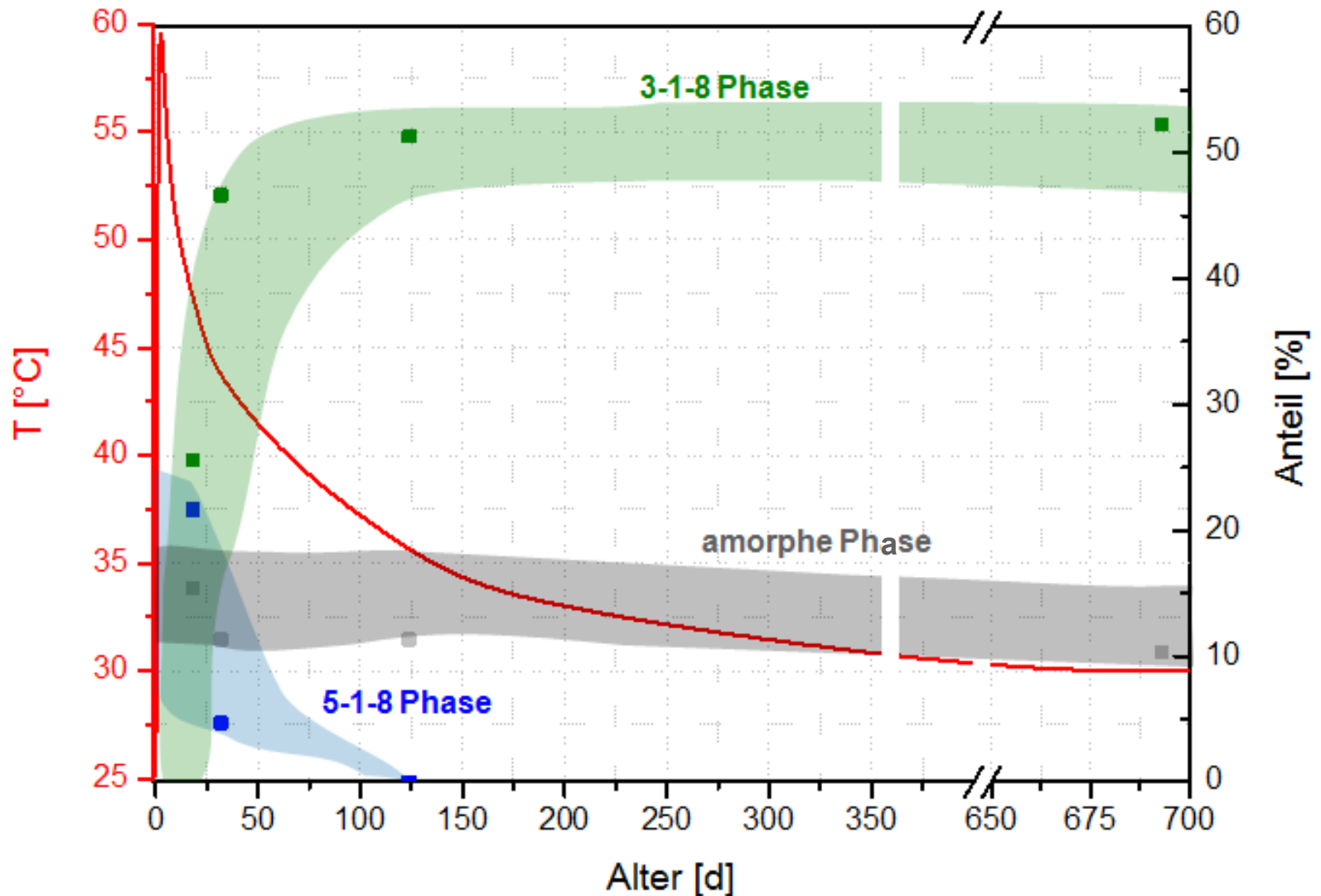
C3-Binder – TZF 90°C-Block



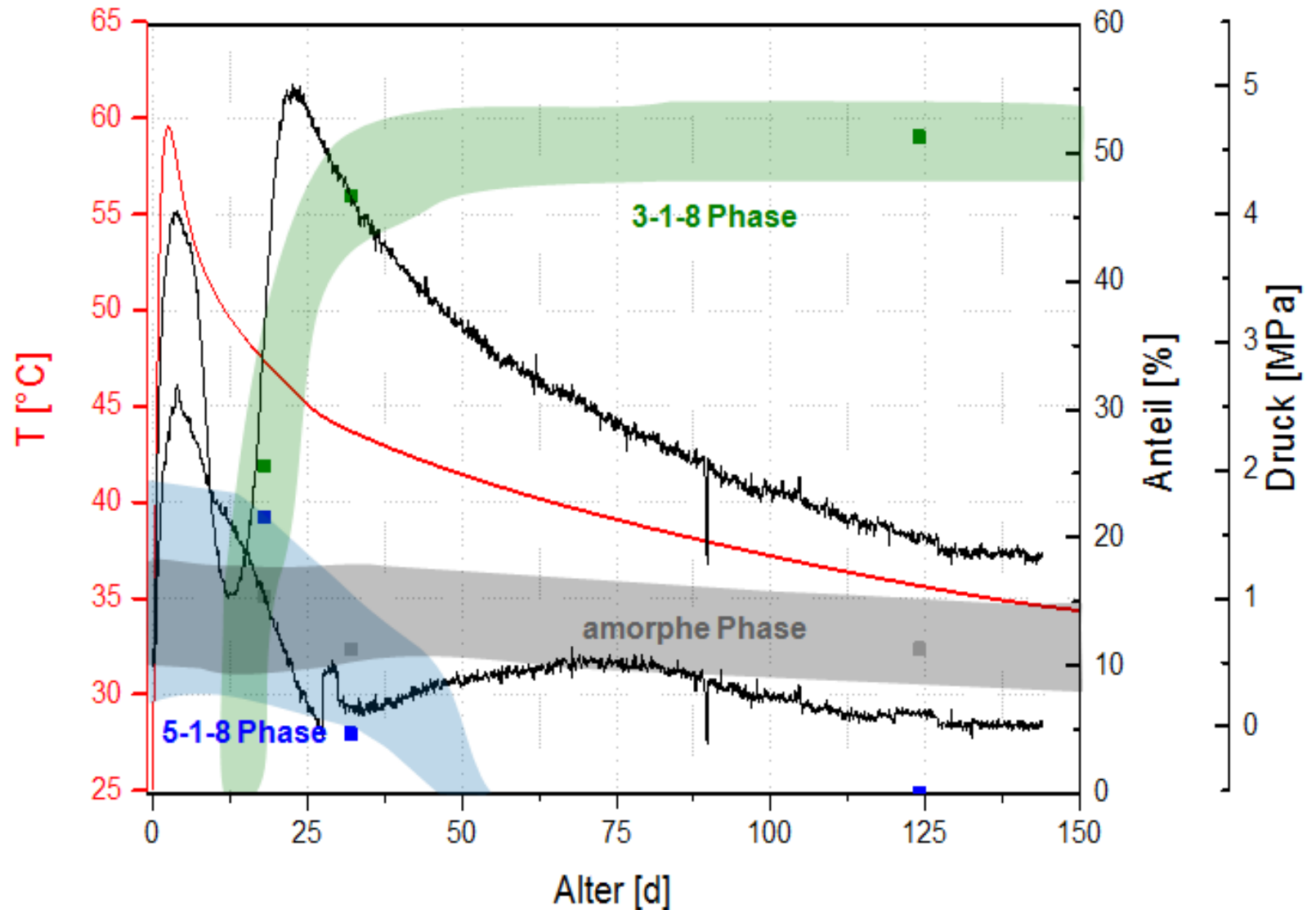
C3-Binder – TZF 90°C-kontinuierlich



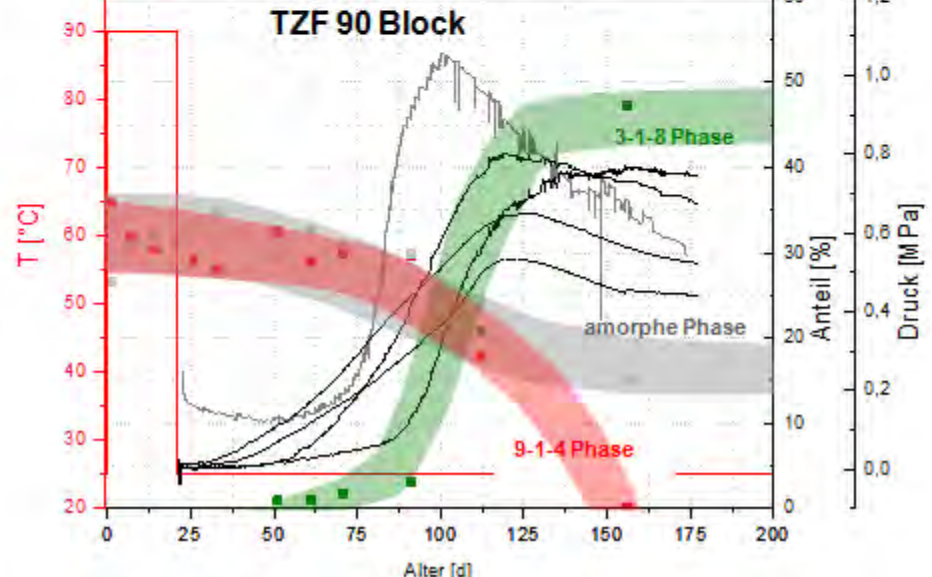
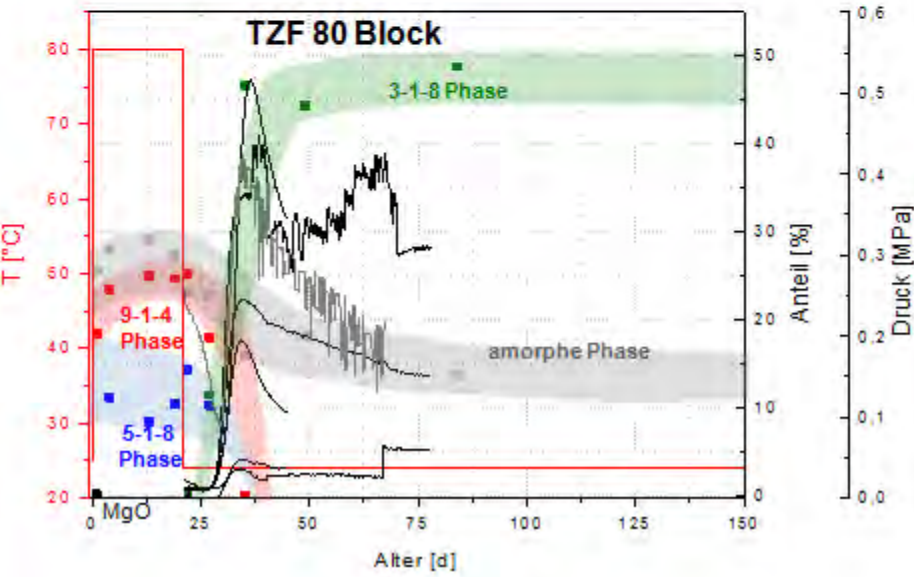
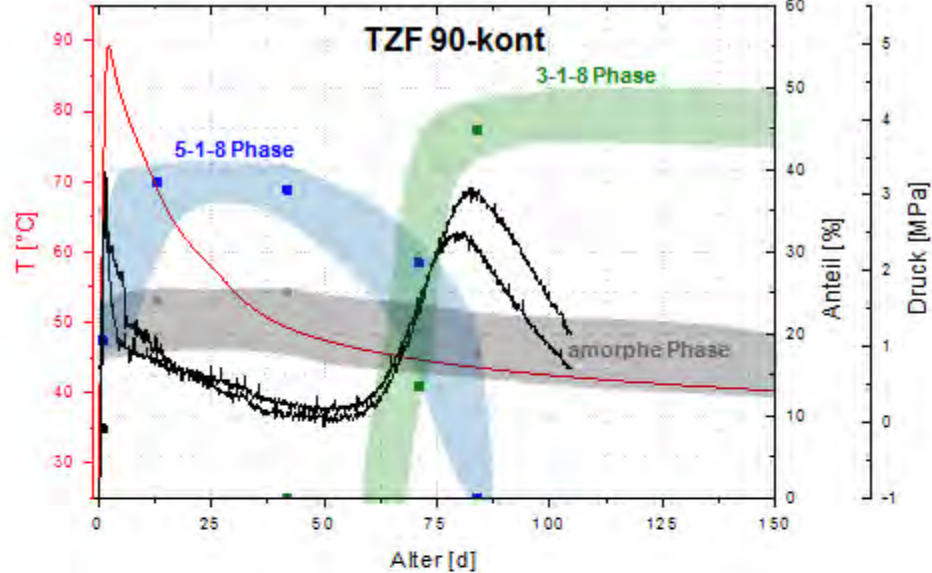
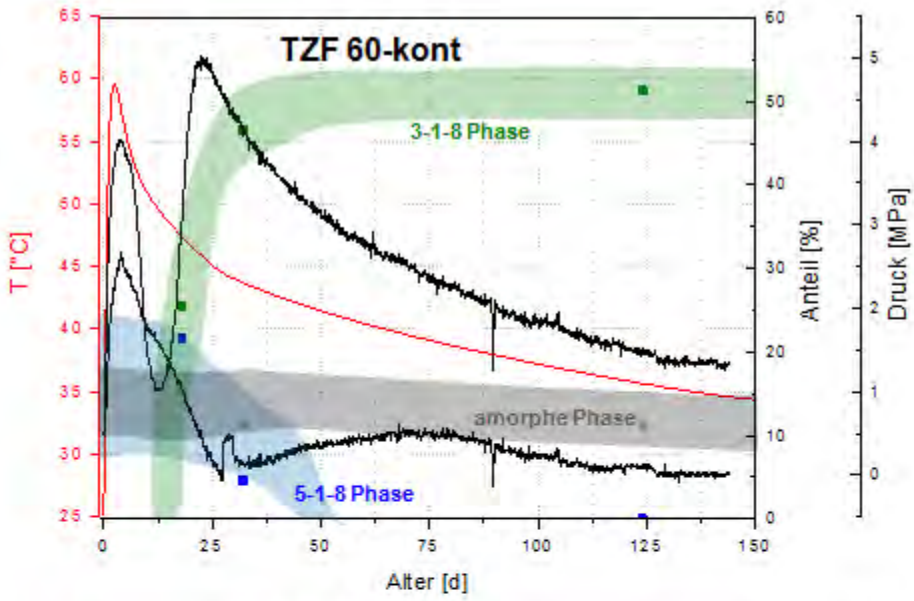
C3-Binder – TZF 60°C-kontinuierlich



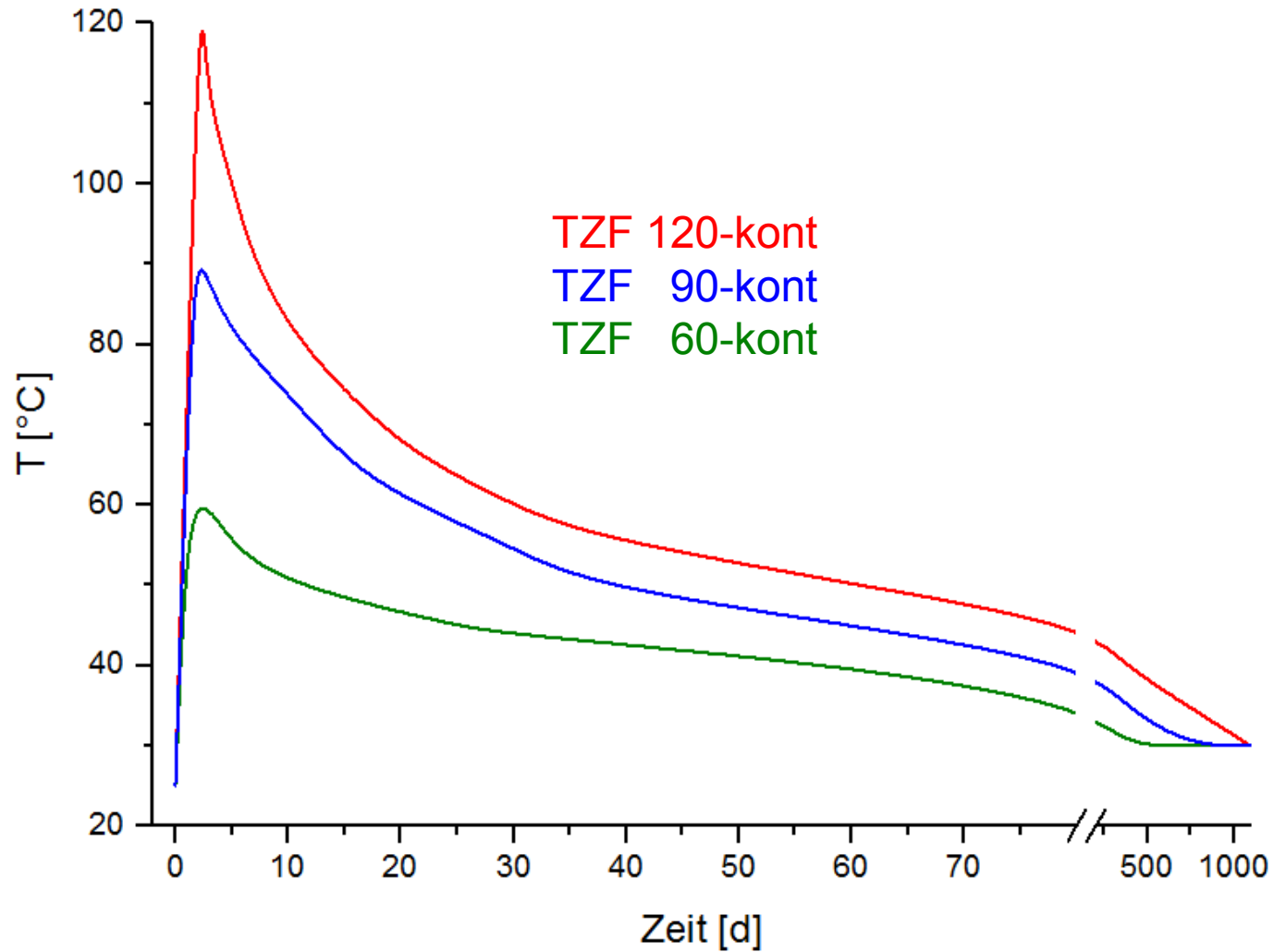
C3 – Druckentwicklung im TZF 60°C-kontinuierlich



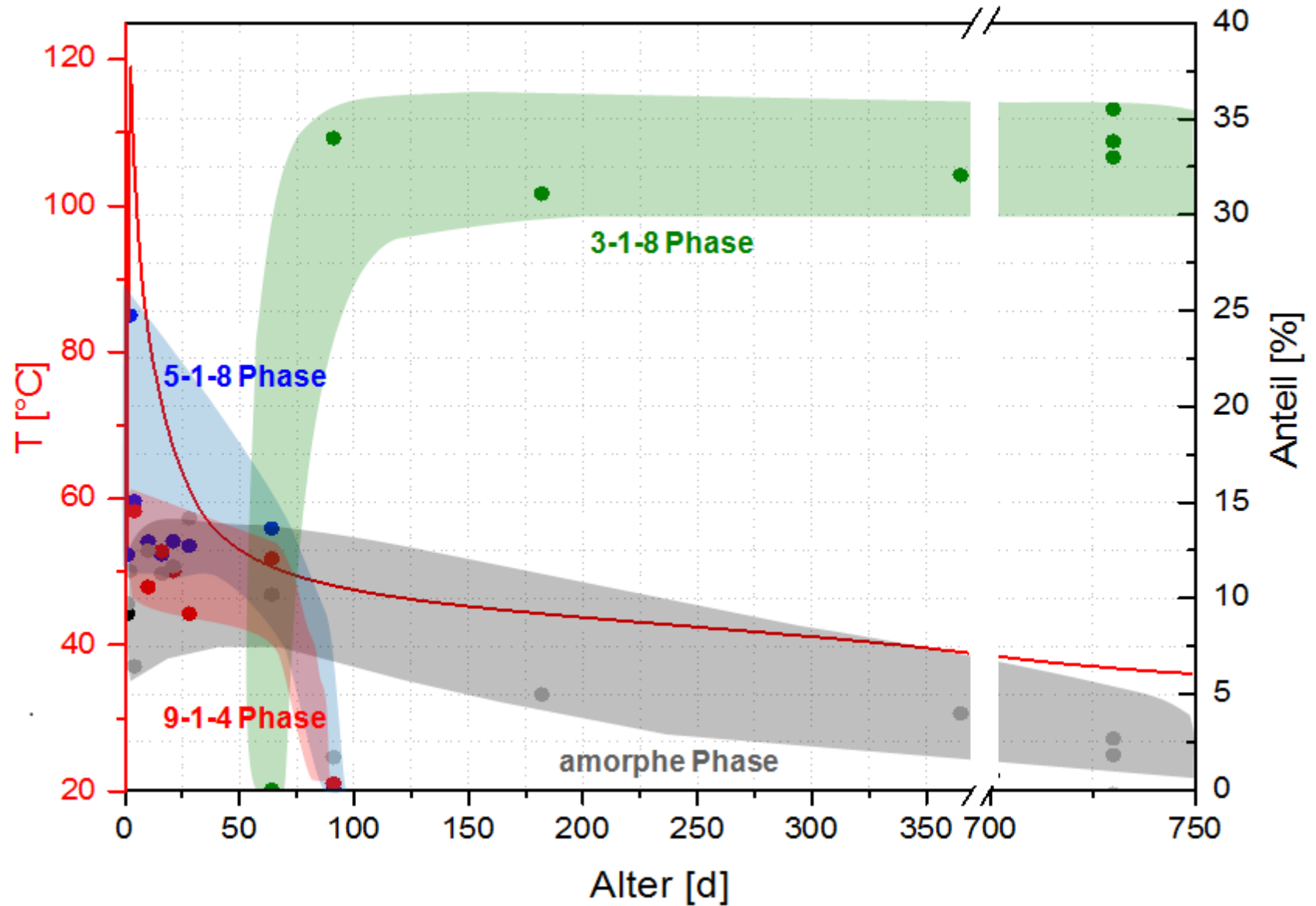
C3 - Druckentwicklung



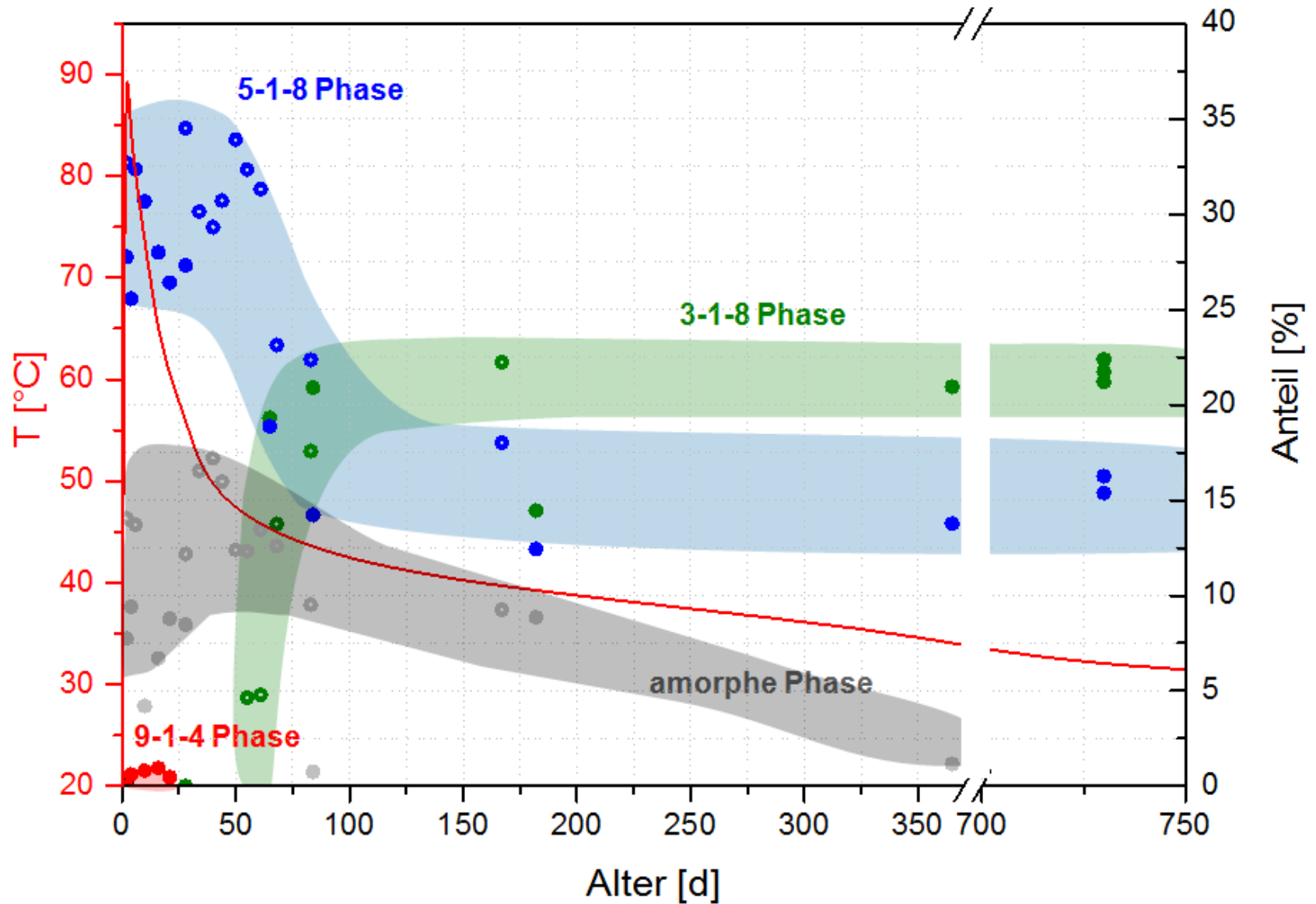
A1 (3-1-8 Rezeptur)



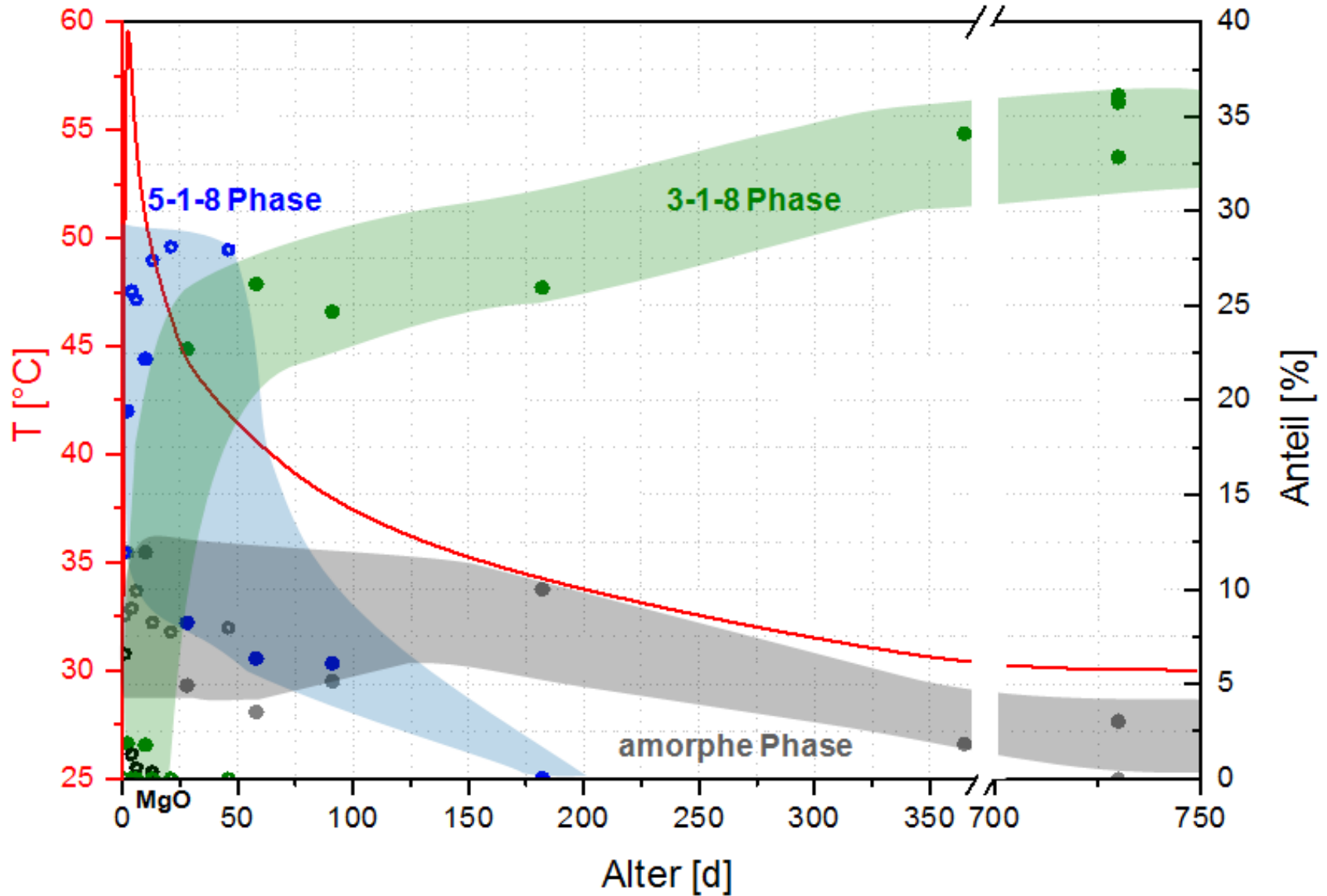
A1 - TZF 120°C-kontinuierlich



A1 - TZF 90°C-kontinuierlich



A1 - TZF 60°C-kontinuierlich

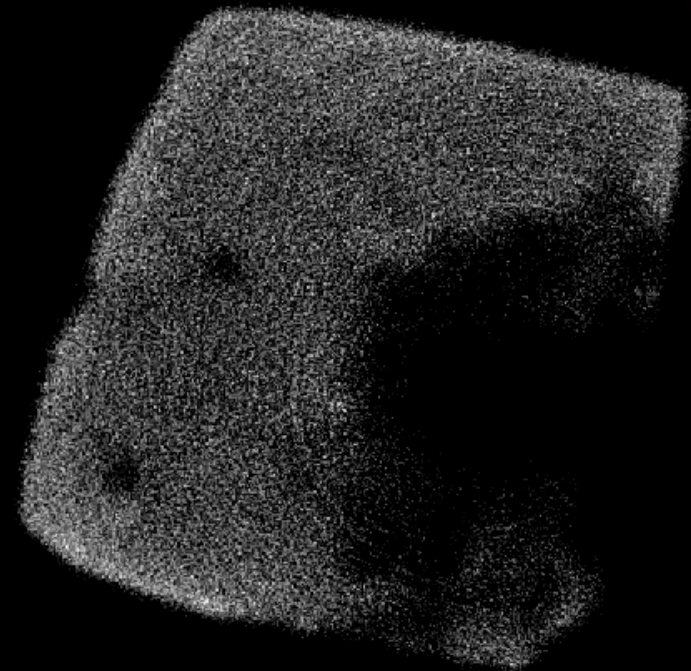
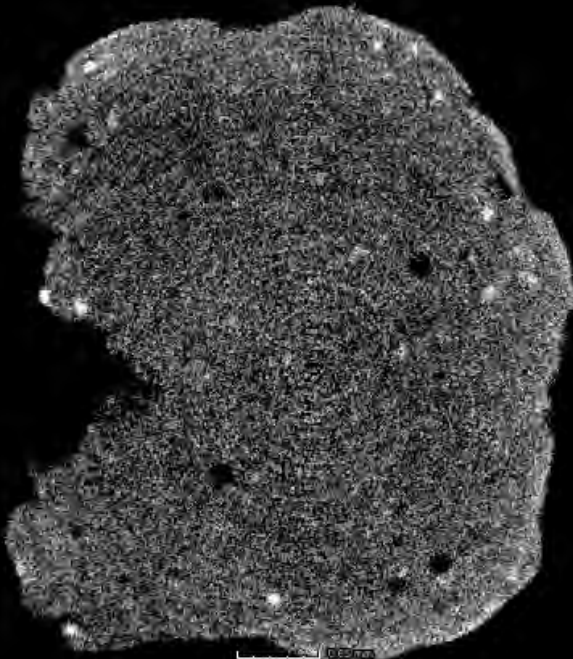


CT-Aufnahmen an C3 (reine „3-1-8“ Bindemittelphase)

TZF 60°C-kontinuierlich

Alter: 1d
MgO + 5-1-8

Alter: 32d
5-1-8 + 3-1-8



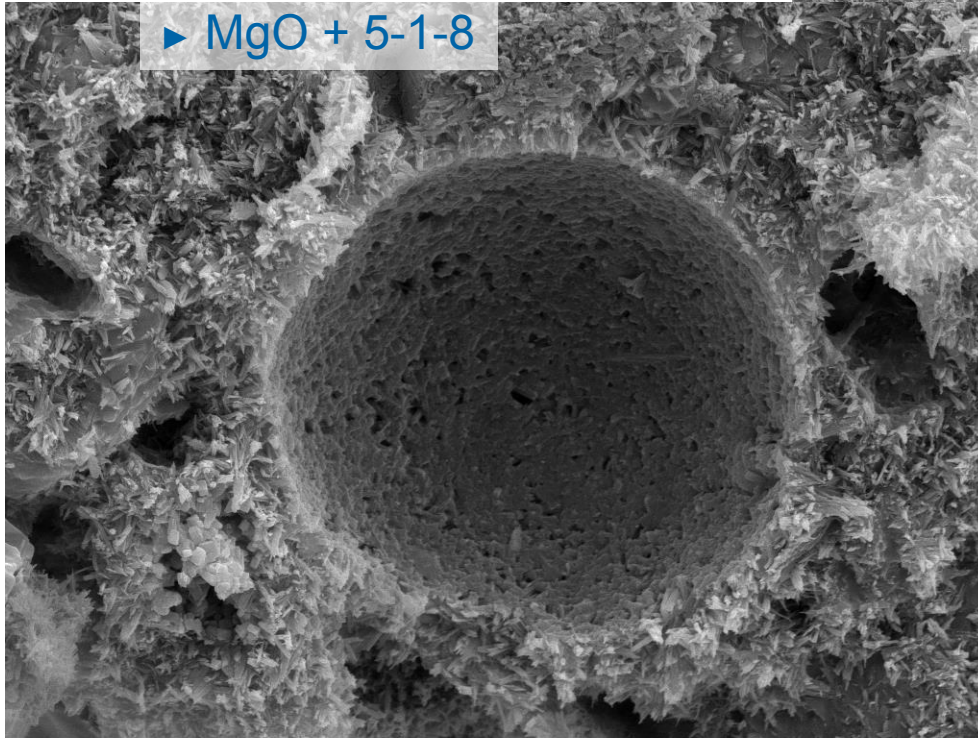
Voxelgröße nach Rekonstruktion: 8.6µm

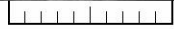
REM

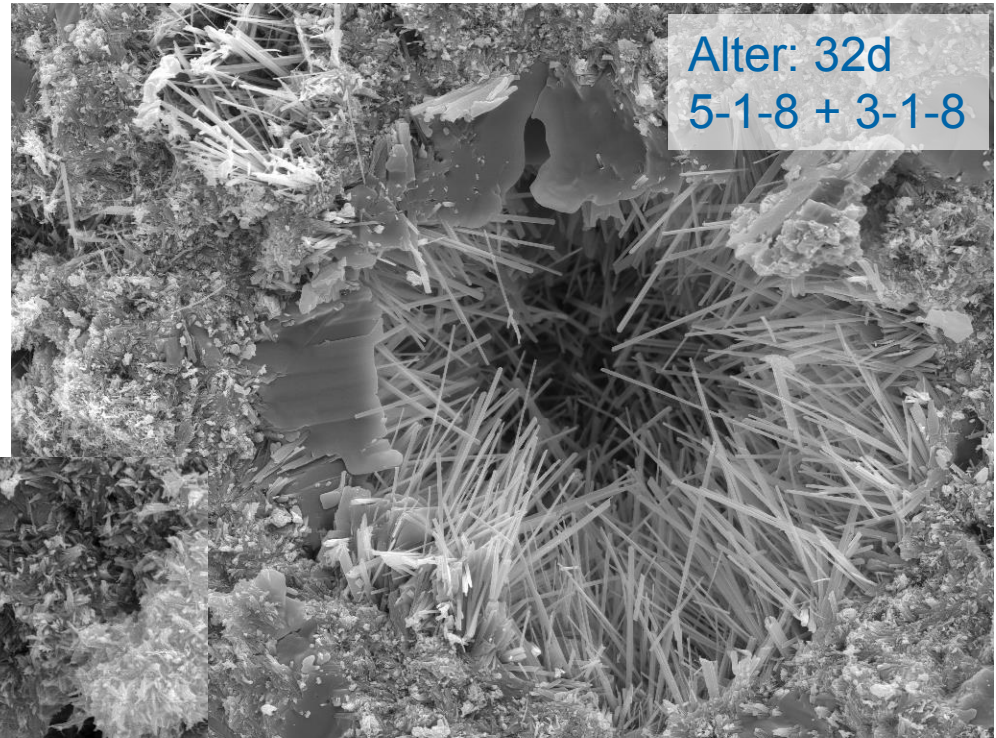
C3 (reine „3-1-8“ Bindemittelphase)
 aus TZF 60°C-kontinuierlich

Alter: 1d

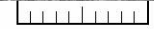
► MgO + 5-1-8



SEM MAG: 5.00 kx Det: SE Detector  VEGA\\ TESCAN
 SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/30/12 10 µm
 Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH



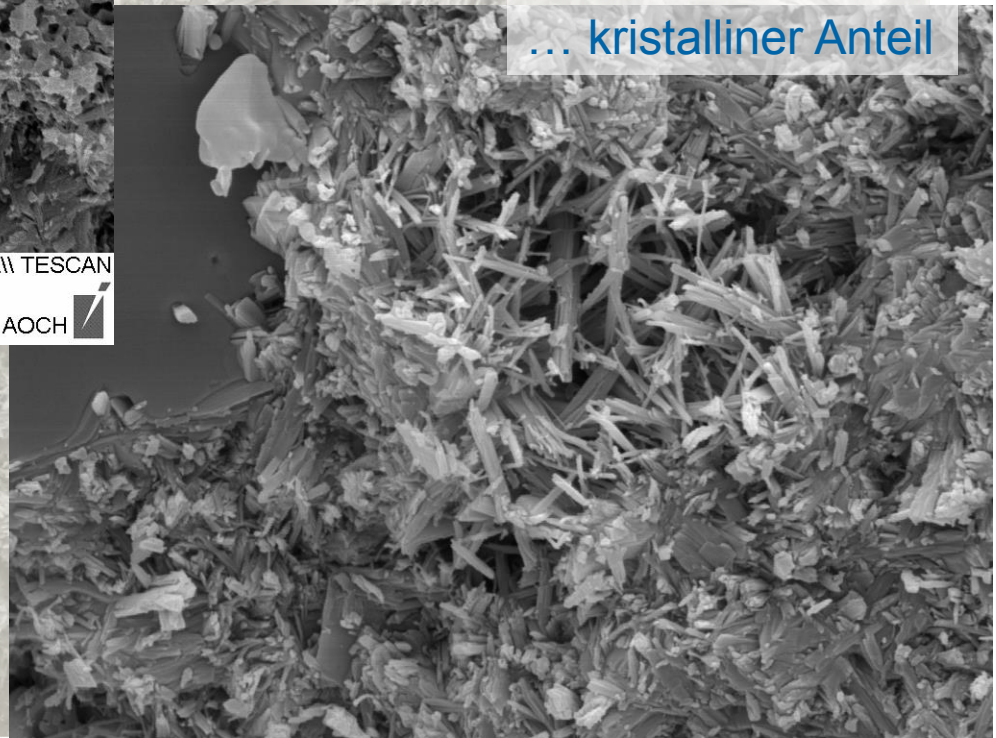
Alter: 32d
 5-1-8 + 3-1-8

Det: SE Detector  VEGA\\ TESCAN
 Date(m/d/y): 04/28/14 20 µm
 Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

... amorpher Anteil



... kristalliner Anteil



SEM MAG: 7.76 kx Det: SE Detector VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/24/12 10 µm
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

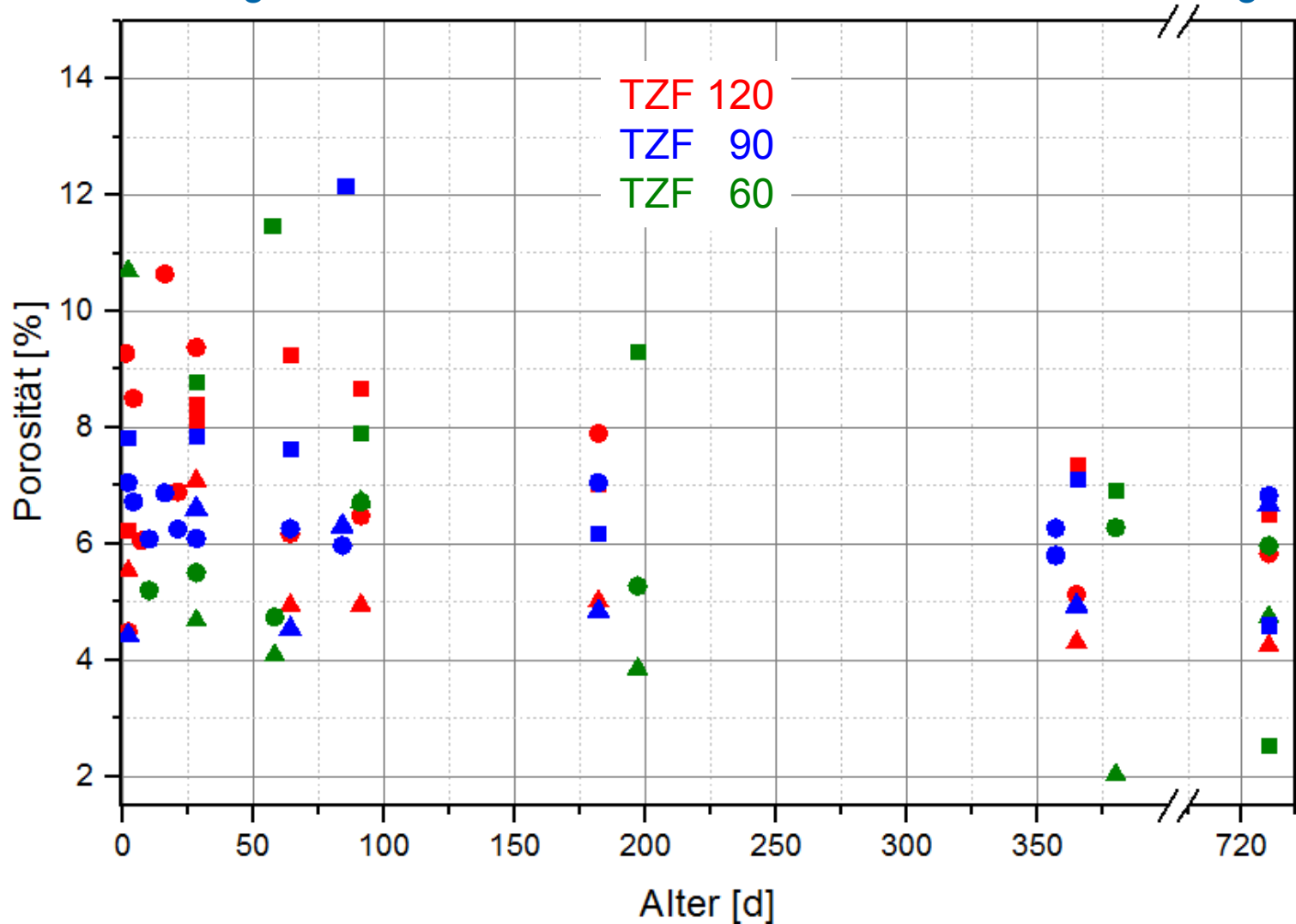


SEM MAG: 5.00 kx Det: SE Detector VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/30/12 10 µm
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

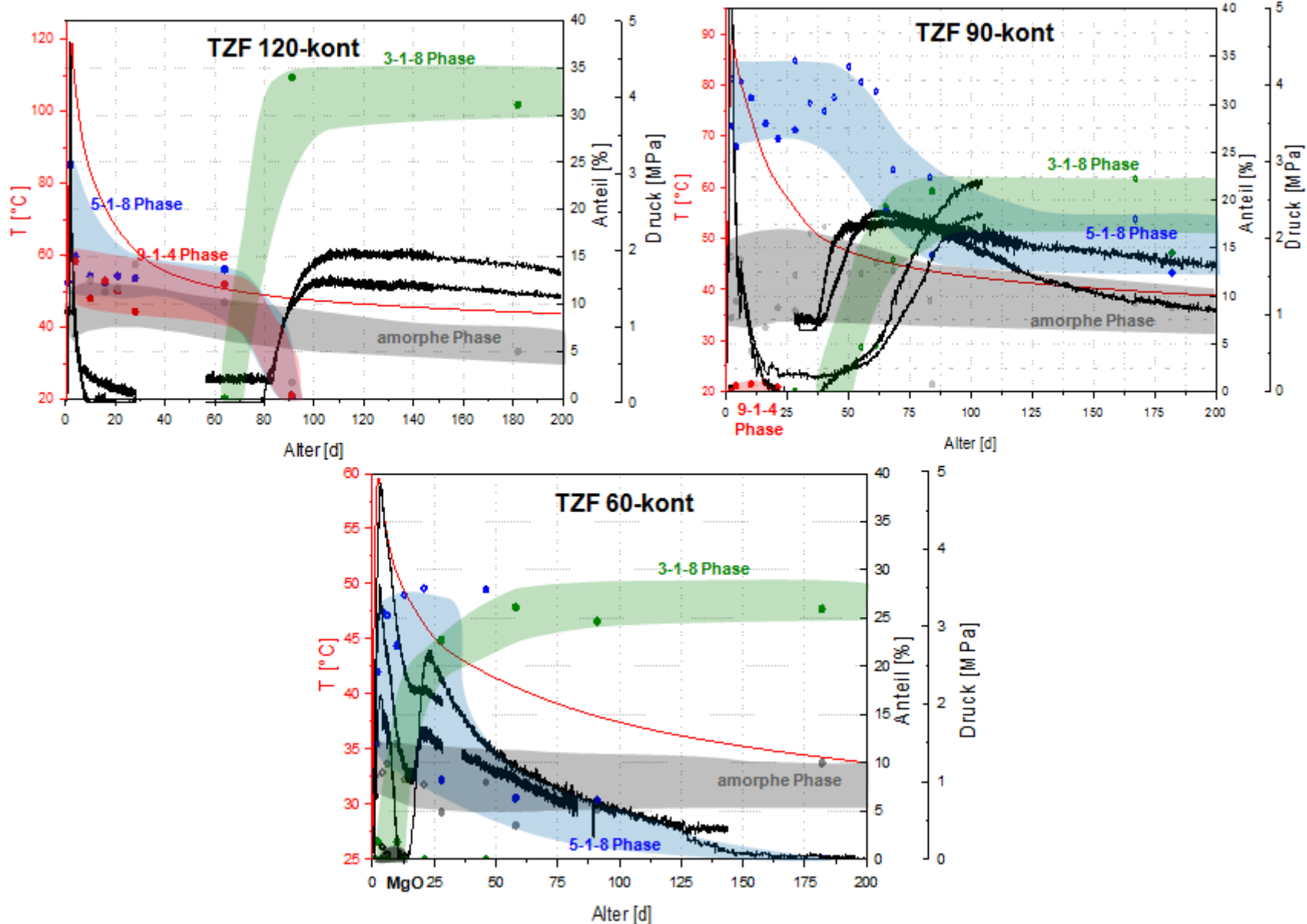
SEM MAG: 9.50 kx Det: SE Detector VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 04/28/14 10 µm
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

A1 - Porositätsdaten

... im Vergleich aus allen drei TZF-kont. mit der zeitl. Entwicklung ..



A1 - Druckentwicklung



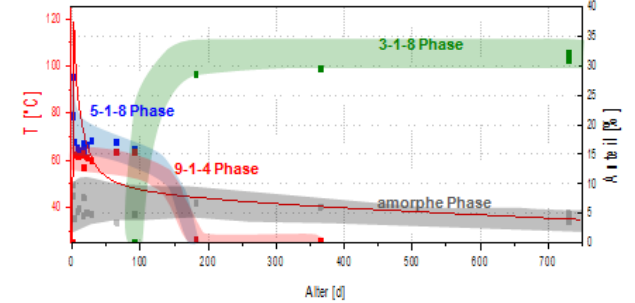
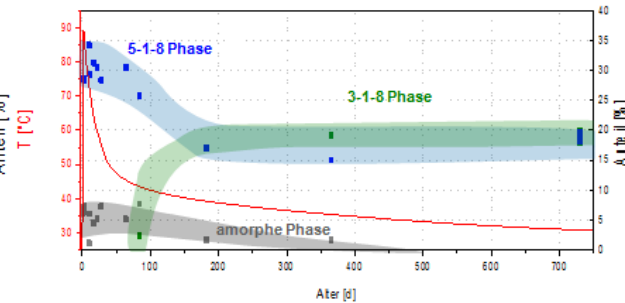
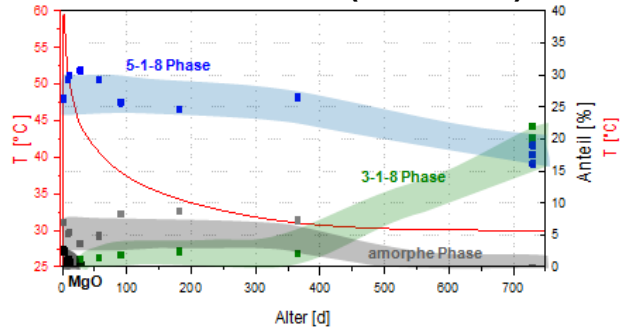
A1 – verschiedene MgO-Reaktivitäten

TZF 60-kont

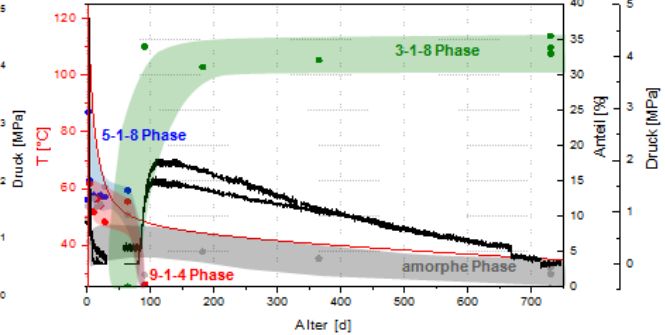
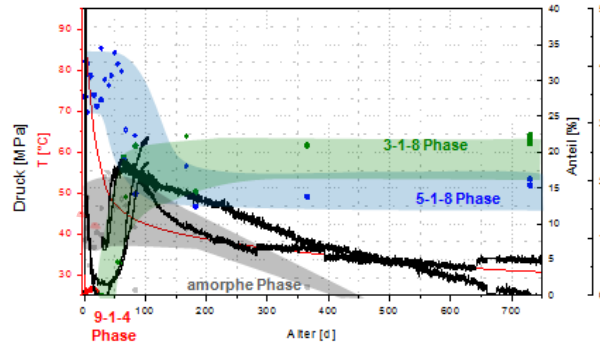
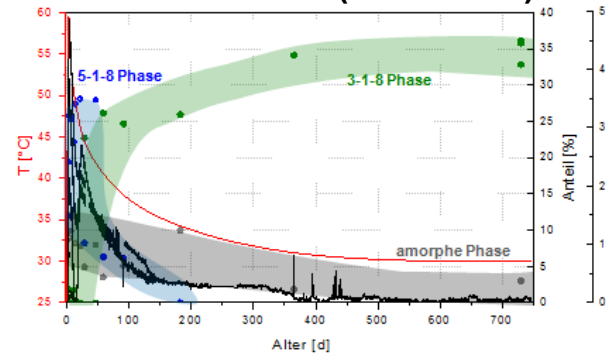
TZF 90-kont

TZF 120-kont

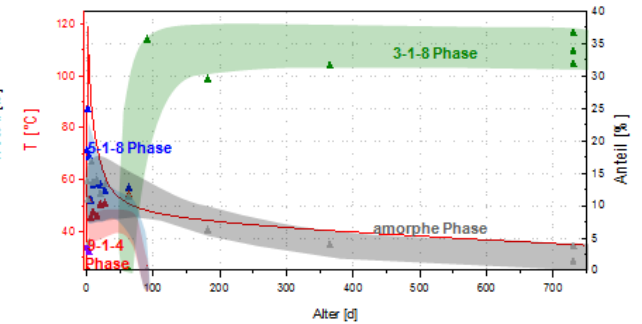
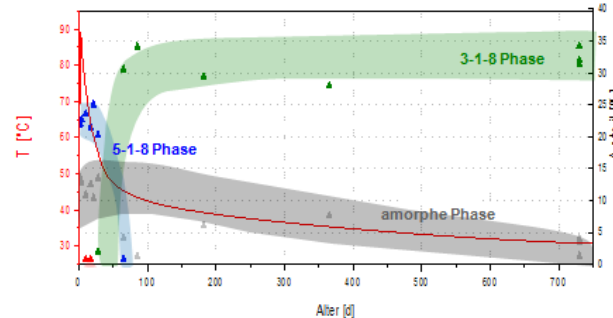
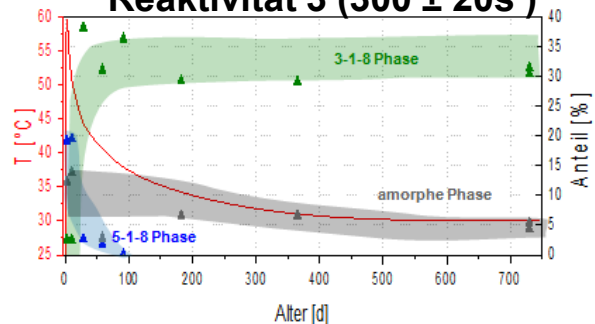
Reaktivität 1 ($80 \pm 20s$)



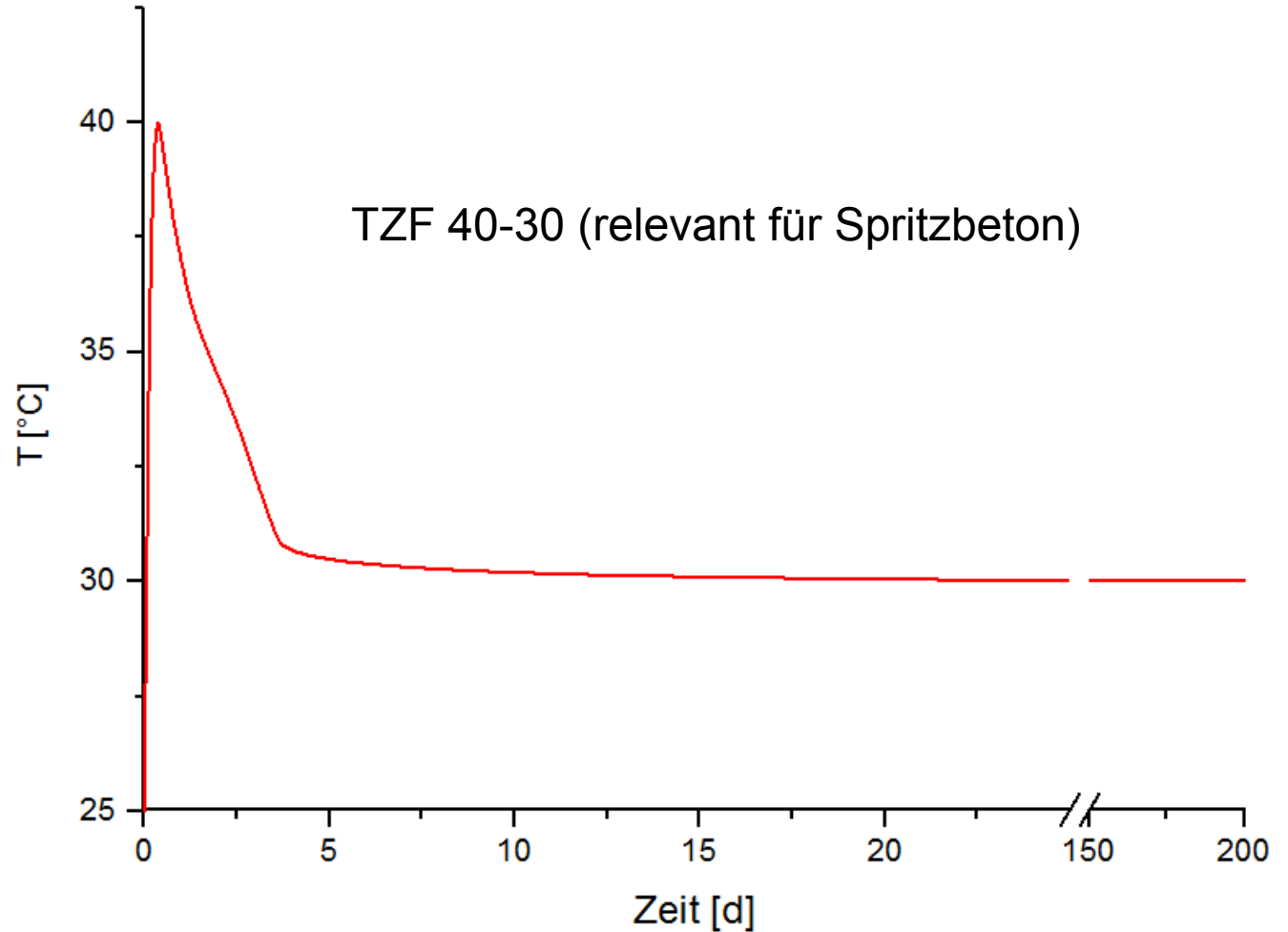
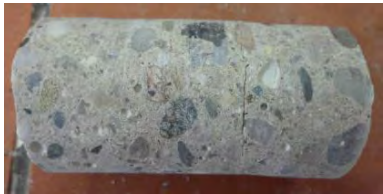
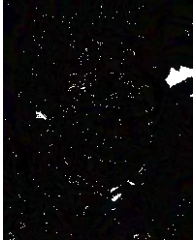
Reaktivität 2 ($220 \pm 20s$)



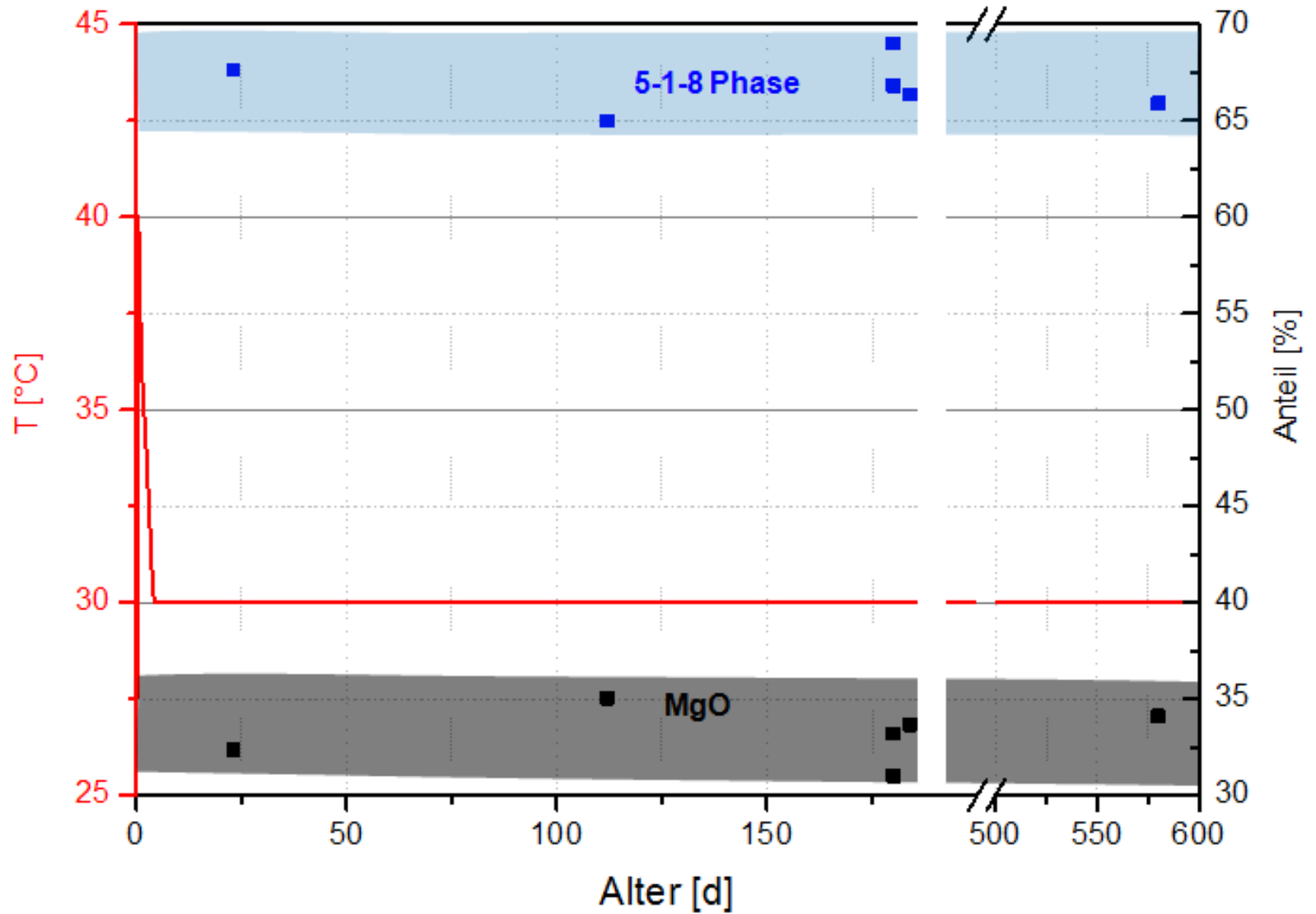
Reaktivität 3 ($300 \pm 20s$)



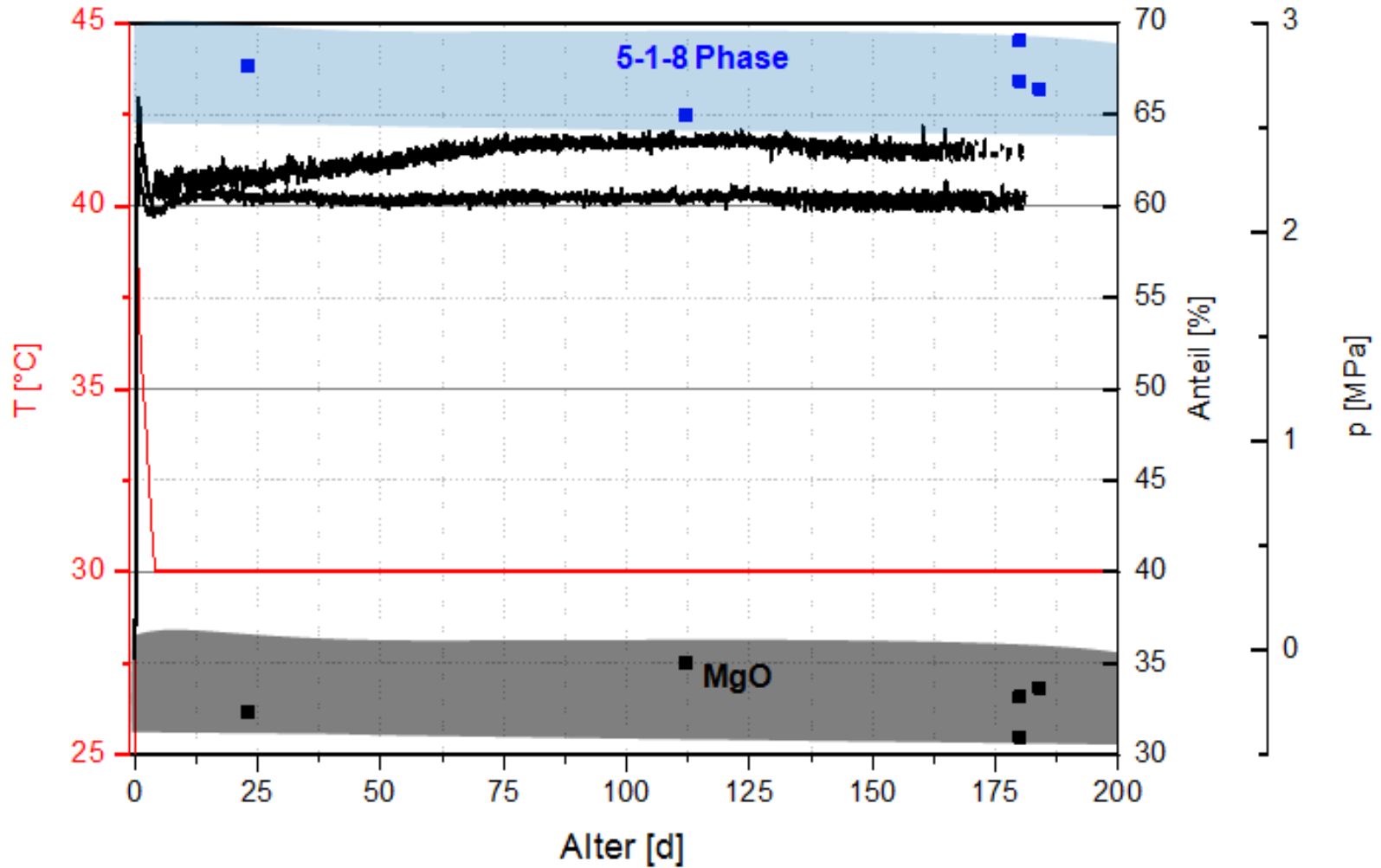
D4 (5-1-8 Rezeptur)



D4 - TZF 40-30

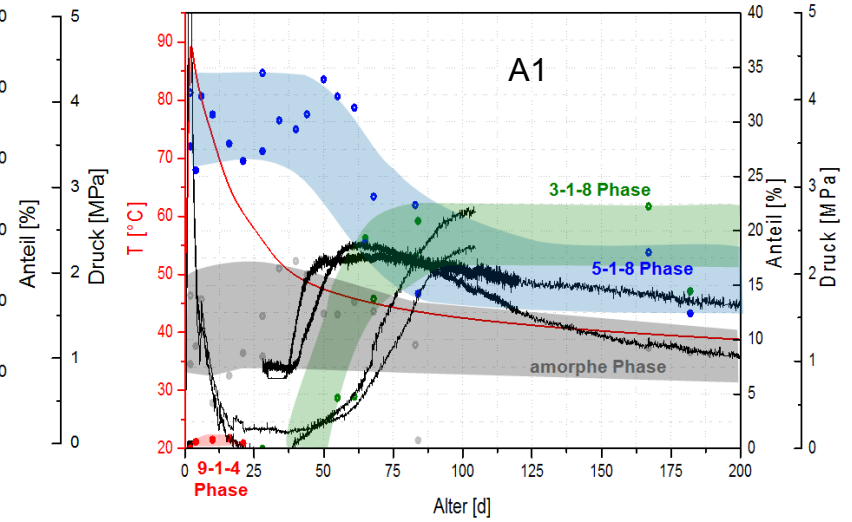
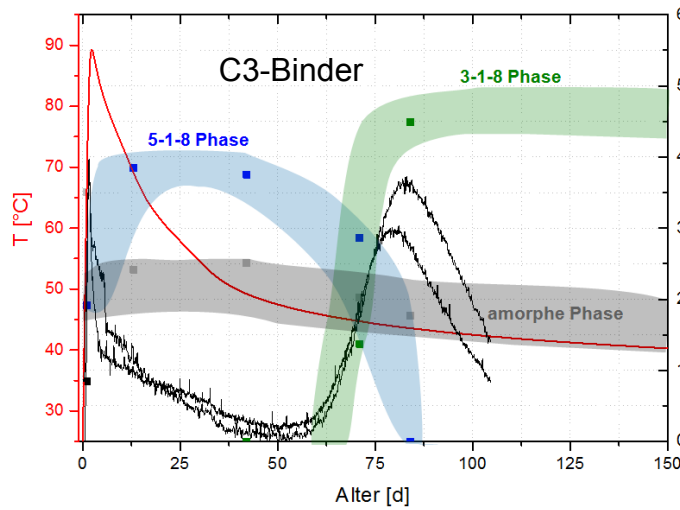


D4 - Druckentwicklung

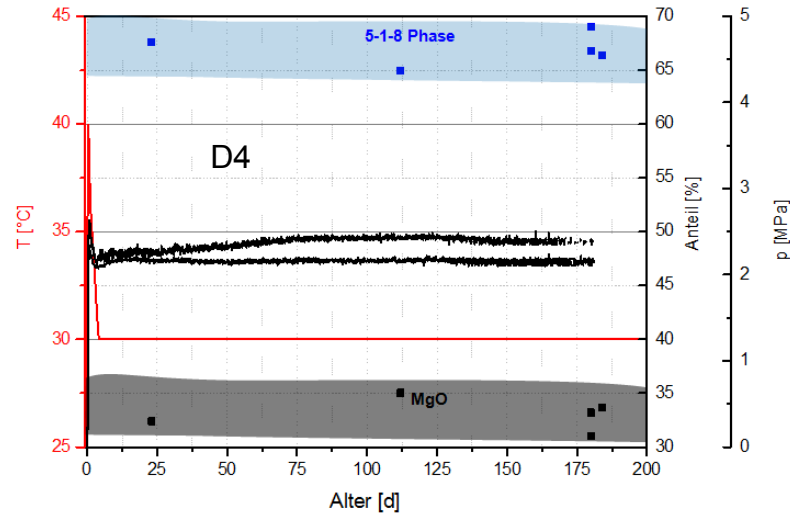


Druckentwicklung – Vgl. Rezepturtypen

3-1-8 Rezepturen



5-1-8 Rezeptur



Zusammenfassung

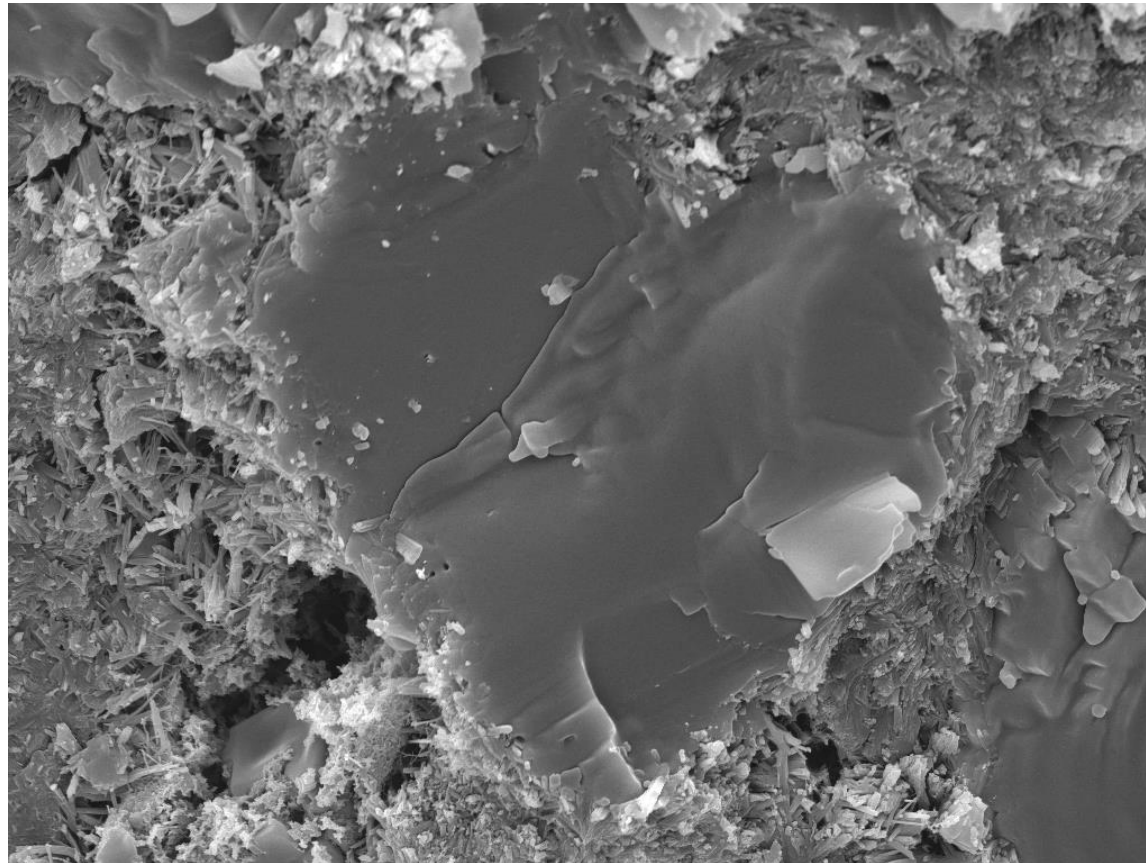
- **Phasenbestandsentwicklung für 3-1-8 Rezepturen (A1, C3, DBM2) – Druckentwicklung**
 - untersucht für Abbinde Temperaturen ab/oberhalb 60°C
 - Bildung der thermodynamisch stabilen 3-1-8 Phase über die metastabile 5-1-8-Phase (auch über Hochtemperaturphase 9-1-4) und amorphe Phase
 - Das Einsetzen der Sekundärkristallisation der 3-1-8 Phase
 - korreliert mit einer Druckentwicklung relativ zum Bindemittelanteil in der Baustoffrezeptur
 - ist vom Temperaturprofil (Abkühlrate) und der eingesetzten MgO-Reaktivität abhängig
 - Je höher die Reaktivität und um so niedriger T_{max} , um so länger bleibt die 5-1-8 Phase anteilig erhalten
 - Der Abbau der amorphen Anteile erfolgt sehr langsam, relativ zum Bindemittelanteil in der Baustoffrezeptur, aber unabhängig von Reaktivität und Temperaturprofil

Ist der amorphe Anteil abgebaut, ist der Abbindeprozess (Monate-Jahre) beendet. Die Porenlösung ist bereits früher mit Abbau der (9-1-4 und) 5-1-8 Phase vollständig umgesetzt

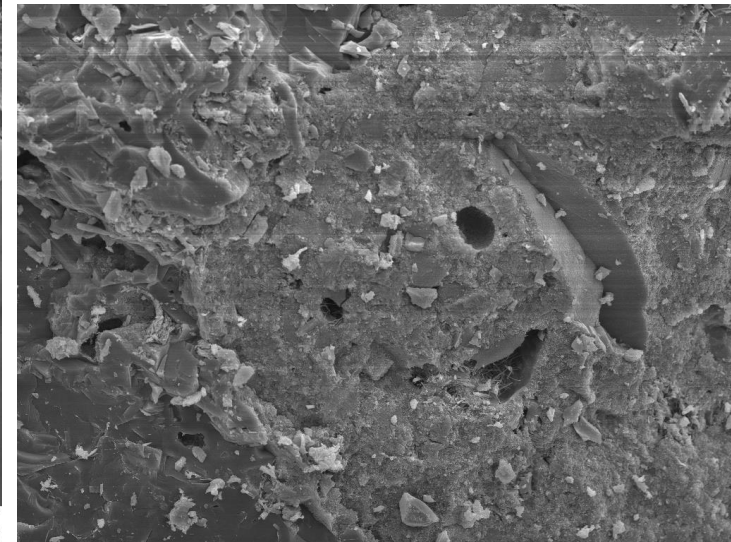
- **Phasenbestandsentwicklung für 5-1-8 Rezeptur (D4)**
 - Phasenbildung: 5-1-8-Phase (+MgO) primär und unveränderlich
 - ⇒ keine Sekundärkristallisation, da Porenlösung sofort mit Primärkristallisation verbraucht
 - ⇒ keine Druckänderung, keine Volumenänderung

(andere Situation bei sekundärem Lösungszutritt!: siehe Vortrag V11/V12)

**Vielen Dank für die
 Aufmerksamkeit!**



SEM MAG: 3.00 kx Det: SE Detector
 SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 03/25/15 20 µm
 Vac: HiVac Device: TS5130SB VEGA\\ TESCAN
 TU Bergakademie Freiberg AOCH



SEM MAG: 1.18 kx Det: SE Detector
 SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 03/13/14 50 µm
 Vac: HiVac Device: TS5130SB VEGA\\ TESCAN
 TU Bergakademie Freiberg AOCH

Danksagung



„Auswahl geeigneter Füllmaterialien anhand der nachweisbaren Langzeitstabilität“ im Rahmen der Entwurfsplanung der Schachtverschlussysteme für die Schachtanlage Asse II (ESA)



PTKA
Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Projektträger für das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

FK 02E10880: Zusammenhang von Chemismus und mechanischen Eigenschaften des MgO-Baustoffs

Geomechanische Charakterisierung des Magnesiabaustoffs in Abhängigkeit von der Baustoffrezeptur

T. Popp, W. Bodenstein, K. Salzer und D. Weise

- **Motivation – Einsatz im Salzgebirge**
 - Ableitung von Anforderungen
 - Eigenschaften
- **Materialspektrum / Rezepturen**
- **Geomechanische Eigenschaften, z.B.**
 - Festigkeit
 - Kompaktionsverhalten
 - Kriechen / Relaxation
 - Permeabilität
- **Zusammenfassung / Schlussfolgerungen**



Anforderungen

Einfache, robuste Konstruktionen



z.B. Strömungsbarrieren Asse

50 m



Schacht Saale

Widerlager aus verdichtetem Salzgrus

Binäres Calcigelgemisch

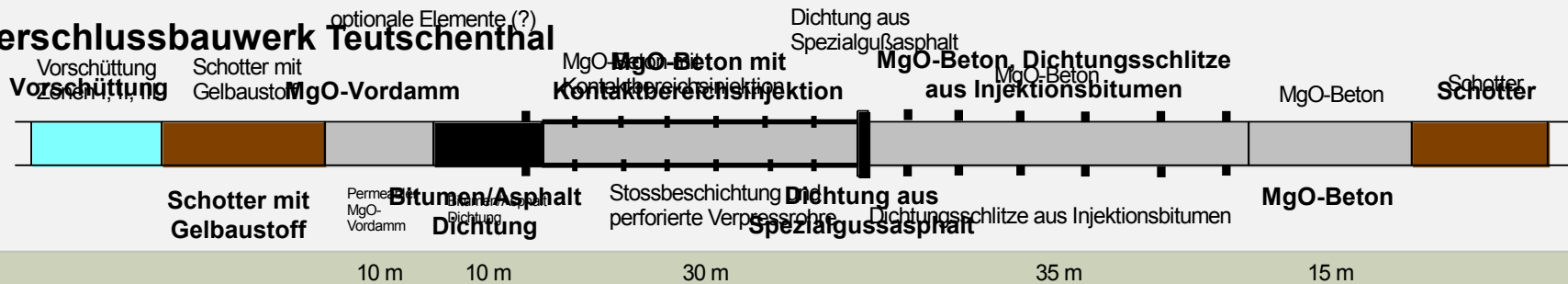
Dichtelement 1A, Asphaltmastix
MgO-Beton

Dichtelement 1B, Bitumen

Widerlager MgO-Beton

50 m

Verschlussbauwerk Teutschenthal



10 m

10 m

30 m

35 m

15 m

1 m

Institut für Anorganische Chemie | Leipziger Str. 29
09596 Freiberg | Tel. 0 37 31/39-0 | Fax 0 37 31/39 4058
100 m

□ Ableitung der Anforderungen je nach Einsatzprofil

- Geochemische Kompatibilität / Langzeitbeständigkeit

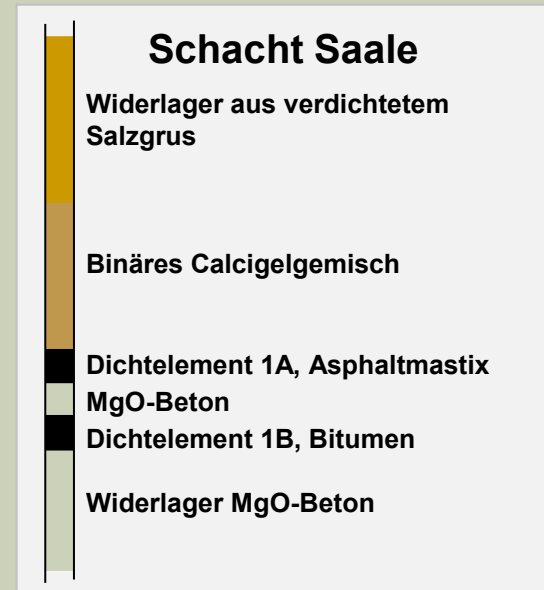
- Mechanische Eigenschaften

- Triaxiale Festigkeit
- Langzeitverformungseigenschaften
- Kompressibilität / Relaxation / Kriechen
- Kontaktfestigkeiten zum Gebirge

- Hydraulische Durchlässigkeit

- Gas / Lösung

□ Darstellung des Eigenschaftsspektrums



Magnesiabaustoffrezepturen



514A1-20/QD/10,18

□ A1

3-1-8 Rezeptur mit Steinsalzzuschlag



514B2-20QD12,13

□ DBM2 (B2)

3-1-8 Rezeptur unter Zusatz von Microsilica u. Anhydrit



514C3-20QD1,2

□ C3 - Binder / Beton
3-1-8 Rezeptur mit Quarz-Zusatz / Kies/Sand Zuschlag



514D4-120QD7,8

□ D4 (MB10 Sorel-
beton (CARLA))

5-1-8 Rezeptur mit Kies/Sand Zuschlag

1. Material - Unterschiede

TZF (Indexversuche)	T _{max} (°C)	A1	DBM2	C3	D4
Durchlaufen TZF (ca. 10d) - Untersuchung	20	x	x	x	x
	60	x	x	x	x
	90	x	x	x	x
	120	x	x	x	x

Erweiterung ESA „Sorelbetone - Vergleichende Untersuchungen zum Materialverhalten“

Koordination ERCOSPLAN, unter Mitarbeit von: Freyer, D. (IfAC), Gutsch, A.-W. (MPA Braunschweig), Popp, T. (IfG). – Auftraggeber: **BfS**

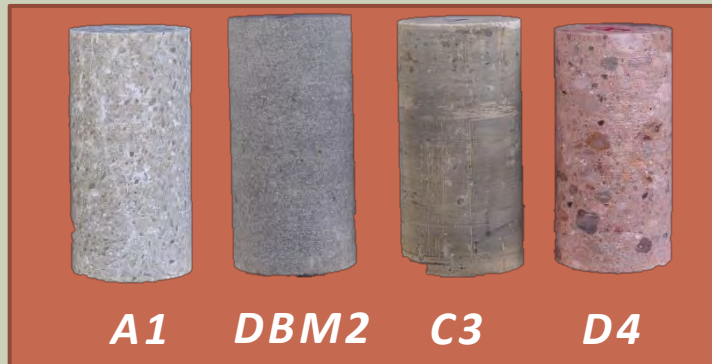
2. Einfluss Abbinde-Temp. und -Zeit

A1 - ESA	T _{max} (°C)	Entnahmezeitpunkt - TZF (d)				
		2	28	182	365	730
Simulation Abbinde- verhalten Massenbau- werk in-situ	60	x	x	x	x	x
	90	x	x	x	x	x
	120	x	x	x	x	x

ESA – „Entwurfsplanung der Schachtverschlussysteme für die Schachtanlage Asse“,

Koordination ERCOSPLAN, unter Mitarbeit von: Freyer, D. (IfAC), Salzer, K., Popp, T. (IfG). – Auftraggeber: **BfS**

Laborprogramm: Charakterisierung – Magnesiabaustoffrezepturen



□ Ziel :

Bestimmung belastbarer Vergleichsparameter

- Dichte / Dynamischer E-Modul / Kompressionsmodul etc.
- MOHR-COULOMB-Parameter
- Ersatzkompaktionsmodul
- Kriechparameter aus Relaxation

□ Standardcharakterisierung: Dichtebestimmung/ Durchschallung

TC 1 – Kurzzeitversuch

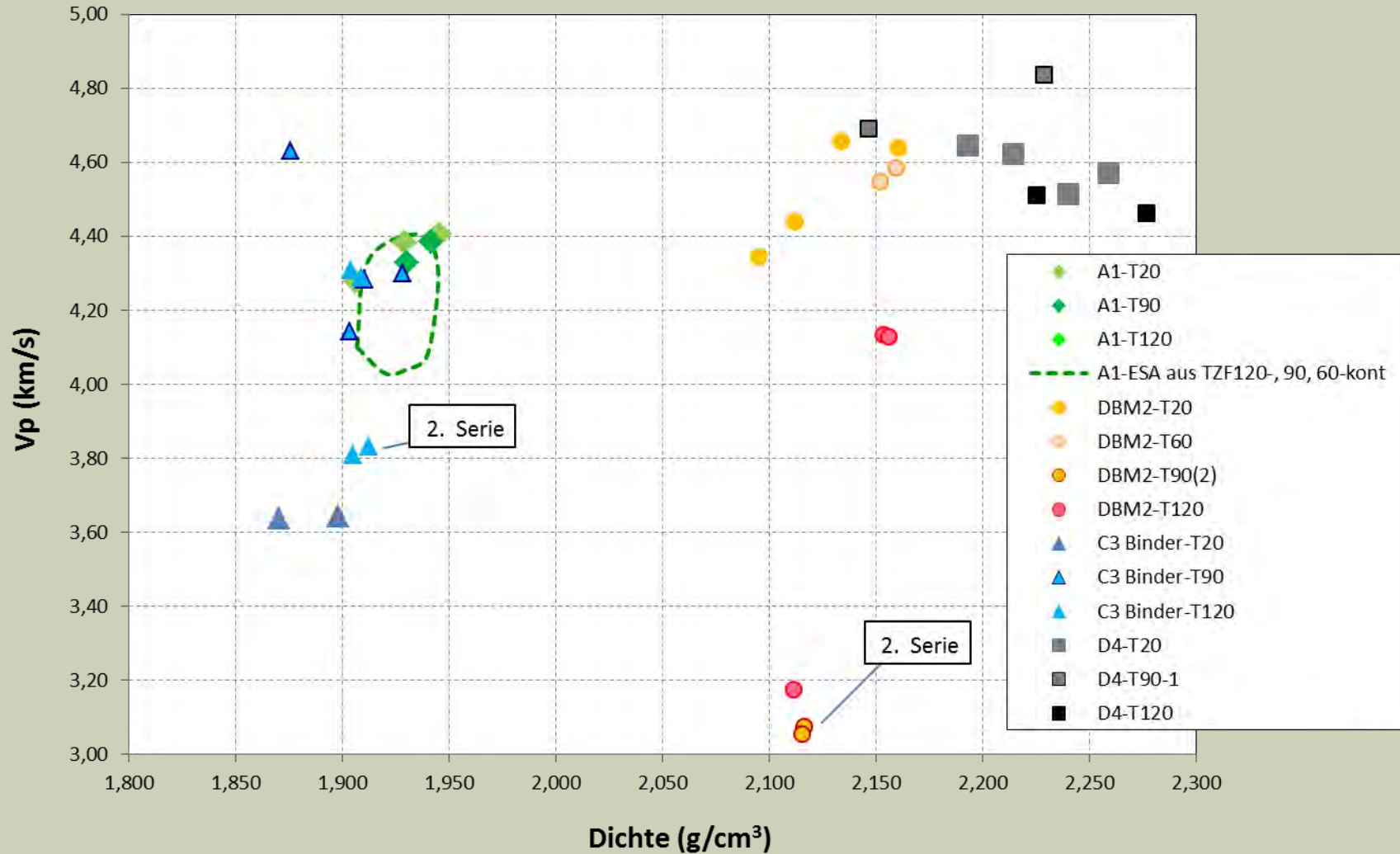
- 1.1. Hydrostatische Kompaktion (S_{Hyd} bis 15 MPa) - (Belastungsrate 0,1 MPa/s)
- 1.2. Triaxialer Mehrstufenversuch: Eps-rate = $2,5 \cdot 10^{-6}$ 1/s, $S_3 = 2, 4, 6, 10$ MPa

TC 2 – Langzeitversuch

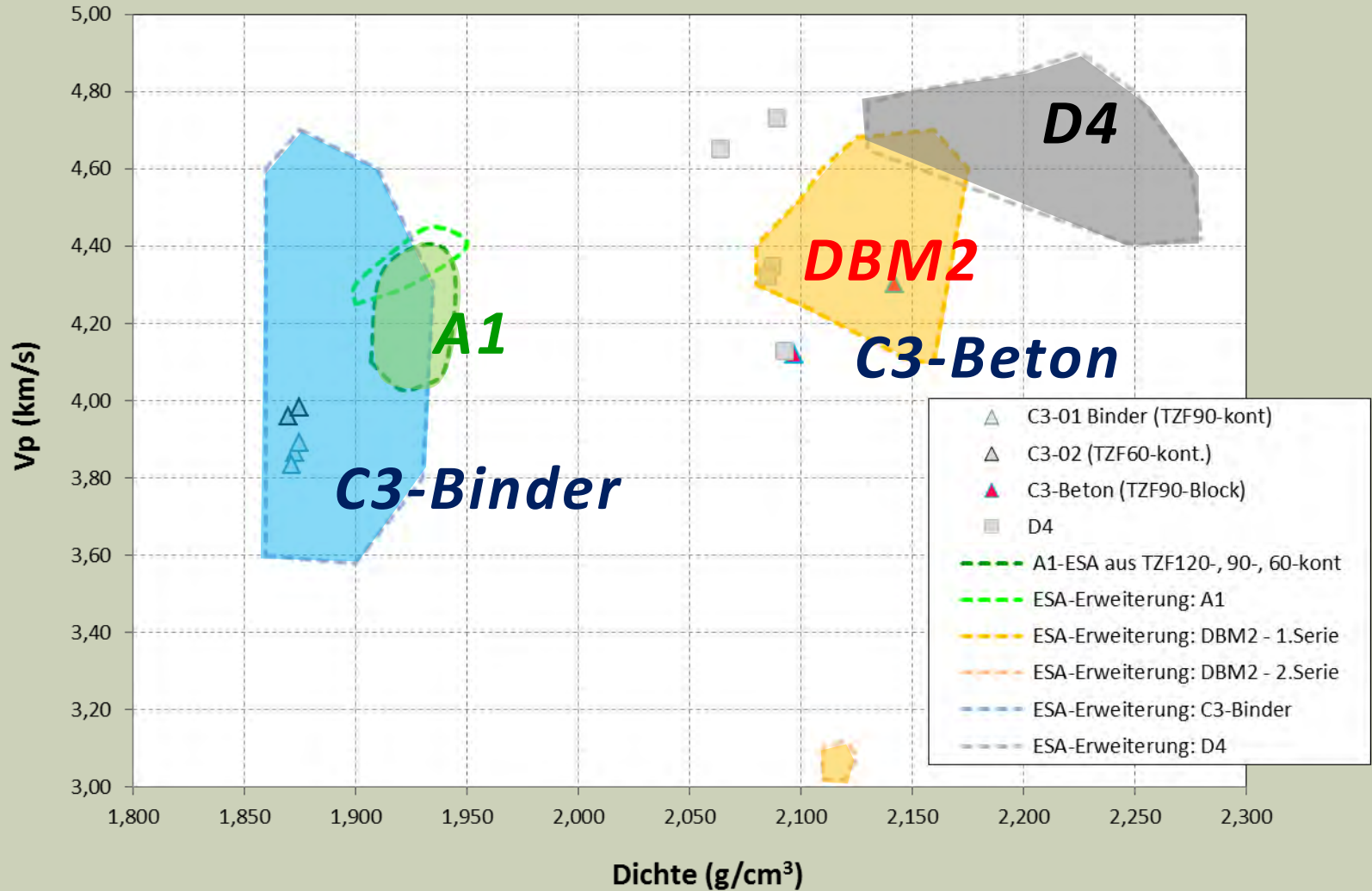
- 2.1 Hydrostatische Kompaktion (S_{Hyd} bis 15 MPa) (Belastungsrate 0,005 MPa/s)
- 2.2 Triaxialer Kompressionsversuch - $S_3 = 2$ MPa (bis ca. 80% Festigkeit)
- 2.3 Relaxationsversuch (2 Tage)
- 2.4 Fortsetzung triaxialer Kompressionsversuch bei $S_3 = 2$ MPa, (bis Nachbruchbereich)

TC 3 – Permeabilitätsbestimmung

Probensuite – Vp vs. Dichte (Homogenität)

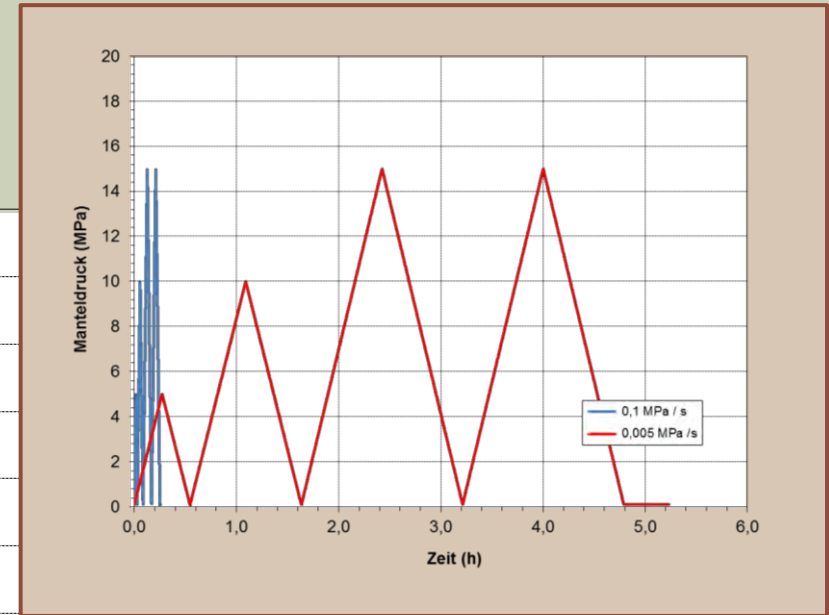
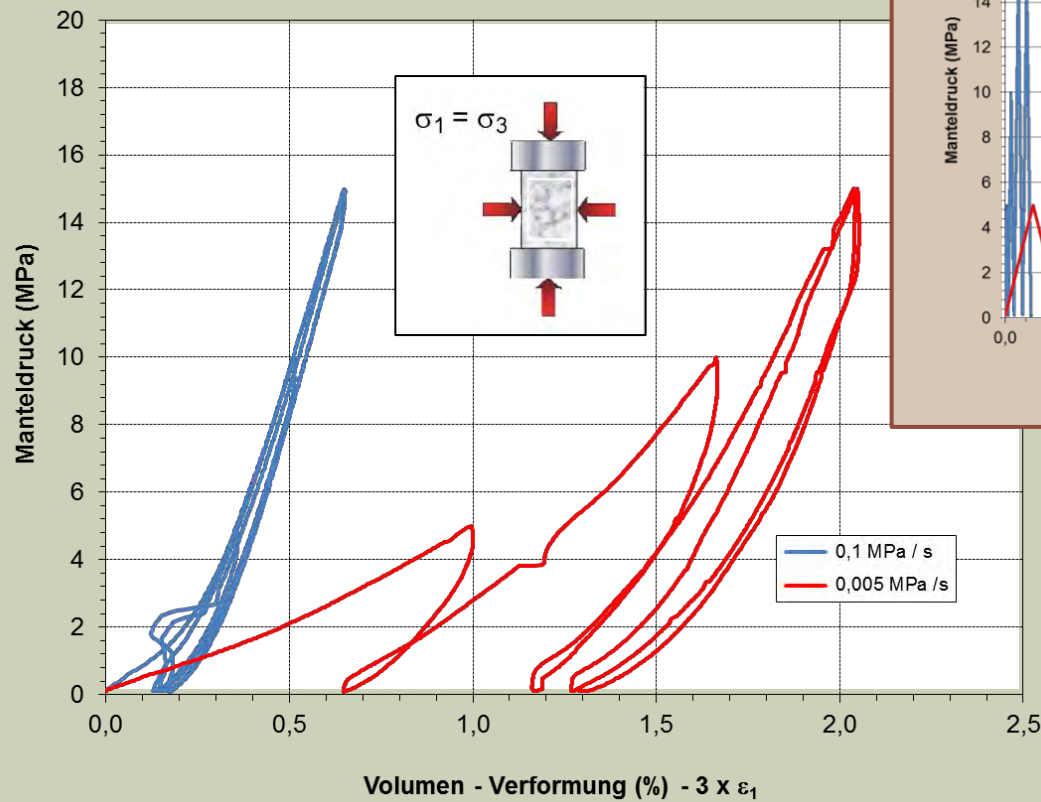


Probensuite – Vp vs. Dichte (Homogenität)

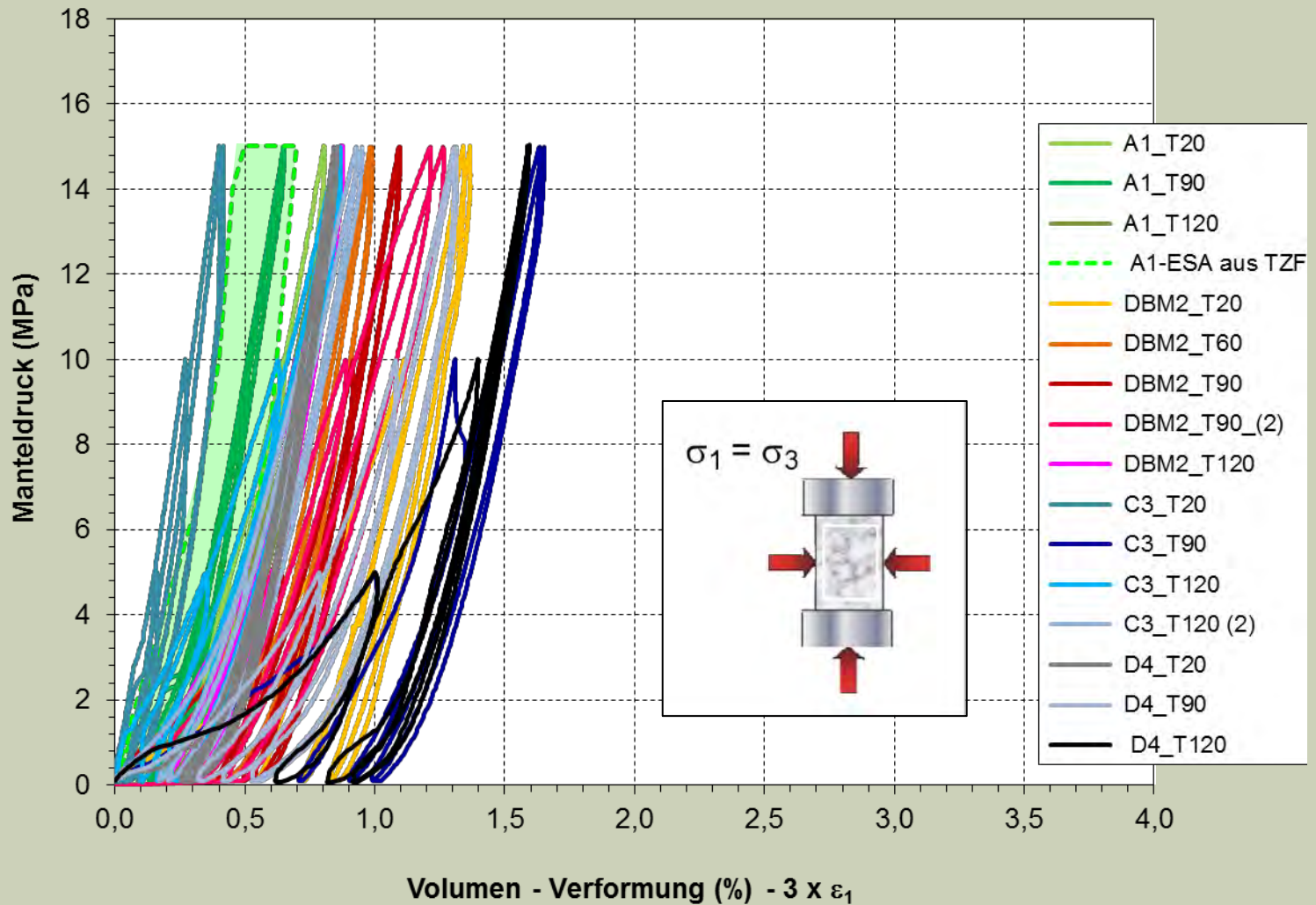


A1_TZF90-kont

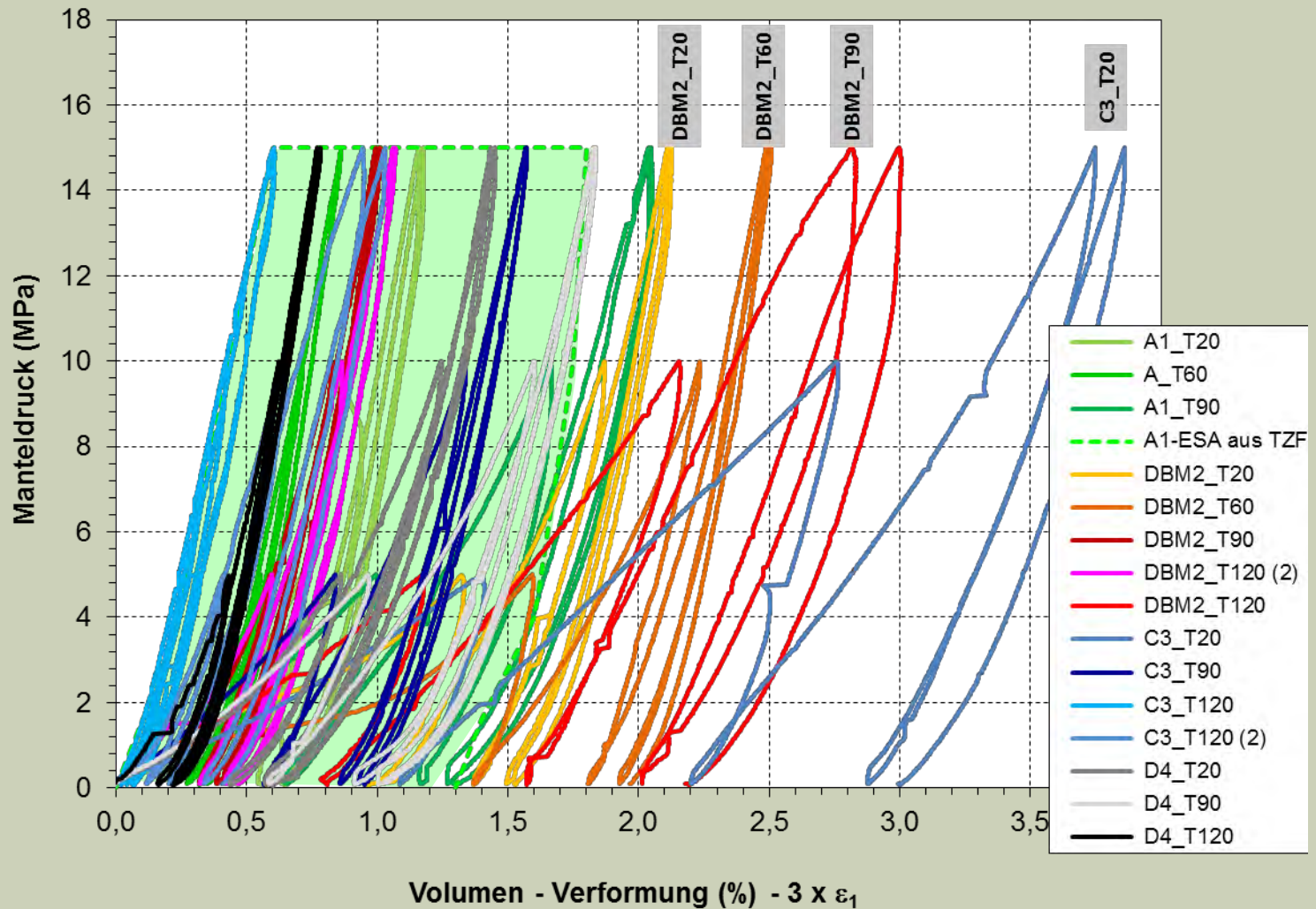
Hydrostatische Kompaktion – Kompressibilität



Hydrostatische Kompaktion (0,1 bar / s)

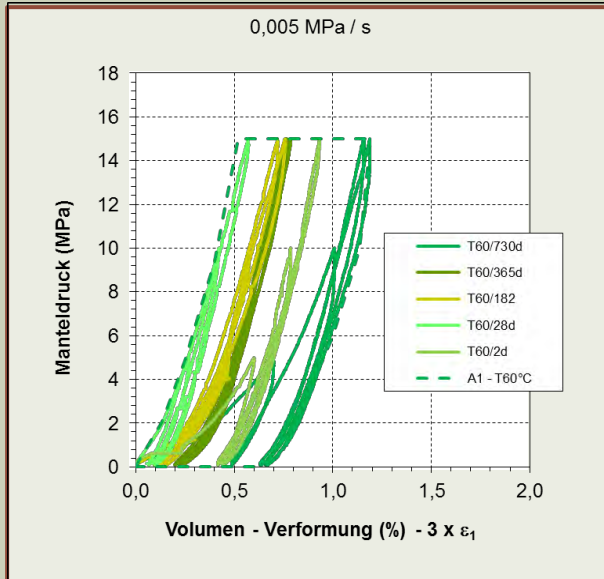


Hydrostatische Kompaktion (0,005 bar / s)

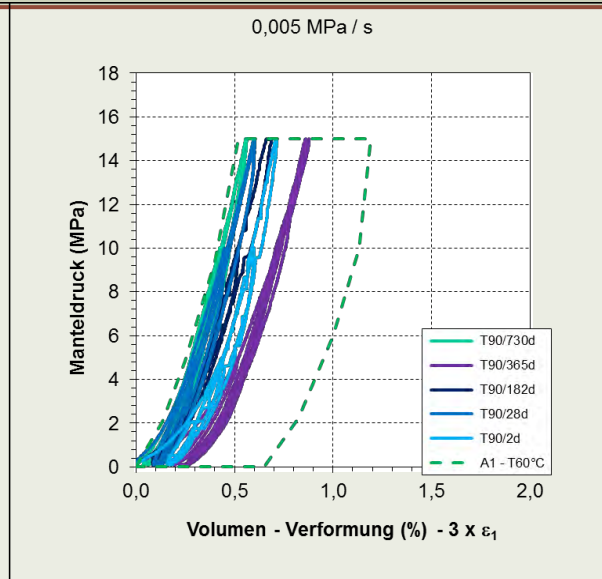


Hydrostatische Kompaktion A1-Varianten (0,005 bar / s)

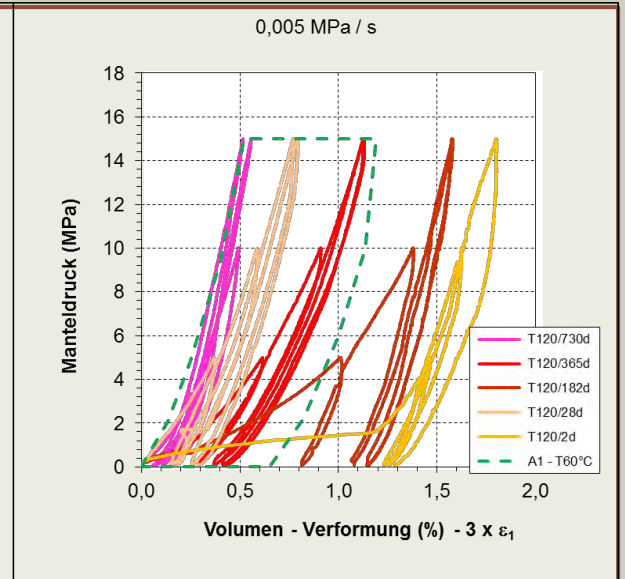
TZF60-kont



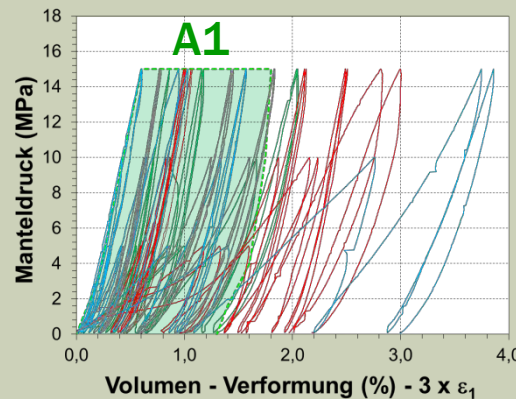
TZF90-kont



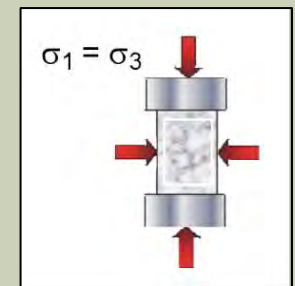
TZF120-kont



- TZF60- und TZF90-Proben ähnliches Materialverhalten mit geringer Streuung (aus TZF90 etwas kompakter)
- TZF120-Proben erhebliche Variabilität, aber nicht mit Zeit korrelierend
- Streuung erheblich geringer als bei anderen Sorelchargen Rezepturen DBM2 u. C3 (hier aber weniger Daten insges.)

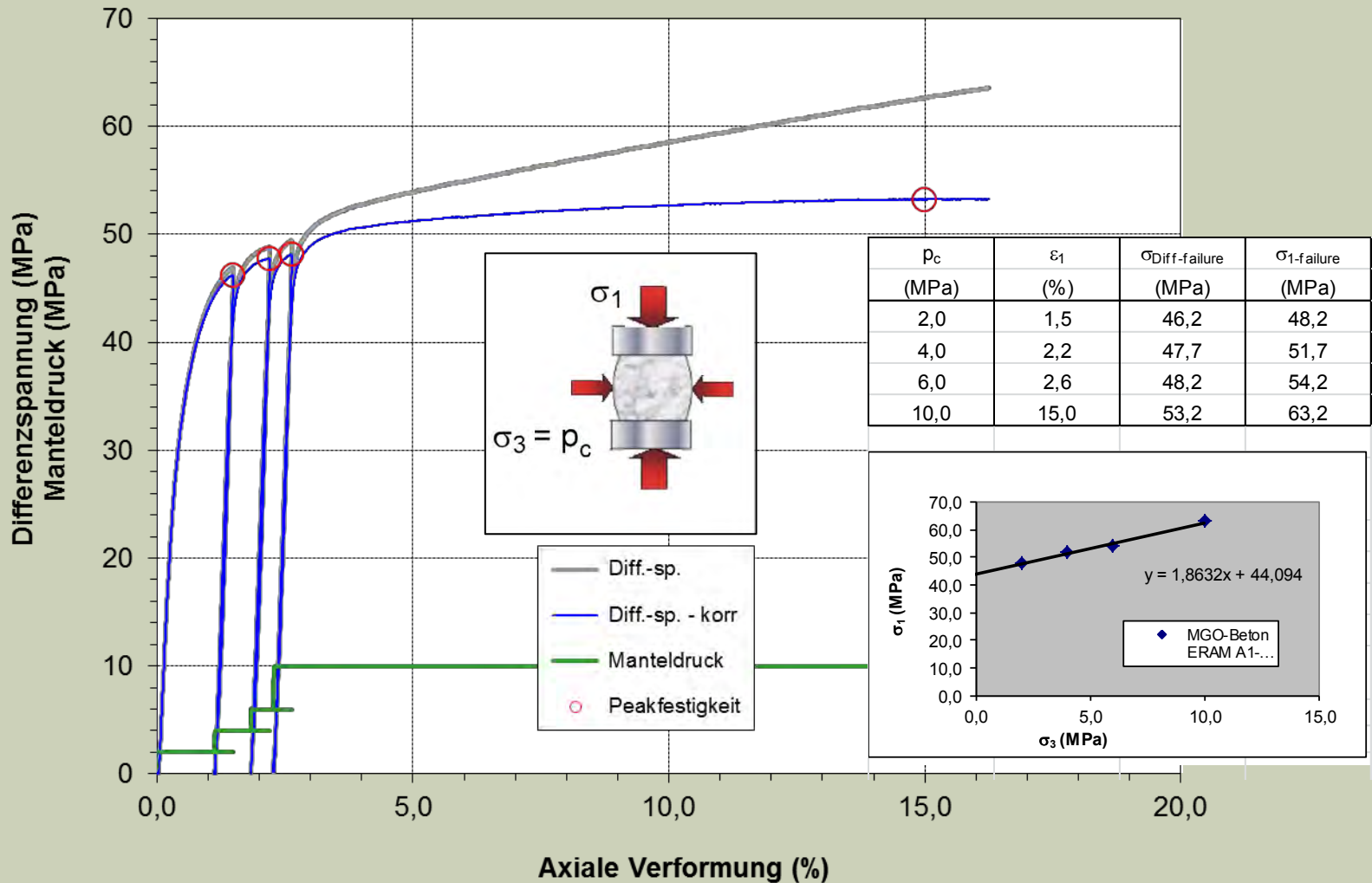


- A1
- DBM2
- C3
- D4

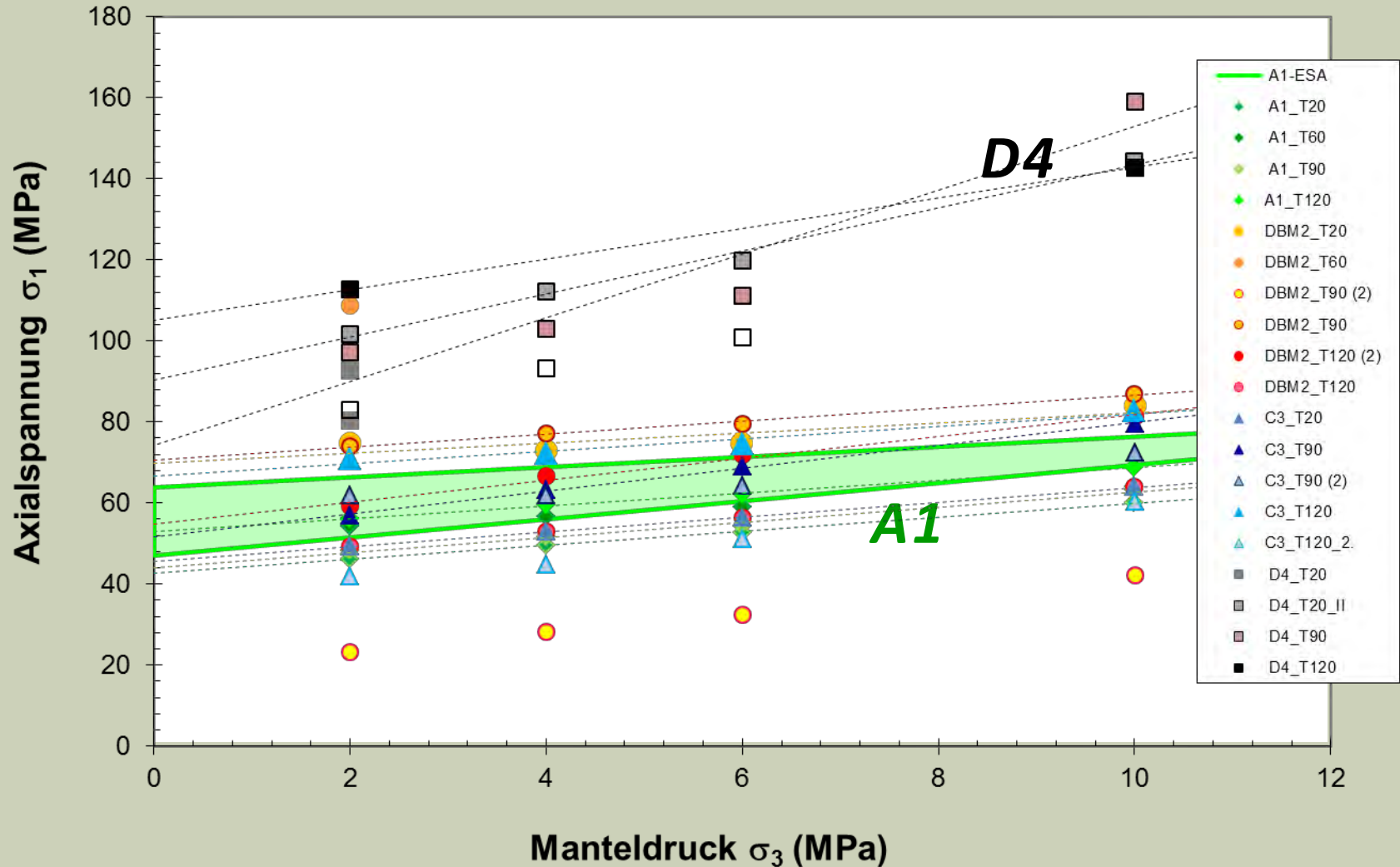


A1_TZF90-kont

Triaxiale Festigkeit – Mehrstufenversuch

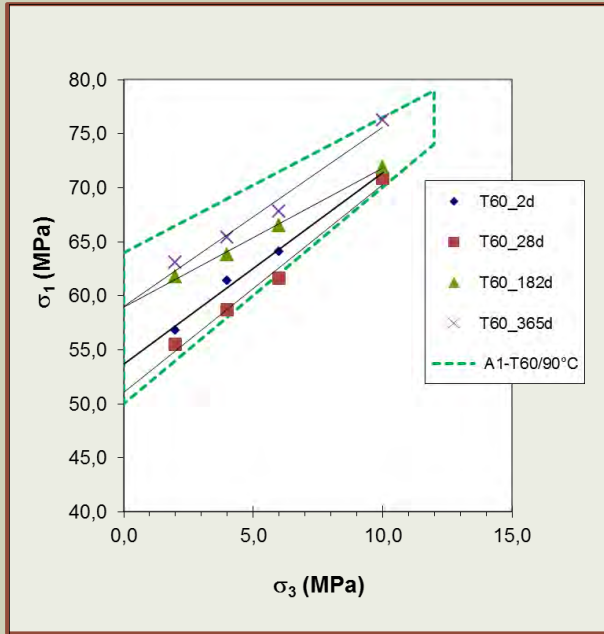


Festigkeit Magnesiabaustoffe

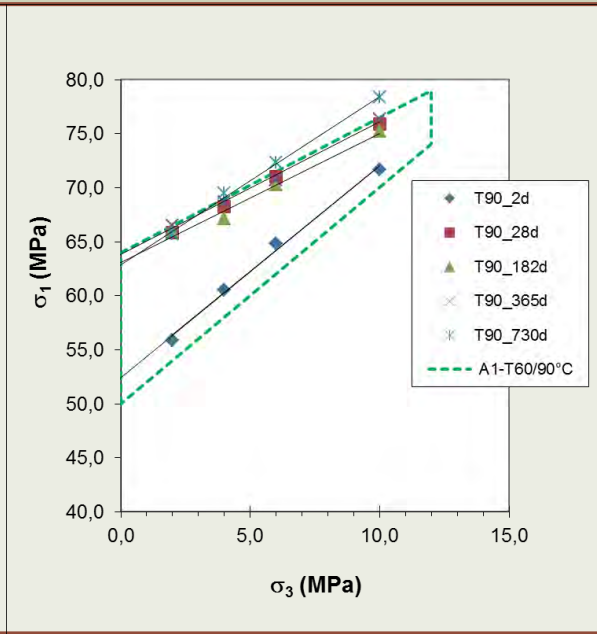


Festigkeit A1-Varianten

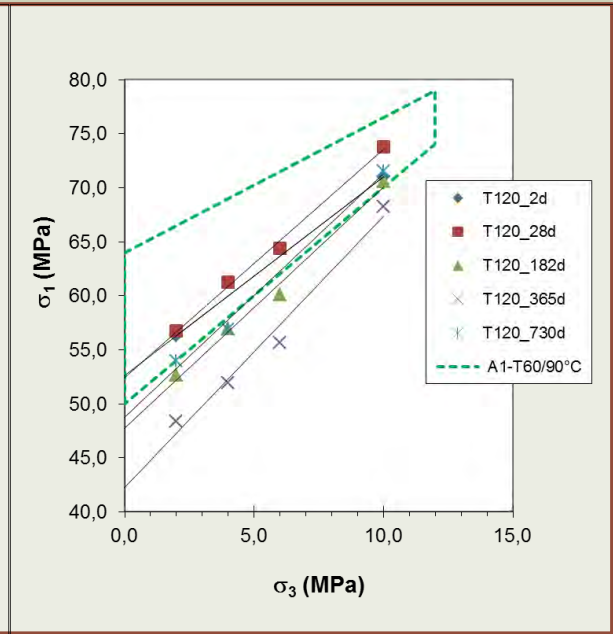
TZF60 °C



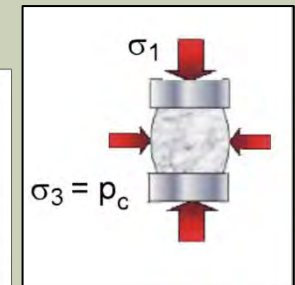
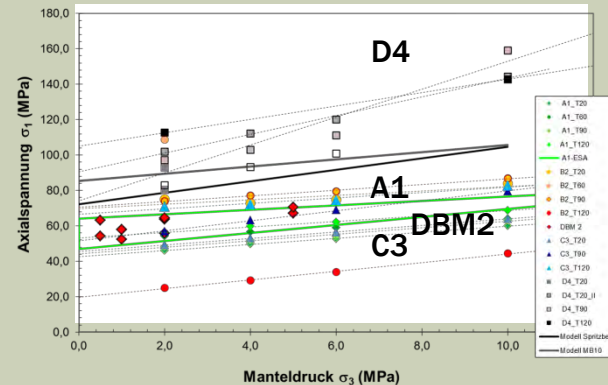
TZF90 °C



TZF120 °C

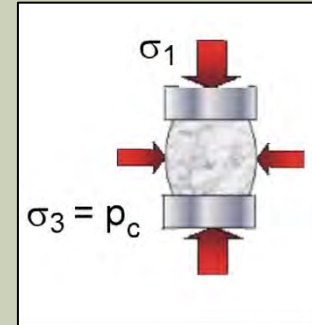
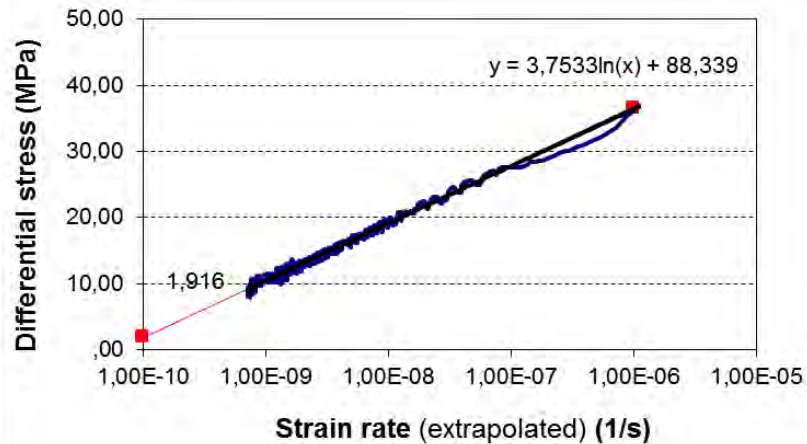
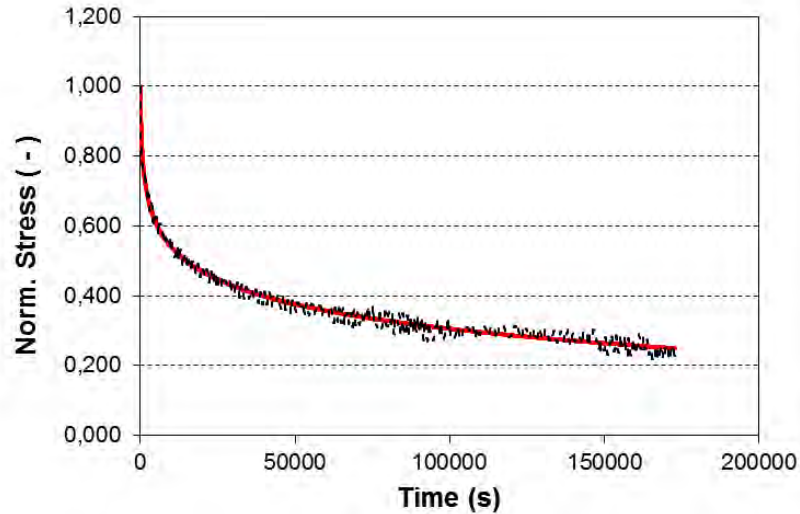


- TZF60-Proben deutliche Streuung (Referenzfeld)
- TZF90-Proben, abgesehen von 2d-Probe an der Oberkante des Referenzfeldes
- TZF120-Proben signifikant niedrigere Festigkeiten – Abnahme mit Abbindezeit
- Festigkeiten insgesamt hoch, d.h. deutlich höher als geomechanische Anforderung**

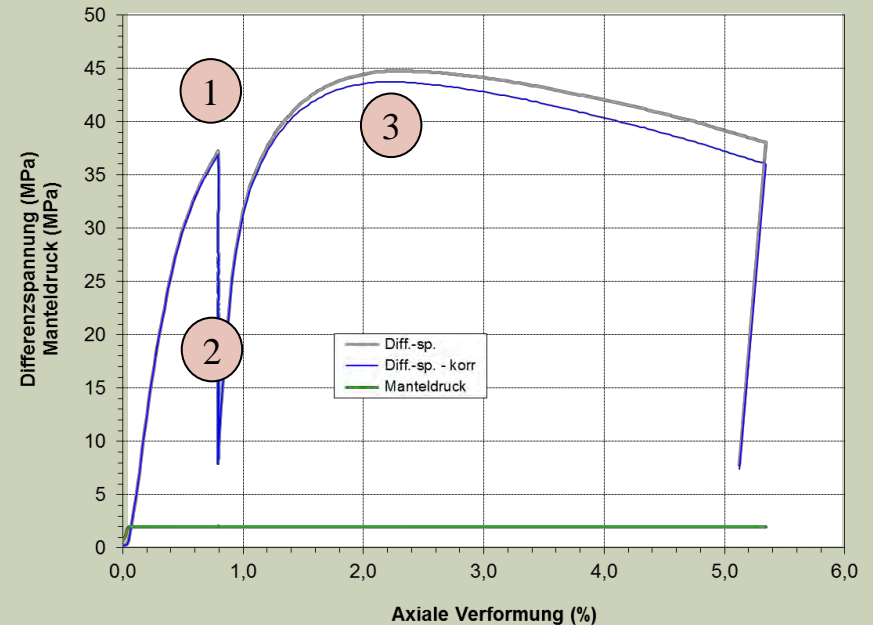


A1_TZF90

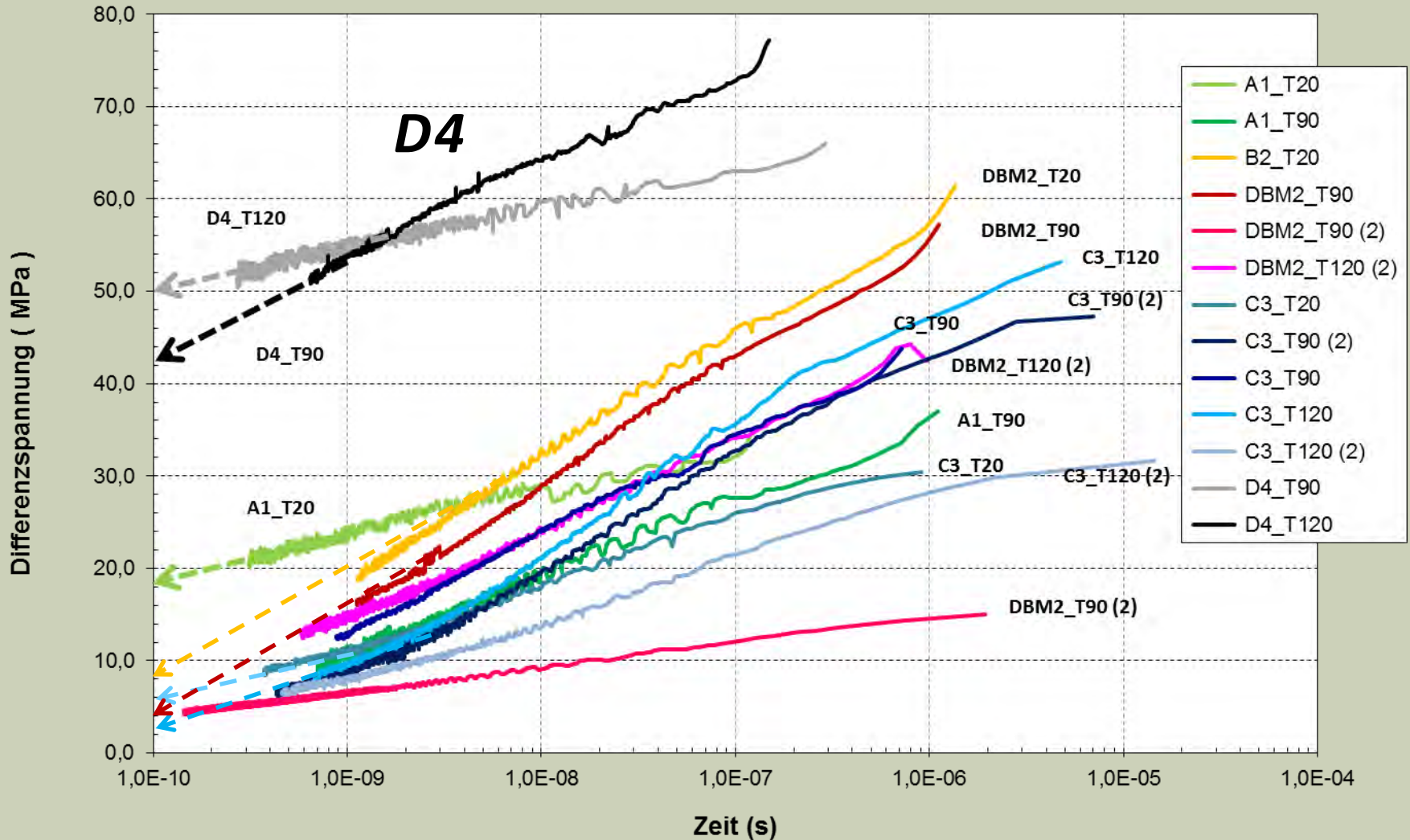
Relaxation - $S_3 = 2 \text{ MPa}$



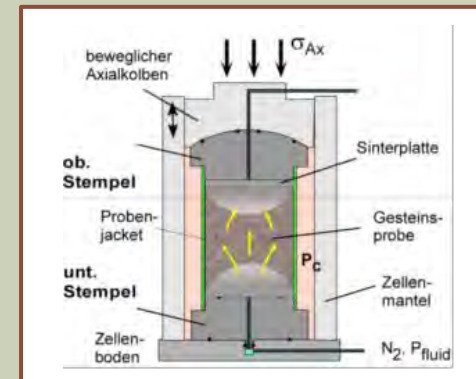
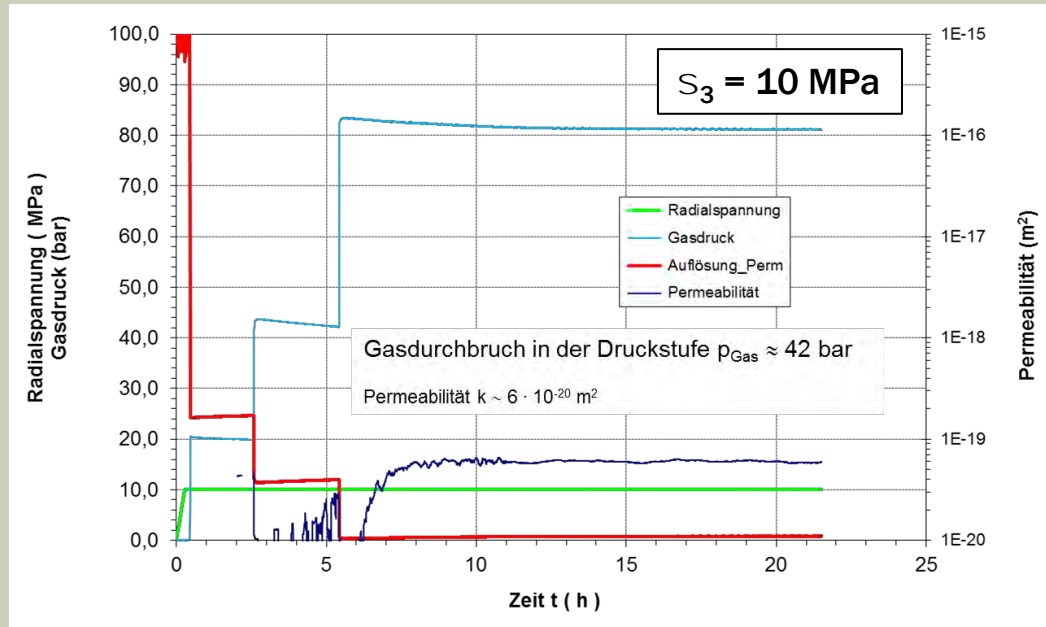
1. Triaxialer Kompressions-versuch ($S_3 = 2 \text{ MPa}$ (bis ca. 80% Festigkeit))
2. Relaxationsversuch: $\epsilon_1; S_3 = \text{const.}, S_1 = f(t)$
3. Fortsetzung Festigkeitsversuch bis Nachbruch



Relaxation – Tragwiderstand In-situ



Gas-Permeabilität Labor

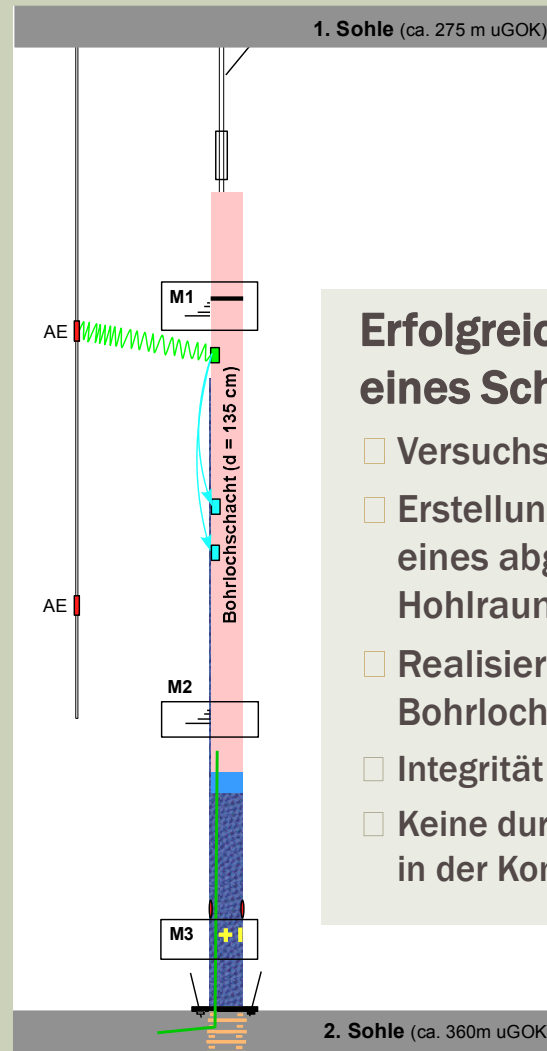
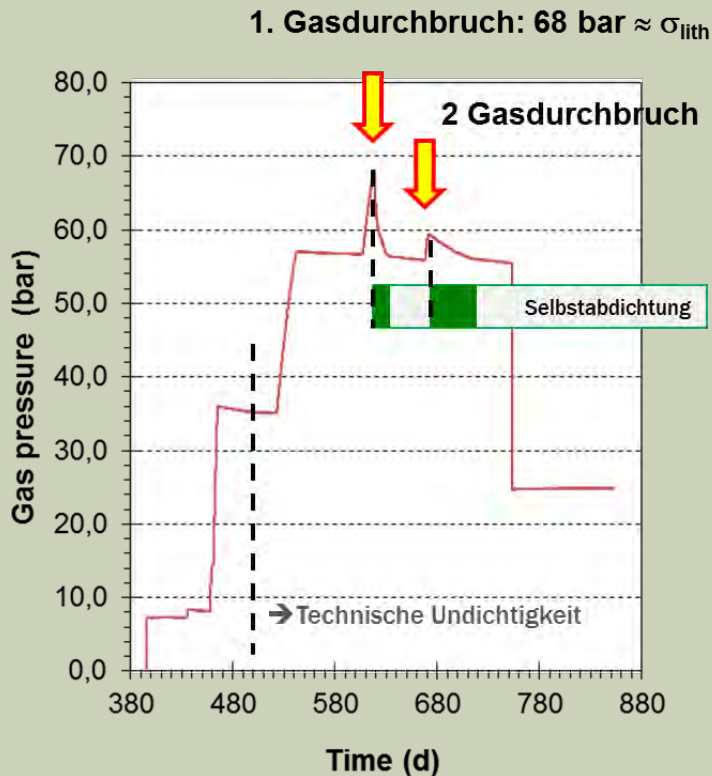


- In der Regel Gasinjektionsdrücke > 10 bar erforderlich (Überwindung kapillarer Sperrdruck)
- Bei einer Vielzahl von Versuchen kein Gasdurchgang, d.h. Gaspermeabilität generell < 10^{-19} m^2
- Gasdichtigkeit belegt Erfüllung der hydraulischen Anforderungen**

Probenbezeichnung	HT	Gasdurchbruch (bar)	Permeabilität (m ²)
	(d)		
T120-L01-QD	2	5,0	$3 \cdot 10^{-20}$
T120-L03-QD	28	($p_{\text{max}} = 15 \text{ bar}$)	$(\leq 2,5 \cdot 10^{-19})$
T120-L05-QD	182	20,0	$9 \cdot 10^{-20}$
T120-L07-QD	365	18,0	$(\leq 10^{-18})$
T120-L09-QD	730	($p_{\text{max}} = 65 \text{ bar}$)	$(\leq 1,7 \cdot 10^{-20})$
T90-L01-QD	2	($p_{\text{max}} = 90 \text{ bar}$)	$(\leq 1 \cdot 10^{-20})$
T90-L03-QD	28	($p_{\text{max}} = 15 \text{ bar}$)	$(\leq 2,5 \cdot 10^{-19})$
T90-L05-QD	182	($p_{\text{max}} = 80 \text{ bar}$)	$(\leq 1 \cdot 10^{-20})$
T90-L07-QD	365	42,0	$8 \cdot 10^{-20}$
T90-L09-QD	730	($p_{\text{max}} = 70 \text{ bar}$)	$(\leq 2,0 \cdot 10^{-20})$
T60-L01-QD	2	($p_{\text{max}} = 12 \text{ bar}$)	$(\leq 2 \cdot 10^{-19})$
T60-L03-QD	28	($p_{\text{max}} = 10 \text{ bar}$)	$(\leq 4 \cdot 10^{-19})$
T60-L05-QD	182	($p_{\text{max}} = 80 \text{ bar}$)	$(\leq 1 \cdot 10^{-19})$
T60-L07-QD	365	42,0	$6 \cdot 10^{-20}$
T60-L09-QD	730	($p_{\text{max}} = 65 \text{ bar}$)	$(\leq 1,7 \cdot 10^{-20})$

anomalies Permeabilitätsverhalten - Abnahme mit steigendem p

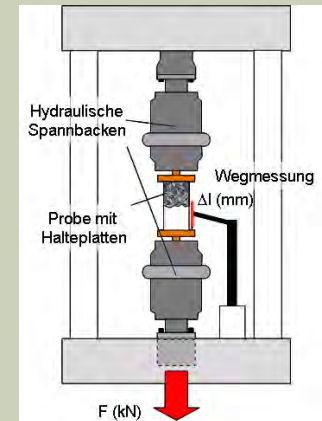
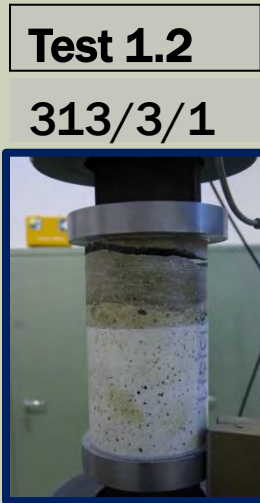
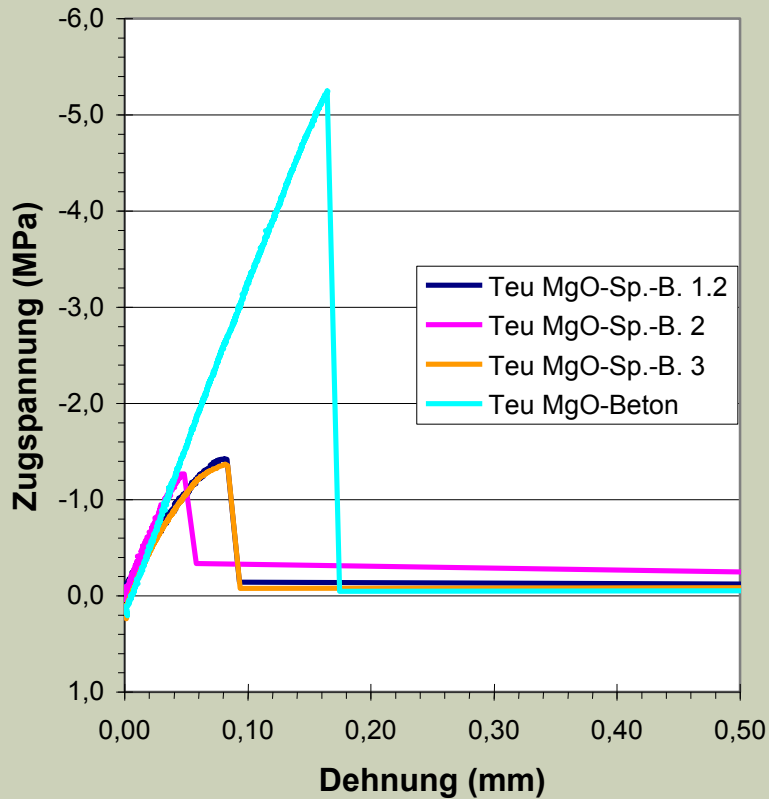
Der Großbohrlochversuch Springen



Erfolgreiche Durchführung eines Schachtverschlusses

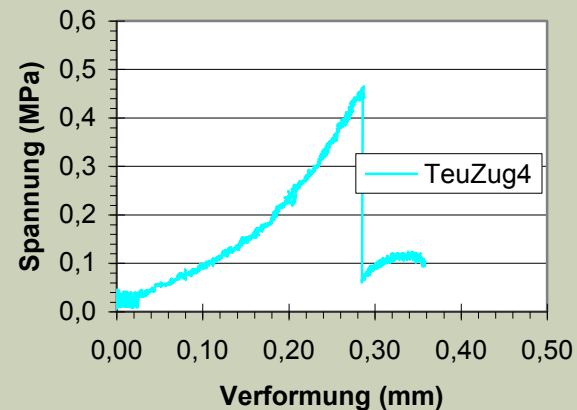
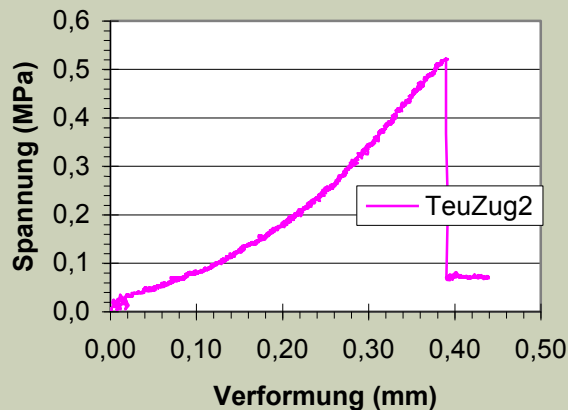
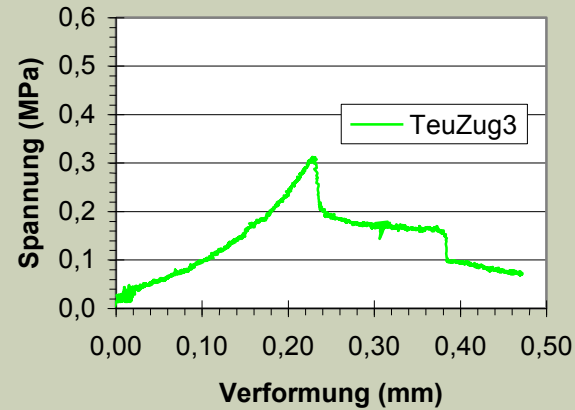
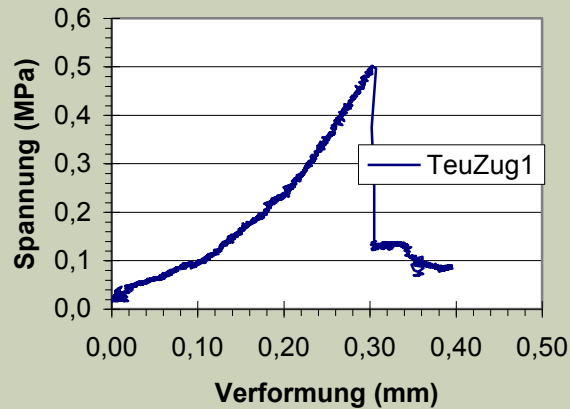
- Versuchszeit knapp drei Jahre
- Erstellung und Instrumentierung eines abgeschlossenen Hohlraumvolumens: 50 m³
- Realisierung eines gasdichten Bohrlochverschlusses ($k < 10^{-20} \text{ m}^2$)
- Integrität bei Gasdrücken > 60 bar
- Keine durchgehenden Wegsamkeiten in der Kontaktstufe

Direkte Zugfestigkeit – D4 (MB10)



□ Bisher keine systematischen Untersuchungen für die verschiedenen Magnesia-Baustoffe

Zugfestigkeiten D4 (MB10) - Carnallitit



- Systematischen Untersuchungen für die verschiedenen Magnesiabaustoff-rezepturen und unterschiedliche Wirtsgesteine liegen bisher nicht vor.

3-1-8 Rezeptur:

A1, DBM2 , C3-Binder/Beton



A1



DBM2



C3

- Mittlere - geringe Materialvariab. Temperatureinfluss nachweisbar:

T_{Abb} : 20 °C - 90 °C

- Mittlere Steifigkeit
- Mittlere Festigkeit

T_{Abb} : 120 °C

- Erhöhtes Kompaktionsverhalten (Kriechen \Rightarrow isostat. Kriechversuche)
- Reduzierte Festigkeit

- Großtech. Erfahrungen A1, DBM2

? Reproduzierbarkeit (Labor/Feld)

5-1-8 Rezeptur:

D4 (MB10 Sorelbeton - CARLA)



D4

- Deutliche Materialvariabilität Zuschlag / Luftporen?

- Sehr hohe Festigkeiten (geringer T-Einfluss)

- Geringe Kompressibilität

- Großtech. Erfahrungen:

- Ortbeton
- Spritzbeton (T_{max} ↓)

- Labor A1 , D4: $k_{gas} < 10^{-19} \text{ m}^2$
- Feld D4 (GV2): $k_{Lsg} : 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

- Die in den Untersuchungen gemessenen geomechanischen Eigenschaften (z.B. Festigkeit / Gas-Permeabilität) belegen die grundsätzliche Eignung von Magnesiabaustoffen für Verschlussbauwerke in Salzformationen



**Herzlichen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!**

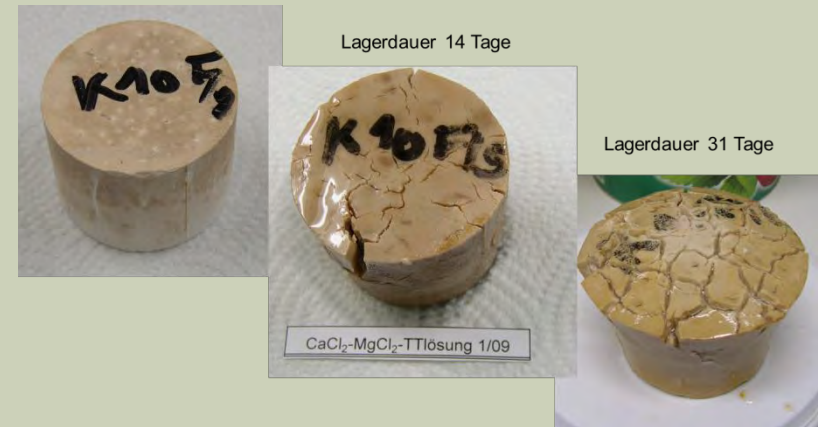
Das chemisch-mechanische Verhalten der Magnesiabaustoffrezepturen bei bzw. nach sekundärem Lösungszutritt

Teil 1 – geomechanische Parameter

T. Popp und C. Rölke

Was passiert bei Lösungszutritt?

- Quantifizierung Prozesse:
 - Aufsättigung Porenraum / Reichweite
 - Permeabilität
 - Expansionsdruck
- Veränderte Baustoffeigenschaften
 - hydro-mechanische Integrität?



Lagerung Baustoffproben in CaCl₂-MgCl₂-Lsg.

40. PG CARLA 24.02.2009 IfAC

Untersuchungs- und Nachweiskonzept

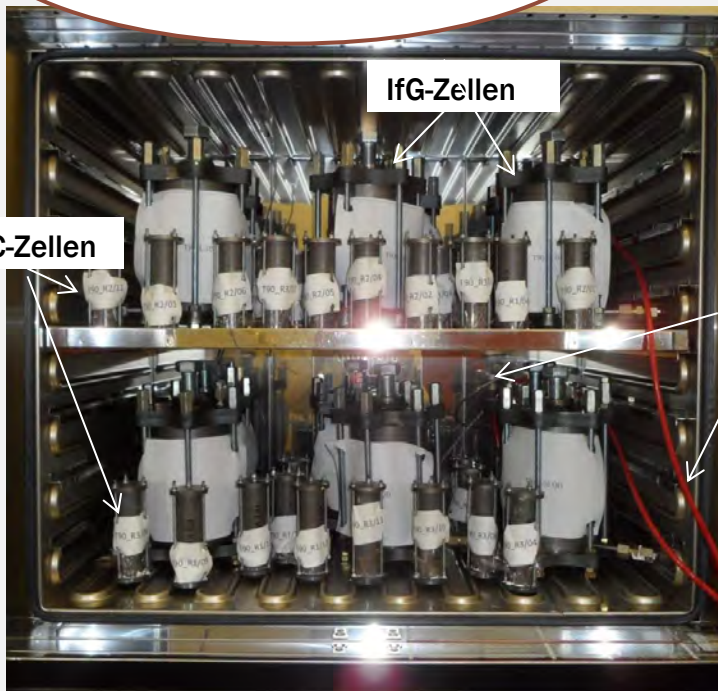
A1 - Charakteristik

nach der Verarbeitung

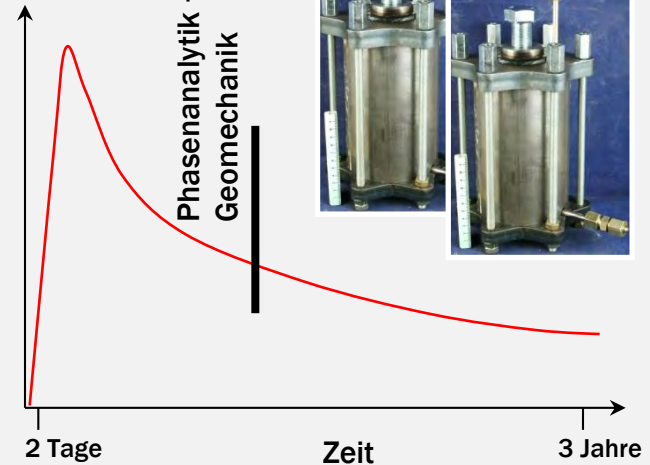
„Untersuchungsfeld 1“

nach sek. Lösungzutritt

„Untersuchungsfeld 2“

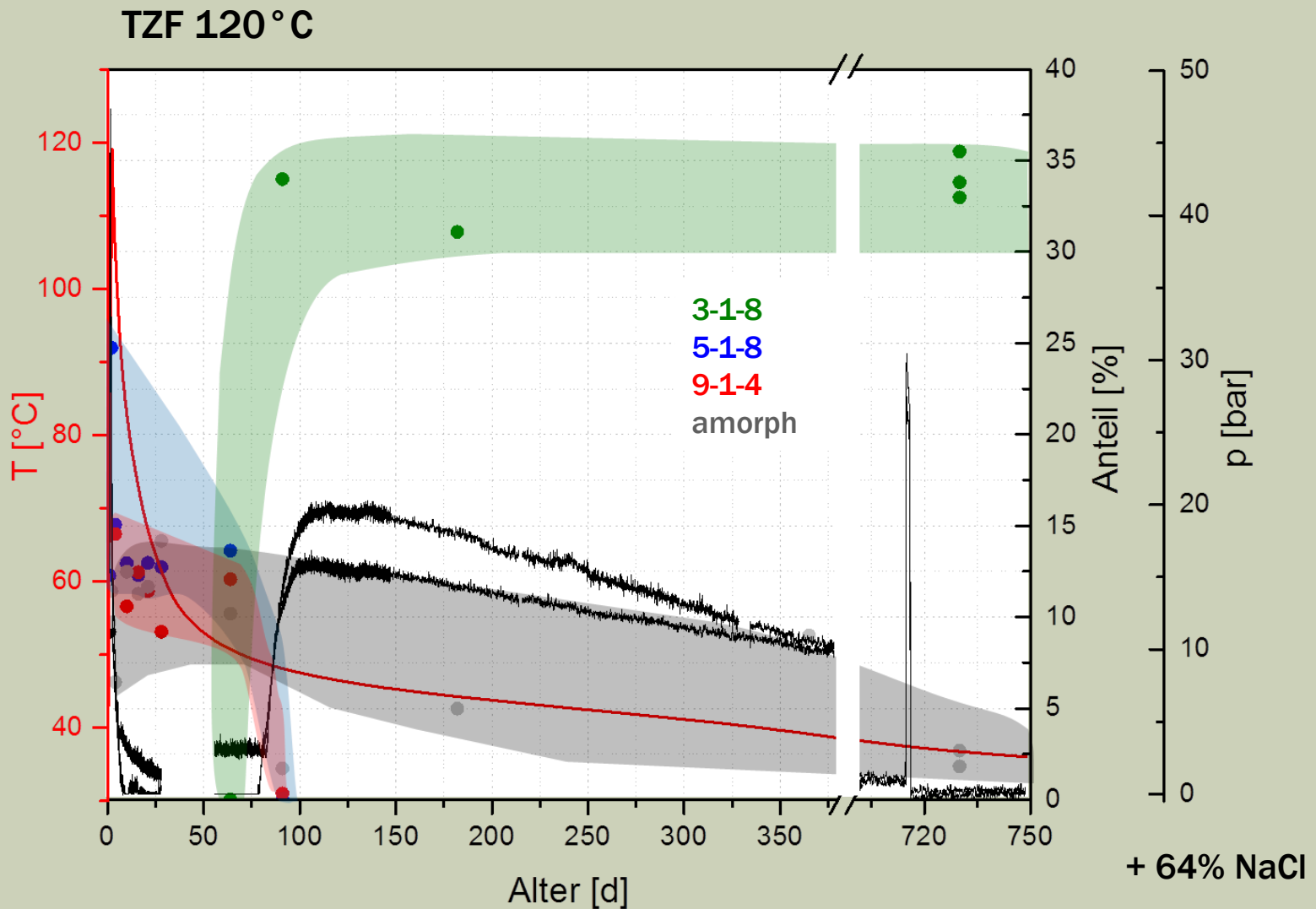


Temp.



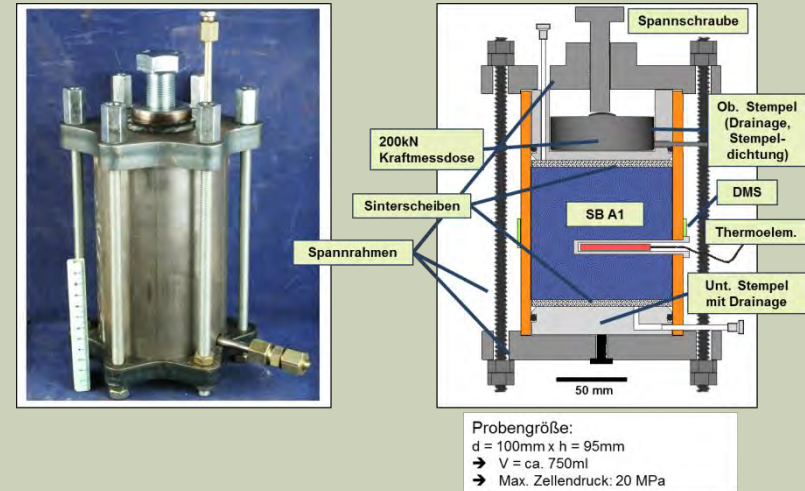
Simulation des Abbinden und der Alterung in zeitlich programmierten Temperaturschränken mit Erfassung der Spannungs/Druckentwicklung

Phasenbestand – Kristallisationsdruck A1

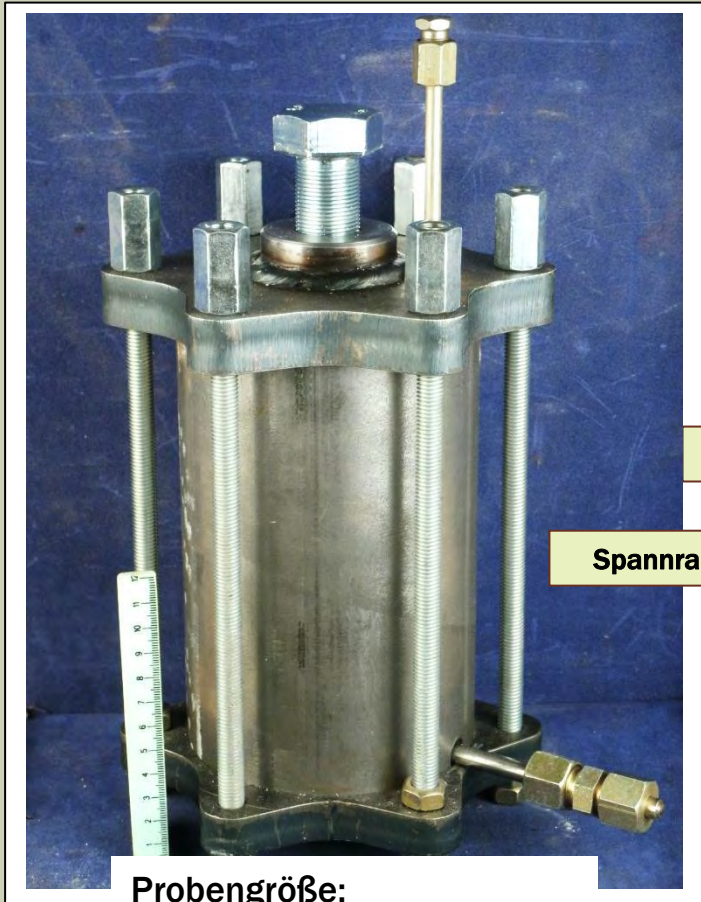


Zielsetzungen Fluiddruckbeaufschlagung

- 1) Untersuchung der langzeitigen Entwicklung des Expansionsdruckes und des Permeabilitätsverhaltens bei Lösungsangriff (ohne Entlastung der Proben nach Abkühlung – definierte TZF nach Lieferung aus Freiberg):
 - Durchführung der Messungen in den neuen IfG-Zellen
- 2) Quantifizierung der mechanischen und hydraulischen Eigenschaften vor und nach Durchströmung mit vergleichender Untersuchung von
 - Festigkeitsverhalten (triaxiale Mehrstufentests)
 - Kompaktions- und Relaxationsverhalten
 - Gasdurchlässigkeit



IfG Durchströmungszellen

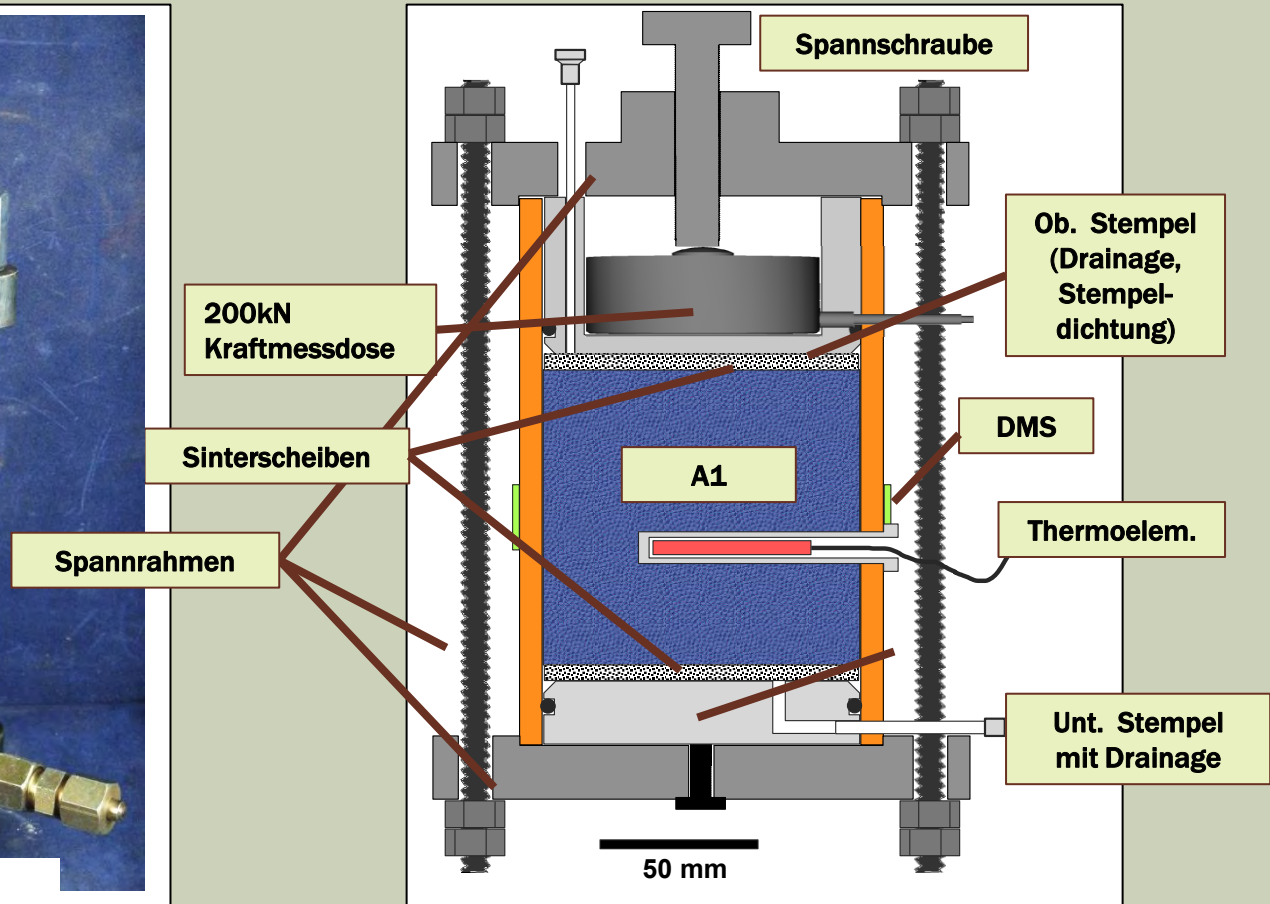


Probengröße:

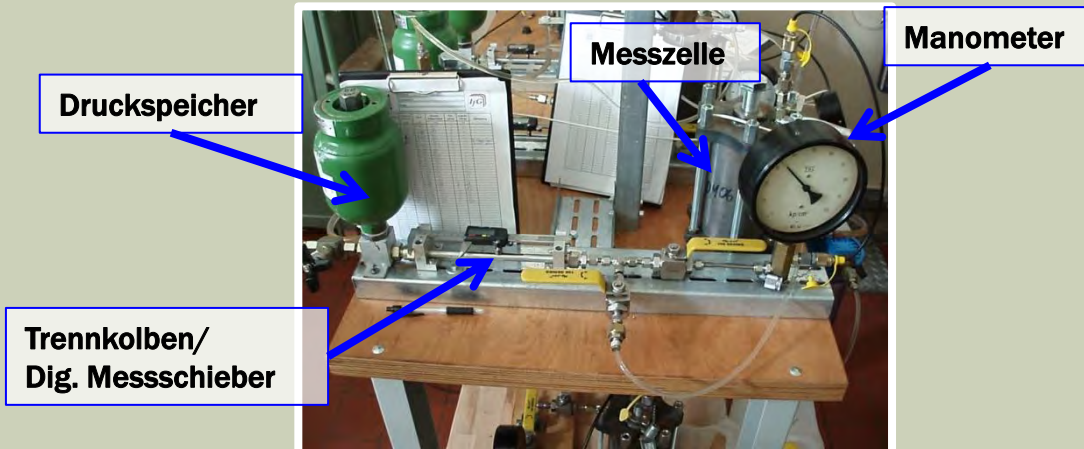
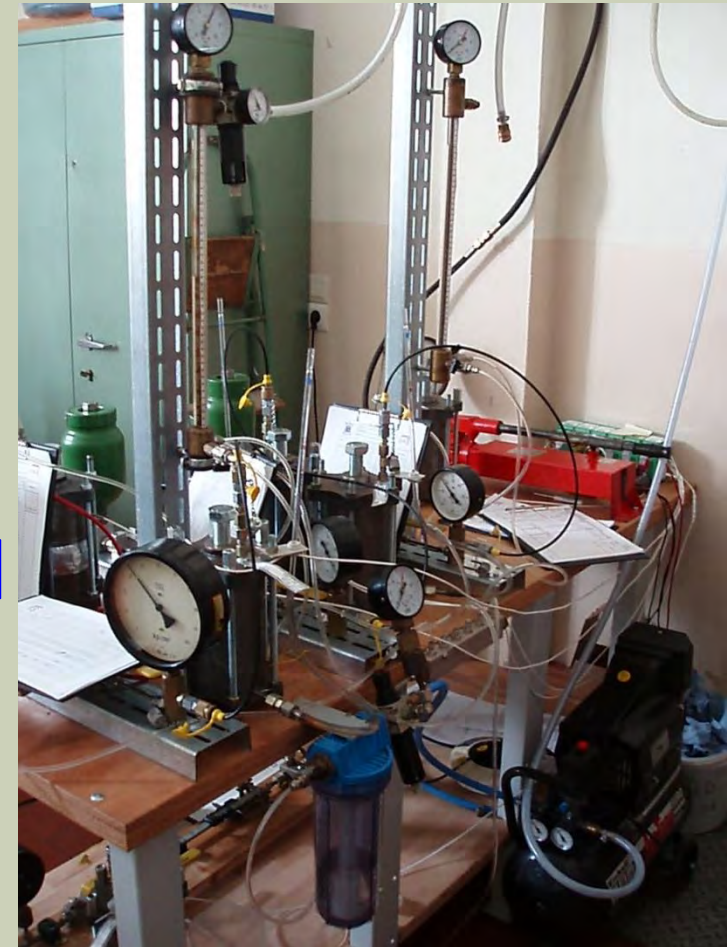
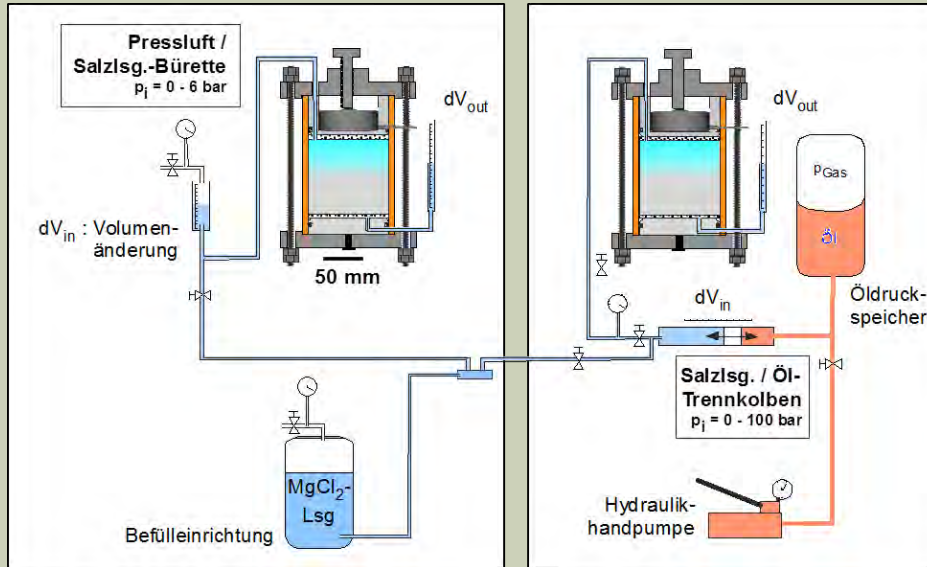
d = 100mm x h = 95mm

□ V = ca. 750ml

□ Max. Zellendruck: 20 MPa



Methodik – Expansionsdruck/Permeabilitätsmessungen



Untersuchungsprogramm A1 / Status

Abbindezeit im TZF



□ A1

„3-1-8“-Rezeptur mit
Steinsalzzuschlag

TZF 120 °C

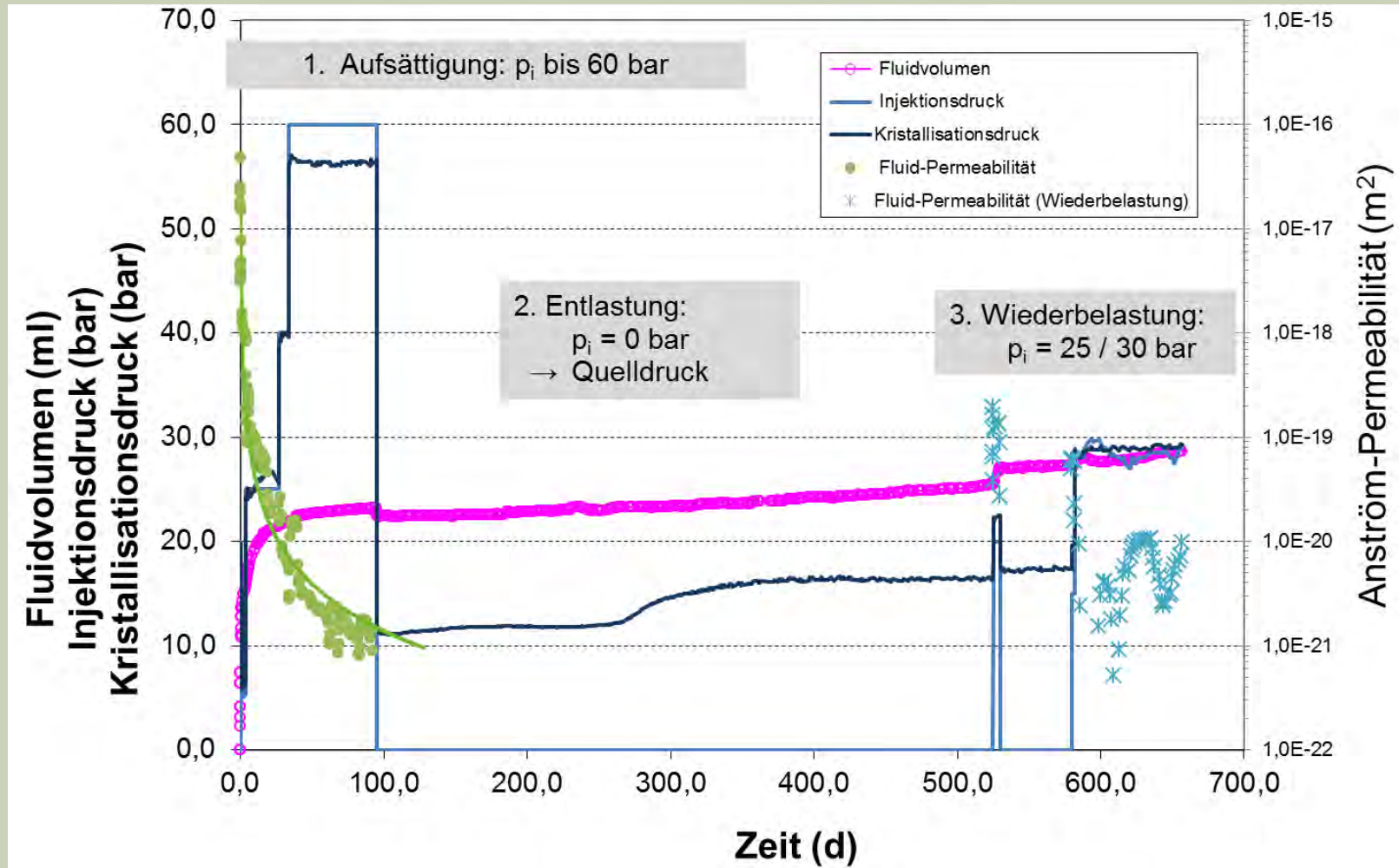
TZF 90 °C

TZF 60 °C

Probenbezeichnung	Startdatum	Ist-/Enddatum	HT	Laufzeit	Druckregime
			(d)	(d)	(bar)
T120-L02-QD	29.03.2012	15.01.2014	2	657	5 - 25 - 40 - 60 - 0 - 15 - 28 - Ende
T120-L04-QD	02.05.2012	17.04.2014	28	715	3 - 5 - 20 - 40 - 60 - 0 - 16 - 30 - Ende
T120-L06-QD	30.10.2012	07.07.2014	182	615	3 - 6 - 20 - 40 - 0 - 11 - 20 - Ende
T120-L08-QD	15.05.2013	27.04.2015	365	712	3 - 6 - 20 - 40 - 0
T120-L10-QD	05.05.2014	27.04.2015	730	357	3 - 6 - 10 - 20 - 40 - 0
T120-L12-QD	07.04.2015	27.04.2015	1095	20	3
T90-L02-QD	27.04.2012	27.04.2015	2	1095	1 - 2 - 20 - 40 - 0 - Ende
T90-L04-QD	07.06.2012	15.01.2014	28	587	5 - 20 - 60 - 0 - 20 - 30 - Ende
T90-L06-QD	30.10.2012	04.06.2014	182	582	3 - 6 - 20 - 0 - Ende
T90-L08-QD	22.05.2013	27.04.2015	365	705	3 - 6 - 20 - 40 - 0
T90-L10-QD	05.05.2014	27.04.2015	730	357	3 - 6 - 10 - 20 - 40 - 0
T90-L12-QD	07.04.2015	27.04.2015	1095	20	3
T60-L02-QD	07.06.2012	15.01.2014	2	587	5 - 30 - 0 - 18 - 30 - Ende
T60-L04-QD	18.06.2012	17.04.2014	28	668	1 - 4 - 6 - 20 - 40 - 0 - 15 - 28 - Ende
T60-L06-QD	13.12.2012	27.04.2015	182	865	3 - 6 - 20 - 40 - 0 - Ende
T60-L08-QD	29.05.2013	27.04.2015	365	698	3 - 6 - 20 - 40 - 0
T60-L10-QD	05.06.2014	27.04.2015	730	326	3 - 6 - 10 - 20 - 40 - 0
T60-L12-QD	07.04.2015	27.04.2015	1095	20	3

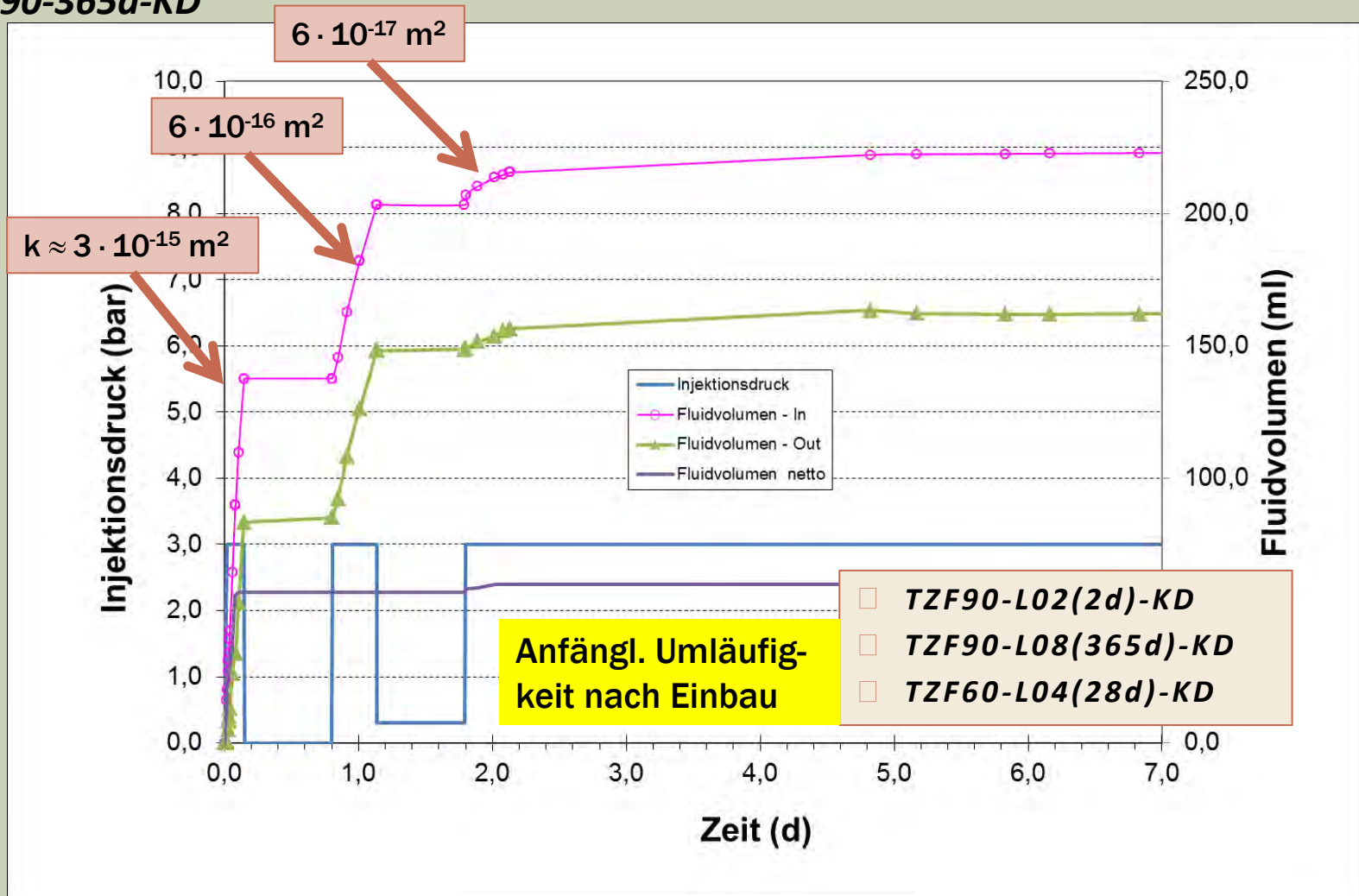
Versuchsführung: 3 - phasiger Langzeitversuch

TZF120-2d-KD

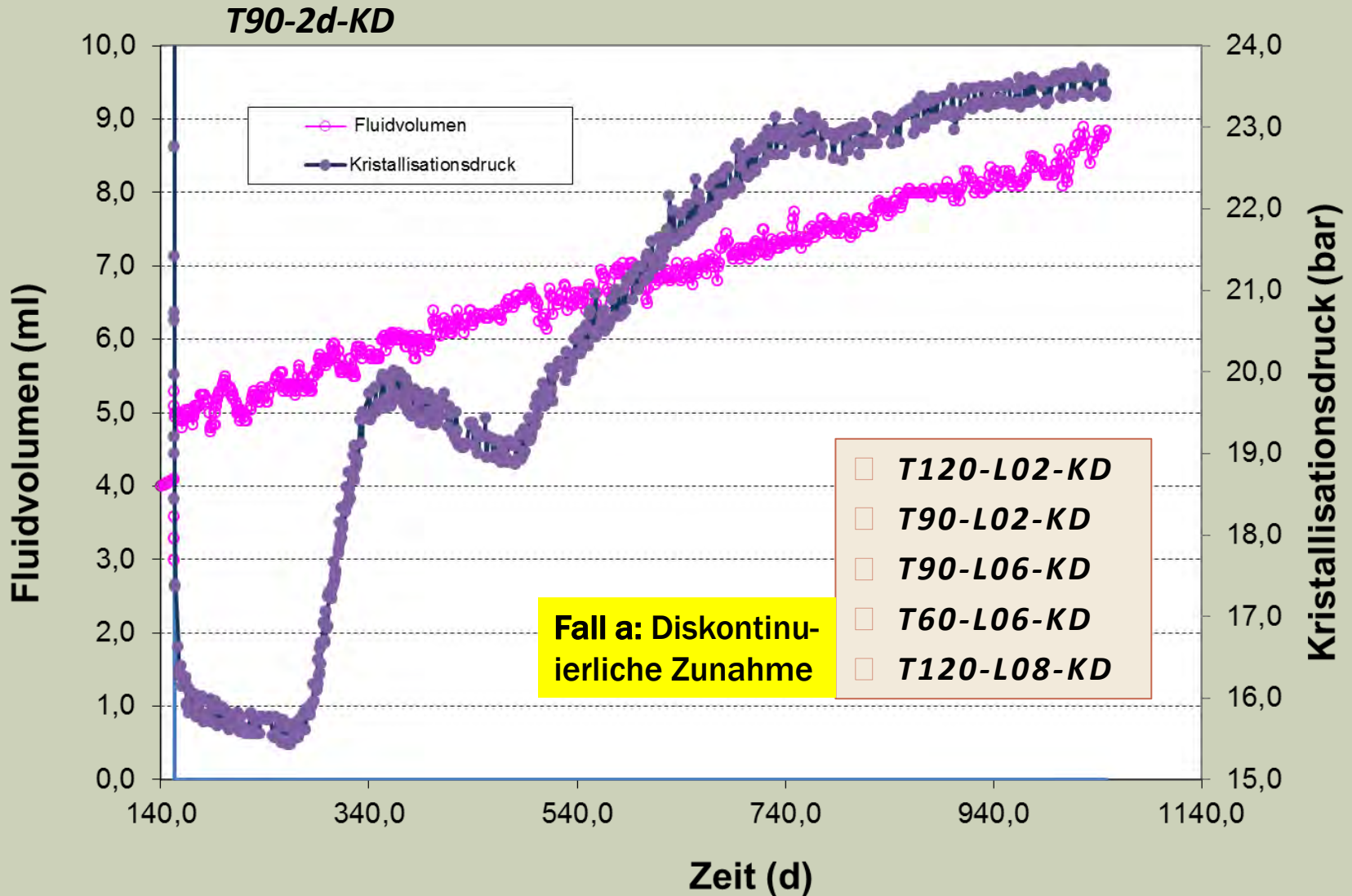


Phase 1: Initiale Druckbeaufschlagung □ Selbstabdichtung

TZF90-365d-KD

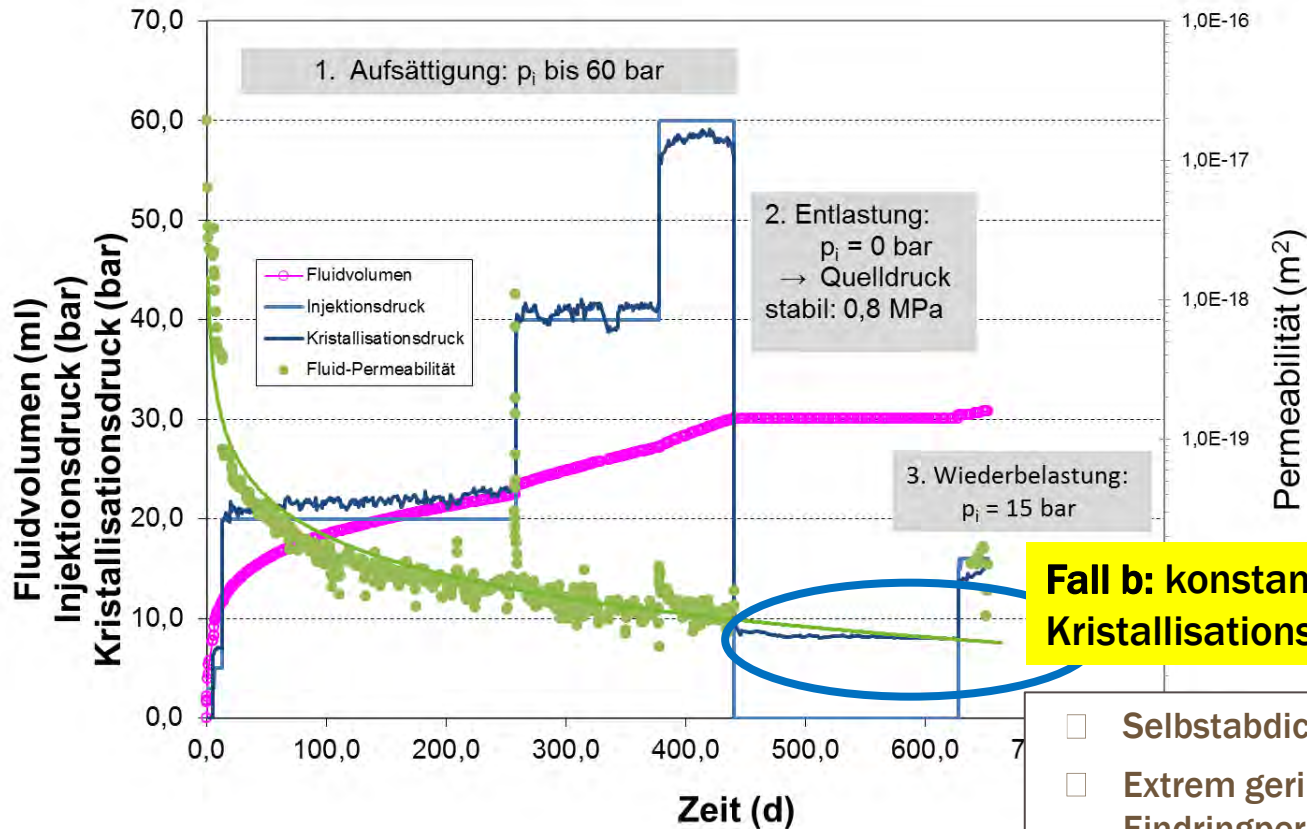


Phase 2: Nach Entlastung – Messung Kristallisationsdruck



Phase 2: Nach Entlastung – Messung Kristallisationsdruck

T120-28d-KD



- T120-L04-KD
- T90-L04-KD
- T60-L02-KD
- T60-L04-KD
- T120-L06-KD
- T90-L08-KD
- T60-L08-KD

- Selbstabdichtung
- Extrem geringe Eindringpermeabilitäten
- bleibender Expansionsdruck nach Lösungsinjektion:
 $0,5 \text{ MPa} \leq 2,0 \pm 0,55 \text{ MPa} \leq 3,8 \text{ MPa}$

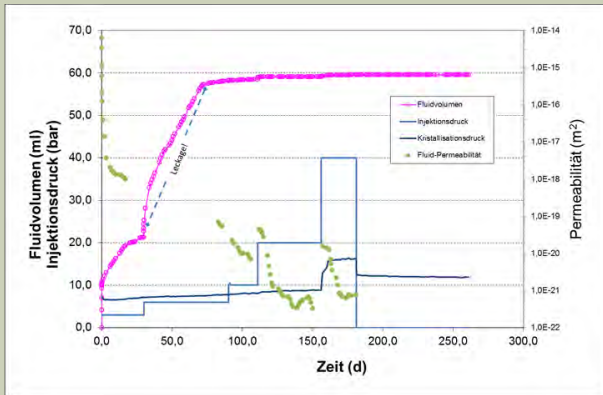
Analoge Untersuchungen C3 bzw. D4

□ D4 (MB10 - CARLA)

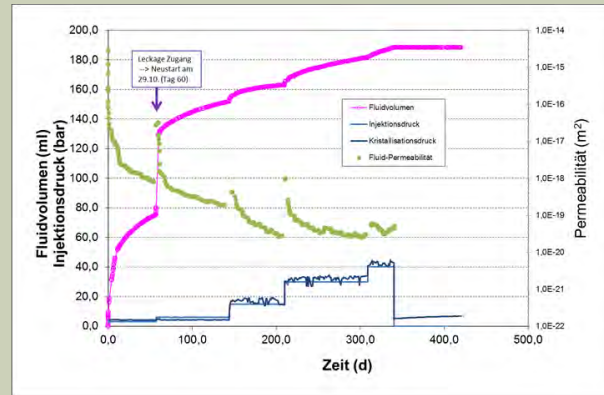
*5-1-8 Rezeptur mit Silikat-
(Kies/Sand) Zuschlag*

□ C3 - Binder / Beton

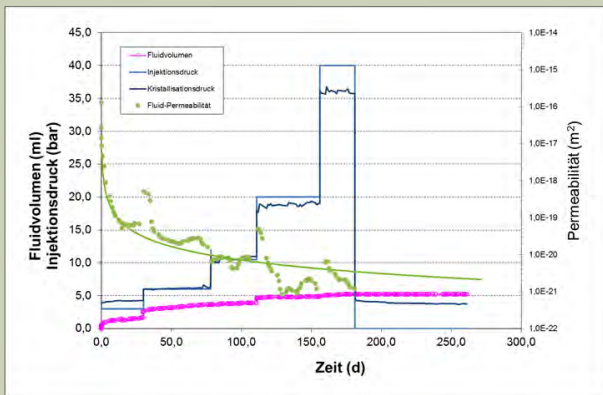
*3-1-8 Rezeptur mit Quarz-
Zusatz / Kies/Sand Zuschlag*



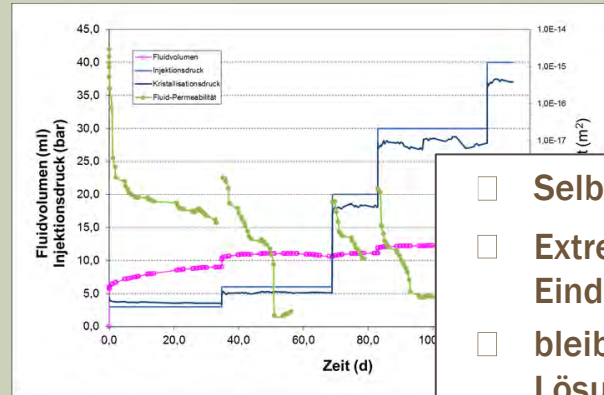
a) D4-03



c) C3-01 T60



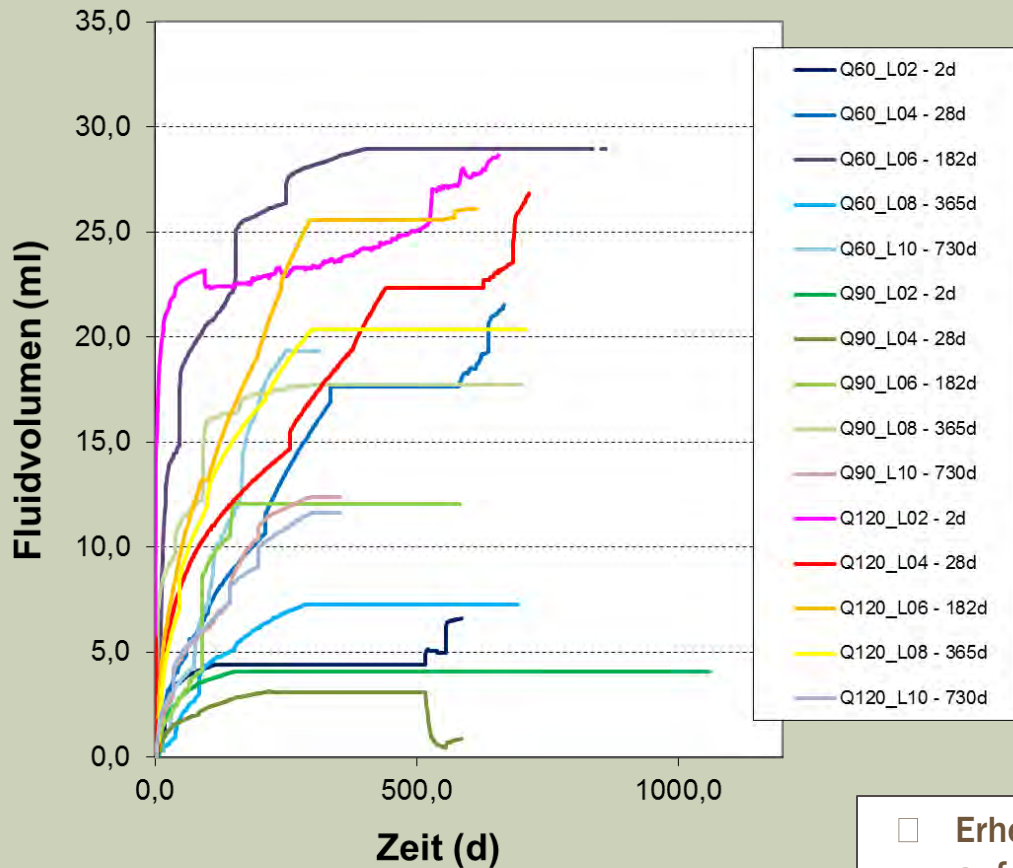
b) D4-01



d) C3-02 T90

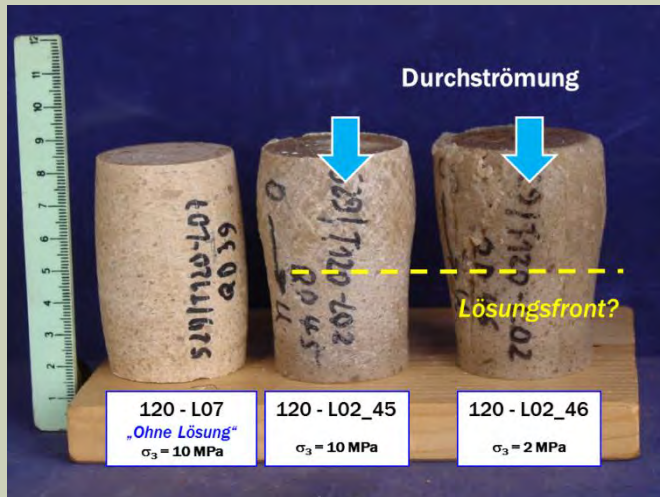
- Selbstabdichtung
- Extrem geringe Eindringpermeabilitäten
- bleibender Expansionsdruck nach Lösungsinjektion:
0,2 MPa ≤ 1,2 MPa

A1 - Aufgenommene Lösungsmengen \Rightarrow Porosität

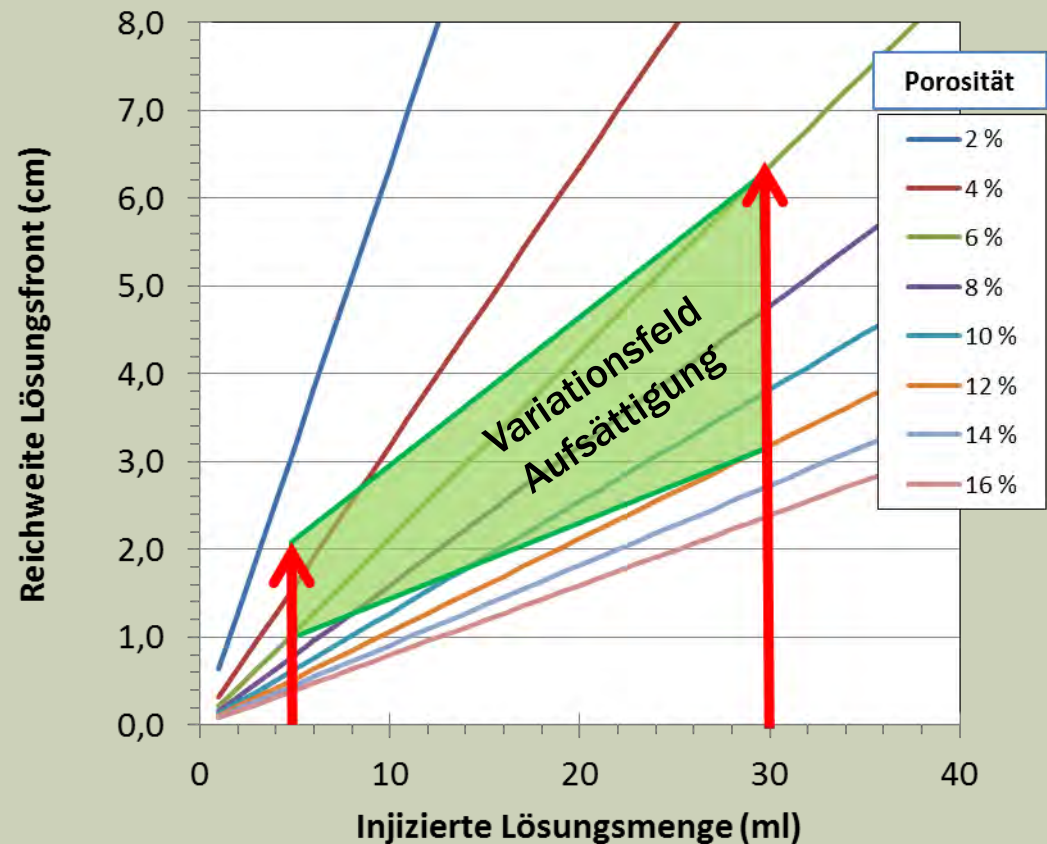


- Erhebliche Streuung der Versuchsdaten zum aufgenommenen Lösungsvolumen: im Mittel bis ca. 5 - 30 ml
- Keine einfache Abschätzung eines „auffüllbaren“ Porenraums (\Rightarrow geochem. Bilanz)

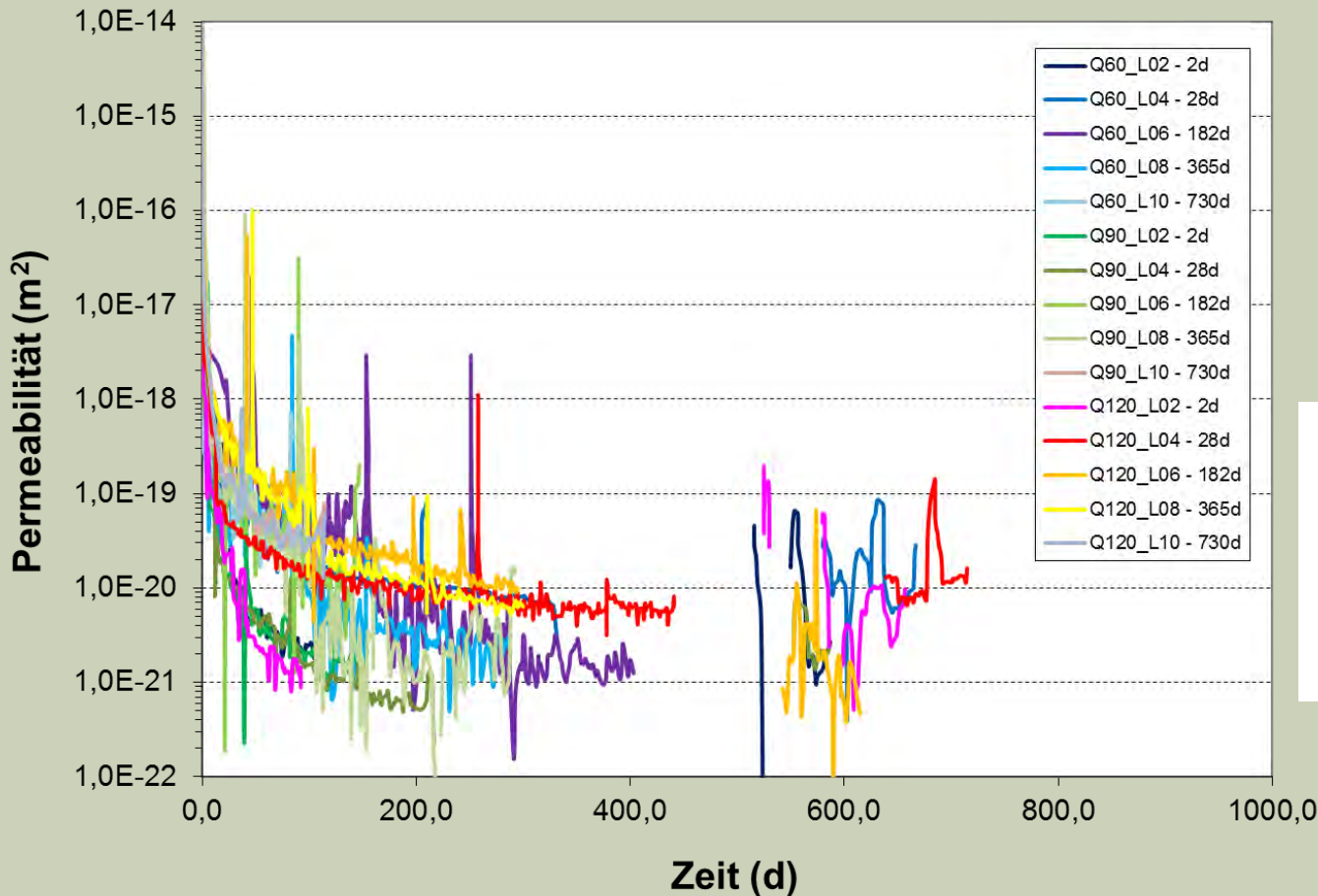
A1 - Aufgenommene Lösungsmengen \Rightarrow Porosität



- Umgewandeltes Probenvolumen (= Lösungsfront) besitzt offenbar niedrigere Festigkeit
- Reichweite Lösungsfront entspricht Abschätzung mit einer Probe



A1 - Eindringpermeabilität

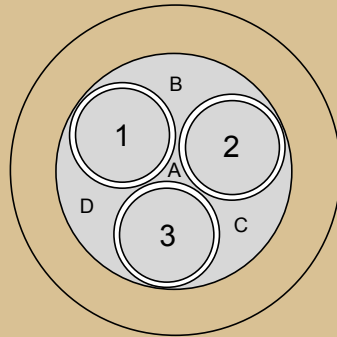


■ Hinweis:

Bei keiner Zelle kam es zu einer stationären Durchströmung. Insofern stellen die Anström-Permeabilitäten nur eine grobe Orientierung dar! (Annahme: 100mm durchströmte Probelänge)

- Selbstabdichtung bei Anströmung
- Begrenzte Fluidreichweite infolge extrem niedriger Permeabilität

Laborprogramm: geomech. Charakterisierung



Ziel : **Bestimmung belastbarer Vergleichsparameter**

- Dichte / Dynamischer E-Modul / Kompressionsmodul etc.
- MOHR-COULOMB-Parameter
- Ersatzkompaktionsmodul
- Kriechparameter aus Relaxation
- Permeabilität

Standardcharakterisierung: Dichtebestimmung/ Durchschallung

TC 1 – Kurzzeitversuch

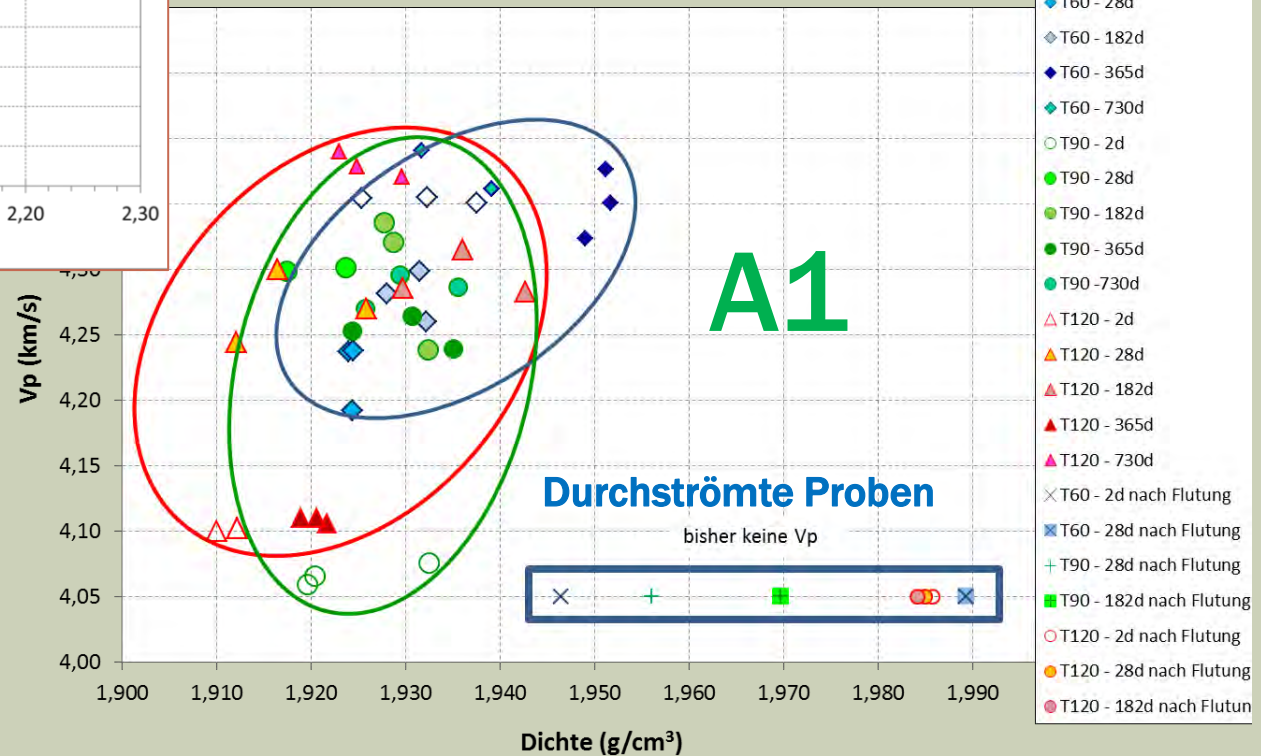
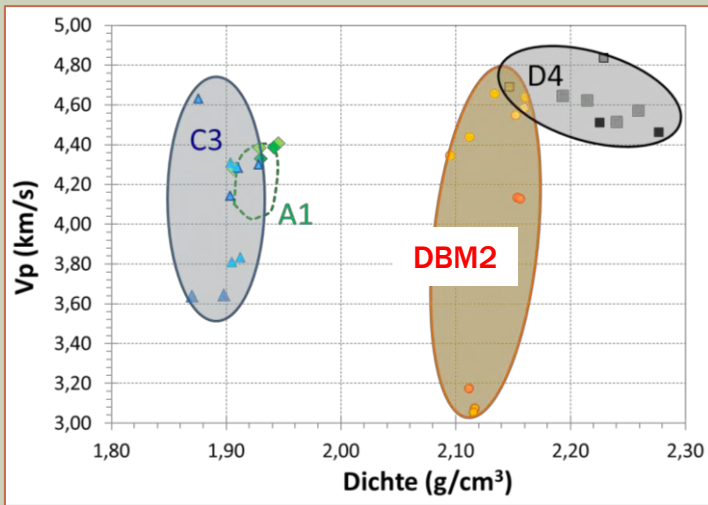
- 1.1. Hydrostatische Kompaktion (S_{Hyd} bis 15 MPa) (Belastungsrate 0,1 MPa/s)
- 1.2. Triaxialer Mehrstufenversuch: Eps-rate = $2,5 \cdot 10^{-6}$ 1/s $S_3 = 2, 4, 6, 10$ MPa

TC 2 – Langzeitversuch

- 2.1 Hydrostatische Kompaktion (S_{Hyd} bis 15 MPa) (Belastungsrate 0,005 MPa/s)
- 2.2 Triaxialer Kompressionsversuch $S_3 = 2$ MPa (bis ca. 80% Festigkeit)
- 2.3 Relaxationsversuch (2 Tage)
- 2.4 Bestimmung elastische Konstanten E, ν (bei $S_3 = 2$ MPa)
- 2.5 Fortsetzung triaxialer Kompressionsversuch bei $S_3 = 2$ MPa (bis Nachbruchbereich)

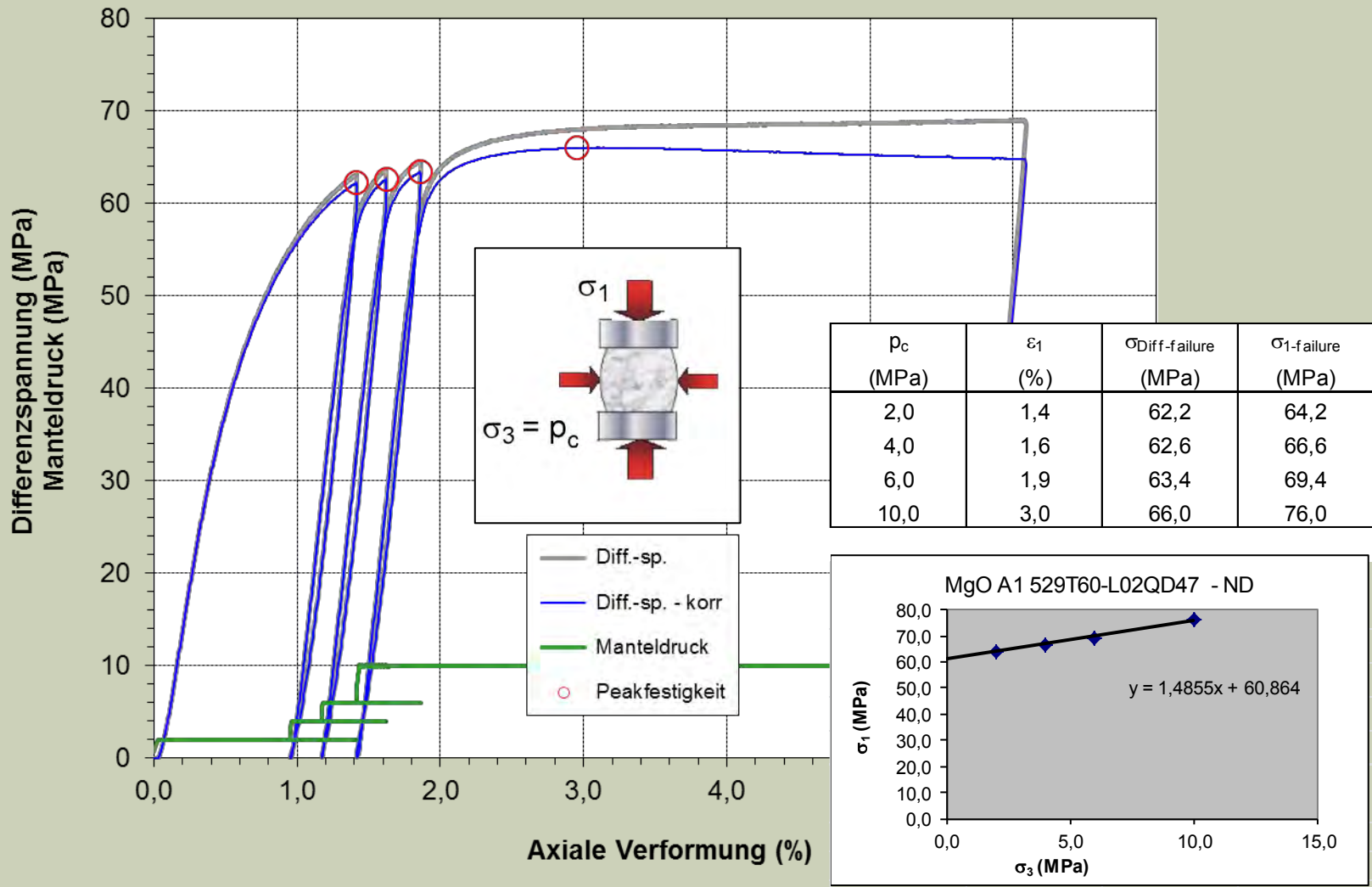
TC 3 – Permeabilitätsbestimmung

Standardcharakterisierung

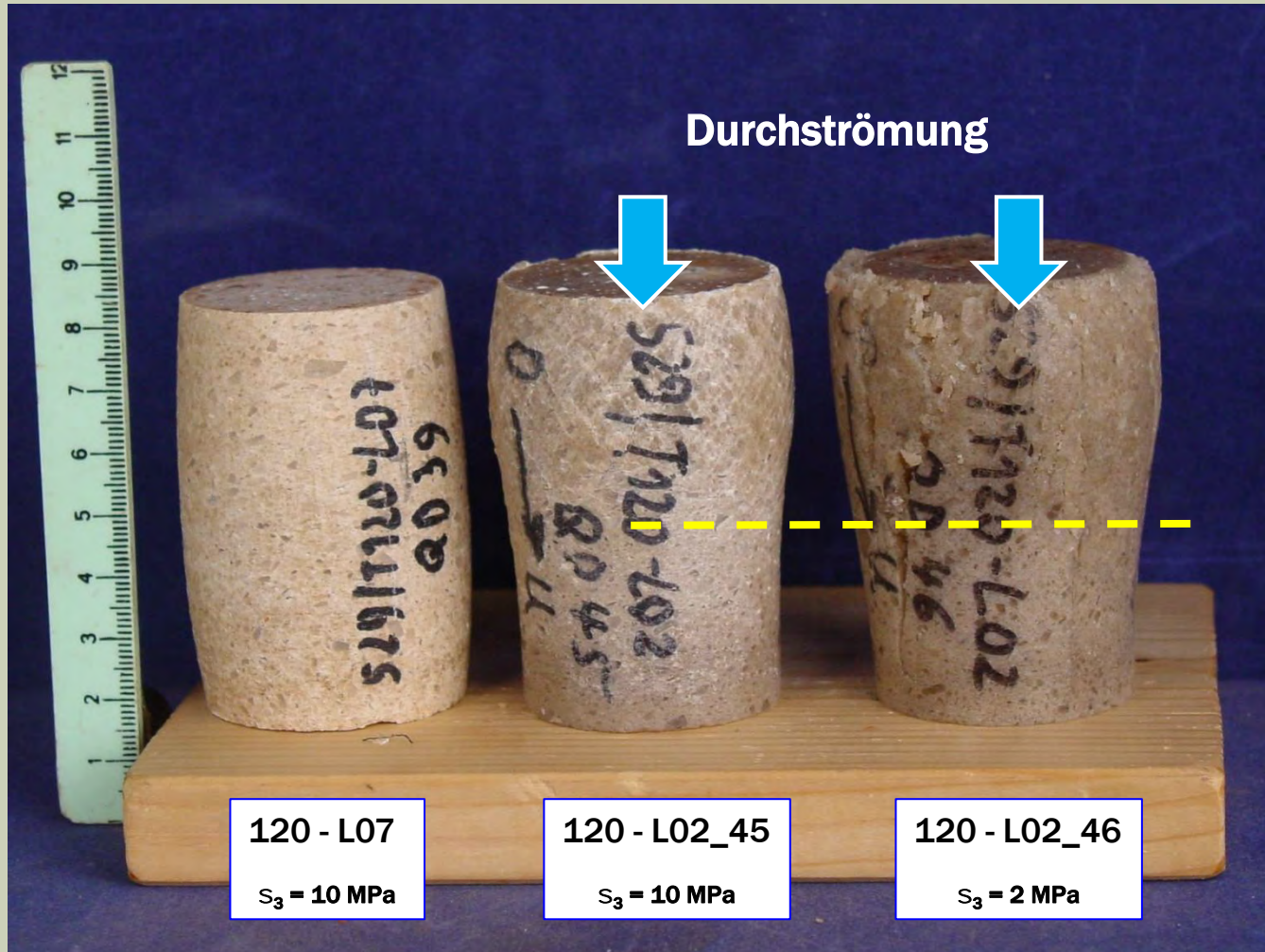


- Extrem geringe A1-Variabilität
- Homogenität + reproduzierbare Materialeigenschaften
- Lösungsaufnahme resultiert in Dichtezunahme (= Porositätsabnahme, s. Hg-Porosimetrie)

Mehrstufenversuch - Festigkeit

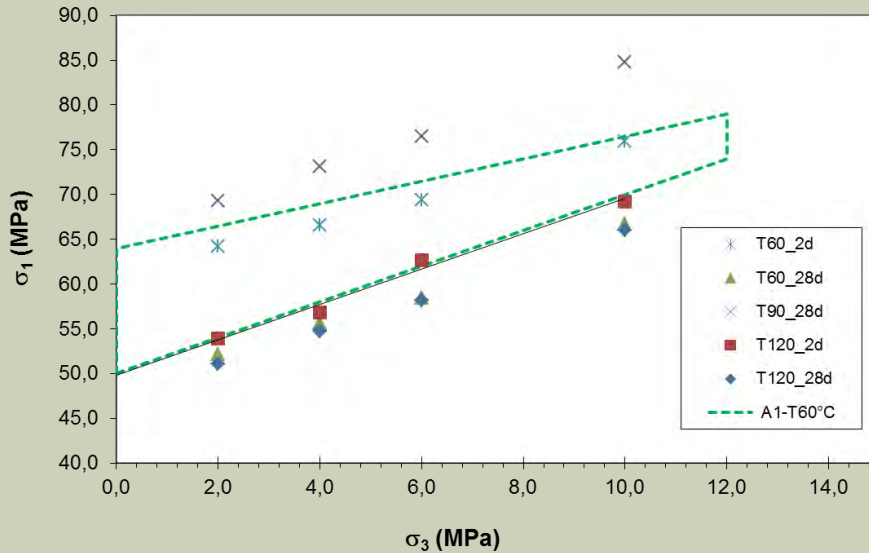


A1 - Festigkeit nach Lösungseinwirkung



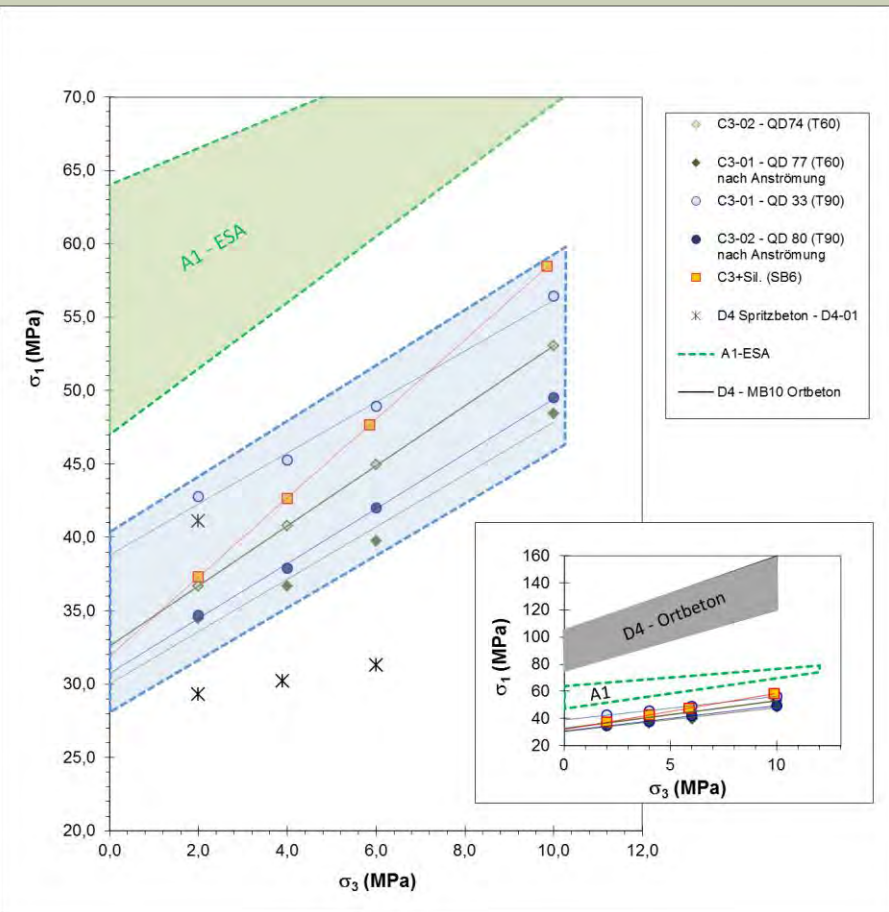
Festigkeit nach Lösungseinwirkung

A1 : 3-1-8 Rezeptur



- Erhebliche Streuung der Versuchsdaten
- Kein systematischer Trend, aber Festigkeiten liegen qualitativ im Bereich der Magnesiabaustoffproben ohne Lösungsdruckbeaufschlagung
- Kein geomechanischer Integritätsverlust durch Lösungszutritt**

- C3 - Binder / Beton: **3-1-8 Rezeptur**
- D4 (MB10 - CARLA): **5-1-8 Rezeptur**



Zusammenfassung A1 , C3 und D4

■ Fazit:

Eine Laufzeit je Einzelversuch von bis zu 2 Jahren ist notwendig, um

1. die Proben ausreichend anzuströmen und
2. die komplexe Kristallisationsdruckentwicklung hinreichend quantifizieren zu können
3. Nach gelegentlicher anfänglicher Umströmung kommt es bei allen Sorelbaustoff-Rezepturen infolge Phasenumbildung zu einer Selbstabdichtung
4. Keine Durchströmung beobachtet, d.h. extrem niedrige Permeabilität
5. Nach Lösungsdruckentlastung konsumiert der Baustoff weiter Lösung (□ kapillarporöser Baustoff mit Saugspannung)
6. In allen Tests wird ein **bleibender Kristallisationsdruck** nachgewiesen:
 $0,5 \text{ MPa} \leq 2,0_{\pm 0,55} \text{ MPa} \leq 3,8 \text{ MPa}$

- Geringe Durchlässigkeit bzw. Selbstabdichtung
- Bleibender Kristallisationsdruck infolge Anströmung
- **Kein Integritätsverlust bei Lösungsdruckbeaufschlagung**

Materialeigenschaften nach Lösungsdruckbeaufschlagung bzw. Umwandlung:

Festigkeit

- Triaxiale Festigkeiten liegen im Bereich der üblichen A1-Festigkeiten
- Für C3 ca. 20% niedriger
- Für D4 unveränderlich, da nur minimalste Eindringtiefe
- **Kein mechanischer Integritätsverlust !**

Zusammenhang mit Phasenbestandsentwicklung: siehe V12



**Herzlichen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!**

Das chemisch-mechanische Verhalten der Magnesiabaustoffrezepturen nach sekundärem Lösungszutritt

-

Teil 2 – chemische Sachverhalte

Daniela Freyer, I. Paschke - Institut für Anorganische Chemie

... untersuch für die Rezepturen

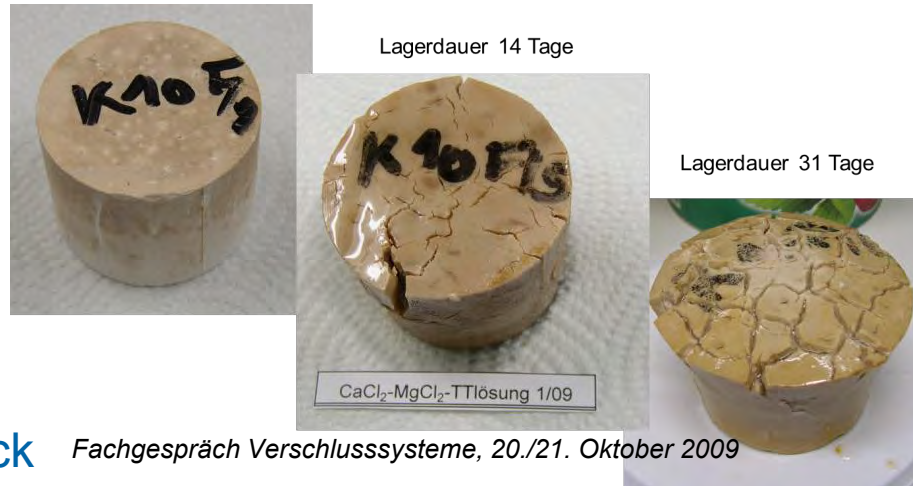
A1

C3-Binder

D4

... mit einem Auszug an Ergebnissen nachfolgend:

3-1-8 Binder



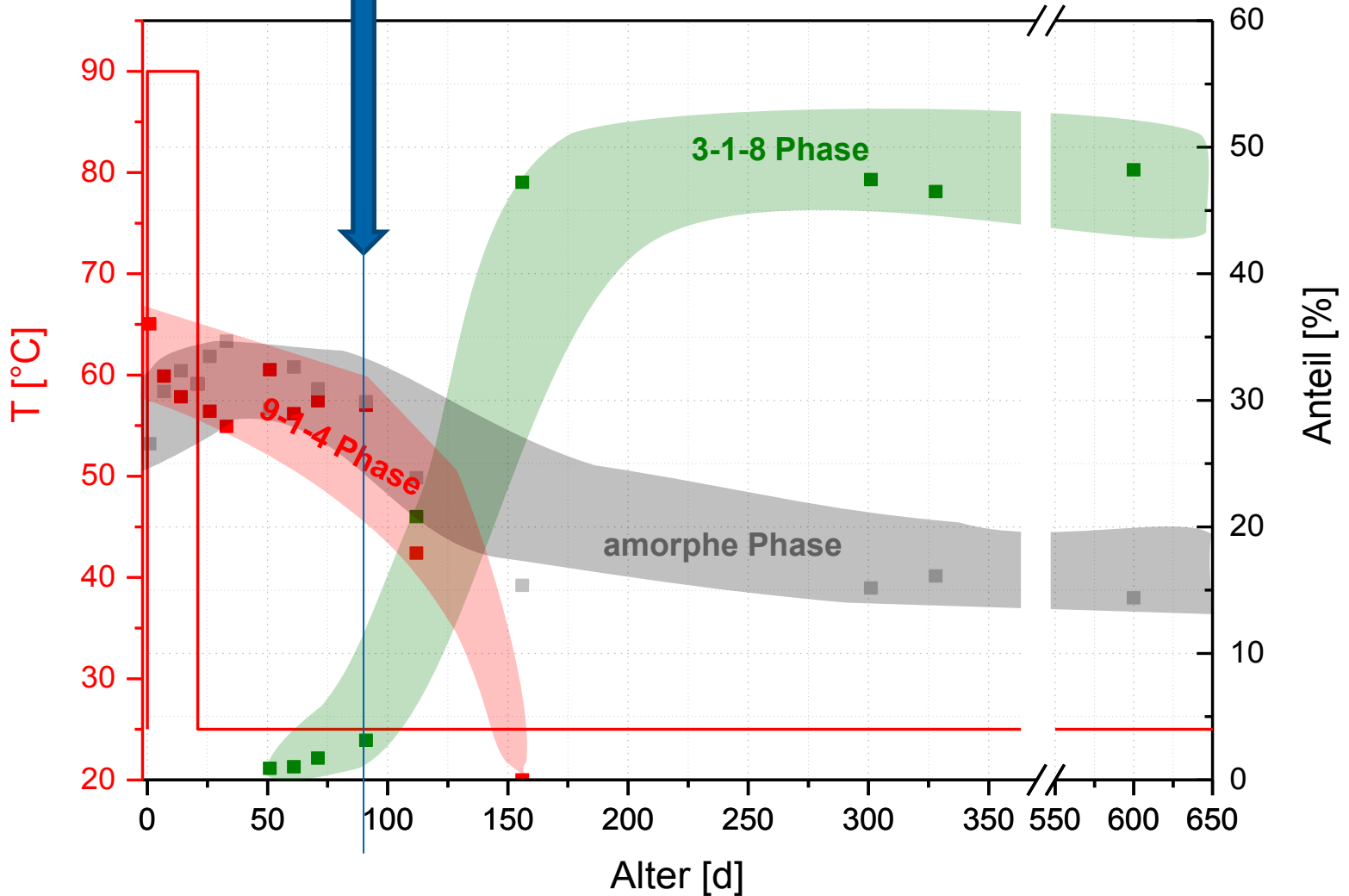
C3-Binder aus TZF90-Block *Fachgespräch Verschlussysteme, 20./21. Oktober 2009*
Alter der Probe: **3 Monate im TZF**

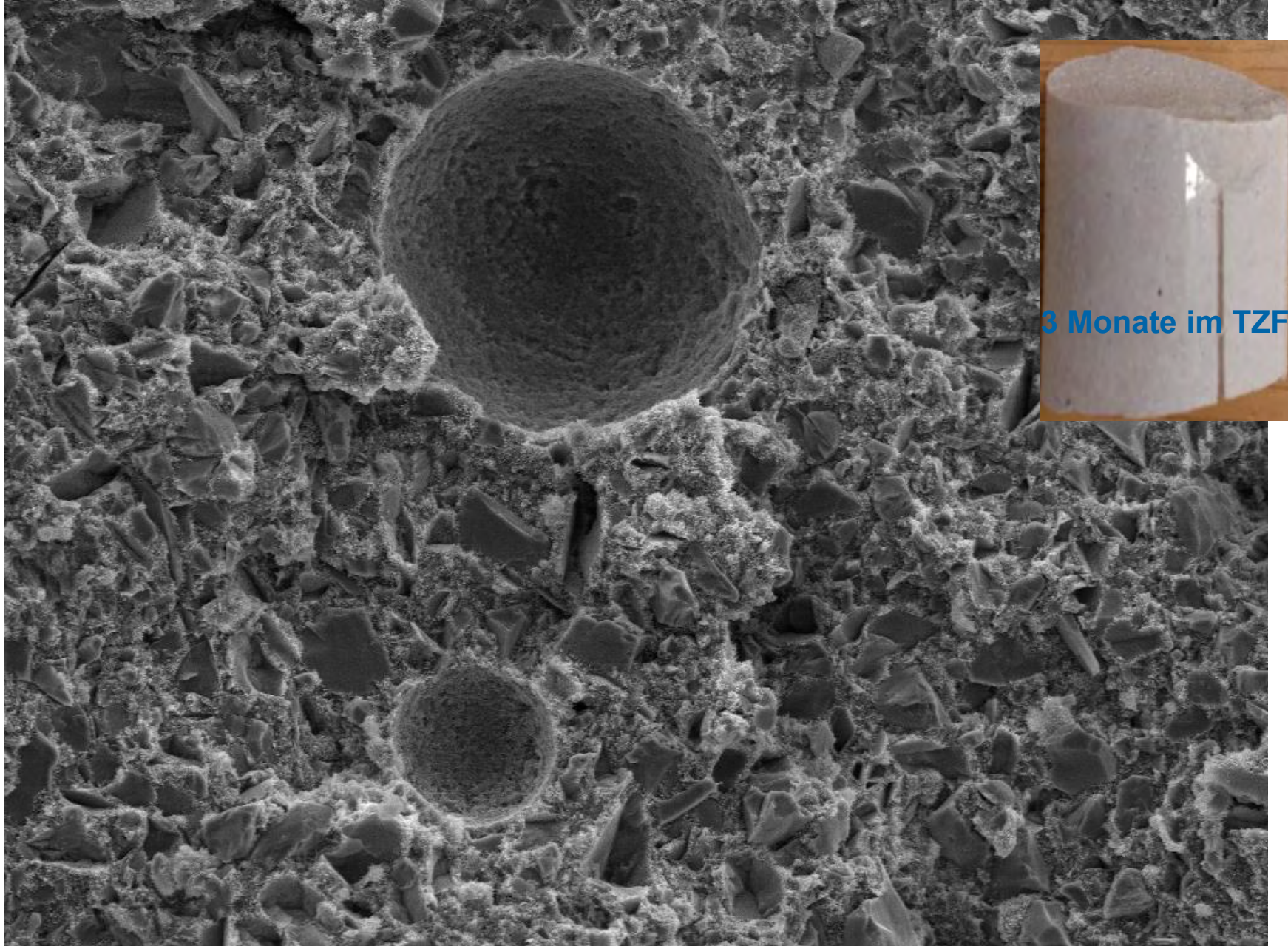


Dann Einlagerung in R-Lösung
→ 1 Monat nach Einlagerung:



C3-Binder **3 Monate im TZF**

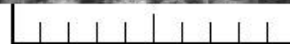




3 Monate im TZF

SEM MAG: 501 x
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

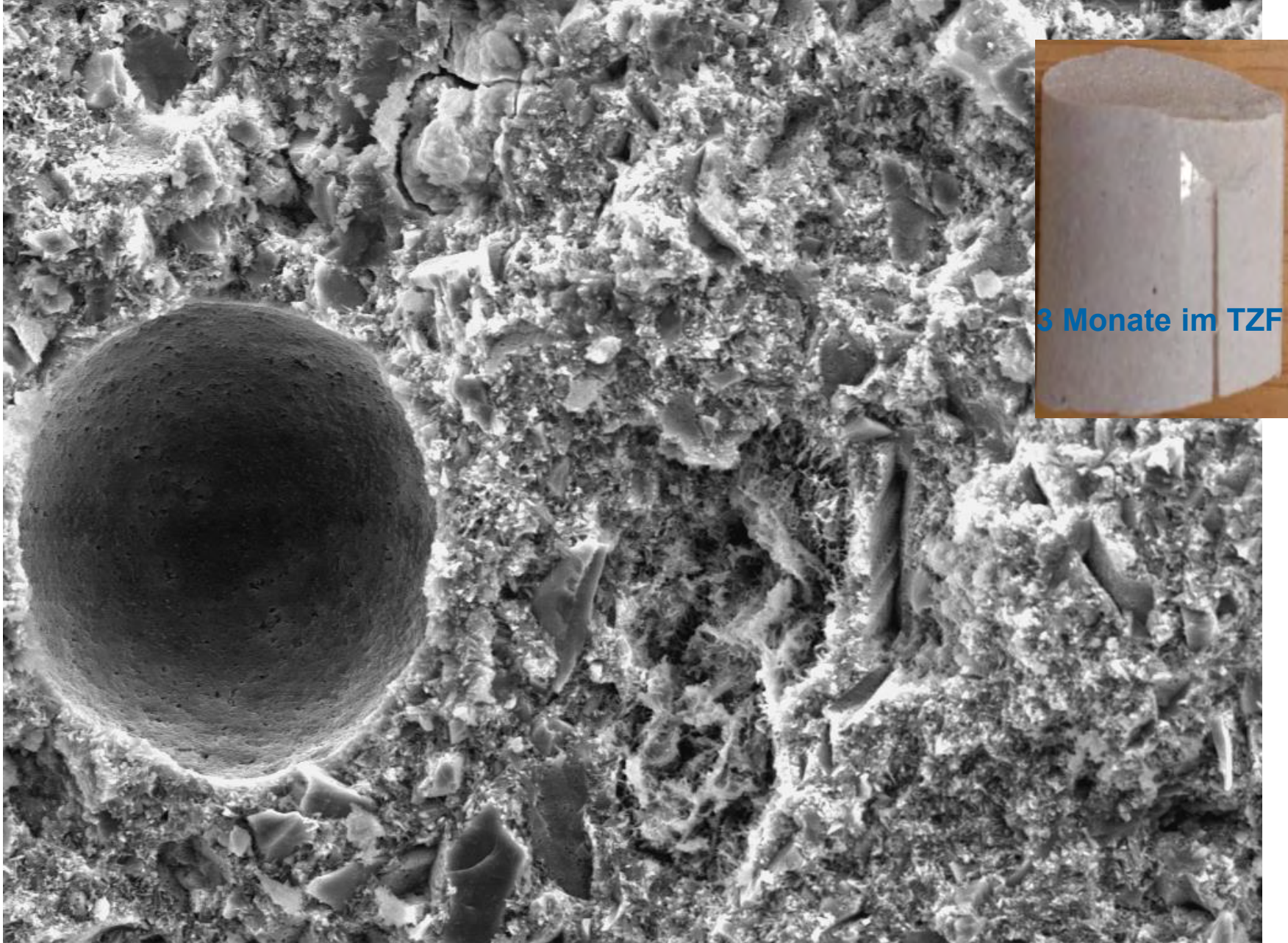
Det: SE Detector
Date(m/d/y): 05/11/12
Device: TS5130SB



100 μ m

VEGA\\ TESCAN





SEM MAG: 1.21 kx
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

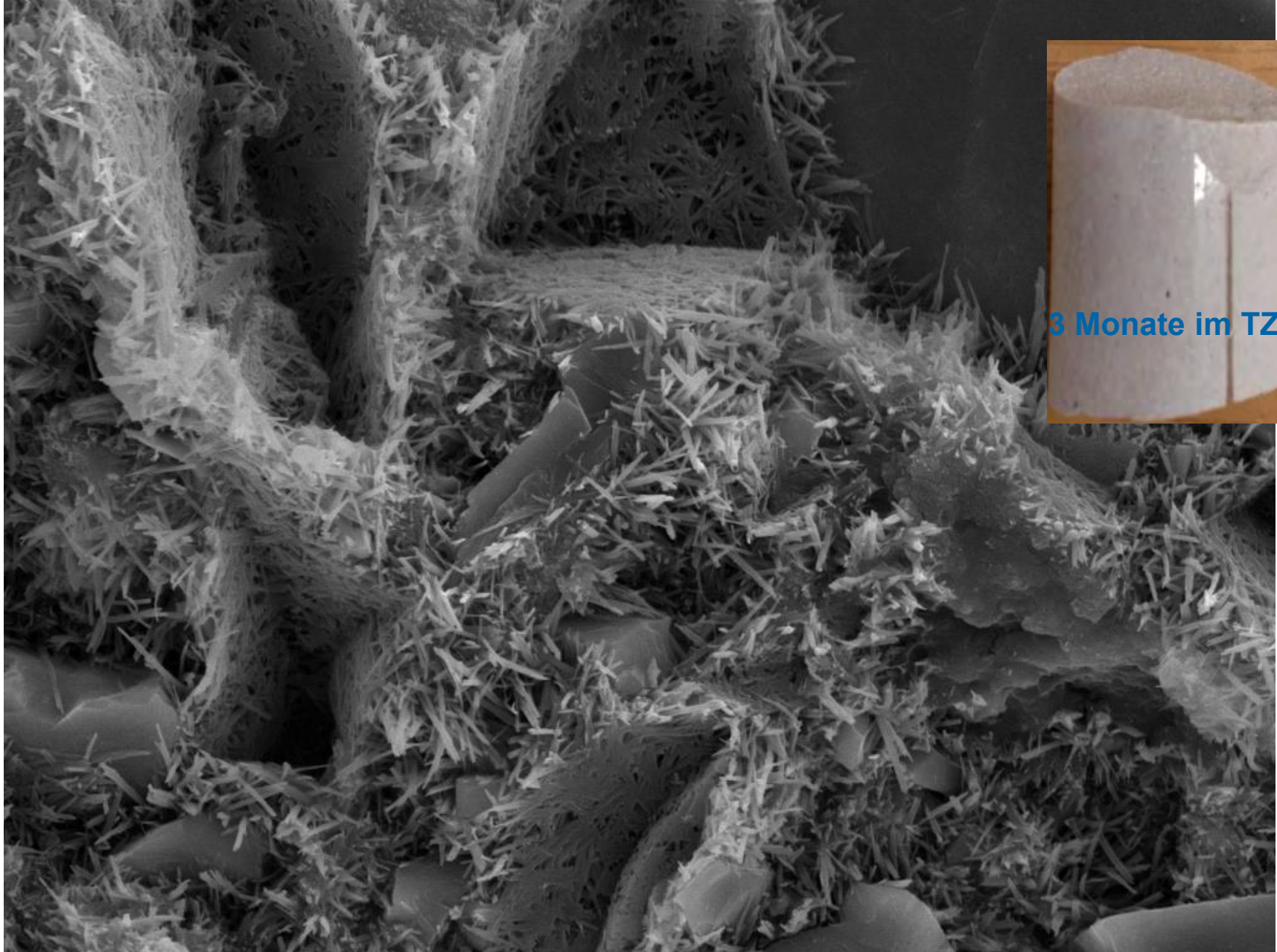
Det: SE Detector
Date(m/d/y): 12/12/12
Device: TS5130SB



50 µm

VEGA\\ TESCAN





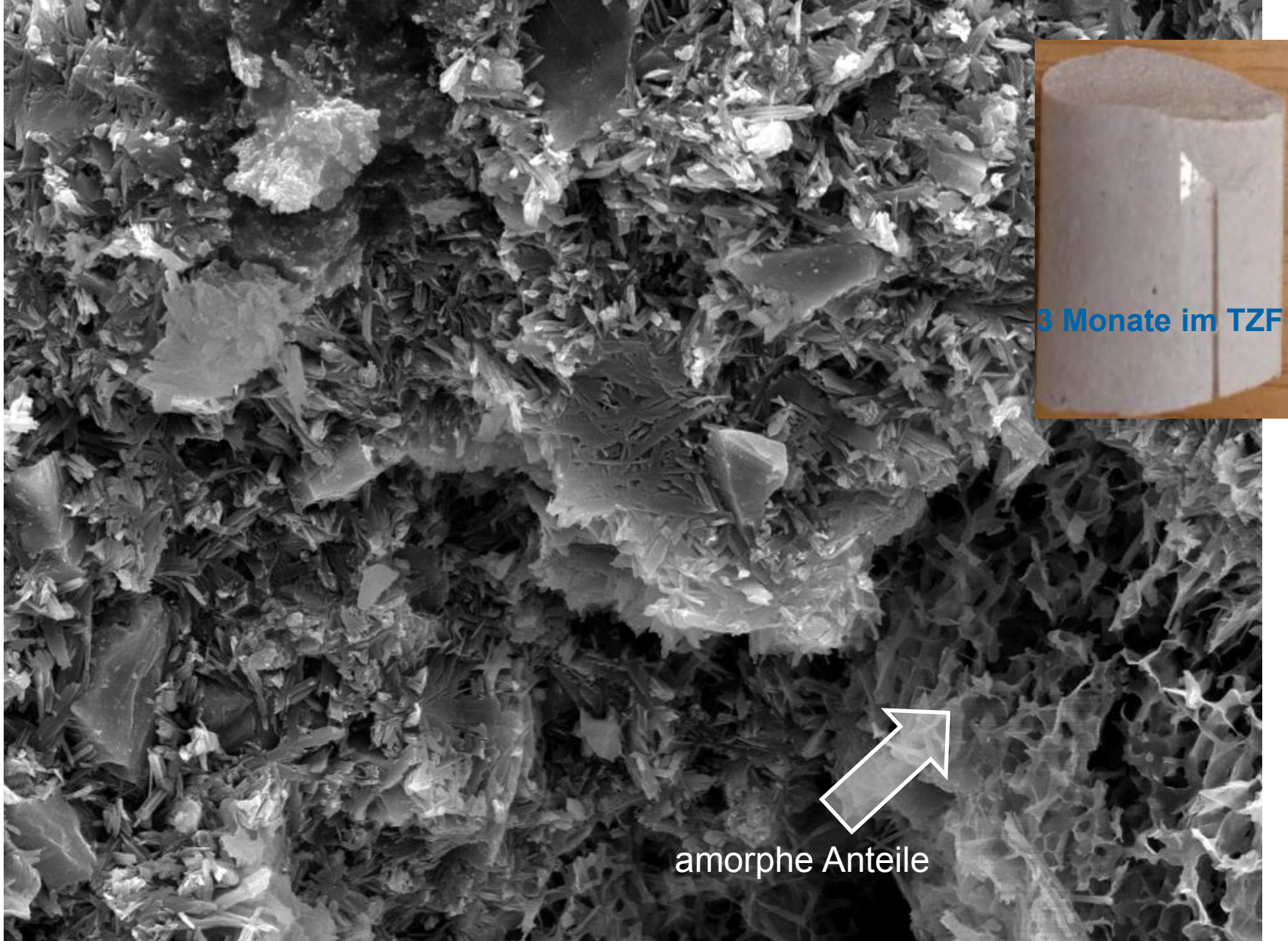
SEM MAG: 5.01 kx
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

Det: SE Detector
Date(m/d/y): 05/11/12
Device: TS5130SB



VEGAI\TESCAN





SEM MAG: 5.04 kx
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

Det: SE Detector
Date(m/d/y): 12/12/12
Device: TS5130SB



VEGA\\ TESCAN

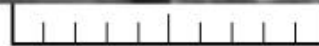


amorphe Anteile



SEM MAG: 27.85 kx

Det: SE Detector



VEGAI\ TESCAN

SEM HV: 20.00 kV

Date(m/d/y): 12/12/12 2 µm

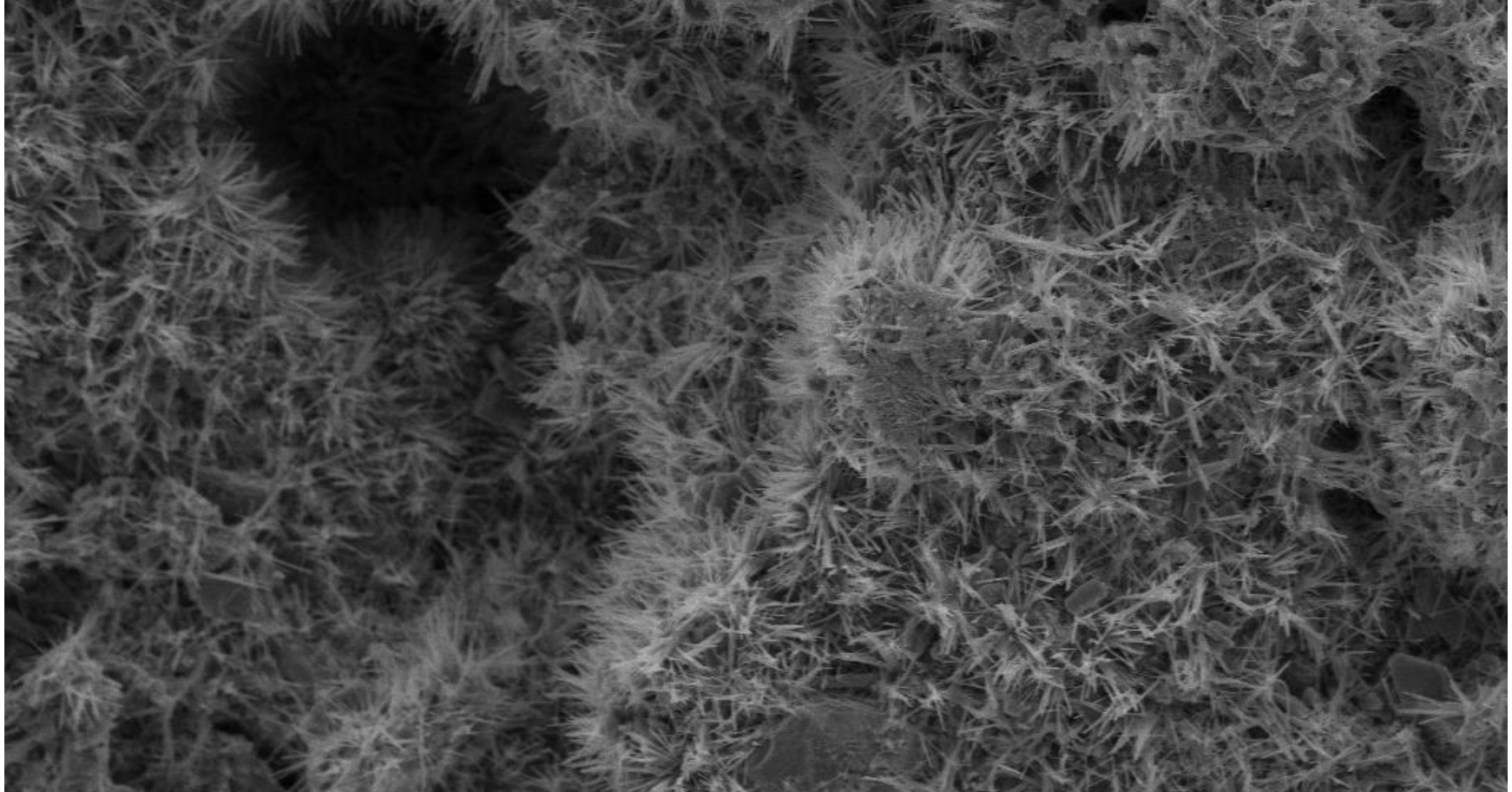
Vac: HiVac

Device: TS5130SB

Seite -252-

TU Bergakademie Freiberg AÖCH





SEM MAG: 523 x
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

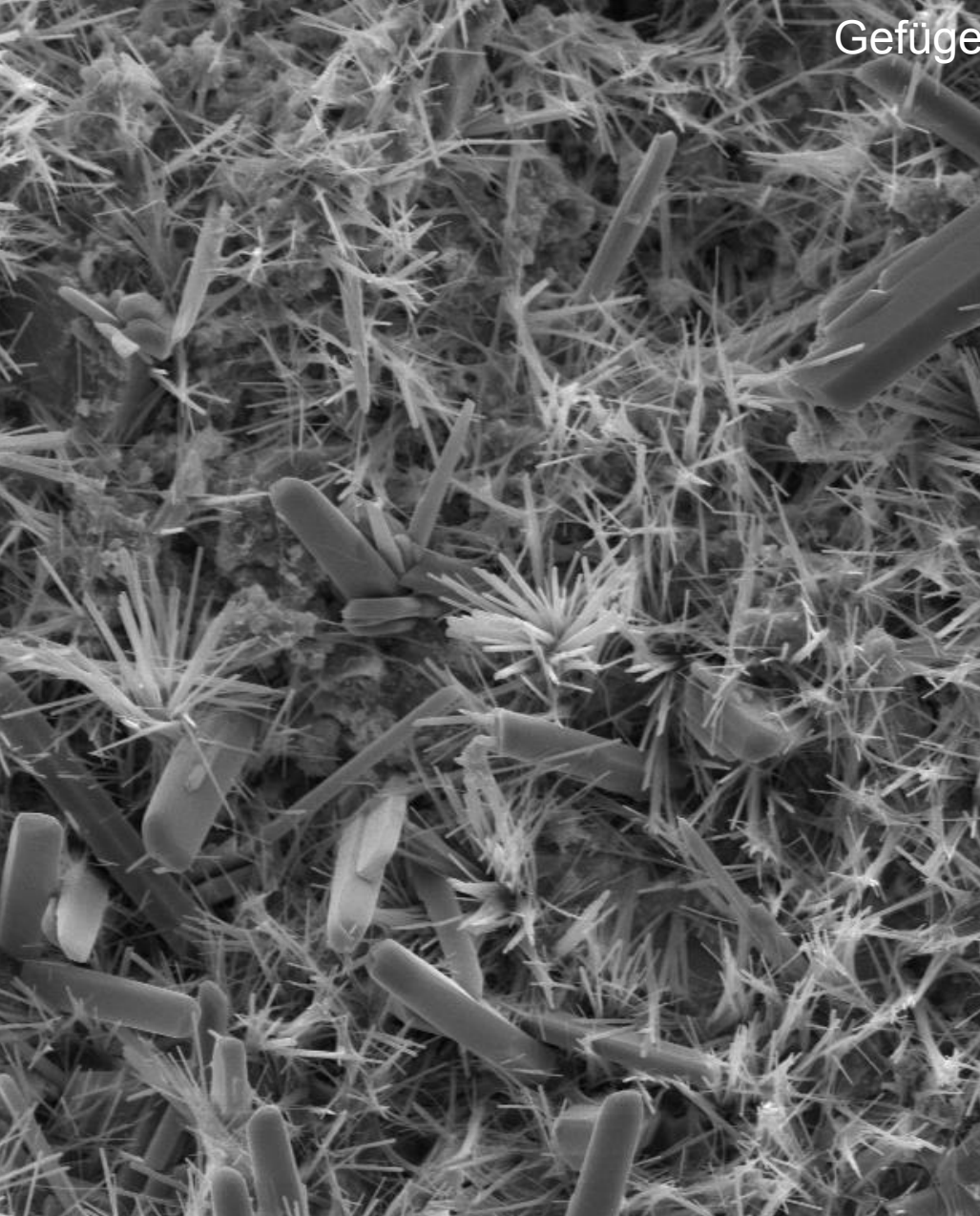
Det: SE Detector
Date(m/d/y): 06/04/13
Device: TS5130SB



VEGA\\ TESCAN

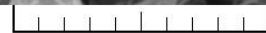


Gefüge nach Lösungszutritt



SEM MAG: 3.39 kx
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

Det: SE Detector
Date(m/d/y): 06/04/13
Device: TS5130SB



20 µm

TU Bergakademie

SEM MAG: 1.00 kx
SEM HV: 20.00 kV
Vac: HiVac

Det: SE Detector
Date(m/d/y): 06/04/13
Device: TS5130SB



50 µm

VEGAI\ TESCAN

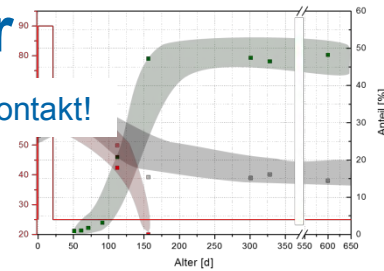
1 Monat nach Einlagerung



C3-Binder

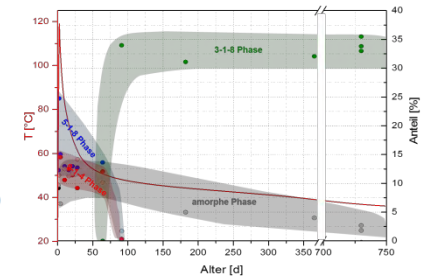
Phasenbestand zum Zeitpunkt Lösungskontakt!

Porosität: 14±2 %

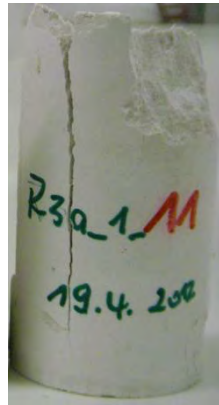


A1

7±3 %



3 Monate im
TZF90-Block



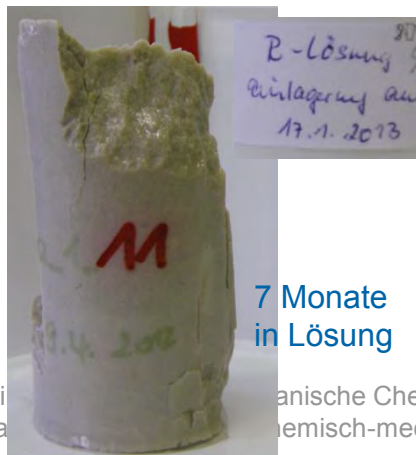
9 Monate im
TZF90-Block



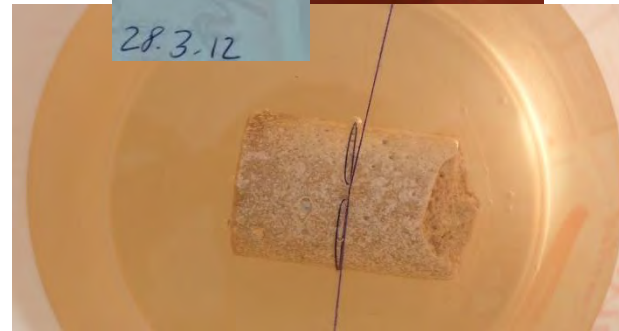
27.04.2015



1 Monat in Lösung



7 Monate
in Lösung

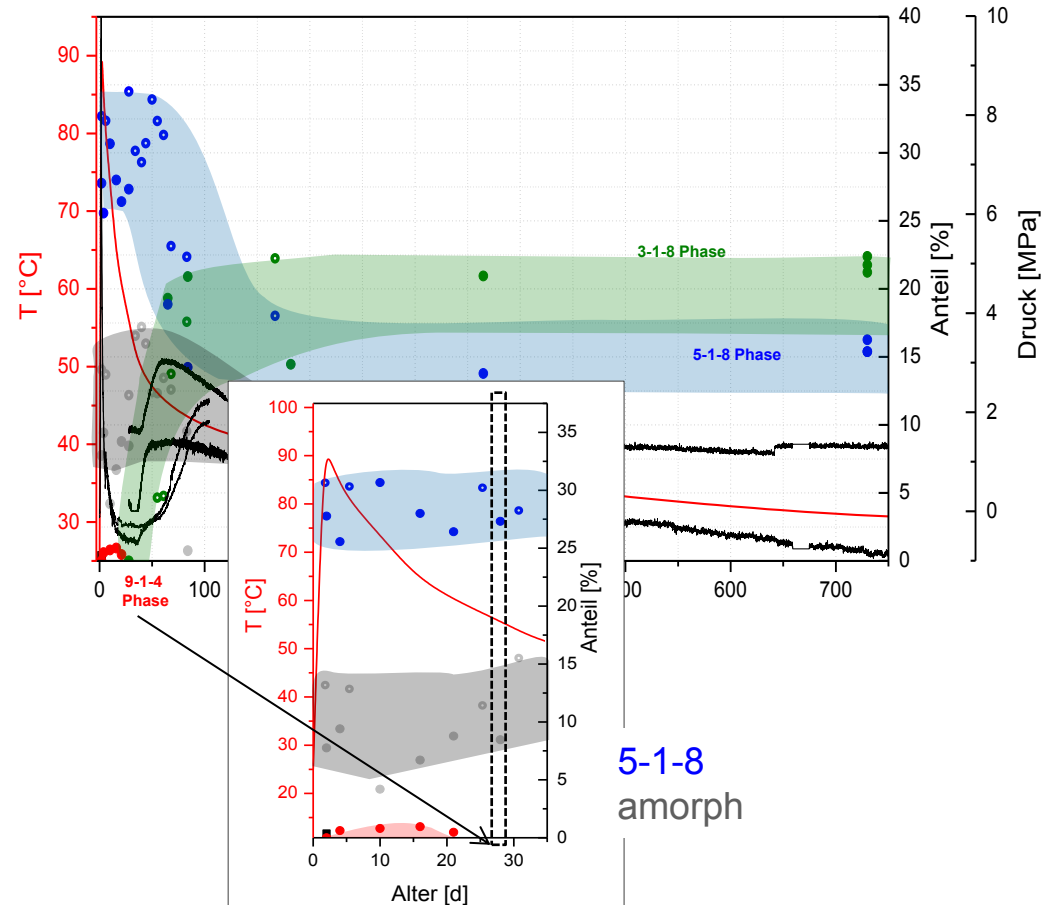


A1 nach sekundärem Lösungszutritt

Oben (O)



TZF90-kont_L04(28d)



A1 nach sekundärem Lösungszutritt

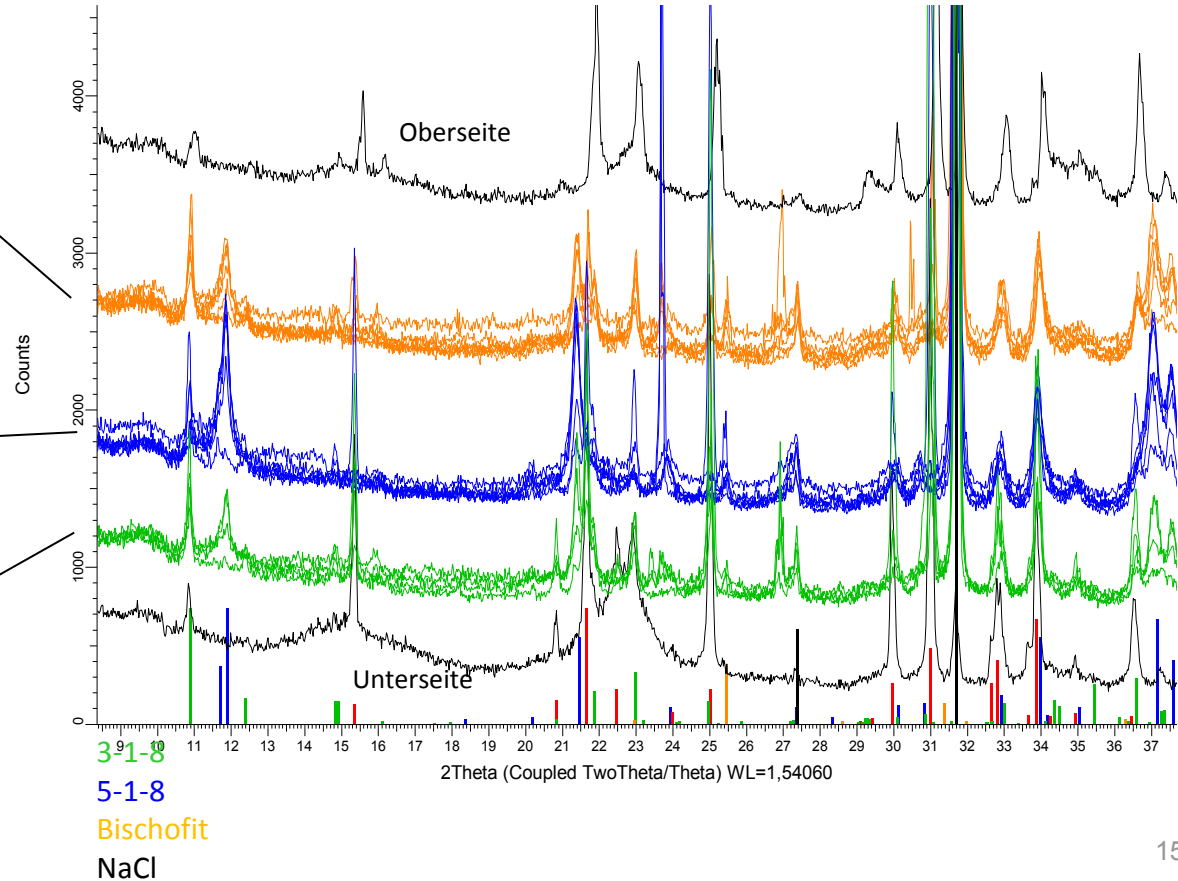
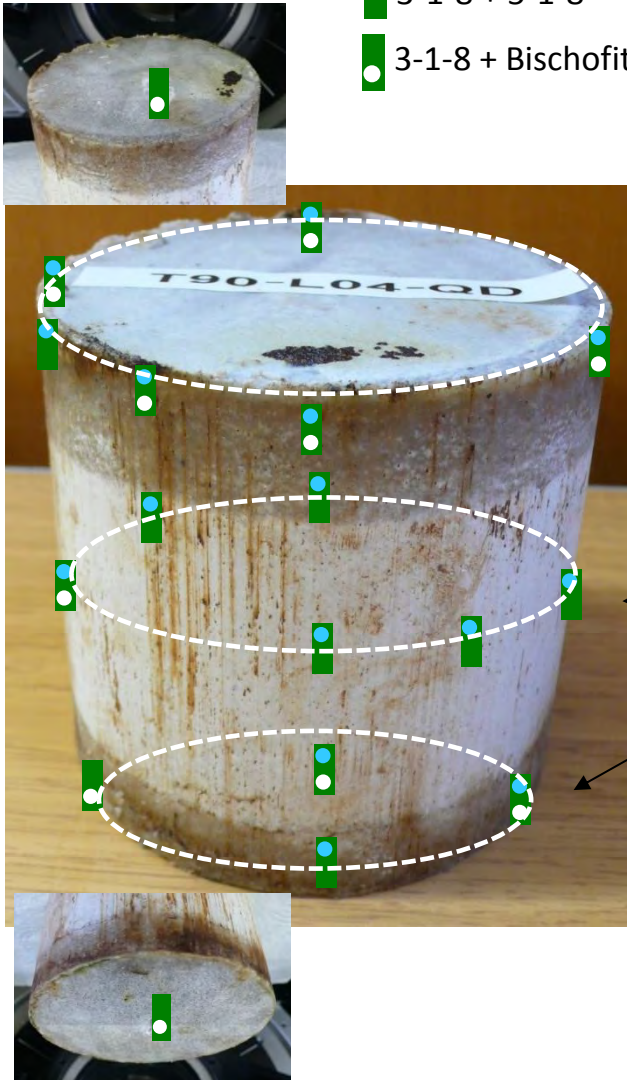
TZF90-kont_28d



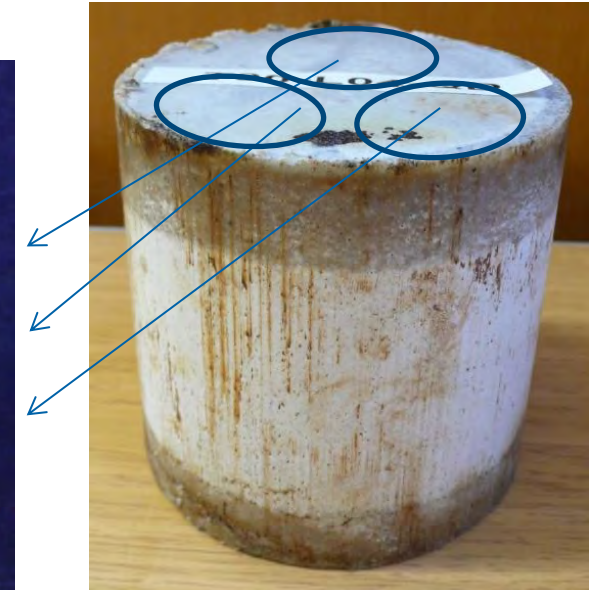
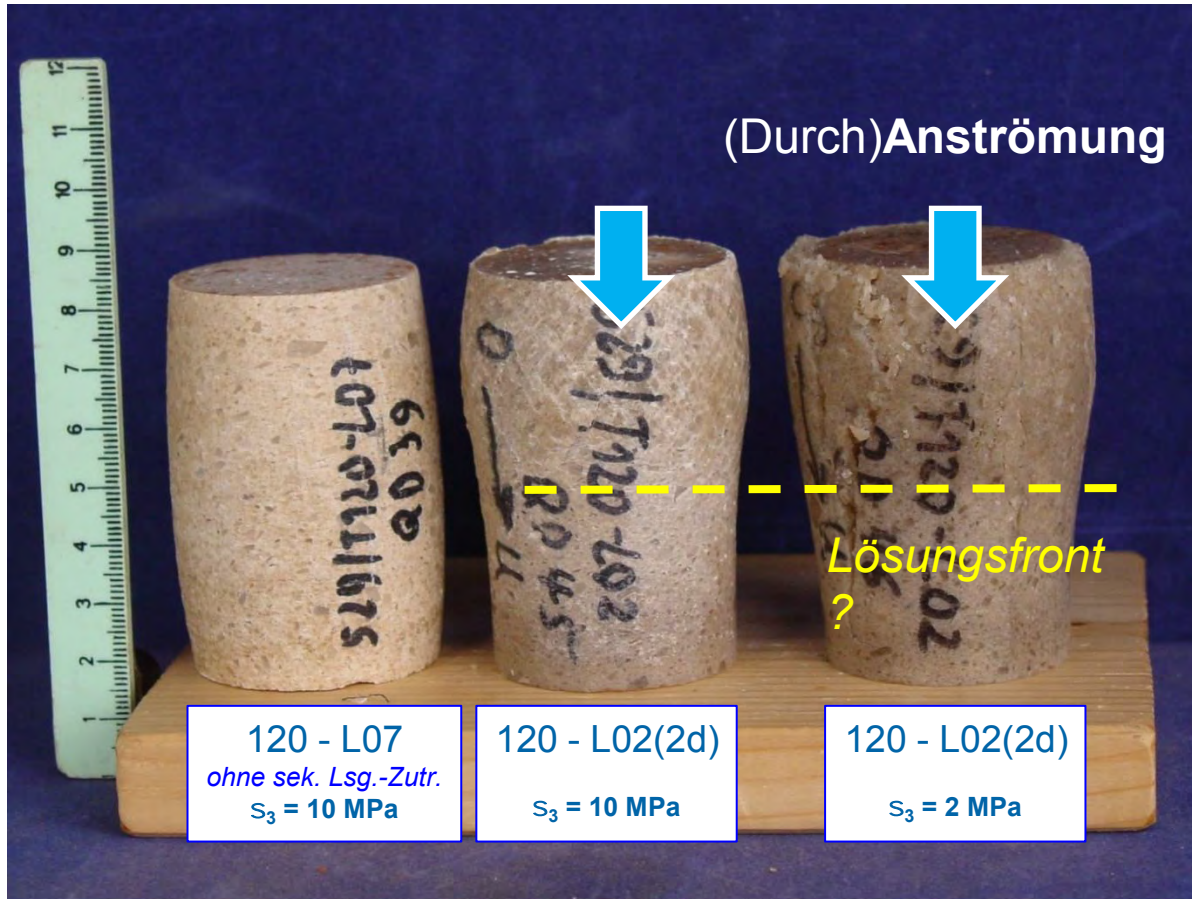
A1 nach sekundärem Lösungszutritt

TZF90-kont_28d_L

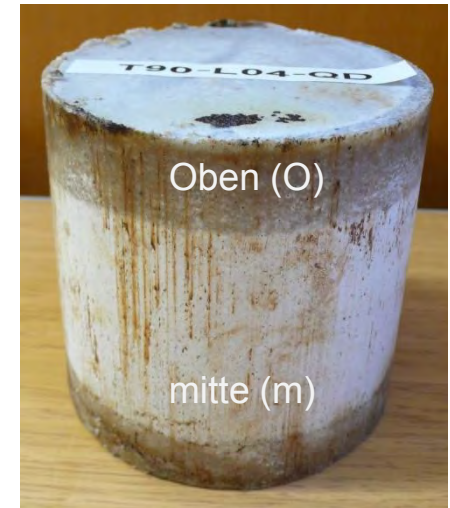
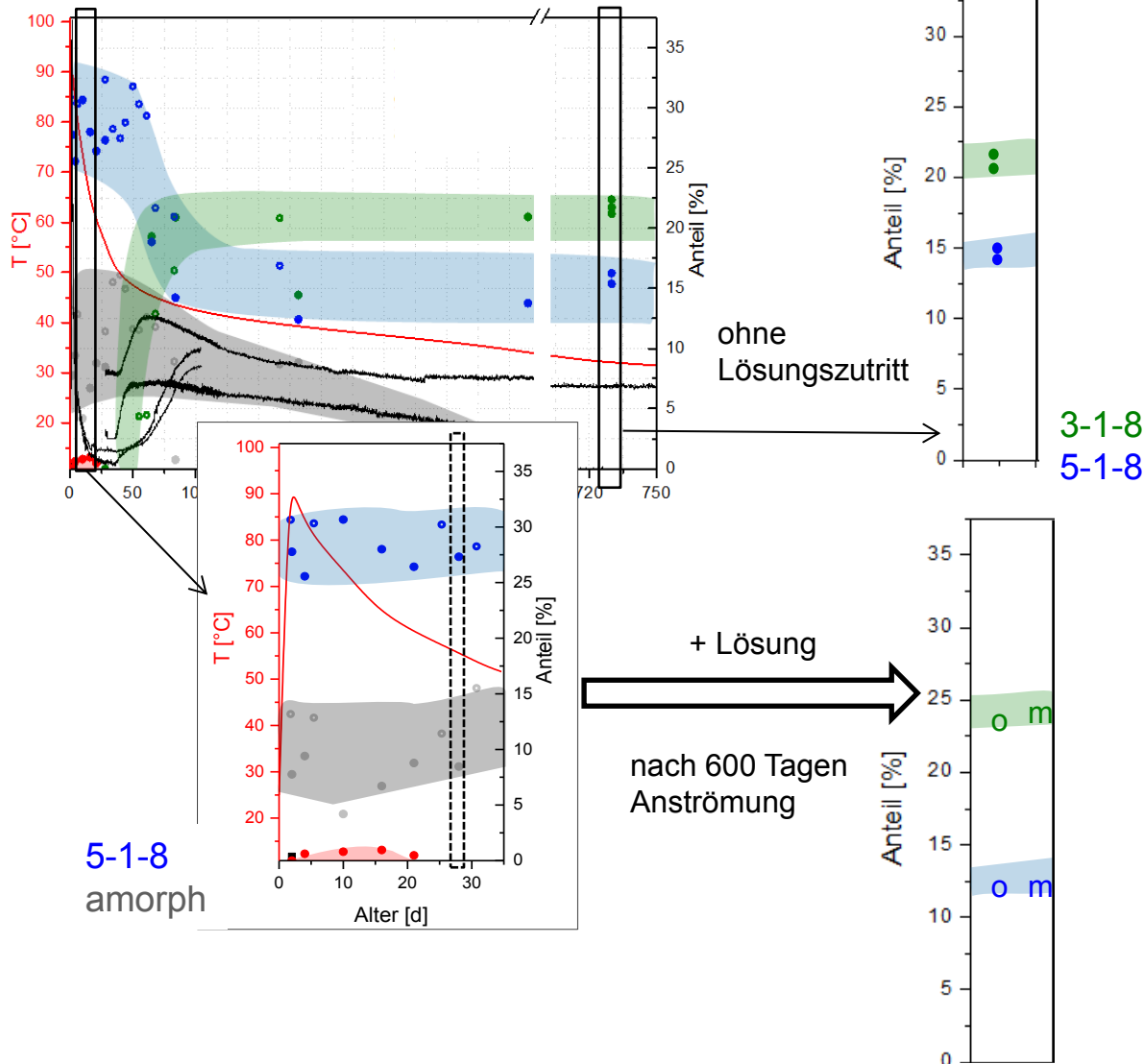
- 3-1-8 + 5-1-8
- 3-1-8
- 3-1-8 + Bischofit
- 3-1-8 + 5-1-8 + Bischofit



A1 nach sekundärem Lösungszutritt



A1 nach sekundärem Lösungszutritt

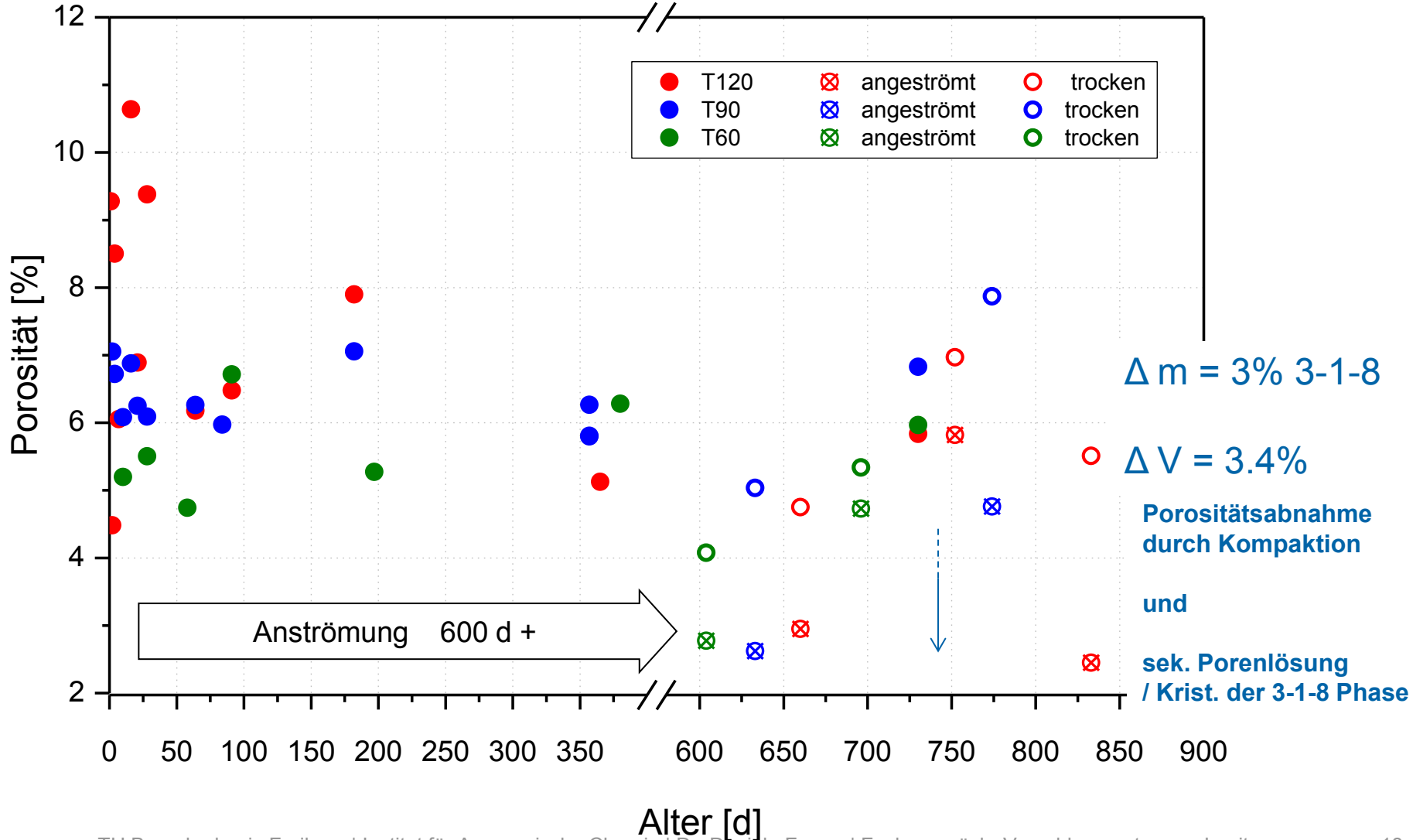


↻ **Bei (Durch-)Anströmung wird ein vergleichbarer Phasenbestand zur gealterten Probe ohne Lösungszutritt erreicht!**

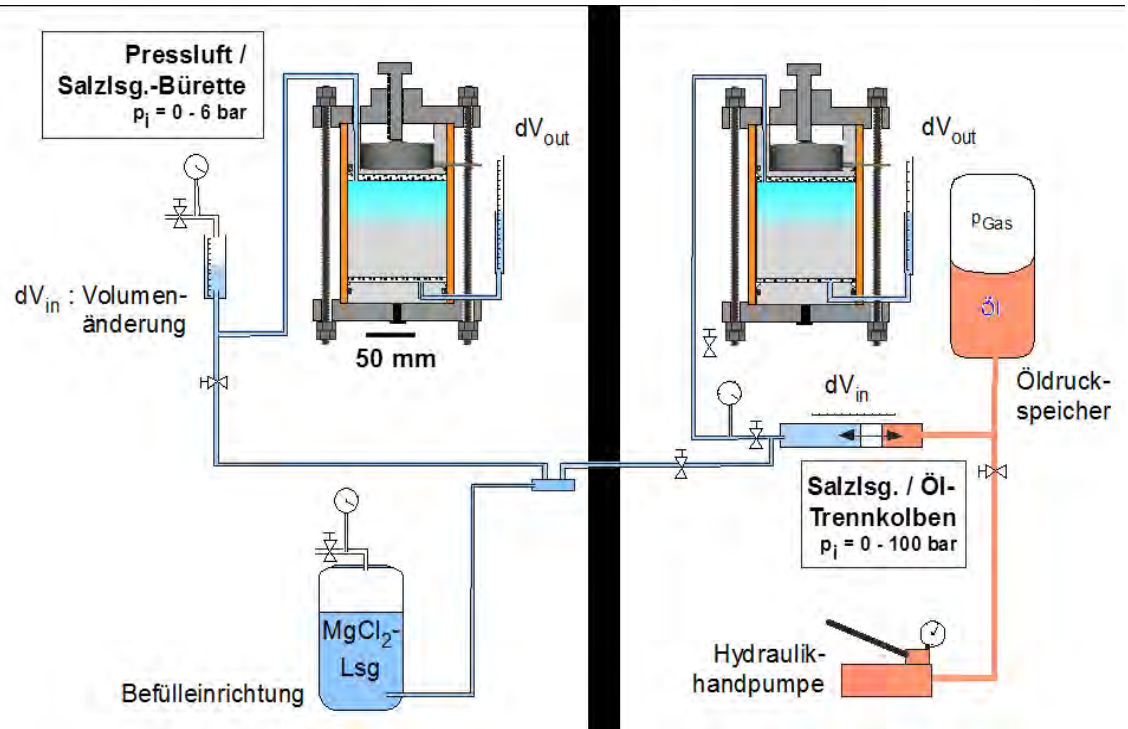
$$\Delta m = 3\% \text{ 3-1-8}$$

$$\Delta V = 3.4\%$$

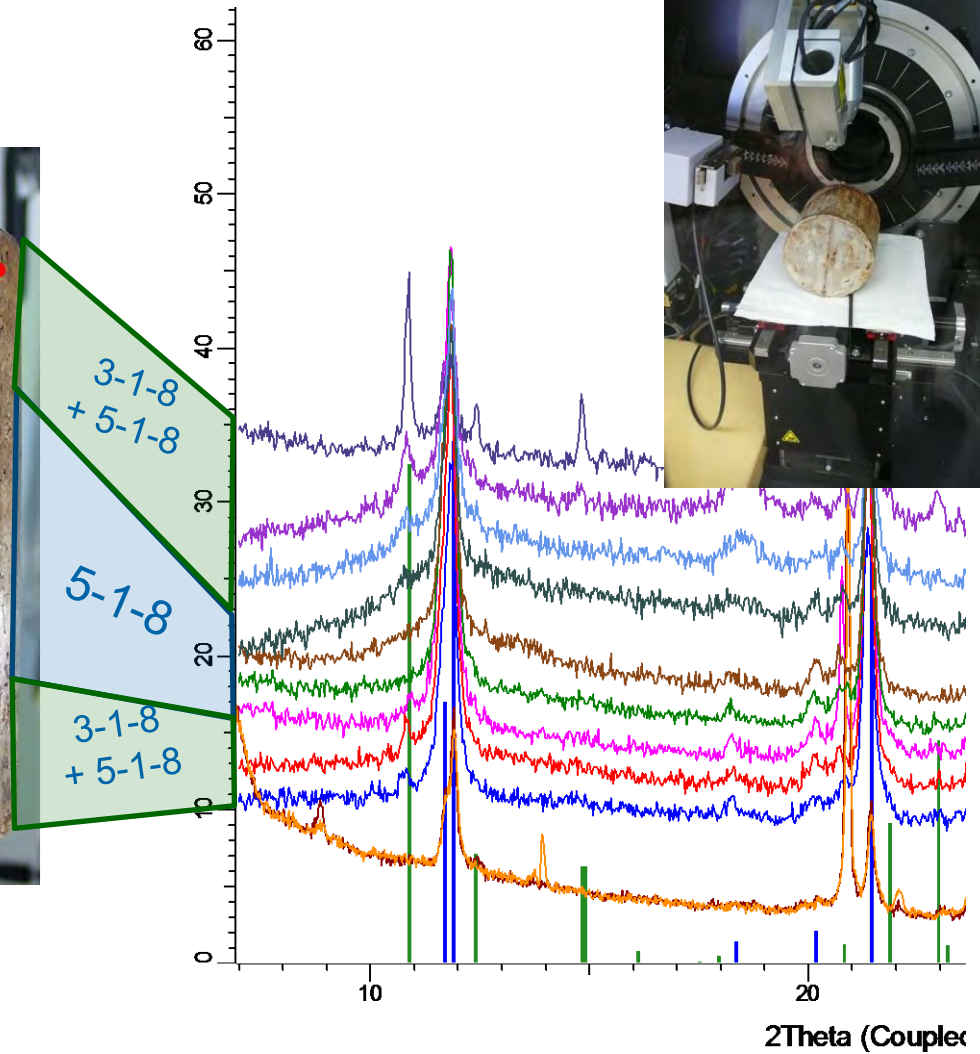
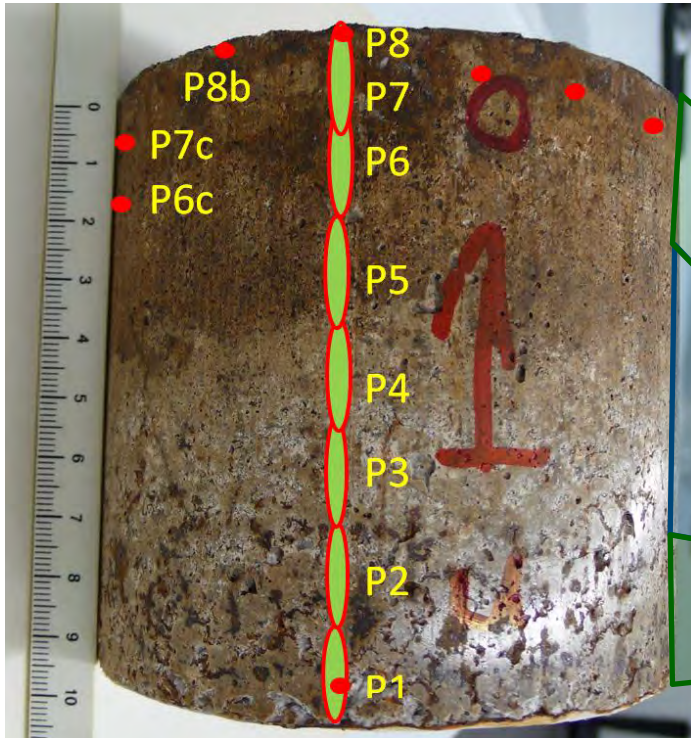
A1 – Daten: Quecksilberporosimetrie



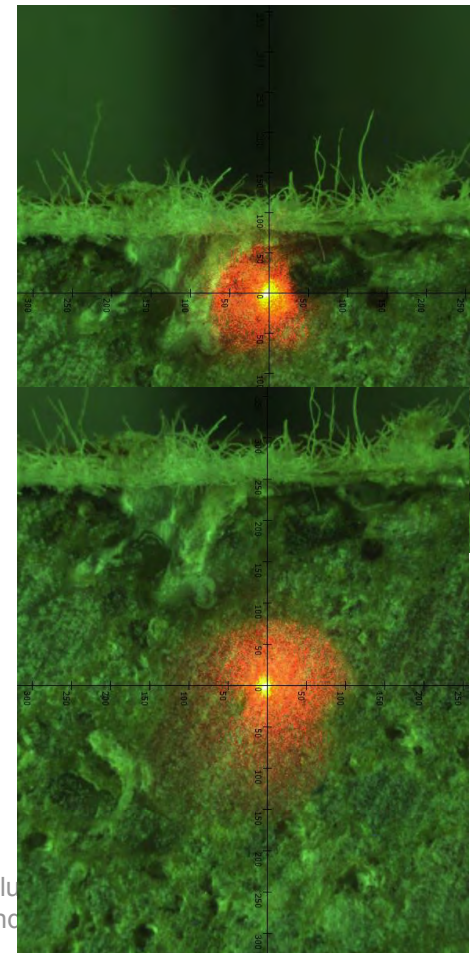
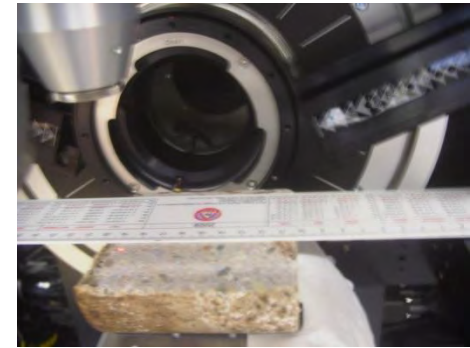
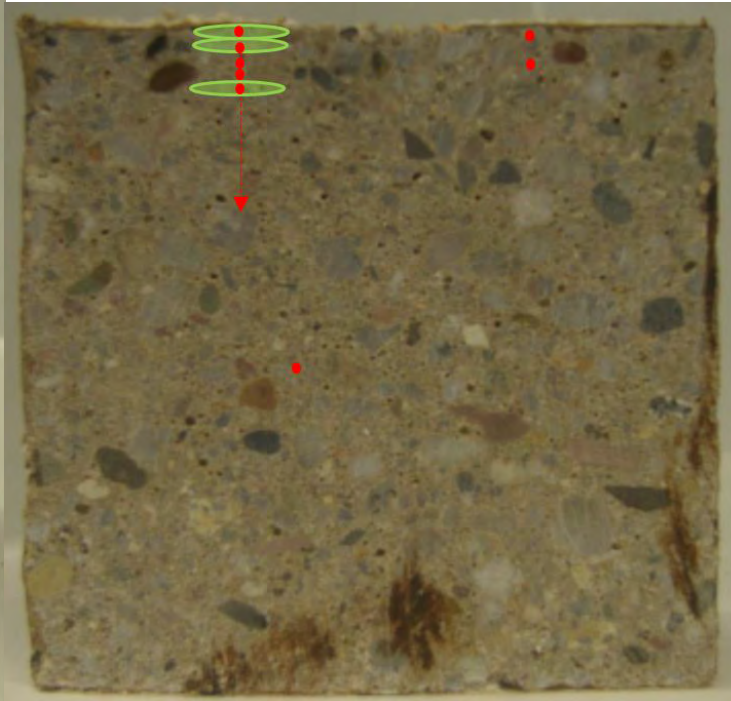
D4 (5-1-8 Rezeptur)



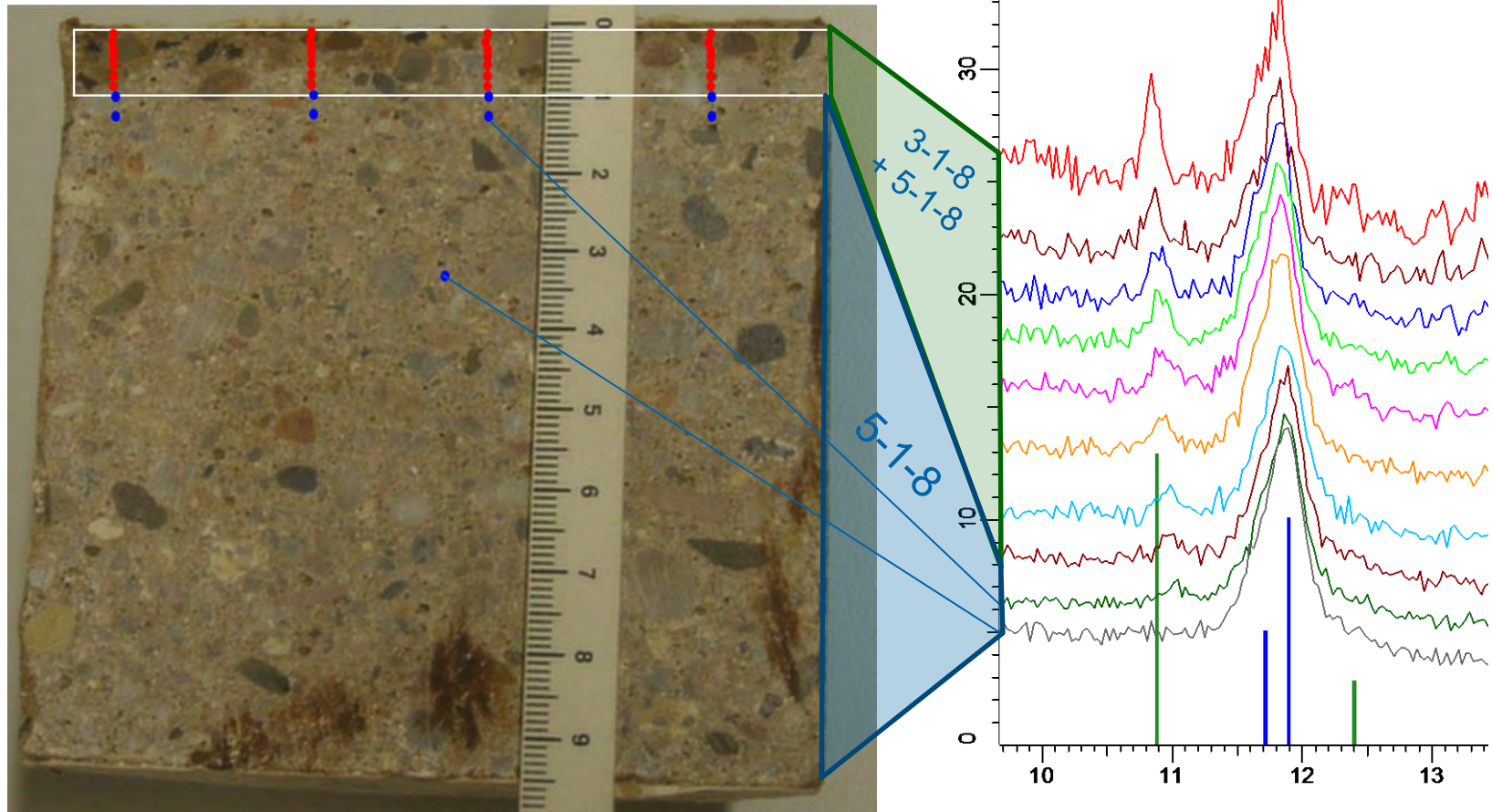
D4 (5-1-8 Rezeptur)



D4 (5-1-8 Rezeptur)



D4 (5-1-8 Rezeptur)



D4 (5-1-8 Rezeptur)

- Im eingespannten Zustand kristallisiert 3-1-8 Phase bei Lösungszutritt (Lösungsdruck) nur anteilig, scheinbar wirkt Druck (u.a. auch Lösungsdruck) der Kristallisation der 3-1-8 Phase entgegen,
- ist auch abhängig vom Porenraum (Lösungspfade/Lösungsausbreitung), kristallisiert im lösungszugänglichen Porenraum (dort wo Platz ist ...)
→ Verschluss von Lösungspfaden

Integral bleibt der MgO-Baustoff mit 5-1-8 Phase in seinem Phasenbestand weitgehend unverändert !



Langzeitsicherheitsnachweis auch für 5-1-8 Phasenrezeptur über Integritätsnachweis möglich!

In-situ-Bauwerk (GV2) steht für weiteren Nachweis (noch) bereit !

D4 (5-1-8 Rezeptur)

Im eingespannten Zustand kristallisiert 3-1-8 Phase bei Lösungszutritt (Lösungsdruck) nur anteilig, scheinbar wirkt der Druck der Kristallisation der 3-1-8 Phase entgegen, ist auch abhängig vom Porenraum (Lösungspfade/Lösungsausbreitung), kristallisiert im lösungszugänglichen Porenraum (dort wo Platz ist ...) → Verschluss von Lösungspfaden

Integral bleibt der MgO-Baustoff mit 5-1-8 Phase in seinem Phasenbestand weitgehend unverändert !



Langzeitsicherheitsnachweis auch für 5-1-8 Phasenrezeptur über Integritätsnachweis möglich!

3-1-8 Rezepturen (A1, DBM2, C3)

Aufgrund des langandauernden Abbindeprozesses finden bei sekundärem Lösungszutritt innerhalb dieses Zeitraumes auch 3-1-8 Phasen-Kristallisation (Umwandlung von HT-Phase, metastabiler 5-1-8 Phase, Kristallisation amorpher Phase, Umkristallisation der 3-1-8 Phase unter Abbau von Gefügespannungen) statt.

Institut für Anorganische Chemie, TUBAF

Regina Moßig

Melanie Pannach

Iris Paschke

Sebastian Bette

Institut für Bergbau und Spezialtiefbau, TUBAF

Brigitte Wasowiecz

Dr. Matthias Gruner

Institut für Gebirgsmechanik, Leipzig

W. Bodenstern

Ch. Rölke

Dr. Till Popp

Dr. Klaus Salzer

Danksagung



PTKA

Projektträger Karlsruhe

Karlsruher Institut für Technologie

Projektträger für das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

FK 02E10880

Zusammenhang von Chemismus und
mechanischen Eigenschaften des
MgO-Baustoffs



Bundesamt für Strahlenschutz

„Auswahl geeigneter Füllmaterialien anhand der nachweisbaren
Langzeitstabilität“ im Rahmen der Entwurfsplanung der
Schachtverschlussysteme für die Schachanlage Asse II (ESA)

Wechselwirkungen von Sorelphasen mit Schwermetallen

(Korrosions- und Aktivierungsprodukte
im Endlager)

am Beispiel von Nickel und Eisen

Sebastian Bette, D. Freyer - Institut für Anorganische Chemie

Mögliche Anwendungen von Sorelphasen in HAW-Endlagern

- Schematischer Aufbau einer Kaverne zur Endlagerung (Ausschnitt) im Steinsalz



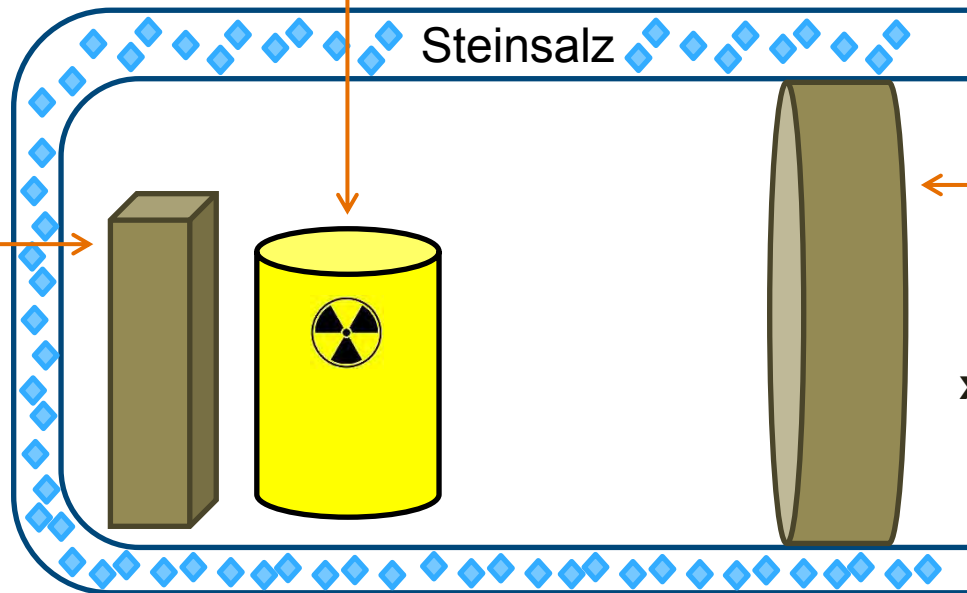
Abfallbehälter

Legierung: Fe, Ni, Mn, Co, Cu, ...



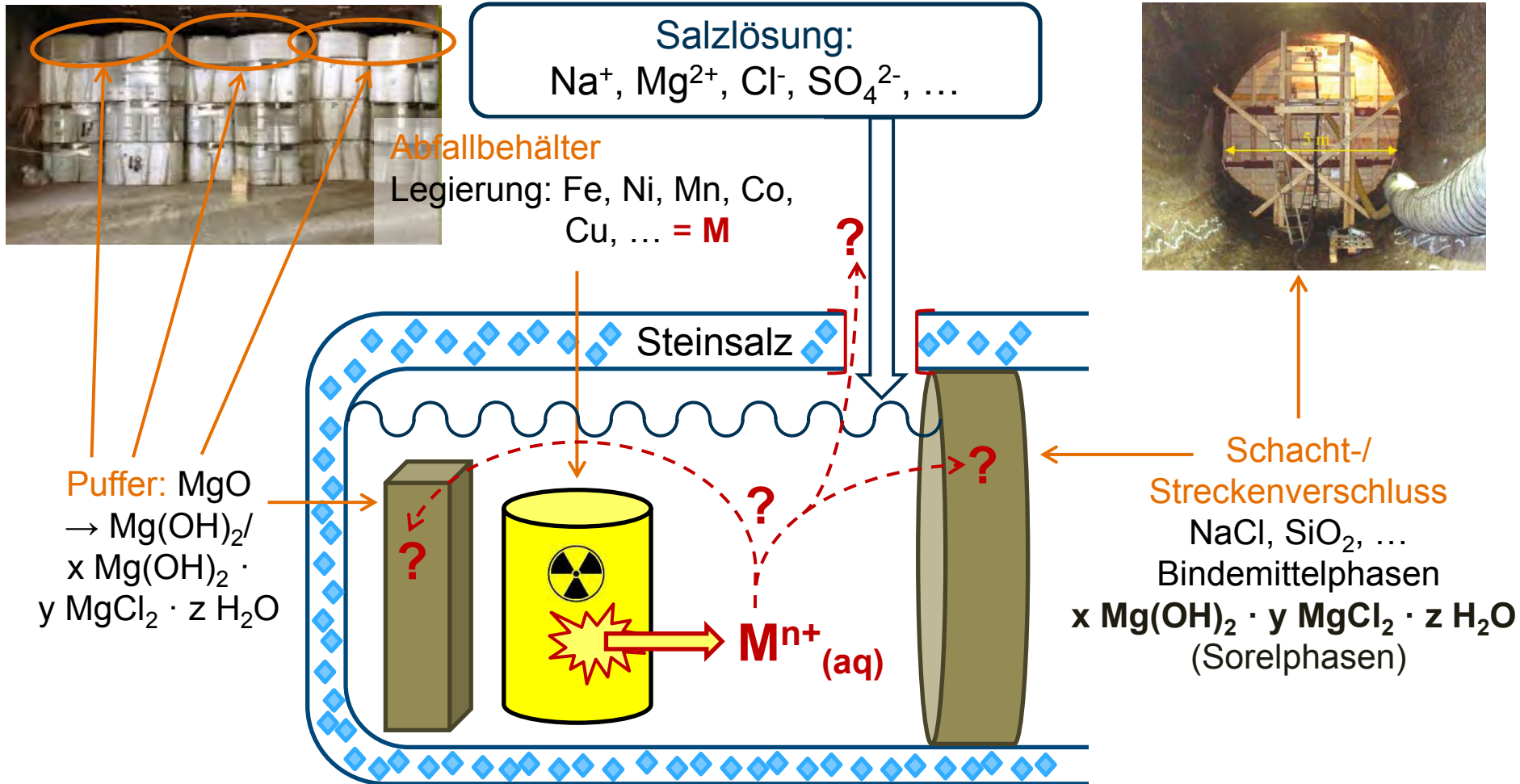
Schacht-/
Streckenverschluss
NaCl, SiO₂, ...
Bindemittelphasen
 $x \text{Mg(OH)}_2 \cdot y \text{MgCl}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$
(Sorelphasen)

Puffer:
MgO



Mögliche Anwendungen von Sorelphasen in HAW-Endlagern

- Korrosionsprodukte werden gelöst □ Kontakt der Bindemittelphase mit Korrosionsprodukten **bevor** Radionuklide freigesetzt werden



Mögliche Wechselwirkungen von Schwermetallen mit Sorelphasen in HAW-Endlagern: Relevanz von Ni²⁺

Relevanz von Ni²⁺

- ähnlich zu Mg²⁺ im Bezug auf:
 - chem. Eigenschaften
 - Ionenradien
 - Koordination in anorg. Salzen

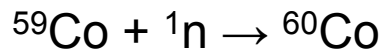
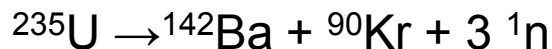
starke Wechselwirkungen mit Sorelphasen/ Brucit zu erwarten!

- Bildung radioaktiver Ni-Isotope als Aktivierungsprodukte!

Periodic Table of the Elements

4 Be 9.012																	5 B 10.811
12 Mg 24.305																	13 Al 26.982
20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.93	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723						
38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49						

Aktivierung von Reaktor-/ Behältermaterial durch **Neutroneneinfang**:



Medizinische Röntgengeräte

Vorgehensweise: Systematische Untersuchungen der Wechselwirkungen von Ni^{2+} mit Sorelphasen/ Brucit

System $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ als korrespondierendes Randsystem

Literaturrecherche

Untersuchungen im System
 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

- charakterisierung der auftretenden festen Phasen Erstellung von Referenzdaten zur Phasenidentifikation
- Bestimmung der Löslichkeiten

- nur **vage Beschreibungen** von $x \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y \text{NiCl}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ Phasen
- keine genauen Daten zu:
 - Zusammensetzung der Phasen
 - atomaren Aufbau
 - Phasenexistenzgebiete
 - Löslichkeiten

Vorgehensweise: Systematische Untersuchungen der Wechselwirkungen von Ni^{2+} mit Sorelphasen/ Brucit

System $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ als korrespondierendes Randsystem

Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

- Ergebnisse: Referenzdaten, Löslichkeiten etc.

Wechselwirkung von Ni^{2+} mit dem System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Literaturrecherche

keine Daten vorhanden!

Untersuchungen zu Einfluss eines Ni-Zutritts auf:

- Morphologie
- Stabilität
- Löslichkeiten

von Sorelphasen und Brucit

- Rückhaltevermögen von Sorelphasen/ Brucit für $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$

Vergleich von Zusammensetzung und Kristallstrukturen basischer Nickel- und Magnesiumchloride

$x \text{ M(OH)}_2 \cdot y \text{ MCl}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$	
M = Ni	M = Mg
1-1-0	1-1-0
3-1-0	3-1-0
(2-x)-(1+x)-2	2-1-2
(2-x)-(1+x)-4	2-1-4
5-1-8	5-1-8
	3-1-8
	9-1-4

P. M. de Wolff, L. Walter-Levy, *Acta Cryst.* (1,1948-23,1967) **1953**, 6, 40.

P. M. de Wolff, D. Kortlandt, *Appl. Sci. Res., Sect. B* **1954**, 3, 400.

K. Sugimoto, R. E. Dinnebier, T. Schlecht, *Acta Cryst. B.* **2007**, 63, 805.

R. E. Dinnebier, D. Freyer, S. Bette, M. Oestreich, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9770.

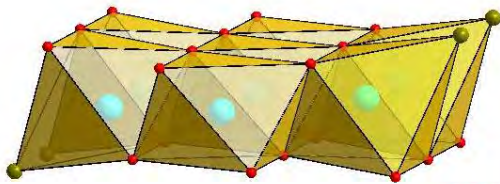
R. E. Dinnebier, M. Oestreich, S. Bette, D. Freyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 628.

S. Bette, R. E. Dinnebier, D. Freyer, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4316.

S. Bette, R. E. Dinnebier, C. Roeder, D. Freyer, *J. Solid State Chem.* zur Publikation angenommen

Vergleich von Zusammensetzung und Kristallstrukturen basischer Nickel- und Magnesiumchloride

Kristallstrukturen:



Struktureinheit der
Ni- bzw. Mg-
2-1-2, 2-1-4 und 5-1-8 Phasen

$x \text{ M(OH)}_2 \cdot y \text{ MCl}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$		Bildung von Mischkristallen
M = Ni	M = Mg	
1-1-0	1-1-0	✓ ✓ ✓ ✓
3-1-0	3-1-0	
$(2-x)-(1+x)-2$	2-1-2	
$(2-x)-(1+x)-4$	2-1-4	
5-1-8	5-1-8	
	3-1-8	
	9-1-4	

isostrukturelle
Phasen



vermutlich
isostrukturell



P. M. de Wolff, L. Walter-Levy, *Acta Cryst.* (1,1948-23,1967) **1953**, 6, 40.

P. M. de Wolff, D. Kortlandt, *Appl. Sci. Res., Sect. B* **1954**, 3, 400.

K. Sugimoto, R. E. Dinnebier, T. Schlecht, *Acta Cryst. B.* **2007**, 63, 805.

R. E. Dinnebier, D. Freyer, S. Bette, M. Oestreich, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9770.

R. E. Dinnebier, M. Oestreich, S. Bette, D. Freyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 628.

S. Bette, R. E. Dinnebier, D. Freyer, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4316.

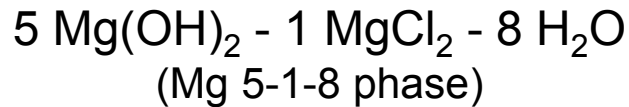
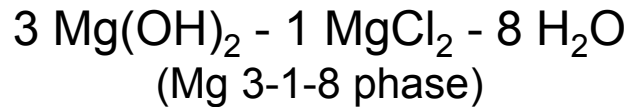
S. Bette, R. E. Dinnebier, C. Roeder, D. Freyer, *J. Solid State Chem.* zur Publikation angenommen

Untersuchungen zum Einfluss eines Zutritts von Ni^{2+} zum System $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - MgCl_2 - H_2O bei 25°C

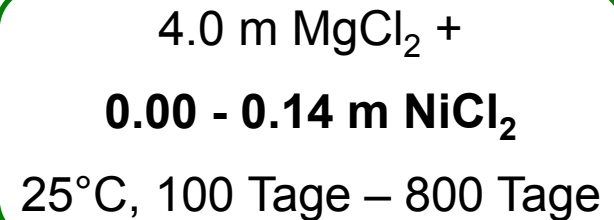
Einfluss auf die Phasenbildung:



Einfluss auf die Sorelphasen:



+



resultierende feste Phase

Phasenidentifikation:

- P-XRD
- IR-Spektroskopie

Phasenmorphologie

- REM

resultierende flüssige Phase

chemische Analyse:

- Mg^{2+} , Cl^- Gehalt

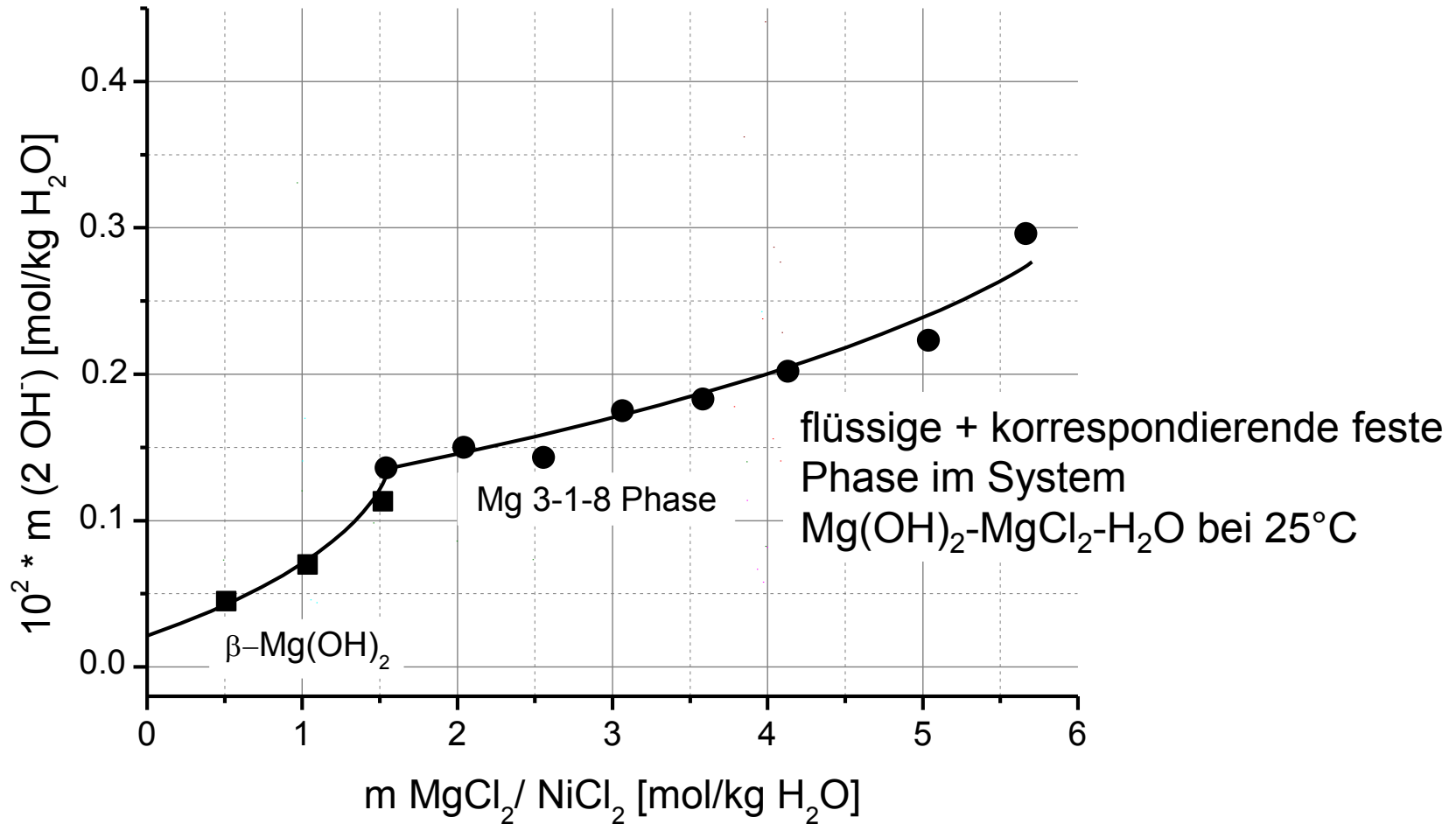
potentiometrische Rücktitrationen:

- OH^- Gehalt

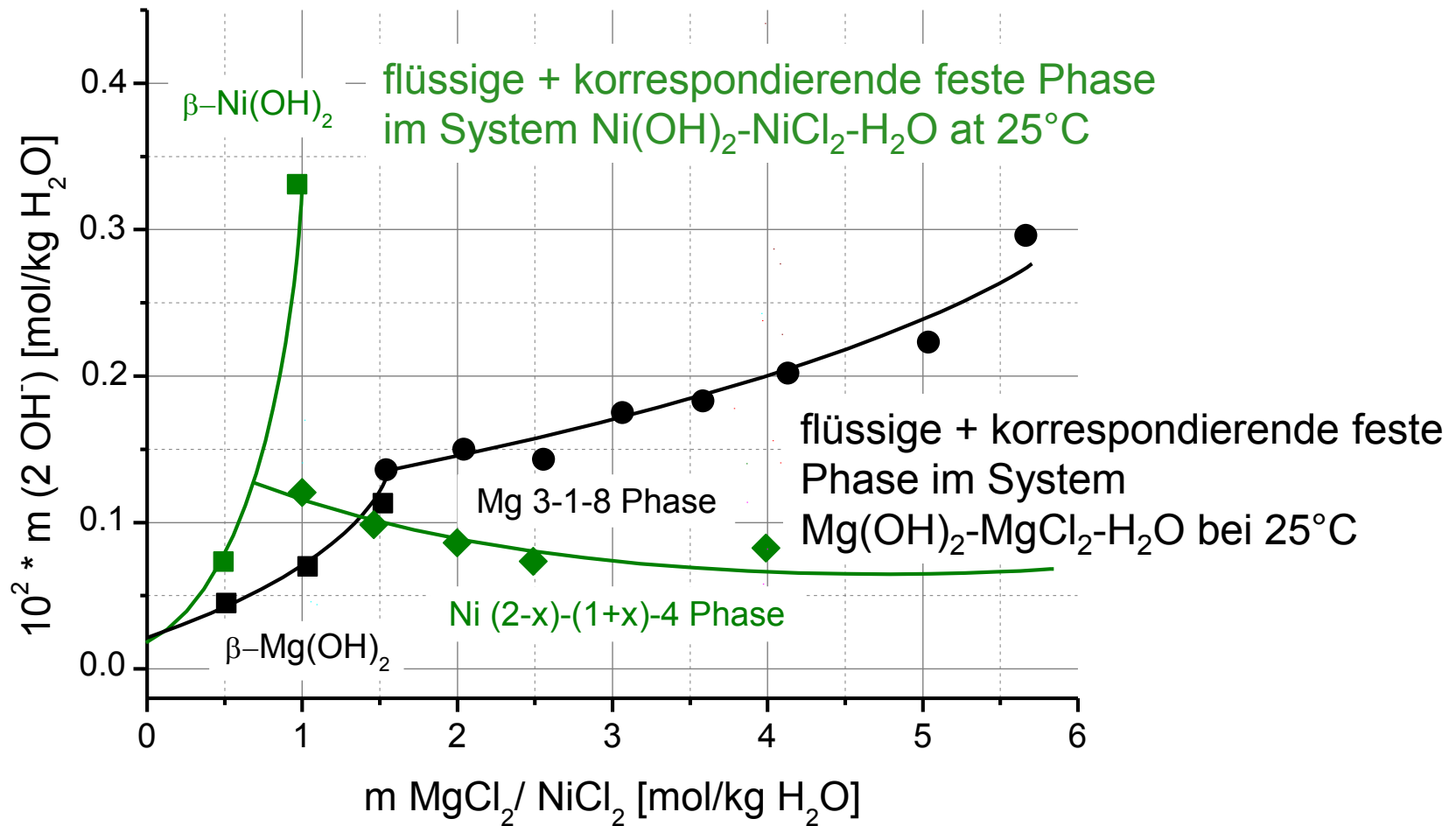
photometrische Methoden:

- Ni^{2+} Spuren (10^{-4} - 10^{-3} molal)

Einfluss Ni^{2+} auf die Phasenbildung in 4.0 m $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ bei 25°C: Einfluss auf die Löslichkeit

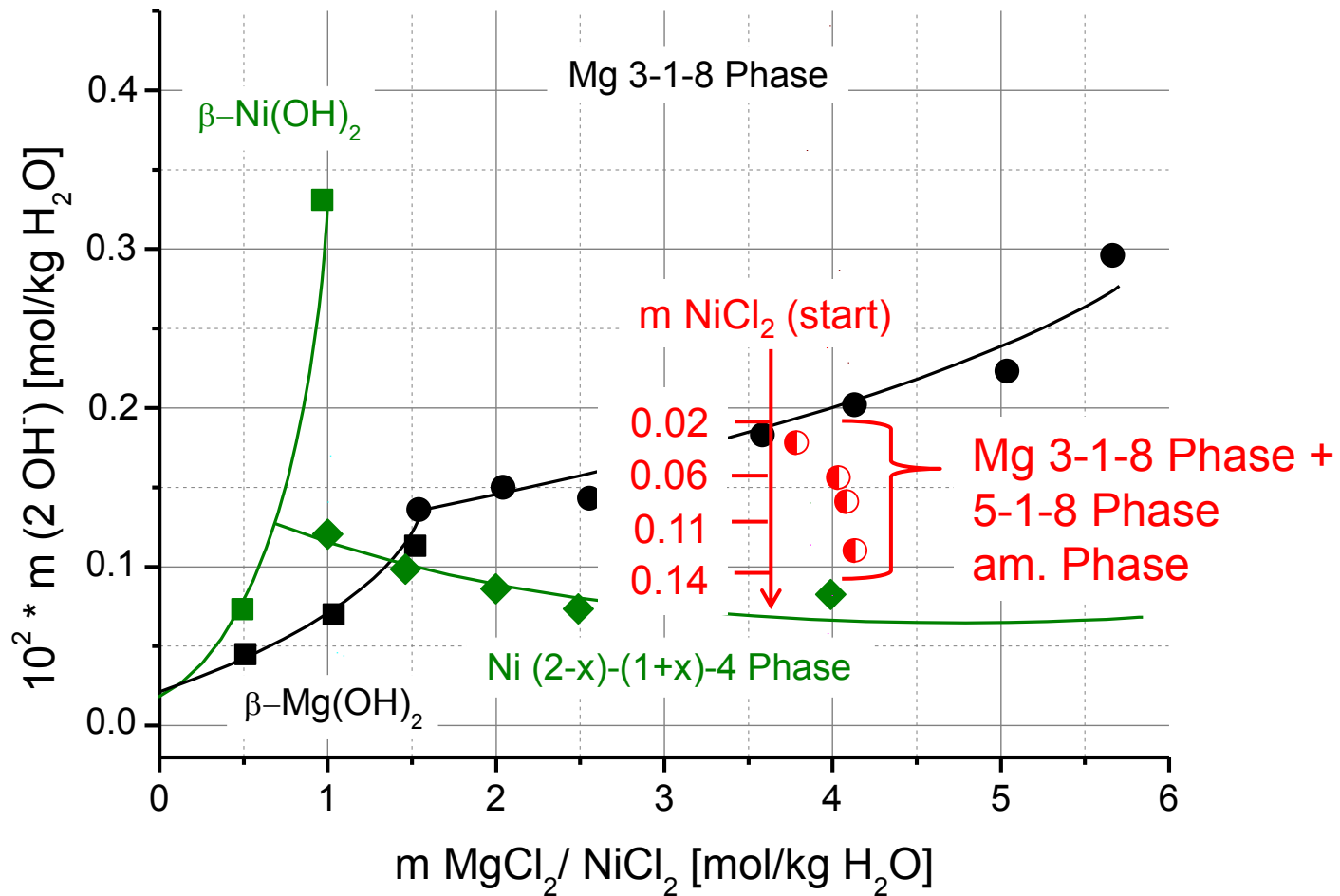


Einfluss Ni^{2+} auf die Phasenbildung in 4.0 m $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ bei 25°C: Einfluss auf die Löslichkeit



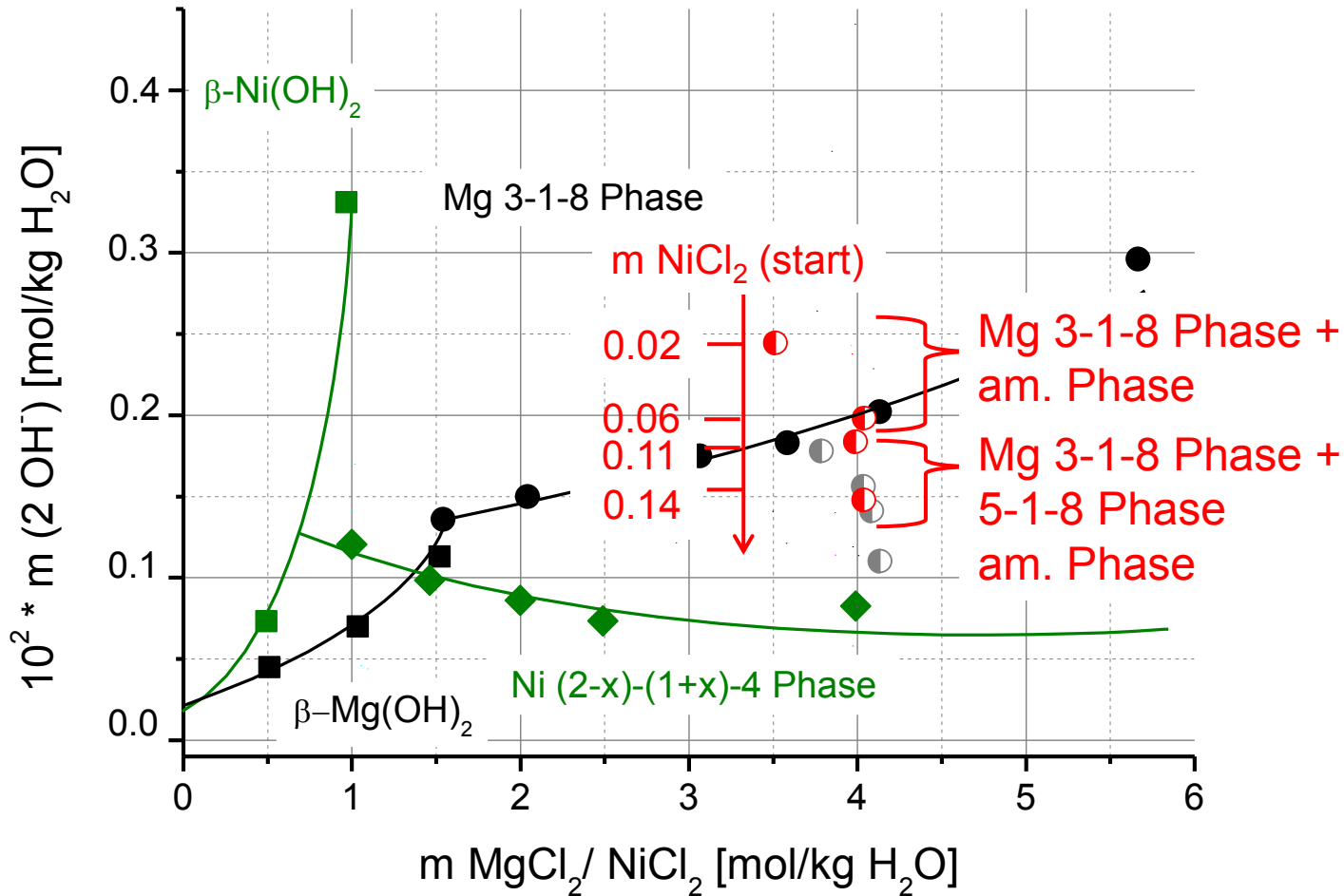
Einfluss Ni^{2+} auf die Phasenbildung in 4.0 m $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ bei 25°C: Einfluss auf die Löslichkeit

MgO + Ni-haltige 4.0 m $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ **100 d**:



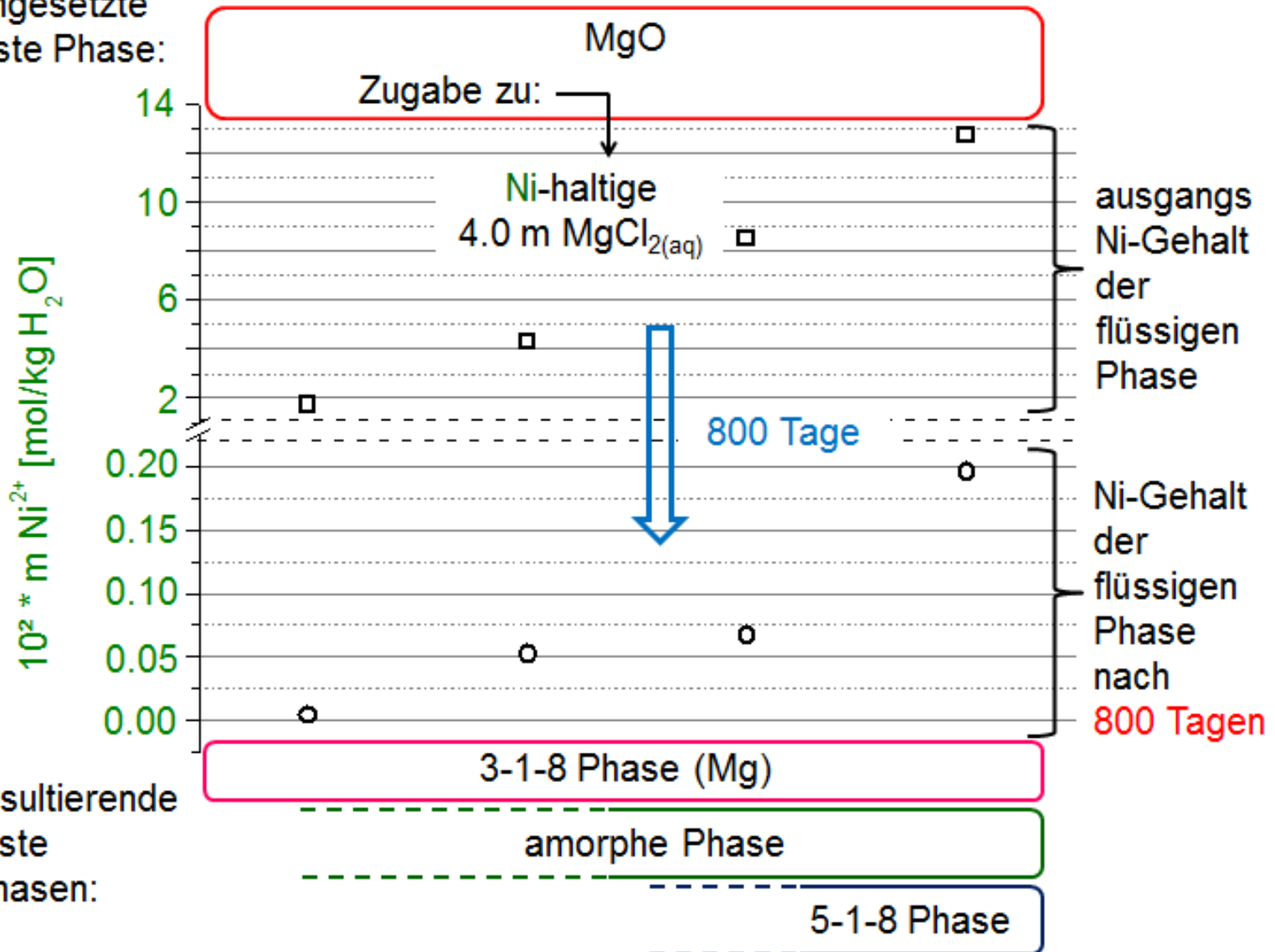
Einfluss Ni²⁺ auf die Phasenbildung in 4.0 m MgCl_{2(aq)} bei 25°C: Einfluss auf die Löslichkeit

MgO + Ni-haltige 4.0 m MgCl_{2(aq)} **800 d**:

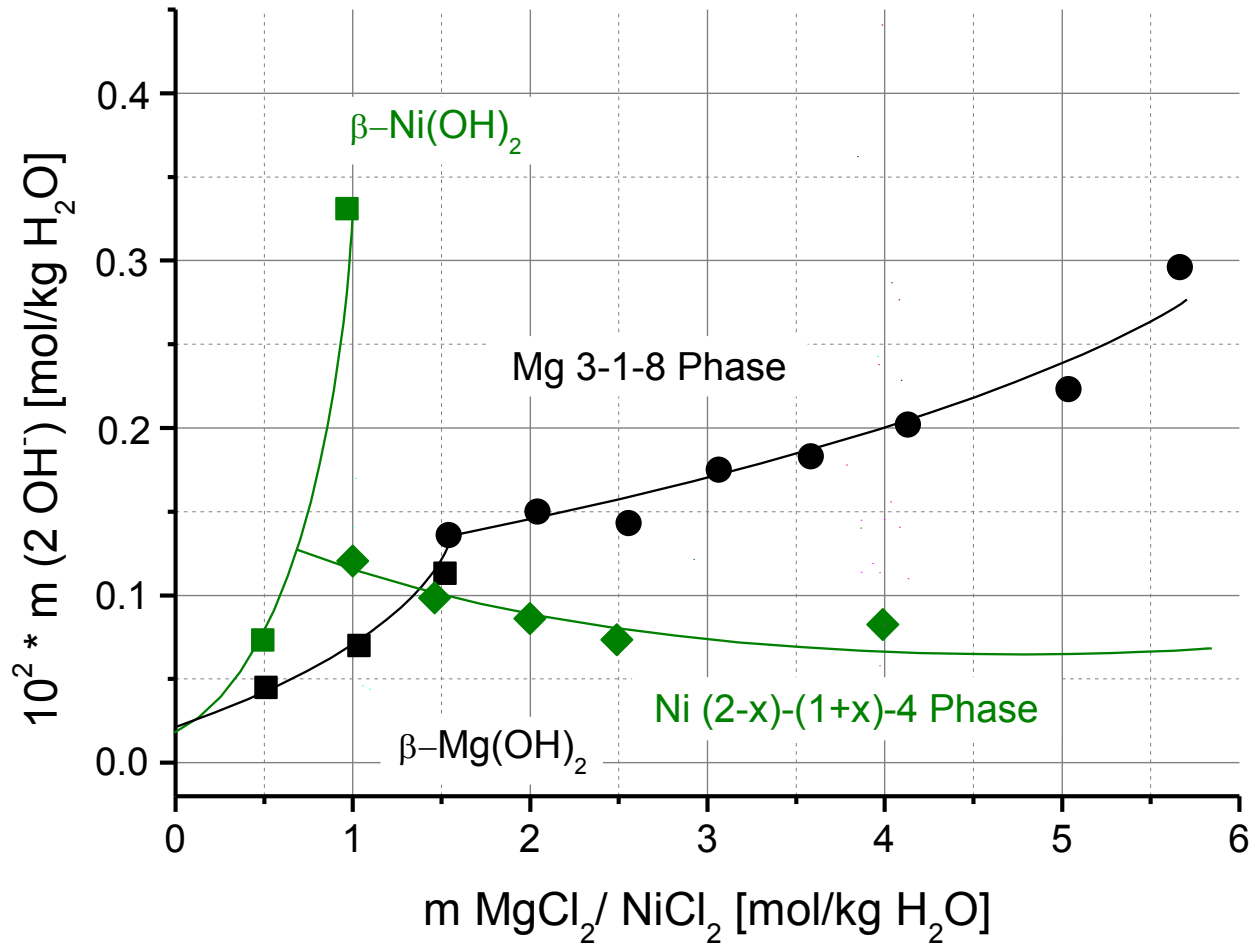


Einfluss Ni^{2+} auf die Phasenbildung in 4.0 m $MgCl_{2(aq)}$ bei 25°C: Verbleibende Spuren von Ni^{2+} in der flüssigen Phase

eingesetzte
feste Phase:

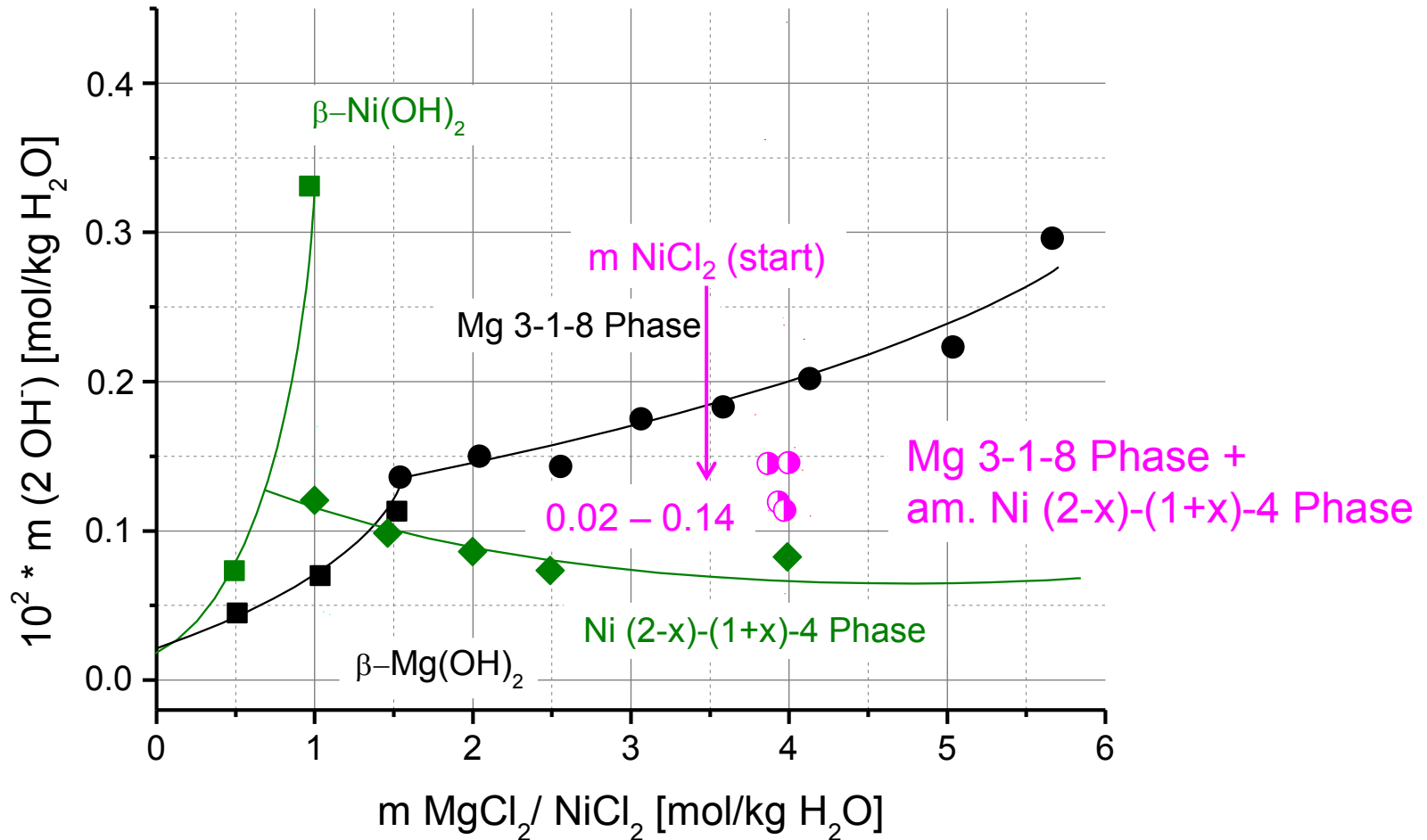


Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{MgCl}_2 - 8 \text{H}_2\text{O}$ (3-1-8 Phase) in $4.0 \text{MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : *Einfluss auf die Löslichkeit*

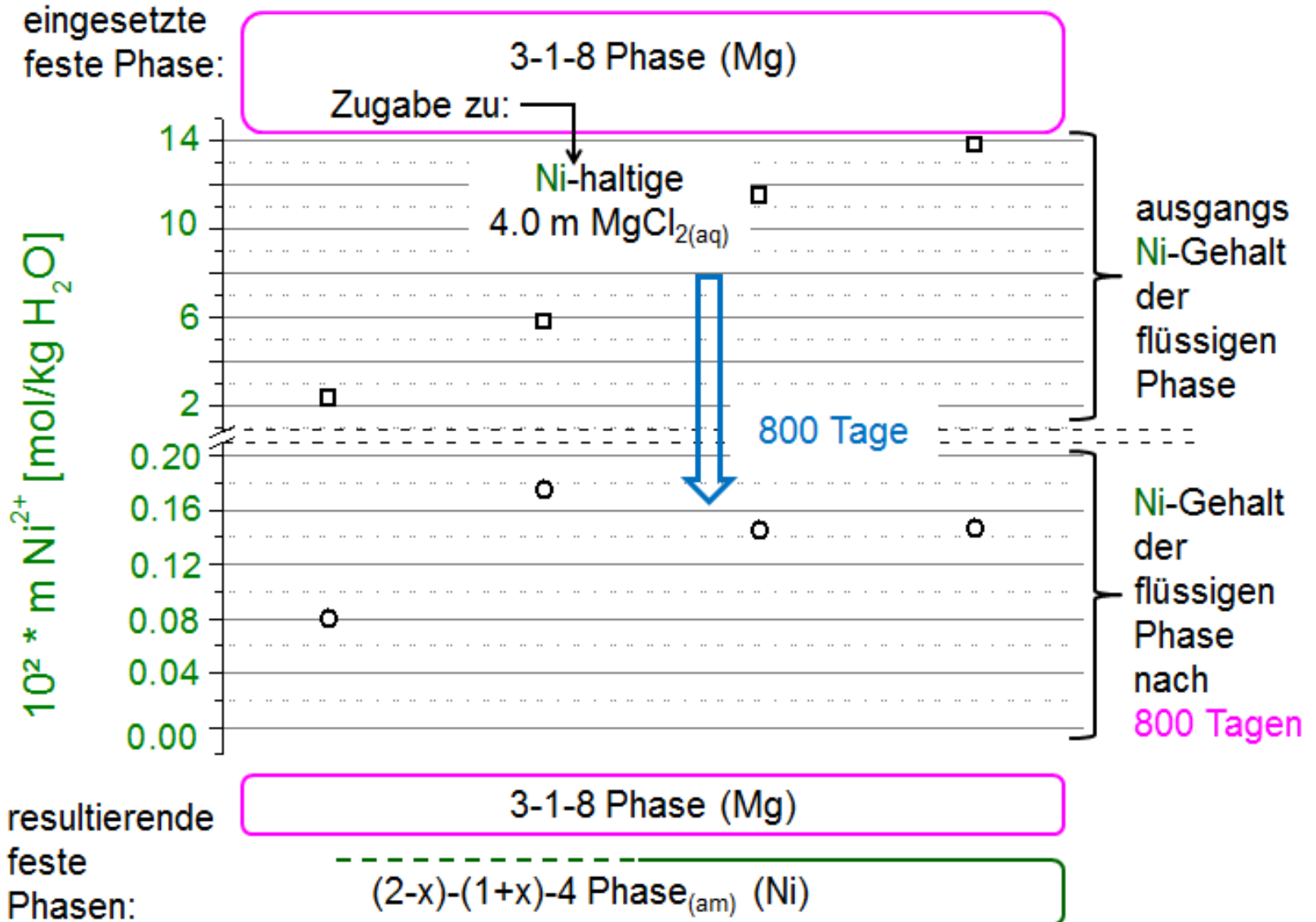


Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{MgCl}_2 - 8 \text{H}_2\text{O}$ (3-1-8 Phase) in $4.0 \text{MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : *Einfluss auf die Löslichkeit*

Mg 3-1-8 Phase + Ni-haltige $4.0 \text{m MgCl}_{2(\text{aq})}$ **800 d**:

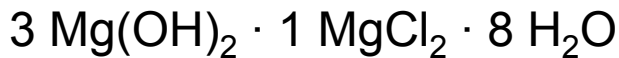
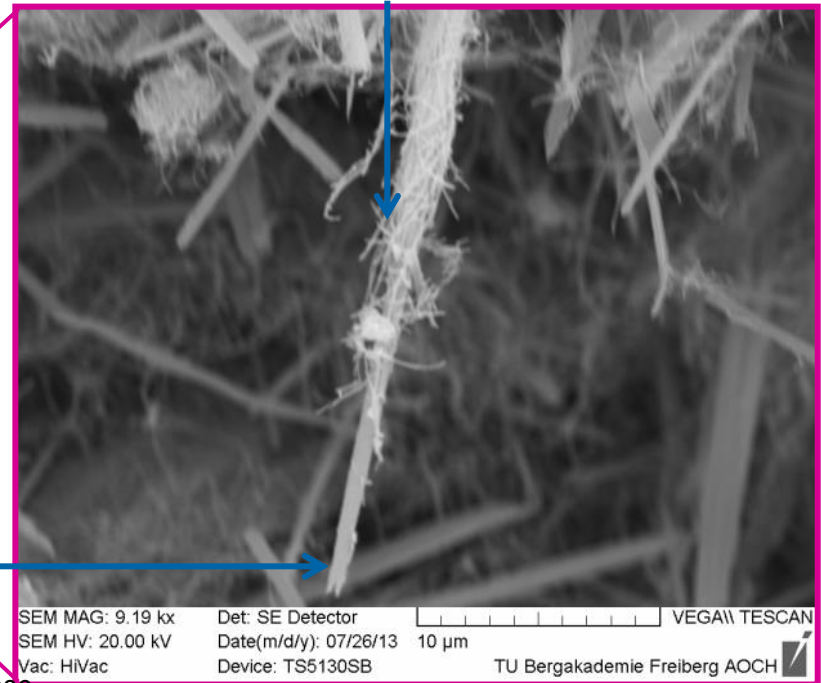
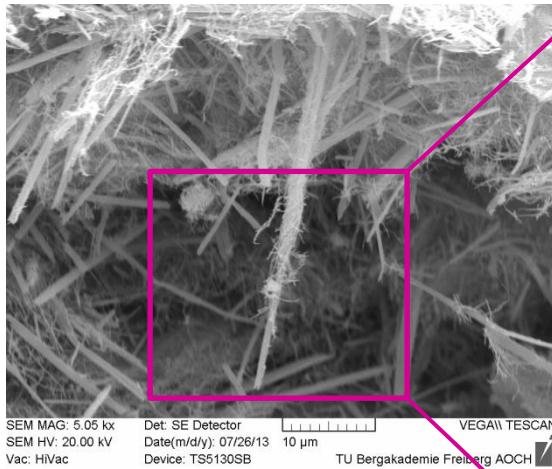
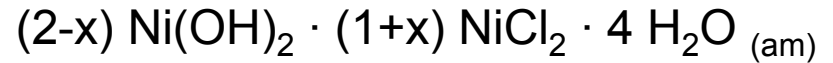
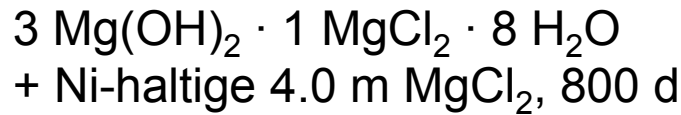
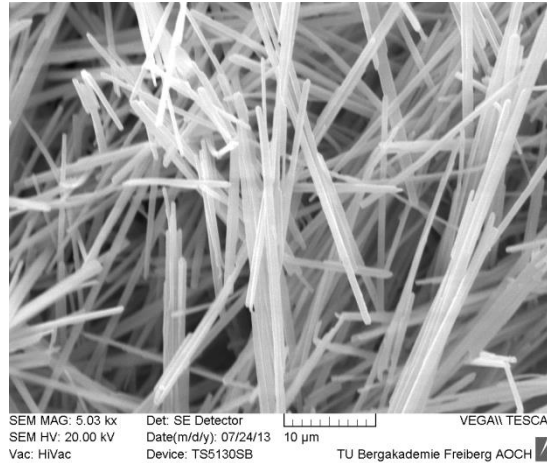
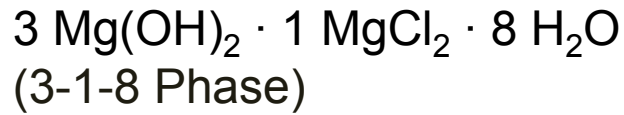


Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{MgCl}_2 - 8 \text{H}_2\text{O}$ (3-1-8 Phase) in $4.0 \text{MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : Ni^{2+} -Gehalt der Lösung

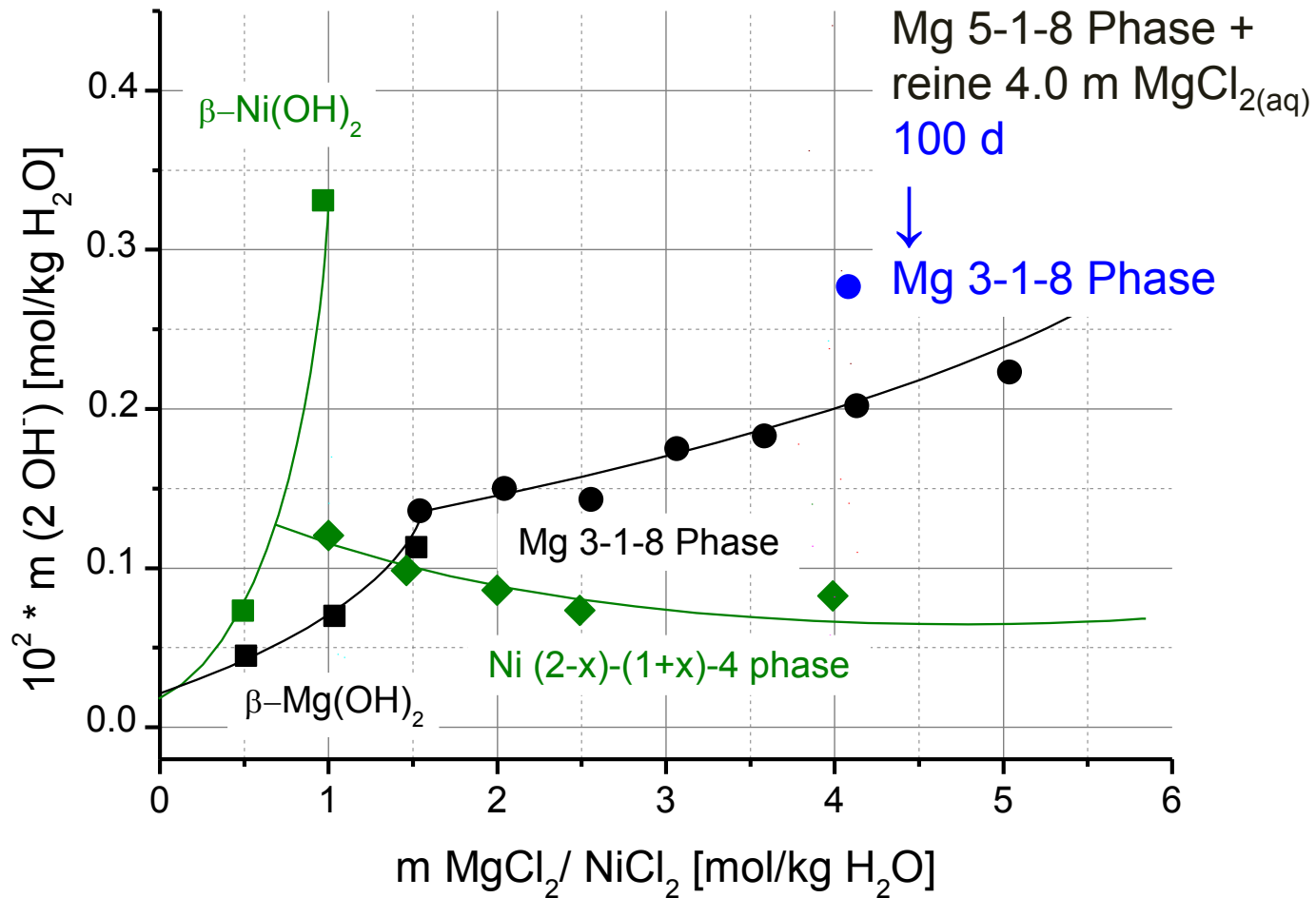


Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{MgCl}_2 - 8 \text{H}_2\text{O}$ (3-1-8 Phase) in $4.0 \text{MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : Morphologie

Ausgangs

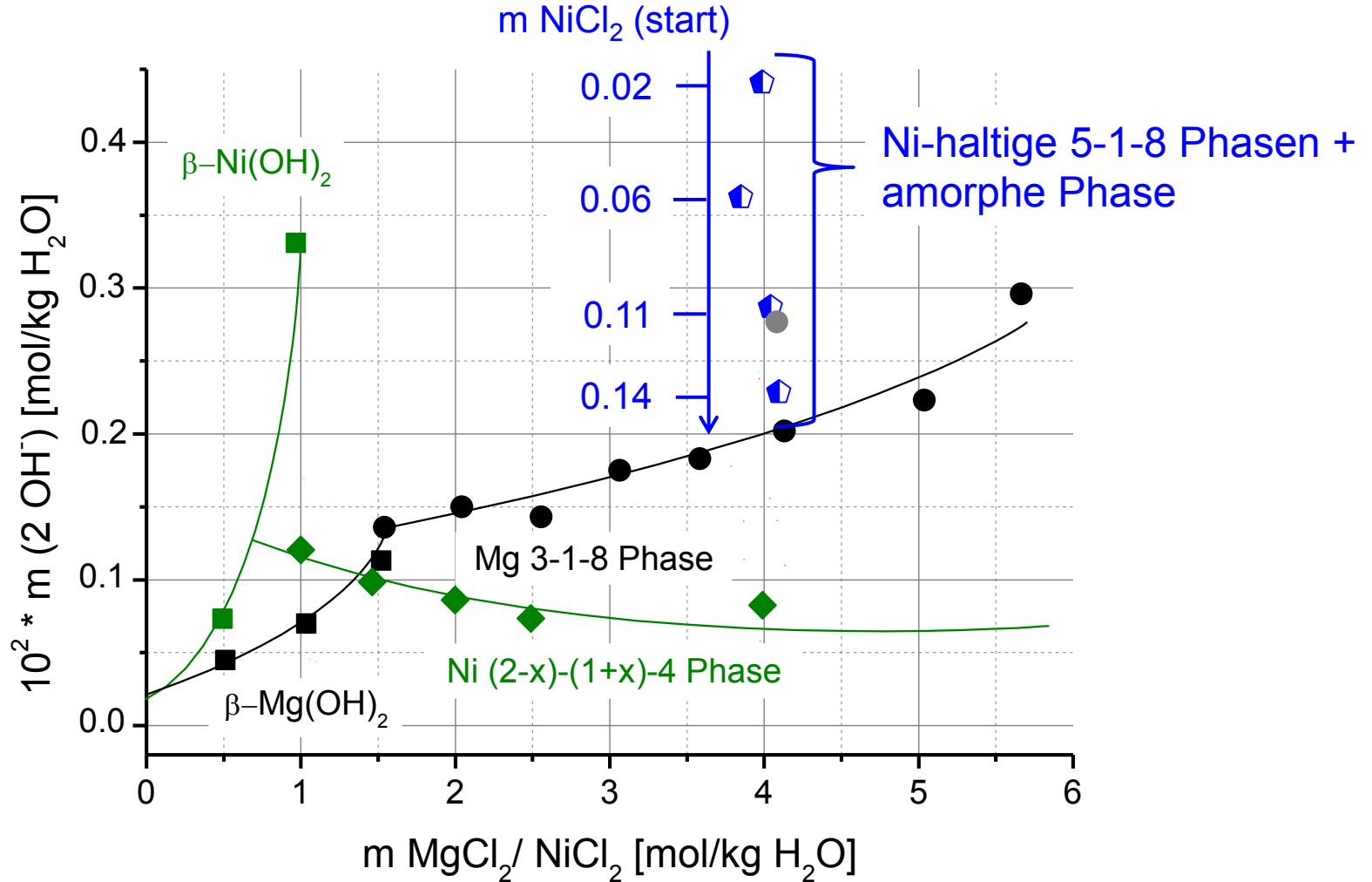


Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{ MgCl}_2 - 8 \text{ H}_2\text{O}$ (5-1-8 Phase) in $4.0 \text{ m MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : Einfluss auf die Löslichkeit



Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $5 \text{ Mg(OH)}_2 - 1 \text{ MgCl}_2 - 8 \text{ H}_2\text{O}$ (5-1-8 Phase) in $4.0 \text{ m MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : Einfluss auf die Löslichkeit

Mg 5-1-8 Phase + Ni-haltige $4.0 \text{ m MgCl}_{2(\text{aq})}$ **100 d**:

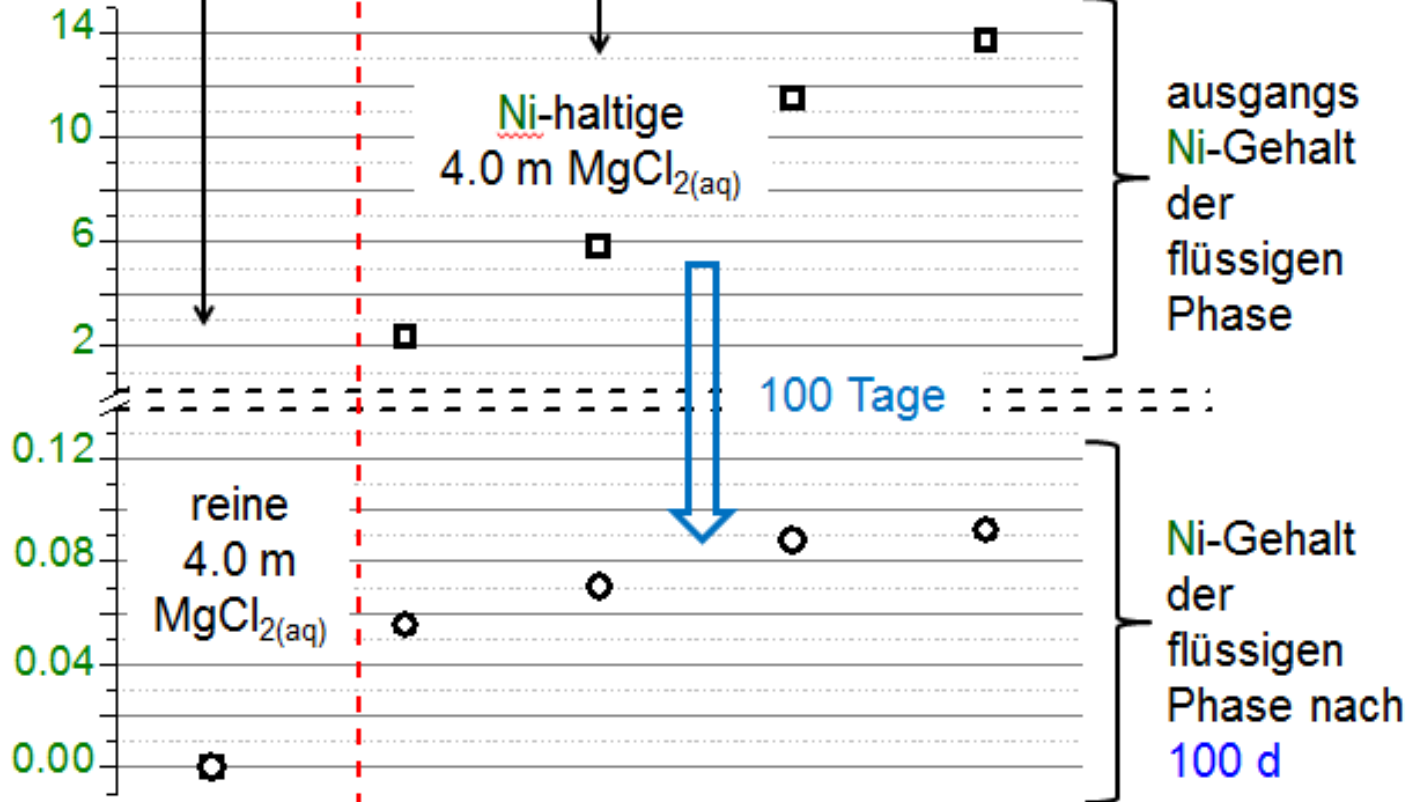


Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{ MgCl}_2 - 8 \text{ H}_2\text{O}$ (5-1-8 Phase) in $4.0 \text{ m MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : Ni^{2+} -Gehalt der Lösung

eingesetzte feste Phase:

5-1-8 Phase (Mg)
zugeben zu:

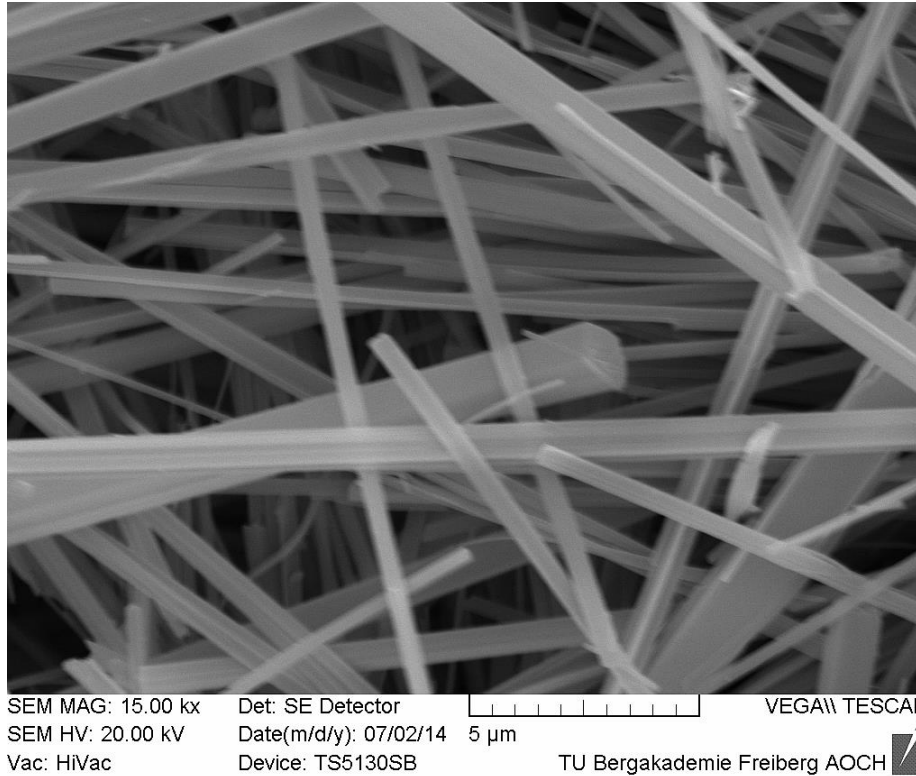
$10^2 * \text{m Ni}^{2+} [\text{mol/kg H}_2\text{O}]$



resultierende feste Phasen:

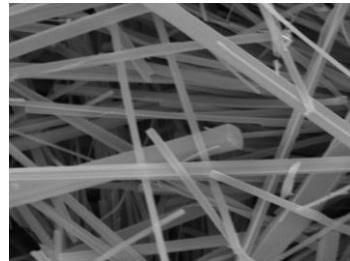
3-1-8 Phase
Ni-haltige 5-1-8 Phase
amorphe Phase

Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $5 \text{Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{MgCl}_2 - 8 \text{H}_2\text{O}$ (5-1-8 Phase) in 4.0 m $\text{MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : *Morphologie*

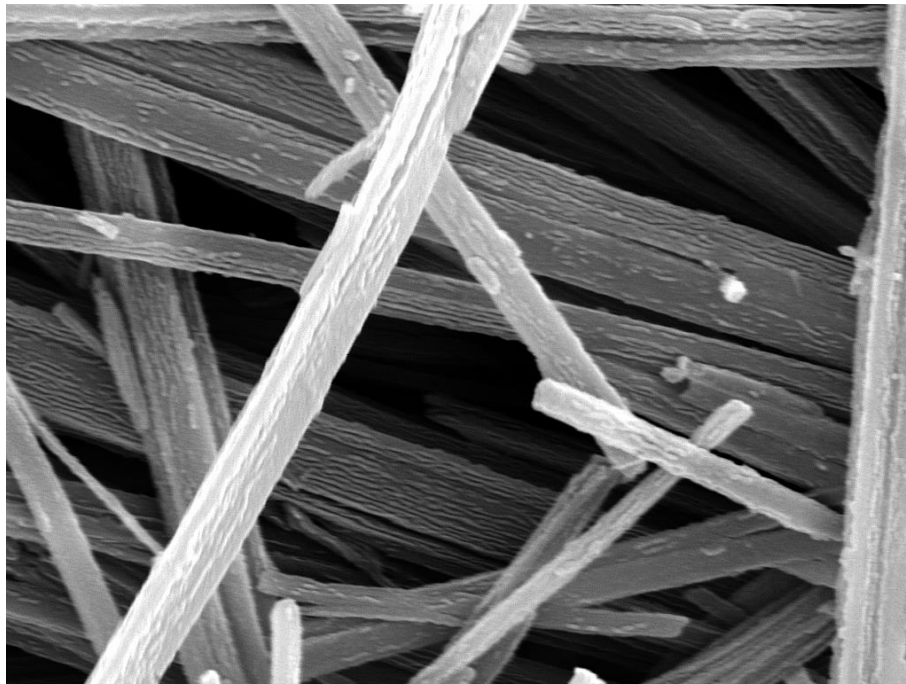


Mg 5-1-8 Phase (vor Kontakt mit der Lösung)

Wechselwirkung von Ni^{2+} mit $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2 - 1 \text{ MgCl}_2 - 8 \text{ H}_2\text{O}$ (5-1-8 Phase) in 4.0 m $\text{MgCl}_{2(\text{aq})}$ bei 25°C : Morphologie

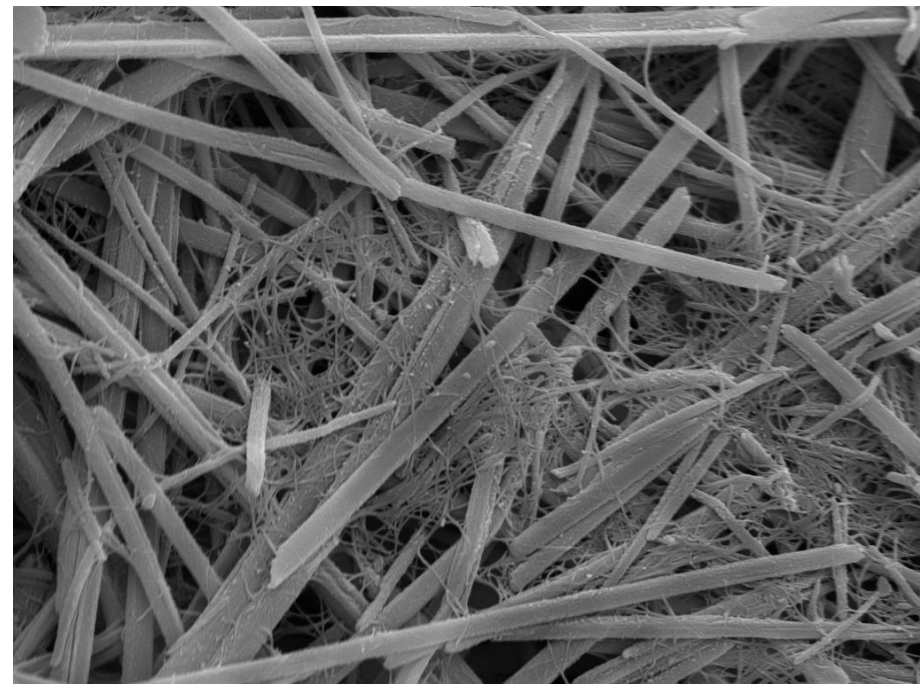


Mg 5-1-8 Phase
(vor Lösungskontakt)



SEM MAG: 40.00 kx Det: SE Detector VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 12/19/14 2 μm
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

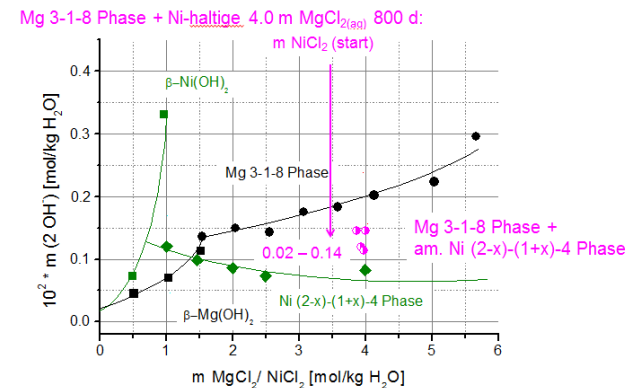
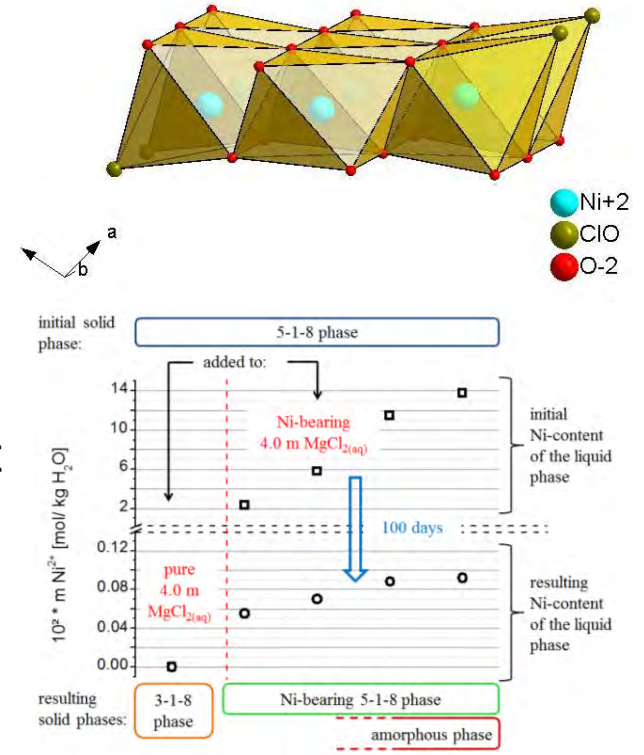
+ 4.0 m MgCl_2 + 0.06 m NiCl_2
 25°C , 100d



SEM MAG: 15.00 kx Det: SE Detector VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 11/21/14 5 μm
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

+ 4.0 m MgCl_2 + 0.14 m NiCl_2
 25°C , 100d

- jede basische Nickel(II)-chloridphase ist analog zu einer Sorelphase in Hinblick auf **Zusammensetzung** und **Kristallstruktur**
- Ni^{2+} wird in Brucit oder die Sorelphase eingebaut
▶ großes Rückhaltevermögen für Ni^{2+}
- Ni^{2+} -Zutritt fördert die Bildung einer Ni-haltigen Mg 5-1-8 Phase und verzögert (um Monate bis Jahre) deren Umwandlung in die 3-1-8 Phase
- mit Ni^{2+} -Einbau in Brucit bzw. Sorelphasen **sinkt deren Löslichkeit** weiter ab



Periodic Table of the Elements

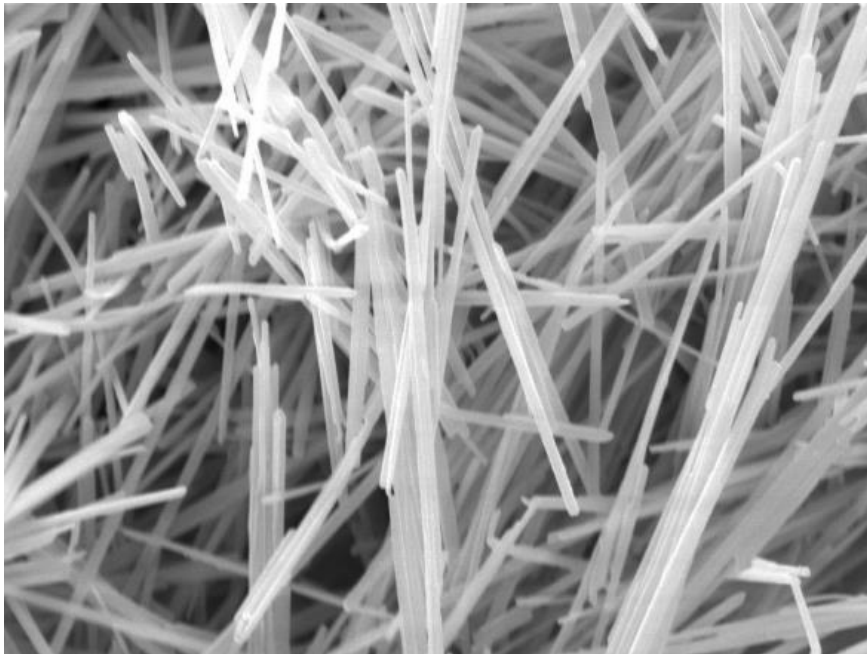
4 Be 9.012											5 B 10.811
12 Mg 24.305											13 Al 26.982
20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.93	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723
38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49

- Vervollständigung der Untersuchungen auf :
 - weitere Langzeitversuche
 - m MgCl₂: 1.0 – 5.0 mol/ kg H₂O
 - Temperaturbereich bis 120°C
 - andere Schwermetalle, besonders: **Eisen, Kobalt**
- Untersuchung der Wechselwirkung schwermetallhaltige Lösungen mit realen Proben von Schacht-/Streckenverschlüssen und Puffermaterial

Wechselwirkung von Fe^{2+} mit dem System $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - H_2O :

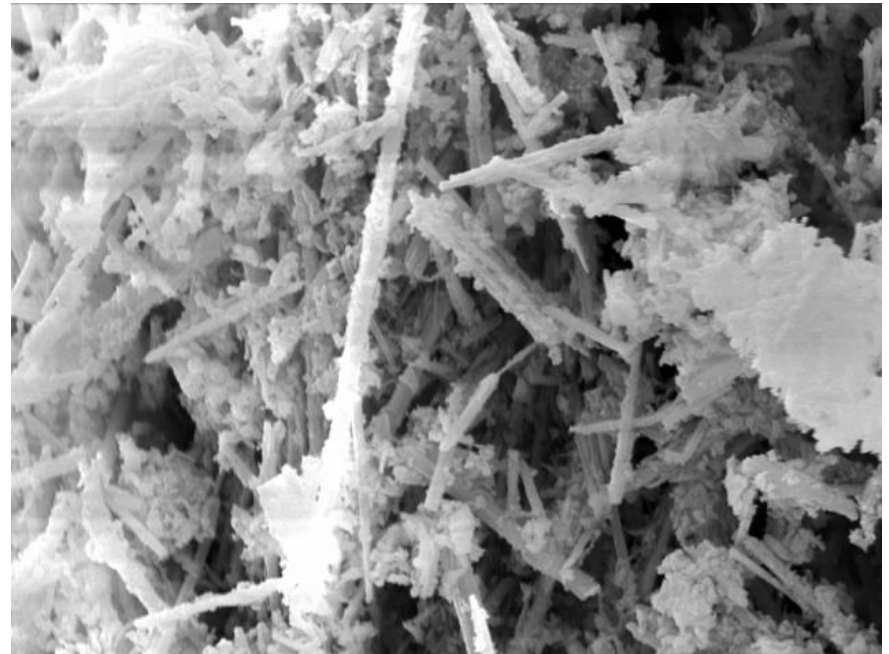
- analoge Effekte (Übergang in feste Phase, Mischkristallbildung) wie bei Ni^{2+} erwartet

Wechselwirkung von Fe^{3+} mit dem System $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - H_2O :



SEM MAG: 5.03 kx Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 07/24/13
Vac: HiVac Device: TS5130SB
10 μ m VEGA\\ TESCAN
TU Bergakademie Freiberg AOCH

$3 Mg(OH)_2 \cdot 1 MgCl_2 \cdot 8 H_2O$
(3-1-8 Phase, Edukt)



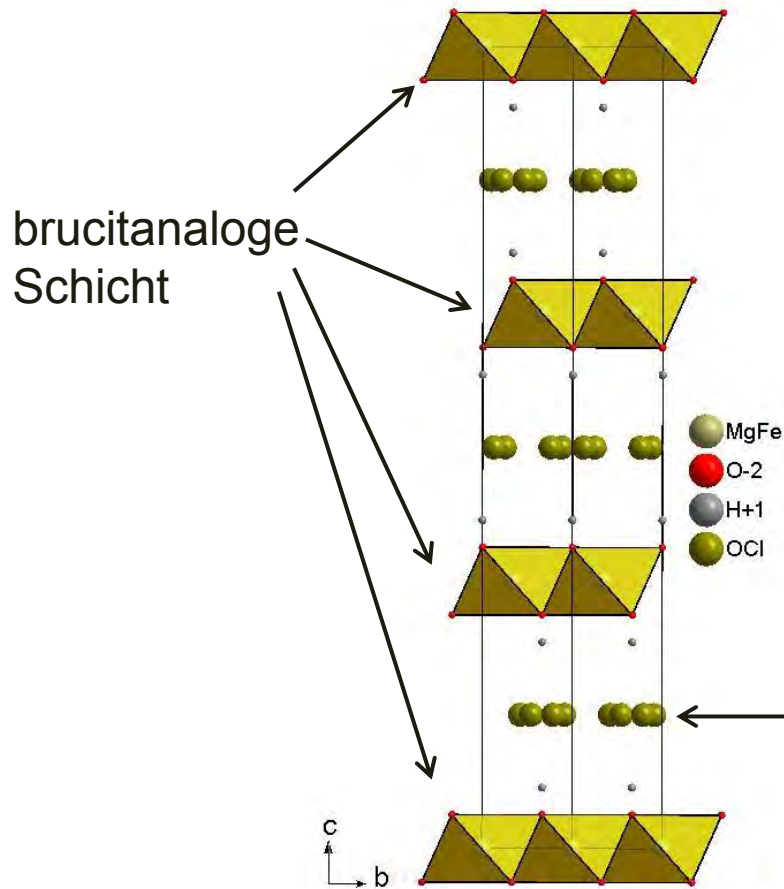
SEM MAG: 5.03 kx Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 07/24/13
Vac: HiVac Device: TS5130SB
10 μ m VEGA\\ TESCAN
TU Bergakademie Freiberg AOCH

nach Kontakt mit Fe^{3+} -haltiger
4.0 m $MgCl_{2(aq)}$

Wechselwirkung von Fe^{2+} mit dem System $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - H_2O :

- analoge Effekte (Übergang in feste Phase, Mischkristallbildung) wie bei Ni^{2+} erwartet

Wechselwirkung von Fe^{3+} mit dem System $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - H_2O :



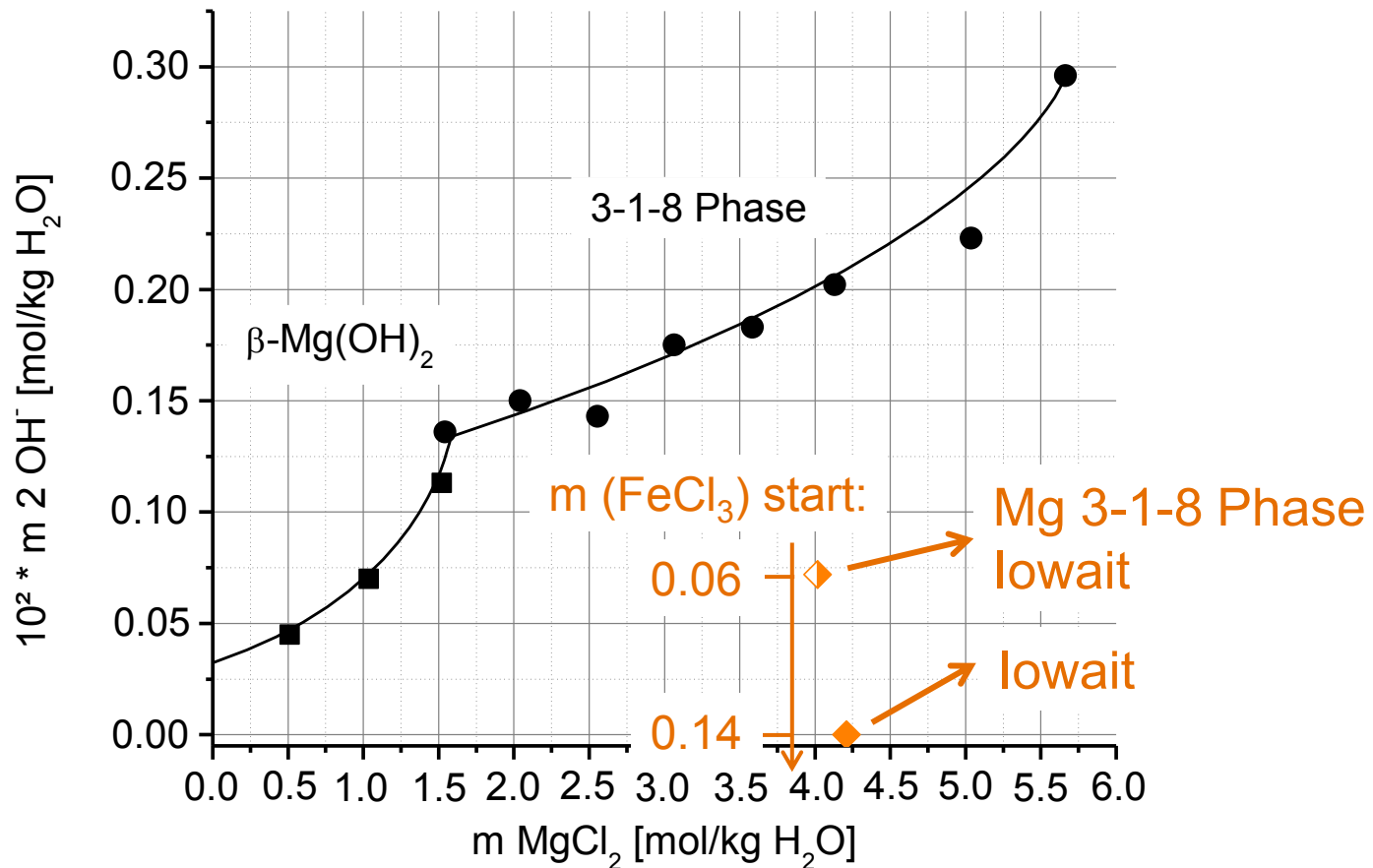
- Bildung eines basischen Fe^{3+}/Mg^{2+} -chloridhydrats: **lowait** $Mg_4Fe(OH)_{10}Cl \cdot 3 H_2O$

(fast) frei bewegliches H_2O und Cl^- , kann reversibel unter Kontraktion der c-Achse abgegeben werden

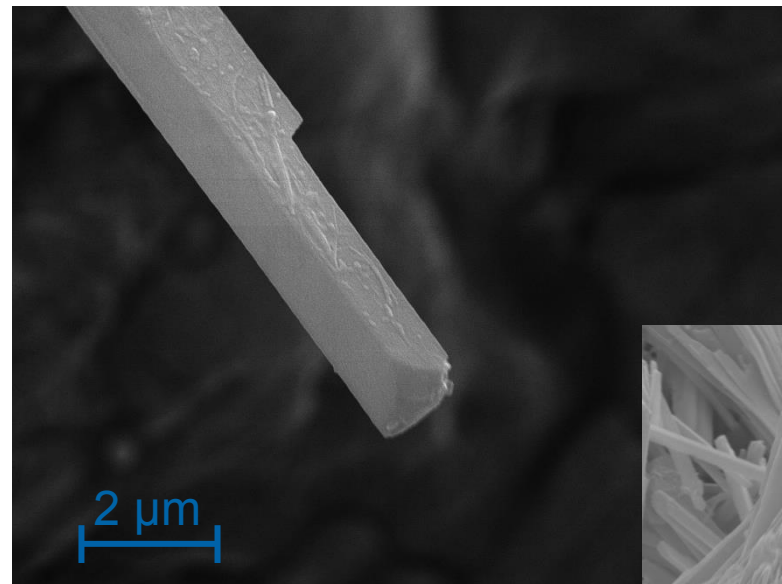
Wechselwirkung von Fe^{2+} mit dem System $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - H_2O :

- analoge Effekte (Übergang in feste Phase, Mischkristallbildung) wie bei Ni^{2+} erwartet

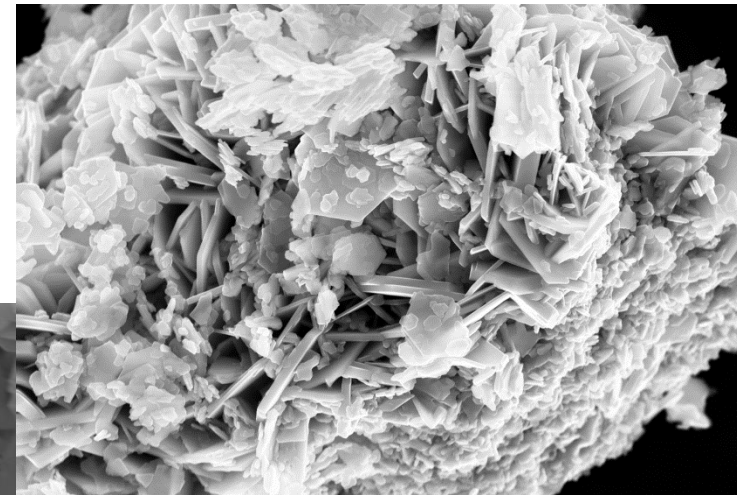
Wechselwirkung von Fe^{3+} mit dem System $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - H_2O :



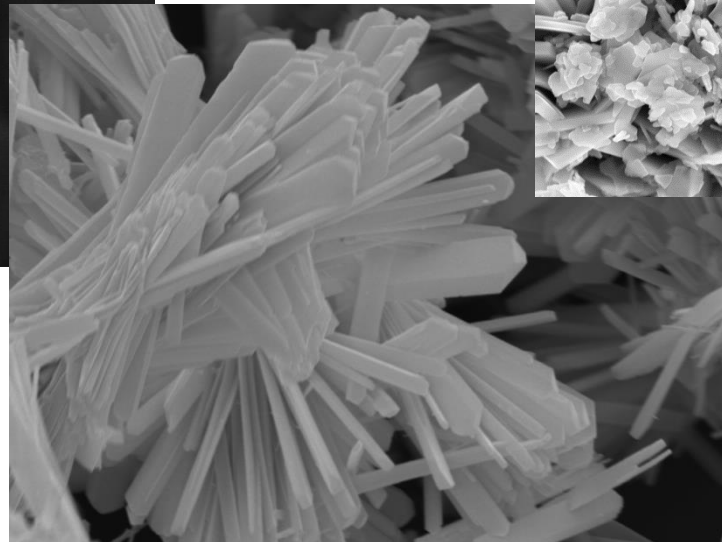
Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!



größter Einkristall von
 $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1 \text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
(Mg 3-1-8 Phase)
den wir züchten konnten



$1 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1 \text{NiCl}_2 \cdot 0 \text{H}_2\text{O}$



$1.59 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1.41 \text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Rückhaltung von Radionukliden durch Brucit und Sorelphasen

M. Wiedemann, V. Metz, T. Rabung, N. Finck, H. Geckeis

Fachgespräch “Verschlusssysteme – In-situ Bauwerke aus Magnesiabaustoff und dessen chemisch-mechanische Eigenschaften in Hinblick auf HAW-Endlager”, 28. – 29.04.2015, Freiberg

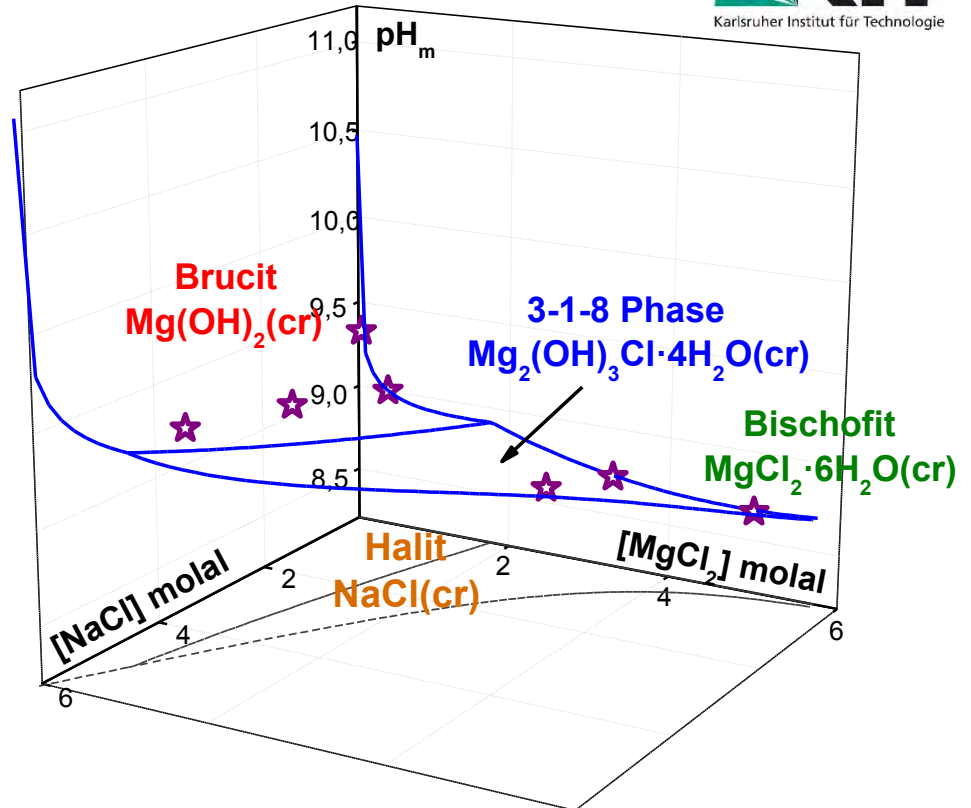
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Nukleare Entsorgung (INE)

- Hintergrund und Motivation
- Experimentelle Methoden
- Ergebnisse
- Makroskopische Untersuchung
- Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie
- EXAFS-Spektroskopie

- Für Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen (Steinsalz) ist die **Rückhaltung der Radionuklide** entscheidend
- Actiniden (Pu, Am, ...) und langlebige Spaltprodukte (I-129, ...) dominieren Strahlenexposition in Langzeitsicherheitsanalysen für HAW-Endlager
- Unter Endlagerbedingungen kommen Actiniden in **reduzierter Form** vor (Am(III), Pu(III/IV), ...)
- Magnesiabaustoffe besitzen günstige chemische Eigenschaften hinsichtlich der Rückhaltung von Radionukliden

- Pufferung des pH-Werts im Bereich 8-9
- Ausfällung von $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ als Hydroxo(chloro-)carbonate
- **starke Rückhaltung von Actiniden & Lanthaniden**

Stabilitätsfeld von **Brucit** und **3-1-8 Phase** bei 25 °C



- Rückhaltung von trivalenten Lanthaniden / Actiniden an Brucit und 3-1-8 Phase bei verschiedenen Ionenstärken ($I = 0.15 - 15$ molal)
- Durchführung von **Sorptions-** und **Kopräzipitationsexperimenten**
- ▶ Kombination von *makroskopischen* und *spektroskopischen* Methoden

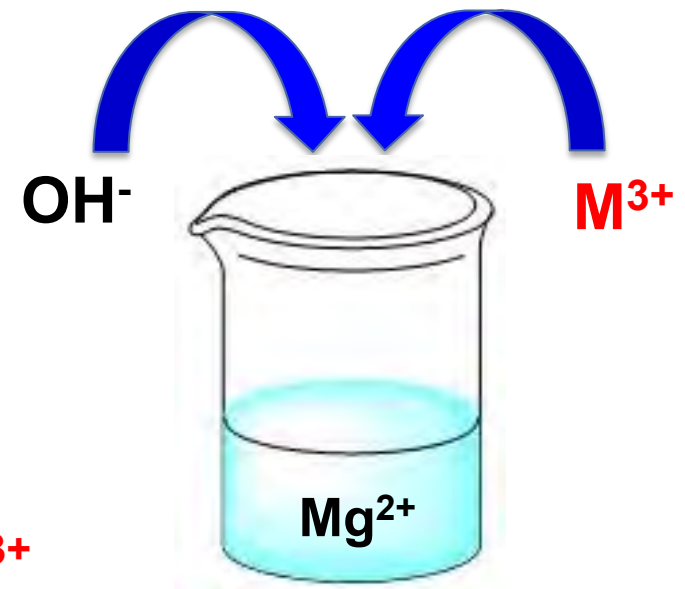
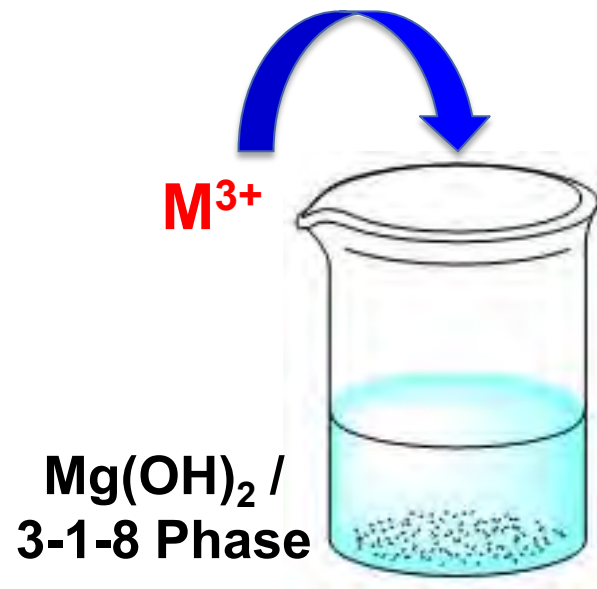
Experimentelle Methoden

- Festphasen
 - $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ Fluka (Reinheit $\geq 99\%$)
 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$: **Cm/Eu** (aus Kopräzipitationsexperimenten)
 - $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3-1-8 Phase)

- Salzlösungen
 - $\text{MgCl}_2 \pm \text{NaCl}$ ($I = 0.15 - 15$ molal)

■ Sorptionsexperimente

Kopräzipitationsexperimente

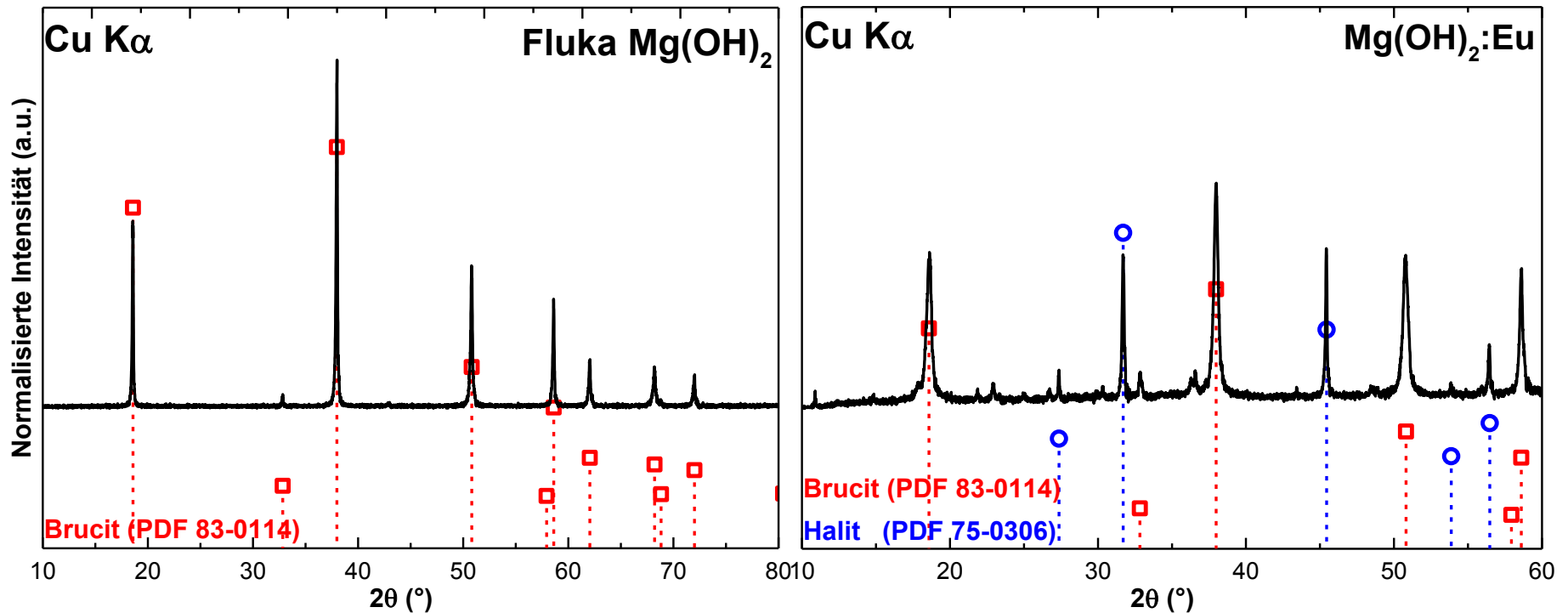


Fluka $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{Eu}$

$[\text{Eu}(\text{III})] = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$

► N_2 -BET, Raman, **SEM-EDS**, TGA, **XRD**

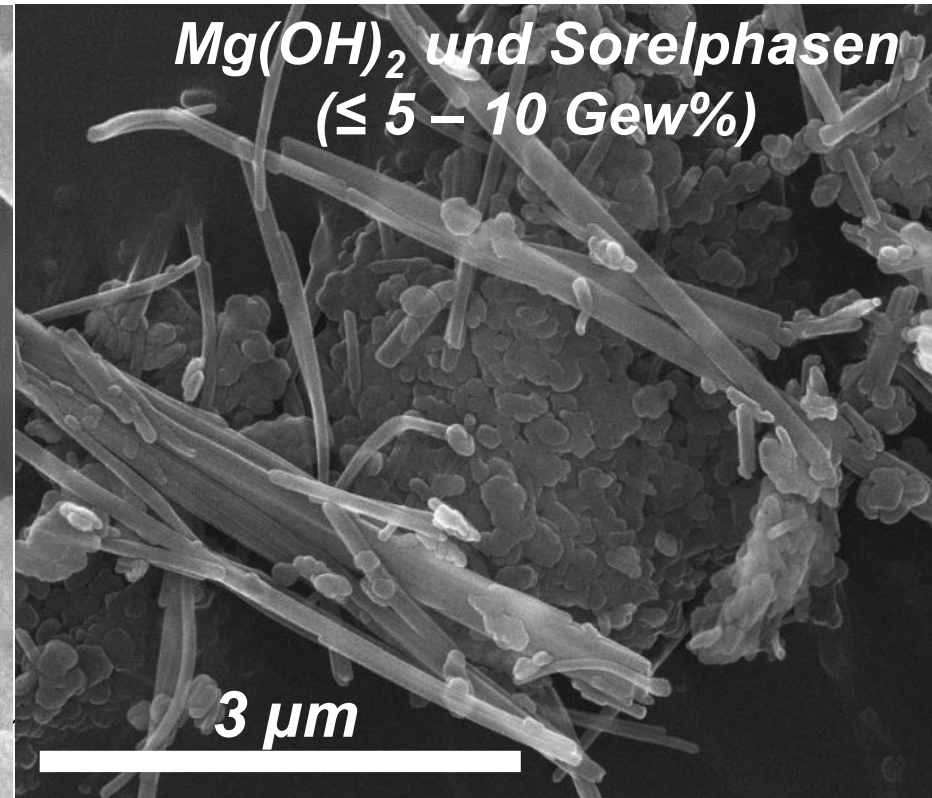
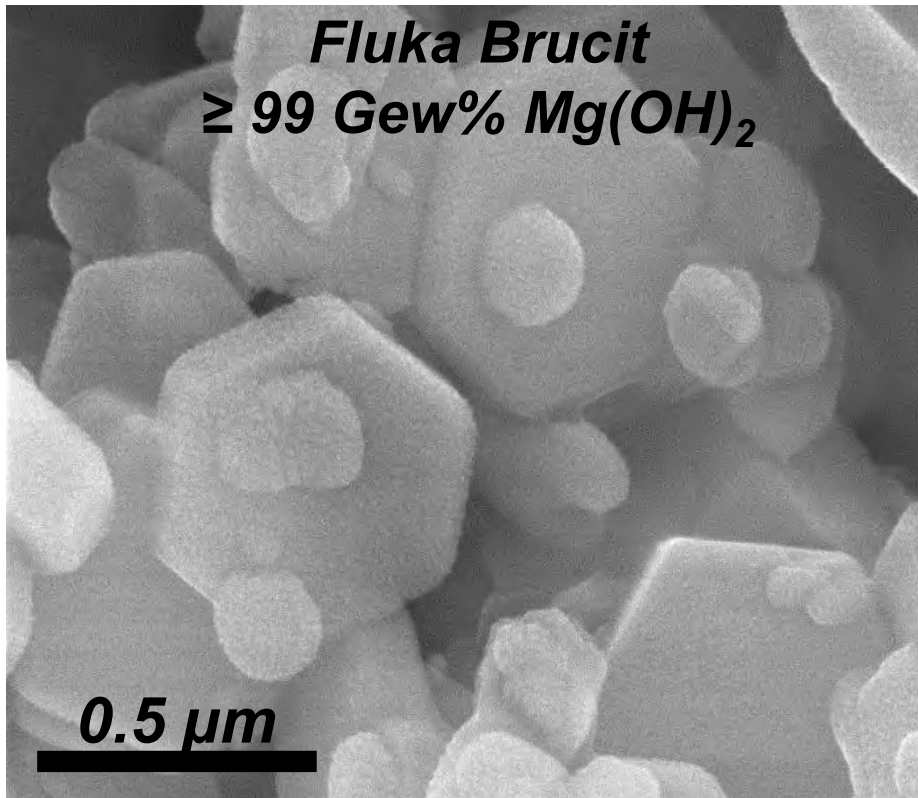


Fluka $Mg(OH)_2$

$Mg(OH)_2:Eu$

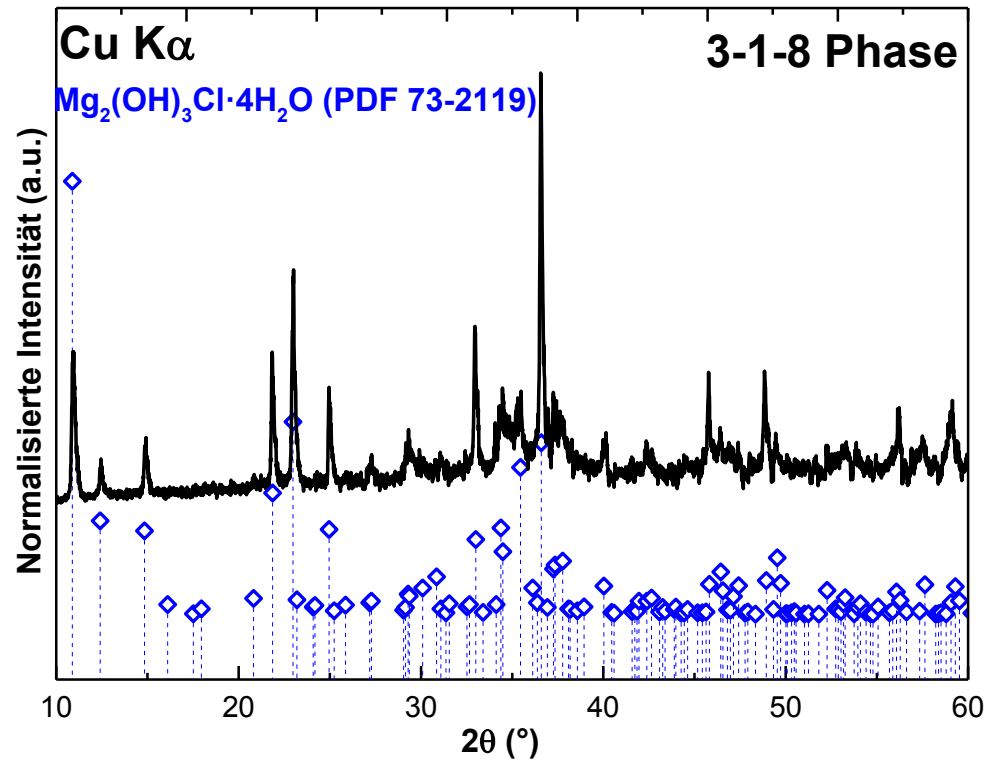
$[Eu(III)] = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$

► N_2 -BET, Raman, **SEM-EDS**, TGA, **XRD**



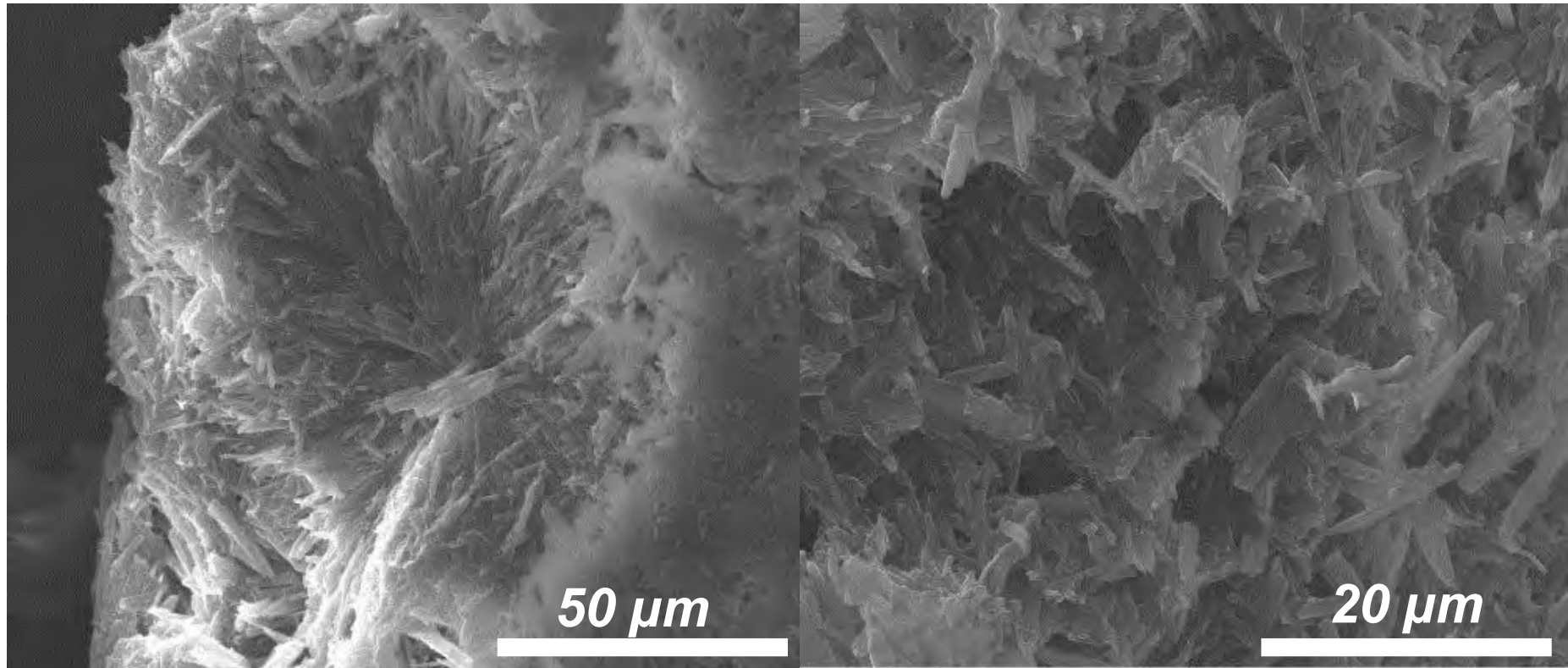
3-1-8 Phase

N₂-BET, Raman, **SEM-EDS**, TGA, **XRD**

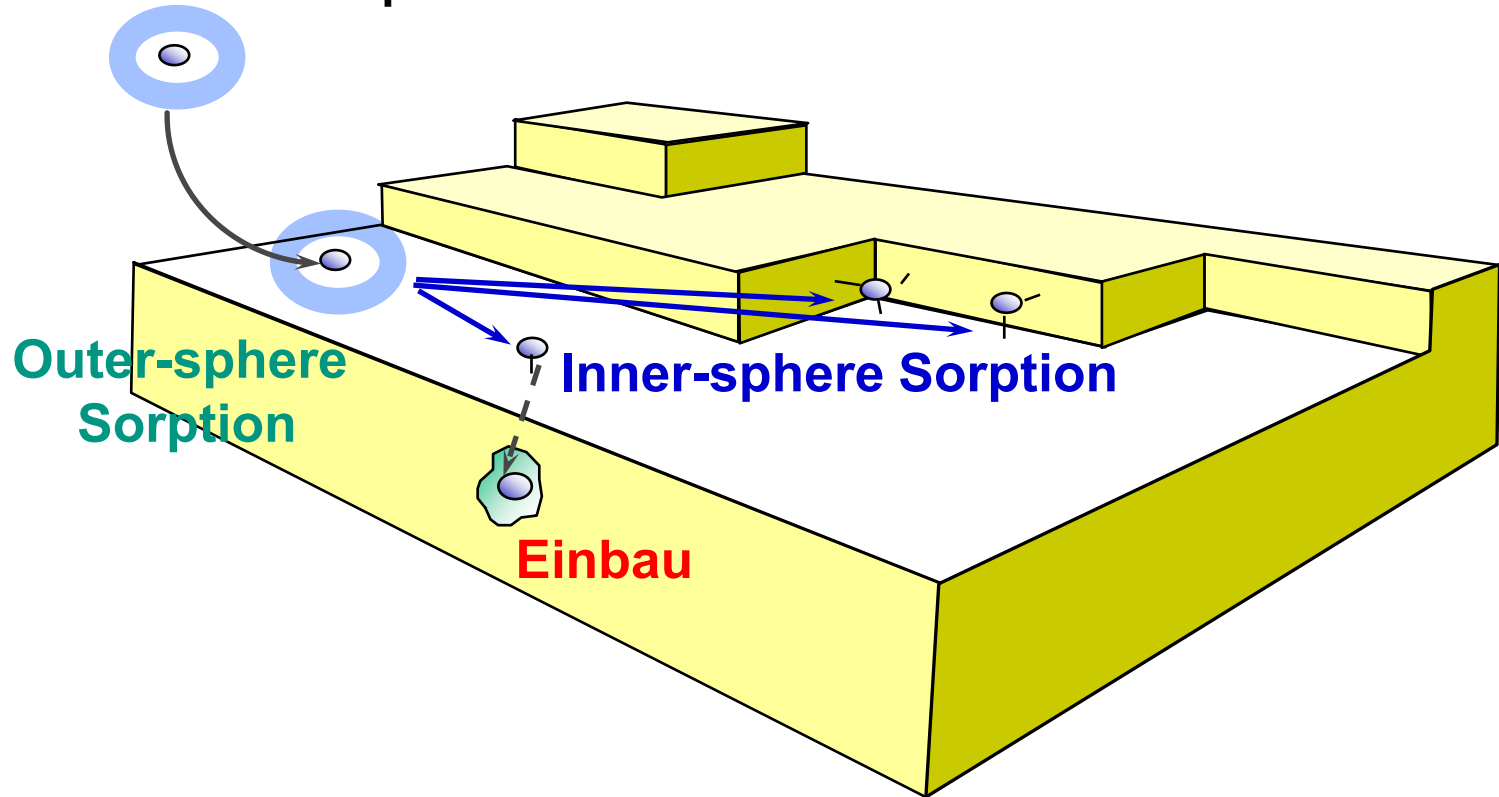


3-1-8 Phase

N₂-BET, Raman, **SEM-EDS**, TGA, **XRD**



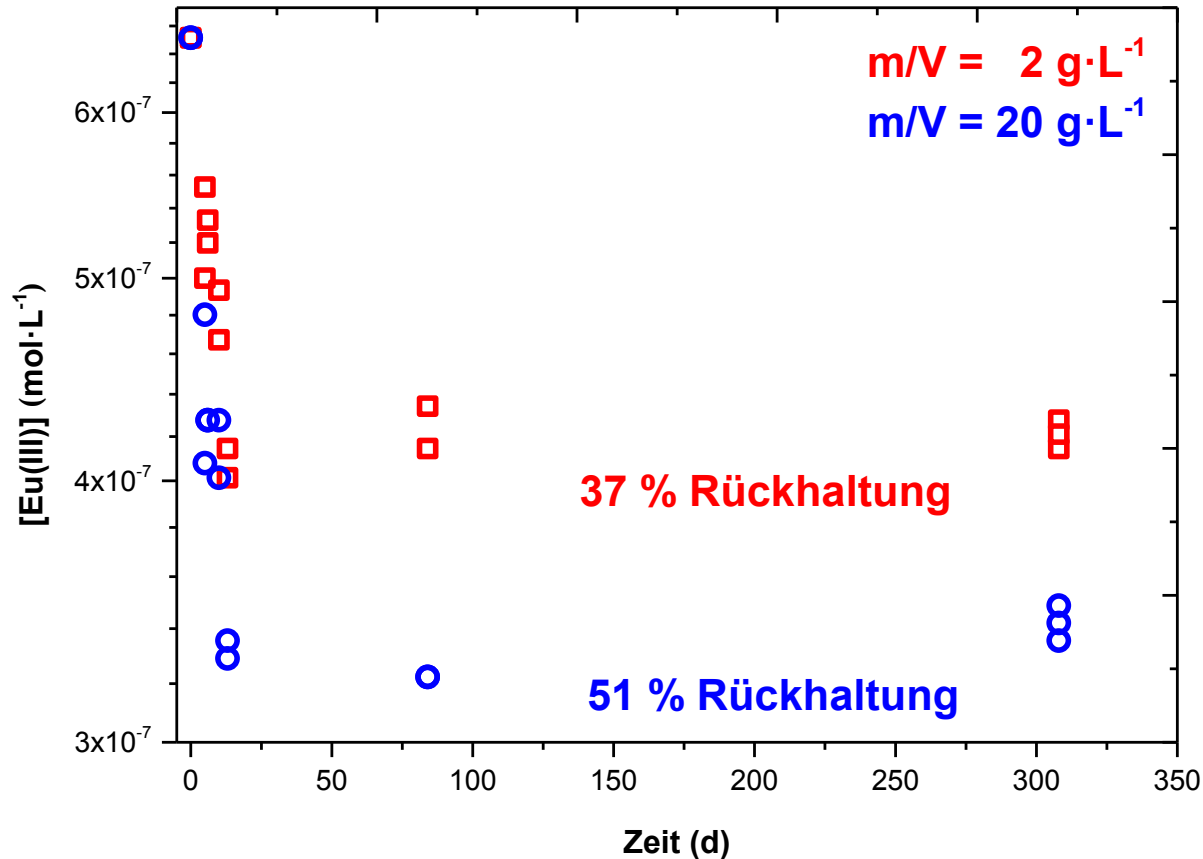
Gelöste Radionuklidspezies



- Die Stärke der Rückhaltung von Radionukliden an Oberflächen nimmt in folgender Reihenfolge zu

Outer-Sphere Sorption < **Inner-Sphere Sorption** < **Einbau in Festphase**

Rückhaltung von Eu/Cm an 3-1-8 Phase und Brucit



Beispiel: Sorption von Eu(III) an 3-1-8 Phase in 3.3 m MgCl₂ Lösung

Die Eu(III)-Konzentration wurde mittels ICP-MS bestimmt

■ 3-1-8 Phase

Rückhaltung von **Eu(III)** > 30-60 %

■ Brucit

Rückhaltung von **Eu(III)** >> 96 %

Rückhaltung von **Cm(III)** 99.99 %

K_D -Wert

> 85 mL·g⁻¹

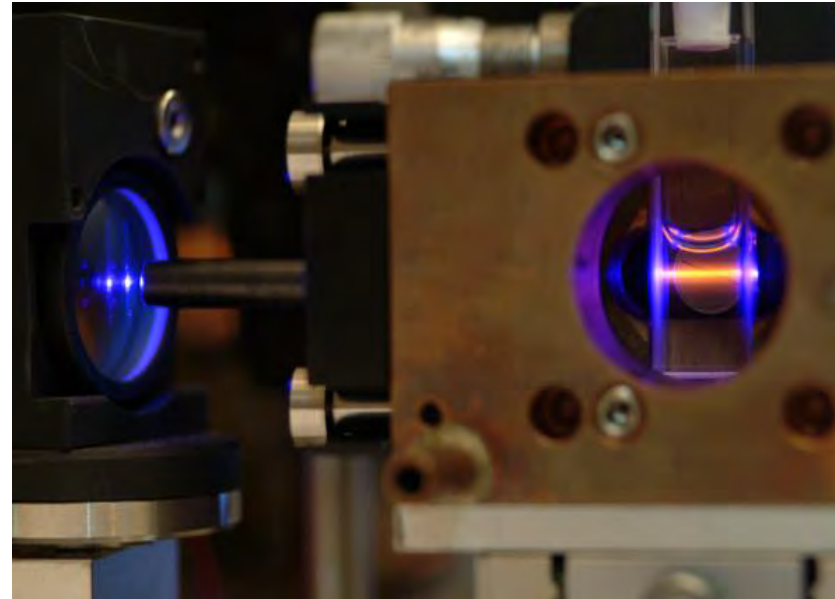
>> 210 mL·g⁻¹

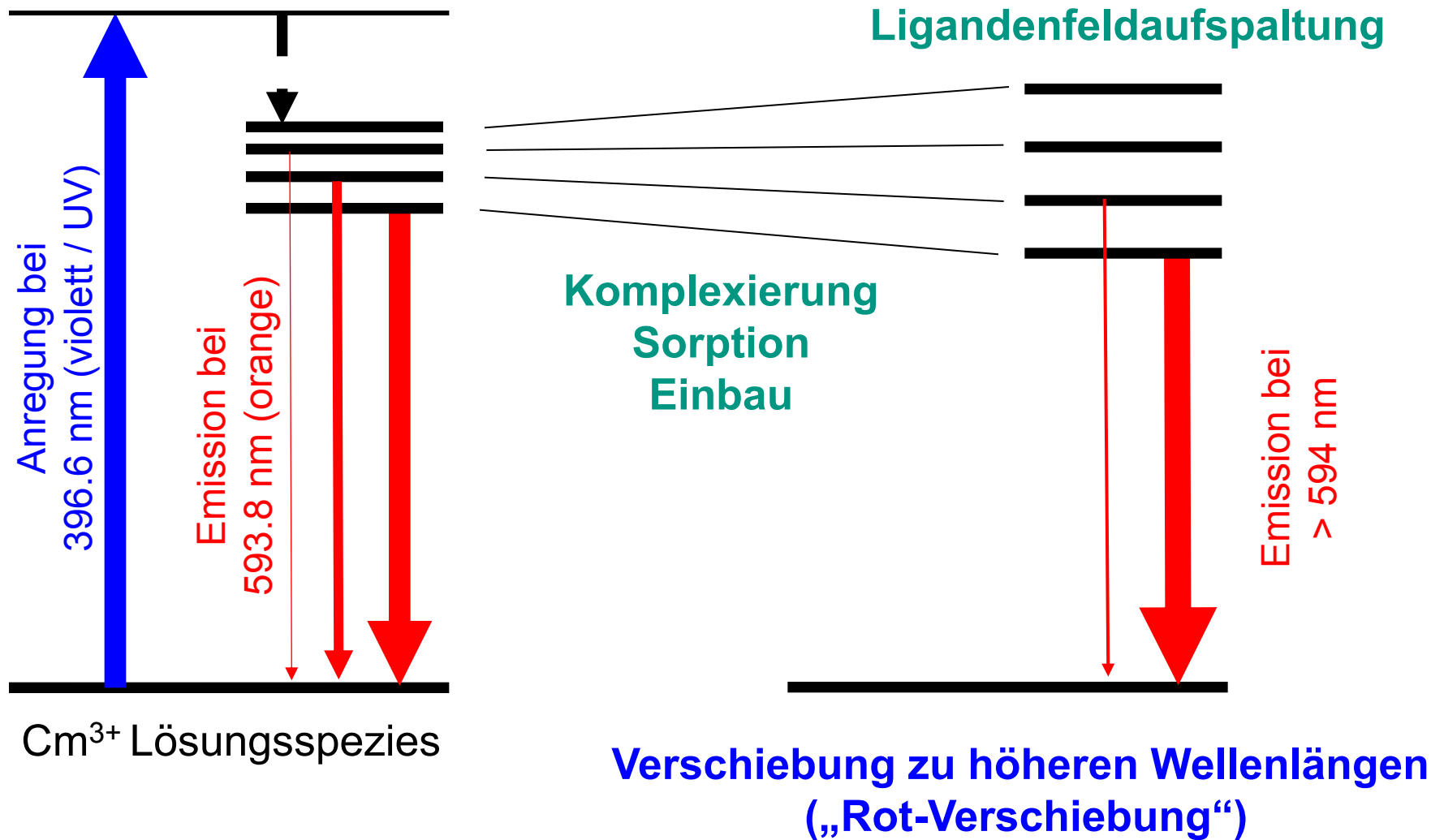
10600 mL·g⁻¹

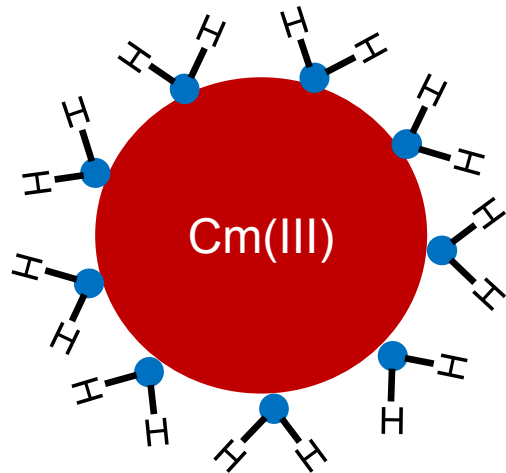
▶ **Starke Rückhaltung von Eu/Cm auf Magnesiabaustoffen**

TRLFS = Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy

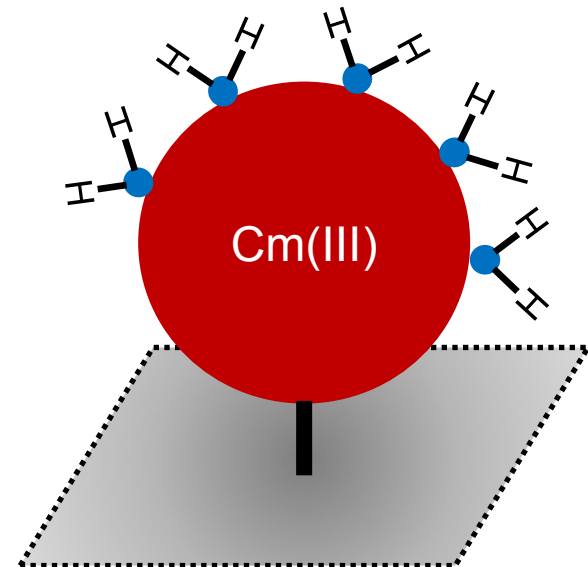
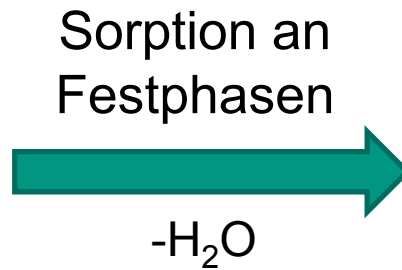
- Quantifizierung von **Cm, Eu-Spezies** in Lösung und in Kontakt mit Festphasen
- Was wird benötigt?
 - Nd:YAG Laser / Farbstoff (Exalite 398)
 - Fluoreszierende Probe
 - U(VI), Am(III), **Eu(III) (inaktiv!)**
 - Cm(III) □ höchste Sensitivität**
 - Detektionssystem







9-fache Koordination mit H₂O



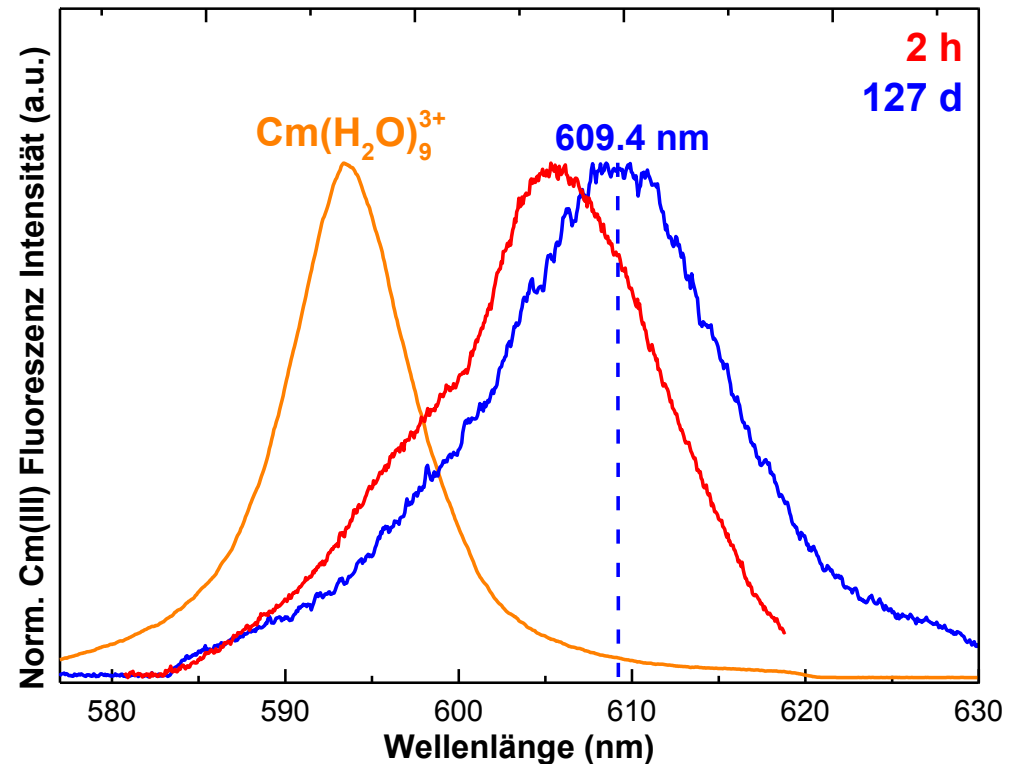
Bindung zur Festphase

Je stärker die Bindung an die Festphase, desto stärker ist die Rot-Verschiebung im Vergleich zur Cm³⁺-Lösungsspezies

► Verschiebung liefert Information über die Speziation von Cm(III)

Beispiel 1: Sorption von Cm(III) an Brucit

- Brucit + $\text{MgCl}_2 \pm \text{NaCl}$
 $I = 0.15 - 5.2$ molal
- Zunächst Inner-sphere Sorption an der Oberfläche
- Innerhalb von 4 Monaten wird Cm in die Kristallstruktur von Brucit eingebaut



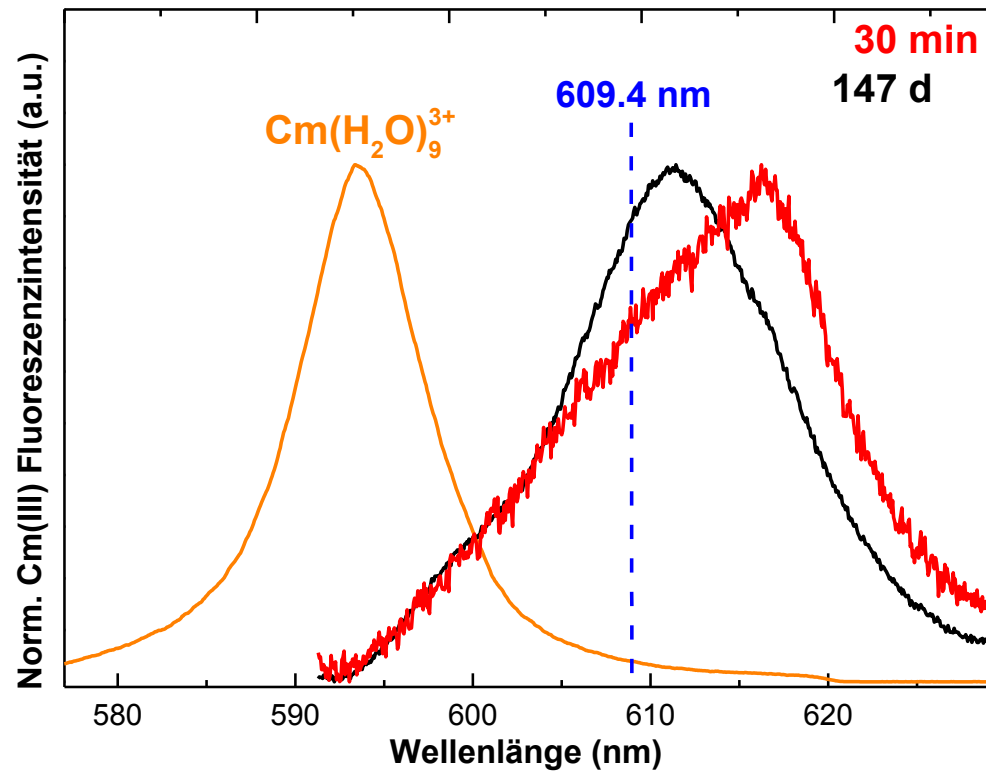
Beispiel 2: Kopräzipitation von Brucit: Cm

■ Brucit + $\text{MgCl}_2 \pm \text{NaCl} + 2 \text{ M NH}_4\text{OH}$

□ $I = 0.15 - 5.2 \text{ molal}$

■ Nach 147 Tagen noch kein Gleichgewicht erreicht

► Tendenz zeigt eine vergleichbare Rotverschiebung wie bei Sorptionsexperimenten



EXAFS-Spektroskopie

EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

- EXAFS-Spektroskopie untersucht die chemische Umgebung auf atomarer Auflösung
 - ▶ Art der Nachbaratome
 - ▶ Koordinationszahl
 - ▶ Interatomare Abstände (Eu-O, Eu-Mg)



- **INE-Beamline für Actinidenforschung an der Angströmquelle Karlsruhe**

EXAFS-Spektroskopie

EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

- EXAFS-Spektroskopie untersucht die chemische Umgebung auf atomarer Auflösung
 - ▶ Art der Nachbaratome
 - ▶ Koordinationszahl
 - ▶ Interatomare Abstände (Eu-O, Eu-Mg)

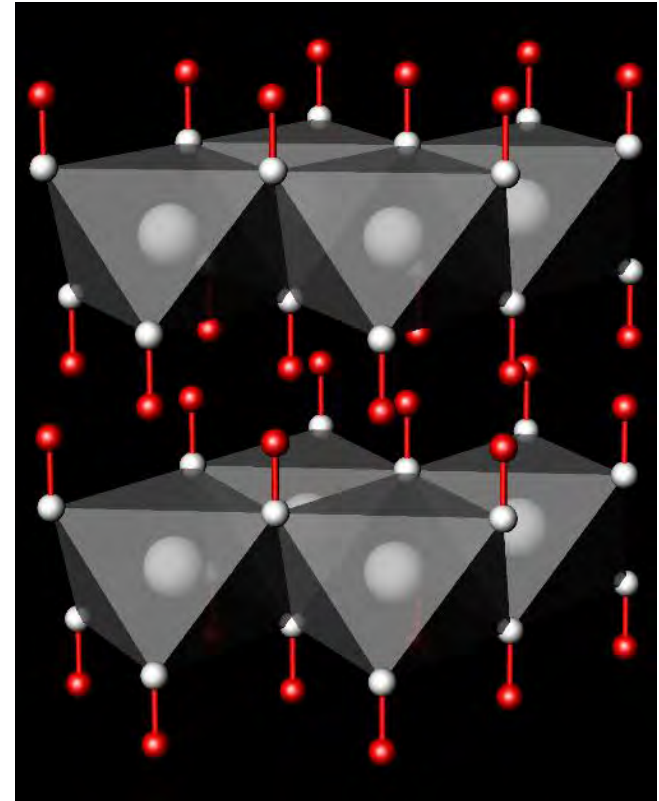


- **INE-Beamline für Actinidenforschung an der Angströmquelle Karlsruhe**

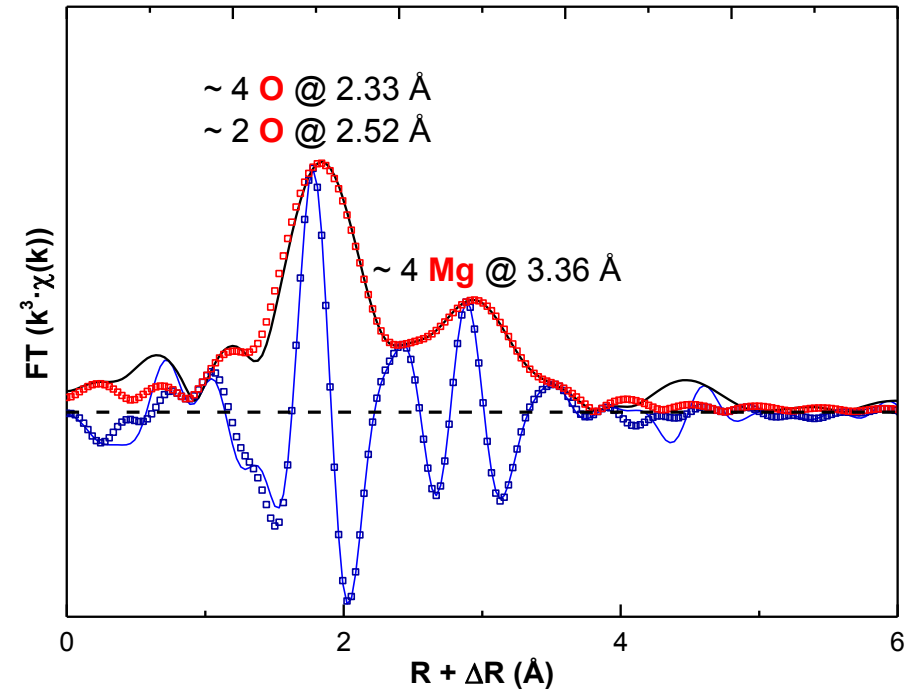
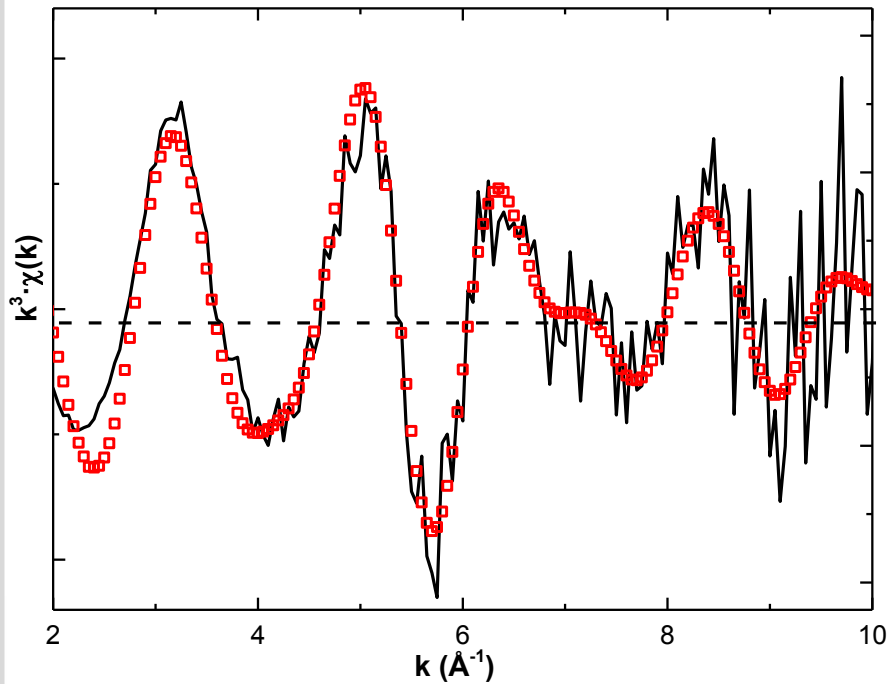


Struktur von Brucit

- Schichtstruktur
- MgO_6 Oktaeder
- Wasserstoff zeigt in die Zwischenschichten
- Idee: Austausch von $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Eu}$



Beispiel: Eu(III)-EXAFS von Brucit:Eu



- Einbau von Eu(III) in die Brucitstruktur
- Verzerrung der MgO_6 -Oktaeder
- Austausch von $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Eu}$

Zusammenfassung & Schlussfolgerungen

- Brucit und 3-1-8 Phase zeigen hohe Rückhaltung von Eu(III) und Cm(III) in Salzlösungen ($I = 0.15 - 15$ molal)

- Brucit K_D (Cm(III)) = 10600 mg·L⁻¹ **99.99 % Rückhaltung**
 3-1-8 Phase K_D (Eu(III)) = ~ 85 mg·L⁻¹ **30 – 60% Rückhaltung**

- TRLFS zeigt
 - a) innerhalb von 127 d Übergang von OF-Sorption zum Einbau in **Brucit**
 - b) innerhalb von wenigen Stunden OF-Sorption an **3-1-8 Phase**

- EXAFS zeigt Einbau in MgO₆-Oktaeder der Brucitstruktur

Brucit und 3-1-8 Phase zeigen günstige Eigenschaften hinsichtlich der Rückhaltung von Actiniden und Lanthaniden in salinaren Lösungen

Danksagung

- Elke Bohnert
- Kathy Dardenne
- Carmen Garcia
- Frank Geyer
- Stefanie Heck
- Tanja Kisely
- Dieter Schild
- Martina Schlieker
- Eva Soballa



- ANKA – Angströmquelle Karlsruhe



- BMWi Projekt VESPA I



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!