

Beiträge zum

3. Internationalen Freiberger Fachkolloquium

Baustoffe und Versatz

05. - 06. Oktober 2017



Mischo - Krichler - Meyer


Symposium **FreiBERGbau**
Rohstoffabbau und Spezialverfahren unter Tage



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

The University of Resources. Since 1765

Entwicklung neuartiger Injektionsmittel auf der Basis von Wasserglas und reaktiver Zusatzstoffe

Engelhardt, H.-J.; Schmidt, H. & Müller-Hoeppe, N.

Wassergläser sind alkalische Lösungen eines Alkalioxids und von Siliciumdioxid. Aufgrund ihres Wassergehaltes lösen sie Salze. Die Folge ist das Gelieren der Wassergläser. Es bilden sich Silikate sowie Minerale, deren Zusammensetzung vom Typ des Alkalioxids (Na_2O , K_2O , Li_2O) und dem Stoffbestand der Salze abhängig ist. Die Fällungsprodukte verstopfen Risse und Poren und verbinden Rissflanken. Aufgrund der abdichtenden und verfestigenden Wirkung werden Salzgesteine sowie salzhaltige Baustoffe und Versatzstoffe mit Wassergläsern, insbesondere Natron-Wassergläsern injiziert.

Das Lösen der Salze erweitert zunächst geringfügig die Hohlräume. Zudem hat das Wasserglas eine Schmierwirkung. Hierdurch können dem Wasserglas nachströmende Suspensionen in Risse und Poren eindringen, die ohne den Einsatz des Wasserglases nicht für die Suspensionspartikel zugänglich wären. In diesem Fall würden bei üblichen partikelgestützten Injektionsmitteln die Riss- oder Poreneingänge verstopfen und Wasser oder allgemein Baustofflösung in die feineren Wegsamkeiten eindringen. Da die Lösungen dieser Baustoffe, im Gegensatz zu den Wassergläsern keine Eigenerhärtung aufweisen, wird keine abdichtende Wirkung erzielt. Zudem kann die Füllung der feinen Wegsamkeiten mit Baustofflösung problematisch im Hinblick auf den Erfolg weiterer Injektionen sein.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Wasserglases wurden genutzt, um partikelgestützte Injektionsmittel ohne die aufgeführten Nachteile herkömmlicher Baustoffe zu entwickeln. Geopolymere belegen, dass Puzzolane und hydraulisch-erhärtende Stoffe, wie die Aluminosilikate Metakaolin und Flugasche in Wasserglas suspendierbar sind und mit diesen zu Festkörpern reagieren. Es zeigte sich, dass auch magnesiumhaltige Stoffe, wie Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid sowie der extrem feine Silikastaub zur Herstellung von Wasserglas-Suspensionen geeignet sind. Zahlreiche dieser Stoffe sind mit unterschiedlicher Korngröße erhältlich. Da zudem Wassergläser über eine weite Spanne der Fließfähigkeit angeboten werden und ebenso inerte Zusatzstoffe eingesetzt werden können, bietet sich die Möglichkeit die entwickelten Baustoffe an eine Vielzahl von Aufgabenstellungen anzupassen. Die Suspensionen erlauben es größere und feine Wegsamkeiten in einem Zuge zu injizieren und sind bei Bedarf mit klassischen Injektionsmitteln auf Zementbasis, Magnesiabindern und reinen Wasserglaslösungen kombinierbar.

Entwicklung neuartiger Injektionsmittel auf der Basis von Wasserglas und reaktiver Zusatzstoffe

HANS-JOACHIM ENGELHARDT, HOLGER SCHMIDT & NINA MÜLLER-HOEPPE

DBE TECHNOLOGY GmbH

✉ engelhardt@dbe.de



Abstract

Riss- oder Porensysteme eines Gesteins oder Versatzes müssen mit partikelhaltigen und danach partikelfreien Baustoffen injiziert werden, wenn eine hohe Dichtigkeit gefordert ist. Im Kali- und Steinsalzbergbau sind die Suspensionen meist Magnesiumoxid-Systeme (Magnesiabinder). Die Fähigkeit mit Salzen und Salzlösungen zu reagieren und Feststoffe zu bilden, legen es nahe Wasserglas-Lösungen einzusetzen. Wassergläser reagieren ebenso mit Magnesiumoxid (MgO) und vielen weiteren magnesiumhaltigen Stoffen und amorpher Kieselsäure. Dies war die Grundlage einen neuen Typ von Injektionsmitteln zu entwickeln. Bei diesen Mischungen wird im Gegensatz zu MgO-basierten Baustoffen ausgehend von ihren Strömungswegen keine inerte Lösung, sondern Wasserglas in angrenzende Bereiche abgepresst. Eine Schmierwirkung des Wasserglases verbessert zudem das Eindringvermögen der Partikel in Hohlräume. Durch diese Effekte steigt das Ausmaß der Hohlräumeauffüllung mit reaktivem Material und es ergibt sich die Möglichkeit die Anzahl der Injektionen zu reduzieren. Die Mischungen sind mit Magnesiabindern und reinen Wassergläsern kombinierbar und bereichern damit die Palette an Injektionsmitteln.

Einleitung

Eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Injektion ist, dass das Injektionsmittel mit einem Druck eingebracht wird, der es erlaubt die für das Injektionsmittel zugänglichen Hohlräume zu verfüllen. Da der Druckverlust beim Strömungsprozess ansteigt, erfordert beispielsweise das Verfüllen kleiner im Vergleich zu größeren Wegsamkeiten einen höheren Injektionsdruck. Um ein Abfließen des Injektionsmittels oder ein Verdrängen des Injektionskörpers einzuschränken, sind zuerst größere Hohlräume zu verfüllen und danach immer kleinere Wegsamkeiten. Bei vergleichbarem Feststoffanteil fließen Baustoffe mit groben Korn besser als feinkörnige Baustoffe. Aus diesem Grund werden vorlaufend zu den eigentlichen Riss- oder Poreninjektionen zuerst gröbere Baustoffe in Hohlräume verfüllt und dann größere Risse verpresst.

Die Injektion von Rissen oder Poren abnehmender Weite bzw. Größe erfordert den Einsatz von Injektionsmitteln zunehmender Feinheit. Aufgrund der Schwierigkeit extrem feine Partikel herzustellen, der Neigung zur Partikelagglomeration und des ansteigenden Wasseranspruchs von Partikeln abnehmender Größe, die bei vergleichbarem Feststoffanteil,

deren Fließfähigkeit einschränkt, ist jedoch der Anwendungsbereich der Suspensionen begrenzt (Abbildung 1). Es sind abschließend partikelfreie Injektionsmittel einzusetzen. Ihr Eindringverhalten wird von der Viskosität und ihrem zeitlichen Verhalten beeinflusst, das neben der „Eigenerhärtung“ auch abhängig ist von Reaktionen mit dem Injektionskörper und vorhandenen Lösungen.

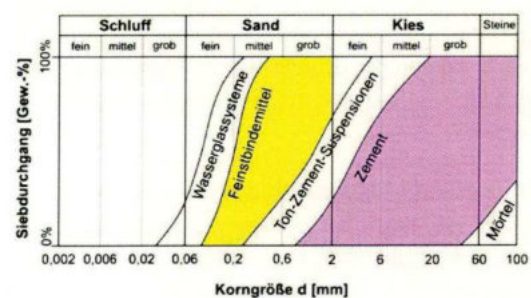


Abbildung 1 Anwendungsgrenzen von Verfüll- und Injektionsmitteln im Lockergestein nach OSEBOLD (2008)

Bei der Injektion von Suspensionen können Lösungen des Baustoffs in Poren oder Risse bzw. Rissspitzen abgepresst werden, die für die Partikel nicht zugänglich sind. Die Lösungen können das Eindringen nachfolgender Injektionsmittel behindern, vor allem,

wenn sie mit den Injektionsmitteln reagieren, wie dies zum Beispiel bei Wassergläsern und isocyanathaltigen Stoffen der Fall ist. Des Weiteren können die abgepressten Baustofflösungen von später zutretenden Fluiden verdrängt werden, so dass das Erzielen der geforderten Abdichtwirkung erschwert wird. Aufgrund dieser Schwierigkeit werden von partikelgestützten Injektionsmitteln häufig Filterstabilitäten geprüft und Grenzwerte des Baustoffblutens (Bildung von Überstandslösung) festgelegt.

Dieser Effekt tritt bei partikelfreien Injektionsmitteln nicht auf. Zahlreiche dieser Stoffe schwinden jedoch. Im Falle von Wasserglas (kieselsäurehaltige Lösung) entstehen im Zuge der Feststoffbildung sogenannte Synäreselösungen. Hierdurch könnten bei der Injektion größerer Hohlräume Restwegsamkeiten verbleiben. Bei großen Hohlräumen hat die Schwerkraft einen großen Einfluss auf das Eindring- bzw. Ausbreitverhalten. Aufgrund dieses Sachverhaltes und dem Vermögen auch in kleine Wegsamkeiten einzudringen, besteht die Möglichkeit, dass partikelfreie Injektionsmittel sich unkontrolliert verteilen könnten. Demzufolge ist ihr Anwendungsbereich auf feine Risse und kleine Poren beschränkt.

In Wassergläsern können jedoch zahlreiche inerte und reaktive Stoffe suspendiert werden. Die Verarbeitbarkeit und Verarbeitungszeit dieser Suspensionen erlaubt ihren Einsatz als Injektionsmittel. Auf diese Weise können Injektionsmittel entwickelt werden, die bezüglich der Injektion von Gesteinen und Versatzstoffen, neben den vorteilhaften Eigenschaften klassischer Baustoffe neue Möglichkeiten der Injektionsstrategie eröffnen.

Im Kali- und Steinsalzbergbau werden häufig Magnesiabinder und Wassergläser injiziert. Als Grundlage zum Verständnis einer neuen Familie an Injektionsmitteln, die mit diesen klassischen Baustoffen verwandt sind, werden im Folgenden Informationen zur Zusammensetzung und zu den Eigenschaften von Magnesiabindern und Wassergläsern beschrieben. Danach werden die Gründe für die Materialentwicklung und Erkenntnisse des Entwicklungsprogramms vorgestellt.

Der Baustoff Magnesiabinder

Grundkomponenten dieser Baustoffe sind Magnesiumoxid (MgO) und/oder Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) sowie eine hochkonzentrierte magnesiumhaltige Salzlösung. In Analogie zu den zementbasierten Baustoffen können sie weitere inerte (Typ I) oder reaktive (Typ II) Zusatzstoffe enthalten sowie Gesteinskörnung und Zusatzmittel, wie Fließmittel. Ihre Verarbeitungszeit ist abhängig von der Reaktivität des Bindemittels, die wiederum von der Mahlfeinheit und den Bedingungen beim Herstellungsprozess beeinflusst wird.

Die Fließfähigkeit von Baustoffen erfordert einen Abstand zwischen den suspendierten Partikeln, so dass eine Sedimentation und Phasentrennung nicht auszuschließen ist. Im Allgemeinen ist jedoch die Neigung von Magnesiabindern zum „Bluten“ oder zum Drainieren der Baustofflösung gering. Bei der Durchführung von Injektionen ist aber zu berücksichtigen, dass das Aufbringen des Injektionsdrucks das Absondern von Lösung begünstigt. Die Blut- oder Drainagelösungen sind ähnlich zusammengesetzt wie die Anmischlösung.

Eine Besonderheit der Magnesiabinder ist, dass neben Wasser auch Magnesiumsalze der Baustofflösung von den Bindemitteln gebunden werden. Bei der üblichen Variante mit Magnesiumchloridlösung entstehen Magnesiumoxichloride. Bezüglich der Abdichtung von Wegsamkeiten ist eine vorteilhafte Eigenschaft die Volumenexpansion beim Erhärten bzw. bei eingeschränkter Möglichkeit des Volumenanstiegs die Entwicklung eines Drucks auf das umgebende Medium (Gestein, Versatz).

Zusammensetzung und Eigenschaften von Wasserglas

Wassergläser sind wässrige Lösungen von Alkalisilikaten. Der Gehalt an Alkalien ist erforderlich, damit die Silikate (Si-haltige Spezies und Kolloide) bei einem hohen pH-Wert als eine stabile Lösung vorliegen. Als Injektionsmittel kommen Natronwasserglas (Na) sowie in speziellen Anwendungsfällen Kaliwasserglas (K) zum Einsatz.

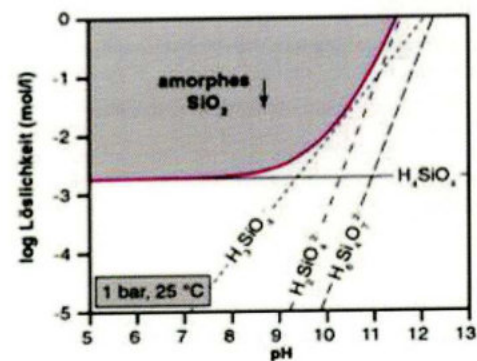


Abbildung 2 Löslichkeit von SiO₂ in Wasser bei 25 °C und 1 bar sowie die Bedeutung der einzelnen Si-haltigen Spezies für die Erhöhung der Löslichkeit bei steigendem pH-Wert (MARKL, 2008)

Handelsübliche Wassergläser werden nach ihrer Dichte in der Einheit Grad Baumé (Einheitenzeichen °Bé) klassifiziert. Die Umrechnung von Grad Baumé in die Einheit Gramm pro Kubikzentimeter erfolgt nach Gleichung (1).

$$\text{Dichte [g/cm}^3\text{]} = 145 / (145 - \text{°Bé}) \quad (1)$$

Nach Tabelle 1 variiert die Dichte (Grädigkeit) der Produkte geringfügig. Die Dichtezunahme der Wassergläser beruht auf dem Anstieg der Anteile an Silikaten und Na^+ bzw. NaOH (in der Tabelle als Na_2O), der erforderlich ist damit eine „ SiO_2 -Lösung“ vorliegt. Mit zunehmender Dichte nimmt der Wassergehalt ab und steigt die für Injektionen relevante Viskosität.

Tabelle 1 Dichte sowie mittlere Na_2O - (Na -) und SiO_2 -Gehalte von Standard-Natronwassergläsern

Grädigkeit [°Bé]	Dichte [g/cm ³]	Na_2O (Na)	SiO_2
37/40	1,34–1,38	8,2 (6,1)	27,3
40/42	1,38–1,41	9,1 (6,8)	30,0
48/50	1,49–1,53	12,4 (9,2)	32,4
50/52	1,55–1,56	14,1 (10,5)	34,0

Reaktionen der Wassergläser, die zur Bildung von Feststoffen führen, beruhen auf einer Senkung des pH-Wertes, einem Entzug von Wasser und/oder einem Kontakt mit Salzlösungen bzw. leicht löslichen Salzen. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Silikaten sowie die Reaktion von Wassergläsern mit Kohlendioxid wird bisher im Bereich der Injektionstechnik nicht genutzt. Häufig wirken mehrere Einflüsse. So sinkt bei der Reaktion mit dem Salz Carnallit ($\text{KMg}\cdot\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) auch der pH-Wert, weil sich Magnesiumoxichloride bilden, die zusätzlich Wasser binden. Analoge Reaktionen erfolgen bei Kontakt mit Magnesiumsulfaten, wie Kieserit ($\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). Bei der Reaktion mit Anhydrit (CaSO_4) wirkt das Salz und entsteht Gips ($\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), so dass die freie Wassermenge gesenkt wird.

Mit dem Wasseranteil der Wassergläser sinkt das Vermögen mit Salzen zu reagieren, offensichtlich weil in Folge des geringeren Wassergehaltes weniger Salz, das als Härter fungiert, in Lösung gehen kann. Teilweise liefern die Salze jedoch selbst Wasser. So entsteht beispielsweise beim Kontakt mit kristallwasserhaltigem Carnallit im Vergleich zu Sylvit (KCl) oder Halit (NaCl) mehr Härterlösung. Wassergläser höherer Dichte, d.h. mit geringerem Wasseranteil, eignen sich daher vor allem für die Injektion von Gesteinen oder Versatzkörpern mit Carnallitanteilen.

Das Einsetzen der Fällungsreaktionen wird in Folge der Bildung eines Silikatgels (amorphes Siliciumdioxid) gelieren genannt. Im salinaren Milieu fallen die zuvor gelösten Silikatanteile fast vollständig aus, wie die Abbildung 3 verdeutlicht.

Es bilden sich in Folge von Kondensationsreaktionen dreidimensionale Silikat-Netzwerke (Abbildung 4). Amorphe Silikate waren noch nach Lagerungszeiten der Proben von über 7 Jahren nachweisbar.

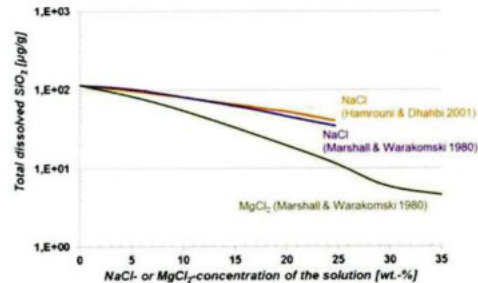


Abbildung 3 Löslichkeit von amorphem Siliciumdioxid in NaCl- und MgCl_2 -Lösungen (aus ENGELHARDT, H.-J. & VON BORSTEL, L.E., 2014, vgl. MEYER & WILLMS, 2009)

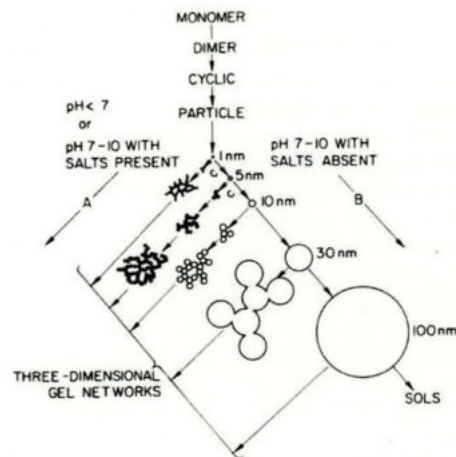


Abbildung 4 Polykondensationsverhalten von Kieselsäure (Gelformierung) nach ILER (1979)

In Abhängigkeit vom Typ des Wasserglases und der Zusammensetzung der Lösungen oder Salze können sich weitere Minerale bilden. So entsteht bei Natronwassergläsern Natronlauge und als Folgeprodukt Halit (Abbildung 5). Bei einem Kontakt mit Mg-haltigen Lösungen oder Salzen bilden sich Magnesiumsilikate sowie die bereits erwähnten Magnesiumoxichloride.

Die Reaktionsprodukte verstopfen Risse und Poren und verbinden Rissflanken. Aufgrund der abdichtenden und verfestigenden Wirkung sind Wassergläser im Salz ein bewährtes Injektionsmittel. Grundsätzlich sind die Prozesse vergleichbar mit Vorgängen in der Natur, wie die Bildung von Quarzen im eindunstenden Meerwasser sowie dem Auftreten von Verkieselungen in der Nähe von Evaporitformationen (JAWORSKA, 2004; MOOS, 1932).

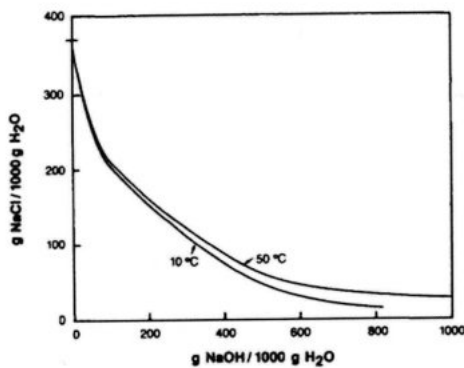


Abbildung 5 Löslichkeit von NaCl in NaOH-Lösungen nach LINKE & SEIDELL (1958, 1965)

Beschreibung der Baustoffentwicklung und wesentlicher Befunde

Grundlage zur Entwicklung der wasserglashaltigen Suspensionen war die Erkenntnis, dass Wassergläser mit zahlreichen Mg-haltigen Stoffen und amorphem Silikat reagieren. Erste Tests ergaben, dass diese Reaktionen so langsam sind, dass die Verarbeitungszeiten für einen Einsatz der Suspensionen als Injektionsmittel ausreichend lang sind. Zudem zeigte sich, dass vielfältige Möglichkeiten bestehen, die Verarbeitbarkeitszeit und allgemein die Materialeigenschaften zu steuern. Neben der Stoffauswahl und der Rezepturzusammensetzung ist diesbezüglich die Verfügbarkeit unterschiedlich feiner und reaktiver Feststoffe und die Vielzahl an Wasserglassorten (vgl. Tabelle 1), sowohl bezüglich der gelösten Alkalien als auch der Grädigkeit (Dichte, Viskosität) hervorzuheben. Im Hinblick auf eine weitere Materialoptimierung können in Analogie zu Magnesiabindern oder zementbasierten Baustoffen inerte Zusatzstoffe zugegeben werden. In Bezug auf die Verwendung von Wasserglas als flüssige Phase sind die Mischungen mit Geopolymeren verwandt, die jedoch Alumosilikate als Bindemittel enthalten. Erfahrungen, die mit Geopolymeren gesammelt wurden, ermutigten ebenso dazu die Entwicklungsarbeiten zu intensivieren.

Schwerpunkt der Untersuchungen waren zu Beginn Mischungen mit Magnesiumoxid und Natronwasserglas (NWG), da der Einsatz von NWG und von Magnesiabindern mit MgO wesentliche Säulen erfolgreich durchgeführter Injektionsprogramme waren. Durch die Verwendung üblicher Ausgangsstoffe werden auch aus dem Arbeit- bzw. Gesundheitsschutz resultierende Anforderungen erfüllt. Zudem sind die MgO-NWG-Mischungen stofflich ein Bindeglied reiner Wassergläser und MgO-haltiger Magnesiabinder. Zur Entwicklung der Injektionsmittel trugen auch Erfahrungen bei, die zeigten, dass Wassergläser und Magnesiabinder im Rahmen einer Injektion verpresst

werden können. Die Reaktionsfront am Kontakt der Baustoffe behinderte nicht den Verpressvorgang. Vielmehr verbesserte eine Schmierwirkung des Wasserglases das Eindringvermögen des nachströmenden Magnesiabinders.

Resultate rheologischer Untersuchungen

Zunächst erfolgten Prüfungen der rheologischen Eigenschaften von MgO-NWG-Mischungen, um Einsatzbereiche der Mischungen festlegen zu können und Möglichkeiten zur Optimierung von Injektionsprogrammen zu identifizieren. Arbeiten erfolgten auch zur Prüfung des Reaktionsvermögens der Mischungen mit Salzen und Salzlösungen. Dabei wurde sich vor allem auf die Injektion von Rissen und Poren im Salzversatz fokussiert.

Bei klassischen Injektionsmitteln werden zur Gewährleistung der Verarbeitbarkeit oder allgemein der Konformität mit den Materialanforderungen Bandbreiten der Rezepturzusammensetzung festgelegt. Bei einfachen Systemen kann diese Bandbreite mit Hilfe minimaler und maximaler Feststoff-Lösungsverhältnisse (F/L-Werte) spezifiziert werden. Der minimale F/L-Wert resultiert bei fließfähigen Standardbaustoffen aus der Neigung zum Entmischen. Sedimentieren alle Partikel mit nahezu einheitlicher Geschwindigkeit, so bildet sich auf der Baustoffoberfläche eine Lösungsschicht (Baustoffbluten). Die Lösungsabgabe kann zusätzlich unter Druckeinfluss geprüft werden (Filterstabilität). Ist die Sinkgeschwindigkeit größer und/oder schwerer Partikel höher als die der Feinanteile, entsteht ein inhomogener Baustoff. Die Suspension ist in diesem Fall nicht sedimentationsstabil.

Das Erfordernis minimale F/L-Werte festzulegen, bestünde bei den neuen Injektionsmitteln nur, wenn größere Hohlräume verfüllt werden sollten. Dieser Anwendungsbereich wird zunächst jedoch nicht in Betracht gezogen. Für das Verfüllen größerer Hohlräume werden aufgrund der zahlreichen positiven Erfahrungen des praktischen Einsatzes klassische Magnesiabinder favorisiert.

Bei einem Einsatz als Injektionsmittel kann es jedoch bei den neuen Baustoffen von Vorteil oder sogar erforderlich sein, blutende oder stark blutende Mischungen zu verpressen, insbesondere wenn neben den Fließwegen der Suspension ein größeres Volumen nicht partikelzugänglicher Hohlräume zu injizieren ist. So steigt mit der Menge der experimentell ermittelten Blutlösung, der Suspensionsanteil an Wasserglas, der in feine Risse, Rissspitzen und/oder Poren eindringen kann. Im Salzversatz kann Baustoffen auch durch Kapillarkräfte Lösung entzogen werden. Bei MgO-NWG-Mischungen kann dieser Effekt durch einen erhöhten Wasserglasanteil kompensiert werden.

Die Mischungen enthalten als Feststoff nur Magnesiumoxid. Prüfungen der Sedimentationsstabilität konnten daher entfallen. Indexversuche von Rezepturen mit weiteren Zusatzstoffen und Gesteinskörnung zeigten aber, dass die Mischungen in Bezug zur Sedimentationsstabilität robust sind. Bei den Experimenten trat kein Entmischen der Grob- und Feianteile auf, ebenso nicht bei einem Verdichten (Rütteln) der frischen Baustoffe. Aus dem Injektionsprozess ergeben sich keine Anforderungen an das Sedimentationsverhalten, da die zum Einsatz kommenden Leitungen einen geringen Querschnitt haben. In Folge des Schereinflusses tritt wie im Riss- oder Porensystem der Injektionskörper ein Nachmischeffekt ein. Darüber hinaus sind die Fließzeiten und damit die potentiell verfügbaren Sedimentationszeiten gering. Demnach sind minimale F/L-Werte nicht festzulegen. Der Einsatzbereich der potentiell einsetzbaren Mischungen endet mit reinem Wasserglas. Die Sedimentation von Partikeln ist aber bei der Lagerung der Suspensionen, beispielsweise im Vorlagebehälter der Pumpe zu beachten und erfordert gegebenenfalls die Installation eines Rührwerkes.

Bei Feststoffanteilen, vergleichbar mit Magnesiabinder-Suspensionen ist die Neigung zur Partikelsedimentation geringer. Sie sinkt bei einer Abnahme der Größe der suspendierten Partikel und mit der Grädigkeit des Wasserglases. Wie zu erwarten steigt sie aber mit der Dauer der Verarbeitungszeit.

Die Mischungen weisen im Anwendungsbereich eine höhere Viskosität als klassische Injektionsmittel auf. Dieser Befund ist plausibel, weil Wassergläser im Vergleich zu Wasser oder Salzlösungen viskoser sind und Feststoffe die Viskosität einer Suspension erhöhen. Praktische Erfahrungen zeigen aber, dass diese höhere Viskosität der MgO-NWG-Mischungen für den Einsatz als Injektionsmittel nicht grundsätzlich zu Schwierigkeiten führt. In Analogie zu den klassischen Baustoffen besteht aber trotzdem die Notwendigkeit, dass größere Hohlräume oder Wegsamkeiten zunächst sorgfältig zu verfüllen bzw. zu injizieren sind, damit die erforderlichen Injektionsdrücke aufgebracht werden können.

Maximale F/L-Werte sind festzulegen, weil bei Suspensionen die Viskosität und folglich die zum Fördern erforderlichen Schubspannungen mit dem Feststoffvolumenanteil zunächst linear und dann aufgrund der extremen Zunahme von Partikelkollisionen überproportional ansteigen. Nach Ausbreitversuchen und Marsh-Trichter-Tests sollte bei Mischungen mit MgO, das einen d_{95} -Wert von etwa 70 μm hat und in NWG der Grädigkeit 37/40 suspendiert ist, beispielsweise ein F/L-Wert von 0,25 nicht wesentlich überschritten werden, entsprechend einem MgO-Massenanteil von 40 %.

Befunde zum Gelieren und Erhärten

Im Verlauf von chemischen Reaktionen sinkt das Volumen der Feststoffe. Im Vergleich zum freien Wasser in Lösungen benötigt das Kristallwasser ein geringeres Volumen. Dieses chemische Schwinden führt meist zu einer Volumenabnahme von Baustoffen beim Erhärten (autogenes Schwinden). Der Aufbau von Kristallstrukturen führt jedoch dazu, dass das autogene geringer ist als das chemische Schwinden oder es kann sogar zu einer Volumenexpansion führen, wie die Erfahrungen mit Magnesiabindern belegen. Die Experimente zeigten häufig ein geringfügiges Schwinden der MgO-NWG-Mischungen. Beim Einsatz einzelner MgO-Typen wurde aber auch ein Volumenanstieg festgestellt bzw. ein Druckaufbau (Abbildung 6).

Untersuchungen zeigen ferner, dass ausgepresstes und als Blutlösung gewonnenes Wasserglas noch nach mehreren Jahren mit Salzlösungen reagieren kann. Die Abbildung 7 zeigt einen erhärteten Probekörper mit einer Schicht von Blutlösung, die durch nachträgliche Zugabe von NaCl-Lösung zum weiteren Gelieren und Erhärten angeregt wurde.

Stabilität der Materialien im salinaren Milieu

Ein Lösen der Reaktionsprodukte kann im salinaren Milieu ausgeschlossen werden (vgl. Abbildung 3). Vielmehr sind Folgereaktionen möglich, wie die Bildung von Magnesiumoxichloriden bei der Reaktion mit Magnesiumchloridlösungen, wie sie im Kali- und Steinsalzbergbau auftreten können. In Folge der Nachreaktionen werden weitere mobile Phasen gebunden und das Feststoffvolumen steigt.

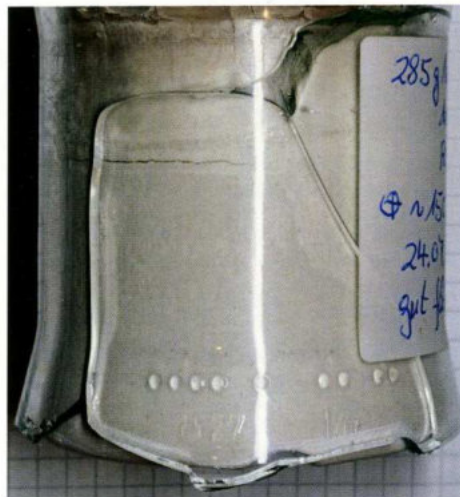


Abbildung 6 Sogenannter Glasbruchtest mit einer Mischung von Magnesiumoxid und Natronwasserglas der Grädigkeit 37/40.

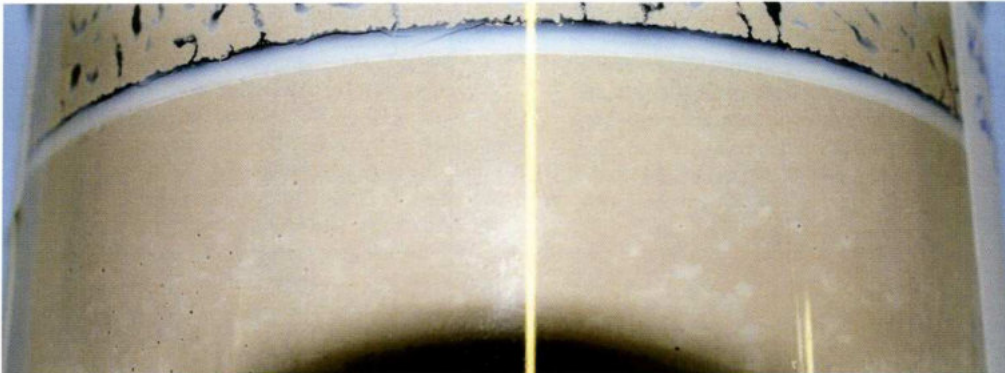


Abbildung 7 Erhärtete Mischung mit 45 Massen-% Magnesiumoxid (Typ F4-200) und 55 Massen-% Natronwasserglas 37/40. Auf der Baustoffoberfläche bildete sich in Folge des Blutens (durch Sedimentation) eine dünne Schicht mit Silikatgel, auf die gesättigte NaCl-Lösung gegeben wurde. Die Schicht wurde weiß und fest.

Dieser Effekt hat einen positiven Einfluss auf die Abdichtung von Salzgesteinen und Salzversatz.

Literaturverzeichnis

BIRK, T. ET AL. (2016). *Epidemiologische Studie zu gesundheitlichen Effekten bei untertage Beschäftigten mit Exposition gegenüber Dieselmotorabgasen und Sprenggasen Stickstoffoxide*. Ramboll Environ Germany GmbH, Frankfurt am Main. Berufsgenossenschaft

ENGELHARDT, H.-J. & VON BORSTEL, L.E. (2014). *The behaviour of sodium silicate solutions (water glass) in the saline environment and their use in salt mining*. Z. Dt. Ges. Geowiss., 165: 115–122, Stuttgart.

ILER, R.K. (1979). *The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley & Sons.

JAWORSKA, J. (2004). *Euhedral quartz crystals from salt diapir near Wapno (central Poland)*. Prz. Geol., 52: 64–68.

LINKE, W.R. & SEIDELL, A. (1958). *Solubilities-Inorganic and Metal-Organic Compounds*. Vol. I (Vol. II, 1965). American Chemical Society, Washington, DC.

MARKL, G. (2008) *Minerale und Gesteine: Mineralogie – Petrologie – Geochemie*. Spektrum Akademischer Verlag.

MEYER, T. H. & WILLMS, TH. (2009). *Geochemische Modellierung des Langzeitverhaltens von silikatischen und aluminosilikatischen Materialien bis 90 °C*. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3493.

MOOS, A. (1932). *Die Erdöllagerstätten am Salzstock von Ödessa*. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 84: 465–480.

OSEBOLD, R. (2008) *Entwicklung und Erprobung mineralischer Injektionssuspensionen zur Sanierung von Grundleitungsnetzen*. Abschlussbericht. RWTH Aachen, Lehrstuhl für Baubetrieb und Projektmanagement, ibb – Institut für Baumaschinen und Baubetrieb.