

Opdrachtgever: Ministerie van Economische Zaken
Opdracht: FASnummer 63251, 9 maart 1998
Idee en begeleiding: Commissie Opslag Radioactief Afval (CORA)

WERKDOCUMENT

Cora 14

concept
**Calciumchloride als vulmiddel
voor vochtvrije opslag van
hoogradioactief afval in steenzout**

B.W. Zuurdeeg & H.L.T. Bergsma

bijdragen:

P. van der Gaag ¹⁾, P.F.M van Gaans ²⁾,
R.Wallmüller ³⁾, S.P.Vriend ⁴⁾ & H.G.M.Eggenkamp ⁵⁾

informatie:

Solvay Chemie b.v. Roermond, Kappe Intermed. b.v.
Veendam, Openbare werken Gemeente Vianen,

Mei 2000

Geochem Research
Groen van Prinstererweg 15-17
NL-3731 HA De Bilt

¹⁾ Groundcontrol Rotterdam

²⁾ Fysische Geografie, Faculteit Ruimtelijke Wetenschappen, Universiteit Utrecht

³⁾ GSF, Forschungsbergwerk Asse, D-38319 Remlingen

^{4) en 5)} Geochemie, Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht

Calcium-chloride as backfill material for dry disposal of high-level waste in salt mines

SUMMARY

The use of anhydrous calcium-chloride as a backfill material for the disposal of high-level waste in salt mines has been investigated. Experiments show that this material will indeed lower the relative humidity of the disposal space. The use of calcium-chloride will also lead to a more rapid closure of the disposal chambers than in the case of rock salt as a backfill material.

Hydration at the interface between the calcium-chloride and the main galleries will take place by the formation of superimposed hydration shells; the volume increase upon hydration will effectively seal the disposal space behind. By preventing any humid air to enter the disposal space, radiolysis of water can be largely prevented. There will be no interaction between the rock salt of the walls of the mine and calcium-chloride. In the unlikely event that a saturated NaCl-brine comes into contact with the backfill material, it will start to precipitate crystalline NaCl, while at the same time hydrating the calcium-chloride to its stable state of hydration ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), depending on the ambient temperature. This mechanism will provide a kind of "emergency" seal, as it prevents the flooding of the disposal chambers.

CaCl_2 -solutions, like all brines, are, however, extremely corrosive for metals. In the case of a flooding calamity by unsaturated solutions, a heavy brine will form. This brine will have less tendency to migrate to the surface than a NaCl-brine, as it is considerably denser.

Inhoud samenvattend hoofdrapport

Samenvatting

1 Inleiding	1
2 Informatie over vocht en zouten met kristalwater	2
3 Vocht in zoutmijnen	3
4 Informatie over calciumchloride	4
5 Resultaten en discussie	6
6 Conclusies	14
7 Aanbevelingen	14

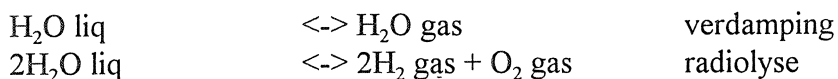
Samenvattend hoofdrapport

Samenvatting

Het Ministerie van Economische Zaken gaf aan Geochem Research opdracht tot het uitvoeren van de voorliggende studie. In deze studie ligt het accent op een aspect van opslag van hoog actief radioactief afval, welke aanvullend is op andere studies die in het kader van hoog actief radioactief afval worden verricht. Bij deze studie ligt de nadruk op het vochtvrij houden van hoog actief radioactief afval met ontwaterd calciumchloride, naar het overeenkomstige idee van Prof. Schuiling. Hoog actief radioactief afval verdampt en radiolyseert water en waterdamp. Door die verdamping en radiolyse neemt rond hoog actief radioactief afval de druk toe waardoor een luchtstroom op gang gebracht wordt. Aldus kan veiligheidsbedreigend radongas buiten een berging geraken. Met gebruikmaking van de hygroscopische eigenschap van ontwaterd calciumchloride kan waterdamp gefixeerd worden op veilige afstand van het hoogradioactief afval. De zwellings-eigenschap van ontwaterd calciumchloride resulteert in het keren van eventuele lucht- en waterstromen. Deze twee eigenschappen maken dat ontwaterd calciumchloride zich als vulmiddel in zoutmijnen voor opslag beter zal gedragen dan vast natriumchloride. Het voorliggend rapport bestaat uit twee delen. Het eerste deel is het samenvattend hoofdrapport. Het tweede deel is het bijlagen rapport met naast de bijlagen twee appendices. Het bijlagenrapport onderbouwt de uitspraken in het samenvattend hoofdrapport. De appendices zijn vooral begripsvormend en bedoeld voor naslag.

1 Inleiding

Hoog actief radioactief afval verdampt en radiolyseert water en waterdamp. Door die verdamping en radiolyse kan de druk rond hoog actief radioactief afval toenemen waardoor er een luchtstroom op gang gebracht en gehouden wordt.



Door de overdruk kan radon buiten een berging geraken en de veiligheid in de inspectiegalerijen verminderen.

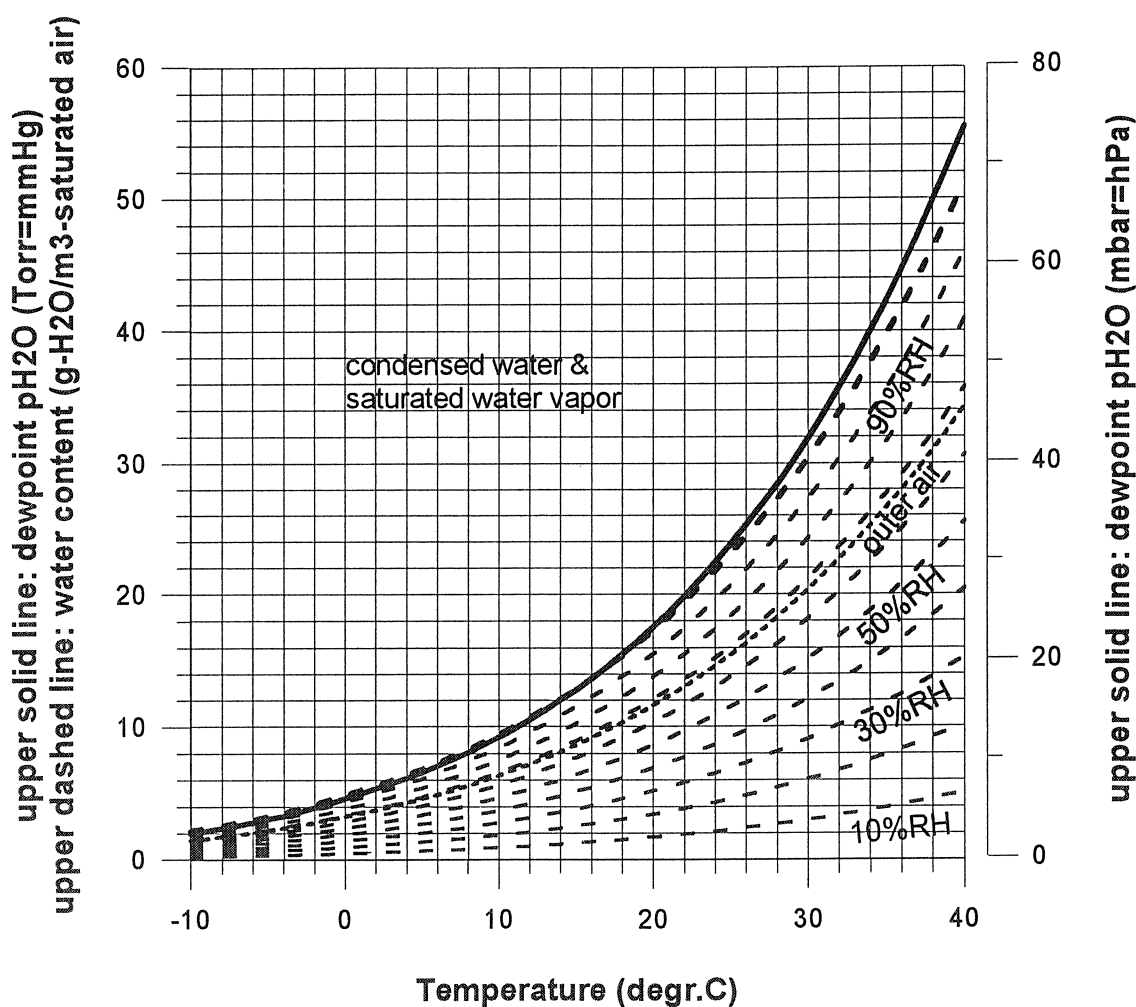
Een niet geheel vochtvrije atmosfeer in een zoutmijn die afgevuld wordt met kunstmatig bevocht gefragmenteerd natriumchloride en de vermeende corrosie van containers door dergelijke vochten, brachten Schuiling (pers. med. 1997) op een idee.

Naar het idee van Schuiling kan vocht onbeschikbaar gemaakt worden voor interactie met hoogactief radioactief afval en de containers, met een speciale 'zoutmijneigen' stof. Hij stelt het uit de natuurproducten kalksteen en steenzout kunstmatig bereide ontwaterd calciumchloride voor. Deze stof is 'zoutmijneigen' vanwege zijn grote chloride bestanddeel en is onder de zouten relatief zeer geschikt voor vochtfixering en vloeistofkering.

2 Informatie over vocht en zouten met kristalwater

Waterdamp

Vooraleer men de benodigde capaciteit van eventueel toe te passen ontwaterd calciumchloride kan schatten, is het nodig om begrip te hebben van vochtconcentraties, ze te kunnen bepalen en om tenslotte de absolute concentraties te leren kennen. Zo kan lucht verzadigd zijn aan vocht. De vochtconcentratie bij verzadiging is tenminste bepaald door de temperatuur. Hoe warmer, des te meer vocht de lucht kan bevatten. In een open systeem zal bij koken van water de lucht nog uitsluitend uit waterdamp bestaan. Meestal echter bestaat de lucht slechts voor een klein gedeelte uit waterdamp. De verzadigings concentraties worden in de regel niet bereikt vanwege een tekort aan vrij water.



Figuur 1: Waterdampdruk (p_{H_2O}) en luchtvochtconcentratie bij $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$, als functie van de temperatuur. Toevallig zijn de numerieke waarden van p_{H_2O} in mm Hg en de luchtvochtconcentraties in $\text{g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht vrijwel hetzelfde over het getoonde temperatuurinterval. Vette curve: p_{H_2O} en vochtgehalte bij verzadiging/het dauwpunt. Vette curven gestippeld: p_{H_2O} en vochtgehalte bij onder verzadiging/relatieve vochtigheid. Vette curve dicht gestippeld: druk/vochtgehalte bij de gemiddelde waarde $RV = 67\%$. Samengesteld op basis van gegevens in Handbook of Chemistry & Physics, 1981.

Wil men thermodynamisch rekenen met waterdamp, dan moet men rekenen met de partiële waterdampdruk (p_{H_2O}) in h.a., alhoewel men in handboeken doorgaans de mm-Hg en de bar als grootheden van de druk aantreft. Aangezien de waterdampdruk rechtstreeks samenhangt met het aantal waterdamp moleculen in een ruimte is het begrijpelijk dat in figuur 1 te zien is dat druk en concentratie dezelfde Y-as en ingeval van [mm-Hg] ook vrijwel dezelfde getalswaarden hebben. De temperatuur is in die zin belangrijk, dat de verzadigingsdruk bij hogere temperatuur hoger kan oplopen tot, zoals gezegd, bij een opensysteem zelfs 1 bar. Sluit men een ruimte af dan kan men door te koelen de verzadigingsdampdruk bereiken. Nog verder koelen doet condens uitscheiden en de dampdruk zal dientengevolge dalen.

In de praktijk meet men doorgaans de relatieve vochtigheid. Ze wordt uitgedrukt in procenten. Die van de buitenlucht in Nederland ligt gemiddeld rond de 67% RV. Tezamen met de gemeten temperatuur kan men daarmee in figuur 1 het absolute vochtgehalte bepalen. De maximaal bereikbare absolute vochtgehalten lopen op, bij temperatuurstijging van 0 tot 40 °C, van ca. 5 g-H₂O/m³-verzadigde lucht tot ca. 55 g-H₂O/m³-verzadigde lucht. Vochtopname door hygroscopische stoffen kan door verschilweging bepaald worden.

Kristalwater

Veel zouten hebben kristalroosters die watermoleculen kunnen bevatten. Het aantal ingebouwde watermoleculen bepaalt de kristalvorm. Het rooster-water streeft naar evenwichtinstelling met vooral het relatieve vochtgehalte van de omringende lucht en veel minder of niet met de absolute luchtvochtigheid ervan. Is de relatieve vochtigheid relatief gering, zal de vaste verbinding vocht afgeven en de kristalvorm wellicht verloren gaan. Dat heet dehydratie of verweren. Is de relatieve vochtigheid te hoog, zal de vaste verbinding vocht opnemen ofwel hydrateren. Zodra de hydratatie zo ver gevorderd is dat de kristalvorm verloren gaat noemt men dat verglazing. De volgende hydratatie stap is vervloeiing dat echter geenszins het eindstadium van vochtopname hoeft te zijn. Ook een pekeloplossing reguleert het vochtgehalte van lucht en daarmee dus de relatieve vochtigheid. Worden open aan de lucht zouten verwarmd, dan verweren zij door verdamping van vocht. Doet men dat in een gesloten systeem, kunnen zouten smelten. Tabel 1 geeft een overzicht van relatieve vochtigheden die door verschillende stoffen worden aangelegd en geeft tevens een indruk van de daarbij behorende - temperatuur afhankelijke - absolute vochtgehalten.

3 Vocht in zoutmijnen

In zoutmijnen manifesteert vocht zich op verschillende manieren. Gedurende de open mijn periode wordt er continu vocht aangevoerd in de vorm van ventilatielucht. In het zout dat de zoutruimten omgeeft is vocht aanwezig als kristalwater van diverse zoutmineralen, vloeistof insluitsel en wellicht ook als adhesief aan zoutoppervlakken gebonden water.

Ten behoeve van thermodynamische modelberekeningen moeten relevante temperatuur- en druk ranges bekend zijn. In dit onderzoek is een dieptebereik van 400 tot 1000 of 1200 m aangehouden. Daarbij hoort een temperatuurrange van ca. 25-50 °C. Buiten de zoutstructuur is de hydrostatische druk 40-125 bar. In de zoutstructuur zelf heersen lithostatische drukken van 80-290 bar.

	Relatieve vochtigheid (%)	Vochtconcentratie (g-H ₂ O/m ³ -lucht)
NaCl	76.0	13
Buitenlucht	67.0	3,5-10
MgCl ₂ .6H ₂ O-oplossing	53.0	9
CaCl ₂ .6H ₂ O-oplossing	32.0	6
H ₂ SO ₄ -oplossing	8.5	1.5
CaCl ₂ .(1-6)H ₂ O	1.0	0,2-0,25
CaO	1.0	0.2
CaCl ₂	<1	0.15
Kunstmatig CaSO ₄	<<1	0.005
Silicagel	<<1	0.002
Moleculaire zeef 0.4 n.m.	<<1	0.002

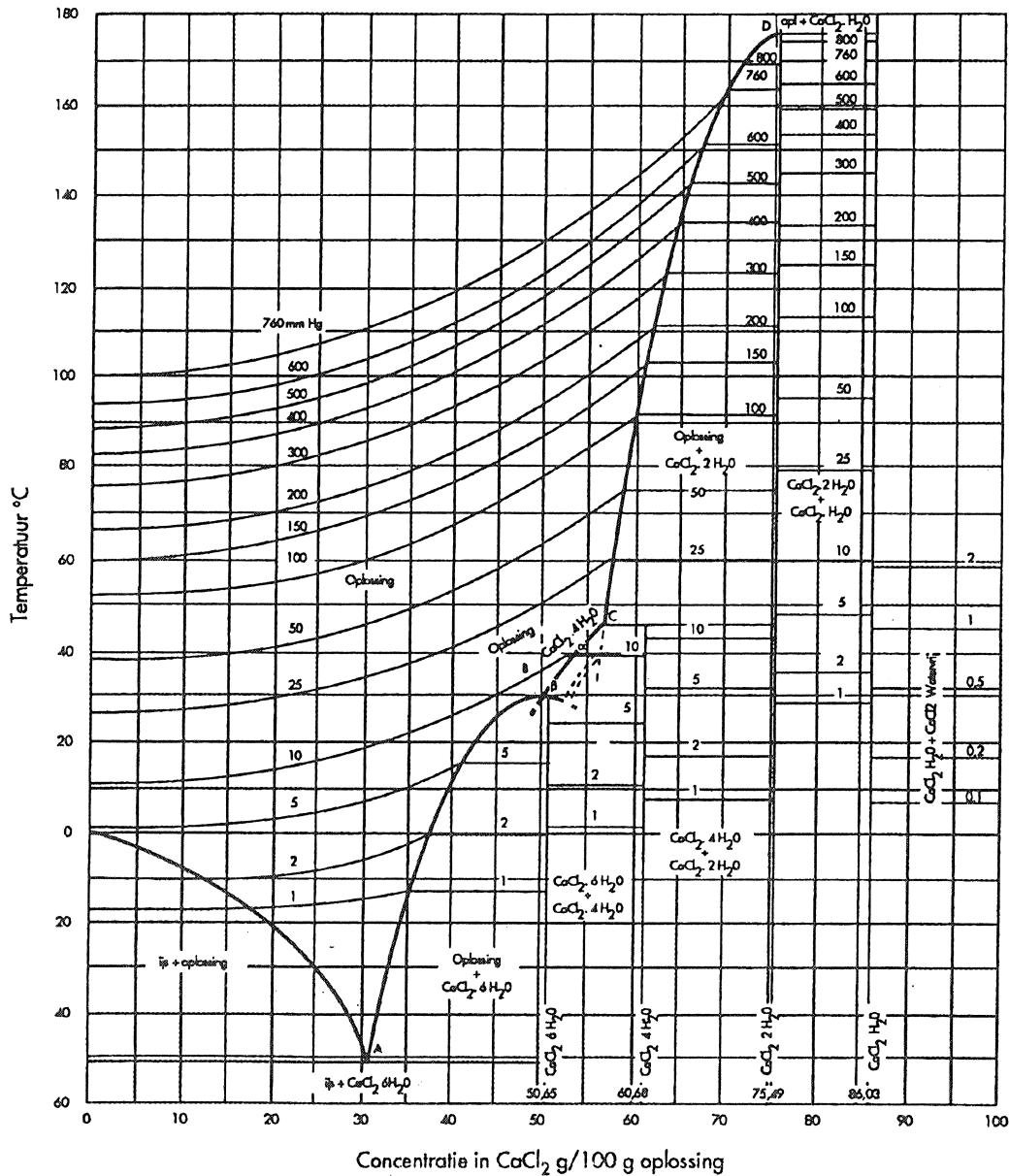
Tabel 1: Bindingskracht van enkele hygroscopische stoffen waaronder verschillende varianten van calciumchloride. Verlaging tot een percentage van het maximaal mogelijke vochtgehalte (%RV). Absolute luchtvochtconcentratie in evenwicht bij T 20-25 °C. (Tabellen für das Labor, Merck & Handbook of Chemistry and Physics, 1981).

4 Informatie over calciumchloride

Zuiver calciumchloride komt waarschijnlijk niet in de natuur voor. Wel zouten die een belangrijk bestanddeel aan calciumchloride bevatten zoals bijvoorbeeld tachyhydriet [CaMg₂Cl₆.12H₂O]. Dit laatste zout wordt aangetroffen in kunstmatig geheel ontwaterde 'salt clays'. Dat is een klei die in de ondergrond altijd vochtig en plastisch blijft. Dit materiaal zou toegepast kunnen worden in combinatie met ontwaterd calciumchloride. Calciumchloride wordt industrieel bereid uit natuurlijke zouten. Het is een restproduct bij de soda bereiding uit kalksteen en steenzout. Ook komt het beschikbaar als restproduct bij de fabricage van magnesiumoxide na interactie tussen magnesiumchloride en calciumoxide. Modificaties van CaCl₂.nH₂O bestaan voor n= 0, 1, 2, 4 en 6. Het dihydraat wordt in bulkhoeveelheden geproduceerd. Ook zijn calciumchloride brines met verschillende concentraties in de handel. Watervrij calciumchloride wordt vooral voor laboratoriumdoeleinden aangemaakt. De meest gebruikte toepassing is die van bevroingspreventie. De bevroerstemperatuur van water kan ermee verlaagd worden tot -51 °C. De versnelde dooiwerking heeft te maken met de extreme hygroscopie van calciumchloride. Deze hygroscopie wordt ook gebruikt voor het ontwateren van oa. gas, olie, voedingsstoffen en het laten flocculeren van suspensies. Door adhesie aan korrels vanwege de hoge viscositeit wordt het gebruikt voor

het vastleggen van stof op wegen en in mijnen. Twee eigenschappen lijken nog geen toepassing te hebben: de neiging tot zwelling tot maximaal 2.5 maal het oorspronkelijk volume bij 27-30 °C en het vrijkomen van hydratatiewarmte. In de hand genomen calciumchlorideklontjes voelen daarom 'heet' aan.

Het gedrag van calciumchloride kan het best beoordeeld worden aan het fasendiagram van calciumchloride en water (figuur 2).



Figuur 2: *Fasendiagram van calciumchloride en water als functie van de concentratie in de waterige oplossing (g-CaCl₂/100 g-oplossing) en de temperatuur (°C). Het diagram geldt voor temperaturen van -60 tot +180 °C, een totale uitwendige druk van 1 atm en een partiële waterdampdruk (pH₂O) van 0 tot ca. 1.2 atm (0-900 mm Hg). Bron: Solvay NL fig.4; Solvay UK p.31 naar gegevens uit de periode 1916-1926.*

Bij de toepassing van ontwaterd calciumchloride in een zoutmijn is het waarschijnlijk dat dit vaste calciumchloride hydratatie- en verwarmingstrajecten zal doorlopen. De hydratatietrajecten tijdens het open mijn stadium en de verwarmingstrajecten na sluiting van de mijn zijn te volgen in figuur 2.

Bij een hydratatietraject wordt het diagram van links naar rechts volgens een horizontale lijn doorlopen. Het effect bij temperaturen hoger dan 27-30 °C verschilt van dat bij lagere temperaturen. In de eerste situatie is het eindstadium de vervloeiing van tetrahydraat. Bij lagere temperaturen vervloeit uiteindelijk hexahydraat. De vochtnamecapaciteit is dan groter. De opeenvolgende hydratatiestappen die worden doorlopen gaan gepaard met een telkens iets stijgende evenwichts relatieve luchtvochtigheid. Deze neemt toe van extreem laag tot ca. 8 mm Hg (ca. 26% RV). Is de relatieve luchtvochtigheid in de zoutmijn blijvend geringer dan bijvoorbeeld die 26% RV, zal het vaste eindstadium nimmer worden bereikt en het calciumchloride ook niet vervloeien.

Tijdens convergeren zal eventueel gehydrateerd calciumchloride de zouttemperatuur aannemen. Van beneden naar boven via de verticale lijnen in figuur 2 kan het effect van dat proces gevolgd worden. Stel nu dat het aanwezige calciumchloride een combinatie is van $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ met $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dat tijdens de convergeren in temperatuur stijgt van 25 tot 35 °C. Bij het warmer worden in het inmiddels gesloten systeem stijgt de evenwichts dampspanning van ca. 5 mm Hg (20% RV) tot 8 mm Hg (35% RV). Afhankelijk van de kwaliteit van de seal kan het in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gebonden vocht blijven zoals het is, een dampbel vormen of als dragergas wegstromen. Wil men dergelijk vochtgedrag vermijden in een convergerende mijn, zal een zodanige conditie geschapen moeten worden dat een meer naar rechts gelegen lijn doorlopen wordt. Om dat te bereiken zal in de praktijk de zoutmijn niet gesloten worden met daarin tot hexahydraat gehydrateerd calciumchloride, maar pas na het aanbrengen van nieuw water vrij calciumchloride.

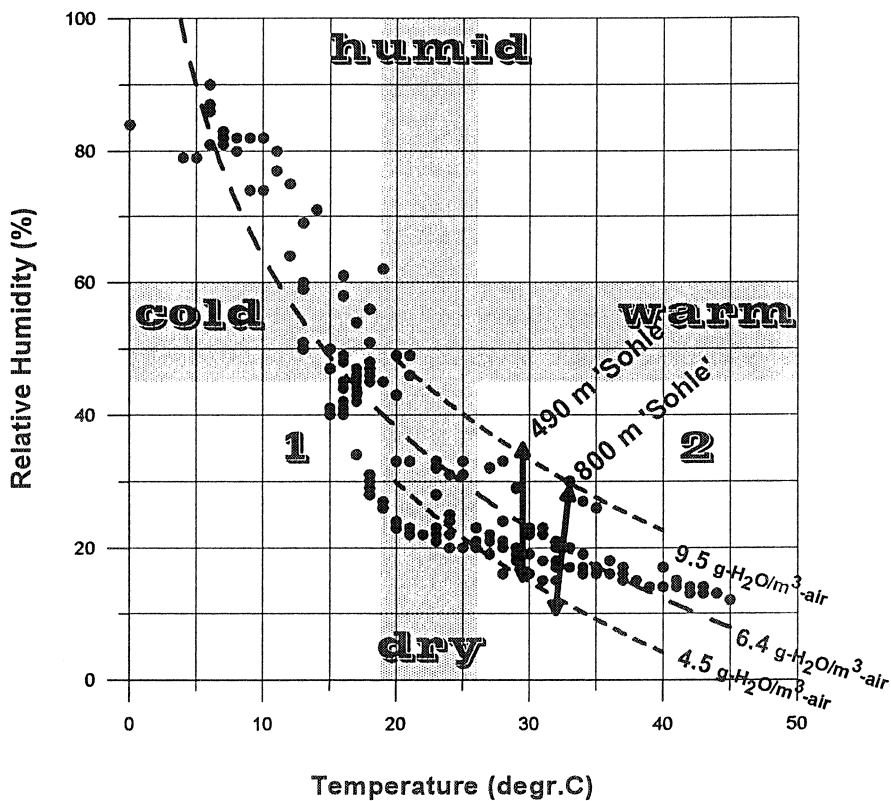
5 Resultaten en discussie

De zoutmijn

De relatieve luchtvochtigheid geeft voor een zekere temperatuur het percentage feitelijk aanwezig luchtvocht van de bij die temperatuur maximaal mogelijke vochtconcentratie. Zolang de temperatuur van de ventilatielucht in de zoutmijn gelijk is aan die van de buitenlucht, hebben ze ook beide (vrijwel) dezelfde RV-waarde. Niet het absolute luchtvochtgehalte, maar de mate van onderverzadiging aan waterdamp bepaalt of bijvoorbeeld zoutmineralen, vocht opnemen dan wel verdampen. Ook het menselijk lichaam is daarvoor gevoelig.

Is een mijn ondiep en de mijnatmosfeer koeler dan bijvoorbeeld de buitenlucht in de zomer, neemt de relatieve luchtvochtigheid van de ventilatielucht toe. Niet omdat er meer vocht in opgenomen wordt, maar omdat de maximaal mogelijke concentratie daalt. Zouten zoals wellicht carnalliet reageren hierop door vocht op te nemen. Zelfs zouten die doorgaans niet of nauwelijks hygroscopisch zijn, zoals haliet, kunnen dat doen. Bij uitzondering kan deze koeling zelfs leiden tot spontane condensatie van waterdamp zoals bijvoorbeeld bij het afkoelen van zwoele buitenlucht van 25°C met ca. 67% RV tot 15 °C. Niet met luchtvocht, maar pas wanneer de ventilatielucht condenswater afscheidt, kan anhydriet hydrateren tot gips; een proces dat gepaard gaat met zwellen.

In een diepe zoutmijn zal de ventilatielucht altijd opgewarmd worden. Omdat in een dergelijke zoutmijn potentieel verdampend open water afwezig is, kan de relatieve vochtigheid van de ventilatielucht niet hetzelfde blijven. Ze daalt sterk. Bijvoorbeeld van 38% bij 20°C tot 5% bij 50°C. In de zoutmijn Asse mat men op een diepte van ca. 500 m bij een ventilatieluchttemperatuur van 30 °C een jaarlijkse gang in RV-waarden tussen 15% als winter minimum en 37% als zomer maximum (pers. med. Wallmüller, 1999). De mens kan 45-60% RV goed verdragen. Geringere luchtvochtigheden zoals in de zoutmijn Asse worden door de mens ervaren als droog (fig.3).



Figuur 3: *Plot van T en RV waarden van buitenlucht (linksboven) en binnenlucht (rechtsonder) gedurende de periode februari-maart 1999. De lijn met lange stippels (1) is de gemiddelde situatie: $RV\% = -37.36 \cdot \ln(Temp[^\circ C]) + 150.02$. De intervallen (2) geven de situatie in de zoutmijn Asse. Ook de waarden gemeten in de opslagmijn Hutchinson (KS/USA) vallen binnen de puntenzwerm. Het blijkt dus dat de RV waarden van ventilatielucht in zoutmijnen in eerste benadering overeenkomen met die buiten en binnen een gewoon gebouw.*

In de zoutmijn Asse heerst op 553 m een temperatuur van ca. 30 °C. Daar kan uitsluitend de ventilatielucht in de zomer leiden tot vervloeiing van bischofiet nesten in carnalliet. 's-Winters

drogen de galerijen met bischofiet weer uit. Het zomerschot aan vloeistof sijpelt naar het diepste deel van de mijn. Deze magnesiumchloride brine (Wetterlauge) wordt nu in de Asse mijn toegepast om een betere zetting te krijgen van opgespoten afvul-steenzout.

Van de diepe zoutmijn Asse wordt gezegd dat de zoutwanden maximaal 1.5 gew.‰ H₂O bevatten, waardoor het een 'droge zoutmijn' is. Zoutwanden van een ondiepe, koele en dus 'natte zoutmijn' bevatten bijvoorbeeld maximaal 2 gew.% -H₂O. Een eenvoudige berekening leert dat daarbij de vochtopnamen uit ventilatielucht door zout, respectievelijk ca. 0.003 en 0.07 g-H₂O/m³-lucht bedragen. Deze verlagingen zijn verwaarloosbaar klein tov. de absolute vochtgehalten van de ventilatielucht. Het blijkt dat de absolute luchtvochtgehalten in een zoutmijn gelijk of weinig lager zijn dan die van de buitenlucht. Het gaat daarbij om waarden in de range van ca. 4.5-9.5 g-H₂O/m³-lucht. Vochtname en - afgifte door de natuurlijke zouten in een zoutmijn kunnen het luchtvochtgehalte van de ventilatielucht slechts weinig beïnvloeden.

De vervangingssnelheid van de atmosfeer in een zoutmijn is vooral bepaald aan de omvang van de uitstoot van dieselmotoren. Een benaderende berekening leert dat met de ventilatielucht per maand 330-4400 m³ vloeibaar water equivalenten door de mijn worden geleid, waarbij de lage waarde voor een extreem koude winter geldt en de hoge waarde voor zwoele zomerdagen. Als men besluit om dieselmotoren door elektromotoren te vervangen en uitsluitend in de winter in de mijn te werken, zou men deze hoeveelheid vocht dus drastisch kunnen verminderen. Dat is echter weinig praktisch en daarom ook valt de optie af om de gehele mijnatmosfeer te ontvochten met droogmiddel. Wat wel zinvol blijft is de kunstmatige ontvochting van niet geventileerde compartimenten.

Een (zout)mijn staat tijdens het open mijn stadium in open verbinding met de buitenlucht. Vanwege de wisselingen in luchtdruk is het onmogelijk om zonder aanvullende voorziening een stationaire atmosfeer in een mijncompartiment aan te leggen. Deze voorziening kan een elastisch scherm zijn.

Calciumchloride

Uit het thermodynamisch modelonderzoek blijkt dat droog noch vervloeid calciumchloride in chemische zin steenzout kan aantasten. In een zoutmijn toegepast calciumchloride kan dus de stabiliteit van de omgevingszouten niet veranderen en dus ook niet de stabiliteit van de zoutstructuur. Dit geldt voor het chemisch aspect van calciumchloride. Wat de fysische zwelling van calciumchloride betreft zou deze de in hol ruimten heersende enorme onderdruk plaatselijk wat kunnen verminderen, en daarmee het spanningsveld rond de opslagruimten veranderen. Zolang calciumchloride gebroken of in poedervorm wordt toegepast zal een eventuele fysische zwelling grotendeels worden opgevangen door dichting van de intergranulaire poriën, gevolgd door uitpersing van het calciumchloride in de richting van de ruimte met de geringste tegendruk; de galerij. Tijdens de experimenten is waargenomen dat zwellend calciumchloride in een kunststof huls, deze huls kan vervormen. Eventueel vervloeid calciumchloride - een viskeuze waterige oplossing - kan doordringen in oppervlakkige spleten die door drukontlasting in steenzoutwanden kunnen zijn ontstaan. Als dergelijke spleten zich tijdens convergentie sluiten zal het vervloeide calciumchloride zich gedragen als smeermiddel, dat de convergentie helpt versnellen.

Kunststoffen, alhoewel bestendig tegen calcium chloride, verouderen bij verhoogde temperaturen. Bij 40 °C speelt dat proces al een rol van betekenis. Bij 60 °C kan kunststof al niet meer worden ingezet. Wat de eventuele elastische wanden betreft zij opgemerkt dat de indruk bestaat dat bij hoge dampspannings gradiënten vinyl sheets wat waterdamp doorlaten.

Watervrij calciumchloride lijkt niet of nauwelijks corrosief. Daar tegenover staat dat uit een experiment bleek dat vervloeid calciumchloride in minder dan negen dagen tijd onder een deklaag van roestvrij staal, oxidatie kon veroorzaken. Door de zwelling bladderde het roestvrij staal af, en werd het onderliggende staal potvormig uitgediept. Bij het bewuste experiment bleek na 75 dagen contact met vervloeid calciumchloride dat de bodem van het 1 mm dikke roestvrij stalen vaatje doorgeroest en lek was.

Corrosie van roestvrij staal is niet voorbehouden aan vervloeid calciumchloride alleen, maar aan opgeloste oplosbare zouten in het algemeen. Afvalcontainers in zoutmijnen kunnen met zoutoplossingen bedekt raken, bijvoorbeeld omdat de temperatuur van de containers relatief zeer hoog is. Koeling aan steenzoutplafonds kan resulteren in het uitscheiden van het door verhitting in de mijn atmosfeer opgenomen extra vocht. Het toepassen van een afwaarts hellende vloer of drain moet tegengaan dat een vervloeid zout naar een container kan sijpelen.

Droog hygroscopisch zoutstof kan op de container geraken tijdens transport of afstelling, of bewust worden aangebracht (ontwaterd calciumchloride). In die situatie zal zich de corrosieve werking van dat zout pas manifesteren als de containers: a) reeds fors afgekoeld zijn en b) nadat het zijn ontvochtende werking volbracht. Zodra echter een container eenmaal bedekt is met vervloeid zout, droogt die oplossing niet of nauwelijks meer op.

Watervrij calciumchloride bindt niet alleen vocht uit de lucht, maar zal dat ook doen met - een deel van het - in de zoutmijn in mineralen vastgelegde vocht. Men kan daarbij denken aan 'vochtig' steenzout, bischofiet, carnalliet, polyhaliet en eventueel gips. In de berekening van de vereiste omvang van de toe te passen hoeveelheid watervrij calciumchloride mag deze extra hoeveelheid niet ontbreken. Experimentele gegevens over vochtonttrekking door ontwaterd calciumchloride uit mineralen, zijn echter nog niet beschikbaar.

Bij watervrij calciumchloride verandert de wijze van hydratatie met de mate ervan. Bij een praktische benadering kunnen vier vormen van hydratatie worden onderscheiden: 1) de stapsgewijze verhoging van het hydratatiegetal waarbij de stof droog blijft, 2) de partiële vervloeiing van korrelranden gevolgd door verglazing, en 3) de algehele vervloeiing en 4) de daarop volgende aanvullende vochtopname tot de waterdampdrukken van de pekkel-vloeistof en de lucht gelijk zijn.

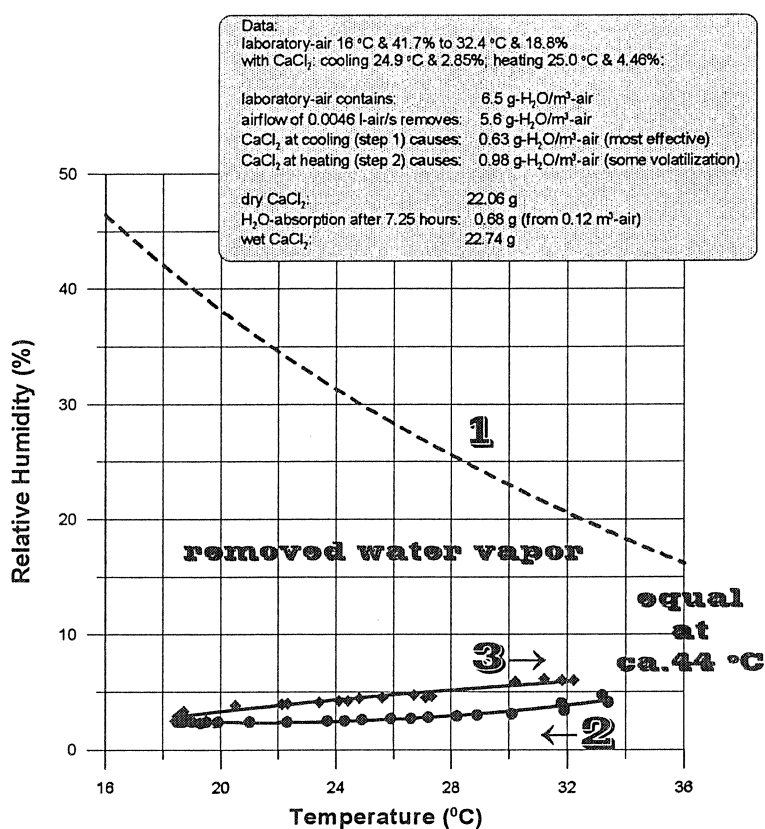
Bijzondere situaties zijn het smelten van $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bij 27-30 °C en dat van $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bij ca. 45 °C. Smelten met behoud van samenstelling kan alleen in een gesloten ruimte waardoor waterdamp niet kan ontwijken. Tijdens experimenten waar het eerstgenoemde temperatuurinterval in een open systeem overschreden werd, manifesteerde zich geen echte smelt, maar een vorm van verglazing waarbij tevens wat waterdamp ontweek.

Watervrij calciumchloride kan bij $T > \text{ca. } 30^\circ\text{C}$ vocht opnemen tot 65 g- H_2O per 100 g vast calciumchloride zonder dat het vervloeit. Bij lagere temperaturen is de opnamecapaciteit groter: maximaal 97 g- H_2O . Rekent men ook de vochtbinding mee van vervloeid calciumchloride, dan zijn de vochtopnames groter. Bij 30-60 °C werden totale capaciteiten van 95-136 g- H_2O per 100 g vast product gemeten en 141 tot meer dan 280 g- H_2O bij temperaturen van 16-17 °C. Dit laatste alleen in combinatie met een hoge relatieve luchtvochtigheid.

Bij een zevental experimenten is lucht van gemiddeld 18.5 °C en 45 % RV door watervrij

calciumchloride gedrukt of gezogen. Het calciumchloride bleek in staat om de relatieve luchtvochtigheid van de gepasseerde lucht te verlagen tot gemiddeld 4.2 %. De bij de experimenten gebruikte fabrieks calciumchloride wordt echter niet geheel watervrij afgeleverd. Met vers verhit calciumchloride werd de laagste relatieve luchtvochtigheid bereikt: 2.3%. Het effect neemt echter af bij toenemende temperatuur. Bij 18.5 °C werd dus 2.3% RV gehaald, terwijl de luchtvochtigheid bij 34 °C niet verder daalt dan 6.0%RV.

Bij een dergelijke temperatuurstijging in afwezigheid van vrij water neemt ook de relatieve vochtigheid van de nog niet ontvochte lucht af van 45 tot 12%RV (fig.4). Bij ca. 44 °C bereiken de twee curven dezelfde waarde en mag worden aangenomen dat boven deze temperatuur geen verlaging van de relatieve luchtvochtigheid door calciumchloride meer optreedt. De vochtbinding door het calciumchloride gaat dan nog wel door zonder duidelijk merkbaar te zijn als verlaging van de RV waarde.



Figuur 4: Hydratatie van calciumchloride: (1) relatieve vochtigheid in een gebouw of zoutmijn (met ca. 7 g-H₂O/m³-lucht), (2) afname van de relatieve vochtigheid van door CaCl₂ gedroogde lucht bij afnemende temperatuur (minimum van 0.4 g-H₂O/m³-lucht), en (3) toename van de relatieve vochtigheid van door CaCl₂ gedroogde lucht tijdens verwarming (maximum van 2.2 g-H₂O/m³-lucht). De extrapolaties van de curven (1), (2) en (3) komen bij ca. 44 °C op een gemeenschappelijk punt. Dat is de temperatuur waarboven CaCl₂ niet meer in staat is om lucht in substantiële mate te drogen. Stijgt de temperatuur boven de 44 °C, zal CaCl₂ eventueel eerder vastgelegd kristalwater weer afstaan.

De maximale verlaging van de relatieve luchtvochtigheid door calciumchloride treedt op zolang de stof hooguit matig gehydrateerd is. Na verloop van tijd wordt de verlaging minder, waarbij de laagst haalbare waarden 10% RV of hoger zijn. De toplaag van de nog weinig gehydrateerde bulk is dan meer gehydrateerd dan de onderliggende bulk.

Bij zeven experimenten werd lucht met gemiddeld $6.3 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht door watervrij calciumchloride gevoerd. De absolute luchtvochtgehalten werden daardoor verlaagd tot gemiddeld $< 1.0 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht. Dit bij temperaturen van $14\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$. De maximale verlaging bedroeg meer dan $7 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht. Het laagste vochtgehalte werd bereikt met vers verhit calciumchloride en bedroeg minder dan $0.5 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht. Bij al wat gehydrateerd calciumchloride of anders na verloop van tijd, nam deze verlaging af tot $2\text{-}3 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht. Watervrij calciumchloride verlaagt het vochtgehalte van de mijnatmosfeer. Daarbij is een verlaging mogelijk van meer dan $5 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ -lucht en een verlaging van de relatieve luchtvochtigheid tot minder dan 5%. De experimenten bevestigen daarmee het idee van Schuiling (notitie CORA-cie, 1997) dat met watervrij calciumchloride de absolute luchtvochtigheid en de reeds lage relatieve vochtigheid van een zoutmijnatmosfeer verlaagd kunnen worden.

Bij de eerste hydratatie van korrelvormig calciumchloride met vocht van doorgeleide lucht manifesteert zich zwelling. Bij de experimenten verhief de top van het calciumchloridefilter - met diameter van 10 cm^2 en een dikte van tenminste 5 cm - zich maximaal 7 mm boven het oorspronkelijke filteroppervlak. Deze zwelling leidde echter niet direct tot de gewenste verstopping omdat de intergranulaire ruimten nog open waren. De mate van zwelling kan men ook berekenen. Ze bedraagt maximaal 2.5 maal het oorspronkelijk volume bij $T = 27\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$, of 2.1 maal bij hogere temperaturen. Het effect van een theoretische zwelling krijgt pas betekenis als men ook het poriënvolume kent.

Het front van gezwollen korrels verplaatste zich geleidelijk filterinwaarts. Aansluitend daarop vervloeiden de randen van de eerder gezwollen korrels. Dit is een belangrijk moment omdat de zwelling dan gepaard gaat met verstopping van de korrelranden. Bij voortschrijdende verglazing herschikt het calciumchloride zich tot een waarschijnlijk poriënloze glazige stof, die op zich ondoorlatend is vanwege het poriënverlies, maar ook gekrompen is juist vanwege dat poriënverlies. Door die krimp raakt het verglaasde deel van het filter los van het wandmateriaal dat in de experimenten oa. bestond uit massief steenzout. Op de zwakste plek van het grensvlak ontwikkelt zich vervolgens een voorkeursbaan voor het luchttransport. Dit in de vorm van een ovaal-trechtersvormige 'sink hole'.

Pas op enige diepte (2.5 tot 7 cm) onder het filteroppervlak is het de combinatie van zwelling en partiële vervloeiing die het filter ondoorlatend maakt voor luchttransport. Later vervloeid calciumchloride vult vervolgens de 'sink hole'. Die vloeistof stroomt niet weg door het filter. Daarom mag worden aangenomen dat het filter dan niet alleen ondoorlatend is voor lucht, maar ook ondoorlatend is voor vloeistof. Van de drie experimenten verstopten er twee op de boven beschreven wijze. Bij het derde experiment was de luchtstroom te groot en ontwikkelde de voorkeursbaan zich sneller dan de zwelling een afdichting kon bewerkstelligen. De kritische grenswaarde voor al dan niet afdichting van de luchtstroom ligt tussen 14 en 23 cm^3 -lucht/s bij een filteroppervlak van 10 cm^2 . Niet de zwelling van korrels, maar vervloeiing van korrelranden maakt korrel vormig calciumchloride ondoorlatend. Krimp door algehele verglazing van korrels kan alleen optreden als het calciumchloride poreus is. Als vrijwel massief calciumchloride vervaardigd zou kunnen worden, zou het afdichtend effect door zwelling groter zijn en het effect

van krimp bij verglazing minder.

Het blijkt ook dat hydratatie van calciumchloride duidelijk schilsgewijs plaatsvindt. Maw. de contactzone waarin de vochtbinding optreedt is breed en ondiep. Ook het eerder genoemde 'sink hole' is omgeven door trechtervormige schillen. Luchtstroming langs een calciumchloride oppervlak doet de toplaag verglazen. Het vocht geraakt slechts door 'mixing dispersion' en/of diffusie dieper in het grensvlak. Hiermee is ook de vraag beantwoordt of hydratatie vooral 'door en door' plaatsvindt of 'laag na laag'. Het antwoord is 'laag na laag'. Het voordeel daarvan is dat frontvoortschrijding gemodelleerd kan worden zodra meer data beschikbaar zijn. Wel is het zo dat de 'zuigkracht' van het oppervlak voor vocht reeds afneemt, terwijl het achterliggende calciumchloride nog niet of nauwelijks is gehydrateerd.

Eventuele kanalen loodrecht op en dwars door het calciumchlorideoppervlak kunnen reeds leiden tot ongewenste vochtdoorslag terwijl de bulk nog lang niet volledig gehydrateerd is. Een drukverschil over de dikte van een calciumchloride wand moet daarom worden vermeden of als dat niet kan, zou de wand anderszins ondoorlatend voor lucht gemaakt moeten worden. Men kan dat doen door ontwaterd calciumchloride te combineren met andere, niet vervloeiende droogmiddelen of folies. De 'zuigkracht' van verhitte gips blijkt in het begin iets krachtiger dan die van watervrij calciumchloride. Bovendien vervloeit het niet na verzadiging. De capaciteit voor wateropname is echter beduidend geringer. Calciumchloride kan men ook - afhankelijk van het gewenste effect - combineren met steenzout of bentoniet. Of met verhit magnesiumchloride als men dat goedkoper zou kunnen verwerven. De genoemde ontwikkeling van voorkeursbanen is echter minder relevant voor het concept omdat de beschreven voorkeursbaan het gevolg is van het actief doorleiden van lucht door het calciumchloride. Min of meer vlakke diffusiefronten zijn dat wel.

De verlaging van de luchtvochtigheid van ventilatielucht wordt vooral bepaald door - het restant van - de 'zuigkracht' van het calciumchloride oppervlak. Als watervrij calciumchloride de relatieve luchtvochtigheid verlaagt van bijvoorbeeld 45 tot 5 % (6 tot $1 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3\text{-lucht}$), dan doet $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dat van 45 tot 11 % (6 tot $2 \text{ g-H}_2\text{O/m}^3\text{-lucht}$). Wil men zowel een lage luchtvochtigheid bereiken als de volledige hydratatiecapaciteit van het aangebrachte calciumchloride benutten, is het noodzakelijk om het oppervlak te onderhouden. Dat kan men bereiken door de toplaag verwisselbaar en eventueel recyclebaar te ontwerpen.

Recycling van gehydrateerd calciumchloride kan vrijwel zonder stofverlies worden uitgevoerd door verhitting. Uit de experimenten blijkt dat men bij het uitstomen van gehydrateerd calciumchloride rekening moet houden met een eventuele ondoorlatende verglaasde toplaag waaronder zich waterdamp kan ophopen en daarom kan leiden tot 'explosieve' ontsnapping van waterdamp. Reeds bij $120 \text{ }^\circ\text{C}$ wordt een belangrijk deel van het hydratatie water uitgedreven; het grootste deel echter pas bij $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Om explosieve ontwatering te vermijden kan men de recycling het best uitvoeren door de temperatuur geleidelijk te verhogen tot $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Door op passende wijze gebruik te maken van de gasvormige ontwatering, kan het calciumchloride tijdens het verhitten zijn poreuze structuur herkrijgen.

Een meer geavanceerde techniek zou zijn om bij de vervaardiging van de calciumchloride units verhittingselementen in te bouwen. Het periodiek uitgestoomde hydratatie water kan dan met de ventilatiestroom worden afgevoerd door het aanbrenge van een overdruk achter de te verhitten elementen of anders door een onderdruk aan te leggen in de betreffende galerij. Het concept van

recycling van calciumchloride kan worden gezien als bewerkelijk en daarom kostbaar en onpraktisch. Dit kan geverifieerd worden met gegevens van een geschikt nader onderzoek.

Bij hoog actief radioactief afval kan men denken aan opslagtemperaturen van 50 tot 100 °C. Calciumchloride dat watervrij is gemaakt bij 250 °C kan dus probleemloos tegen - containers met - hoograadioactief afval worden toegepast. Alhoewel bij hoge temperaturen de vochtbindingscapaciteit nog minimaal is, en waterdamp dus vrijwel ongehinderd kan passeren, zal de vochtfixatie toenemen naarmate het hoog actief radioactief afval verder afkoelt. Een zodanige toepassing kan een vochtvrije berging voor de lange termijn betekenen. Om ook direct al een vochtvrije berging te realiseren moet tenminste een deel van het toegepaste ontwaterd calciumchloride buiten de zone van opwarming worden aangebracht. Omdat deels gehydrateerd calciumchloride bij verwarming een deel van zijn water zal verliezen, wordt vers aangemaakt calciumchloride later aangebracht dan hoog actief radioactief afval.

Na sluiting van de open zoutmijn

Na mijnsluiting zal - het restant van - de zoutmijn de zouttemperatuur aannemen. Ook de temperatuur van eventueel tijdens het open mijn stadium toegepast calciumchloride, zal daarbij enkele tot een tiental graden Celsius toenemen. Het bij lage temperatuur gehydrateerde calciumchloride zal daardoor een deel van zijn kristalwater afgeven. De twee mogelijkheden om deze afgifte te verhinderen, zijn: 1) door tijdens het open mijn stadium de hydratatie niet verder te laten voortschrijden dan tot het berekende evenwicht bij de toekomstige convergentietemperatuur, en 2) door kort voor de mijnsluiting de recyclebare calciumchloride units nog eens te ontwateren of deze units geheel te vervangen.

Calciumchloride hexahydraat smelt bij 29.5 °C, tetrahydraat bij 45.3 °C en dihydraat bij 175.5 °C. Dit laatste is uitsluitend van belang waar dihydraat rechtstreeks in contact wordt gebracht met zeer heet hoog actief radioactief afval. Bij overschrijding van een smelttemperatuur gaat hoe dan ook de aangebrachte uitgangstextuur van het calciumchloride verloren. Wordt de smelttemperatuur overschreden terwijl waterdamp weg kan, zal het calciumchloride verder verpoederen. In situaties waar de waterdamp niet weg kan zal de korrelstructuur verloren gaan.

Door convergentie van de zoutmijn kan de druk stijgen tot de zoutdruk of tot de hydrostatische druk als de structuur omgevingswater doorlaat. Bij dergelijke hoge drukken kunnen diverse fasen aanwezig zijn: a) samengeperste lucht, b) verzadigde brines zoals vervloeid magnesiumzout, of natriumchloride-brine, en c) gehydrateerde zouten als gehydrateerd steenzout en gehydrateerd calciumchloride.

Het drukeffect op de evenwichtsligging van gehydrateerd calciumchloride blijkt in eerste orde benadering verwaarloosbaar klein tov. het temperatureffect. Een toename van de druk met bijvoorbeeld 265 bar leidt tot eenzelfde vochtafgifte als ca. 5.5 °C temperatuurstijging. Dit geringe drukeffect manifesteert zich door dehydratie, als water(damp) kan ontsnappen. Kan echter water(damp) niet kan ontsnappen, dan manifesteert zich de bijzondere eigenschap dat calciumchloride juist meer vocht tracht op te nemen omdat het dan een hogere hydratatiestap nastreeft.

Na convergeren blijft een relict van de oorspronkelijke zoutmijn in de zoutstructuur achter. Dit relict zal een zwakke zone vormen. Zo er in het zoutlichaam enig transport gaat plaatsvinden, zal dit bij voorkeur gebeuren volgens de strekking van het relict. De te volgen weg zal die van een voorkeursbaan zijn. Daarbij zal waterdamp zich verplaatsen langs het 'dak', en een waterige

oplossing over de 'vloer'. Indien zich in dergelijke voorkeursbanen ontwaterd calciumchloride bevindt zal dat die transportbanen afsluiten. Bestaat de waterige oplossing uit een (verzadigde) natriumchloride brine, kunnen zich twee processen voordoen: 1) ontwatering van de brine door absorptie, en 2) het oplossen van calciumchloride door de brine. Dit oplossen zet zich onder uitscheiding van vast natriumchloride voort tot de oplossing verzadigd is aan calciumchloride. Het niet opgeloste en inmiddels deels gezwollen calciumchloride blijft als een massa die bedekt is met een korst van haliet. Deze massa stopt de verdere percolatie van de natriumchloride brine. Alleen diffusie van water en eventueel van calcium kan dan nog voortschrijden. Dat is een uiterst langdurig proces.

6 Conclusies

De luchtvochtigheid achter ontwaterd calciumchloride is lager dan achter natriumchloride. Het blijkt zelfs dat natriumchloride de luchtvochtigheid in het geheel niet verlaagt. Ontwaterd calciumchloride sluit een stroom van vochtige lucht af. Dit in tegenstelling tot natriumchloride. Het proces speelt waarschijnlijk ook na convergentie. Het afsluitend mechanisme bestaat uit een combinatie van vervloeiing van korrelranden en zwellen. Diffusie van vocht door een calciumchloride lichaam geschiedt schilsgewijs bij langs stromende lucht. Alhoewel dat niet relevant is voor het beoogde doel hebben die schillen in het geval van luchtstroming door calciumchloride een trechtervorm. Zoutmijnen zijn droog. Dit is niet vanwege geringe absolute luchtvochtgehalten tov. die van de buitenlucht, maar door de stijging van de temperatuur van de ventilatie lucht zonder dat door die lucht extra vocht kan worden opgenomen. Zoutmijnen worden als droog ervaren omdat de relatieve luchtvochtigheid daalt bij opwarming van de geventileerde buitenlucht. Temperatuur gradiënten omringen hoog actief radioactief afval. Ook na sluiting warmt het inwendige van een zoutmijn op. Zolang de omgevingstemperatuur geringer is dan die waarbij calciumchloride watervrij werd gemaakt, zal aangeboden vocht vastgelegd worden. Bij de toepassing van ontwaterd calciumchloride moet rekening gehouden worden met: a) eenmaal in calciumchloride vastgelegd vocht kan bij temperatuurverhoging weer ontwijken, b) ontwaterd calciumchloride bindt niet alleen luchtvocht, maar onttrekt ook vocht uit zekere mineralen en vervloeiingen in een zoutmijn, en c) vervloeid calciumchloride is corrosief voor roestvrij staal.

7 Aanbevelingen

Tijdens het onderzoek is weinig aanvullende informatie bekend geworden over het vrijmaken van van H₂ en O₂ uit vocht in waterdamp, kristalwater en vervloeide zouten door radiolyse in zoutmijnen. Ook de druktoename ervan is onbekend, net zo min als van het daarmee samenhangende risico van radon verbreiding. Naast de genoemde ontleding van vocht zal hoog actief radioactief afval de mijnatmosfeer plaatselijk ook verhitten en doen uitzetten. Aldus ontstaan thermische cellen - die eveneens kunnen fungeren als dragergas van radon - waarvan de effecten nader onderzoek behoeven.

Nu blijkt dat het concept van ontvochtiging door calciumchloride toepasbaar is, kan het verder getest worden in het laboratorium of als pilot. Vragen daarbij kunnen zijn: a) welke drukverschil kan - door hydratatie gesloten - calciumchloride opvangen, en b) hoe lang kan calciumchloride een natriumchloride brine keren.

Het kan zijn dat luchtvochtgehalten in zoutmijnen pas echt sterk verlaagd kunnen worden als de zoutwanden een belangrijk deel van hun vocht hebben nageleverd aan vocht arm gemaakte lucht. Het gaat onder meer om de potentiële nalevering door 'vochtig' steenzout, bischofiet, carnalliet, polyhaliet en eventueel gips. De kennis van de maten van afgiften en vooral ook de snelheden daarvan, is van belang voor de berekening van de omvang van eventueel toe te passen calciumchloride.

Tijdens het eindstadium van hydratatie neemt calciumchloride nog wel vocht op, maar is niet meer in staat om de relatieve vochtigheid van de omgevingslucht nog substantieel te verlagen, of een externe verhoging tegen te gaan. Nader onderzoek is nodig om de praktische grenzen van vochtverlaging en bindingscapaciteit door/van toegepast calciumchloride te leren kennen. Dit niet alleen voor het open mijn stadium, maar ook voor de hogere temperaturen na sluiting en convergentie.

In het huidige onderzoek is vooral calciumchloride onderzocht. Naast de vaststelling van relevante positieve eigenschappen, heeft het echter ook eigenschappen die speciale aandacht vereisen. Zo kan het vervloeien, partieel ontwateren en corrosief zijn voor roestvrij staal. Aanbevolen wordt om ook eens andere min of meer vergelijkbare stoffen te bestuderen op hun mogelijke inzet in combinatie met calciumchloride. Bij andere stoffen kan men denken aan gebrande gips, gebrande kalk, ontwaterd magnesiumchloride, bentoniet, e.d. Aanvullende eigenschappen kunnen zijn: goedkoper, niet vervloeiend, permanent afsluitend, of een nog sterkere bindingskracht voor vocht.

Een zinvol vervolg van de huidige studie is het ontwikkelen en testen van toepassingsconcepten en geometrieën. Een voorbeeld is het doorrekenen van het METRO 1 concept voor terugneembare berging bij toepassing van respectievelijk NaCl en CaCl₂ als vulmiddelen .

Inhoud bijlagenrapport en appendices

1 Inleiding	1.1 - 1.2
2 Vocht in zoutmijnen	2.1 - 2.14
2.1 vocht in zoutmijnen	2.1
2.2 containers met hoog actief radioactief afval en vocht	2.10
3 Resultaten en discussie	3.1 - 3.33
3.1 aanzet tot thermodynamische modellering van systemen met calciumchloride .	3.1
3.1.1 de systemen CaCl_2 - NaCl - water en CaCl_2 - water	3.1
3.1.2 onderzoeksvragen bij de modellering	3.5
3.1.3 hoeveel vocht kan watervrij CaCl_2 opnemen in zijn kristalrooster . . .	3.7
3.1.4 in welke mate kan watervrij CaCl_2 zwellen door wateropname	3.9
3.1.5 toepassing van de theoretisch beredeneerde bevindingen	3.9
3.2 experimenten	3.10
3.2.1 uitgangsstoffen en voorzieningen	3.11
3.2.2 experimenten	3.13
3.2.3 onderzoeksvragen bij de experimenten	3.18
4 Literatuur	4.1 - 4.2
Appendix 1 Vocht en zouten met kristalwater	app. 1.1 - 1.17
app. 1.1 luchtvocht	app. 1.1
app. 1.2 luchtvochtmetingen	app. 1.5
app. 1.3 vochtmetingen vaste stof	app. 1.6
app. 1.4 hygroscopie	app. 1.4
app. 1.5 zouten met kristalwater in een Nederlandse zoutmijn	app. 1.13
Appendix 2 Calciumchloride	app. 2.1 - 2.15
app. 2.1 calciumchloride in de natuur	app. 2.1
app. 2.2 kunstmatig geproduceerd calciumchloride	app. 2.2
app. 2.3 toepassingen van $\text{CaCl}_2 \cdot (2\text{H}_2\text{O})$	app. 2.3
app. 2.4 veiligheid en omgang	app. 2.7
app. 2.5 lijst van waarden voor calcium- en natriumchloride	app. 2.8
app. 2.6 druk- en temperatuureffect in het systeem calciumchloride - water .	app. 2.10
app. 2.6.1 drukeffect	app. 2.10
app. 2.6.2 temperatuureffect	app. 2.12
app. 2.6.3 hydratatie- en verwarmingstrajecten	app. 2.14

1 Inleiding

Vocht in een zoutmijn voor opslag, een veiligheidsrisico

Hoog actief radioactief afval is in staat om door radiolyse water te ontleden tot gasvormig H_2 en O_2 . Wellicht geldt dat voor de verschillende fasen van water, zoals waterdamp, water en kristalwater. Als waterdamp radiolyseert, vermeerderd de hoeveelheid gas tot maximaal tweemaal de oorspronkelijke waterdampdruk. Bij ontleding van (kristal)water is de drukvermeerdering geheel aanvullend op de oorspronkelijke luchtdruk. In een zoutmijn met geborgen hoogradioactief afval is het gevolg van een dergelijke druktoename een luchtstroom vanuit het bergingscompartiment naar de inspectie-galerij en wellicht de ventilatieuitgang.

Uit hoog actief radioactief afval komt radongas vrij. Dit radongas is een schadelijk radionuclide, juist omdat radon-222 snel vervalst. Als men dit nuclide ca. 38 dagen in een opslagruimte kan houden, is het vervallen tot ongevaarlijke vaste stof. Een luchtstroom met een weinig waterstofgas zal op zich niet toxisch zijn, maar kan wel fungeren als dragergas voor de verbreiding van radon vanuit de opslagruimte naar de inspectiegalerij. Radongas in de inspectiegalerij verhoogt het veiligheidsrisico.

Luchtdrukverhoging in opslagruimten dient dus vermeden te worden. Dat kan door die ruimten in watervrij wandmateriaal aan te leggen, de lucht in die ruimten te drogen en de toevoer van vocht in de vorm van sijpelwater en/of vochtige lucht te vermijden.

Tijdens het huidige onderzoek is maar weinig nieuws bekend geworden over de ontleding van water(damp) bij splijtingsprocessen. Het idee van de ontleding van vocht door nucleaire straling is ingegeven door de waarneming dat containers radioactief afval uit vocht ontstane roestplekken kunnen vertonen. Dit is een waarneming die overigens niet bevestigd wordt voor bijv. de Duitse zoutmijn in Asse. Het idee is verder gevoed door de uitkomst van praktijkonderzoek aldaar naar de effecten van de opslag van hoogradioactief afval. Wij volstaan hier met het citeren van de door de onderzoekers opgestelde tekst: "Door de ioniserende straling van hoogradioactief afval kunnen zoutmineralen en water in de onmiddellijke omgeving van de boorgaten radiolytisch omgezet worden. Dat leidt tot gas-ontwikkeling en in het boorgat geraken van: Waterdamp, stikstof, een beetje H_2 , O_2 , CO, CH_4 , ethaan en propaan. Dit blijkt uit proeven met een Co-60 bron. Als men de hoge temperatuur langs elektrische weg nabootst, blijkt dat de H_2 primair ontstaat door een corrosie-reactie in de boorgat-verbuizing" (zie p.27 van Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München; GSF 1989). Hierbij suggereert men dat metallisch ijzer water kan hydrolyseren.

Nog afgezien van de dragergasfunctie van ontleedt water, is het ook onwenselijk als opslag containers door zoutoplossingen bevochtigd kunnen worden en daardoor corroderen. Verzwakking van de vaten is ontoelaatbaar vanwege de kans op verbreiding van de inhoud. Zeker zolang de vaten teruggenomen moeten kunnen worden.

Ondanks de nog vage weergave van dergelijke onderzoeksresultaten heerst bij de onderzoekers de overtuiging dat: "de Amerikanen hebben veel vocht in hun zoutmijnen. Daarin kan geen radioactief afval worden opgeslagen". De bedoelde Amerikaanse mijnwanden bevatten 0-2%

vocht. Die van de Asse zoutmijn zijn met 0-3 promille vocht, een stuk droger. In het verlengde daarvan stelt men in het Jahresbericht'96: "na sluiting mag deze mijn niet vollopen met water vanwege het radioactieve afval". De ruimten mogen uitsluitend met droge 'artspezifischen Feststoffen' opgevuld worden". Droog in de zin van watervrij. Zo zou bijvoorbeeld - vanwege diens restvochtgehalte - bentoniet niet geschikt zijn voor afvulling van ruimten met hoog actief radioactief afval.

Calciumchloride

Watervrij calciumchloride bevat geen kristalwater, maar is wel sterk hygroscopisch. Om containers met hoog actief radioactief afval droog te houden zou afdekking met dit zout enkele voordelen kunnen hebben. Door de sterk hygroscopische werking zal vocht worden ingevangen alvorens het bij de vaten kan komen. Bovendien zwelt het calciumchloride door de opname van dat vocht en blokkeert daardoor de toevoer van verse vochtige lucht.

Onderzoek

In dit onderzoek wordt gekeken naar de luchtdrogende werking van calciumchloride in combinatie met het uitdiepen van het begrip 'luchtvochtigheid'. Gegevens worden verzameld uit de literatuur en uit voor dit onderzoek opgezette en uitgevoerde experimenten. De hygroscopische werking van verschillende mineralen worden - ook proefondervindelijk - onderling vergeleken. Thermodynamische berekeningen worden gebruikt om de invloed te leren kennen van eventueel in een zoutmijn toegepast calciumchloride op de omringende zoutstructuur.

2 Vocht in zoutmijnen

2.1 Vocht in zoutmijnen

Vocht in zoutmijnen kan bestaan uit:

- 1) brine pockets: door zoutvervorming ingekapselde en met zoutoplossingen gevulde zout- (karst)holten;
- 2) brine insluitsels: residuen van tijdens zoutafzetting ingesloten indampingswater, die niet uitgeperst werden tijdens latere compactie en eventueel vloeit. Het zijn kleine vloeistofinsluitsels in zoutkristallen;
- 3) kristalwater en hygroscopisch water;
- 4) adhesief water aan zoutoppervlakken, oa. ook aan backfill-gruis. Het is adsorptief gebonden waterdamp.

Hygroscopische mineralen in zoutafzettingen

Kristalwater is in (metastabiel) evenwicht met de waterdampspanning van de omgevingsatmosfeer. Als de dampspanning van het kristalwater groter is dan die van de lucht, zal het mineraal kristalwater - en dus zijn ideale kristalvorm - verliezen. Men spreekt dan van verwerking. Glauberzout is een mineraal dat normaal gesproken verweert terwijl het toch niet of nauwelijks hygroscopisch is. Mineralen waarvan het kristalwater tov. de buitenlucht zeer lage dampspanningen bezitten, zullen waterdamp uit de buitenlucht opnemen. Tabel 2.1 geeft hygroscopische mineralen in zoutmijnen tezamen met hun eigenschappen.

Mineralen met kristalwater die hygroscopisch zijn, tevens oplossen in hun eigen kristalwater, alsook aanwezig zijn in Noordduitse zoutvoorkomens en dus mogelijk ook in het Nederlandse zout, zijn: a) het in Veendam gewonnen, maar overigens betrekkelijk zeldzame Bischofiet [$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], b) het ruim aanwezige Carnalliet [$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] en c) het zeldzame Tachyhydriet [$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

Holleman (1967; p.550 ev.) stelt dat chemisch zuiver NaCl niet hygroscopisch is, maar onzuiver NaCl wel. Onzuiver hygroscopisch NaCl verliest zijn hygroscopie zodra het aandeel Mg-chloride is verwijderd. In de praktijk gebeurt dat door toevoeging van Na-fosfaat aan de pekels voorafgaande aan de afscheiding van zouten. De in ruw steenzout aanwezige sporen bischofite/carnallite kunnen wellicht 'exploderen' door hydratatie en/of verwarming. Ze kunnen uiteindelijk resulteren in met brine gevulde poriën. Holleman spreekt over kristallen die met 'geraas' uit elkaar springen (= 'decrepiteren'). Hij doelt daarbij op de ontwikkeling van waterdamp in de 'moederloog' holten of vloeistofinsluitsels.

Salt mineral	Properties	Description
Polyhalite $K_2MgCa(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ S = ? (gypsum rests)	H = 3.5 D = 2.78 'No' taste	At early diagenesis by interaction with anhydrite, halite and kieserite. Krugerite is a mixture of anhydrite and polyhalite
Bischofite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ S = 351 g-MgCl ₂ /kg-sol.	H = 1-2 D = 1.604 Bitter	Very hygroscopic; dissolves in hygroscopic water Metamorphic with carnallite
Carnallite $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ S = 273 g--MgCl ₂ /kg-sol.	H = 2.5 D = 1.602 Bitter	Very hygroscopic Dissolves (incongruently?) in hygroscopic water*) Also soluble in alcohol and glycerine
Tachyhydrite $CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$	H = 2 D = 1.667 Bitter Rare	Very hygroscopic; dissolves in hygroscopic water Weakly soluble in alcohol Primary? with bischofite, metamorphic with carnallite. Mostly found in Salt Clay
Mirabiliet (Glaubers salt) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ S = 160 g-Na ₂ SO ₄ /kg-sol.	H = 1.5-2 D = 1.490 weakSalty Bitter	Sensible to temperature; ≥ 32 °C loss of cryst.water Na ₂ SO ₄ (thenardite) dissolves in hygroscopic water From Ca, Mg-poor, sulphate rich seas. First stage evaporation gives glaubers salt; at water shortage or at T > 32.5 °C: thenardite
Epsomite (Bitter salt) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ S = 262 g-MgSO ₄ /kg-sol.	H = 2.5-3 D = 2.664 Salty Bitter Sharp	Stepwise loss of crystal water to dry air From Ca,Na-poor, sulphate rich seas. Firstly epsomite, later by water shortage: hexahydrate Also as precipitate from divers drip-waters
Hexahydrite $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ S = 303 g-MgSO ₄ /kg-sol.	H = ? D = 1.75 Salty Bitter	Very soluble Replaces epsomite at water shortage. Primary with halite and carnallite
Erythrosiderite $K_2FeCl_3 \cdot 5H_2O$	D = 2.372 Very rare	Very hygroscopic; dissolves in its hygroscopic water; weathering product of rinneite

Tabel 2.1: Hygroscopische zouten in zoutmijnen. Eigenschappen: H = hardheid volgens de relatieve schaal van Mohs; D = soortelijke massa in g/cm³; S = oplosbaarheid bij 20 °C in g/kg-oplossing (Braitsch, 1971). *) Carnalliet vervloeit niet in de zoutmijn Asse. Halite vervloeit bij 77-78 %RV en hoger.

K, Mg-zouten hebben met dichtheden van 1.57-1.604 g/cm³ (bischofiet) en 1.60 g/cm³ (carnalliet) een geringere dichtheid dan haliet (2.16-2.18 g/cm³; of 2 g/cm³ volgens Betehtin, 1968). Door dichtheidsstroming tijdens het diapieren kunnen dergelijke zoutlagen bovenin of tegen de zoutkoepel geraken. Ze worden niet gewonnen door waterinjectie of andere oplossing,

maar stromen vrij uit het boorgat of worden daaruit opgepompt als een 'Mg-pap'. Bij een dergelijke winning ontstaat geen zoutcaverne omdat door onderdruk de omgeving de 'mousse' in voldoende mate nalevert.

Als carnalliet en/of bischofiet in de zoutwand van een mijn aanwezig is, kunnen dergelijke zoutwanden luchtvocht opnemen gedurende het open-mijn stadium. Wallmüller (pers.med.,1999), verhaalt over de carnalliet-laag die de 'K-flöz' vormt op ca. 553 m diepte in de zoutmijn Asse. Bischofiet nesten komen vooral voor in deze 'K-flöz', en een weinig in het zijdelings boven de 'K-Flöz' gelegen veel jongere steenzout uit de Muschelkalk periode. Brokken oude Zechstein-bischofiet werden tijdens breukverschuiving mechanisch in de jonge Muschelkalk-steenzout gedrukt.

Deze bischofietnesten vervloeien uit de carnalliet, terwijl die zelf niet vervloeit. De brine druipt van de wand, druppelt op de rijweg, en sijpelt via verticale verbindingen en de 800 m Sohle naar het diepste deel van de mijn. Daar wordt de 'Wetterlauge' weggepompt om er het afvulzout mee te bevochtigen. Het gevolg voor de 'K-flöz' is dat er cavernen of holruimten oplossen en de zoutwand een caverneus uiterlijk krijgt. Dergelijke holruimten in de carnalliet-laag ontwikkelen zich binnen enkele dagen. Ze breiden zich uitsluitend in de zomer uit wanneer de buitenlucht veel vocht bevat dat met de ventilatielucht de mijn in wordt gezogen. De rijweg in dat deel van de mijn is dan 'modderig'. In de winter droogt het allemaal weer op. De "Wetterlaugen" zijn geanalyseerd. De gegevens ervan zijn aanwezig bij de GRS in Bramsche. 2.2 geeft een schatting van de omvang van de vervloeiing.

Indications on wetting of salt:

- 1) 'winter slipperiness is opposed by rocksalt, dropwise mixed with fluidal CaCl_2 '
- 2) 'during 90 years accumulated Mg-brine is sufficient to wet $2.5\text{E}+6 \text{ m}^3$ rocksalt'

Estimated mix:

0.16 ml-fluid/100g-gravel (2 drops) or 0.002737 m^3 -fluid/ton-gravel (bulkdensity ca.1.7 tons/ m^3)

To wet $2.5\text{E}+6 \text{ m}^3$ rocksalt-gravel with 2 drops/100 g: need for 6843 m^3 -fluid

To wet $2.5\text{E}+6 \text{ m}^3$ rocksalt-gravel with 6.4 drops/100g: need for 22000 m^3 -fluid

Tabel 2.2: *Raming van de grootteorde van 90 jaar accumulatie van vervloeide bischofiet in de zoutmijn Asse: 6800-22000 m³ vloeistof. Wegens het ontbreken van rechtstreekse gegevens zijn voor de raming gebruikt: a) mate van bevochtiging van wegeenzout bij de Gemeente Vianen-ZH (NL) en b) mate van bevochtiging met vervloeide bischofiet van afvulzout door de GSF (pers.med. 1999).*

Een andere mening over de wijze waarop NaCl hydrateert en vervloeit, is verwoord in een INTERNET bericht uit 1999: "Air Pollutant Intrusion into the Wieliczka Salt Mine". De zoutmijn van het Poolse Wieliczka dateert van het einde van de 13e eeuw, is 200 km lang, verdeeld over 9 niveaus en reikt tot 327 m diepte. De mijn trekt jaarlijks - vooral 's zomers - tegen een miljoen bezoekers, waarvan een klein deel kuurt in het sanatorium voor ademhalings

ziekten. De mijn bevat zoutsculpturen die langzaam maar zeker vervloeien. UNESCO heeft de mijn op de 'World Heritage List' geplaatst. Onderzoekers van de zoutmijn Wielicka stellen dat NaCl pas vervloeit bij RV waarden van meer dan ca. 75%. Dergelijke hoge RV waarden zouden in die zoutmijn niet bereikt kunnen worden. Desondanks vervloeit het steenzout in zekere mate. Men denkt niet dat verontreinigingen van kalium/magnesiumchloriden de oorzaak zijn, maar men verdenkt wel de met ventilatielucht meegevoerde aerosolen. Voorbeelden zijn stofvormige nitraat verbindingen of aan het zout geadsorbeerde gassen als SO₂ en NO₂, die reeds bij lagere RV-waarden zouden vervloeien. Als bijvoorbeeld natriumnitraat-aerosolen vervloeien kan in die vloeistof het veel oplosbaarder NaCl oplossen en daarmee doorgaan totdat alle NaNO₃ weer is uitgescheiden. Kennis van de oorzaak van de vervloeiing in de zoutmijn is van belang voor het ontwerp van een toekomstige luchtontvochttings-installatie aldaar.

Interessant is ook de in Wieliczka heersende mening dat zout bij verwarming (door een lamp) heilzame ionen afgeeft. Interessant omdat Bechthold et al., 1999, suggereren dat reeds onder normale zoutmijn omstandigheid - in hun geval gefragmenteerd steenzout bij 34-36 °C - wat HCl-gas uit het zout komt.

Anhydriet-Gips

V.d.Gaag (pers. med., 1998) meent dat tenminste in Nederland alle steenzout ook anhydriet bevat(te). Dit zowel gelaagde als dispers verdeelde anhydriet. Een ruwe schatting is een gemiddelde aanwezigheid van 10 vol.%. Betehtin, 1968, zegt dat anhydriet in aanwezigheid van water bij atmosferische druk overgaat in gips, waarbij het volume sterk toeneemt: tot 60 vol.% van het oorspronkelijke volume. Naarmate de externe druk toeneemt verloopt de omzetting moeilijker. Het gaat daarbij kennelijk om een soort van vast-vast overgang, waarbij hydratatie leidt tot rekristallisatie. De belangrijkste gipsvorming op aarde gebeurt uit anhydriet dat water opneemt uit grondwater. Deze 'vergipsing' begint een rol te spelen wanneer de anhydriet ondieper geraakt dan ca. 100-150 m onder het bodemoppervlak. De daarbij noodzakelijke zwelling leidt tot gecompliceerde lokale storingen in bijvoorbeeld gipshoudende schalies. In holruimten van een gipsrijke omgeving komen grofkristallijne gipsnesten voor met aggregaten van vaak doorzichtige gipsspaat. Deze gipsspaat ontwikkelt zich niet als vast vast overgang, maar door geleidelijke kristallisatie bij 'permanent met oplossing gevoede' droogdamping.

Anhydriet zou dus pas overgaan in gips zodra er water op condenseert of anderszins in contact komt met vrij water. Als vergipsing van anhydriet optreedt in een zoutmijn, wordt dit uitsluitend aan de mijningang verwacht omdat alleen daar nog waterdamp van buitenlucht kan condenseren door koeling van 's-zomerse buitenlucht. Van der Gaag meldt in dit verband de waarneming van een zoutmijn-specialist dat anhydriet binnen een half jaar na het eerste contact met water, geheel vergipt en opgezwollen kan raken. Daarbij wordt indamping van opgeloste anhydriet als bepalend proces genoemd.

De vraag is wat er gebeurt in de omgekeerde proces. Overeenkomstig de neiging van stoffen om bij een heersende druk het kleinste volume aan te nemen, zal gips bij druktoename uiteindelijk omzetten in anhydriet. Uiteraard hangt dat af van wat het kristalwater kan doen. Volgens Schuiling zal bij een combinatie van anhydriet met water waarvan de waterdruk toeneemt, gips zelfs de stabiele fase worden. Dieper dan 700 meter onder het bodemoppervlak

komt volgens v.d.Gaag geen gips meer voor. Hij meent dat bij dit proces het effect van de overgangstemperatuur van ruim 30 °C ondergeschikt is aan het drukeffect bij meer dan ca. 160 bar. Verder stelt hij dat als bij vergipsing zwellen een mechanische factor van importantie is, dat bij anhydritisering het ontwijkende kristalwater grote drukken kan bewerkstelligen. Volgens hem zijn er gevallen bekend waarbij het dehydratie-water niet weg kon en dit water vervolgens leidde tot de ontwikkeling van horizontale shear zones.

	CaSO₄ + anhydrite	2H₂O_g ↔ water vapor	CaSO₄.2H₂O gypsum
kJ/mol (at 25 °C)	-1321.7	2*(-228.6)	-1797.2
$\Delta G =$ (right-sum left)=- 18.3	= - RT ln (1/ [pH ₂ O] ²)		
	= - (0.00831 * (25+273.15)) * -2 *ln[pH ₂ O]		
	= 4.955 * ln[pH ₂ O]		
pH ₂ O at equilibrium=			0.0249 bar
pH ₂ O at dewpoint of 25 °C	= 23.756 mmHg * 1.333E-3=		0.0317 bar
Relative humidity at equilibrium of anhydrite and watervapor with gypsum			
	= (0.0249/0.0317) * 100%=		78.5 %RH

Tabel 2.3: *Evenwicht tussen anhydriet, water(damp) en gips. De relatieve vochtigheid bij evenwicht laat zich berekenen als ca. 78.5 %RV (Schuiling; pers. med. 1999). Dergelijke relatieve vochtigheden zijn alleen denkbaar aan zoutmijn-ingenangen waar zwoele zomerlucht afkoelt en op plaatsen met lekkage van water.*

Schuiling (pers. med. 1999) rekt voor dat anhydriet slechts bij RV-waarden van ca 78.5% en hoger hydrateert (tabel 2.3). Anhydriet zal dus niet of nauwelijks het luchtvochtgehalte van de ventilatielucht in een zoutmijn kunnen verlagen.

Vochtgehalten

De luchtvochtigheid in zoutmijnen zou uiterst gering zijn. Van de 'Heilstolle' in Wieliczka zijn ons echter nog geen waarden voor de luchtvochtigheid bekend geworden. Ofschoon 'Heilstollen' een bekend begrip zijn in de kuuroordwereld, is het ons ook nog niet gelukt om feitelijke meetgegevens over luchtvochtigheden van andere Heilstollen te leren kennen.

In Amerikaans steenzout heeft men 0 - maximaal 2% vocht vastgesteld (Van der Gaag pers.med.1998; naar Roeder). Dit vocht kan worden toegeschreven aan: a) vloeistofinsluitels in haliet [NaCl], b) kleine verontreinigingen van zouten met kristalwater en c) adhesief water. De ventilatielucht in een zoutmijn kan aan (a) weinig veranderen, maar wel aan (b) en (c). De

laatste twee bevatten veel vocht zodra sporen van die mineralen (b) kunnen vervloeien, en (c) in evenwicht is met een hoge relatieve luchtvochtigheid. Maximale vochtgehalten in steenzout zijn, zoals opgemerkt, in mijnen met wateroverlast of anders aan de mijningang van droge mijnen in de zomer. Minimale vochtgehalten treft men aan in diepe en warme delen van een zoutmijn. Het enige daar aanwezige vocht is ev. 'Wetterlauge' en/of sporen kristalwater.

URL: www.compaq.com/solutions/storie/ugvs.html (2000), geeft informatie over het luchtvochtgehalte van de opslagmijn in Hutchinson-Kansas: opslagdiepte 201 m, T= 20°C, RV= 48% (of 8.4 g-H₂O/m³-lucht).

Wallmüller (pers.med. 1999) verzorgde informatie over de vochttoestand in de zoutmijn Asse. Zo kwamen de uiterste meetwaarden van die mijn beschikbaar. Ook Bechthold et al. (1999) geven wat meetgegevens over die zoutmijn.

De ventilering van de zoutmijn Asse gebeurt niet omdat organische stof of sulfides in het zout zuurstof zouden verbruiken, maar wel om uitlaatgassen van dieselmotoren af te voeren.

Langs de ene schacht wordt (ventilatie) lucht met wisselende vochtconcentraties en temperaturen de mijn ingezogen. Via de andere schacht wordt de inmiddels gemengde ventilatielucht afgevoerd met een constant vochtgehalte en een constante temperatuur. Dit vochtgehalte zou niet stijgen naarmate de jaren verstrijken. Hieruit kan men afleiden dat het vochtgehalte van de ventilatielucht niet bepaald wordt door wanden van een zoutmijn.

			T _{rocksalt}	T _{air}	RH _{air}
Asse	490 m Sohle	Jul'98	±25.3 °C	29.5 °C	35.5%
Asse	490 m Sohle	Jan'99	±25.3 °C	29.5 °C	16.5%
Asse	800 m Sohle	Jul'98	35 °C	33 °C	29%
Asse	800 m Sohle	Jan'98	35 °C	32 °C	11%
Asse	800 m Sohle		36 °C		5-12 g-H ₂ O/m ³ -air ±18%

Tabel 2.4: Extreme waarden van de luchtvochtigheid van de ventilatielucht in de zoutmijn Asse (pers. med. GSF, 1999, en Bechthold et al., 1999). De geothermische gradient is geschat op 31.3 °C/km. Omstreeks de 490 m verdieping, is enige interferentie door 'backfill operations' mogelijk. Backfill NaCl bevat 2 vol% residual water + ca. 0.9 vol.% toegevoegde 'Wetterlauge'.

Belangrijk is de vaststelling van de Duitse onderzoekers dat "de Amerikanen veel vocht in hun zoutmijnen hebben. Daarin kan dus geen radioactief afval worden opgeslagen". Daarbij wordt gewezen op de al eerder genoemde 0-2 gew.% vocht. Volgens Wallmüller is de Asse-mijn met 0-3 promille vocht in de zoutwanden veel droger. Bechthold et al., 1999 rapporteren

voor vers gebroken steenzout op 800 m diepte in die mijn: 0.1 gew. %- H₂O.

V.d.Vate (pers.med., 1999) meent dat Amerikaanse mijnen zo vochtig zijn omdat ze niet in brede zoutpijlers zijn uitgespaard, maar in betrekkelijk dunne zoutlagen met erboven en eronder water. Meer lekkage is dan voorstelbaar.

Van al die vochtgegevens is niet bekend of ze behoren tot een zoutinwaartse concentratiegradient. Ook zijn nog geen gegevens bekend geworden over vochtfront-voortplanting in steenzout.

Tabel 2.4 geeft voor de zoutmijn Asse de uiterste waarden voor de relatieve luchtvochtigheid. Daarnaast ook de range van 5 tot 12 g-H₂O/m³-lucht van absolute luchtvochtigheden. In fig. app.1.1 is af te lezen dat deze waarden identiek zijn aan die van buitenlucht met 67 %RV bij 6.2 tot 20.5 °C. Deze uitkomst wekt de indruk dat de absolute luchtvochtgehalten binnen en buiten de zoutmijn geheel- of vrijwel identiek zijn aan elkaar. Dat zou betekenen dat het zout in de zoutmijn niet in staat is om de luchtvochtconcentratie van de ventilatielucht te bepalen.

De zoutmijn Asse bestaat voor 98 vol. % uit haliet en carnalliet. Alle denkbare zoutmineralen, zoals epsomiet (MgSO₄.7H₂O) en kieseriet (MgSO₄.H₂O) vormen de overige 2 vol. %. De zoutmijn Asse zou zeer weinig anhydriet bevatten (Wallmüller, pers.comm.1999). Indertijd was het de vraag of de geringe relatieve luchtvochtigheid in de zoutmijn Asse bepaald wordt door de combinatie haliet met carnalliet, door de overige 2% van de zoutmineralen, of door uitsluitend de verwarming zonder toevoer van vocht. De indruk wordt gewekt dat vooral het laatste waar is.

In tabel 2.4 is de zoutmijn Asse geschematiseerd tot een buis van 10 m diameter en 63 km lengte. In het schema is deze buis gedurende 90 jaar geventileerd met een luchtsnelheid van 1 m/s. De verblijftijd van buitenlucht in de mijn bedraagt dan 0.73 dag. Met dit model kan de vochtinhoud van de zoutmijn benaderd worden.

a) Aanname: vochtadsorptie door de zoutwanden over een wanddikte van 20 cm tot uiteindelijk 0.15 gew. %-H₂O. De totale waterabsorptie bedroeg 751 m³-H₂O_{liquid}. Aan het vochtgehalte van de buitenlucht van 5-12 g-H₂O/m³-lucht werd 0.0034 g-H₂O/m³-lucht onttrokken om de aangenomen mate van absorptie te bereiken. Ook deze uitkomst is een aanwijzing dat de zoutmijn niet of nauwelijks in staat is om het luchtvochtgehalte te verlagen.

Opm.: als bevestigd wordt dat de ca. 1.5 gew.‰ vocht van nature aanwezig is in het zout, is de hier berekende absorptie door zoutwanden nog aan de hoge kant.

b) Aanname: gedurende 10% van het jaar wordt extreem vochtige zomerlucht geventileerd. Van deze lucht wordt 1 g-H₂O/m³-lucht onttrokken door hydraterende en vervloeiende bischofiet. Na 90 jaar van accumulatie zou dit leiden tot 22200 m³-vervloeide bischofiet (zie ook tabel 2.2).

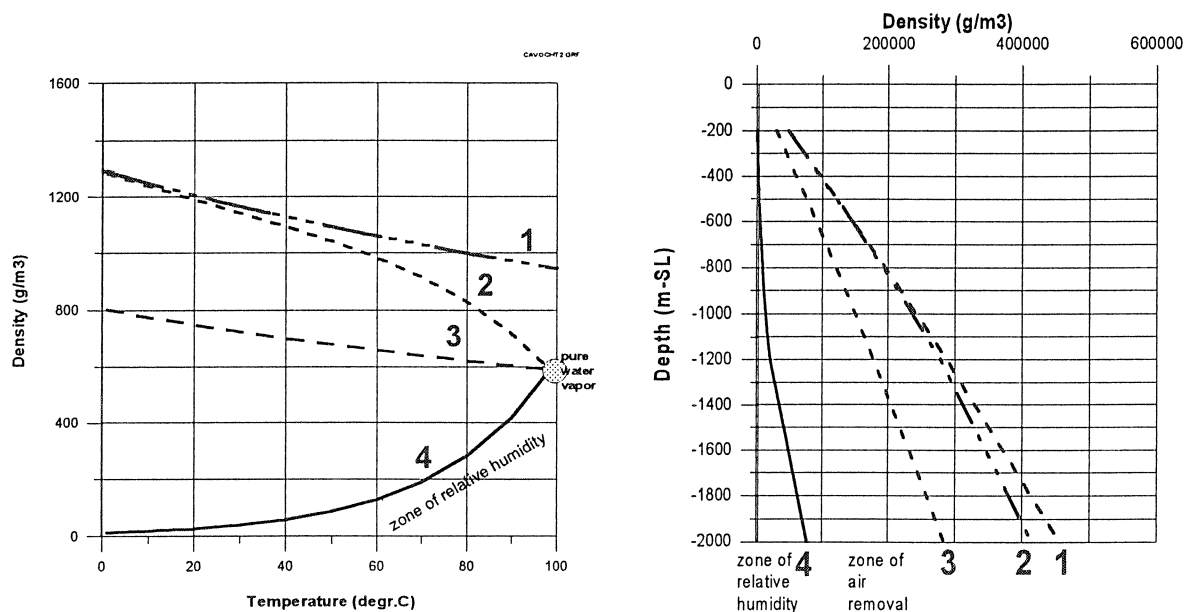
c) De totale hoeveelheid water die per jaar door de zoutmijn geventileerd wordt bedraagt bij een gemiddelde concentratie van 8.5 g-H₂O/m³-lucht: 21080 m³-H₂O_{liquid}. Hieruit blijkt dat het eventuele ontvochten van de gehele ventilatielucht weinig praktisch is. Indien ontvochting nodig is zal men zich moeten beperken tot van de ventilatie afgeschermd zoutholten.

Variable	Number	Length (m)	Width (m)	Height (m)	Volume (m ³)
'Salt room'	131	60	40	15	36000
	Sum of all 'salt rooms': 4.72 E+6 m ³				
'Connection'	140	12	10	5	600
	Sum of all 'connections': 84000 m ³				
Shaft + tunnel	2	830	10	10	83000
	Sum of shafts and tunnel: 166000 m ³				
	Total volume of the salt mine: 4.97 E+6 m ³ Pipeline with radius of 5 m and 63229 m length: 4.97 E+6 m ³				
'Salt room'		Walls (m ²)	End walls (m ²)	Roof/floor (m ²)	Surface (m ²)
	131	1800	1200	4800	7800
	Sum of all 'salt rooms': 1.02 E+6 m ²				
'Connection'	140	120	100	240	460
	Sum of all 'connections': 64400 m ²				
Shaft + tunnel	2	16600	200	16600	33400
	Sum of shafts and tunnel: 66800 m ²				
	Total surface of the salt mine: 1.15 E+6 m ²				
Diffusion depth	0.2 m				
Salt with moist	230600 m ³	500402 tons			
Total moist 1.5 wt.0/00	751 m ³			Total moist 2 wt. %: 10008 m ³	
Ventilation rate	1.0 m/s		residence	63229 s	0.73 day
	Ventilation of 2.48 E+9 m ³ -air/year Total ventilation during 90 years: 222 E+9 m ³ -air				
Moist depletion	751 E+6 [ml or g]/ 222 E+9 [m ³]= 0.0034 g/m ³ -air				

Tabel 2.5: *De zoutmijn Asse geschematiseerd tot een pijplijn met diameter van 5 m en een lengte van 63 km. Als een diffusiediepte van 0.2 m en 0.15 wt%- H₂O wordt aangenomen, heeft het zout in 90 jaar 751 m³ water geabsorbeerd. Bij een ventilatiesnelheid van 1 m/s, bedraagt de verblijftijd in de 'pijplijn' 0.73 dag. Gedurende 90 jaar is door de pijplijn 222E+9 m³ ventilatielucht getransporteerd. Het vochtgehalte van die lucht daalde slechts met 0.0034 g/m³-lucht op een totaal van 5-12 g-H₂O/m³-lucht. Als gedurende 10% van die 90 jaar 's-zomerse lucht werd ontvocht met 1 g-H₂O/m³-lucht door vervloeiende bischofiet, zou zich ca. 22200 m³-fluid/ 90 jaar hebben ontwikkeld. Data van de zoutmijn Asse: totaal volume van 3.35 E+6 m³. Back fill volume: 950 E+3 m³ afkomstig van opslagruimten (1980-1989) en 5 km tunnel (1995-1996). Bovendien is/wordt vanaf 1995: 2.5 E+6 m³ steenzout aangevoerd van de tailing Ronnenberg-Hannover.*

Van de buitenlucht blijft in de zoutmijn dus niet alleen de absolute luchtvochtigheid vrijwel onaangetast, maar ook de luchtdrukverschillen ervan zijn gewoon in de zoutmijn aanwezig. Ook doodlopende galerijen zullen daarom min of meer geventileerd blijven. De laagste RV-waarde van tabel 2.4 zou dus lager kunnen, als men de verversing door luchtdrukverschillen zou weten te stoppen. Men schat voor de zoutmijn Asse dat de RV-waarde van lucht van 30 °C in de zoutmijn Asse in die situatie zou kunnen dalen tot 15 %RV.

Een passende voorziening is aangebracht voor het onderzoek van Bechthold et al., 1999. Om de mate van ventilatie te verminderen werd een zoutholte afgesloten met zwaar en dik plastic zeil dat tevens drukveranderingen opving. Volgens Poley, pers.med.1999, mat de aldus afgesloten ruimte ca. tweemaal $75 * 5 * 3.5 \text{ m}^3$. Onderzoek aan luchtvocht in een stationaire mijnatmosfeer zou men ook in een boorgat tussen packers kunnen uitvoeren.



Figuur 2.1: Luchtdichtheid in een zoutmijn.

Links: open zoutmijn met 1 atm totaal druk.

Rechts: geconvergeerde zoutmijn met lucht pockets

1) lucht zonder waterdamp (g-droge lucht/m³-droge lucht);

*2) lucht verzadigd aan waterdamp (g-vochtige lucht/m³-vochtige lucht)
- in aanwezigheid van water;*

*3) lucht verdrongen door actieve H₂O verdamping (g-H₂O/m³-H₂O-damp)
- zuivere waterdamp;*

4) H₂O-gehalte van H₂O-verzadigde lucht.

Opm. linker afbeelding: bij 100°C 'alleen waterdamp' in de open mijn.

Opm. rechter afbeelding: samenpersing van lucht leidt tot overeenkomstige concentratieverhoging van waterdamp.

Open- en geconvergeerde zoutmijn

Dit deelhoofdstuk wordt besloten met het geven van dichtheden van de mijnatmosfeer tijdens het open-mijnstadium en na volledige convergentie. Figuur 2.1 links toont de dichtheden van waterdamp vrije lucht (1). Deze neemt af als de temperatuur toeneemt. De afname is sterker naarmate de lucht meer waterdamp bevat (2). Curve (3) geeft de hypothetische situatie waarbij waterdamp alle lucht verdreven heeft. Figuur 2.1 rechts toont de genoemde variabelen in dezelfde volgorde, maar dan in een gesloten, tot luchtpockets geconvergeerde zoutmijn. Door samendrukking neemt de dichtheid in de luchtkussens enorm toe, en nog meer bij toenemende diepte. Ook de waterdamp-concentratie neemt in die mate toe.

2.2 Containers van HR-afval en vocht

Opslag en experimenten in de zoutmijn Asse

In de Duitse zoutmijn Asse is tot 31 december 1978 laag actief -radioactief afval opgeslagen. Later is geëxperimenteerd met opslag van middel actief -radioactief afval. Hoog actief radioactief afval is daar nimmer geborgen, maar wel zijn de effecten ervan gesimuleerd. Het opgeslagen afval is meestal verpakt in ronde 200 l containers, soms met een dubbel volume. De vaten werden in de toen al bestaande mijnruimten gestapeld, staande dan wel liggend of los gestort tezamen met gefragmenteerd steenzout als vulmateriaal. Later zijn vaten door robots in verticale boorgaten op elkaar gestapeld.

De temperatuur van hoogactief radioactief afval is een relatief begrip. Bij perfecte isolatie kan de temperatuur theoretisch tot oneindig hoog toenemen. De temperatuur aan de buitenwand van een vat hoog actief radioactief afval wordt bepaald door de mate van warmteproductie door het afval en de mate van warmteafvoer door de omgeving. De warmteproductie van het hoogactieve radioactieve afval neemt af in de tijd door de afnemende activiteit van het afval. Het afval blijft bovengronds tot de activiteit voldoende is gedaald. Daarbij worden periodes van 300 jaar genoemd.

Te Mol-België arriveert HR-afval ingegoten in COGEMA 'kannisters' die 43 cm breed en 137 cm hoog zijn. Op dat moment bedraagt de temperatuur aan de buitenwand van die containers 360 °C (Meyndonckx, pers.med., 1998).

Hoog actief radioactief afval omvat slecht ca. 1% van het totale radioactieve afval, maar herbergt niet minder dan 80% van de totale afval radioactiviteit. Het hoog actief radioactief afval is in speciaal glas gesmolten en ommanteld met staal (in de zoutmijn Asse gebruikt men POLLUX-containers). Dit glas is heet. In de zoutmijn Asse heeft men dit afval op een diepte van 800 m nagebootst met een combi-stralingsbron die bestaat uit Sr-90 en Cs-137. Dit tbv. een vijf jaar durend experiment. Uit het experiment blijkt dat de hoge temperatuur leidt tot uitzetting van het zout en daardoor tot een verhoogde spanning en vervorming. Men ging na of de betreffende zoutwanden weer in de oorspronkelijke staat terugkeerden tijdens een langzame afkoeling.

Op de 775m-Sohle heeft men ervaring opgedaan met verhitting van het daar in het zout aanwezige natuurlijke vocht en gas. Dit is oa. aanwezig in het mineraal polyhaliet

[K₂MgCa(SO₄)₄·2H₂O] (zie tabel 2.1). De stralingsbron werd aangebracht in een verbuisd boorgat. De verhitting vond stapsgewijs plaats: 100, 150, 200, 230 en 270 °C. Bij verhitting tot 230 °C steeg de vrijmaking van water(damp) met steeds eenzelfde hoeveelheid. Door de verhitting steeg de waterdampspanning van polyhaliet, terwijl die van het omringende steenzout dezelfde bleef. Eerst verloor de polyhaliet wat 'slecht' gebonden water. Pas zodra het kristalvorm bepalende kristalwater ontgaste, vervormde het mineraal. Bij T > 230 °C verloor het polyhaliet al zijn kristalwater. Om destabilisering van zoutwanden door verhitting van polyhaliet te vermijden beveelt men voor de zoutmijn Asse dus aan om alleen containers met een temperatuur van minder dan 200 °C op te slaan.

Door de ioniserende straling van hoog actief radioactief afval kunnen zoutmineralen en water in de onmiddellijke omgeving van de boorgaten radiolytisch omgezet worden. Dat leidt oa. tot gasontwikkeling. De stralingsbron bij het experiment met polyhaliet bestond uit een Co-60 bron. Deze bron bestraalde de mijnatmosfeer, de verbuizing en door de verbuizing heen ook het zout. Men trof in de experimenteerruimte de volgende gassen aan: waterdamp, stikstof en weinig H₂, O₂, CO, CH₄, ethaan en propaan (GSF, 1989). Toen men vervolgens de radioactieve bron door een elektrische bron verving, ontwikkelde zich geen waterstofgas meer. Deze laatste bevinding lijkt in tegenspraak met de uitkomst van het latere experiment dat hieronder beschreven wordt.

TSDE experiment

Een eind 1998 in de zoutmijn Asse afgesloten experiment (TSDE) werd in 1990 gestart om uitsluitend het temperatuureffect van hoog actief radioactief afval in POLLUX-containers te onderzoeken. In de proefopstelling werden de omstandigheden van een feitelijke opslag zo goed mogelijk benaderd. Op een diepte van 800 m zijn daartoe twee blinde galerijen van 75 m bij 5 m en 3.5 m hoogte in het steenzout uitgegraven. Tussen deze twee galerijen liet men een 10 m dikke zoutpilaar staan. De normale gesteentetemperatuur op die diepte bedraagt 34-36 °C. Centraal in de lengterichting van de galerijen waren in elk van de twee galerijen drie elektrische heaters geplaatst van elk ca. 6 m lengte, 1.5 m doorsnede en met tussenruimten van 4 m. Elke heater had een thermische output van 19.2 kW. De heaters werden afgedekt met waarschijnlijk nieuwe POLLUX-containers.

Tenslotte heeft men beide galerijen geheel afgevuld met zoutgruis. Dat zoutgruis was afgezeefd op 4.5 mm. Het gruis, dat een porositeit van 25% had, bleek sterk luchtdoorlatend. Volgens verwachting vormde zich door het zetten van het zoutgruis een spleetvormige opening tussen het plafond en de zoutvulling. Door snelle convergentie tijdens de verhitting zakte het plafond ca. 30 cm, waardoor de spleet zich sloot. Men mat de horizontale en verticale convergentie, de temperatuur, druk en de spanning van en in het omringende zout (Poley, pers.med.1999; Bechthold et al. 1999). Tijdens de experimenteer periode bleek het - vanwege 'turbulenties van valse lucht door de backfill' - noodzakelijk om de experimenteerruimte af te sluiten met zwaar en elastisch plastic.

	$T_{\text{air}} / T_{\text{rocksalt}}$	H_2O g- $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ -air	CO_2 vpm	H_2 vpm	CH_4 vpm
Asse 800 m Sohle without backfill	32-33 °C	5-12	(350)	(50)	(220)
Asse 800 m Sohle with backfill	36 °C	15-20	35-75	28-44	≤4
Asse 800 m Sohle; heater (after 3/6 months)	200 °C	20-50	3000	600	40
Asse 800 m Sohle; roof (after 4 y) maximum	90 °C	35	10000	900	<<100
Increase of pressure					
Expansion of air	36 ◊ 90/200 °C		13%/50% (fig. 1.2 L)		
Increase of H_2O -content	8.5 ◊ max. 50 g- $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ -air		6 % (fig. app.1.1)		
Increase of CO_2 -content	0.035 ◊ max. 1 vol.%		0.97 %		
Increase of H_2 -content	0.0036 ◊ max. 0.09 vol.%		0.09 %		

Tabel 2.6: *Effect van elektrisch verhitte POLLUX-containers op de zoutwanden van twee vers uitgegraven galerijen met daartussen een zoutpilaar; op 800 m diepte in de zoutmijn Asse. Vrijgekomen zoutgruis werd gezeefd op 45 mm en over de opstelling teruggestort met 25 vol.% porositeit. Gasconcentraties werden oa. gemeten tegen het dak (Bechtholt et al., 1999; Poley, pers.comm.1999). 10000 vpm = 1 vol.%; ◊: data van de buitenlucht uit tabel app. 1.1. Schatting van de drukken op basis van het huidige onderzoek.*

De eerste gasmetingen in de backfill werden verricht voordat men de heaters aanzette. In ongeveer 4 maanden steeg de temperatuur van de containers tot ca. 200 °C. In ongeveer 1 jaar steeg de temperatuur aan de grond vlakbij de heaters tot ca. 125 °C. In ca. 4 jaar steeg de temperatuur aan het plafond boven de heaters tot 90 °C. Reeds tijdens de eerste metingen werd een verhoogd vochtgehalte, H_2 en CH_4 vastgesteld alsmede CO_2 .

Tabel app.1.1 laat zien dat ook in de buitenlucht sporen H_2 en CH_4 aanwezig zijn. Of dergelijke concentraties ook voor de buitenlucht bij Asse gelden is niet bekend. In ieder geval blijken ze in de backfill minder hoog (tabel 2.6). De waarneming suggereert dat het vers gebroken steenzout waterdamp afgeeft, maar wellicht ook door adhesie CO_2 , H_2 en CH_4 opneemt. Dat proces zou al begonnen kunnen zijn in de periode tussen het uitbreken van het zout en het navullen met zoutgruis. Een extra bron van dergelijke gasen kunnen de dieseluitlaatgassen zijn die een normaal onderdeel zijn van de ventilatielucht.

Extreme verhitting tot 200 °C maakt deze geadsorbeerde gasen los van het oppervlak. Uit het onderzoek blijkt dat deze gasvrijmaking tenminste doorgaat zolang het hittefront voortschrijdt, maar geraakt na 8 jaar aan een maximum. De onderzoekers interpreteren dat als ontgassing van het binnenste van het zoutgruis.

Voor waterdamp is de situatie iets anders. Binnen enkele maanden ontwikkelde zich de verzadigingswaarde van 50 g- $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ -lucht bij de toen aan het plafond heersende temperatuur van 40 °C, om daarna weer wat te dalen. Dat betekent het vrijmaken van het vocht bij grote hitte, terwijl het bij afnemende temperatuur weer condenseert en zich aan het zoutgruis hecht. Dat het

vochtgehalte van de poriënruimte later constant op 30-35 g-H₂O/m³-lucht bleef, zou er op kunnen wijzen dat waterdamp ook uit het binnenste van het zoutgruis nageleverd werd. Het kan echter ook betekenen dat het zoutgruis niet naleverde, maar dat de aldus aangemaakte lucht in de inmiddels afgesloten ruimte bleef circuleren. Men berekende dat het vochtgehalte van het zoutgruis in de loop van die 8 jaar daalde van 0.1 gew.-%-H₂O tot 0.0005 gew.%. Bij langdurig verhitten daalt het luchtvochtgehalte drastisch, maar niet bij een blijvend gesloten luchtcirculatie omdat het vocht niet weg kan..

De onderzoekers dragen de volgende mechanismen aan om de gemeten gasconcentraties te verklaren: a) adhesief gebonden H₂O, CO₂, en CH₄, b) deze zelfde gassen als insluitsels in het steenzout, met in die insluitsels ook andere koolwaterstoffen waaruit door hitte CH₄ wordt vrijgemaakt en door oxidatie CO₂, en c) water, gebonden als kristalwater in sporen van hygroscopische zouten. Van H₂ meent men dat het niet uit steenzout wordt vrijgemaakt, maar door inwerking van uit steenzout vervlogen HCl op het (gereduceerde) staal van de containers, die daardoor corroderen. Ook het tijdens herstel-boorwerkzaamheden uitgevoerde cementeren zou een bron zijn van H₂ door ontleding van het later vrijkomende water: CO₂ + Ca[OH]₂ ⇌ CaCO₃ + H₂O. Het koolstof in het staal van de containers wordt niet genoemd als bron voor koolstofhoudende gassen.

Tijdens een eerdere proef werd naast CO₂ en CH₄ ook CO aangetoond. Een hypothese is dat een deel van het waterstofgas zich tot methaan (CH₄) bond met uit het koolstofhoudende ijzer vrijgemaakte koolstof. Daarnaast zou de vrije zuurstof van de lucht dergelijk koolstof oxideren tot koolmonoxide (CO).

Dragergas

Tot nu toe werd vooral gedacht aan waterstof als dragergas voor radon. Uit de bovenstaande gegevens blijkt dat de drukverhoging door de verdamping van sporadisch aanwezig water maximaal ca. 6% kan bedragen en deze door radiolyse van waterdamp nog eens kan verdubbelen tot ca. 12%. Dit althans onder een normale mijnomstandigheid zonder het verdringen van de lucht door verdampend lekwater. De gemeten drukverhoging bedroeg echter maar 0.09% H₂.

Ook de verhoogde luchtdruk door verhitting - van een luchtstroom in een open systeem - lijkt te kunnen fungeren als dragergas (tabel 2.6). Lucht die langs hete containers stroomt, zet uit. In het experiment zou de druk daardoor met 13% tot 50% hebben kunnen toenemen. Meer dus dan door radiolyse van waterdamp. Gedurende de eerste 6 jaar van de experimenten waren de galerijen nog open en kon de lichte warme lucht wegstromen. Wellicht leverde dat de eerder genoemde 'turbulenties' op. Bij de daaropvolgende gesloten circulatie speelde uitzetting van lucht geen rol meer als 'dragergas', omdat die uitzetting gecompenseerd werd door krimp in een koel deel van de opslag.

Hypotheses over containers en vocht

Het is al eerder gezegd dat de onderzoekers van de zoutmijn Asse ervan overtuigd zijn dat radioactief afval droog moet worden opgeslagen. De ruimten mogen uitsluitend met droge 'artspezifischen Feststoffen' opgevuld worden (Jahresbericht'96). Hier volgen twee hypothesen over containers, vocht, corrosie en overdruk.

Hypothese 1

Hoog actief radioactief afval geeft hitte af. Indien het rondom verpakt is met vulmateriaal, raakt dit vulmateriaal en de zoutwand verhit en zal het vluchtige deel van de inhoud ontgassen

en waar mogelijk radiolyseren. Bij bijvoorbeeld haliet kan dat zo ingrijpend gebeuren dat roosterfouten kunnen worden opgewekt (Den Hartog, pers. med. 1998). De gassen en het vocht worden opgenomen in de mijnatmosfeer, die - net zoals bij een kachel - als koude lucht naar de hittebron wordt gezogen en zich vervolgens als warme uitgezette vochtige lucht een weg zoekt langs het plafond. Afkoeling aan het plafond kan leiden tot condens en eventueel druiwater. De hoeveelheid vocht die kan verdampen is echter eindig. Het proces van verdamping stopt dus vanzelf.

De backfill zal verhinderen dat eventueel druiwater op de containers geraakt en dat druiwater zou door de hitte ook meteen weer verdampen. Druiwater zal dus niet direct leiden tot corrosie van de containers. Het water kan zich echter wel binden met radiolytisch vrijgemaakt chloride. De agressieve HCl damp die hiervan het gevolg is blijft door circulatie in de afgesloten ruimte in contact komen met de containers. Ook de waterdamp blijft circuleren tot het geheel radiolytisch is omgezet in waterstof en zuurstof. Zolang dit laatste proces voortschrijdt blijft de ruimte onder overdruk, met kans op ontsnapping tezamen met radon.

Hypothese 2

In de zoutmijn zijn K-, Mg-zouten aanwezig in de vorm van fragmenten in het vulmateriaal of als nesten in het plafond. Vanwege hun hygroscopie lossen deze zouten op in het vocht dat zij uit de mijnatmosfeer onttrekken. Het gevolg is dat brinedruppels van het plafond of backfill lekken en zich een weg omlaag zoeken door de backfill. Alhoewel de beschikbare hoeveelheid vervloeibare mineralen eindig is, is de eventuele op de containers te druipen brine permanent omdat ze eeuwig hygroscopisch zal blijven. De HR-afval containers zijn echter zo heet dat de druppels gedeeltelijk of geheel zullen indampen. In het geval van op containers drooggedampte brine zal de corrosie een aanvang nemen zodra de temperatuur van de containers voldoende is gedaald. Deze vorm van corrosie zal voortschrijden zolang de circulatielucht zuurstof bevat. Daarnaast gelden alle processen die ook bij hypothese 1 aan de orde waren.

Vocht vrije opslag

Bij corrosie van containers hoog actief radioactief afval en de ongewenste overdruk die door het afval kan worden bewerkstelligd, komen we telkens weer uit op het in de opslagruimte aanwezige vocht. Vocht is op diverse wijzen aanwezig in het wandmateriaal en de backfill. Men kan radioactief afval pas echt droog opslaan als de opslagruimte en de backfill vrij zijn van hygroscopische zouten en het overige water door verhitting voorafgaande aan de opslag uitgestoomd is. Bovendien dient men ervoor te waken dat de containers worden geplaatst vrij van elders - door bijvoorbeeld stoten of bestoffing - opgedaan hygroscopisch zout. De daarna elastisch afgesloten ruimte kan vochtvrij worden gehouden mbv. een binnen de afgesloten ruimte aangebrachte krachtige hygroscopische stof zoals ontwaterd calciumchloride. Dit calciumchloride dient op vocht gemeten en onderhouden (= het gecontroleerd uitstomen van vocht) te worden. Op deze wijze worden luchtdrukverschillen opgevangen. Wellicht is het mogelijk om de combinatie van een elastisch scherm met calciumchloride zo vorm te geven, dat ook een eventuele hydrostatische druk gekeerd wordt.

3 Resultaten en discussie

3.1 Aanzet tot thermodynamische modellering van CaCl_2 -houdende systemen (naar P.F.M. van Gaans; 1999)

3.1.1 Is het mogelijk om het systeem CaCl_2 - NaCl -water thermodynamisch te modelleren voor het temperatuurinterval 20-52 °C en 40-125 bar hydrostatische druk. In welke mate zijn de in te voeren gegevens betrouwbaar.

Mineralen die in elkaar kunnen overgaan doen dat geheel of gedeeltelijk via een waterige oplossing. Bij hygroscopische zouten heeft kristalwater deze belangrijke rol. Bij hoge temperaturen is het de (partiële) smelt die maakt dat het ene mineraal wordt afgebroken waarna uit de 'brokstukken' een nieuw mineraal kan groeien. In de huidige studie spelen de processen zich af bij betrekkelijk lage temperaturen waarbij alleen $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kan smelten. Dan moet gerekend worden met de waterige oplossing en kristalwater. Het milieu met deze processen is dat van calciumchloride en steenzout met wellicht magnesium en sulfaat.

Het geheel is gemodelleerd. In het model is steenzout geschematiseerd tot haliet (NaCl). Water is aanwezig als luchtvocht, als kristalwater in calciumchloride en als NaCl - en/of CaCl_2 -oplossing. De ligging van het uiteindelijke evenwicht in aanwezigheid van de genoemde componenten wordt in principe bepaald door de druk (P), temperatuur (T) en de relatieve hoeveelheden van de basiscomponenten NaCl , CaCl_2 en H_2O . Verder is in het model aangenomen dat vast NaCl en vast (watervrij) CaCl_2 tov. H_2O in overmaat aanwezig zijn, hetgeen wil zeggen dat de oplossingen van die stoffen nooit de stof zelf kunnen doen verdwijnen. In die situatie zijn de variabele parameters P, T en de dampdruk $p_{\text{H}_2\text{O}}$, waarbij geldt dat deze dampdruk kleiner of gelijk is aan de totaal druk. De hydrostatische druk - die zich pas manifesteert als de zoutmijn volloopt met water- is hier aangehouden als de totaal druk. De oplossingen staan dan in open verbinding met de buitenlucht. Als temperatuurrange is aangehouden 22-52°C (320-350 °K) en voor de totaal druk de range van 40-125 bar (tabel 3.1). Met de berekeningen in tabel app.2.4 is aangetoond dat het drukeffect op de evenwichtsliggingen van vast-vast overgangen in eerste benadering verwaarloosbaar klein is. Dat geldt ook voor de vast-vloeistof overgangen. De modelvariabelen blijven daarom beperkt tot T en $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

De benodigde thermodynamische grootheden zijn beschikbaar voor de meeste bindingsvormen, maar niet voor alle CaCl_2 -zouten. Zo zijn bijvoorbeeld ook de molaire volumina van de calciumchloride-zouten slechts onvolledig bekend. Bovendien zijn dezelfde gegevens, maar uit verschillende bronnen, niet eenduidig. Pitzerparameters zijn in principe beschikbaar en opgenomen in het computerprogramma PHRQPITZ. Deze 'single electrolyte' parameters - nodig voor de berekening van activiteitscoëfficiënten - zijn slechts valide tot concentraties van 2.5 mol CaCl_2 /kg- H_2O (21.7 gew. %- CaCl_2). Ook de 'mixed electrolyte' parameters voor de Ca-Na interactie zijn geldig tot een ionsterkte van 8 (slechts ruim tienmaal zouter dan zeewater).

Depth m-SL	Temperature without saltpillar (°C)	Temperature with saltpillar (°C)	Hydrostatic pressure (bar)	Lithostatic pressure without saltpillar (bar)	Lithostatic pressure with saltpillar (bar)
200	14.9	19.0	21.7	41.2	41.2
400	22.0	29.5	42.4	85.1	85.1
500	25.5	31.9	52.8	108.4	107.7
600	29.0	34.3	63.1	132.4	130.3
700	32.5	36.7	73.5	157.1	152.9
800	36.0	39.1	83.8	182.4	175.6
900	39.5	41.6	94.2	208.3	198.2
1000	43.0	44.0	104.5	234.5	220.8
1100	46.5	46.4	114.9	261.2	243.4
1200	50.0	48.8	125.2	288.2	266.0
2000	78.1	68.1	208.0	512.0	446.9

Tabel 3.1: Geo-gradënten over een hypothetische dieptebereik van opslag in een Nederlandse zoutmijn. Aannamen: 1) top zoutpijler op 400 m-NAP, 2) basis zoutpijler op 2000 m-NAP, 3) basis zoutlaag op 3000 m-NAP, en 4) top Carboon op 3200 m-NAP. Opm.: de temperatuur aan de basis van de zoutpijler is lager dan die van het nevengeesteente vanwege de relatief goede warmtegeleiding van het zout. Om dezelfde reden is de temperatuur aan de top van de zoutpijler hoger dan die van het naastliggend sediment(gesteente). Ter vergelijking: temperatuur van 34-36 °C op 800 m diepte in de zoutmijn Asse.

Uit het fasendiagram voor $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (fig. app.2.1) blijkt dat vervloeid calciumchloride ca. 30-60 gew.% CaCl_2 bevat, ofwel 4-13.5 mol/kg- H_2O . Deze concentraties overschrijden ruimschoots de genoemde 2.5 mol/l. Het fasendiagram geeft gemeten evenwichtsdampspanningen. Deze zijn nog eens gegeven in tabel 3.2, tezamen met de modelmatig berekende waarden.

Temp. °C	Concentration CaCl ₂		Watervapor pressure p _{H₂O} (mbar)		
	wt%	mol/kg-H ₂ O	Phasediagram	PHRQPITZ low conc. CaCl ₂	PHRQPITZ high conc. CaCl ₂
0	37,6	5,4330	2,7	2,7	2,8
10	40,0	6,0070	5,3	4,6	4,9
20	42,7	6,7120	10,0	7,0	7,9
30	50,0	9,0100	10,7	5,5	8,7
40	53,5	10,3660	13,3	5,3	11,9
40	15,0	1,5900	66,6	65,4	65,0
40	38,0	5,5220	33,3	32,1	33,2
40	45,0	7,3715	26,7	18,2	22,1
60	57,8	12,3250	33,3	5,6	26,3
80	59,5	13,2440	106,0	8,6	64,4
90	60,0	13,5160	127,0	11,5	100,0
100	61,4	14,3260	185,0	10,8	153,0

Tabel 3.2: *Controle op de consistentie van de gemodelleerde waterdamp-drukken in het systeem CaCl₂ - H₂O, met gemeten drukken (fasendiagram fig.app.2.1) Condities: temperatuur 0-100 °C bij 1 bar totaal druk. 'Low concentration CaCl₂, Pitzer equations' zijn goed toepasbaar tot 2.5 mol CaCl₂/kg- H₂O (21.7 gew. %), en kunnen gebruikt worden tot 40 gew. % CaCl₂. Bij hogere concentraties wijken de 'Pitzer equations' sterk af van de werkelijkheid. Bij die omstandigheid kan men beter de voor het voorliggende onderzoek ontwikkelde 'newly regressed high concentration CaCl₂, Pitzer equations' toepassen (v. Gaans, 1999).*

De controleberekeningen met behulp van PHRQPITZ, aan - volgens het fasendiagram (fig.app.2.1) verzadigde oplossingen - laten zien dat de gegeven Pitzer parameters tot een concentratie van ongeveer 40 gew.% CaCl₂ de evenwichtsdampdruk nog redelijk voorspellen, en dus ook de activiteiten van aqH₂O en de ionen in oplossing. Bij meer dan 40 gew.% CaCl₂ wordt in PHRQPITZ het ion-effect te sterk overschat in die zin dat de berekende waarden voor de evenwichtsdampdruk onrealistisch laag zijn. Men zou dat kunnen wijten aan het feit dat van de meeste Pitzer parameters de temperatuurafhankelijkheid niet bekend is. De modeluitkomsten van verschillende concentraties bij 40 °C (tabel 3.2) laten echter zien dat niet de temperatuur, maar vooral de concentratie daarvoor verantwoordelijk is.

Omdat het fasendiagram ook de evenwichtsdampdrukken geeft, zijn deze hier gebruikt om de nog ontbrekende gibbsenergieën en enthalpieën van de vast-vast overgangen te herleiden.

Equation	ΔG_r° (kJ/mol)	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔV° (cm ³ /mol)
$\text{CaCl}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s})$	-19,17 ¹	-43,96 ¹	
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	-16,40 ¹	-52,16 ¹	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	-26,75 ¹	-96,12 ¹	
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	-24,36 ¹	-98,25 ¹	
$\text{CaCl}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s})$			2,50 ²
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{s})$			-32,40 ²
$\text{CaCl}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	-68,08 ²	-81,43 ²	-32,19 ²
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	-43,24 ¹ -49,727 ²	-28,84 ¹ -73,37 ²	-34,69 ²
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	-29,78 ¹ -40,20 ²	18,92 ¹ -65,31 ²	
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	-21,88 ¹ 33,057 ²	23,42 ¹ -55,12 ²	-2,29 ²
$\text{NaCl} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	-9,07 ²	3,83 ²	-10,39 ²
$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	8,61 ²	44,03 ²	22200,00 ²
$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$	79,88 ²	55,83 ²	-21,98 ²
¹⁾ by regression on data calculated from the phasediagram (concentrations) and the newly developed high concentration Pitzer parameters (activity coefficients) ²⁾ calculated from other data			

Tabel 3.3: Thermodynamische data van relevante reacties bij 298.15 °K in het systeem CaCl_2 - NaCl - H_2O . Merk het grote verschil op tussen 'dubbele' gegevens. Data met ¹⁾ werden speciaal ontwikkeld voor en toegepast in de voorliggende studie. Ze sluiten aan op de uiterst hoge CaCl_2 concentraties. Data van v. Gaans, 1999.

Verbeterde Pitzer parameters

De waarden voor de 'single electrolyte' parameters van CaCl_2 zijn indertijd door Pitzer met multiple-regressie bepaald aan osmotische data. Alhoewel die osmotische data betrekking hebben op concentraties tot 10 mol/kg- H_2O , gebruikte hij ze slechts tot 2.5 mol/kg- H_2O . De regressievergelijkingen blijken erg gevoelig voor de ruis van de voor lage concentraties beschikbare data. Bij hoge concentraties leidt dat tot een disharmonie tussen de activiteit van water en de activiteitscoëfficiënt(en) van calciumchloride.

In het huidige onderzoek zijn de multiple-regressie vergelijkingen nog eens opnieuw bepaald,

maar dan voor de gegevens bij zeer hoge concentraties. Ze geven betere waarden voor de activiteit van water en de activiteitscoëfficiënten van calciumchloride, en daarom ook betere waarden voor de oplosbaarheidsproducten van $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Voor $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ blijft de uitkomst minder betrouwbaar vanwege een 'oopenstapeling van fouten en aannames'.

Bij onze studie is de kennis van de precieze evenwichtsconcentraties van de oplosreacties belangrijker dan de kennis van de evenwichts-dampdruk bij de vast-vast evenwichten van calciumchloride. Dat heeft te maken met het feit dat we willen weten in wat voor opzicht steenzout zou kunnen interfereren met calciumchloride. De enige in ons model toegelaten natrium-calciuminterferentie is die van een brine met daarin zowel calcium- als natriumchloride.

Het onderstaande pakketje van uitgangswaarden voor modelberekeningen geeft de bovengenoemde Ca-Na interferentie - indien deze aanwezig is - het meest betrouwbaar weer. Hierbij wordt noodzakelijkerwijs afstand gedaan van de interne consistentie binnen de bestaande Pitzer parameters:

- dit onderzoek: de nieuw afgeleide Pitzer parameters voor CaCl_2 ;
- literatuur: de bestaande Pitzer parameters van NaCl en de Na-Ca interactie;
- dit onderzoek: verschil-gibbsenergieën en -enthalpieën voor de oplosreacties van $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2,4,6$) zoals deze, bij gebruik van de nieuwe Pitzer parameters, middels multiple regressie uit het fasendiagram zijn af te leiden;
- lit.: de verschil- gibbsenergie en -enthalpie voor de oplosreactie van water vrij CaCl_2 .

3.1.2 Kan toepassing van calciumchloride de stabiliteit van een zoutmijn verzwakken; brines van calcium- en natriumchloride: oplosbaarheid en interactie

Het computerprogramma PHRQPITZ werd opgeladen met de bovengenoemde gegevens, waarna de verzadigingsconcentraties zijn berekend voor de twee volgende waterige oplossingen.

- oplossingen in verzadigings evenwicht met alleen vast CaCl_2 (1)
- oplossingen in verzadiging evenwicht met zowel NaCl als CaCl_2 (2)

De uitkomsten geven realistische dampdrukken voor de temperatuur-range 0-80 °C. De modelresultaten voor (1) komen goed overeen met die in het fasendiagram (fig. app.2.1), zoals verwacht mocht worden omdat de gegevens ervan eerder in het rekenmodel werden ingevoerd.

De grafieken van fig. 5.1 laten de uitkomsten zien van berekening (2). De bovenste figuur toont dat met maximaal 0.3 mol ofwel 17.5 g-NaCl/kg- H_2O , natriumchloride nauwelijks oplosbaar is in een verzadigde oplossing van CaCl_2 . De verzadiging van een NaCl-brine bedraagt normaal bij 20°C: 359 g-NaCl/kg- H_2O , en neemt toe tot 381 g-NaCl/kg- H_2O bij 80 °C.

In de bovenste figuur is ook te zien dat de oplosbaarheid van calciumchloride eigenlijk niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van een natriumchloride-brine. Dat de oplosbaarheid van natriumchloride wat sneller toeneemt bij temperatuurverhoging boven 60 °C, is bekend, maar dat bovendien de oplosbaarheid van calciumchloride in aanwezigheid van natriumchloride nog sneller zou toenemen dan zonder NaCl, blijft een punt van discussie.

De onderste figuur toont twee variabelen van de verzadigde oplossing: 1) de oplosbaarheid, en 2) de waterdampspanning. De twee grafieken geven de verzadigde calciumchlorideoplossing zonder NaCl en de verzadigde calciumchloride oplossing die ook verzadigd is aan natriumchloride. De verschillen zijn echter zo klein dat ze afzonderlijk niet te onderscheiden zijn.

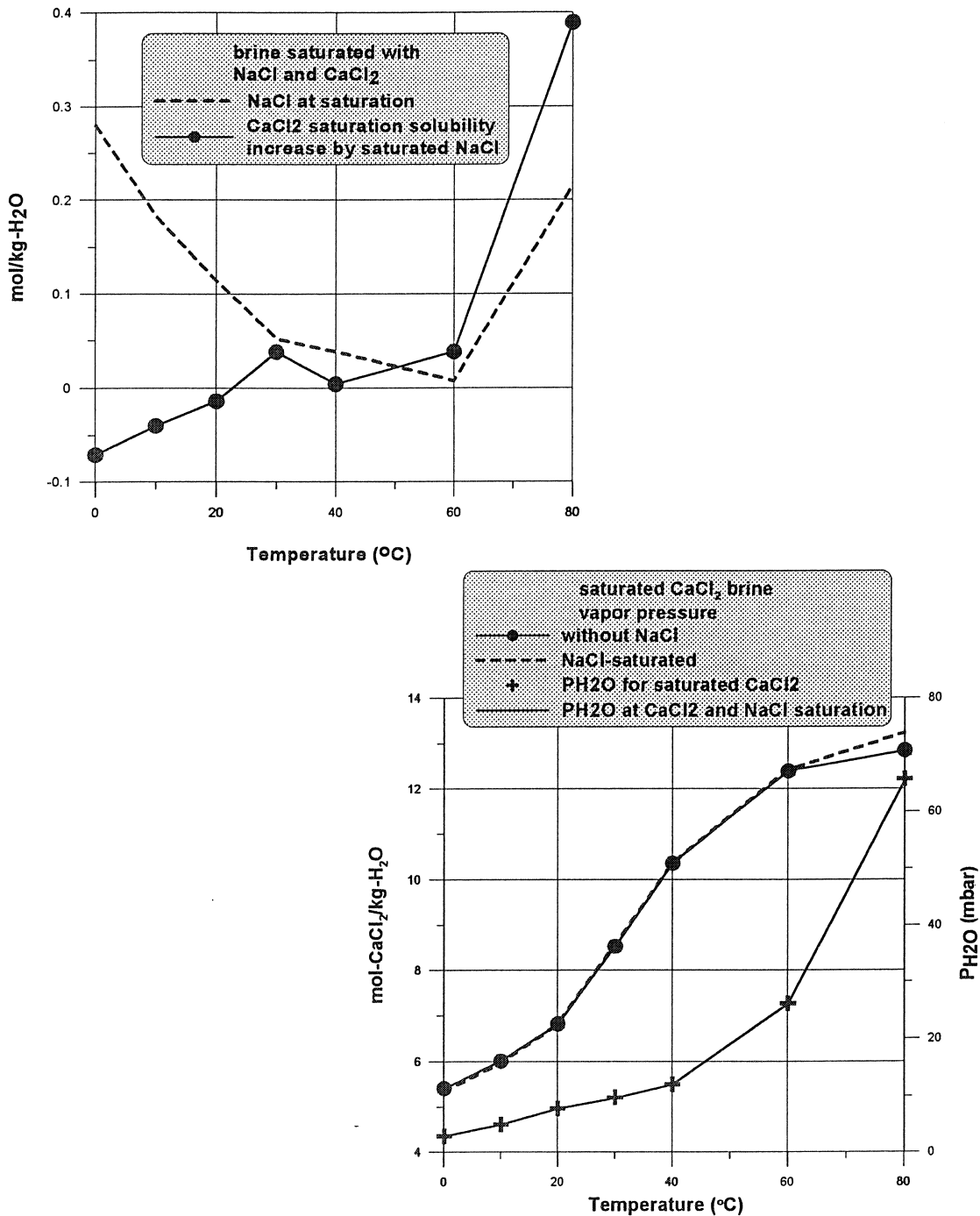


Fig. 3.1: Oplosbaarheid van calciumchloride bij verzadiging. Onder: a) zonder NaCl, b) verzadigd aan NaCl, c) en d) (rechter Y-as): evenwichts water dampspanning zonder NaCl en verzadigd aan NaCl. Boven: e) verzadigingsconcentratie van NaCl in een verzadigde CaCl₂-brine, en f) 'toename' van de verzadigingsoplosbaarheid van CaCl₂ in een verzadigde NaCl-oplossing. Opm.1: de oplosbaarheid van NaCl in een verzadigde CaCl₂ brine is gering; opm. 2: de (geringe) toename van de oplosbaarheid van CaCl₂ in aanwezigheid van NaCl bij hogere temperaturen; opm. 3 grote lijn: de invloed van NaCl op de maximale oplosbaarheid van CaCl₂ is te verwaarlozen (v. Gaans, 1999).

Bij 30°C bedraagt de waterdampspanning in evenwicht met een calciumchloride brine ca. 10 mbar (fig. 3.1: onder). Het maakt daarbij nauwelijks uit of de brine al dan niet natrium bevat. In fig. app.1.1 is te zien dat dat overeenkomt met ca. 8 mm Hg en gepaard gaat met ca. 8 g-H₂O/m³ -lucht. Dit zou een gemeten relatieve vochtigheid van ca. 27% RV opleveren.

Anders gezegd: de combinatie van vast calciumchloride, met een aan (natriumchloride en) calciumchloride verzadigde vervloeiing leidt bijvoorbeeld bij 30 °C tot een relatieve luchtvochtigheid van ca. 27%. In seizoenen met minder vochtige mijnatmosfeer (in de winter) zal de vervloeiing uitdrogen, om in de zomer weer aan te zwellen. Het is in die omstandigheid dus waarschijnlijk niet zo dat alle vaste calciumchloride door vervloeiing kan wegsijpelen.

Calciumchloride is oplosbaarder dan natriumchloride, maar wordt niet of nauwelijks meer of minder oplosbaar in aanwezigheid van een verzadigde natriumchloride-oplossing; maw. de invloed van NaCl op de evenwichtsliggingen van CaCl₂ zijn gering. Dat betekent voor een zoutmijn waarin calciumchloride wordt toegepast, dat in de nog open zoutmijn eventueel vervloeid calciumchloride nauwelijks of geen steenzout kan oplossen. De toepassing van calciumchloride is dus niet schadelijk voor de stabiliteit van de zoutmijn. Wellicht past deze bevinding bij de waarneming in de zoutmijn Asse, waar ipv. CaCl₂, bischofiet vervloeit aan de zomerlucht, zonder dat de daarbij vrijkomende bischofiet-brine het aangrenzende carnalliet zou aantasten.

Wanneer omgevingswater de mijn binnen zou kunnen stromen, wordt dat water (of was dat reeds) NaCl-rijk door interactie met het vaste steenzout. Zodra dergelijk water in aanraking komt met eventueel in de mijn toegepast calciumchloride, zal dat water zowel calciumchloride oplossen als een evenredige hoeveelheid vast NaCl uitscheiden. Dit stadium wordt echter voorafgegaan door vochtopname door het calciumchloride, dat dan zwelt en in zekere constructies wellicht de waterdoorvoer (tijdelijk) kan stoppen. Door deze vochtopname concentreert de NaCl-pekkel en kan deze reeds op die manier overgaan tot uitscheiding van vast NaCl.

3.1.3 Hoeveel vocht kan watervrij CaCl₂ opnemen in zijn kristalrooster

De capaciteit voor wateropname door CaCl₂ in zijn kristalrooster is boven ca. 27-30 °C anders dan onder die grenswaarde. Bij wat hogere temperaturen is de eindfase alvorens te vervloeien CaCl₂.4H₂O (CaCl₂ : H₂O = 111 : 72). Daarbij past een wateropname van ca. 65 gew.% van het uitgangsgewicht van het CaCl₂. Bij lagere temperatuur is de eindfase CaCl₂.6H₂O (CaCl₂ : H₂O = 111 : 108). De wateropname zonder vervloeiing is dan vrijwel gelijk aan die van het uitgangsgewicht van het CaCl₂ dat daardoor bijna verdubbelt.

In de vorm van vervloeid calciumchloride zet de wateropname door de calciumchloride oplossing zich voort. Daardoor neemt de dampspanning van die vloeistof toe. Zodra deze dezelfde waarde heeft bereikt als de dampspanning van de mijnatmosfeer, stopt de opname van vocht. De eindfase is een waterige oplossing met een seizoensafhankelijke dampspanning en idem gehalte aan geabsorbeerd vocht.

Wat niet uit het modelleerwerk volgt, maar wel uit de basisgegevens daarvoor, is een interessant verschijnsel. Dit fenomeen krijgt pas betekenis als de zoutmijn na sluiting convergeert en gehydrateerd CaCl₂ en lekwater waarmee het in contact is, onder lithostatische druk geraken, waardoor het water niet meer kan ontsnappen.

Zolang het water nog wel kan ontsnappen moeten de molaire volumina van het hexa- en

tetrahydraat (tabel 3.4) vergeleken worden om te kunnen beoordelen wat calciumchloride met water zal doen. Het tetrahydraat bijvoorbeeld, heeft een geringer molair volume dan het hexahydraat. Bij druktoename is het tetrahydraat de stabiele fase. Wordt het hexahydraat onder druk gezet, dan zal dat neigen tot afscheiding van een waterfase. Gaat dit proces gepaard met een temperatuuropenaam, dan is dat nog een extra stimulans voor de afgifte van water.

Als de zoutmijn zodanig convergeert dat zich een gesloten pocket met vast calciumchloride en brine ontwikkelt, is de som van de molaire volumina van $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en H_2O bepalend voor de wijze waarop het calciumchloride zal omgaan met water. Zo blijkt dat de som van de molaire volumina van $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en H_2O groter is dan het molaire volume van $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Het hogere hydraat is dan stabiel. Bij druktoename neemt het vaste calciumchloride dus opnieuw water op.

		Melt °C	Mol.weight g/mol	Density g/cm ³	Spec.volume M/D cm ³ /mol
Hydrophylite	CaCl_2	774	111	2.152	51.6/50.0
	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	260	129	(1.84)	(70.0)
Sinjarite	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	176	147	1.66	88.5
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45.3	183	(1.69)	(108.0)
	Melt of $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq. solution} = \text{glassy } \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Antarcticite	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29.9	219	1.71	128.1
	Melt of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{aq. solution} = \text{glassy } \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				
Halite	NaCl	801	58.44	2.1-2.2	27.2

Tabel 3.4: Specifiek volume van vast calcium chloride berekend uit molecuulgewicht en soortelijke massa (Handbook of Chemistry and Physics, 1981). Waarden tussen haakjes zijn geschat. Specifieke volumina worden groter bij toenemend hydratatie getal. De smeltemperatures suggereren dat hexahydraat en tetrahydraat na convergentie kunnen smelten op respectievelijk 400 en 1200 m diepte. Smelten leidt tot poriënverlies. De combinatie van smelten en verdampen (naar een lager hydratatiegetal) resulteert in krimp.

De warmtetoename die convergering begeleidt neigt weliswaar tot ontwatering van gehydrateerd calciumchloride, maar ook dat water is opgesloten in de pocket, waardoor de ontwatering alsnog stopt. De wateropname capaciteit van een afgesloten ruimte met calciumchloride en water (damp) zou dus inderdaad - met maximaal 32 gew.% - groter kunnen worden bij druktoename.

3.1.4 In welke mate kan watervrij CaCl₂ zwellen door wateropname

De molaire volumina (tabel 3.4) geven ook informatie over de verwachte zwelling van vast calciumchloride dat vocht opneemt. Deze molaire volumina zijn berekend uit de betreffende molgewichten en dichtheden van de vaste stoffen. Voor calciumchloride-monohydraat en -tetrahydraat zijn de waarden door interpolatie geschat. De molaire volumina van de vaste calciumchloride verbindingen nemen toe met het stijgen van de hoeveelheid kristalwater. Bij de overgang van watervrij calciumchloride in het dihydraat bedraagt de volumetoename 1.7 maal. De omzetting van watervrij calciumchloride in het hexahydraat resulteert in een volumetoename van niet minder dan 2.48 maal. Beide zijn het forse toenames.

Als men wil weten of deze volumetoename voldoende is om los of geperst calciumchloride gas- of waterdicht te maken, moet bekend zijn welke volumetoename nodig is om de porositeit op te heffen. Bijvoorbeeld bij een porositeit van 25% zou het volume tenminste 1.33 maal groter moeten worden. Minder zwelling is vereist wanneer niet de totale porositeit, maar uitsluitend het doorlatende deel van de porositeit (effectieve porositeit) teniet gedaan moet worden. Daarvoor is het wel nodig dat de korrelranden cementeren of verglazen.

3.1.5 Toepassing van de theoretisch beredeneerde bevindingen

Het op theoretische gronden voorspelde gedrag van calciumchloride kan als volgt worden samengevat:

1) Stabiliteit van de zoutmijn

Ontwaterd calciumchloride heeft geen negatief effect op de stabiliteit van een zoutmijn. Eventueel vervloeid calciumchloride is hooguit marginaal in staat om natriumchloride op te lossen. Ook vervloeid calciumchloride kan de zoutmijn niet destabiliseren. Daar waar door drukontlasting oppervlakkige (scheur) porositeit is ontstaan kan deze spleetruimte bezet raken met vervloeid calciumchloride. Dit vervloeide calciumchloride kan als smeermiddel de latere convergentie (iets) vergemakkelijken.

2) Ongunstige situatie voor de toepassing van calciumchloride

De neiging tot vochtopname door ontwaterd calciumchloride neemt af bij hogere temperatuur. Indien ontwaterd calciumchloride blootgesteld wordt aan de hitte van hoog actief radioactief afval, zal de vochtopname-capaciteit significant lager zijn en de mate van zwelling geringer. Gehydrateerd of vervloeid calciumchloride dat in de invloedssfeer van hoog actief radioactief afval geraakt, zal daar ontwaterd worden. Dat is een ongewenste situatie. Volledig watervrij calciumchloride kan wel rond hete containers worden aangebracht. De vochtbindingscapaciteit blijft dan latent aanwezig.

3) Gunstige situatie voor de toepassing van calciumchloride.

De processen van zwelling (afdichting) en vochtfixatie werken optimaal als zich ook het hexahydraat kan ontwikkelen. Deze mogelijkheid doet zich alleen voor als de temperatuur in de mijn lager is dan 27-30 °C. In theoretische zin zou zich het hexahydraat ook kunnen ontwikkelen bij een hogere temperatuur, als de mijn later eventueel overgaat in een serie afgesloten brine pockets onder zoutdruk.

Het is al eerder gezegd dat convergentie kan leiden tot het door temperatuurstijging vrijmaken van vocht uit gehydrateerd calciumchloride. Daarom kan men het best kort voor de mijnsluiting het reeds ten dele gehydrateerd calciumchloride vervangen door vers ontwaterd calciumchloride. Hiertoe behoeven de dan bestaande calciumchloride-units alleen maar verhit te worden tot ca. 260 °C (tabel app.2.5).

3.2 Experimenten

Uit het literatuur- en het modelonderzoek blijkt dat ontwaterd calciumchloride - ook in een zoutmijn - lucht kan ontvochten en verstoppend werkt voor zowel vochtige lucht als een waterige oplossing. Bovendien is in het modelonderzoek aangetoond dat calciumchloride de stabiliteit van een zoutmijn niet kan aantasten. Blijft de vraag of de werkzaamheid van ontwaterd calciumchloride ook in de praktijk voldoende is om toepassing in een zoutmijn te overwegen.

Om deze vraag te kunnen beantwoorden is experimenteel onderzoek uitgevoerd. Voorlopig gaat het hierbij nog alleen om laboratoriumproeven die verkennend van aard zijn. Achtereenvolgens worden besproken: a) de uitgangsstoffen en hulpmiddelen, b) de experimenten zelf en c) onderzoeksvragen en de antwoorden daarop die met het experimentele onderzoek werden verkregen.

3.2.1 Uitgangsstoffen en hulpmiddelen

Om experimenten te kunnen uitvoeren zijn uitgangsstoffen aangeschaft of door derden beschikbaar gesteld. Ook zijn enkele hulpmiddelen gekocht voor de experimenteeropstellingen, bemonsterings- en meetapparatuur.

Uitgangsstoffen

- 1) Gefragmenteerd steenzout uit de zoutmijn Asse dat werd bewaard in vocht dicht afgesloten kunststof emmers (GFS, 1999). Dit steenzout kwam recent beschikbaar bij de 'Damm-bau' op 733 m diepte. Ten behoeve van de experimenten werd het gemalen en waar nodig gezeefd over 2 mm en/of gedroogd op 250 °C. Het drogen van het gemalen zoutgruis op 250 °C resulteerde niet in gewichtsverlies, maar in een gewichtstoename van 0.13 gew.% (tabel 3.5). Een tweede maal echter bleef het gewicht gelijk. De indruk bestaat dat het vers gefragmenteerde steenzout geen meetbaar gehalte aan vocht bezit (meetbaar in tweehonderdsten van grammen), maar dat in het geval van de aanwezigheid van wat ijzersulfide, deze door verhitting aan de lucht wordt geoxideerd tot het wat zwaardere ijzersulfaat en/of -oxide. De plaatselijke aanwezigheid van ijzersulfide werd afgeleid uit de geur van zwavelwaterstof tijdens het zagen van enkele zoutblokken en de soms grijskleurige slieren, waarvan Wallmüller (pers.med. 1999) stelt dat het sporen anhydriet zijn.
- 2) Commerciële klontjes CaCl_2 van laboratorium-kwaliteit. De klontjes van 3-14 mm afmeting zijn gezwollen en poreus. Ze kunnen zijn gemaakt door verhitting van een calciumchloride oplossing met gecontroleerde ontgassing (van waterdamp). Voor sommige experimenten was het nodig om ze te vermalen en te zeven over 2mm.
- 3) Commerciële flakes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ van technische kwaliteit. De platte flakes (schilfers) zijn minder poreus dan (2). Hun dikte is 1-2 mm bij een maximale afmeting van ca. 1 cm. Voor een enkel experiment werden de flakes gemalen.
- 4) Commercieel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ van laboratorium-kwaliteit met een korrelgrootte van ca. 300-400 μm . Dit zout is in de oorspronkelijke vorm toegepast.

	starting g-total	g-H ₂ O at the start	5h/120°C g-H ₂ O	1st hour at/250°C g-H ₂ O	2nd hour at/250°C g-H ₂ O
rocksalt NaCl 0 wt% cw	30.10	0.00	-0.02	-0.02	0.00
		0 wt%	H ₂ O-loss: 0.13 wt%		
CaCl ₂ coarse lumps 0 wt% cw	15.72	5.04	-1.2	-4.10	-0.02
		32.06 wt%	H ₂ O-loss: 33.84 wt%		
violet Silica gel 0 wt% cw	25.88	5.76	-5.44	-0.75	-0.05
		22.26 wt%	H ₂ O-loss: 24.11 wt%		
			3h/60°C g-H ₂ O	6h/120°C g-H ₂ O	3h/250°C g-H ₂ O
milled CaCl ₂ ·2H ₂ O 24.49 wt% cw	28.90	0.04	-0.06	-1.6	-4.64
		0.13 wt%	H ₂ O-loss: 21.80 wt%		
milled CaCl ₂ 0 wt% cw	22.42	0.64	+0.06	-0.32	-0.54
		2.86 wt%	H ₂ O-loss: 4.10 wt%		
MgCl ₂ ·6H ₂ O 53.12 wt% cw	18.06	0.00	-0.02	-0.50	-9.6
		0.00 wt%	H ₂ O-loss: 56.04 wt%		
milled flakes CaSO ₄ ·2H ₂ O 20.91 wt% cw	31.76	0.00	-0.02	-4.34	-2.31
		0.00 wt%	H ₂ O-loss: 21.00 wt%		
CuSO ₄ ·5H ₂ O 36.05 wt% cw	28.24	evapo:-0.06	-0.94	-7.38	-2.02
		0.00 wt%	H ₂ O-loss: 36.83 wt%		

Tabel 3.5: Het drogen van hygroscopische stoffen. Het gaat hierbij om ongebruikte en daarna in experimenten toegepaste zouten. Kolom links: berekend gew.% kristalwater (cw); 2e kolom: totaal gewicht voor verhitting. 3e kolom: gew.% geabsorbeerd water voor verhitting. De drie rechter kolommen: H₂O-verlies gedurende verhitting. Positieve waarden: absorptie ipv. verdamping. CaCl₂, CaCl₂·2H₂O en silicagel zijn stoffen die reeds vocht absorberen tijdens laboratoriumhandelingen. Watervrij CaCl₂ absorbeert waterdamp tot 60°C (positieve waarde in de 4e kolom van links). Kopersulfaat neigt al tot verlies van kristalwater onder laboratorium omstandigheid (negatieve waarde in de 3e kolom van links).

- 5) Siciliaanse gerekristalliseerde gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) van verzamelingskwaliteit. Deze gips bestaat uit doorzichtige platige, soms zwaluwstaartvormige, kristallen. Ze werd gemalen en gezeefd over 2 mm en tenslotte ontwaterd door verhitting. Na 1 uur verhitting op 250°C was 97gew.% van de berekende hoeveelheid kristalwater verwijderd.
- 6) Commerciële silica-gel (blauwgel) van laboratoriumkwaliteit. Het zijn hygroscopische 'knikkertjes' die vanwege een toegevoegde kobalt verbinding afhankelijk van hun vocht toestand blauw of rood/violet kleuren. De 'knikkertjes' hebben een afmeting van ca. 3-5 mm. Ze zijn in hun oorspronkelijke vorm toegepast.
- 7) Commerciële kopersulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) van technische kwaliteit met korrelgrootte van ca. 200-400 μm . Voorafgaande aan gebruik werd het gedroogd bij 250°C .
- 8) Blokken steenzout uit de zoutmijn Asse. De blokken zijn gezaagd op de 800 m (diepte) 'Sohle' en gekarakteriseerd als: 'Stassfurt Hauptsalz-Ost-feld; Na 2-betten' (GSF, 1999). Het gaat om wit massief steenzout dat fijn tot zeer grof kristallijn is. Het zout toont een zekere 'gelaagdheid' in de vorm van undulerende grijze zones of slieren. Zoals gezegd zou dit grijze materiaal anhydriet zijn. Later zijn de blokken met cirkelzaag en handzaag op maat gezaagd tot $17.5 \times 30.5 \text{ cm}^2$ bij een hoogte van 25 cm. Per blok zijn twee kernboringen van 2.9 cm diameter en $\pm 13.5 \text{ cm}$ diepte geplaatst waarbij perslucht werd toegepast voor koeling en gruisverwijdering (Laboratorium voor Paleomagnetisme, Instituut voor Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht). De zoutblokken werden verpakt in plastic en in pandig bewaard.

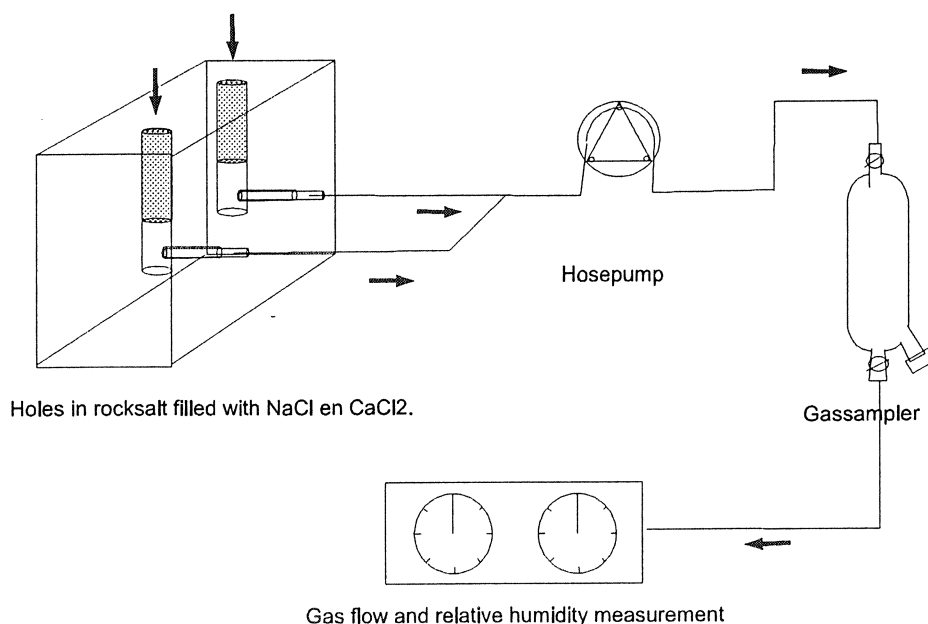


Fig. 3.2: Massief blok steenzout uit de zoutmijn Asse met twee identieke ventilatiekanalen om het gedrag van afvul NaCl en afvul CaCl₂ te bestuderen.

Hulpmiddelen

- 1) Gasdroogbuis (Emergo) met een inwendige buisdiameter van 1.7 cm en een buislangte van 15 cm. Het droogmiddel wordt in de buis tussen twee wattenproppen aangebracht. De buis wordt tweezijdig afgesloten met doppen voorzien van slangpilaren. De instroomzijde voor lucht wordt hoog geplaatst.
- 2) Exsiccator van kunststof (Emergo) met inwendige diameter van 24.8 cm.
- 3) Enkelvoudige slangenpomp (Eijkelkamp; Vakgroep Geochemie, Instituut voor Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht). Verder diverse membraan-luchtperspompjes van handelskwaliteit.
- 4) T/RV (temperatuur en relatieve luchtvochtigheid). Meetapparaatjes van handelskwaliteit in diverse uitvoeringen. Verder een VAISALA T/RV meetapparaat van wetenschappelijke kwaliteit (Vakgroep Hydrogeologie, Instituut voor Aardwetenschappen, VU Amsterdam).
- 5) Glazen gasverzamelbuizen met ca. 5.7 cm diameter en 20 cm lengte (Experimentele Fysica, Universiteit Utrecht). Gasvolume: ca. 567 ml. Vanwege onvoldoende invetting van de kranen deden zich bij de monsters van voor 19-feb-1999 analyseproblemen voor.

3.2.2 Experimenten (in volgorde van aanvang)

1) Luchtstroom via watervrij CaCl_2 in een hellende gasdroogbuis (code 'provisional')

Het betrof hier een vooronderzoek om ev. knelpunten te leren kennen. Laboratoriumlucht werd door een gasdroogbuis met watervrij CaCl_2 gedrukt. Gemeten werden: a) gewicht CaCl_2 + gasdroogbuis, b) debiet van de luchtstroom, c) $T^\circ\text{C}$ & $\text{RV}\%$ van de ingaande en de uitstromende lucht. Het geheel werd visueel geïnspecteerd. Het experiment duurde vier dagen.

2) Gelijktijdige expositie van vier zouten en open water in een gesloten exsiccator (code 'desiccator')

Bij dit onderzoek zijn vijf bakjes in een exsiccator geplaatst: gemalen en gedroogd steenzout- NaCl (bakje 1); gemalen en verhit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4$ (bakje 2); commercieel poedervormig $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bakje 3); verpoederde commerciële klontjes CaCl_2 (bakje 4); water (bak 5). Geme-ten werden: a) gewicht van de bakjes met zouten en/of vervloeiingen en bij aanvulling van het water ook het bakje met water, en b) $T^\circ\text{C}$ & $\text{RV}\%$ van lucht zowel binnen als buiten de exsiccator. De visueel waarneembare ontwikkelingen zijn bijgehouden. Het experiment duurde meer dan 80 dagen.

3) Twee zouten eerst geëxposeerd aan de buitenlucht en later aan laboratoriumlucht (code 'outdoor')

Regulier onderzoek. Twee bakjes met zouten werden spatdicht en vrij van rechtstreeks zonlicht geplaatst in de buitenlucht: gemalen en gedroogd steenzout- NaCl (bakje 1); commerciële klontjes CaCl_2 (bakje 2). Metingen: a) gewicht bakjes + zouten/vervloeiingen en, b) $T^\circ\text{C}$ & $\text{RV}\%$ van de ruimte met zouten die open was aan de buitenlucht. Na evenwichts-vervloeiing van het CaCl_2 werd de opstelling achtereenvolgens in het laboratorium geplaatst, op een gesloten elektrische

boiler bij 38 °C en tenslotte in de oven bij 60 °C en 250 °C. De totale duur van het experiment omvatte bijna drie maanden.

4) Watervrij CaCl₂ in een verticaal opgestelde gasdroogbuis met luchtstroom (code 'vertical')

Nader onderzoek naar het gedrag van watervrij calciumchloride. Hiertoe is een gasdroogbuis gevuld met gemalen en gezeefd commercieel CaCl₂. Met behulp van een luchtperspompje werd een luchtstroom door de gasdroogbuis gaande gehouden. Gemeten werden: a) het gewicht van de gasdroogbuis met CaCl₂, b) het debiet van de luchtstroom, c) de zwelling van de top van het CaCl₂ en d) T°C & RV% voor en na doorstroming van het calciumchloride. Duur: < 2 weken.

5) Twee ventilatiekanalen in massief zout met in elk van de inlaten een zoutfilter (code 'salt block 1')

Vooronderzoek voor de simulatie van massief zout met navulzout. In de onderste helften van de in het zoutblok geboorde gaten werden geperforeerde buizen geplaatst (fig. 3.2). Over de bovenkant van deze buizen werd een stuk filterkous getrokken. De filterkous werd aan de buitenkant van de bovenrand met zoveel tape vastgezet, dat de buis het geboorde gat precies afsloot, dwz. de buis met zacht drukken nog naar boven en beneden kon worden bewogen. Het luchtkanaal aan de onderkant bevond zich ± 1 cm boven de bodem om een reservoir voor eventueel doorsijpelend vocht te creëren. De bovenste helft van zoutholte 1 werd gevuld met gemalen en over 2 mm gezeefd steenzout. Dit steenzout werd op gelijke hoogte met het buitenoppervlak van het zoutblok glad afgestreken. Zoutholte 2 werd op dezelfde wijze gevuld, maar dan met gemalen en over 2 mm gezeefd watervrij CaCl₂. Door de ventilatiekanalen met daarin de zoutfilters werd met een slangenpomp een luchtstroom op gang gehouden. Er was voor twee luchtkanalen slechts 1 luchtpomp beschikbaar. Beide kanalen waren met klemmen afsluitbaar om het debiet per kanaal te kunnen reguleren. De volgende metingen zijn verricht: a) het debiet van de luchtstroom, b) de zwelling van de top van het zout, c) T°C & RV% voor en na doorstroming van het zout. Het experiment duurde 1.5 dag.

6) Relatieve luchtvochtigheid in evenwicht met hygroscopische stof (code 'preserving jars')

Met het oogmerk van een verkennend onderzoek zijn zeven hygroscopische stoffen elk in een weckfles gedaan. De weckflessen werden aan de bovenzijde afgesloten door uitgerekte polivinyl handschoenen waarvan een 'vinger' was afgeknipt. Deze 'vinger' openingen waren normaal gesloten, maar konden geopend worden voor metingen. De zeven stoffen waren: gemalen en verhit steenzout (fles 1), gemalen en verhit CaSO₄.2H₂O/CaSO₄ (fles 2), commercieel poedervormig MgCl₂.6H₂O (fles 3), commerciële flakes CaCl₂.2H₂O (fles 4), commerciële klontjes CaCl₂ (fles 5), commerciële korrels Silica-gel (fles 6) en verhitte commerciële korrels CuSO₄.5H₂O /CuSO₄ (fles 7). Gemeten werden T°C & RV% van de lucht in de weckflessen en van de buitenlucht. Het onderzoek omvatte 1 week.

7) Controle van de bindingsvorm van CaCl₂.nH₂O

Bij dit controleonderzoek werden CaCl₂ van laboratoriumkwaliteit en CaCl₂.2H₂O van commerciële kwaliteit opgelost in demi-water. De sterkte van de oplossingen is gemeten adhv. het elektrisch geleidingsvermogen (tabel 5.5).

	CaCl ₂	CaCl ₂ ·2H ₂ O
adjusted to 200 ml-demi water	1.00 g	1.00 g
T (°C)	15.6	15.6
Ec (µS/cm)	5740	5010

Tabel 3.6: CaCl₂·nH₂O wordt in de handel gewoonlijk calciumchloride genoemd zonder aanvullende specificatie. Daarom moet de werkelijke samenstelling gecontroleerd worden. De in de huidige studie toegepaste calciumchloriden CaCl₂ and CaCl₂·2H₂O, geven bij gelijk droog uitgangsgewicht na oplossing in dezelfde hoeveelheid demiwater, concentraties die passen bij de opgegeven chemische formules.

8) Twee ventilatiekanalen in massief zout met in elk van de inlaten een zoutfilter (code 'salt block 2')

Onderzoek aan de opstelling genoemd onder (5), maar met ververste (niet verhitte) filterzouten. Het verschil met experiment (5) is vermaling van beide zouten tot een kleinere korrelgrootte, en de zuigpompafstelling op een geringere doorstroming van de filterzouten. De zouten werden 'los gestort', en na inzakking door de eerste luchtdoorvoer opnieuw op het niveau van het zoutblokkoppervlak glad gestreken. Nadat nogmaals bleek dat het gemalen steenzout noch vocht uit de lucht bond en ook niet zwol, is dat ventilatiekanaal verder buiten beschouwing gelaten. Gemeten zijn: a) het debiet van de luchtstroom, b) de zwellings van de top van het filterzout tov. de bovenzijde van het massieve zout en c) T°C & RV% van zowel de ingezogen buitenlucht als de filter verlatende lucht. Duur van de experimenteerperiode: 2 weken.

9) Luchtvochtgehalte na passage van hygroscopische stof (code 'dry, dryer, dryest')

Onderzoek naar ontvochtiging van lucht door (combinaties van) hygroscopische stoffen. De experimenten werden uitgevoerd in een verticaal opgestelde gasdroogbuis, eventueel in serie geplaatst met een tweede gasdroogbuis met een ander droogmiddel. De luchtstroom werd gaande gehouden met een luchtpersompje. De verschillende opstellingen waren: buis met gemalen steenzout (opstelling 1), buis met gemalen CaCl₂ (opstelling 2), buis met korrels silicagel (opstelling 3) en buis met silicagel gevolgd door buis met CaCl₂-klontjes (opstelling 4). Metingen: a) debiet van de luchtstroom, b) gewicht van de gasdroogbuis + droogmiddel, c) T°C & RV% van de lucht voor en na doorstroming van het zout. De testen duurden gezamenlijk 1.5 dagen.

10) Relatief luchtvochtgehalte als functie van de temperatuur (code 'upon the radiator')

Onderzoek van gradiënten van relatieve luchtvochtigheden bij het doorlopen van temperatuur veranderingen zonder en met droogmiddel, vond plaats op een CV radiator. Lucht werd met een luchtpersompje geleid door een (later verticaal aangebrachte) gasdroogbuis met droogmiddel. Tijdens het experiment werd de isolatie van de opstelling verbeterd, waardoor hogere lucht-/droogmiddel temperaturen werden bereikt. De volgende droogmiddelen zijn getest: ongemalen klontjes CaCl₂ (opstelling 1), gemalen klontjes CaCl₂ (opstelling 2), gemalen flakes van CaCl₂·2H₂O (opstelling 3), korrelvormige MgCl₂·6H₂O (opstelling 4), bolletjes silicagel (opstelling 5), gemalen en verhitte CaSO₄·2H₂O/CaSO₄ (opstelling 6), tot MgCl₂ verhit MgCl₂·6H₂O, waarna gemalen (opstelling 7), verhit mengsel van gehydrateerd CaCl₂, CaCl₂·2H₂O en vervloeid CaCl₂ (opstelling 8), tot poedervormig CuSO₄ verhit CuSO₄·5H₂O (opstelling 9) en verhitte

gehydrateerde silicagel (opstelling 10). Gemeten werden: a) de omvang van de luchtstroom, b) het gewicht van de gasdroogbuis + droogmiddel en c) T °C & RV% van de lucht voor en na doorstroming van de droogmiddelen. De experimenten duurden gezamenlijk acht dagen.

11) Temperatureffect van hydraterend CaCl₂ (code 'on the workbench')

Onderzocht is in welke mate CaCl₂ zichzelf bij vochtabsorptie opwarmt door afgifte van hydratatiewarmte. Hiertoe werd verhit CaCl₂ in een porseleinen cupje gedaan en dit geplaatst in een bakje met open water. In het calciumchloride werden twee temperatuursondes begraven. De metingen bestonden uit: a) weging, en b) T °C & RV% van de laboratoriumlucht, T °C in de directe nabijheid van het CaCl₂, en T °C in het CaCl₂.

Tijdens het 13 uur durende experiment werd 3.54 g-H₂O opgenomen door 32.02 g-CaCl₂. De laboratoriumlucht had een relatieve luchtvochtigheid van 40.5 % bij een temperatuur van 15 °C. De conclusie van dit deelonderzoek is dat CaCl₂ dat hydrateert uit nabij aanwezig verdampend water, een temperatuur aanneemt die ca. 1.8 °C hoger is dan zijn omgeving. Dit ondanks de koeling van de bodem van het betreffende CaCl₂-bakje door verdamping van het water waarin het stond opgesteld.

12) Controle van vochtmetingen door meting van de partiële waterdampdruk (code 'Arnold')

De wijze waarop dit controleonderzoek werd uitgevoerd, is reeds beschreven in app. 1, onder luchtvochtmetingen. Tabel 3.7 geeft een overzicht van de controlemonsters die met gasverzamel-flessen werden verzameld en vervolgens ter analyse zijn aangeboden. Van de gasverzamel-flessen werden gemeten/ berekend: a) het volume, b) de partiële CO₂ druk en c) de partiële H₂O druk. De met deze methode berekende absolute luchtvochtgehalten (rechter kolom) zijn te vergelijken met de metingen ter plaatse (tweede kolom van rechts).

De getallen die daarbij beschikbaar kwamen zijn: 1) de gemeten volumes van de gasverzamel-flessen (bij het huidige onderzoek 513-565 ml), 2) de druk in bar per ml van de gasverzamel-flessen (0.24-2.78 bar/ml). Daaruit werden berekend de waterdampdrukken in de flessen (0.0005-0.0051 bar). Bij een totaal druk van 1.0325 bar kan dan het volumepercentage van de waterdamp berekend worden (0.05-0.51%). Deze waarde kan met de totaal druk van 760 mm Hg herleid worden tot de waterdampdruk in mm Hg (0.35-3.88 mm Hg). Bij dergelijke lage dampdrukken zijn de bijbehorende vochtconcentraties in figuur app. 1.1 niet goed af te lezen. F9; Tabel II in het Handbook of Chemistry and Physics (1980-1981) geeft verzadigingsdampspanningen bij een groot aantal temperaturen en na berekening de bijbehorende luchtvochtgehalten. Zo is bijvoorbeeld bij 20 °C de verzadigingsdampdruk 17.55 mm Hg. Daarbij hoort een luchtvochtgehalte van 17.30 g-H₂O/m³-lucht. De range van 0.35-3.88 mm Hg is daar een fractie van die overeenkomt met 0.34-3.82 g-H₂O/m³-lucht. Bij een wat andere temperatuur liggen die concentraties wel iets, maar niet beduidend, anders. Tabel 3.7 laat zien dat dezelfde luchtstromen, maar met andere apparatuur uitgevoerde metingen, inliggen tussen 0.5 en 8 g-H₂O/m³-lucht. Deze waarden liggen een factor van ca. 2.5 hoger dan de waarden bij de genoemde controlemetingen. Omdat figuur app. 1.1 waaruit de overige luchtvochtconcentraties zijn afgelezen eveneens gebaseerd is op de genoemde tabel in het Handbook of Chemistry and Physics is deze discrepantie niet het gevolg van een fout in de interpretatie van de dampspanningstabellen.

Date	Sample	T°C/RH% measured	Vacuum line pressures
190299 14.30 h (230299)	Reference value indoor laboratory air sample vol. 554 ml	17-18 °C/47-48% ^{o)} estim.: 6.8 mm-Hg ca. 6.8 g-H ₂ O/m ³ -air	0.297/554 bar CO ₂ ; 0.054% ¹⁾ 2.360/554 bar H ₂ Og; 0.43% 3.1 g-H ₂ O/m ³ -air
190299 14.30 h (240299)	Experiment 5 after the NaCl-filtre sample vol. 546 ml	18.0 °C/50.7-52.5% ^{v)} estim.: 8 mm-Hg ca. 8 g-H ₂ O/m ³ -air	0.226/546 bar CO ₂ ; 0.041% ²⁾ 1.130/546 bar H ₂ Og; 0.51% ²⁾ 3.7 g-H ₂ O/m ³ -air
190299 14.30 h (250299)	Experiment 5 after the CaCl ₂ -filtre sample vol. 513 ml	17.5-18.1°C/3.5-(37.1) ^{v)} estim.: 0.5-5.5 mm-Hg ca. 0.5-5.5 g-H ₂ O/m ³ -air	1.13/513 bar H ₂ Og; 0.22% ³⁾ 1.6 g-H ₂ O/m ³ -air
190299 14.30 h (week 17-18)	Experiment 1 after CaCl ₂ sample vol. 557 ml	18.7-19°C/5.4-(9.9)% ^{v)} estim.: 1-1.5 mm-Hg ca. 1-1.5 g-H ₂ O/m ³ -air	0.320/557 bar H ₂ Og; 0.057% 0.42 g-H ₂ O/m ³ -air
260299 15.30- 19.45 h (week 17-18)	Experiment 8 after the CaCl ₂ -filtre sample vol. 526 ml	16.5-17.0°C/7.0-8.9% ^{v)} estim.: 1.2 mm-Hg ca. 1.2 g-H ₂ O/m ³ -air	0.121/526 bar CO ₂ ; 0.023% 0.243/526 bar H ₂ Og; 0.046% 0.34 g-H ₂ O/m ³ -air
050399 12.10- 16.55 h (week 17-18)	Experiment 10 after CaCl ₂ at 28 °C sample vol. 526 ml	28.6-27.2°C/5.2% ^{v)} estim.: 1.3 mm-Hg ca. 1.3 g-H ₂ O/m ³ -air	0.180/526 bar CO ₂ ; 0.034% 0.370/526 bar H ₂ Og; 0.070% 0.52 g-H ₂ O/m ³ -air
090399 00.55- 01.50 h (week 17-18)	Experiment 10 after silica-gel at 20 °C sample vol. 565 ml	(21.7)-19.7°C/(4.3)-1.2% ^{v)} estim.: <= 1 mm-Hg <=1 g-H ₂ O/m ³ -air	0.188/565 bar CO ₂ ; 0.033% 0.260/565 bar H ₂ Og; 0.046% 0.34 g-H ₂ O/m ³ -air
o) Oregon thermo-hygrometer; v) Vaisala thermo-hygrometer			
1) H ₂ O result unreliable because of CO ₂ measured > normal value of 0.035 % CO ₂			
2) & 3) H ₂ O results unreliable by leaky gas samplers			

Tabel 3.7: *Vochtgehalten geschat met gemeten T en RV waarden, zijn vergeleken met vochtgehalten herleid uit 'vacuum line pressures' (Dpt. of Geochemistry, Inst. of Earth Sciences, Univ. of Utrecht). De gewone metingen geven ca. 2.5 maal hogere vochtgehalten. Dit verschil is niet het gevolg van een andere interpretatie van de 'watervapor tables' in het Handbook of Chemistry and Physics, maar wordt gezocht in de nauwkeurigheid van de meetapparatuur. Indien de vochtgehalten gemeten met de 'vacuumline pressures' de juiste zijn, is de lucht vochtverlaging nog intenser dan in het huidige onderzoek wordt gerapporteerd.*

De discrepantie moet dus worden gezocht in de nauwkeurigheid van de verschillende meetapparatuur (vacuumextractielijn versus de nauwkeurigste thermohygrometer). In het geval dat de controlemetingen de juiste waarden blijken te geven zijn de luchtvochtverlagingen die in dit onderzoek bereikt werden, zelfs een factor van ca. 2.5 maal lager dan hier zijn gerapporteerd.

Experiment nr.	Temperature °C	Relative humidity %	Air flow cm ³ /s
1 Laboratory air	ORE: 14-17	ORE: 42-48	
1 Behind CaCl ₂	VAI: 14.3-19.0	VAI: 4.1-6.8	8.8-3.3
	total wt increase during 70 hours: 9.66 g-H ₂ O; ca. 6.3 g-H ₂ O/m ³ -air		
4 Laboratory air	ORE: 14	ORE: 40-43	
4 Behind CaCl ₂	VAI: 15.8-16.5	VAI: 5.5-6.0	23.3-14.9
	total wt increase during 2 hours: 1.06 g-H ₂ O ; ca. 7.7 g-H ₂ O/m ³ -air		
5 Laboratory air	ORE: 16-17	ORE: 44-47	
5 Behind rocksalt	VAI: 16.8-18.0	VAI: 50.5-50.7	ca. 11.1
5 Behind CaCl ₂	VAI: 16.1-17.5	VAI: 3.5-6.8	ca. 11.1
8 Laboratory air	ORE: 16-17	ORE: 46	
8 Behind CaCl ₂	VAI: 16.3-16.4	VAI: 5.4-5.7	4.8
9 Laboratory air	ORE: 18	ORE: 52-53	
9 Behind R.salt	VAI: 18.8	VAI: 56.0-59.1	23.3
	weight increase of NaCl during 50 minutes: 0.00 g		
9 Behind CaCl ₂	VAI: 18.8	VAI : 4.2 (minimum)	23.3

Tabel 3.8: *Luchtvochtgehalten voor en na de passage van zoutfilters: a) in een gasdroogbuis (experimenten 1, 4 en 9), of b) in een ventilatiekanaal in massief steenzout (experimenten 5 and 8). De zoutfiltermaterialen zijn gemalen en gezeefd steenzout uit de zoutmijn Asse, of gemalen en gezeefde klontjes watervrij CaCl₂. 'ORE' en 'VAI' staan voor de meetapparaten OREGON en VAISALA. De luchtstromen werden gemeten en waar mogelijk ook de gewichtstoename door hydratatie. Steenzout (NaCl) als filtermateriaal absorbeert geen water uit vochtige lucht, itt. watervrij calciumchloride.*

3.2.3 Onderzoeksvragen bij de experimenten

1) Is (in massief steenzout) de luchtvochtigheid achter CaCl₂ lager dan achter NaCl?
 Experimenten zijn uitgevoerd bij een temperatuur van 14-18 °C (ORE) en een relatieve luchtvochtigheid van 40-53 % (ORE). Lucht werd aangezogen via ventilatiekanalen in massief steenzout of werd door gasdroogbuizen geblazen (experimenten 1, 4, 5, 8 en 9; tabel 3.8).

Wordt deze lucht gezogen door een filter van gemalen steenzout, dan gebeurt er niets. De relatieve luchtvochtigheid daalt niet (ze blijft ca. 51 % RV (VAI)), net zo min als het gewicht van het steenzout toeneemt. Na het filter van gemalen watervrij calciumchloride is de RV echter aanzienlijk gedaald, met 3.5% (VAI) als minimumwaarde. Het vochtgehalte van de lucht neemt

daarbij af van ca. 7 g-H₂O/m³-lucht tot < 1 g-H₂O/m³-lucht. Dit past bij de gemeten gewichtstoename van het gehydrateerde calciumchloride: 6.3-7.7 g-H₂O/m³-lucht.

2) Zwelt CaCl₂ en sluit het dan een luchtstroom af; dit itt. gefragmenteerd steenzout ?

Het zwellen van zouten is slecht te zien in de nauwelijks transparante gasdroogbuizen. Bij de experimenten met het zoutblok werd het filtermateriaal glad afgestroken aan het oppervlak van het zoutblok. Daar was een eventuele zwelling duidelijk zichtbaar en meetbaar. De afsluiting van de luchtstroom door het calciumchloride blijkt uit het geringer worden en uiteindelijk stoppen van de luchtstroom van de perspomp, of uit het 'plat'zuigen van de zuigslang bij een zoutblok experiment.

	Raise of salt-top	Airflow (cm ³ /s)	
experiment 1	n.a.	14-0.8	closed after ca. 3 days
experiment 4	shrink/fluidization	23-13	open channel after 1 day
experiment 5	maximum 7.9 mm	9-10/18-20	open channel after 1 day
experiment 8	maximum 6.7 mm	6.1-2.4	closed after ca. 3 days

Tabel 3.9: *Zwelling, krimp door 'verglazing', afsluiting en vervloeiing in verschillende experimenten. Sluiting van een zoutfilter wordt toegeschreven aan het eindstadium van zwelling op het moment dat de 'verglazing' aanvangt. Krimp resulteert in een trechtervormige 'sinkhole' aan het oppervlak. Bij een te grote luchtstroom, breidt het 'sinkhole' zich door het gehele calciumchloridefilter uit. Het aangrenzende calciumchloride vervloeit. Filter materiaal van steenzout toont geen zwelling, geen 'sinkhole' en hooguit wat oppervlakkige 'verglazing'.*

Zwelling gevolgd door 'verglazing' en krimp zijn eigenschappen van hydraterend calciumchloride. Deze eigenschappen kunnen leiden tot afsluiting van een luchtstroom waaruit het vocht werd opgenomen (experimenten 1 en 9). Afsluiting lijkt een subtiele overgang te zijn tussen de 'staart' van de zwelling en de aanvang van de verglazing.

In alle gevallen ontwikkelt zich door krimp na zwelling een begin van een sinkhole dat zich bij een te grote intensiteit van de luchtstroom uitbreidt tot de basis van het calciumchloride en de luchtstroom dan niet afsluit (experimenten 4 en 5). De sinkholes ontstaan aan het grensvlak tussen het filterzout en het massieve steenzout, en breiden zich uitsluitend langs dat grensvlak uit (fig. 3.3 a en b).

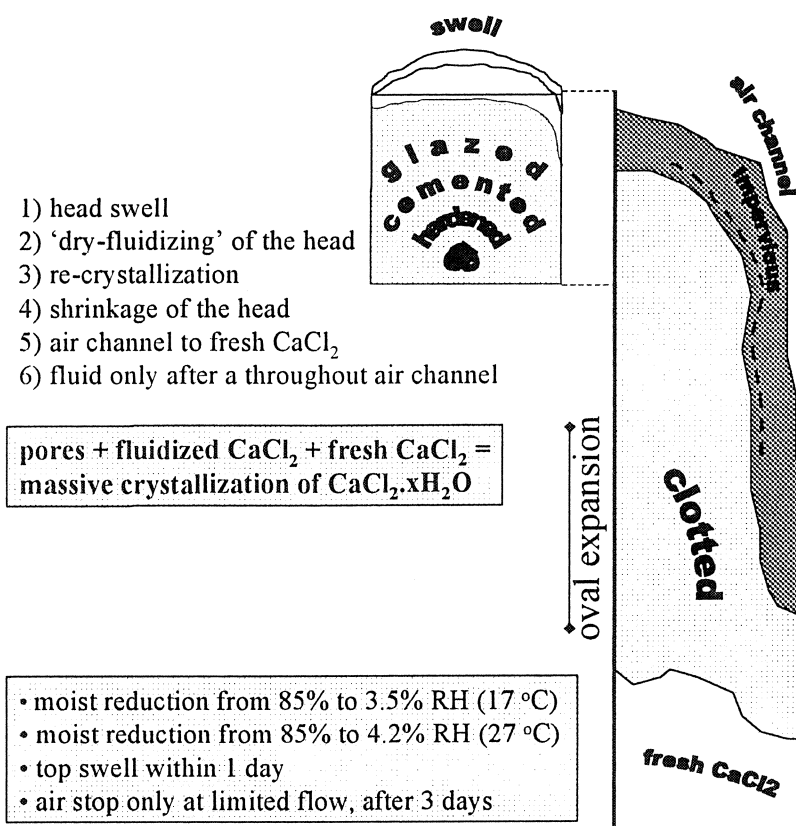


Fig. 3.3a: Vochtbinding uit een luchtstroom door gemalen calciumchloride in een gasdroogbuis (3.4 x 15 cm). De luchtstroom stopte na verloop van tijd (experiment 1). Een 'sinkhole' ontwikkelde zich via het grensvlak tussen calciumchloride en de wand.

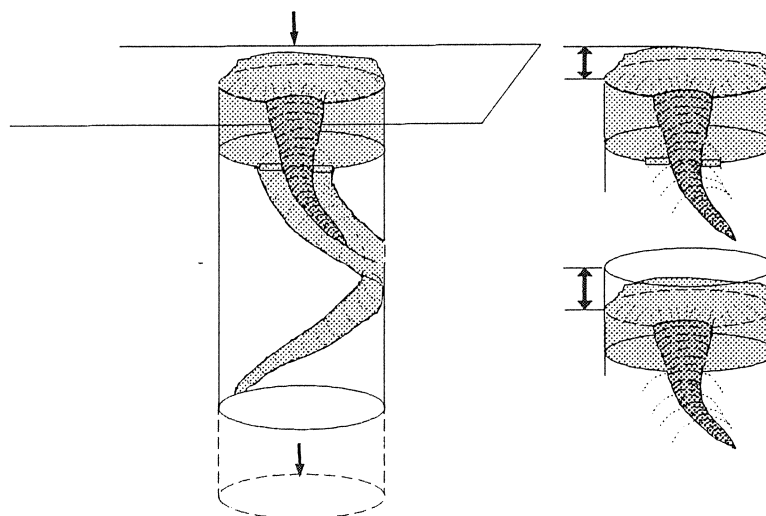


Fig. 3.3b: Calciumchloridefilter (3.5 x 7.0 cm) in een boorgat in massief steenzout (experiment 9). De luchtstroom stopte na ca. 3 dagen. Dit door zwellings (boven rechts), 'verglazing' en krimp (onder rechts) en uiteindelijk afsluiting aan het eind van het trechtervormige in donker grijs getekende 'sinkhole'. Het onderste deel van de trechter is 'verglaasd' calcium chloride. De omgeving ervan bleef ongeconsolideerd waterrij calcium chloride.

- 3) **Wat kan gezegd worden over de diffusie van vocht door vast calciumchloride: a) is de diffusie snel en hydrateert calciumchloride over de volle breedte en diepte, of b) geschiedt de diffusie langzaam en vervloeit alleen het contactoppervlak terwijl het overige calciumchloride nog vers is.**

Informatie van kwalitatieve aard over de verdeling van gehydrateerd calciumchloride kan worden afgeleid uit de experimenten 1, 4, 5 en 8. Het blijkt dat het calciumchloride oppervlakkig verglaast over de volle breedte van de expositie. Ontstaat er een sinkhole dan verglaast de wand van deze trechtervormige opening. Door de verglazing worden de poriën afgesloten en het calciumchloride ondoorlatend voor vocht(ige lucht).

Dit was ook te zien bij de experimenten 2 en 3. Bij die experimenten werden bakjes met hygroscopische zouten aan een vochtige atmosfeer blootgesteld, waardoor o.a. het calciumchloride uiteindelijk vervloede. De waargenomen volgorde was: 1) zwelling en verglazing van de uitstekende zijden van klontjes, 2) egalisering van het oppervlak door verglazing, 3) beginnende vervloeiing en verzameling van de fluid op het laagste deel van het oppervlak, 4) verharding en ev. breuk van het zout dat inmiddels geheel bedekt was met vervloeid zout.

Diffusie van vocht door calciumchloride gebeurt duidelijk frontsgewijs. Onder de zwelling bevindt zich in convectieve richting een centimeter dikke frontzone, terwijl zijdelings van het sinkhole deze dikte slechts millimeters bedraagt. De effecten van de verschillende procesgangen zijn 'keurig evenwijdig of concentrisch' georiënteerd. Het eerste proces na zwelling is verglazing, waardoor luchttransport en vloeistoftransport onmogelijk wordt. Dit vertraagt de mate van vochtdiffusie aanzienlijk. Pas als door vervloeiing of oplossing het verglaasde oppervlak is verwijderd kan het vochtfront verder voortschrijden, enz. Om die reden is de snelheid van frontvoortplanting gelijk aan de snelheid van 'afschilling' door vervloeiing van het contactoppervlak. Deze 'afschilling' is weer bepaald door de intensiteit van de interactie met vocht. In kwalitatieve zin kan gesteld worden dat de diffusie van vocht door ontwaterd calciumchloride een sterk gehinderd proces is, waarvan de eventuele modellering niet eenvoudig zal zijn. Niet eenvoudig vanwege de langs de wanden ontwikkelde voorkeursbanen voor transport van vochtige lucht. Bij langsstroom vindt de hydratatie schilsgewijs plaats en kan worden gemodelleerd.

- 4) **Is de geringe luchtvochtigheid in zoutmijnen grotendeels te verklaren door opwarming van buitenlucht die geen extra vocht meer kan opnemen ?**

Om het antwoord te vinden op deze vraag zijn alle tijdens de experimenteerperiode gemeten combinaties van temperatuur en relatieve luchtvochtigheid geplot (fig. 3.4). Deze metingen betreffen zowel buitenmetingen (de lage temperaturen), metingen in het laboratorium (de hogere temperaturen) en metingen 'op de radiator' (de hoogste temperaturen). De positie van de opslagmijn te Hutchinson (KS-USA) met 20 °C en 48% RV (zie hoofdstuk 2) is niet aangegeven. Ze scoort juist tegen de bovengrens van de puntenzwerm. De beschikbare gegevens van de zoutmijn Asse zijn wel ingevoerd. Het blijkt dat zowel de waarden voor de zoutmijnen als de buiten- en laboratorium metingen in dezelfde zone liggen. Die van de buitenlucht bevinden zich linksboven in de figuur. De overige waarden gelden dan zowel voor de laboratoriumruimten als voor zoutmijnen. De luchtvochtigheden in zoutmijnen zijn dus geheel vergelijkbaar met die van bijvoorbeeld een woonhuis. In zoutmijnen kan de temperatuur echter wat hoger zijn en de relatieve luchtvochtigheid dienovereenkomstig geringer.

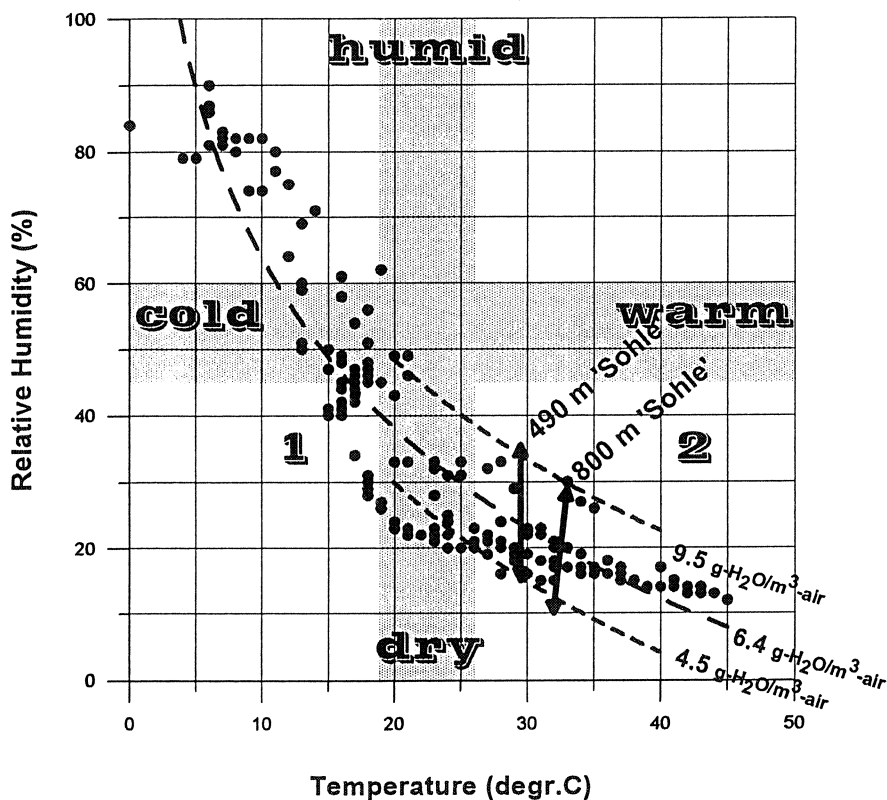


Fig. 3.4: Plot van T en RV waarden van buitenlucht (linksboven) en binnenlucht (rechtsonder) gedurende de periode februari-maart 1999. De lijn met lange stippels (1) is de gemiddelde situatie: $RV\% = -37.36 \cdot \ln(\text{Temp}[^\circ\text{C}]) + 150.02$. De intervallen (2) geven de situatie in de zoutmijn Asse. Ook de waarden gemeten in de opslagmijn Hutchinson (KS/USA) vallen binnen de puntenzwerm. Het blijkt dus dat de RV waarden van ventilatielucht in zoutmijnen in eerste benadering overeenkomen met die buiten en binnen een gewoon gebouw.

Alhoewel de relatieve luchtvochtigheid fors daalt door de stijging van de temperatuur, is de absolute luchtvochtigheid in een zoutmijn gelijk aan die van de buitenlucht en fluctueert daarmee. De absolute vochtgehalten nemen fors toe als het buiten warmer wordt. Als men zuinig wil zijn op de vochtbindingscapaciteit van eventueel toegepast calciumchloride, kan men het best de calciumchloride-units vrijwaren van dergelijke zomerse piekbelastingen. Tabel 3.10 geeft een indruk van de feitelijke hoeveelheden (zie ook de tabellen 2.2 en 2.5). Die blijken zo omvangrijk dat het praktisch onmogelijk is om de gehele ventilatielucht te drogen met een droogmiddel.

Als de buitenlucht warmer is dan de mijnatmosfeer, bijvoorbeeld in schachten en ondiepe galerijen (hoofdstuk 2.1) zal de RV-waarde ondergronds aanzienlijk stijgen boven bijvoorbeeld de in tabel 5.10 aangenomen 76%. Dan blijkt zelfs haliet hygroscopisch te zijn.

Temperature outer air °C	g-H ₂ O/m ³ -ventilation air	Ventilation flow of 1 m/s expressed as: m ³ -liquid water/month
-10	1.6	331
0	3.3	683
10	6.3	1304
20	11.7	2422
30	21.2	4388

Tabel 3.10: Hypothetische cilindrische zoutmijn met een diameter van 5 m (zie ook tabel 2.5). Door de mijn wordt met de lucht een hoeveelheid waterdamp geventileerd die hier omgerekend is naar vloeibaar water. Voor deze berekening is de lengte van de mijn niet relevant, maar wel de ventilatiesnelheid. Aangenomen wordt dat buitenlucht van 76%RV met 1 m/s geventileerd wordt. Voor enkele buitentemperaturen is berekend hoeveel water per maand door de mijn ventileert. De enorme hoeveelheden maken duidelijk dat het praktisch onmogelijk is om de gehele ventilatielucht te drogen met een droogmiddel.

Het verklaart mogelijk waarom anhydriet in een museum niet hygroscopisch is (Schuiling, pers.med., 1999), terwijl in een zoutmijn anhydriet binnen een half jaar kan zwellen door omzetting in gips (v.d.Gaag, pers.med., 1999). De zoutmijn Asse is nu ca. 90 jaar open. De zomerse vervloeiing van bischofiet gedurende die periode wordt geschat op 6800-22000 m³ (tabel 2.2). Zoals gezegd, ze wordt niet toegeschreven aan condens, maar wel aan de verhoogde relatieve luchtvochtigheid bij 'zwoel en drukkend weer'.

5) Tendens van vochtbinding door calciumchloride bij een temperatuurgradiënt, zoals in een zoutmijn

Naarmate ontwaterd calciumchloride dieper in een zoutmijn wordt toegepast, moet het zijn werking doen bij steeds hogere temperaturen. De mate van verhoging in een mijn is afhankelijk van het ventilatieconcept. Omdat het calciumchloride niet toegepast zal worden als 'ideaal geventileerd' medium, zal het calciumchloride zelf een temperatuur aannemen die inligt tussen de temperatuur van de lokale mijnatmosfeer en die van de plaatselijke zoutwanden. Alhoewel tabel 3.1 geen temperaturen van de ventilatielucht geeft, geeft ze wel een indruk van zoutwandtemperaturen op 400-1200 m diepte: 29.5-48.8 °C. De verschiltemperatuur tussen de ventilatielucht en de wanden kan maximaal ca. 30 °C bedragen.

Bij het experiment waarvan de resultaten zijn afgebeeld in figuur 3.5 werd een temperatuurrange gehaald van ca. 18- 34 °C, waarbij de temperaturen van 'ventilatielucht (= het persompje)' en calciumchloride (in een schuin tot verticaal gestelde gasdroogbuis) onderling min of meer gelijk waren.

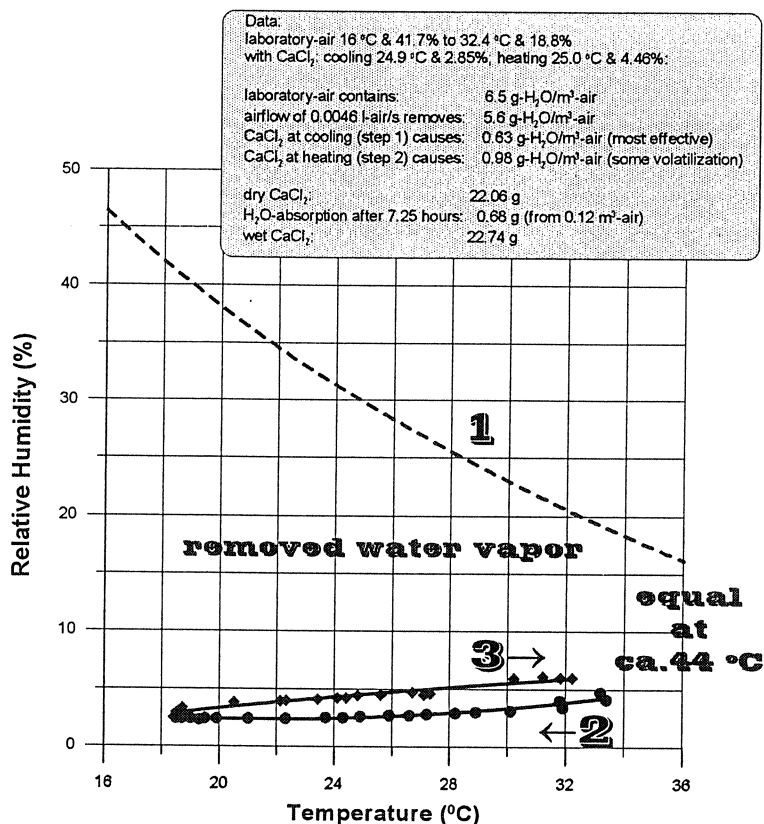


Fig. 3.5: Hydratatie van calciumchloride: (1) relatieve vochtigheid in een gebouw of zoutmijn (met ca. 7 g-H₂O/m³-lucht), (2) afname van de relatieve vochtigheid van door CaCl₂ gedroogde lucht bij afnemende temperatuur (minimum van 0.4 g-H₂O/m³-lucht), en (3) toename van de relatieve vochtigheid van door CaCl₂ gedroogde lucht tijdens verwarming (maximum van 2.2 g-H₂O/m³-lucht). De extrapolaties van de curven (1), (2) en (3) komen bij ca. 44 °C op een gemeenschappelijk punt. Dat is de temperatuur waarboven CaCl₂ niet meer in staat is om lucht in substantiële mate te drogen. Stijgt de temperatuur boven de 44 °C, zal CaCl₂ eventueel eerder vastgelegd kristalwater weer afstaan.

De dampspanning van gehydrateerd calciumchloride daalt met de afname van de temperatuur. Daardoor neemt de vochtbindingssterkte/-capaciteit toe. Het experiment werd daarom gestart bij de hoogste temperatuur. Vervolgens werd de verwarming afgesloten en koelde de opstelling af (traject 2).

In de figuur is te zien dat door calciumchloride aangelegde relatieve luchtvochtigheden, met als maximum 6.0 % RV, snel dalen tussen 34 en 30 °C, minder dalen van 30 tot 22 °C en constant blijven van 22 tot 18 °C met de minimumwaarde van 4.2 % RV. Het omgekeerde traject (traject 3) werd doorlopen na het aanzetten van de verwarming. Direct al tussen 18 en 19 °C steeg de RV-waarde van de ventilatielucht van 2.4 tot 3.4 %RV. Boven 30°C tot de eindtemperatuur van

ca. 34°C, stabiliseerde het luchtvochtgehalte zich weer op ca. 6.0 %RV. Bij toename van de temperatuur wordt een deel van het eventuele eerder bij lagere temperatuur gebonden water, weer afgegeven, terwijl er toch een netto opname blijft van luchtvocht.

Calciumchloride bij 18.5 °C verlaagt de RV tot 2.4%, terwijl deze verlaging bij 33.7 °C tot 6.0 %RV, wat geringer is. In absolute concentraties betekent dit een vochtreductie tot respectievelijk 0.4 en 2.2 g-H₂O/m³-lucht, terwijl het oorspronkelijke luchtvochtgehalte van de ventilatielucht omstreeks de 7 g-H₂O/m³-lucht bedraagt. De mate van vochtbinding door calciumchloride neemt dus af met toenemende temperatuur. Dat geldt niet alleen voor de geringer wordende verlaging van de relatieve luchtvochtigheid. Ook de absolute restluchtvochtigheid neemt wat toe.

Als deze tendens naar hogere temperaturen wordt geëxtrapoleerd dan bevindt zich het evenwichtsniveau van vochtbindend calciumchloride - althans voor de hier toegepaste testconditie - zich bij ca. 44 °C op een waarde van 7 g-H₂O/m³-lucht. Het calciumchloride is dan inactief. Bij verdere temperatuurstijging in aanwezigheid van gehydrateerd calciumchloride zal de lucht juist vochtrijker worden door de afgifte van eerder gebonden hydratatie water. Voor een zoutmijn die definitief gesloten gaat worden betekent dit, dat kort voor het moment van sluiting, eventueel gehydrateerd calciumchloride beter vervangen kan worden door vers calciumchloride.

Desiccant	Experiment T(°C)/RH(%) 1 hour-1 day-2 weeks	Wt. increase after 2 weeks g-H ₂ O	g-H ₂ O/m ³ -air 1h -1d - 2w
Laboratory air	15.6/42.2 -14.5/41.6-16.5/44.5		6.0 - 5.8 - 6.2
NaCl	18.1/39.5 - 16.0/42.0-17.2/45.1	0.04	6.2 - 5.9 - 6.5
MgCl ₂ .6H ₂ O	16.0/34.0-15.1/35.7-17.2/35.9	0.95	4.5 - 4.8 - 5.2
heated CuSO ₄ .5H ₂ O	15.6/32.8-15.5/31.9-16.4/34.7	1.29	4.5 - 4.2 - 4.8
CaCl ₂ .2H ₂ O	*.*/*.*-15.3/23.1-17.3/33.8	1.10	*.* - 3.0 - 4.8
heated CaSO ₄ .2H ₂ O	17.5/9.9-14.8/39.9-17.4/48.9	0.21	1.3 - 5.2 - 7.0
Silicagel	16.8/8.6-14.9/15.3-16.3/45.8	1.23	1.2 - 1.9 - 6.2
CaCl ₂	15.2/8.3 - 17.5/15.1-17.1/17.8	2.47	0.9 - 2.2 - 2.8

Tabel 3.11: Weckflessen, elk gevuld met 5 g zout, luchtdicht afgesloten met polivinyl handschoenen (experiment 6). T en RV metingen van de laboratoriumlucht en in de weckflessen met respectievelijk de OREGON- en VAISALA meter. De relatief snelle hydratatie doet vermoeden dat de polivinyl handschoenen iets permeabel zijn voor waterdamp. Het experiment levert daardoor geen evenwichtswaarden op, noch aanwijzingen voor de eindstadia van vochtabsorptie. De experimenten tonen wel dat silicagel and watervrij calciumchloride beide zeer effectief zijn, maar dat uiteindelijk watervrij 'CaCl₂ de grootste verlaging bereikt (verlaging met 6 - 0.9 g-H₂O/m³-lucht). Ook de capaciteit ervan is met een absorptie van 2.47 g-H₂O, groter.

6) Is ontwaterd calciumchloride het krachtigste zout op het gebied van vochtverlaging ?

De relatieve luchtvochtigheden die enkele hygroscopische stoffen kunnen aanleggen zijn gegeven in de tabellen app.1.3 en app.1.7. Alle stoffen die bij experiment 6 zijn toegepast komen ook in die lijsten voor.

Het blijkt dat het afsluitende polivinyl enigszins doorlatend is voor waterdamp, terwijl de sheet zich wel in zekere mate aanpaste aan de ontstane onderdruk door dampspanningsverlaging vanwege de vochtbinding. Verschillen in luchtvochtgehalten over een elastisch scherm, kunnen alleen bij een perfect gasdicht scherm volledig gehandhaafd blijven. Ook het meten van een ontvochte lucht levert door onderdruk, turbulentie en nalevering, niet altijd de juiste waarde.

Alhoewel experiment 6 niet leidde tot echt evenwicht en ook niet tot het volledige verbruik van de absorptiecapaciteit van alle stoffen, maken de uitkomsten ons op enkele belangrijke fenomenen attent. Deze fenomenen zijn: 1) de 'agressiviteit van aan vocht onderverzadigde lucht, en 2) het opmerkelijke gedrag van verhitte gips (tabel 3.11). Verhitte gips blijkt de relatieve vochtigheid aanzienlijk te kunnen verlagen, maar bezit weinig capaciteit om dat langdurig vol te houden. 3) Silicagel en watervrij calciumchloride lijken vergelijkbare vochtverlagingen te kunnen bewerkstelligen, maar de capaciteit van silicagel is veel eerder verbruikt.

Tabel 3.12 geeft de laagste RV-waarden die tijdens de verschillende experimenten gemeten zijn. Deze laagste waarden zijn echter moeilijk te bereiken en moeilijk te onderhouden. Lage waarden worden gerealiseerd door een test aan te vangen met vers verhit droogmiddel en deze vervolgens te koelen. Dit bij een geringe luchtstroom. Het verhitten voorafgaande aan een experiment vindt zijn oorzaak in het feit dat de aangeschafte droogmiddelen, reeds in de verpakking wat vocht opgenomen bleken te hebben. Het verhitten van $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ had als doel om ook de effecten van de watervrije varianten te leren kennen. De toepassing van reeds iets gehydrateerd droogmiddel blijkt vaak eerst te leiden tot de afgifte van het gebonden water aan de passerende lucht, waarna het droogmiddel pas zijn normale werk kan gaan doen.

Als alle onderzochte zouten en de varianten daarvan gerangschikt worden op effect, dan blijkt de hygroscopische werking van steenzout (NaCl) nihil te zijn, alhoewel het niet uitgesloten is dat vers verhit steenzout kortstondig een geringe vochtverlaging kan bewerkstelligen. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ is weliswaar hygroscopisch en vervloeit, maar is nauwelijks in staat om het luchtvochtgehalte te verlagen. Het calciumchloride-dihydraat verlaagt wel de relatieve luchtvochtigheid. Een vergelijkbare werking heeft verhit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, maar het gehydrateerde kopersulfaat vervloeit niet.

Watervrij $CaCl_2$ is een goed droogmiddel, dat optimaal werkt als het vers verhit is. Na een eerste droogwerking, droogt het daarna langdurig op 'een wat lager pitje'. Een nadeel van het calciumchloride is de uiteindelijke vervloeiing. Ondanks de uitkomst in tabel 3.11 is silicagel een krachtiger droogmiddel dan watervrij $CaCl_2$ en vervloeit het niet. Silicagel kan bovendien een intensere luchtstroom aan. Echter, zoals eerder opgemerkt, is bij vergelijkbaar uitgangsgewicht de silicagel relatief snel uitgewerkt. Verhit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ lijkt een krachtiger droogmiddel dan $CaCl_2$, maar ook magnesiumchloride zal uiteindelijk vervloeien. Opmerkelijk is het gedrag van verhitte gips ondanks de tegenstrijdige uitkomst in tabel 3.11. Het verlaagt de relatieve luchtvochtigheid meer dan alle andere geteste droogmiddelen en vervloeit niet; de capaciteit is echter zeer beperkt.

Experiment nr Desiccant	Lab. space T°C/RH%	Minimum RH drying agent T°C/RH%	Air flow cm ³ /s	Moist reducti- on g-H ₂ O/m ³ -air
5 Rocksalt	16.5/45.5	17.4/50.5	11.1	6.6 > (8.0)
9 Rocksalt	18.0/52.5	18.8/56.0	23.3	8.0 > (8.5)
10 MgCl ₂ .6H ₂ O	16.0/43.0 44.0/13.0	26.7/27.6	3.2	6.0 > (7.2)
10 CaCl ₂ .2H ₂ O	17.0/42.0 25.0/26.0	18.6/10.6	2.6	6.0 > 2.0
10 heated CuSO ₄ .5H ₂ O	16.0/41.0 26.0/23.0	24.1/9.4	3.4	5.8 > 1.9
4 CaCl ₂	14/43	16.5/5.5	14.9	5.5 > <1.0
8 CaCl ₂	16.5/46	16.3/5.4	4.8	6.5 > <1.0
10 CaCl ₂	17.0/45.0 44.0/13.0	27.7/4.2	4.1	6.8 > 1.2
9 CaCl ₂	18/52.5	18.8/4.2	23.3	8.0 > <1.0
1 CaCl ₂	14.3/42.4	14.3/4.1	14	5.2 > <1.0
5 CaCl ₂	16.0/46.0	16.3/3.5	4.7	6.2 > <1.0
10 heated CaCl ₂ .nH ₂ O (mix)	15.0/41.0 23.0/23.0	19.3/2.3	3.8	5.8 > <0.5
9 Silicagel	18.0/52.0	18.0/1.7	23.3	8.0 > < 0.5
10 Silicagel	16.0/43.5 26.5/21.5	19.9/1.2	4.1	5.9 > <0.5
10 heated MgCl ₂ .6H ₂ O	17.0/42.0 32.0/18.0	24.2/1.2	2.4	6.1 > <0.5
10 heated Silicagel	17.0/47.0	19.7/1.1	> 3.4	7.0 > <0.5
10 heated CaSO ₄ .2H ₂ O	16.0/44.0 42.0/14.0	37.0/0.7	6.1	6.0 > <0.1

Tabel 3.12: Laagste RV-waarden die werden bereikt tijdens de experimenten. Moeilijk te bereiken en te handhaven gedurende langdurige luchtstroming. Minimum waarden bij vers verhit droogmiddel tijdens koeling en een beperkte luchtstroom. () : lab.ruimte T & RV gemeten met een niet gecalibreerd meetapparaat.

7) Heeft ontwaterd calciumchloride de grootste bindingscapaciteit voor vocht ?

De bindingssterkte van droogmiddelen neemt af met een toenemende mate van bezetting met vocht. De reden daarvan is dat de 'geschikste plaatsen' het eerst bezet raken. Tabel 3.12 toont de laagste RV waarden die bij de experimenten werden bereikt. Tabel 3.12 daarentegen geeft een indruk van de effecten tussentijds of na beëindiging van vochtbinding. De grootteorde van vochtwegvang uit lucht aan het eind van de betreffende experimenten bedroeg ca. 63 tot 91 gew.% van de aanvankelijke vochtgehalten. In een enkel geval werd netto vocht (van eerdere hydratatie) afgegeven, waarbij het droogmiddel de luchtvochtigheid juist vergrootte.

Tabel 3.13 is ook opgezet om een idee te krijgen van de capaciteiten van vochtbinding. De experimenten werden afgebroken wanneer de luchtdoorvoer stakte door zwelling, of wanneer de aangelegde RV-waarden hun minimum doorlopen hadden. De capaciteiten representeren daarom zelden een chemisch eindstadium.

De zouten waarvan de vochtbindingscapaciteit deels voor rekening van de vervloeide fase is, zijn behalve in tabel 3.13, ook nog eens apart in tabel 3.14 weergegeven; tezamen met de verschillende verschijningsvormen. Opmerkelijk is dat ook steenzout in dat lijstje voorkomt. Steenzout verglaast niet alleen aan de buitenlucht, maar vervloeit ook als het permanent geëxposeerd is aan lucht met een RV van $\geq 76\%$. In aanwezigheid van open water is het juist steenzout (NaCl) zijn dat deze relatief lage waarde in stand houdt door vochtopname.

Visuele overgangen zijn bijvoorbeeld het smelten van calciumchloride-hexahydraat, dat zich eerst manifesteert als variant van verglazing, en bij verdere temperatuurverhoging als soort van vervloeiing. Vochtopnames door de andere zouten verlopen via een vergelijkbare verglazing en vervloeiing (NaCl vervloeide alleen in experiment 2). Omdat vochtopname vooral 'schilsgewijs' plaatsvindt zien we dat een eerste verandering van het uiterlijk bij verschillende maten van vochtbinding gebeurt. De capaciteit wordt ogenschijnlijk groter naarmate de verhouding tussen het volume van het droogmiddel en de afmeting van het contactoppervlak groter is.

Bij de vloeistoffen neemt de vochtbindingscapaciteit af bij een toename van de temperatuur, en/of een afname van de relatieve luchtvochtigheid. Tabel 3.14 laat zien dat de 'zuigkracht' voor vocht (dampspannings gradiënt) bij de vaste fasen weliswaar groter is, maar dat de vochtbindingscapaciteit van de vervloeide fasen relatief groot is. Omdat de vochtabsorptie oppervlakkig gebeurt, zal het oppervlakkige deel van het calciumchloride al neigen tot vervloeiing zonder dat het geheel aan vochtabsorptie is benut. De toepassing van recyclebare calciumchloride units kan hiervoor een oplossing zijn. Als ontwaterd $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ goedkoper is dan ontwaterd calciumchloride, kan men ook de toepassing van deze optie overwegen.

Experiment nr.; Desiccant; Remark	Space T°C/RH%	100 g drywt g-H ₂ O	Effect T°C/RH%	Moist reduction g-H ₂ O/m ³ -air
9 Rocksalt; no visible effect	18.0/53.0	0.0	18.0/59.1	8.5 > (9.0)
10 MgCl ₂ ·6H ₂ O ; no visible effect	16.0/44.0	0.0?	18.7/31.3	6.0 > 5.2
9 CaCl ₂ ; no visible effect	18.0/52.0	0.7		8.2 >
10 heated Cu-sulphate; still full white	16.0/41.5	0.8	24.1/9.4	5.8 > 2.0
3 Rocksalt; outdoor glazed	16.5/60.0	2.3		8.8 >
2 Rocksalt; glazed and shrunk	15.0/77.5*	3.3		9.8* >

Experiment nr.; Desiccant; Remark	Space T°C/RH%	100 g drywt g-H ₂ O	Effect T°C/RH%	Moist reduction g-H ₂ O/m ³ -air
10 heated CaCl ₂ .nH ₂ O ; no visible effect	16.0/45.0	3.3	32.2/6.0	6.0 > 2.2
10 Silicagel; inlet side: transparant	16.5/43.0	4.1	24.3/25.0	6.3 > 5.5
10 heated Gypsum; no visible effect	17.0/43.0	4.9	35.8/16.0	6.3 > 6.0
10 heated Bischofite; begin of clotting	16.0/42.0	6.9	32.5/1.4	5.8 > 0.5
2 heated Gypsum; no visible effect	16.4/77.1*	7.4		11.1* >
2 MgCl ₂ .6H ₂ O; first glaze	15.5/76.0*	7.9		9.7* >
2 heated Gypsum; retaking activity	17.4/77.3*	8.2		11.2* >
2 MgCl ₂ .6H ₂ O; first fluid	16.5/76.5*	12.2		10.2* >
3 Rocksalt; outdoor glazed; <u>end stage</u>	9.5/68.0	16.4		6.0 >
2 Rocksalt; first fluid	17.5/76.8*	26.2		11.0* >
2 CaCl ₂ ; first glaze	16.2/76.2*	27.1		10.5* >
2 MgCl ₂ .6H ₂ O; first full fluid	13.2/77.4*	27.9		8.7 * >
9 Silicagel; full violet	17.0/48.0	28.6		7.0 >
2 CaCl ₂ ; first fluid		43.7	14.0/77.5	9.4* >
10 CaCl ₂ ; no visible effect; H ₂ O release	17.0/45.0	46.7	28.0/32.0	6.5 > (9.0)
1 CaCl ₂ ; fluid at inlet	16.0/44.0	47.5	18.7/9.9	6.0 > 1.5
9 CaCl ₂ ; no visible effect	18.0/52.0	48.2		8.1 >
2 Rocksalt; not yet full fluid	17.4/77.3*	62.6		11.2* >
3 CaCl ₂ ; outdoor: first glaze	9.5/66.5	69.0		5.9 >
3 CaCl ₂ ; outdoor: first fluid	9.5/65.5	105.8		5.8 >
4 CaCl ₂ ; furnace: full fluid; <u>end stage</u>	60.0/*.*	122.1		
4 CaCl ₂ ; radiator: full fluid; <u>end stage</u>	29.5/*.*	136.0		
2 MgCl ₂ .6H ₂ O; full fluid; no end stage	17.4/77.3*	136.4		11.2* >
4 CaCl ₂ ; full fluid; <u>end stage</u> (?)	16.0/44.0	140.8		6.0 >
2 CaCl ₂ ; first full fluid	17.5/76.8*	165.3		11.3* >
3 CaCl ₂ ; outdoor; full fluid; <u>end stage</u>	16.5/61.0	213.9		8.7 >
2 CaCl ₂ ; full fluid; no end stage	17.4/77.3*	279.7		11.2 * >

*Tabel 3.13: Macroscopisch effect van hydratatie, droogcapaciteit (g-H₂O/100 g-droog-droogmiddel), en effect van vochtverlaging (g-H₂O/m³-lucht). (): lab.ruimte gemeten met een niet geijkt meetapparaat, of verdamping van hydratatiewater. *) RV bepaald door open water in aanwezigheid van 4 droogmiddelen. Vochtabsorptie wordt voortgezet door een vervloeiing; de H₂O-verzadigingswaarde is afhankelijk van temperatuur (negatief) and RV (positief).*

	no visible effect	first glaze g-H ₂ O	first fluid g-H ₂ O	first full fluid g-H ₂ O	end stage fluid g-H ₂ O
Rocksalt (NaCl)		2.3 ^{17°/60%} <3.3 ^{15°/78%}	> 16.4 ^{10°/68%} 26.2 ^{18°/77%}	> 62.6 ^{17°/77%}	
MgCl₂.6H₂O		7.9 ^{16°/76%}	12.2 ^{17°/77%}	27.9 ^{13°/77%}	>136.4 ^{17°/77%}
CaCl₂	46.7 ^{28°/32%} 48.2 ^{18°/52%}	27.1 ^{16°/76%} 69.0 ^{10°/67%}	43.7 ^{14°/78%} 47.5 ^{16°/44%} (56.1 ^{65°/79%}) 105.8 ^{10°/66%}	165.3 ^{18°/77%}	94.8 ^{38°/21%} 122.1 ^{60°/79%} 136.0 ^{30°/79%} 140.8 ^{16°/44%} 180.7 ^{17°/51%} 213.9 ^{17°/61%} >279.7 ^{17°/77%}

Tabel 3.14: *Watergehalten van zouten in verschillende verschijningsvormen (g-H₂O per 100 g-droog-droogmiddel). Temperatuur en RV van de lucht zijn gegeven in superscript. Eerste hydratatie is duidelijk oppervlakkig; de waarde is positief gecorreleerd met de ratio oppervlak/volume. Temperatuurverhoging tot boven 27-30 °C leidt tot smelten van calciumchloride-hexahydrate. Hogere temperaturen en lagere RV-waarden resulteren in lagere vochtcapaciteiten van vervloeiingen. Vaste droogmiddelen hebben de grootste 'zuigkracht' voor vocht, maar vervloeiingen hebben de grootste vochtcapaciteit.*

8) Hoe geschiedt de onderlinge competitie van hygroscopische zouten; zal eventueel toegepast calciumchloride uitsluitend luchtvocht onttrekken of droogt het ook de zoutwanden uit.

Twee experimenten hebben betrekking op de onderlinge competitie van droogmiddelen om het beschikbare vocht: a) experiment (9) waar vochtige lucht eerst door silicagel geleid werd en daarna door water vrij calciumchloride en b) experiment (2) waarbij in een exsiccator vier droogmiddelen indirect geëxposeerd werden aan open water.

Een derde experiment waarin verschillende gehydrateerde droogmiddelen in dezelfde afgesloten ruimte aanwezig zijn als water vrij calciumchloride, kon nog niet worden uitgevoerd. Bij dat experiment zouden de uiteindelijk gehydrateerde (vaak vervloeide) zouten van experiment (2) gedroogd worden met water vrij calciumchloride. Na 70 dagen experiment (2) was de evenwichtssituatie echter nog lang niet bereikt.

Experiment 9: de silicagel verlaagde het luchtvochtgehalte van 52% tot 1.7%RV (bij 18°C). Deze zelfde lucht werd daarna geleid door het van te voren met 0.16 g water gehydrateerde calciumchloride. Het gevolg was dat de relatieve vochtigheid eerst steeg tot 3.8 %, vanwege de afgifte van eerder gehydrateerd vocht, om later weer te dalen.

Vervolgens werd het effluent van dezelfde silicagel door vers water vrij calciumchloride geleid. De RV waarde daalde weer tot 1.9%. Op het moment dat de silicagel over een lengte van 2 cm violet was geworden bedroeg de RV 2.2%. Nadat de silicagel over de hele lengte verkleurd was

steeg de waarde tot 4% en vervolgens tot 22%. Nadat de luchtstroom was teruggebracht van 23.3 cm³/s tot 3.3 cm³/s daalde de RV-waarde weer tot 10.1%.

Figuur 3.6 laat de resultaten zien van experiment (2). Van de geëxposeerde droogmiddelen zijn verhitte gips en watervrij calciumchloride weer de krachtigste. De wegvang van waterdamp geschiedt sneller dan het open water kan verdampen, zodat de luchtvochtigheid laag gehouden wordt. Het minder krachtige droogmiddel MgCl₂·6H₂O neemt ook vocht op, maar minder dan het zou kunnen. Pas als de verhitte gips zijn grootste 'zuigkracht' verloren heeft, kan de RV-waarde tot ca. 77.3 % stijgen en gaat MgCl₂·6H₂O in een sneller tempo vocht opnemen. Zelfs steenzout vangt dan met vocht opname aan. De opname van vocht door steenzout zwelt aan naarmate de overige droogmiddelen aan 'zuigkracht' inboeten. De verhitte gips is snel uitgewerkt, en de 'zuigkrachten' van vervloeid calciumchloride en -magnesiumchloride zijn niet zo krachtig meer. Uiteindelijk vervloeit ook het natriumchloride. Opmerkelijk is dat als de vervloeiing van natriumchloride een eind gevorderd is, het reeds langdurig inactieve verhitte gips weer vocht gaat opnemen. Tot en met deze situatie is het open water niet in staat om het luchtvochtgehalte te doen stijgen boven de 77.3%.

Het blijkt dus dat als vochtige lucht aan verschillende droogmiddelen tegelijkertijd wordt blootgesteld, alle droogmiddelen hydrateren, maar dat de krachtigste droogmiddelen zich als eersten van hydratatie water voorzien. Pas als deze een deel van hun kracht verloren hebben, zetten de minder krachtige droogmiddelen hun hydratatie in versnelde mate voort.

Blijft de vraag wat watervrij calciumchloride zal doen in een afgesloten ruimte met niet alleen luchtvocht, maar ook met andere (deels) gehydrateerde zouten, zoals gips, bischofiet, carnalliet of polyhaliet. Op grond van de uitkomsten van het bovengenoemde experiment kan men verwachten dat al deze soorten vocht tezamen onttrokken zullen worden, maar dat er een zekere hiërarchie in die vochtonttrekking zal zijn: eerst zal zoveel mogelijk luchtvocht onttrokken worden, en pas als de RV waarde sterk gedaald is zullen de gehydrateerde zouten in de mijnwand ontvocht worden. Als aangenomen wordt dat de 'zuigkracht' van het calciumchloride optimaal blijft, zal het eindeffect zijn dat niet alleen het luchtvocht van de afgesloten ruimte geabsorbeerd is, maar dat ook de andere gehydrateerde zouten (in belangrijke mate) ontvocht zijn. Deze hypothese betekent dat men met de berekening van de hoeveelheid toe te passen calciumchloride niet alleen de hoeveelheid luchtvocht als uitgangspunt moet nemen, maar in zekere mate ook de hoeveelheid vocht die van nature in de zoutwanden aanwezig is en bovendien het vocht dat tijdens het open mijn stadium, daarin werd opgenomen.

De genoemde hypothese en de mate waarin zoutwanden vocht naleveren aan een mijnatmosfeer met verlaagd vochtgehalte, zijn onderwerpen die in de toekomst nog onderzoek vereisen.

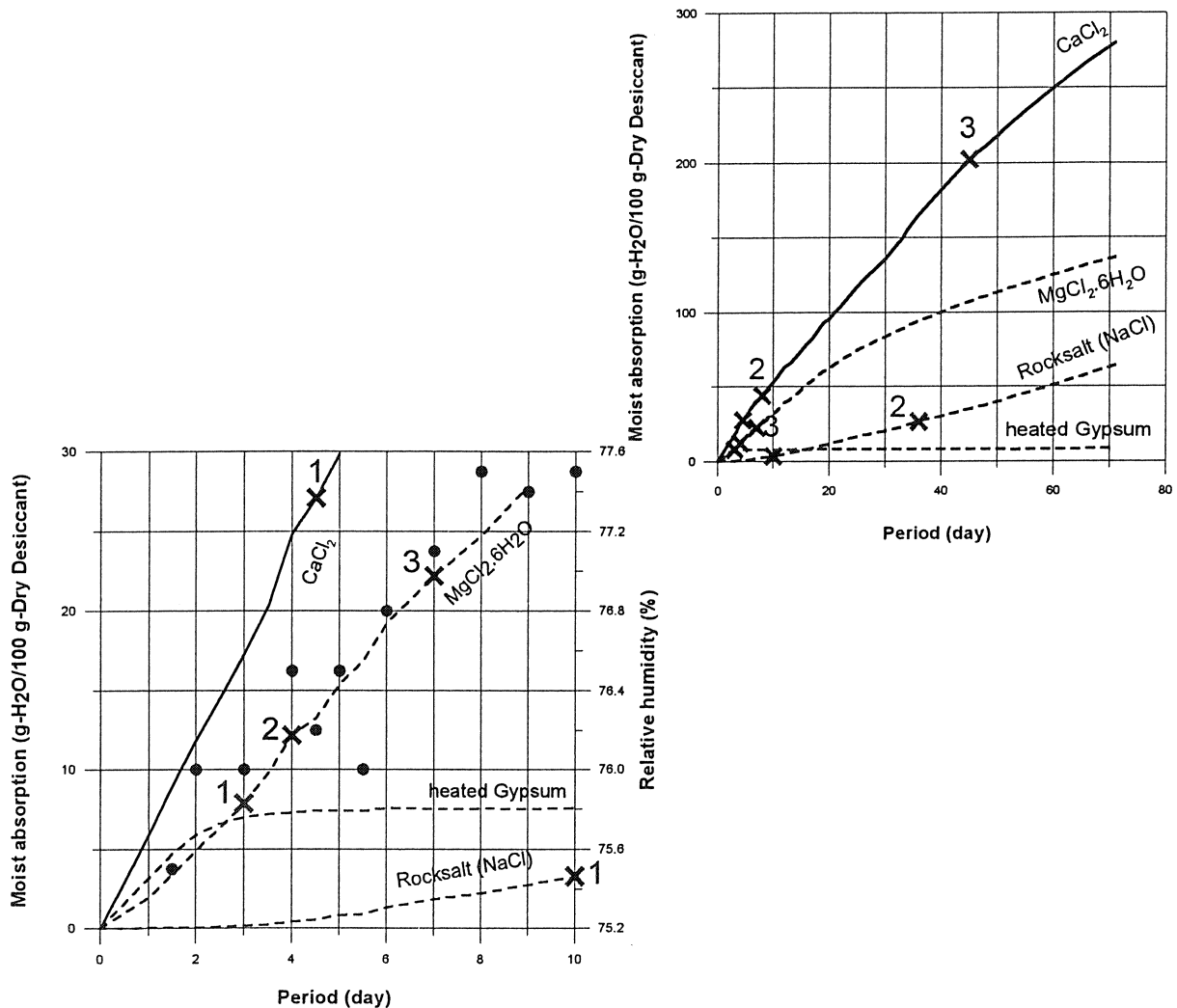


Fig. 3.6: *Competitie om waterdamp. Vier droogmiddelen en open water in een exsiccator (experiment 2). (1) aanvang verglazing, (2) aanvang vervloeiing, (3) geheel vervloeid. Onderste afbeelding: open water is een continue bron voor waterdamp. Verhitte gips en CaCl₂ zijn de krachtigste droogmiddelen. In het begin houden zij de RV(noppen) relatief laag. Na 3-6 dagen is verhitte gips zijn absorptiekracht verloren. Na 1.5 dag verhoogt MgCl₂·6H₂O zijn absorptiesnelheid. Na 2.5 dag begint steenzout te absorberen en zet dat voort met een constante snelheid. Op de 6e dag daalt de absorptiesnelheid van MgCl₂·6H₂O, dat dan al vrijwel geheel is vervloeid. Ook de absorptiesnelheid van CaCl₂ - dat de eerste tekenen van vervloeiing toont - daalt. Op de 10e dag verhoogt het al verglaasde steenzout zijn absorptiesnelheid ten koste van CaCl₂ en MgCl₂·6H₂O. Intussen bereikt de RV de evenwichtswaarde van steenzout met verzadigde oplossing; ca. 77.3%. Bovenste afbeelding: de RV blijft nu omstreeks de 73 % (niet getoond). Vanaf de 50e dag versnelt steenzout zijn absorptie. Niet duidelijk te zien: op de 59e dag begint de verhitte gips opnieuw vocht te absorberen.*

9) Verhoogde corrosie van staal door zeewater is een bekend fenomeen. Containers in zoutmijnen zouden roestsporen kunnen vertonen. Geven de experimenten ook informatie over corrosie door calciumchloride ?

Tijdens de experimenten waren de toegepaste zouten doorgaans in contact met kunststof, glas of aardewerk. Bij die materialen is niets waargenomen van enige verschijningsvorm van corrosie. Zouten behoeven niet corrosief te zijn. Voor zover bekend kunnen ze droog, in bijvoorbeeld een metalen bakje, bewaard worden, zonder dat het bakje aangetast wordt. Ook het chemisch metastabiele metalen bakje zelf wordt dan niet aangetast door de lucht. De oxidatie van (metallisch) ijzer door zuurstof wordt vergemakkelijkt door vloeibaar water, of misschien zelfs wel door hydratatie water, als intermediair tussen de lucht en het ijzer.

Zout is niet onmisbaar bij corrosie van ijzer. Water echter wel. Zoet water op ijzer kan gemakkelijk droogdampen, waarna de roestontwikkeling (tijdelijk) stopt. Water met opgelost keukenzout neemt bij vochtig weer (RV>76%) water op uit de buitenlucht. Zolang die luchtvochtigheid aanhoudt zet een eventueel ingezet roestproces zich voort, ook zonder dat het bijvoorbeeld regent. Iet. keukenzout bevat zeezout sporen calciumchloride en magnesiumchloride. Komt op een ijzeren oppervlak zeezout of zuiver calcium- en of magnesiumchloride voor, dan zal dat onder normale omstandigheden nooit meer uitdrogen.

Tijdens de experimenten manifesteerde corrosie zich in twee situaties: 1) door het in de buitenlucht bij vochtig weer op maat zagen van massief steenzout op een deels metalen werkbank, en 2) vervloeid calciumchloride in een roestvrij stalen bakje met een 'onvolkomenheid' (experiment 3).

In het voorbeeld van het steenzout kon bij droog weer het zaagpoeder gemakkelijk worden weggeveegd. Bij vochtig weer verglaasde en vervloeide een deel van het steenzoutpoeder dat vervolgens niet meer verwijderd kon worden anders dan door oplossen. Plaatste men de werkbank daarna in een droge ruimte, dan stopte de oxidatie van ijzer. Wederom in de vochtige buitenlucht zette de oxidatie zich voort.

Een 'roestpit' in het roestvrij stalen bakje, leidde tot convectie van geoxideerd opgelost ijzer en veroorzaakte roestkleurig schuim aan de rand van het vloeistofoppervlak, en een drijvend breekbaar vlies. De 'pit' was en bleef duidelijk zichtbaar als een klein zwart gaatje omgeven door een smalle zone schoon roestvrij staal. Door de van het staal uitgaande reductie - waarbij tweewaardig ijzer oplosbaar is - loste ijzer op. Verder verwijderd van de pit oxideerde dit opgeloste ijzer, vlokte uit en verzuurde de oplossing in afwezigheid van carbonaat. Uiteindelijk bezonk het ijzerhydroxide en bedekte de gehele bodem. Het was opmerkelijk hoeveel zichtbaar roest een nauwelijks zichtbaar oxidatie pitje veroorzaakte. Dit bakje met calciumchloride raakte niet lek tijdens het gebruik, maar na het schoonmaken bleek aan de rand van de bodem een tweede roestplek aanwezig, waarin door het schoonborstelen een 1.5 mm breed gat viel.

Interactie tussen zout en kunststof werd niet waargenomen. Buiten bij vochtig weer verglaasde en vervloeide zaagsel van steenzout. Bij een relatieve luchtvochtigheid > 76% wordt zout op ijzer waterig, en is dan corrosief. Daalt de RV waarde weer, dan stopt het proces (grotendeels). Calcium- en magnesiumchloride blijven vrijwel altijd vochtig waardoor het proces van roesten ook continu kan voortschrijden.

4 Literatuur

Bechthold, W. (ed), 1997. Backfill and Material in Underground Salt Repositories (BAMBUS). Fourth Periodic Progress Report, Jan. 1997-Dec. 1997. FZK-PTE.

Bechthold, W., T. Rothfuchs, A. Poley, M. Ghoreychi, S. Heusermann, A. Gens, S. Olivella, 1999 (in prep.). Backfill and Material Behaviour in Underground Salt Repositories (BAMBUS). Final report, draft May 1999 (to be published in EUR series).

Betehtin, A.G., 1968. Lehrbuch der speziellen Mineralogie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1968.

Boom B.V. Meppel, 1989. Reagentia-Katalogus.

Braitsch, O., 1971. Salt Deposits; Their Origin and Composition. Translated by P.J. Burek and A.E.M. Nairn. Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York

Ecole des Mines Website mineral database (<http://cri.ensmp.fr/listeesp.html>)

Gaag, P. van der, 1990. Erop of eronder? Verkenning van aardwetenschappelijke mogelijkheden tot herroepelijke opberging van chemisch afval in de Nederlandse ondergrond. Publ. RMNO, nr.43.

Gaag, P. van der & E.J. Stenhuis, 1994. Discussie met betrekking tot de kwaliteit van het aardwetenschappelijk onderzoek in het kader van OPLA 1988-1993. Groundcontrol Rotterdam.

Gaans, P.F.M., 1999. Een aanzet tot thermodynamisch modelonderzoek aan CaCl₂-houdende systemen ten bate van de vochtvrije berging van HR-afval. Intern rapport Fysische Geografie, Universiteit Utrecht.

Gömmel, R., 1996. Forschungsbergwerk Asse - Salz wird in ein Salzbergwerk geblasen. Auszug aus dem Jahresbericht '96. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit.

GSF, 1989. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München. Forschung zum Schutz des Menschen und seiner Umwelt. GSF. München, 8042 Neuherberg, Ingolstädter Landstr. 1. Tel. 089/31870; Fax: 089/3187-3322.

Ham, C.J. van der, 1978. Wij en het weer. Stichting Teleac - Utrecht.

-
- Hänel, R. & J. Wohlenberg, 1978. Kompilation von Temperaturdaten zu einem Temperaturatlas der Bundesrepublik Deutschland. Bericht Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover.
- Hattum, Van & Blankevoort, 1986. Locatie onafhankelijke studie inzake de aanleg, bedrijfsvoering en afsluiting van mogelijke faciliteiten voor de definitieve opberging van radioactief afval in steenzoutformaties in Nederland. Beverwijk, April 1986.
- Heijdra, J.J. & J. Prij, 1997. Concept ontwerp terughaalbare berging in steenzout. Eindrapport 1996 METRO I. ECN-C--96-087, Maart 1997
- Holleman, A.F., 1967. Leerboek der anorganische chemie. J.B. Wolters, Groningen.
- KAPPE INTERMEDIAR B.V., Veendam, 1998. Product information calciumchloride.
- Merck (ongedateerd; ca. 1986). Tabellen für das Labor.
- Merck, 1993. Reagentia; Diagnostica; Chemicalien.
- Prins, S, 1984. Temperatuur- en warmtedoorvoer kaarten; aanwezige en winbare hoeveelheid aardwarmte. Rijks Geologische Dienst. Rapportno. 84KAR16EX.
- Rosenthal, E, 1996. Thermomineral waters of Ca-chloride composition; review of diagnostics and of brine evolution. IAH-Commission of Mineral and Thermal Waters, meeting Helsinki.
- Schröder, J., 1946. Scheikunde; overzicht der chemische samenstelling der meest gebruikte geneesmiddelen
- Schuiling et.al., 1994. Introduction to Geochemistry. Dpt. of Geochemistry, Inst. of Earth Sciences, University of Utrecht. p.350.
- SCK.CEN, 1997. HADES; Tour guide notebook, 5th edition March, 1997.
- SCK.CEN, 1997. Boom Clay Seminar, 8-9 Dec. 1997, Alden Biesen. European Commission, NIRAS/ONDRAF.
- Solvay Chemie BV, (ongedateerd ca. 1992). Calciumchloride; Technische gegevens. Solvay Brussel.
- Solvay Chemie BV, 1992. Calciumchloride. Solvay Amsterdam
- Solvay Chemie BV, 1994. CASO; The every day uses of calcium chloride. Solvay Bruxelles.
- Weast, R.C., and M.J. Astle (ed.), 1981. Handbook of Chemistry and Physics, 61st edition, 1980-1981. CRC PRESS.

Appendix 1

Vocht en zouten met kristalwater

app. 1.1 luchtvocht

"Lucht absorbeert vocht in de vorm van waterdamp". Een dergelijke uitspraak kan men het best wat nuanceren. Waterdamp reageert namelijk niet of nauwelijks met de overige gassen in lucht (tabel app. 1.1). De hoeveelheid waterdamp in de lucht wordt bepaald door a) de beschikbaarheid van water, en b) de beweeglijkheid van watermoleculen. Of anders gezegd: de hoeveelheid waterdamp hangt af van de temperatuur van het verdampend oppervlak (dat waterdamp levert) en die van de lucht (die de ontvangen waterdamp gasvormig moet houden). Hoe hoger de temperatuur des te meer waterdamp de lucht kan bevatten. Bij 100 °C is de beweeglijkheid van watermoleculen zo groot, dat alleen al de waterdamp 1 atm druk levert; ze kan daardoor de overige lucht geheel verdringen. Hier past de opmerking "boven de fluitketel kun je niet ademen". Dit echter uitsluitend als de lucht inderdaad weggedrukt kan worden. Indien de lucht niet weg kan stopt het koken en neemt de waterdruk toe. In een snelkookpan kookt water pas bij een hogere temperatuur en een hogere druk, nl. die van de waterdamp plus die van de overige luchtgassen. In de bergen, bij lagere luchtdruk, kookt water bij een temperatuur lager dan 100°C.

Het komt niet zo vaak voor dat zowel het verdampend wateroppervlak als de ontvangende lucht dezelfde temperatuur hebben. Eenmaal verdampt water condenseert na korte of langere tijd vanwege een lagere luchttemperatuur. Uiteraard komt ook het omgekeerde voor, waarbij warm luchtvocht condenseert aan een kouder oppervlak.

Waterdampgehalte

De mens kan een relatieve vochtigheid van 45-60% goed verdragen. Een lagere luchtvochtigheid wordt ervaren als droog; een hogere daarentegen als vochtig. Het waterdampgehalte van lucht kan met verschillende vochtindicatoren worden opgegeven. Voorbeelden zijn:

a) Dampdruk, dampspanning of partiële waterdampdruk (p_{H_2O})

De dampdruk van water in de lucht (e) is bij normale temperaturen betrekkelijk klein t.o.v. de totale luchtdruk. Wanneer waterdamp wordt toegevoerd stijgt de dampspanning tot een maximumwaarde (= verzadigingsdampspanning; E). Daarboven toegevoerde waterdamp leidt tot condensering van dat extra deel van de waterdamp. De verzadigingsdampspanning (E) is hoger bij hogere temperatuur. Overigens kan in het laboratorium bij afwezigheid van condensatiekernen, een oververzadiging bereikt worden van 700%. In de lucht aanwezige hygroscopische deeltjes trekken vocht aan en dat leidt reeds in onderverzadigde lucht tot condensatie van waterdamp.

Omdat niet altijd even duidelijk is welke druk men bedoelt, en of deze druk heerst in een open dan wel gesloten systeem, wordt het begrip druk hier nog eens uiteengezet. De totaal druk (buitenlucht met 1 atm) is de som van de partiële drukkens van de gassen die de lucht samenstellen (tabel app.1.1). Omdat de luchtgassen elkaar nagenoeg niet hinderen, wordt de partiële druk (bijvoorbeeld p_{H_2O}) gegeven als de totaal druk (P_{totaal}) die het bewuste gas in

overigens vacuüm zou hebben. Zoals gezegd zal in een open systeem de waterdamp van kokend water de overige lucht wegdrücken. Ook daar geldt dat $P_{\text{totaal}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 100\% \text{RV}$ (de relatieve luchtvochtigheid ‘%RV’ wordt later toegelicht). In alle andere gevallen is bij $P_{\text{totaal}} = 1 \text{atm}$, en $T < 100^\circ\text{C}$ de waterdampdruk (veel) kleiner dan de luchtdruk.

Components	Symbol (molar mass)	ml/m ³ -air 10000*Vol.%	g/ton-air 10000*Weight.%	g/m ³ -air
Nitrogen	N ₂ (28.016)	780900	755190	982
Oxygen	O ₂ (32)	209500	231500	301
Watervapor	H ₂ O (18.016)	12000 (variable)	7000 (variable)	9.10 (variable)
Argon	Ar (39.944)	9300	12800	166.00
Carbondioxide	CO ₂ (44.01)	324	486	6.00
Neon	Ne (20.183)	18	125.00	
Helium	He (4.003)	524.00	72.00	
Methane	CH ₄ (16.042)	220.00	120.00	
Krypton	Kr (83.8)	100.00	290.00	
Nitrogenoxide	N ₂ O (44.016)	50.00	76.00	
Hydrogen	H ₂ (2.016)	50.00	3.00	
Xenon	Xe (131.3)	8.00	36.00	
Ozone	O ₃ (48)	1.00	2.00	
		total without water vapor: 1000051.5	total without water vapor: 999994.49	

Tabel app.1.1: Gemiddelde samenstelling van atmosferische lucht (V.d.Ham, ed., 1978; p.168). Dichtheid: 0.0013 g-lucht/ml-lucht = 1300 g-lucht/m³-lucht. Het volume van 1 ton lucht bedraagt 769.2 m³.

b) Relatieve vochtigheid(sgraad) of relatieve waterdampspanning (v.d.Ham ed., 1978)
 Relatieve vochtigheid $f = (e/E) * 100\%$. Bijvoorbeeld als $e=9.3 \text{ mbar}$ en $E=12.3 \text{ mbar}$ bij 10°C , is $f=76\%$. Meestal is de lucht onderverzadigd aan waterdamp omdat de zon doorgaans de lucht opwarmt in afwezigheid van voldoende beschikbaar water.
 In zoutmijnen is geen water beschikbaar voor verdamping. Het is daar de aardwarmte die de mijnatmosfeer ‘droger’ maakt. De buitenlucht in onze streken heeft een relatieve vochtigheid

van gemiddeld ca. 67%. Is de relatieve vochtigheid hoger, zoals bij mist, dan ervaren wij dat als zeer vochtig. Is de relatieve vochtigheid lager dan noemen we de lucht droog. Maar, zoals opgemerkt, droge lucht van 40-65% is goed verdraagbaar.

Het bijzondere van de relatieve vochtigheid is dat we vochtige lucht kunnen maken door de temperatuur te verlagen, of droge lucht door de temperatuur te verhogen. Verschillende belevingen dus bij exact hetzelfde watergehalte van de lucht. De relatieve vochtigheid is een variabele die van belang is bij het calciumchloride-onderzoek omdat de meeste meetapparatuur die kan meten. Het blijkt dat sensoren, de 'ontvette mensenhaar' en ook gehydrateerde mineralen, reageren op 'relatief vochtig' en 'relatief droog'.

c) Dauwpunt

Met het dauwpunt bedoelt men een temperatuur, nl. de 'minimum-temperatuur', die men bij gelijkblijvende druk, met koeling van vochthoudende lucht kan bereiken. Condensering van waterdamp zal verdere afkoeling tegengaan. Bij T_d geldt $e = E$; de relatieve vochtigheid is dan 100%.

d) Grammen water per m³ of per kg lucht. Kennis van het absolute watergehalte van lucht is van belang bij het calciumchloride-onderzoek vanwege berekeningen aan de vochtbalans.

Het blijkt dat de dauwpunts-kromme zich slecht in formule-vorm laat beschrijven. Daarom is er hier voor gekozen om de absolute vochtgehalten in een diagram af te lezen. De op die wijze afgelezen vochtgehalten zijn dus geschatte waarden. Figuur app.1.1 vat het tot nu toe besprokene nog eens samen. Dat is nodig omdat men in de literatuur niet alleen de genoemde vier vochtindicatoren tegenkomt, maar ook de dampdruk wordt op tal van wijzen gegeven. Zo wordt de klassieke weergave van de dampdruk (mm Hg = Torr) nog vaak toegepast. Daarnaast is de mbar (=hPa) in gebruik. Ook de atm (=760 mmHg) komen we tegen, met name waar het gaat om de totaal druk van de buitenlucht en van de ventilatielucht in een open mijn (tabel app.1.2).

	Pa (N.m ⁻²)	bar	atm (kp/cm ²)	Torr (mm Hg)
1 Pa (N.m ⁻²)	1	0.00001 (10 ⁻⁵)	9.8692.10 ⁻⁶	7.50062.10 ⁻³
1 bar	10 0000 (10 ⁵)	1	0.98692	750.062
1 atm (kp/cm ²)	10 1325	1.01325	1	759.9988
1 Torr (mm Hg)	133.3224	1.333224. 10 ⁻³	1.31579.10 ⁻³	1
	1 atm= 1.01325 bar 1 atm= 759.9988 mmHg 1 bar= 750.062 mm Hg		1 mbar = 1 hPa	

Tabel app.1.2: Conversie van drukeenheden (naar Merck Tables).

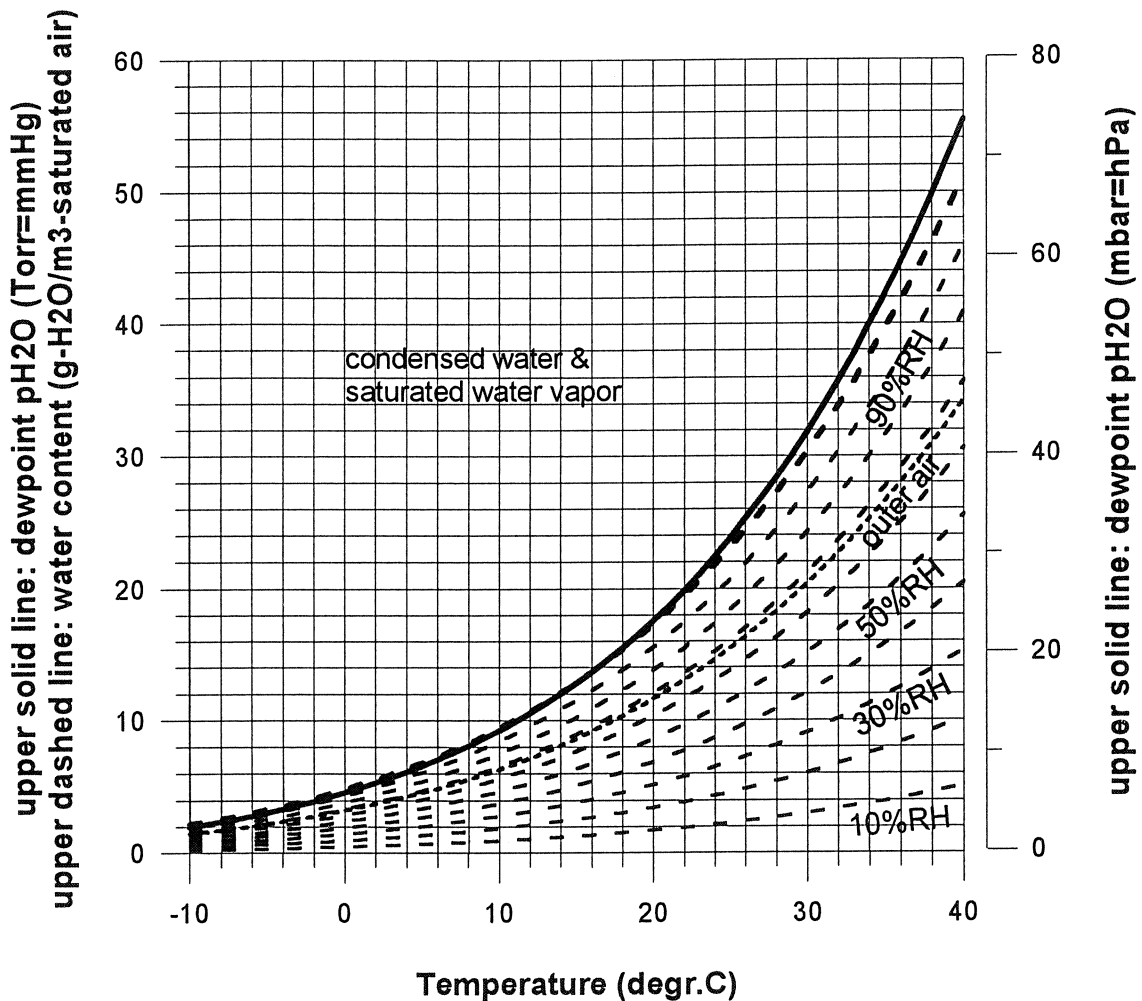


Fig. app. 1.1: Waterdampdruk (p_{H_2O}) en luchtvochtconcentratie bij $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$, als functie van de temperatuur. Toevallig zijn de numerieke waarden van p_{H_2O} in mm Hg en de luchtvochtconcentraties in $\text{g-H}_2\text{O}/\text{m}^3\text{-lucht}$ vrijwel hetzelfde over het getoonde temperatuurinterval. Vette curve: p_{H_2O} en vochtgehalte bij verzadiging/het dauwpunt. Vette curven gestippeld: p_{H_2O} en vochtgehalte bij onder verzadiging/relatieve vochtigheid. Vette curve dicht gestippeld: druk/vochtgehalte bij de gemiddelde waarde $RV = 67\%$. Samengesteld op basis van gegevens in Handbook of Chemistry & Physics, 1981.

Lijst van eigenschappen van water en lucht

Lucht; soortelijke massa	0.0013 g/ml; 1.300 g/l
Lucht; soortelijke warmte	0.24 cal/g. °C
Lucht; kookpunt	- 193 °C
Lucht; verdampingswarmte	50 cal/g
Lucht; soortelijke warmte bij constant volume	$c_v = 172 \text{ cal/kg.}^\circ\text{C}$
Lucht; soortelijke warmte bij constante druk	$c_p = 241 \text{ cal/kg.}^\circ\text{C}$

Water; soortelijke massa	1.000 g/ml
Water; smelttemperatuur	0 °C
Water; smeltwarmte	80 cal/g
Water; kooktemperatuur	100 °C
Water; verdampingswarmte	539 cal/g
Waterdamp; soortelijke massa	0.0008 g/ml
Waterdamp (20°C; p _{H₂O} =1bar)	0.804 g/l
Waterstofgas H ₂ (20°C; p _{H₂} =1bar)	0.089 g/l
Zuurstofgas O ₂ (20°C; p _{O₂} =1bar)	1.429 g/l
Stikstofgas N ₂ (20°C; p _{N₂} =1bar)	1.250 g/l

app. 1.2 luchtvochtmetingen

1) stabiele isotopen methode

De methode is gebaseerd op de waarneming dat in droge lucht de lichte isotopen sneller verdampen dan zware isotopen. Plaats een schaal met water in de ruimte waarvan men het luchtvochtgehalte wil weten. Meet van dat water regelmatig de O-18 en H-2 isotoop-waarden totdat het water in de pan verdampt is. Uit de gemeten curve en de temperatuur volgt de waarde van het luchtvochtgehalte (informatie Eggenkamp, IVA-Un.Utrecht).

2) verdampen van bevroren luchtvocht in vacuüm

Een met lucht gevulde gasverzamelbuis wordt lekdicht aan een vacuümlijn bevestigd. De vacuümlijn wordt op een bepaalde plaats omgeven door vloeibare stikstof ('koude val'). Op die plaats in de vacuümlijn vriezen CO₂ en H₂O aan de glaswand. De lijn wordt vervolgens vacuüm gepompt, waardoor de nu water- en kooldioxide vrije lucht wordt verwijderd. Twee kranen (wo. die van de gasverzamelbuis) worden gesloten zodat een afgesloten deel van de vacuümlijn (met drukmeter aansluiting) ontstaat met daarin uitsluitend het bevroren CO₂ en H₂O. Nu wordt de vloeibare stikstof verwijderd en vervangen door smeltende aceton. Bij de nieuwe temperatuur verdampt in de vacuümlijn uitsluitend het CO₂. De CO₂-druk wordt gemeten en geregistreerd. Vervolgens wordt het CO₂ gas weggepompt. De smeltende aceton wordt verwijderd en de koude val opgewarmd. Het bevroren water smelt en verdampt, waarna de H₂O-druk gemeten wordt. Tenslotte wordt het volume van de gasverzamelbuis gemeten. Hiertoe wordt met een gasspuit een bekende hoeveelheid CO₂ in de vacuümlijn geïnjecteerd. Het CO₂ verdeelt zich over de gasverzamelbuis, de vacuümlijn en het meetgedeelte, waarvan de laatste twee bekende volumina hebben. Uit de CO₂ druk wordt vervolgens het volume van de gasverzamelbuis berekend.

Ontvochtte lucht bevat nog wel de oorspronkelijke hoeveelheid CO₂. Door het meten van de CO₂ drukken in de gasverzamelbuizen kan beoordeeld worden of de aansluiting met de vacuümlijn lekdicht was. Te hoge CO₂ drukken duiden op aanzuiging van extra (vochtige) buitenlucht door een lekkende kraan of verbinding. De gemeten H₂O concentraties zijn dan te hoog.

CO₂ en H₂O hebben de neiging om aan glaswanden te adsorberen (adhesie). Zo kan H₂O dat verdampt in een overigens geheel vochtvrij gepompte vacuümlijn, adsorberen aan de wand. Wat men dan meet is een dampdruk die toeneemt tot een maximumwaarde, en daarna weer afneemt. Daardoor is het mogelijk dat een te lage p_{H₂O} gemeten wordt. Dit fenomeen zou vooral bij

hogere H₂O drukken, zoals die van niet ontvochtte lucht, een rol spelen. Deze methode wordt toegepast bij het calciumchloride onderzoek (informatie Eggenkamp, IVA-Un.Utrecht).

3) psychrometer

Tijdens de verdamping van water koelt de omgeving. De mate van koeling is een maat voor de verdampingssnelheid. Aan waterdamp onderverzadigde lucht absorbeert waterdamp. De psychrometer bevat twee gelijke thermometers. De ene thermometer meet de luchttemperatuur. Over de bol van de andere thermometer is een kousje getrokken dat voorafgaande aan elke meting verzadigd wordt met water. Men meet de 'natte bol temperatuur'. Een staande psychrometer moet in een luchtstroom staan. Het ronddraaien van de slingerpsychrometer zorgt bij dat apparaat voor voldoende luchtstroom. De RV-waarden worden in een tabel afgelezen.

4) haarhygrometer

Het meest bekende instrument om het relatieve luchtvochtgehalte te meten is de haarhygrometer. De één noemt een paardenhaar als sensor, de ander een ontvette mensenhaar. De haar verandert van lengte bij verandering van de vochtigheidstoestand van de lucht. Hoe vochtiger de lucht, des te langer wordt de haar. Tegenwoordig past men een synthetische haar toe. De haar reageert snel op veranderingen van de luchtvochtgehalten. De analoge aanwijzing gaat in principe door tot 0%RV. De nauwkeurigheid van de lage waarden lijkt beperkt.

5) hygrometer op basis van een spiraal van bimetaal

Twee stoffen die bij vochtopname in verschillende maten uitzetten zijn tot een strip gecombineerd. De kromtrekking die daarvan het gevolg is, drijft een wijzer aan. In een andere constructie zet een spiraal van bimetaal uit, kromt en doet een wijzer draaien. De aanwijzing geschiedt trager dan bij de hygrometer. Onder de 20%RV zouden deze hygrometers ongevoelig zijn. Een dergelijke hygrometer is bij de calciumchloride-experimenten ingezet.

6) vochtmeter met digitale display

Alhoewel nog zeer onzeker, zou de elektronische vochtmeter gebaseerd zijn op het principe van de psychrometer, waarbij de temperatuur van 'de droge strip' vergeleken wordt met de temperatuur van 'de natte strip' (thin film capacitive). De bevochtiging van de natte strip gebeurt automatisch met een hygroscopische stof. Langs elektronische weg worden de meetgegevens omgerekend naar de RV-waarde, die digitaal in de display verschijnt. Bij het calciumchloride onderzoek zijn diverse van dergelijke vochtmeters ingezet. De detectiegrens bedraagt doorgaans 25% RV.

Daarnaast is ook de zeer gevoelige variant HM141 van het merk FAISALA-Finland ingezet (informatie IVA-VU Amsterdam). Deze werkt met een staafvormige probe. Langs elektronische weg berekent het apparaat de dauwpunttemperatuur (TD), het absolute vochtgehalte (ABS), de natte bol temperatuur (TW) en de mengratio (X). Voor een vergelijkbare thermohygrometer geeft fa. Koenders (Almere) op: meetrange 5-98 %RV (ook lagere waarden worden weergegeven), ca. 2%RV bij 5-80 %RV en ca. 3 %RV bij 80-98 %RV; resolutie 0.1 %RV. Meettijd < 2 sec voor 90% van de feitelijke meetwaarde.

7) Dräger zuigbuisjes voor meting van absolute vochtgehalten

app. 1.3 vochtmetingen vaste stof

1) vochtmeetapparaat

Beschikbaar zijn drie technieken die berusten op de TDR-methode (TDR = Time Domain

Reflectometry). Het gaat daarbij om de meting van de transit-tijd van een elektromagnetische golf tussen de meetpennen van twee- of drietandsondes in het monster. De transit-tijd is afhankelijk van het vochtgehalte van het te meten materiaal. De methode is non destructief, de waarden zijn direct beschikbaar en van diverse materialen kunnen de vochtgehalten gemeten worden. De sondes kunnen na ijking bijvoorbeeld in een grasmat worden geprikt, ingegraven worden en in boorgaten aangebracht (informatie fa.Eijkelkamp, Giesbeek). Voorwaarde is dat de pennen innig contact hebben met het materiaal waarvan men de vochtgehalte meet. De prijsstelling, de te grote penafmetingen voor laboratoriumgebruik, de calibratie en onzekerheid over de vraag of de mate van bezetting met kristalwater gemeten kan worden, maken dat deze techniek niet is toegepast bij de experimenten met calciumchloride.

2) verschilweging

De meest gebruikelijke methode om de mate van hydratatie te bepalen is het wegen van het betreffende zout voor en na bevochtiging. Deze methode is toegepast bij de experimenten met oa. calciumchloride. Een weeggevoeligheid van 0.01 g is voldoende om relevante vochtbinding te kunnen volgen. Een variant daarop zijn de al genoemde H₂O absorptiebuizen van Merck.

3) meting van de hydratatiwarmte

Bij hydratatie komt bindingsenergie vrij in de vorm van warmte. Deze warmte leidt tot een temperatuurverhoging van de stof. Het is een kwalitatieve methode die hier niet is toegepast.

app. 1.4. hygroscopie

De neiging van een stof om water te binden kan een chemische oorzaak hebben. Men spreekt dan van absorptie van water. Calciumchloride absorbeert water. Bij silicagel als droogmiddel speelt ook een fysisch proces een rol. Hechting van water door fysische processen noemt men adsorptie. Bodemdeeltjes en ook zoutdeeltjes adsorberen 'hygroscopisch water' uit de lucht. Dit geadsorbeerde vocht vormt een dunne vochtfilm op het deeltjesoppervlak. De adhesieve kracht is dermate groot dat dit vocht bijvoorbeeld niet door planten kan worden opgenomen, en zeker niet kan percoleren. De 'hygroscopische coefficient' die dit gedrag beschrijft is gedefinieerd als het maximale vochtgehalte dat een aanvankelijk droog materiaal zal adsorberen in contact met lucht met een relatieve luchtvochtigheid van 50% en een temperatuur van 25 °C. Zoals eerder is aangegeven speelt adhesief aan glas gebonden water ook een rol bij de monsternamen van lucht in gasverzamelbuizen en de vochtanalyse met een glazen vacuümlijn. De gasverzamelbuizen kunnen pas gesloten worden na langdurige doorleiding van de luchtstroom wanneer evenwicht is bereikt met het adhesief gebonden water. Voorbeelden van materialen met een drogende werking door adsorptie of adhesie van vocht, zijn naast silica gel, asbest, houtskool, klei, LT-porselein, glaswol, kieselguhr (Handbook of Chemistry and Physics, 1981). Het in- of uitvriezen van waterdamp is een andere fysische droogmogelijkheid die de fysica biedt.

Ionen omringen zich door watermoleculen. Ze lossen op in water zodra ze zich kunnen omgeven door geschikte 'watermantels'. Dergelijke watermantels zijn bijvoorbeeld dichter gepakt dan de 'ijsberg' structuur van zuiver water. Ook 'ionen' in verschillende vaste stoffen hebben de neiging, tot de attractie van watermoleculen. Dit om een verbinding - in dit geval met kristalwater - te kunnen realiseren. Dergelijke vloeistoffen en vaste stoffen noemt men hygroscopisch. Ze zijn in staat om uit andere fasen - vast, vloeibaar of gas - water te onttrekken.

Groepen van hygroscopische chemische stoffen zijn: a) oxiden die vaste zuren of vaste basen

willen vormen ($P_2O_5 \rightleftharpoons H_3PO_4$; $CaO \rightleftharpoons Ca[OH]_2$), b) zouten die 'nog niet geneutraliseerde' dipolen, graag met water compenseren ($CaCl_2 \rightleftharpoons CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ en $CuSO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O$, en c) zwavelzuur. Geconcentreerd zwavelzuur is een vloeibaar zuur (anders dan bijv. HCl en HNO_3 die feitelijk in water oplosbare gassen zijn). 100% H_2SO_4 bevat zelf geen water, maar wil zich splitsen in ionen door hydratatie tot $H_2SO_4 \cdot nH_2O$. Zwavelzuur moet dus ergens water onttrekken of water assembleren uit onttrokken waterstof en zuurstof. Bij de hydratatie komt op 'explosieve wijze' hydratatiwarmte vrij. Als men het relatief zware zwavelzuur op water giet gebeurt de risicovolle hydratatie onder de vloeistofspiegel, dat veel veiliger is dan andersom.

Hydratatie gebeurt alleen als een potentiële nieuwe binding een lagere energie bezit. Ze gaat dus gepaard met warmte-afgifte. Het in water oplossen van hygroscopische stoffen - muv. NaCl dat zou koelen - gaat dus gepaard met een temperatuuroename. Andersom zal het verdampen van kristalwater (in droge lucht) leiden tot een temperatuurafname.

Techniek van ontvochtiging

Practische toepassingen van de hygroscopie zijn: a) het vochtarm maken van een gas, en b) het 'droog' houden van hygroscopische zouten. Het borrelen van waterdamphoudend gas ('nat gas') door geconcentreerd zwavelzuur in een gaswasfles is zeer effectief. Een gas wordt ook gedroogd als men het langs stukjes $CaCl_2$ leidt, zoals bijvoorbeeld in een droogtoeren. Moderner is het drogen van bijvoorbeeld aardgas en lucht met een voor waterdamp ondoorlatend semipermeabel membraan. De maaswijdte van 'moleculaire zeven' reikt van 0.3 tot 1.0 nm.

Grote hoeveelheden apolaire vloeistoffen kan men drogen door het wel polaire $CaCl_2$ aan de oplossing toe te voegen. Kleine hoeveelheden vloeistoffen en vaste stoffen op een horlogeglas plaatst men boven bijv. geconcentreerd zwavelzuur of vast $CaCl_2$ in een exsiccator.

Bij deze toepassingen moet men zich realiseren dat een droogmiddel voor de ene stof een 'bevochtiger' kan zijn voor een andere stof. Ook is het zo dat zure gassen niet gedroogd kunnen worden met basisch (reagerende) droogmiddelen, en andersom. Dit omdat ze ipv. water uitwisselen een profijtlijker chemische binding aangaan. Zo kan H_2S bijvoorbeeld niet door ongebluste kalk gedroogd worden omdat de kalk zich liever met sulfide dan met water verbindt. Maar het zure gas kan wel gedroogd worden met het (tot fosfor)zuur reagerende P_2O_5 . Neutraal reagerende hygroscopische stoffen zoals zouten, zijn voor zuur- en basisch reagerende gassen goede droogmiddelen. H_2S kan heel goed gedroogd worden met $CaCl_2$. Zwavelzuur dat behalve hygroscopisch ook een krachtige oxidator is droogt H_2S wel op een heel bijzondere wijze. Het Zwavelzuur oxideert H_2S tot H_2SO_4 . Onttrekt dan daaruit H_2O dat vervolgens in het zwavelzuur wordt gebonden.

Een constante en steile dampspanningsgradiënt kan resulteren in een snelle vochtuitwisseling over een relatief grote afstand. Uit de oudheid weten we dat het ca. 30 dagen duurde om een lichaam, ingebed in natronpoeder, te mummificeren ($Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). In een exsiccator is het droogmiddel doorgaans meer dan 5 cm verwijderd van de te drogen stof. Het drogen in een exsiccator kost tenminste een etmaal, vaak echter veel meer tijd. Tijdwinst kan worden geboekt door de exsiccator vacuum te zuigen waardoor de verdamping wordt gestimuleerd.

Gassen en vloeistoffen worden vrijwel in rechtstreeks contact met het droogmiddel gedroogd. Gas leidt men door het vaste of vloeibare droogmiddel, terwijl de vloeistof door roeren in contact wordt gehouden met het onoplosbare droogmiddel. Over de zoutmijn Asse wordt gezegd dat de de ingaande ventilatielucht pas ergens in de eigenlijke mijn in evenwicht raakt met het zout.

Vochtige ventilatie lucht in kleine, te sterk geventileerde zoutmijnen, zou wel eens helemaal geen evenwicht met het zout kunnen bereiken.

Wat de toepassing van CaCl_2 als vulmateriaal betreft kan men de ventilatielucht dus rechtstreeks door een CaCl_2 -filter voeren om snel een zeer lage luchtvochtigheid te realiseren. Gasdoorlatende wanden bestaande uit CaCl_2 zijn interessant voor ontvochtiging op de lange termijn.

Desiccant	Relative humidity %RH	Concentration g-H ₂ O/m ³ -air
Saturated NaCl-solution	76	13 ^{20°C}
Outer atmosphere	avg. 67	3.5-10 ^{2-18°C}
Saturated MgCl ₂ .6H ₂ O-solution	ca.53?	ca.9 ^{20°C}
Saturated CaCl ₂ .6H ₂ O-solution	32	6 ^{20°C}
Sulphuric acid; H ₂ SO ₄ (69%)	8.5	ca.1.5 ^{20°C}
Copper sulphate; CuSO ₄	ca.7	1.4 ^{25°C}
Calcium chloride; CaCl ₂ .(1-6)H ₂ O	ca.1	0.15-0.25 ^{25°C}
Calcium oxide; CaO	ca.1	0.2 ^{25°C}
Calcium chloride; CaCl ₂	< 1	0.15 ^{25°C}
Artificial γ-‘anhydrite’; CaSO ₄	< < 1	0.005 ^{25°C}
Silicagel; xSiO ₂ .nH ₂ O	< < 1	0.002 ^{25°C}
Molecular sieve 0.4 nm	< < 1	0.002 ^{25°C}

Tabel app. 1.3: *Bindingskracht van enkele hygroscopische stoffen waaronder verschillende varianten van calciumchloride. Verlaging tot een percentage van het maximaal mogelijke vochtgehalte (%RV). Absolute luchtvochtconcentratie in evenwicht bij T 20-25 °C. (Tabellen für das Labor, Merck & Handbook of Chemistry and Physics, 1981).*

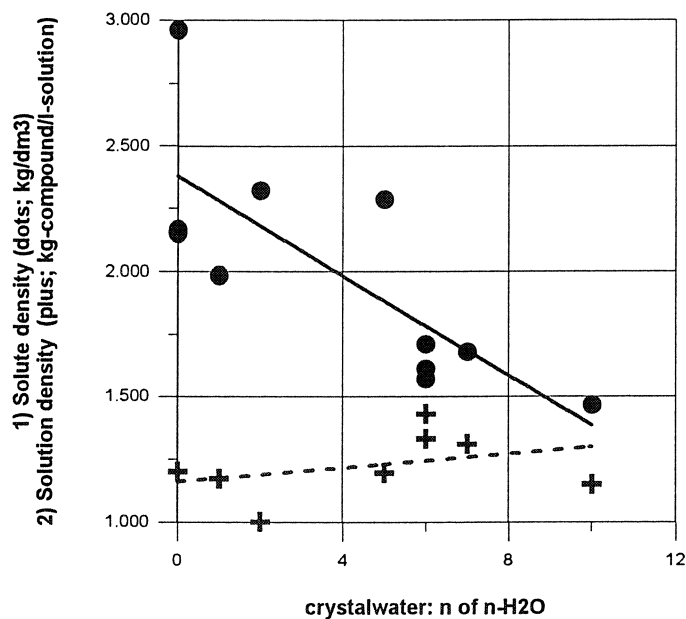
Maten van vochtbinding

De dampspanning (pH₂O) van de lucht en de temperatuur bepalen of een hygroscopische stof al dan niet vocht uit die lucht kan onttrekken. Hoe hoger die dampspanning en des te lager de temperatuur, hoe beter dat gaat. Deze combinatie valt uit te drukken in de relatieve luchtvochtigheid. Tabel app.1.3 geeft een indruk van evenwichtsluchtvochtigheden die verschillende (vloei)stoffen kunnen handhaven. De indruk bestaat dat voor verse droogmiddelen geldt dat hoe lager het evenwichtsluchtvochtgehalte, des te intenser de neiging tot vochtbinding is. Ook bestaat de indruk dat de laagste te bereiken evenwichts-luchtvochtigheid stijgt met een toename van de temperatuur.

In de regel worden met verse oxiden en een enkel hydroxide, zeer lage luchtvochtigheden gerealiseerd. Van de hygroscopische chloriden en sulfaten is watervrij metastabiel calciumsulfaat met een luchtvochtverlaging tot 0.005 g-H₂O/m³-lucht (bij << 1 %RV) de meest hygroscopische. Dit 'oplosbaar- of gamma-CaSO₄' mag niet verward worden met anhydriet. Deze reactieve variant wordt kunstmatig bereid uit gips.

De evenwichtsvochtgehalten van CaCl₂ liggen in de range: 0.14-0.25 g-H₂O/m³-lucht. De betekenis van die range is nog niet geheel duidelijk omdat men niet altijd aangeeft welke variant men precies bedoelt. De range zou kunnen gelden voor CaCl₂ en CaCl₂.2H₂O.

De hoeveelheid kristalwater in zouten wordt uitgedrukt als het aantal molen water per mol van dat zout. Het aantal moleculen kristalwater kan zeer verschillend zijn. Zo bevat kalium-aluminium-sulfaat niet minder dan 24 moleculen kristalwater. Een natuurlijk zoutmineraal dat relatief het meest op calciumchloride lijkt is tachyhydriet (CaMg₂Cl₆.12H₂O). Het bestaat voor een zeer belangrijk deel uit water.



1) [Solute density (kg/m³)] = -0.0993654 * [n-crystal water ()] + 2.37897

2) [Solution density (kg/l)] = 0.013766 * [n-crystal water ()] + 1.16052

Fig. app. 1.2: Mate van kristalwater versus de soortelijke massa's van de vaste stof en de verzadigde oplossing. Hoe groter n-H₂O, des te groter de dichtheid van de verzadigde oplossing en des te kleiner de kristaldichtheid. Bij n = 10-12 hebben de kristallen en hun brines vrijwel dezelfde dichtheden. Data: Handbook of Chemistry and Physics, 1980-1981.

Figuur app. 1.2 toont van enkele zouten die chemisch met water verbonden zijn, zowel de dichtheid van de vaste verbinding als de dichtheid van de verzadigde oplossing. Naarmate de hoeveelheid kristalwater toeneemt, daalt de kristaldichtheid en lijkt de dichtheid van de

verzadigde oplossing toe te nemen. Bij ca. $n = 10-12$ moleculen H_2O benaderen de dichtheden elkaar en zouden de twee lijnen elkaar kunnen kruisen. Aldus kan men zich voorstellen dat een zout op een pekel van nog grotere dichtheid drijft. Dit is bijvoorbeeld het geval in de Dode Zee, waar wellicht kainiet $[K_4Mg_4Cl_4(SO_4)_4 \cdot 11H_2O]$ op een Mg,Ca-chloride pekel drijft. Kainiet is ook aanwezig in zouten van het Noordepartse laagland. Ondanks het belangrijke aandeel kristalwater is het echter niet hygroscopisch.

De enorme oplosbaarheid van dergelijke zouten is ook het gevolg van de zeer sterke affiniteit van de betreffende ionen voor water. Iets wat de meeste zouten niet lukt, doen de chloriden van natrium, kalium, magnesium en calcium wel. Ze breken de water-eigen clusterstructuur (nagenoeg) geheel af en herschikken de waterdipooltjes in veel dichter gepakte watermantels om hun ionen.

Weergeven van concentraties

Het is niet altijd even duidelijk hoe een opgegeven concentratie van een oplossing precies geïnterpreteerd moet worden. Naarmate de oplossing sterker wordt, zijn de absolute fouten die men met die interpretatie kan maken evenredig groter. Tabel app. 1.4 geeft volgens een afnemende oplosbaarheid bij verzadiging, een overzicht van de verschillende wijzen waarop een concentratie wordt weergegeven.

Formula	Mol. weight	Solution Density kg/dm ³	Concentration saturated solution				
			Wt%	g-salt/kg-sol	g-salt/l-sol	g-salt + 1 l-H ₂ O	g.mol/l-sol
CaCl ₂ ·6H ₂ O	219,09	1,4300	42,7	427	610	745	2,79
MgCl ₂ ·6H ₂ O	203,30	1,3310	35,3	353	470	546	2,31
NaCl	58,44	1,2010	26,4	264	317	359	5,43
MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,50	1,3100	26,25	262	344	356	1,40
KCl	74,55	1,1740	25,5	255	299	342	4,02
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68	1,1965	17,2	172	206	208	0,82
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	322,22	1,1500	16,1	161	185	192	0,57
CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,17	1,0010	0,20	2,000	2,002	2,004	0,012

- 1Weight%- solution= 10g-salt/kg-solution
 - Density = kg-solution/dm³-solution
 - A g-salt/kg-solution * B kg-solution/dm³-solution= C g-salt/l-solution
 - (0.001 * X g-salt + 1 kg-pure-H₂O) / (Y kg-solution/dm³-solution)= Z dm³-solution
 adding X g-salt to 1 kg-pure-H₂O results in a Z dm³-solution: X/Z [g-salt/dm³-solution]
 - Molar solution: g.mol weight of the salt, topped up to 1 l-solution
 - Molal solution: g.mol weight of the salt, topped up to 1 kg-solution
 - Mole fraction: g.mol salt/(g.mol salt + g.mol pure water)

Tabel app. 1.4: *Wijzen van weergave van verzadigingsconcentraties bij 20 °C, gesorteerd op concentratie. Basisgegevens uit Merck Tables.*

Betechtin, 1968, geeft als verzadigings-concentraties voor calciumchloride, magnesiumchloride en natriumchloride respectievelijk 5.4, 5.1 en 5.42 mol/l-verzadigde oplossing. Deze waarden omgerekend naar de watervrije chemische formules levert in dezelfde volgorde: 600, 486 and 317 g/l-verzadigde oplossing. Merk op dat deze waarden in tabel app. 1.4 gegeven zijn op basis van kristalwater. Het blijkt in dergelijke situaties niet gemakkelijk om te achterhalen wat nu precies bedoeld wordt. Bovendien verwijst men naar elkaar, hetgeen de identificatie bemoeilijkt.

Het Handbook voor Chem. & Physics, 1980-1981 geeft als verzadigingswaarde voor NaCl bij 100 °C: 39.12 g/100 cc. Honderd cc wat? Merck vermeldt voor die temperatuur: 39.2 g/100g-H₂O. Met 'g-zout/100 g-H₂O' bedoelt men 'g-zout + 100 g zuiver H₂O'. De waarde is beduidend hoger dan 'g-zout/100 cc-oplossing' en deze waarde is weer veel hoger dan 'g-zout/100 g-oplossing'. Deze laatste grootheid is identiek aan 'gew.%'. De uitdrukking 'g-zout + 100 g-zuiver H₂O' past bij het begrip 'molfractie' dat in de thermodynamica wordt toegepast. Molfractie-zout= mol-zout/(mol-zout + mol-H₂O).

In de laboratoriumpraktijk maakt men oplossingen op andere wijzen aan. Bijvoorbeeld door een bepaalde hoeveelheid zout in een maatkolf te doen en deze vervolgens af te vullen tot het volume van 1 liter. Aldus komt men op de dimensie g-zout/l-oplossing. Omdat de kilogram onafhankelijk is van de temperatuur, gebeurt precisiewerk op basis van g-zout/kg-oplossing. De concentratie per kg wordt gemaakt door een afgewogen hoeveelheid zout op de balans in een glas af te vullen met water.

CaCl₂.6H₂O	1.43 kg/dm³	610 g/l-solution	2.79 mol/l-solution
		427 g/kg-solution	1.95 mol/kg-solution
MgCl₂.6H₂O	1.33 kg/dm³	470 g/l-solution	2.31 mol/l-solution
NaCl	1.29 kg/dm³	317 g/l-solution	5.43 mol/l-solution
		264 g/kg-solution	4.52 mol/kg-solution
Freezing Point Depression (FPD)			
FDP[°C]=1.86 * [B mol-salt/kg-solution]*dissociation factor [number of ions/mol]			
FDP _{100 g-CaCl₂.6H₂O}	=	2.54 °C;	FDP _{100 g-NaCl} = 6.37 °C
FDP _{427g-CaCl₂.6H₂O}	=	10.88 °C;	FDP _{264g-NaCl} = 16.80 °C
FDP _{305g-CaCl₂}	=	15.3 °C (in reality -51.0 °C);	FDP _{233g-NaCl} = 14.8 °C (in reality -20.8 °C)

Tabel app. 1.5:

Indien verzadiging wordt uitgedrukt als g/l-oplossing or /kg-oplossing, is calciumchloride het meest oplosbare zout. Een verzadigde calciumchlorideoplossing heeft de grootste dichtheid. Uitgedrukt als mol/l-oplossing or /kg-oplossing, is natriumchloride echter het meest oplosbaar. De mate van vriespuntsverlaging hangt op zekere wijze samen met de oplosbaarheid.

Ook blijft verwarring over de begrippen van molariteit en molaliteit. Volgens het Handbook of Chemistry & Physics, 1981 is de molariteit van een oplossing gedefinieerd als het aantal molen zout per liter-oplosmiddel, en de molaliteit als het aantal molen zout per kg-oplosmiddel. Anderen zijn ervan overtuigd dat het gaat om mol/l-oplossing respectievelijk g.mol/kg-oplossing.

De oplosbaarheid van zoutmineralen neemt toe met de temperatuur (tabel app.1.6). Dit geldt niet voor de oplosbaarheden van gips en wellicht anhydriet, die bij $T > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ weer afnemen. De snelheid van toename is voor elk zout anders. Als de ratio van de oplosbaarheden bij $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ worden genomen blijkt de snelheid af te nemen van chalkantiet tot haliet: chalkantiet $>$ $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $>$ sylviet $>$ bischofiet $>$ haliet. De tabel geeft zowel oplosbaarheden uit de Merck Tabellen als uit het Handbook of Chemistry & Physics 1980-1981. De laatste lijken van matige kwaliteit.

app. 1.5 zouten met kristalwater in een Nederlandse zoutmijn

De Zechsteinzee lijkt geen chronisch sulfaatoverschot gehad te hebben. In een Nederlandse zoutmijn zal men dan ook waarschijnlijk geen rekening hoeven te houden met de bekende sulfaten epsomiet [$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$], hexahydriet [$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], glauberiet [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$] en glauberzout [$\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$]. Gips [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] is het mineraal dat in de Zechsteinzee het overgrote deel van het beschikbare sulfaat in zich bond en vervolgens diagenetisch omzette in Anhydriet [CaSO_4]. Later, na opheffing en vochttoevoer, hydrateerde het weer in gips. Eerder werd al uiteengezet waarom gips geen vanzelfsprekend mineraal is in een goede zoutmijn. Bassaniet [$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$] is een synthetisch mineraal dat in zoutmijnen niet voorkomt.

In de Duitse zoutmijn Asse is geëxperimenteerd met thermische dehydratie van het daar aanwezige polyhaliet [$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Polyhaliet is een mineraal waarvan na partiële oplossing een gipsresidu resteert. Carnalliet [$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] is een eindstadium-evaporiet. De verbreiding is beperkt tot zekere horizonten. Het mineraal is hygroscopisch en zou oplossen in eigen 'kristalwater'. Bischofiet [$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] komt gezamenlijk met carnalliet voor. Alhoewel het een betrekkelijk zeldzaam mineraal is, wordt het commercieel gewonnen in Veendam. Ook dit mineraal lost op in 'eigen kristalwater'. In de zoutmijn Asse leidt hydratatie van bischofiet in een carnalliet-laag tot een 'Wetterlauge' die naar het diepste deel van de mijn sijpelt. Wat blijft is een caverneus of verkarst carnalliet-oppervlak.

Blootstelling aan de lucht

In contact met lucht kunnen gehydrateerde zouten zich op een drietal wijzen gedragen:

1) de stof blijft nagenoeg onveranderd, 2) de stof kan water uit de lucht opnemen, en 3) de stof kan water aan de lucht afgeven. De kennis van (1) en (2) zijn belang om gehydrateerde stoffen goed te kunnen bewaren. Of een stof water afgeeft of juist water opneemt is afhankelijk van de temperatuur en de vochtigheidstoestand van de lucht waarmee de stof in aanraking is. In het algemeen zal een stof water afgeven in een droge omgeving. Men noemt dit verwerken. Brengt men het zout daarna weer in een vochtige omgeving, dan zal het weer water opnemen. Stoffen die gemakkelijk vocht uit de lucht opnemen noemt men hygroscopisch. Enkele daarvan trekken zoveel water aan, dat ze geheel in dat water oplossen. Men noemt dat vervloeiën. Vervloeiing gebeurt bij een temperatuur die lager is dan de smelttemperatuur. Vervloeiën is dus niet hetzelfde als smelten. Het verschil tussen deze fasen blijkt uit de intensere vochtbinding van een gesmolten zout en het grotere watergehalte van de vervloeiing.

Formula	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
CaCl ₂ .6H ₂ O	60,3 (279,0)	74,5 (536,0)	melt	-	-	-
CaCl ₂ .4H ₂ O	,	,	,	,	,	,
CaCl ₂ .2H ₂ O	,	-	128,10	136,8 (326,0)	147,00	159,00
MgCl ₂ .6H ₂ O bischofite	52,80	54,60 (167,0)	57,50	60,70	65,90	72,70 (367,0)
CaCl ₂ .H ₂ O	,	,	,	,	,	,
	(76,8)					(249,0)
CaCl ₂	,	,	,	,	,	,
		(74,5)				(159,0)
NaCl halite	,	35,90	36,40	37,10	38,10	39,2 (39,1)
	(35,7)					
MgSO ₄ .7H ₂ O epsomite	,	35,60	45,4 (91,0)	,	,	,
	(71,0)					
KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O carnallite	,	,	,	,	,	,
		(64,5)				
KCl sylvite	28,20	34,2 (23,8)	40,30	45,60	51,00	56,2 (56,7)
CuSO ₄ .5H ₂ O chalkantite	14,8 (31,6)	20,80	29,00	39,10	53,60	73,6 (203,3)
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O glaubersalt	4,56	19,20	melt	-	-	-
CaSO ₄ .1/2H ₂ O bassanite	,	,	,	,	,	,
	(0,32)					
CaSO ₄ .2H ₂ O gypsum	0,1800	0,20 (0,241)	0,2100	0,2000	0,1900	0,16 (0,222)
CaSO ₄ anhydrite	,	,	,	,	,	,
		(0,209)				(0,162)

Tabel app. 1.6:

De oplosbaarheid van een zoutmineraal neemt toe met de temperatuur (in g-zout/100g-H₂O of g-salt+100g-H₂O). Ratio 100°C/20°C: Chalkantiet > CaCl₂.nH₂O > sylviet > bischofiet > haliet. Bij T > 40 °C toont CaSO₄.nH₂O tegengesteld gedrag. CaCl₂.nH₂O is het meest oplosbaar, en gips het minst. Data: Merck Tables. Tussen haken: Handbook of Chem. & Physics, 1981 (in g-salt/100 cc?).

Relatieve evenwichts-waterdampspanning

De dauwpuntskromme die het watergehalte geeft van aan waterdamp verzadigde lucht, heeft zijn vorm te danken aan de 'beweeglijkheid' van waterdampmoleculen. Hoe hoger de temperatuur, des te beweeglijker de watermoleculen. We zagen al dat indien voldoende water aanwezig is, er bij 100 °C (en $P_{\text{totaal}} = 1 \text{ atm}$) daaruit zoveel waterdamp wordt vrijgemaakt dat de overige lucht in de buurt van de bron geheel verdrongen wordt. Voor kristalwater geldt hetzelfde. Naarmate de temperatuur toeneemt, neemt ook de 'waterdampspanning' van gehydrateerd zout toe. Deze waterdampspanning zou theoretisch pas effectief worden als ook een geschikte vochtreceptor aanwezig is.

Zowel voor lucht, als voor gehydrateerde zouten, geldt het concept van relatieve luchtvochtigheid. Maw. bij eenzelfde absolute vochtconcentratie kan hygroscopisch zout zich op verschillende wijzen manifesteren. De opwarming van koude - aan waterdamp verzadigde - lucht, zoals buitenlucht die in een huis of in een zoutmijn geraakt, gedraagt zich daar als onderverzadigd of 'droog'. Zaagt men in de bijna waterverzadigde buitenlucht een blok steenzout, dan wordt het zaagmeel drijfmat. Neemt men het NaCl-zaagsel mee naar binnen dan droogt het zoutpoeder weer uit.

Tabel app.1.7 geeft voor zouten hun relatieve evenwichts-dampspanning. Is de relatieve luchtvochtigheid kleiner dan geeft het zout water af, en andersom. Enkele voorbeelden zijn te vinden in Schröder, 1946.

De beweeglijkheid van watermoleculen is niet alleen afhankelijk van de temperatuur, maar ook van de sterkte waarmee ze gebonden zijn. Zo zijn de 'ijsberg clusters' van water beweeglijker dan de watermantels van opgeloste ionen. Zo kan men de kookpuntsverhoging van een oplossing verklaren. Hoe meer ionen in oplossing hoe hoger dat kookpunt is. Iets dergelijks geldt voor kristalwater. Vervloeiing treedt op wanneer kristalwater overgaat in 'watermantels' waardoor ionen de mogelijkheid krijgen in oplossing te gaan. De extra opname van luchtvocht versnelt dit proces.

Het was al eerder aan de orde dat verzadigde oplossingen van hygroscopische zouten met een overmaat aan het betreffende zout, in staat zijn om in zekere mate vaste relatieve luchtvochtigheden te handhaven (tabel app.1.7). Als de lucht te vochtig is zal door aanvullende oplossing van het vaste zout, waterdamp aan de lucht onttrokken worden. Bij te droge lucht verdampt water uit de oplossing. Het is belangrijk om te weten dat vervloeiende hygroscopische zouten, zelfs als volledige oplossing, doorgaan met het vastleggen van vocht. Het oplosproces vangt kennelijk al aan bij een zekere minimumbezetting van de watermantels. De watermantels kunnen echter meer water aan zich binden, zij het in lossere vorm. Het is de bindingssterkte van deze lossere gebonden waterdipolen die bepalen bij welk percentage luchtvochtigheid de verdere opname van waterdamp stopt.

Verwarmen van gehydrateerde zouten

Kristalwater bepaalt de kristalvorm van zouten met kristalwater. Door verlies van dat kristalwater gaat de kristalvorm verloren. Verwarmt men dergelijke zouten zo sterk dat ze hun kristalwater geheel of gedeeltelijk verliezen, dan vallen ze als poeder uiteen. Als ze een kleur bezitten, dan verliezen ze ook die kleur. Een mooi voorbeeld is gehydrateerd kopersulfaat

Symbol	Weathering/ evaporation	RH% ^{20°C} sat.solution	Remark
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O glaubersalt	RH < 76%		evaporates at normal humidity 50 wt% rests after drying
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O soda	RH < 75%	RH=92%	evaporates at normal humidity
KCl; sylvite		RH=86%	
Na ₂ PO ₄ .12H ₂ O	RH < 75%		evaporates at normal humidity
FeSO ₄ .7H ₂ O	RH < 55%		66 wt% rests after drying
ZnSO ₄ .7H ₂ O goslarite	RH < 55%	RH=70%	62 wt% rests after drying at 40-50 °C
MgSO ₄ .7H ₂ O epsomite	RH < 45%		65-68 wt% rests after drying
CuSO ₄ .5H ₂ O	RH < 30%		
Na ₂ PO ₄ .2H ₂ O	RH < 28%		
	Hydration/fluidation		
NaCl halite/rocksalt	RH > 75% / ?	RH=76%	
NaBr	RH > 35% / RH > 60%		
CaCl ₂ .6H ₂ O	RH > 32% / ?	RH=32%	25 % water rests after drying full dehydration at 200 °C
NaI	RH > 20% / RH > 44%		
K ₂ CO ₃ ; potash	RH > 5% / RH > 45%	RH=45%	
LiCl.H ₂ O		RH=15%	

Tabel app.1.7:

Verwering (kolom linksboven), hydratatie en vervloeiing (kolom linksonder), en evenwicht (middelste kolom). Evenwicht heerst als de dampspanning van een zout gelijk is aan de dampspanning van de lucht. Constante RV-waarden zijn alleen aan te leggen in gesloten ruimten in aanwezigheid van een overmaat aan vast zout. Data: Schröder, 1946 en Merck Tables. De data stemmen niet altijd overeen.

[CuSO₄.5H₂O] dat kristallijn geleverd wordt en dan een prachtige helblauwe kleur heeft. Bij verhitting verdwijnt de blauwe kleur en blijft een wit poeder. Het proces is niet zonder meer omkeerbaar. Na hernieuwde hydratatie keert de blauwe kleur maar gedeeltelijk terug, terwijl de poedervorm blijft. Tabel app.1.8 geeft o.a. smeltemperatures van een aantal zouten. Hoe

meer kristalwater een zout bevat, des te lager de smelttemperatuur. Geen van de gehydrateerde zouten heeft echter een smeltpunt dat beduidend hoger is dan ca. 250 °C. De gehydrateerde zouten zijn zonder uitzondering zacht. Bij verwerking zullen ze gemakkelijk verpoederen.

Formula Name	Hardness 1-10	Molar weight	Density kg/dm ³	Melting T °C	Boiling T °C
CaCl ₂ .6H ₂ O		219,09	1,710	29.9/30	200
MgCl ₂ .6H ₂ O bischofite	1-2	203,30	1,569	116/117	
CaCl ₂ .2H ₂ O		147,02	2,835	175	
CaCl ₂ .4H ₂ O		183,05			
CaCl ₂ .H ₂ O		128,99		260	
CaCl ₂		110,99	2,150	772/782	> 1600
MgSO ₄ .7H ₂ O epsomite	2-2.5	246,50	1,680	150	200
KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O carnallite	2	277,88	1,602	265	
NaCl; halite	2	58,44	2,165	801	1413
KCl; sylvite	1.5-2	74,55	1,984	770	1500
K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ .2H ₂ O polyhalite	3-3.5	602,98	2,740	decomp. >230	
CuSO ₄ .5H ₂ O chalkantite	2.1-2.3	249,68	2,284	> 110	150
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O glaubersalt	1.5	322,22	1,464	32.4	100
CaSO ₄ .1/2H ₂ O bassanite		145,15	2,700	163	
CaSO ₄ .2H ₂ O gypsum	1.5-2	172,17	2,320	> 100 bass. 125? anh. > 200	163
CaSO ₄ anhydrite	3-4	136,5	2,960		1193

Tabel app. 1.8:

Eigenschappen van zoutmineralen: zacht en lage smelttemperatuur. Data: Betehtin, 1968, Braitsch, 1971, Handbook of Chemistry & Physics, 1980-1981, en Merck (1993).

Appendix 2

Calciumchloride

app. 2.1 calciumchloride in de natuur

Verbindingen met calciumchloride zijn zeer hygroscopisch. In vergelijking met andere gehydrateerde stoffen is de eigen dampspanning van calciumchloride laag. Alleen in een omgeving waarvan de dampspanning nog lager is, kan calciumchloride bestaan. Calciumchloride verbindingen vervloeien daarom gemakkelijk.

De eigen dampspanning kan worden verhoogd door verhitting. Die van de omgeving kan worden verminderd door bijvoorbeeld de temperatuur extreem te verlagen. Oplossingen die potentieel een calciumchloride-verbinding zouden kunnen uitscheiden, doen dat pas door droogkoken bij een permanente hoge temperatuur zoals bij vulkanen of door droogdampen in diepe zoutmijnen. Hetzelfde effect wordt bereikt bij selectief uitvriezen van zuiver water, gevolgd door een blijvende lage luchtvochtigheid, zoals in het binnenland van Antarctica.

Normale zoutafzettingen bevatten geen zoutlagen die rijk zijn aan CaCl_2 , omdat het beschikbare calcium reeds in een vroeg indampstadium werd verbruikt voor de uitscheiding van vast carbonaat en sulfaat als respectievelijk kalk en gips. $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in zoutmijnen is in primaire vorm nog onbekend. In secundaire vorm is het wel aangetroffen als indampingskorsten. Het is nergens op aarde van nature aanwezig als economisch winbare grondstof. Tachyhydriet ($\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en chlorocalciet (KCaCl_3) zijn zeldzame natuurlijke mineralen die voor een belangrijk deel uit calciumchloride bestaan (Braitsch, 1971). Van deze twee lijkt tachyhydriet de belangrijkste.

Tachyhydriet ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Alhoewel Tachyhydriet kristallen kan vormen, treft men het mineraal doorgaans aan in knolvorm. Het mineraal is was-, honingkleurig of anders kleurloos. Met een hardheid van 2 is het een erg zacht mineraal. De soortelijke massa bedraagt 1.667 g/cm^3 . Het bezit een sterke neiging tot vervloeien. Als secundair mineraal wordt het wel eens aangetroffen in Kalizoutafzettingen naast kainiet ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en Carnalliet ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Vindplaatsen: Stassfurth, Krügerhall-Teutschenthal & Eisleben (Betechtin, 1968). De zeldzaamheid van tachyhydriet is niet alleen het gevolg van de zeer sterke neiging tot vervloeien, maar komt ook door de zeldzaamheid van vrij zuivere calciumchloride oplossingen.

Mineralen met de samenstelling $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Hydrophyliet (CaCl_2)

Hydrophyliet is de watervrije vorm van $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Het komt misschien in de natuur voor. Omdat hydrophyliet zeer sterk hygroscopisch is, zal men het uitsluitend aan kunnen treffen in volledig vochtvrije delen van zoutmijnen als deze al bestaan, in droge hete klimaten of als heet sublimaat van vulkaangas. Bij Lüneburg trof men hydrophyliet aan als orthorhombische, pseudokubische kristallen. Bij Hannover als 'melige korsten' over anhydriet, gips en steenzout. Het materiaal is nauwelijks stabiel en daarom moeilijk te onderzoeken. Tezamen met haliet zou het aangetroffen zijn in de Kali-mijn te Alfeld, Duitsland. Men meent zelfs dat

het vermeende mineraal niet zozeer puur CaCl_2 is maar KCaCl_3 (chlorocalciet). Hydrophyliet is ook aangetroffen bij fumarolen van de Vesuvius (Betehtin, 1968; Braitsch, 1971). Het heeft een hardheid tussen die van gips en calciet. De kleur is wit tot violet.

Sinjariet ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; dihydraat)

Gegevens over natuurlijke voorkomens van sinjariet ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zijn niet aangetroffen in Betehtin, 1968 of Braitsch, 1971, noch elders. Hetzelfde geldt voor tetrahydraat

$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tetrahydraat)

Antarcticiet ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; hexahydraat)

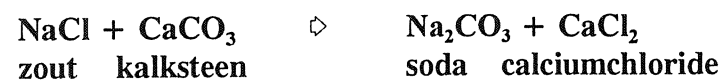
Alhoewel nadere informatie ons nog ontbreekt, suggereert de naam dat het mineraal is aangetroffen op Antarctica. Dit onder condities van extreme koude bij een extreem droog klimaat. Een hypothese is dat de enige grondwaters die in Antarctica de zone van permafrost kunnen overbruggen calciumchloride waters zijn met een zodanige concentratie (omstreeks 305 g- CaCl_2 /kg-oplossing) dat ze niet bevriezen. Water dat op weg is naar een kwelzone, zou door selectief uitvriezen in de zone van permafrost, steeds rijker worden aan calciumchloride. In de kwelzone zou dan door vriesdrogen - bij temperaturen lager dan ca. -50°C - het mineraal $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kunnen ontstaan. Dit echter pas nadat CaCO_3 en zelfs NaHCO_3 en NaCl neersloegen. Een ander voorbeeld van een mineraal met kristalwater dat zich uitsluitend bij zeer lage temperatuur kan ontwikkelen is hydrohaliet ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $T < -5^\circ\text{C}$). Dit mineraal treft men wel aan bij bevroren zeewater (Braitsch, 1971).

app. 2.2 kunstmatig geproduceerd calciumchloride

Bereiding door SOLVAY

SOLVAY is de grootste zoutproducent in Europa, en staat tweede op de wereldranglijst. Calciumchloride behoort tot de vroegste producten van SOLVAY. Het werd reeds in 1885 toegepast bij weg-en waterbouwkundige werken. De nog steeds gebruikte gegevens over $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hebben grotendeels een vooroorlogse origine (1916-1951). SOLVAY beëindigde haar productie van calciumchloride in september 1998 vanwege te hoge productiekosten door zoutwinning in Duitsland en bereiding aan de Sambre.

Bij SOLVAY was calciumchloride een waterige oplossing die ontstaat bij de fabricage van soda (Na_2CO_3). Bij dit proces wordt ammoniak toegepast. De netto reactievergelijking is:



Keukenzout en kalksteen zijn relatief goedkope grondstoffen. Het kunstmatige proces lijkt wel wat op het natuurlijke proces waarbij een CaCl_2 -oplossing ontstaat.

De verkregen calciumchloride oplossing wordt gezuiverd en in verdampers geconcentreerd. Met enige behandelingen werden acht kwaliteiten verkregen; alle afgeleid van $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SOLVAY noemde dit zout CASO). Als zuiver CaCl_2 geleverd moest worden, kocht Solvay dat elders in.

Leverantiepakket van Solvay tot september 1998

1) Vast $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in de vorm van:

1) schilfers 77-80%, 2) poeder > 80%, 3) technische parels 94-97% en 4) voedingsparels (94-97%).

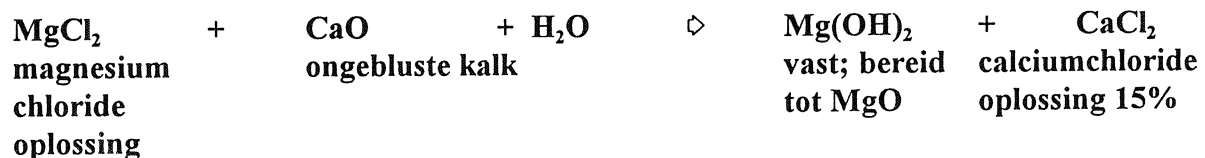
2) CaCl_2 -oplossingen: bij het oplossen van $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in water komt hydratatie-warmte vrij. Vervolgens wordt na koeling een moment bereikt dat de oplossing stolt. Een geconcentreerde oplossing van 40-42% kan uitsluitend verwarmd bewaard worden omdat reeds stolling optreedt bij 18-20 °C.

De indertijd geleverde waterige oplossingen hadden vries/stoltemperaturen van ca. -51 tot > 180 °C: 1) oplossing < 20%, 2) oplossing 32-34% (stoltemperatuur -28°C), 3) oplossing 35-37% (stoltemperatuur -20°C, 4) oplossing 40-42% (50-70 °C; stoltemperatuur 18-20°C). Daarnaast voedingsvloei-stof 35-37% (stoltemperatuur -20°C).

Bereiding bij KAPPE INTERMEDIAR, Veendam

KAPPE INTERMEDIAR produceert sedert 1985 calciumchloride oplossingen met een sterkte van 15% voor gladheidsbestrijding. In 1993 heeft dit bedrijf tezamen met een ander, Kareva BV opgericht met als doel de fabricage van 96-98% calciumchloride. De productie begon in 1994 met 25 000 ton per jaar. Sedert 1996 worden door evaporatie van de 15% oplossing meer geconcentreerde oplossingen bereid. Nu ligt de productie op 80 000 ton calciumchloride oplossing (ca. 35%) en 30 000 ton vast calciumchloride (96-98%).

Het uitgangspunt is een restoplossing van de naastgelegen NEDMAG magnesiumoxide fabriek:



Leverantiepakket:

Calciumchloride oplossingen worden aangemaakt met sterktes van 15%, 22% (compressie vaporisatie) en 55% (vacuüm-evaporatie). Geleverd worden oplossingen van 15-40%. Vast calciumchloride 96% door droging van de 55% oplossing terwijl vast calciumchloride 80% daaruit door menging wordt aangemaakt. Het vaste product (80-98%) wordt geleverd als 'prills' en in poedervorm.

Leveranciers van bulkhoeveelheden

Zoals gezegd produceerde en leverde SOLVAY calciumchloride tot september 1998. Uiteraard wordt er nog steeds $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verkocht in Nederland, bijvoorbeeld als vulling van de 'BISON vochtvretter' (KEMIRA-Helsingborg/KEMAX-Delfzijl) en als 'hydraterende vriespuntsverlager' in wegeenzout (KAPPE Intermediair, Veendam). Daarnaast wordt calciumchloride geleverd door het Noordduitse bedrijf Heinsohn-Kalk. AKZO-Zout en ELZASEL verkopen geen calciumchloride als bulk.

Bij een zuiverheid van 96-98% CaCl_2 bestaan de verontreinigingen uit 2-4% zouten als NaCl, KCl, MgCl_2 en H_2O . Calciumchloride van laboratoriumkwaliteit wordt geleverd door producenten van chemicaliën zoals Merck, Darmstadt (tabel app.2.1). Tabel app.2.2 geeft een indruk van de prijs van vast calciumchloride.

	Molar weight g/mol	Melting T °C	Solubility g + 1 l-H ₂ O	Properties
CaCl₂	110.99	772	740 ^{20°C}	hygroscopic
fused	grained (0.5-2.0 mm) after fusion		H ₂ O-absorption for elem. analysis	
dried	>95% grained (5-15 mm)		desiccator	
dried	>96% coarse grained (10-20 mm)			
dried*)	96-100% pure; mid-fine gr. (3-14 mm)			
dried	>96% fine grained (2-8 mm)			
dried	>95%; powder (85% < 0.25 mm)			
CaCl₂·2H₂O	147.02	175	1000 ^{0°C}	
	>99.6% 'Zur analyse'			
	99-103% 'Reinst'		foods quality	
	'Reinst'			
CaCl₂·4H₂O	183.05			
	'Suprapur'			
CaCl₂·6H₂O	219.09	30	5360 ^{20°C}	
	'Reinst'; foods quality			
	'Pure'			
NaCl	58.44	melt -boil 801- 1413	360	
	>99.5%; 'Hoch-reine'		molecular biology'	
	>99.5 Suprapur			
	>99.5; 'Zur Analyse' settled after shaking: 1140 kg/m ³ pH-5% solution: 5-8		basis for cold mixtures	
	99.5-100.05%; 'zur Analyse' pH 5%-solution: 5-8		'Urtitersubstanz'	
	99.5-100.5% pH 5%-solution: 5-7.5		foods quality	

Tabel app. 2.1:

*Laboratorium-chemicaliën van calciumchloride en natriumchloride (Reagentia, Diagnostica & Chemicals , 1992/1993; Merck/Boom-Meppel). *) Toegepast in het huidige onderzoek.*

	NaCl	CaCl ₂ .nH ₂ O	MgCl ₂ .6H ₂ O
Laboratory chemicals	f 27,-/kg	f 83,-/kg	f 45,-/kg
Domestic use	f 0,80/kg	f 7,80/kg	
Road Salt	f 134,-/ton	f 576,-/ton	
Rocksalt backfill salt mine Asse	DM 100/m ³		

Tabel app. 2.2: Indruk van de prijs van CaCl₂.nH₂O in vergelijking met enkele andere zouten.

app. 2.3 toepassingen van CaCl₂.2H₂O

Snel en het meest oplosbaar

Vast calciumchloride gaat snel in oplossing, veel sneller dan kalk. Het wordt daarom voorgeschreven bij zekere fysiologische afwijkingen en gebruikt in veevoeder. Die oplosnelheid neemt nog toe in warm water. Het wordt toegepast om een product op grondwaterbasis, na membraanfiltratie, wereldwijd exact dezelfde smaak te geven. Calciumchloride wordt benut om water door oververzadiging te ontdoen van sulfaat, carbonaat of fluoride. Het wordt ingezet als meststof en in zekere situaties als bestrijdingsmiddel van een plantenziekte. De pH-waarde van een calciumchloride oplossing is vrij neutraal. Het is de neiging van calciumchloride om water te oververzadigen met kalk, waardoor corrosie door kooldioxide wordt tegengegaan.

Zware vloeistof en extreme vriespuntsdaling

Calciumchloride is meer oplosbaar dan natriumchloride. Verzadigde calciumchloride - oplossingen hebben daarom een grotere dichtheid dan die van natriumchloride. Deze grote dichtheid wordt toegepast in boorspoeling om overdruk te bewaren tijdens boringen in (sediment)gesteente met NaCl-rijk formatiewater. Calciumchloride-oplossingen worden gebruikt als koelmiddel in de industrie, waarbij een 30% calciumchloride-oplossing het vriespunt verlaagt tot ca. - 50°C. Voor gladheidsbestrijding wordt het gemengd met NaCl (- 21.2°C). Het voordeel van vast calciumchloride is dat het ontdooien sneller gebeurt door het vrijkomen van de hydratatie-warmte. Ook wordt het extreem lage vriespunt gebruikt om door diepvriezen bijvoorbeeld tunnelbouw in los sediment mogelijk te maken.

Smeltpuntsverlaging

Calciumchloride verlaagt in verschillende situaties de smelt/fusie-temperatuur. Het 'branden' van kalk geschiedt bij een significant lagere temperatuur als CaCl₂ wordt toegevoegd. CaCl₂/NaCl mengsels verlagen de samensmeltings-temperatuur van nonferro-metalen. Bij een aantal metallurgische processen, plastics en synthetische stoffen wordt calciumchloride toegevoegd om het product te verbeteren.

Grote ionwisselingscapaciteit

De ionwisselings-capaciteit van calciumchloride is groot. Het brengt uitgangsstoffen in de calciumvariant, waardoor eventuele nadelige effecten van alkali vermeden worden. Zo wordt algemateriaal ermee ontdaan van geabsorbeerd natrium. Tartaarzuur wordt omgezet in calciumtartraat. Calciumchloride brengt verzilte dichtgeslagen bodems in de 'luchtiger' calciumvorm. Het versnelt de uitharding van beton. Dit wellicht door een snellere ontwikkeling van calciumsilikaat. Vanwege het zeer lage vriespunt kan beton bovendien gestort worden bij zeer lage temperaturen.

Hygroscopie

De hygroscopische eigenschap van vast calciumchloride wordt toegepast bij het vochtvrij maken van lucht, gas en olie. Op deze wijze wordt vochtcorrosie in de metallurgie tegengaan. Lucht kan men ontvocht houden door deze te recirculeren over calciumchloride. Schuiling (mei, 1997) stelt voor om met CaCl_2 luchtvocht te slurpen in de nachtelijke woestijn. De volgende dag verdampt de oplossing weer. De op te vangen condens kan dienen voor de watervoorziening. Sneeuw en ijs verdampen sneller in aanwezigheid van $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan bij NaCl . Zoals gezegd is dat zo omdat het proces start met de opname van waterdamp uit de lucht waardoor de hydratatie-warmte vrijkomt. Stoffige materialen besprenkeld met CaCl_2 -oplossing hebben de eigenschap om permanent vochtig te blijven. Calciumchloride-oplossingen zijn thermisch relatief stabiel; ze verdampen niet. Dit vanwege de competitie tussen de neigingen tot verdamping en vochtopname, waarbij de laatste bij normale temperaturen overheerst. Snelharders op waterbasis bevatten vaak het vochtabsorberende en altijd vochtig blijvende calciumchloride. Calciumchloride lost op of 'verdrinkt' in zijn eigen hydratatie-water. Zelfs als 'dikke vloeistof' onder in een droger blijft calciumchloride nog vocht absorberen. De hydratatie-sterkte van CaCl_2 is zo groot dat het water onttrekt aan gesuspendeerde stoffen die daardoor uitzakken. Zo wordt schifting gestimuleerd door toevoeging van calciumchloride aan melk. Onderdompeling van producten, zoals kazen en fruit, in calciumchloride-oplossing verstevigt de 'schil' door ontwatering. Klei in bouwputten laat zich stabiliseren door calciumchloride water aan de klei te laten onttrekken.

Grote viscositeit

De viscositeit van een calciumchloride-oplossing is groot; groter dan die van een NaCl -oplossing. Dat maakt dat de calciumchloride-oplossing zich goed hecht aan omgevingsmateriaal, zoals een wegdek. De nimmer verdampende zoutoplossing stroomt nauwelijks weg. Dat is weer van belang bij stofbestrijding van bijvoorbeeld wegen, wegfunderingen die dan minder verkrumelen en niet bevriezen en in kolenmijnen voor het binden van potentieel explosief kolenstof en ter vermijding van de gevreesde silicosis. Het omgevingsmateriaal blijft eeuwig 'klef en plakkerig'. Alleen door verdunning kan ze verwijderd worden.

Zwelling

Het zwellend karakter van vast calciumchloride dat zich manifesteert bij vochtopname, lijkt tot heden geen toepassing te hebben, en zou ook niet spectaculair van omvang zijn (pers.med. Solvay, 1998).

app. 2.4 veiligheid en omgang

Calcium en chloride zijn stoffen die algemeen in de natuur aanwezig zijn; zowel in de grond, water en in de lucht. Als zuivere onderlinge verbinding komt het eigenlijk niet in de natuur voor. Zowel calcium als chloride zijn essentiële elementen van de fysiologie van levende organismen. Gedurende 45 jaar gladheidsbestrijding met calciumchloride zouden geen onderzoeksresultaten bekend zijn geworden over de eventuele kwalijke gevolgen van ingestie door dieren (SOLVAY).

Calciumchloride is geklassificeerd als 'irriterend' (Solvay brochure)

Hitte (hydratatie warmte) en wateronttrekking maken dat de huid nooit langdurig in contact mag zijn met vast-, vervloeid calciumchloride of oplossingen daarvan. Zo moeten morsen en spatten vermeden worden. Het dragen van rubber of plastic handschoenen wordt aanbevolen. Bescherming van het gelaat gebeurt met een veiligheidsbril of gelaatsscherm. Het dragen van leder(en schoenen) wordt afgeraden in verband met het uitdrogen en scheuren ervan. Door het dragen van een stoffilter voor de mond en neus wordt het inademen van stofvormig calciumchloride vermeden. Werkkleding moet in alle gevallen eenvoudig verwijderbaar zijn, maar ook nauwgesloten en gemaakt van waterafstotend katoen. Het dragen van een rubber schort en rubber laarzen is noodzakelijk. Toepassing van calciumchloride laat zich niet combineren met eten, drinken en roken. Zorg voor passende ventilatie.

Bij brand in de naaste omgeving van calciumchloride kan zich het toxische gas HCl ontwikkelen. Zowel droog als nat te blussen. In geval van lekkage het materiaal opscheppen (met shovel), en zonder huidcontact bergen in een af te sluiten droge container; anders oplossen in water.

Herkenning, eigenschappen en verpakking

Waterige oplossing van calciumchloride

De waterige oplossing van calciumchloride is kleurloos en bitter van smaak. De viscositeit ervan neemt af bij toenemende temperatuur. Verdunnen geschiedt door eenvoudige menging van water met een stroom calciumchloride-oplossing. Tijdens het verdunnen komt warmte vrij. Het stolpunt van een geconcentreerde 41% oplossing ligt bij ca. 20 °C. Om stolling van deze oplossing te verhinderen moet het reservoir en de leidingen in een verwarmde ruimte bewaard worden of de leidingen en afsluiters zorgvuldig isoleren of verwarmen; ook kan men tankverwarming toepassen. Vanwege de kans op stolling mag men geen restoplossing in de tank of leidingen laten staan. Met perslucht kan de restoplossing uit het systeem verwijderd worden.

Calciumchloride, opgelost in concentraties >20% valt onder de transport- en gevaren klasse X (irriterend). Er is geen MAC-waarde vastgesteld. Deze oplossingen worden afgeleverd met tankauto's van 18-23 m³ inhoud. De opslagcapaciteit dient 50% groter te zijn dan de inhoud van het vervoermiddel. Vanwege de sterke corrosiviteit zijn onedele metalen, die niet van een coating zijn voorzien, ongeschikt als container.

CaCl₂·2H₂O; vaste schilfers 77-80%

Calciumchloride-schilfers zijn reukloos, geven een witte indruk, maar zijn crème tot lichtroze van kleur.

Calciumchloride schilfers worden afgeleverd in kiepauto's met een capaciteit van 25 ton. Ze

zijn verpakt in waterdichte bulk-bags van 700 of 1000 kg. Deze bulk-bags bestaan uit een waterdichte binnenzak van polyethyleen en een tegen mechanische schade en UV-licht bestendige polypropyleen buitenzak. De chemische stabiliteit van vast $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is langdurig, mits het zout droog wordt bewaard en de verpakking is afgeschermd van rechtstreeks zonlicht.

app. 2.5 lijst van waarden voor calcium- en natriumchloride

app. 2.5.1 enkele grootheden

1 Newton	ca. gewicht van 1 ons
Kelvin	$0\text{ }^\circ\text{C} = 273.15\text{ }^\circ\text{K}$; $0\text{ }^\circ\text{K} = -273.15\text{ }^\circ\text{C}$
Mechanisch warmte-equivalent 1 cal	4.1868 of 4.1855 Joule
Calorisch arbeidsequivalent 1 Joule	0.239 cal
1 Joule	$1\text{N}\cdot\text{m} = 1\text{W}\cdot\text{s} = 1\text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$

app. 2.5.2 calciumchloride

Hydratatiestappen $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n=(0), 1, 2, 4, 6$

Hydratatiwarmte van calciumchloride bij zuiver water van $18\text{ }^\circ\text{C}$	
van CaCl_2 naar $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	57 cal/g- CaCl_2
van CaCl_2 naar $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	64 cal/g- CaCl_2
van CaCl_2 naar $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	145 cal/g- CaCl_2
van CaCl_2 naar $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	196 cal/g- CaCl_2

Zeer hygroscopisch absorbeert zelfs vocht bij zeer droog weer
Deliquescence (vervloeit) lost in eigen absorptiewater op

Hydrophyliet (CaCl_2 : vast product en 100 % watervrij)

Symbool	CaCl_2	
Moleculaire massa	110,994	
Vormingswarmte c ΔHf° bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	-190.0	kcal/mol
Vormingswarmte aq ΔHf° bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	-209.82	kcal/mol
c ΔFf° bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	-179.3	kcal/mol
aq ΔFf° bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	-194.88	kcal/mol
c $\text{Log}_{10}\text{ Kf}$ bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	131.42	
aq $\text{Log}_{10}\text{ Kf}$ bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	142.884	
Entropie c S° bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	27.2	cal/graad.mol
Entropie aq S° bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	13.1	cal/graad.mol
Vormingswarmte bij $18\text{ }^\circ\text{C}$	7190	J/g
Dichtheid/volumemassa bij $25\text{ }^\circ\text{C}$	2.152	kg/dm^3
Specifiek volume	51.6	cm^3/mol
Smeltpunt	773,9	$^\circ\text{C}$
Latente smeltwarmte	227	J/g
Kookpunt	> 1600	$^\circ\text{C}$
Dichtheid waterige oplossing	40% CaCl_2 : $\rho = 1.4\text{ kg}/\text{dm}^3$ bij 15°	
CaCl_2 -oplossing is meer visceus dan die van NaCl		

CaCl₂.H₂O (monohydraat)

Moleculaire massa	128.994	g/mol
Vormingswarmte c ΔH_f° bij 25 °C	-265.1	kcal/mol

Sinjariet (dihydraat)

Symbol	CaCl ₂ .2H ₂ O (dihydraat)	
Moleculaire massa	147.026	g/mol
Vormingswarmte c ΔH_f° bij 25 °C	-335.5	kcal/mol
Oplosbaarheid	zie tabel 2.7	
Dichtheid vast	onjuist: 0.835 g/cm ³ (Chem. & Phys. '81) 1.66 g/cm ³ (Ecole des Mines)	
	M/D = 88.57	cm ³ /mol
Specifiek volume	88.6	cm ³ /mol
Exotherme reactie bij oplossen in water	90 kcal/kg uit 77-80% kristallijn CaCl ₂	
Dichtheid oplossing (20°C)	1.3957 kg/l	(40 gew. % CaCl ₂)
Relatieve viscositeit (oplos./water 20°C)	8.979	(40 gew. % CaCl ₂)
Kinematische viscositeit (20°C)	6.446	cS (40 gew. % CaCl ₂)

CaCl₂.4H₂O (tetrahydraat)

Moleculaire massa	183	g/mol
Vormingswarmte c ΔH_f° bij 25 °C	-480.2	kcal/mol

Antarcticiet (CaCl₂.6H₂O)

Moleculaire massa	219.09	g/mol
Vormingswarmte c ΔH_f° bij 25 °C	-623.15	kcal/mol
Dichtheid vast	1.71 g/cm ³ (Handbook)	
	M/D = 128.12	cm ³ /mol
Specifiek volume	128.1	cm ³ /mol
Smeltpunt	27°C	
Oplosbaarheid	zie tekst	
Laagste vriespunt waterige oplossing	-51.6 °C (vast hexahydraat en ijs)	
Dichtheid oplossing	verzadigde opl. bij 20°C: 1.43 kg/l-H ₂ O	

app. 2.5.3 haliet (NaCl)

Moleculaire massa	58.44	g/mol
Vormingswarmte c ΔH_f° bij 25 °C	-98.23	kcal/mol
Vormingswarmte aq ΔH_f° bij 25 °C	-97.302	kcal/mol
c ΔF_f° bij 25 °C	-91.79	kcal/mol
aq ΔF_f° bij 25 °C	-93.94	kcal/mol
c Log ₁₀ Kf bij 25 °C	67.277	
aq Log ₁₀ Kf bij 25 °C	68.856	
Entropie c S° bij 25 °C	17.30	cal/graad.mol
Entropie aq S° bij 25 °C	27.6	cal/graad.mol
Dichtheid/volumemassa	21.-2.2; 2.16	kg/dm ³
Specifiek volume	27.2	cm ³ /mol
Smeltpunt	801-804	°C
Kookpunt	1413	°C

Oplosbaarheid	zie tekst	
Dichtheid oplossing 20°C	1.1972	kg/l (26 gew. % NaCl)
Relatieve viscositeit (oplos./water 20°C)	1.986	(26 gew. % NaCl)
Kinematische viscositeit (20°C)	1.662	cS
Laagste vriespunt	20.66	°C (23 gew. % NaCl)
NaCl kristalliseert als NaCl.2H ₂ O	bij T < 5-10 °C	
NaCl is niet hygroscopisch	bij T < ca. 67% RV	

app. 2.6 druk- en temperatuureffect in het systeem calciumchloride - water

In de open zoutmijn heeft de ventilatielucht vrijwel dezelfde druk als de buitenlucht, zo rond de 1000 mbar. Deze lucht wordt door de zoutmijn echter opgewarmd; tot bijvoorbeeld 35 °C. Hoog actief radioactief afval dat men bovengronds ten dele heeft laten afkoelen zal na berging het zout en de ventilatielucht plaatselijk opwarmen, tot wellicht maximaal 100°C. Een dergelijke hoge lokale temperatuur zal langdurig van aard zijn.

Na sluiting en convergering van de zoutmijn, blijft de genoemde 'hot spot' aanwezig. Het inwendige van het overige deel van de mijn zal de natuurlijke zouttemperatuur aannemen. Afhankelijk van de diepte kan de temperatuur daarbij tot maximaal ca. 50 °C toenemen. Als de mijn volloopt met water neemt dat water de hydrostatische druk van maximaal ca. 125 bar aan. Blijft de zoutmijn droog, dan zal het heel lang duren voordat de gesloten inhoud geleidelijk de lithostatische druk van maximaal ca. 266 bar zal bereiken (zie hoofdstuk 3). Ontwaterd calciumchloride kan dus in een zoutmijn geconfronteerd worden met een temperatuur-range van 18-200 °C, en een druk range van 1-266 bar. Voor 18-180 °C zijn betrouwbare gegevens beschikbaar. Daarbij doet zich mogelijk een probleem voor omdat de opgegeven waarden gemeten zijn bij een totaal druk van slechts 1bar (tot maximaal 1.2 bar bij kokend water) en niet tot 266 bar.

app. 2.6.1 drukeffect

Het is bekend dat grote veranderingen in de natuurlijke fasensystemen (verschuiving van fasenlijnen) doorgaans voor rekening van de temperatuur zijn, en minder het gevolg van drukverandering. Toch moet men daarmee uitkijken "omdat men een sinaasappel kan ontwateren door ze te laten uitdrogen, maar ook door de sinaasappel even met de hand uit te persen". Zo is het voor een zoutmijn ongewenst als men eerst zorgvuldig de ventilatielucht droogt, terwijl het droogmiddel na convergentie ineens 'uitgeknepen zou kunnen worden' en daardoor de mijnatmosfeer schoksgewijs met de gehele voorraad waterdamp zou beladen.

We willen dus graag weten in welke (grote) mate de druk gewijzigd moet worden in het systeem calciumchloride-water, om eenzelfde verschuiving van de evenwichtsconstante te bewerkstelligen, als 1 graad temperatuurverandering (dP/dT):

$$dP/dT = \Delta S / \Delta V = \text{gevraagd}$$

hierin is ΔS het entropieverschil en ΔV het verschil in molaire volumina.

Tabel app. 2.4 geeft de basisgegevens, de aannamen en de uitgewerkte berekening.

	H ₂ O water	H ₂ O ice crystal water	CaCl ₂ hydrophylite	CaCl ₂ .2H ₂ O sinjarite	CaCl ₂ .6H ₂ O antarcticitie
Molair weight [g/mol]	18	18	110994	147026	21909
Density [g/cm ³]	10	9	2152	1.835 HB 1.666 EdM	171
Molair vol. [cm ³ /mol]	18	20	516	80.123 HB 88.25 EdM	12812
Entropy [J/mol.K]	22	0	0	0	0

Assumptions:

- 1) CaCl₂.H₂O and CaCl₂.4H₂O are no exceptional intermediates
- 2) the only change in entropy is caused by the transition from 1 mol water into 1 mol crystal water = ca. 22 J/mol.K. (the entropy of crystal water is equal to the entropy of ice)

Recrystallisation hydrophylite to sinjarite (1)	CaCl ₂ + 2H ₂ O ⇌	CaCl ₂ .2H ₂ O
Entropy change DeltaS = -44 [J/mol.K]	0 + 2*22	0
Volume change DeltaV = -7.5 [cm ³ /mol]	51.6 + 2*18	80.123 HB
DeltaS/DeltaV = -44/-7.5 = 5.87 J/cm ³ .K = 58.7 [bar/°C]		
Recrystallisation sinjariet to antarcticiet (2)	CaCl ₂ .2H ₂ O + 4H ₂ O ⇌	CaCl ₂ .6H ₂ O
Entropy change DeltaS = -88 [J/mol.K]	0 + 4*22	0
Volume change DeltaV = -24 [cm ³ /mol]	80.123 HB + 4*18	12812
DeltaS/DeltaV = -88/-24 = 3.67 [J/cm ³ .K] = 36.7 [bar/°C]		

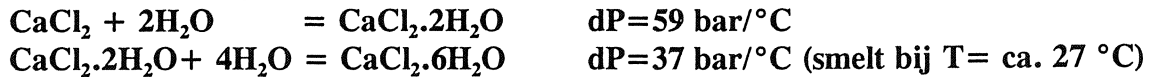
Conversion:

1 J = 1 N.m; 1 Pa = 1 N/m² = 10⁻⁵ bar
 1 J/cm³ = 10⁶ J/m³ = 10⁶ N/m² = 10⁶ Pa = 10 bar
 1 K relative = 1 °C relative

Tabel app.2.4:

*Berekening (naar Schuiling; pers. med. 1999) van de verhouding tussen het drukeffect en het temperatuureffect voor de evenwichtsconstanten van: 1) rekristallisatie van hydrophylite tot sinjarite, en 2) van sinjarite tot antarcticiet. Vergelijking van Clausius-Clapeyron: $dP/dT = \Delta S/\Delta V$. Resultaat van reactie (1): $dP = 59 \text{ bar}/^\circ\text{C} * dT$; reactie (2): $dP = 37 \text{ bar}/^\circ\text{C} * dT$. Het drukeffect heeft de grootteorde van 18 % van de T+P effecten gezamenlijk. EdM: Ecole des Mines; HB: Handbook of chemistry and Physics, 1981.*

De uitkomsten zijn:



Dit betekent dat een druktoename van 1 bar in de open mijn tot 266 bar na convergentie, hetzelfde effect heeft als 4.5-7.2 °C; gemiddeld ca. 5.5 graden temperatuurstijging. De temperatuur neemt in werkelijkheid toe met ca. 32 °C, bijvoorbeeld tot 50 °C. Als het drukeffect in dezelfde richting werkt als het temperatuureffect, is het totale effect vergelijkbaar met een temperatuurstijging van 37.5 °C. Het aandeel van het drukeffect daarin bedraagt ca. 15% en is daarmee niet meer dan een effect-versterkende correctie bij het evalueren van convergering. Deze effectversterking door drukcorrectie geldt uiteraard niet bij de verhitting die samengaat met het plaatsen van hoog actief radioactief afval in de open mijn.

app. 2.6.2 temperatuureffect

Figuur app. 2.1 geeft voor het systeem calciumchloride - water een overzicht van vaste fasen en samenstellingen van de oplossingen die daarmee in evenwicht zijn. Het fasendiagram geldt voor 1 atmosfeer druk en voor alle open-mijn temperaturen, inclusief heet hoog actief radioactief afval. Het diagram dekt wel de temperatuurtoename na convergering, maar niet de daarbij behorende druktoename. Het bleek echter dat het negeren van dat drukeffect 'slechts' een ca. 18% te lage effect-schatting oplevert. De afbeelding is samengesteld uit zeer oude gegevens. Over de kwaliteit ervan t.o.v. de moderne computer modellen zegt Schuiling (pers.med.1999): "hoe ouder hoe beter. Die fasendiagrammen zijn nog echt gemeten en dat deed men juist toen zeer gedegen".

	Temp. °C	Concentration g-CaCl ₂ /100g-sol	Vapor pressure mm Hg	Transition zone
A	-51.0	30.5 Eutectic compos.	<< 1	Ice + CaCl ₂ ·6H ₂ O + solution
B	29.9	50.3	8	CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaCl ₂ ·4H ₂ O + soln
C	45.3	56.6	12	CaCl ₂ ·4H ₂ O + CaCl ₂ ·2H ₂ O + soln
D	175.5 Boil T	74.8	840	CaCl ₂ ·2H ₂ O + CaCl ₂ ·H ₂ O + solution
E	260.0 Boil T	77.2	>> 840	CaCl ₂ ·H ₂ O + CaCl ₂ + solution

Tabel app. 2.5: Temperatuur-concentratie punten met drie fasen evenwichten (points of invariance) ter plaatse van de knikpunten in de vet gedrukte 'twee fasen curven' (univariant curves) van figuur app. 2.1. Naar Solvay NL-tekst fig.4; UK-tekst p.31; data uit de periode 1916-1926.

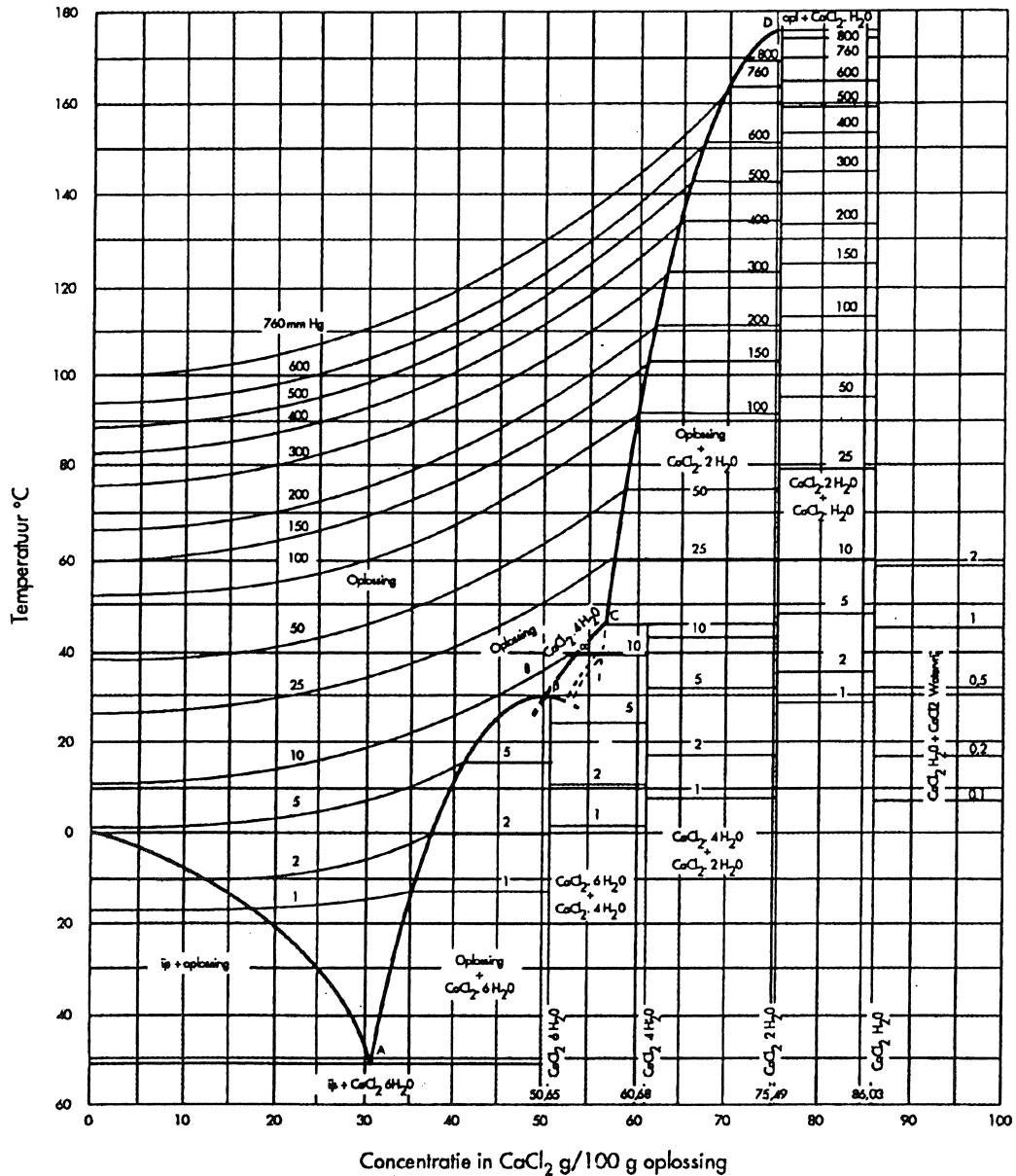


Fig. app.2.1: Fasendiagram van calciumchloride en water als functie van de concentratie in de waterige oplossing (g-CaCl₂/100 g-oplossing) en de temperatuur (°C). Het diagram geldt voor temperaturen van -60 tot +180 °C, een totale uitwendige druk van 1 atm en een partiële waterdampdruk (pH₂O) van 0 tot ca. 1.2 atm (0-900 mm Hg). Bron: Solvay NL fig.4; Solvay UK p.31 naar gegevens uit de periode 1916-1926.

Eutectische samenstelling en temperatuur

Alle zeer oplosbare zouten hebben een eutectische temperatuur, ook wel genoemd cryohydrisch punt (Schuiling et al., 1994; p.130-140), zoals bij het systeem calciumchloride-water. Bij verwarming van de ingevroren toestand van dat laatste systeem, zal het smelten van bevroren water pas een aanvang nemen bij de eutectische temperatuur. Dat smeltwater behoeft dan echter nog niet de eutectische samenstelling te hebben. Die wordt echter wel nagestreefd. Zo zal wat extra ijs smelten (bij lage concentratie) of hexahydraat oplossen (bij hoge concentratie) om de zuivere eutectische oplossing te bereiken.

Keukenzout en CaCl_2 hebben beide een mengvorm met water, die tot ver beneden het vriespunt voor water (eutectisch punt), als mengsel een vloeistof blijft. Deze eutectische punten zijn: -51.0°C bij 305 g- CaCl_2 /kg-oplossing, en -21.2°C bij ca. 47 mol ' $(\text{NaCl})_2$ '/1000 mol H_2O (Braitsch, 1971).

System	Eutectic temp. ($^\circ\text{C}$)	Eutectic solution (wt%)
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$	-20.8	23.3% NaCl
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$	-22.9	20.2% NaCl + 5.8% KCl
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$	-35.0	1.6% NaCl + 22.8% MgCl_2
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	-52.0	1.8% NaCl + 29.4% CaCl_2

Tabel app.2.6: Het systeem NaCl-water. Extreem oplosbare zouten hebben elk een eutectische temperatuur (cryohydrisch punt). Het verwarmingspad begint met het smelten van ijs (bijv. NaCl bij < 23 wt%) volgens de univariante curve. De temperatuur op het moment dat al het ijs is gesmolten, bepaalt de saliniteit van de bevroren oorspronkelijke oplossing (Schuiling et al., 1994; p.130-140).

app. 2.6.3 hydratatie- en verwarmingstrajecten

Bij de toepassing van ontwaterd calciumchloride in een zoutmijn is het waarschijnlijk dat dit vaste calciumchloride hydratatietrajecten (fig. app.2.1: horizontaal van rechts naar links) en verwarmingstrajecten (fig. app.2.2: verticaal van onder naar boven) zal doorlopen. Bij verschillende temperaturen behoren verschillende hydratatietrajecten. Uit het te volgen pad kan men dan afleiden hoeveel water kan worden gebonden gedurende de open-mijn periode. De verwarmingstrajecten zijn interessant omdat ze laten zien wat het - tijdens het open mijn stadium ten dele gehydrateerde - vaste calciumchloride zal doen na mijnsluiting.

Voorbeeld van een hydratatie-traject

Stel dat de mijnatmosfeer een temperatuur heeft van 30°C en men daarin watervrij CaCl_2 toepast. Het is uitgesloten dat een dergelijke mijnatmosfeer geheel vochtvrij is. Het watervrije CaCl_2 is bij die temperatuur dan niet stabiel, maar wel het mengsel $\text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Om deze stabiele vorm te kunnen bereiken absorbeert het CaCl_2 waterdamp totdat de waterdampspanning is gedaald tot 0.5 mm Hg ($<< 10\%$ RV). De mijnatmosfeer wordt echter ververst met nieuwe vochtige lucht, waardoor de opnamecapaciteit wordt verbruikt. Het nieuwe evenwicht dat wordt nagestreefd is de combinatie $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dit evenwicht bestaat bij een op 1.2 mm Hg (ca. 5% RV) gebufferd luchtvochtgehalte. Na blijvende vochttoevoer volgt de combinatie $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bij ca. 8 mm Hg (ca. 26% RV). De luchtvochtigheid van de mijnatmosfeer heeft zelf de grootteorde van 17% RV in de winter en 36% RV in de zomer. In fig. app.2.1 is te zien dat de laatst genoemde combinatie weliswaar in de zomer vocht zal binden, maar ook dat een deel van dat vocht weer in de winter zal verdampen. Zodra tenslotte alle CaCl_2 is gehydrateerd tot $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vangt dit zout aan met

vervloeiing. Het vervloeiende calciumchloride tracht uiteindelijk een dampspanning aan te leggen van 25-30 mm Hg (80-100% RV), maar zal vanwege de permanente onderverzadiging aan vocht in de zoutmijn daarmee niet verder kunnen komen dan maximaal ca. 36% RV. Als men dus water vrij calciumchloride inzet bij een temperatuur van 30 °C, kan ruim 4 mol H₂O (72 ml water) per mol CaCl₂ (111 g water vrij calciumchloride) worden geabsorbeerd. Bij een lagere temperatuur kan meer water worden gebonden omdat ook CaCl₂.6H₂O als hydratatiestap meedoet. 111 g water vrij calciumchloride bindt dan 108 ml water - ongeveer zijn eigen gewicht - alvorens het vervloeit.

Voorbeelden van verwarmings-trajecten

Door convergering zal toegepast (gehydrateerd) calciumchloride de zouttemperatuur aannemen. We krijgen een indruk van de omvang van die toename als de temperaturen van de atmosfeer in de zoutmijn Asse vergeleken worden met de indicatieve temperaturen voor zoutstructuren (500 m diep: 29.5 \diamond 31.9 °C ; 800 m diep: 32.5 \diamond 39.1 °C). De na-convergentie temperaturen zouden maximaal slechts 7 °C hoger liggen dan de open mijn temperatuur, en zelfs - in de zoutmijn Asse - plaatselijk enkele graden kunnen dalen omdat de op- en uitstromende warme lucht delen van de ondiepere schachten verwarmt. De temperatuurverdeling in de zoutmijn Asse mag vergeleken worden met die van een zoutmijn in noordoost Nederland omdat de geothermische gradiënten leidend tot 42-50 °C op 1 km diepte bij Mecklenburg (Hänel, 1978) en 45-50 °C op 1 km diepte in NO.Nederland (Prins et.al., 1984) vrijwel gelijk zijn.

Stel nu dat na sluiting van een zoutmijn de temperatuur van het gehydrateerde calciumchloride een tiental graden stijgt. Bij een uitgangstemperatuur van 25°C en als uitgangsmateriaal CaCl₂.6H₂O + CaCl₂.4H₂O, stijgt door de verwarming de evenwichts-dampspanning van ca. 5 mm Hg (20%RV) naar ca. 8 mmHg (35%RV). Bij 30°C is het CaCl₂.6H₂O gesmolten tot CaCl₂.4H₂O, en neemt de evenwichts-dampspanning toe van 4 mm Hg (13%RV) tot 8 mm Hg (27%RV).

In het fasendiagram is verder nog af te lezen dat in de ondiepe mijn een deel van het calciumchloride tijdens de convergering kan smelten, of vervloeien, terwijl dat in het diepere (warmere) deel van de mijn niet zal gebeuren.

In beide situaties echter zal het gehydrateerd calciumchloride tijdens convergering wat waterdamp afgeven. Indien men deze afgifte niet wenselijk acht, kan dat vermeden worden door de hydratatie van vast calciumchloride te stoppen voordat de eindcapaciteit is bereikt. Dat kan door bijvoorbeeld met demontabele recyclebare calciumchloride eenheden te werken. Vlak voordat de zoutmijn definitief gesloten wordt, kan men die units nog eens demonteren en droogstomen op ruim 250 °C en vervolgens opnieuw installeren.

Deze finale droogstap wordt zeker aanbevolen als men de indruk heeft dat het stoppen van de koeling van hoogactief-radioactief afval door ventilatie, zal leiden tot een ruimere verbreiding van het hitteaureool om de opslagruimte. Als men dat nl. niet doet zou de evenwichts-dampspanning lokaal kunnen toenemen tot 200 mm Hg. Een dergelijke overdrukverdeling is ongewenst.

