



TUBAF
Die Ressourcenuniversität.
Seit 1765.



Abschlussbericht

zum Verbundprojekt:

SalVE

Machbarkeitsstudie zur Anwendbarkeit von
Niedertemperatur-**Salz**schmelzen für
Verschlussmaßnahmen von **Endlagern** für
radioaktive Abfälle im Wirtsgestein Salz

Verbundpartner:

TU Bergakademie Freiberg
Institut für Anorganische Chemie
Projektleiterin: Dr. Daniela Freyer
Leipziger Str. 29
D-09599 Freiberg

und

BGE TECHNOLOGY GmbH
Projektleiter: Dr. Andreas Keller
Eschenstraße 55
D-31224 Peine

mit Unterauftragnehmer der TUBAF:

Institut für Gebirgsmechanik GmbH
Projektleiter: Dr. Till Popp
Friederikenstraße 60
D-04279 Leipzig

Das diesem Bericht zugrundeliegende FuE-Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für
Wirtschaft und Energie sowie des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare
Sicherheit und Verbraucherschutz gefördert (FK 02E11971A+B).

Freiberg, 17.10.2024

Namentlich waren an der Projektbearbeitung und an der Erstellung des wissenschaftlichen Berichtes folgende Personen beteiligt:

TUBAF, IfAC	Dr. Daniela Freyer, Prof. Wolfgang Voigt, Dr. Christine Rincke (bis 12/2022), Felix Häusler (ab 01/2023)
BGE TEC	Dr. Andreas Keller, Wilhelm Bollingerfehr (bis 10/2021), Dr. Hans-Joachim Engelhardt (ab 11/2021)
IfG, Leipzig	Dr. Till Popp, Dr. Wolfgang Minkley, Dirk Naumann

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden im Auftrag des BMWi mit Übergang zum BMUV, vertreten durch den Projektträger Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), von den oben genannten Projektpartnern durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit
und Verbraucherschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

BETREUT VOM



PTKA
Projektträger Karlsruhe
Karlsruher Institut für Technologie

Inhaltsverzeichnis

Zugehöriger Teilbericht	6
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	13
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	14
1 Einleitung	15
1.1 Verschlussmaßnahmen von Endlagern	15
1.2 Vorgehensweise in dieser Machbarkeitsstudie	19
2 Rahmenbedingungen für den Einsatz von Salzschnelzen	21
2.1 Anforderungen aus dem Sicherheitskonzept	21
2.2 Konzeptionelle Vorüberlegungen für die Anwendung von SSS in den Referenz-Verschlussystemen	25
2.2.1 Endlagerlayout und Verschlusskonzept	27
2.2.2 Horizontales Verschlussystem in flach oder steil gelagerten Salzformationen	30
2.2.3 Vertikales Verschlussystem in flach gelagerten Salzformationen	32
2.2.4 Vertikales Verschlussystem in steil stehenden Salzformationen	34
2.3 Kriterien zur Bewertung der Eignung von SSS	36
2.3.1 Anforderungen an die Ausgangssalze	37
2.3.2 Anforderungen an die flüssige Salzschnelze	37
2.3.3 Anforderungen an die erstarrte Schnelze	40
3 Auswahlprozess der Salzschnelzensysteme	42
3.1 Literaturrecherche	42
3.1.1 Generelle Eigenschaften von Salzschnelzen	42
3.1.2 Rahmenbedingungen und Vorauswahl	44
3.1.3 Relevante Stoffeigenschaften	44
3.2 Eigenschaften betrachtungswürdiger Salzschnelzensysteme	45
3.2.1 Gruppe A: Alkalimetallnitate und -nitrite	45
3.2.2 Gruppe B: Binäre und ternäre Systeme von Alkalimetallchloriden (-bromiden) und Erdalkalimetallchloriden mit AlCl_3 bzw. AlBr_3	46
3.2.3 Gruppe C: Binäre und ternäre Systeme von Alkalimetallsulfiden mit Schwefel (Polysulfid)	50

3.2.4	Gruppe D: Binäre und ternäre Systeme von Alkalimetallchloriden (-bromiden) mit Kupfer(I)-chlorid (-bromid)	51
3.2.5	Gruppen E-H	53
3.2.6	Weitere Salzschnelzensysteme	54
3.3	Potentiell relevante Salzmischungen	54
3.4	Anwendung von Auswahlkriterien	55
3.4.1	Temperaturbereich der Schmelztemperaturen	55
3.4.2	Verarbeitbarkeit	55
3.4.3	Bergbauliche Zulassung	56
3.4.4	Geochemisches Verhalten	56
3.4.5	Geomechanische Eigenschaften, Verformungsverhalten	56
3.4.6	Volumenänderung beim Schmelzen/Erstarren	56
3.4.7	Hydraulische Eigenschaften, Permeabilität	57
3.4.8	Verfügbarkeit und Kosten	57
3.4.9	Wissensstand der Literatur	59
3.5	Salzschnelzensystem-Auswahl	60
4	Technologische Grobkonzepte zur bergbaulichen Umsetzung	62
4.1.1	Herstellung / Handhabung von Salzschnelzen	62
4.1.2	Anwendung in Schächten	64
4.1.3	Anwendung in Strecken	64
4.1.4	Grobdimensionierung Material- und Wärmebedarf	66
4.1.5	Bergbauliche Zulassung	69
4.1.6	Rückholung/Bergung – Relevanz für Salzschnelzen	73
5	Experimentelle Untersuchungen	74
5.1	Untersuchungen im Labormaßstab: NaCl-AlCl ₃	74
5.1.1	Ausgangsstoffe, Schnelzenherstellung und Verhalten beim Aufschmelzen	74
5.1.2	Arbeitsschutzmaßnahmen für Versuche im Liter-Maßstab	74
5.1.3	Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und Dichtebestimmung	75
5.1.4	Färbung der Schnelze	76
5.1.5	Herstellung von Prüfkörpern für geomechanische Untersuchungen	77
5.1.6	Verhalten gegenüber Luftfeuchte und gesättigter NaCl-Lösung	83
5.1.7	Kombination mit Salzgrus	88
5.1.8	Geomechanische Untersuchungen	93

5.1.9	Hydraulische Untersuchungen	108
5.1.10	Wechselwirkung mit MgO-Baustoff	112
5.2	Untersuchungen im Labormaßstab: KCl-CuCl	114
5.2.1	Ausgangsstoffe, Schmelzenherstellung und Verhalten beim Aufschmelzen	114
5.2.2	Arbeitsschutzmaßnahmen für Versuche im Liter-Maßstab	115
5.2.3	Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und Dichtebestimmung	116
5.2.4	Verhalten gegenüber Luftfeuchte und Lösungen	116
5.2.5	Festigkeit	117
6	Bewertung der potentiellen Anwendbarkeit von Salzschnelzen für Endlager im Salinar	120
6.1	Ausgangssituation Kriterien-basierte Auswahl und Untersuchung der Eigenschaften von Salzschnelzen für den Einsatz im Endlager	120
6.2	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen einschließlich Literaturstand für die NaCl-AlCl ₃ -Schnelze (Vorzugsvariante)	120
6.3	Bewertung des potentiellen Einsatzes der NaCl-AlCl ₃ -Schnelze im Endlager	122
6.4	Bewertung zu nachrangig favorisierten Salzschnelzen	124
6.4.1	Zweitrangige favorisierte KCl-CuCl-Schnelze	124
6.4.2	Nachrangig favorisierte Systeme	125
6.5	Synthese Kenntnisstand / Abschließende Bewertung	126
7	Zusammenfassung	127
8	Literatur	131

Zugehöriger Teilbericht

Diesem Abschlussbericht ist ein eigenständiger Teilbericht „Datenzusammenstellung relevanter Salzschnelzensysteme“ (Ch. Rincke, D. Freyer, W. Voigt (2022), TU Bergakademie Freiberg) zu den Ergebnissen der Literaturrecherche und Zusammenstellung verfügbarer Daten zu relevanten Salzschnelzensystemen (SSS) als Anhangsbericht beigelegt. Kapitel 3 dieses Abschlussberichtes enthält dazu die Kurzfassung.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Gegenüberstellung von Baustoffen und Dichtungsmaterialien für Verschlusskomponenten mit vergleichendem Bewertungsbedarf für Salzschnmelzen.....	18
Abb. 1-2: Bearbeitungsschema der Machberkeitsstudie SaVE.....	20
Abb. 2-1: Schema zur Gewährleistung eines sicheren Einschlusses radioaktiver Abfälle im Endlager nach (Buhmann et al., 2008).	26
Abb. 2-2 : Schematischer Grubenriss des Grubengebäudes (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c).	29
Abb. 2-3: Horizontales Verschlussbauwerk aus dem RESUS-Projekt nach (Bertrams et al., 2020a) modifiziert um ein bis zwei Elemente aus Salzschnmelze. Referenzfälle 1-5 siehe Tab. 2-3; Pfeilrichtung kennzeichnet zu behindernden Fluidzutritt.	31
Abb. 2-4: Richtstreckenprofile für die Streckenlagerung in flach gelagerten Salzformationen im Vorhaben RESUS S1 (S3) nach (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c).	31
Abb. 2-5: Richtstreckenprofile für die vertikale Bohrlochlagerung in steil stehenden Salzformationen im Vorhaben RESUS S2 nach (Bertrams et al., 2020b)	31
Abb. 2-6: Geologischer Schnitt im Bereich der Tagesschächte bei flacher Lagerung (Bertrams et al., 2020a).	32
Abb. 2-7: Gegenüberstellung des vertikalen Verschlussbauwerkes für die flache Lagerung (Bertrams et al., 2020a) ohne Salzschnmelze (RESUS) und mit (SaVE 1-5) mit Nummern entsprechend den zugehörigen Referenzfällen ihrer Wirkungen nach Tab. 2-3.	33
Abb. 2-8: Endlagersystem in der steilen Lagerung nach (Bertrams et al., 2020b).	35
Abb. 2-9: Gegenüberstellung des vertikalen Verschlussbauwerkes für steile Lagerung nach (Bertrams et al., 2020b) ohne Salzschnmelze (RESUS) und mit Salzschnmelze (SaVE 1-5); Nummern entsprechend den zugehörigen Referenzfällen ihrer Wirkungen nach Tab. 2-3.	36
Abb. 3-1: Vergleich der kinematischen Viskosität einer äquimolaren NaCl-AlCl ₃ -Schnmelze mit Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (Daten nach Janz et al., 1979a; Cleaver & Koronaios, 1994).	48
Abb. 4-1: Grundkonzept des Systems Schnmelzbehälter mit Druckgas	63
Abb. 4-2: Prinzipskizze für die Herstellung eines SSS-Dichteelementes in Strecken im Längsprofil.	65
Abb. 4-3: Einordnung der Begriffsdefinitionen Rückholbarkeit und Bergung in typische Entwicklungsstufen eines Endlagers gemäß dem internationalen Verständnis zur Reversibilität nach (Nuclear Energy Agency, 2011).	73

Abb. 5-1:	links: gelbe NaCl-AlCl ₃ -Schmelze mit resublimiertem AlCl ₃ an Kolbenoberseite, rechts: dunkelbraune NaCl-AlCl ₃ -Schmelze mit festem NaCl am Boden des Kolbens.....	74
Abb. 5-2:	REM-Aufnahme eines frisch präparierten 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl ₃ – Schmelz-körpers; links: 614-fache Vergrößerung, rechts: 3590-fache Vergrößerung.....	76
Abb. 5-3:	EDX-Elementmapping an Probe aus Abb. 5-2; blau: Chlor, grün: Aluminium, rot: Natrium.	76
Abb. 5-4:	Entfärbung der 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl ₃ - Schmelze über Aluminiumspänen bei 200 °C und 50 mbar.	77
Abb. 5-5:	links: Aluminiumflaschen zur Prüfkörperherstellung; rechts: befüllte Flaschen in Trockenschrank zur kontrollierten Abkühlung über 24 h auf Raumtemperatur.	78
Abb. 5-6:	links: erster Sägeanschnitt im Top-Bereich der Probe, deutliche Poren/Löcher; rechts: zweiter Sägeschnitt im Zentralbereich der Probe, kompaktes Erscheinungsbild mit offensichtlich grobkristalliner Matrix.	79
Abb. 5-7:	Ausshalen des Schmelzkörpers aus der Aluminiumflasche; die cm-langen Kristalleaggregate im Top-Bereich des Probekörpers sind deutlich erkennbar, während im unteren Bereich ein kompakt erstarrter Bereich vorlag.	79
Abb. 5-8:	Weiterer Präparationsprozess: Plandreihen der Stirnflächen und Abdrehen der Mantelflächen des zylindrischen Prüfkörpers für geomechanische Laborversuche.	80
Abb. 5-9:	Ausbildung der Schmelzekörper in Abhängigkeit von Abkühlprozesses: Flaschen 1 & 2 kühlen mit Eingießen bei Raumtemperatur ab; Flaschen 3 & 4 kühlen kontrolliert innerhalb von 24 h von 200 °C auf Raumtemperatur im Ofen ab, was zu einer Limitierung der Riesenkristallinität und des Abkühlungstrichters führte, wie die gleichermaßen abgesägten Probekörper zeigen.	80
Abb. 5-10:	Probekörper nach Wiederaufschmelzen und Erstarren in Aluminiumflasche: beginnend mit einem Aufschmelzen bei 160 °C (Dauer 7 Tage) und Abkühlen mit 5 K/d. Nach Entfernen der Al-Flasche zeigte sich ein signifikanter Abkühltrichter mit ca. 85 mm Tiefe (bei 130 mm Gesamthöhe).	81
Abb. 5-11:	Mit Schmelze befüllte Bohrlöcher im Steinsalzblock. Ausbildung eines tiefen Abkühlungstrichters mit Erstarren der Schmelze.	81
Abb. 5-12:	Vorbereitung der Kompositprüfkörper für Scherversuche zum Anbindeverhalten der Schmelze an Steinsalz, links: Aluminiumbecher mit bruchrauem Steinsalzeinsatz, mittig: frisch eingegossene NaCl-AlCl ₃ -Schmelze, rechts: erstarrter Schmelzkörper.....	82

Abb. 5-13: Schmelze+Steinsalz-Kompositprobekörper; links: Steinsalzbruchfläche; Mitte: Oberfläche der erstarrten Schmelze nach Abkühlung; rechts: präparierter Prüfkörper für Zugversuch (mit intakter Kontaktfläche Schmelze auf Steinsalz).	82
Abb. 5-14: Pulverröntgendiffraktogramme (PXRD) erstarrter 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl ₃ -Schmelze unter Folie (schwarzes Diffraktogramm) und nach verschiedenen Zeiten an Luft (rot: 15 min, orange: 60 min, violett: 120 min); Insert: Foto des aufgeblähten Flachpräparats nach 60 min an Luft.	83
Abb. 5-15: Oberfläche eines gesägten Probekörpers erstarrter 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl ₃ -Schmelze; oben: beginnende Reaktion mit Luftfeuchte, unten: fortgeschrittene Umsetzung, links: Fotografien des Probekörpers, rechts: mikroskopische Aufnahmen (40-fache Vergrößerung) der Oberfläche.	84
Abb. 5-16: Zeitabhängigen Veränderung des Salzschnmelzkörpers an Umgebungsluft bzw. -feuchte; der Verlauf von Tag 1 (links oben) bis Tag 18 (rechts unten) zeigt deutlich die fortschreitenden Ausblühungen bis hin zum vollständigen Zerfall des Probekörpers.	85
Abb. 5-17: Fotodokumentation der zeitlichen Veränderung der mit Salzschnmelze befüllten Steinsalzblöcke mit deren Lagerung an Umgebungsluft und -feuchte; innerhalb von einem Monat zerfiel die Schmelze-Bohrlochfüllung und sprengte den umgebenden Steinsalzblock durch den entstandenen Kristallisationsdruck lokal auf.	86
Abb. 5-18: Ursprünglich mit Schmelze befüllte Aluminiumflasche nach mehreren Wochen Lagerung an Raumluft im Labor.	87
Abb. 5-19: Lagerung erstarrter NaCl-AlCl ₃ -Schmelze in einer Extraktionshülse in gesättigter NaCl-Lösung: zu Versuchsbeginn (links) sowie nach 2 Wochen (Mitte) und 5 Monaten (rechts).	87
Abb. 5-20: Festphasenanalyse der im Becherglas erstarrten NaCl-AlCl ₃ -Schmelze mit NaCl-gesättigter Lösung überschichtet; links: PXRD der Festphasenbereiche b) und d) entsprechend Foto rechts: a) intakter Schmelzkörper nach vier Tagen, b) breiige Masse mit darauf entstanden d) Kristallisaten und c) gesättigte NaCl-Lösung.	88
Abb. 5-21: Salzgrus-Variationen für Handhabungsversuche; links: Feinsalz, mittig: Band 8, rechts: Mischung aus 55 % Feinsalz und 45 % Band 8.	89
Abb. 5-22: Aufgießversuche der NaCl-AlCl ₃ -Schmelze auf Band 8-Salzgrus in Abhängigkeit von der Vorwärmtemperatur des Salzgruses (siehe Angabe auf Foto), orange Linien: ursprüngliche Höhe des Salzgruses im Becherglas.	90

Abb. 5-23: Erstarrte NaCl-AlCl ₃ -Schmelzkörper der Aufgießversuche auf Salzgrus, links: Grenzfläche des Schmelzkörpers zum 25 °C-Salzgrus, rechts: homogener Schmelze-Salzgrus-Körper nach vollständigem Eindringen der Schmelze in den 200 °C vorgewärmten Salzgrus.	90
Abb. 5-24: REM- und EDX-Aufnahme (Elementmapping: rot: Na; grün: Al) von einem Bruchstück des erstarrten Schmelze-Salzgrus-Probekörper (Vergrößerung: 200x).....	91
Abb. 5-25: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5-23 (Vergrößerung: 1000x).	91
Abb. 5-26: Schmelze-Salzgrus-Prüfkörper in Aluminiumbecher.	92
Abb. 5-27: Blick in das gesteinsmechanische Labor des IfG Leipzig mit diversen servohydraulischen Prüfmaschinen, welche für die Festigkeits- und Dichtheitsversuche zum Einsatz kommen.	93
Abb. 5-28: a) Prüfapparatur RBA2500 (Fa. Schenck/Trebel), b) Schematische Darstellung der eingesetzten Druckkammer zur Realisierung von Festigkeitsversuchen unter triaxialen Bedingungen. Bei uniaxialen Versuchen wird ausschließlich der Prüfraumen (ohne separate Triaxialzelle) eingesetzt.	94
Abb. 5-29: a) Krafteinleitung und Wirkprinzip beim indirekten Zugversuch (BRAZIL- / splitting test) und b) Prüfmaschine mit eingebauter Prüfapparatur zum Testen liegender zylindrischer Prüfkörper.	96
Abb. 5-30: a) Eingesetztes Schersystem (MTS, Modell 816) zur Bestimmung der Scherfestigkeit, b) Schematischer Aufbau eines präparierten Probenaufbaus mit Darstellung der wirkenden Kräfte und Verschiebungsrichtung.	97
Abb. 5-31: Spannungs-Verformungsdiagramm für einen uniaxialen Druckversuch am Prüfkörper erstarrter Salzschnelze 768/UC1	99
Abb. 5-32: Spannungs-Verformungsdiagramm für einen triaxialen Einstufenversuch bei konstantem Manteldruck (σ_{conf}) von 2 MPa für den Prüfkörper 768/Flasche12/TC1; zudem ist die Volumenverformung aufgetragen (blau).....	100
Abb. 5-33: Spannungs-Verformungsdiagramm für einen triaxialen Mehrstufenversuch bei Manteldruckstufen (σ_{conf}) von 1/2/5/10 MPa am Prüfkörper Salzschnelze 768/Flasche11/TCMS1.	100
Abb. 5-34: Festigkeitsdiagramm (max. Differenzspannung bzw. max. Bruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Einspannung) im Ergebnis der TC- bzw. TCMS-Versuche an den drei Prüfkörpern 768/Flasche12/TC1, 768/Flasche10/TC2 und 768/Flasche11/TCMS. Zur Einordnung sind zudem typische Festigkeitswerte für Steinsalz geplottet.	101
Abb. 5-35: Prüfkörper der erstarrten Schmelze aus triaxialen Festigkeits-/Verformungsversuchen oben): VOR und unten): NACH dem Versuch (Prüfkörper 768/Flasche10/TC2, 768/Flasche11/TCMS1 und 768/Flasche12/TC1).	102

Abb. 5-36: Vergleich des Festigkeitsverhaltens von erstarrter Schmelze und erstarrter Schmelze + Salzgruszuschlag; max. Axialspannung (σ_1) im Bruch in Abhängigkeit vom Manteldruck σ_3 ; Ergebnisse aus TCMS-Versuchen.....	103
Abb. 5-37: links: Spaltzug-Prüfkörper der reinen Salzschnelze mit typischem zentralen Zugspannungsriß nach der Messung, rechts: erhaltene Messkurven der Spaltzugversuche mit den Prüfkörpern 768/SZ1 und 768/SZ2.....	104
Abb. 5-38: Erstarrte Salzschnelze in Steinsalzblock-Bohrloch; links: Draufsicht, rechts: Querschnitt des befüllten Bohrlochs (vgl. Abb. 5-11).....	105
Abb. 5-39: Dokumentation eines Haftzugprüfkörpers (Schnelze auf Steinsalz), links: mit ARALDITE aufgeklebter Komposit-Prüfkörper: oberer Teil Steinsalz, unterer Teil Schnelze). Die Ablösung erfolgte am Kontakt Schnelze zu Kleber; mittig: der ARALDITE-Kleber haftet noch vollständig an der unteren Zugplatte, rechts: oberflächliche Veränderungen an der Schnelzen-Endfläche.....	106
Abb. 5-40: Spannungs-Verformungs-Diagramm: Verlauf der Haftzugmessung des Prüfkörpers 768/HZV1.	106
Abb. 5-41: Spannungs-Scherweg-Diagramm für den direkten Scherversuch (Kompositprüfkörper 768/P2/SV1) bei konstanter Normalspannung von $\sigma_N = 0,4$ MPa. Erreichte Spitzenscherfestigkeit: ca. 1,6 MPa, danach Abfall auf Restscherfestigkeitsniveau von ca. 0,5 MPa.	107
Abb. 5-42: Ergebnisse der Scherversuche zum Kontaktverhalten der erstarrten Salzschnelze auf Steinsalz an zwei Komositprüfkörpern: links: Fotodokumentation nach Scherversuch für Prüfkörper 768/P2/SV1, rechts: Messwerte der ermittelten maximalen sowie Rest-Scherspannung (Prüfkörper 768/P2/SV1 und 768/P3/SV2).	108
Abb. 5-43: Schematische Darstellung zur Permeabilitätsbestimmung (Versuchsanordnung für eine axiale Durchströmung); Prüfzelle und -maschine wie für triaxiale Festikeitsbestimmung, allerdings mit Zu- und Ableitungen für Permeationsmedien (Gas, Lösung etc.)	109
Abb. 5-44: Gas(N_2)-Permeabilitätsmessung an einer reinen Salzschnelzeprobe (Prüfkörper 768/Flasche12/P2).	110
Abb. 5-45: Permeabilitätsmessung an einer Salzschnelzeprobe (Prüfkörper 768d/Perm1), die mit NaCl-gesättigter Lösung angeströmt wurde.	111
Abb. 5-46: NaCl- $AlCl_3$ -Schnelze-Prüfkörper für Permeabilitätsversuch mit NaCl-gesättigter Lösung; links: VOR und mittig & rechts: NACH dem Versuch; auf der Anströmseite (TOP) wurde eine Saumzone (5-10 mm) festgestellt.	111
Abb. 5-47: XRD-Messungen der MgO-Baustoff-A1-Fläche vor (schwarz-grau) und nach Schnelzkontakt (rot) an drei Positionen auf der Fläche; links: Diffraktogramme mit Referenzen; rechts: Fotos vor und nach Kontakt mit der NaCl- $AlCl_3$ -Schnelze.....	112

Abb. 5-48: Röntgendiffraktogramm der Kontaktfläche der erstarrten NaCl-AlCl ₃ -Schmelze nach einem Tag auf dem MgO-Baustoff A1; Foto der Kontaktfläche der erstarrten NaCl-AlCl ₃ -Schmelze unmittelbar vor der Messung.	113
Abb. 5-49: Fotodokumentation des mit NaCl-AlCl ₃ -Schmelze befüllten A1-Bechers bis zum Sprengen des Bechers aufgrund des steigenden Kristallisationsdrucks in Folge der Kristallisation von AlCl ₃ · 6 H ₂ O und NaCl aus NaAlCl ₄	113
Abb. 5-50: a) hellgrünes CuCl ₂ -Ausgangs-Pulver, b) CuCl ₂ als weißer Niederschlag nach sauer-wässriger Aufarbeitung, c) dunkelbraunes Produkt nach Trocknen bei 200 °C d) schwarz-braune KCl-CuCl ₂ -Schmelze nach Einsetzen vom vorbehandelten Edukt c.	115
Abb. 5-51: PXRD der erstarrten und pulverisierten KCl-CuCl ₂ -Schmelze.	115
Abb. 5-52: links: Aufschmelzvorgang des KCl-CuCl ₂ -Gemischs im Zweihalskolben, rechts: erstarrte KCl-CuCl ₂ -Schmelze in Standkolben zur Dichtebestimmung.	116
Abb. 5-53: Mit gesättigter NaCl-Lösung überschichteter Probekörper erstarrter KCl-CuCl ₂ -Schmelze; links: unmittelbar nach Lösungszugabe, Mitte: nach ca. 1 h; rechts: nach 5 Monaten.	117
Abb. 5-54: KCl-CuCl ₂ -Prüfkörper; links: VOR und rechts: NACH dem uniaxialen Druckversuch.	117
Abb. 5-55: Uniaxialer Druckversuch zur Festigkeitsermittlung eines KCl-CuCl ₂ -Prüfkörpers (Wert am roten Punkt = ermittelte UC-Festigkeit = 63,4 MPa).	118
Abb. 5-56: In einem Bohrloch eines Steinsalzblockes eingegossene KCl-CuCl ₂ -Schmelze.	118
Abb. 5-57: Anschnitt der im Steinsalzblock-Bohrloch erstarrte KCl-CuCl ₂ -Schmelze (Abb. 5-56); im linken (Draufsicht) und rechten Bild ist die Ausbildung des kleinen Erstarrungskegels zu erkennen, rechts zudem die augenscheinlich gute Anbindung an das Steinsalz über den gesamten Querschnitt.	119

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Ziele aus dem Sicherheitskonzept (Bertrams et al., 2020a) und deren Relevanz für SalVE.....	23
Tab. 2-2:	Maßnahmen zur Umsetzung der Zielstellungen aus dem Sicherheitskonzept (Bertrams et al., 2020a) und deren Relevanz für SalVE bzw. daraus abzuleitende Anforderungen an SSS-Auswahl und -konzept.....	24
Tab. 2-3:	Potentielle Anwendungsmöglichkeiten von SSS in Strecken und/oder Schachtver-schlüssen für Referenzfälle mit unterschiedlicher zeitlicher Wirksamkeit – schnell oder langfristig – bzw. unterschiedlicher Richtung des Fluidangriffs - von der Infrastruktur- oder Einlagerungsseite – (vgl. Abb. 2-3, Abb. 2-7 und Abb. 2-9).	27
Tab. 3-1:	Übersicht bekannter Daten für binäre Mischungen mit AlCl_3	46
Tab. 3-2:	Datenübersicht zu ternären Alkali-/Erdalkalimetall-Systemen mit AlCl_3	48
Tab. 3-3:	Übersicht bekannter Daten für bromidische, Al^{3+} -haltige Mischungen.....	49
Tab. 3-4:	Datenübersicht zu Mischungen von Alkalimetallsulfiden mit Schwefel.....	51
Tab. 3-5:	Übersicht zu Mischungen von Kupfer(I)-chlorid/-bromid mit Alkalimetallchloriden/-bromiden mit bekannten Daten.....	52
Tab. 3-6:	Kosten und gegenwärtige Verwendungen von potentiellen SSS-Komponenten (grün unterlegt: preisgünstig, Verfügbarkeit unproblematisch, gelb: höhere Kosten bzw. Aufreinigungsschritte vor Einsatz notwendig, rot: sehr preisintensiv bzw. problematische Verfügbarkeit.	57
Tab. 3-7:	Anwendung der Auswahlkriterien auf die als potentiell relevant befundenen SSS.....	60
Tab. 4-1:	Kennwerte für die Herstellung eines Verschlusselementes aus Salzschnmelze.....	67
Tab. 4-2:	Maßgebende Werte und Größen für die Auslegung des Schmelzkessels.	68
Tab. 4-3:	Zusammenfassung der Sicherheitsdaten für AlCl_3 und NaAlCl_4	69
Tab. 5-1:	Dichtebestimmung der 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl_3 - Schmelze bei 180 °C und der erstarrten bei Raumtemperatur.	75
Tab. 5-2:	Verwendete Steinsalzgrusfraktionen der GSES mbH (Kudla und Herold, 2021).....	89
Tab. 5-3:	Übersicht der hergestellten Schmelze-Salzgrus-Probekörper.	92
Tab. 5-4:	Übersicht der hergestellten Prüfkörper (mit Bezeichnung und Abmaßen) für die geomechanische und hydraulische Untersuchungen.	98
Tab. 6-1:	Grobübersicht der Bewertungsergebnisse zum potentiellen Einsatze der NaCl- AlCl_3 -Schmelze als Element in Verschlussystemen eines Endlagers im Wirtsgestein Salz (Feldfarben: grün: positiv; gelb: akzeptabel, machbar, mit Einschränkungen; rot: unrealistisch, negativ, widerspricht den Anforderungen; violett: positiv bzw. negativ, je nach Sachverhalt im Zusammenhang).....	124

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AP	Arbeitspaket
ALZ	Auflockerungszone
BGE TEC	Bundesgesellschaft für Endlagerung TECHNOLOGY GmbH
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EndISiAnfV	Endlagersicherheitsanforderungsverordnung
ewG	einschlusswirksamer Gebirgsbereich
GESAV	Gefügestabilisierter Salzgrusversatz
GSES mbH	Glückauf Sondershausen Entwicklungs- und Sicherungsgesellschaft mbH
HAW	hoch radioaktive Abfälle
IfAC	Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg
IfG	Institut für Gebirgsmechanik GmbH
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SSS	Salzschmelzensystem(e): binäre (Zwei-) oder ternäre (Dreikomponenten-) Systeme, wobei jede Komponente ein Salz (salzartige Verbindung) ist
StandAG	Standortauswahlgesetz
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
ΔH_f	Schmelzenthalpie
$\Delta v_f/v_s$	Volumenzunahme beim Schmelzen
λ	Wärmeleitfähigkeit
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
η	Viskosität
ρ	Dichte

1 Einleitung

1.1 Verschlussmaßnahmen von Endlagern

In Deutschland ist die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle gemäß § 1 StandAG¹ in einem geologischen Tiefenlager für einen Zeitraum von einer Million Jahre vorgesehen. Oberstes Ziel ist der „Schutz von Mensch und Umwelt vor ionisierender Strahlung und sonstigen schädlichen Wirkungen dieser Abfälle“. Um dies zu realisieren, definiert § 4 EndlSiAnfV² die mit dem Endlager verbundenen Ziele, die Abfälle an einem Standort zu konzentrieren und sie einzuschließen, um die enthaltenen Radionuklide von der Biosphäre fernzuhalten.

Der sichere Einschluss der Abfälle im Endlager ist durch Multibarrierensystem zu gewährleisten. Bei einem Standort im Wirtsgestein Steinsalz bildet der sogenannte einschlusswirksame Gebirgsbereich (ewG) den Teil des Wirtsgesteins um das Endlager, in dem der sichere Einschluss der radioaktiven Abfälle durch eine Kombination aus geologischen, geotechnischen und technischen Barrieren dauerhaft gewährleistet werden kann. Deck- und Nebengebirge schützen wiederum das Wirtsgestein (siehe Anlage 11 zu § 24 Absatz 5 (StandAG, 2017)).

In Deutschland existieren zahlreiche regional verteilte und bezüglich der zeitlichen Genese unterschiedliche Salzlagerstätten, wobei im Rahmen dieser Studie nur die Salzformationen des Zechsteins und hier vorzugsweise das Staßfurt-Steinsalz betrachtet werden. Gründe dafür sind günstige Eigenschaften wie der fast monomineralische Aufbau aus NaCl, die Dichtigkeit gegenüber Fluiden, das visko-elastische Verformungsverhalten und die hohe Wärmeleitfähigkeit sowie Gleichförmigkeit und große Mächtigkeit. Während Steinsalz in steiler Lagerung (Typ: Salzstock) vor allem in Nordwestdeutschland verbreitet ist, dominieren in Mitteldeutschland flächenhaft mit geringer Mächtigkeit gelagerte Salzgesteine (Typ: flache Lagerung) sowie in Teilen Nordostdeutschlands als Variation sehr mächtige, flach gelagerte Salze (Typ: Salzkissen). Sämtliche Typen kommen potentiell für die Endlagerung in Frage. Hier werden die beiden Extreme flache bzw. steile Lagerung betrachtet, womit auch Rückschlüsse auf Salzkissen möglich sind.

Für den sicheren Einschluss müssen während der Stilllegung und des Verschlusses des Endlagers die zur Erschließung notwendigen Durchörterungen, wie z.B. Schächte und Strecken als potentielle Ausbreitungspfade abgedichtet werden. Hierfür werden unter anderem geotechnische Barrieren, wie z.B. Strecken- oder Schachtabdichtungen (hier allgemein als Verschlüsse beschrieben) oder Hohlraumverfüllungen, gezielt eingebracht. Diese be- oder verhindern in Verbindung mit dem umgebenden Gestein den Transport von Radionukliden, indem sie den Durchtritt von Transportmedien, wie wässrigen Lösungen oder Gasen, verzögern. Die Barrieren müssen an die Eigenschaften des jeweils angrenzenden Gesteins angepasst sein, um die bestmögliche Wirkung zu entfalten. Für die unterschiedlichen geologischen Rahmenbedingungen zwischen der Tagesoberfläche und den Abfällen können somit je nach Konzeption der Verschlüsse sowie der Funktion des einzelnen Elements (Dichtung, Widerlager oder Verfüllung) unterschiedliche Baustoffe mit jeweils spezifischen

¹ Standortauswahlgesetz vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1074), das zuletzt durch Artikel 8 des Gesetzes vom 22. März 2023 (BGBl. 2023 I Nr. 88) geändert worden ist

² Endlagersicherheitsanforderungsverordnung vom 6. Oktober 2020 (BGBl. I S. 2094)

Einbauverfahren notwendig sein. Dabei muss sichergestellt sein, dass die vorhandenen technischen und geotechnischen Barrieren auch ihre Funktion entsprechend dem im Sicherheitskonzept spezifizierten Umfang und Zeitraum aufweisen.

Wesentliche Komponenten für die Konzeption von Verschlussystemen für Endlager im Steinsalz sind Massenbaustoffe, wie z.B. Betone auf Zement- oder MgO-Basis, mit denen sowohl Widerlager als auch Dichtelemente errichtet werden können. Darüber hinaus können aber auch Dichtbaustoffe aus Bentonit, Asphalt oder Bitumen bzw. Verfüllmaterialien wie Sand, Kies und Schotter bzw. Salzgrus und andere Schüttungen Anwendung finden. Diese in Abb. 1-1 zusammengefassten Materialien erfüllen aufgrund ihrer unterschiedlichen thermischen, hydraulischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften (THMC) verschiedene Anforderungen, wie sie an die Elemente eines diversitären und/oder redundanten Verschluss- bzw. Abdichtsystems gestellt werden. Der Vergleich zeigt, dass die verschiedenen Baustoffe individuelle Vor- und Nachteile haben, wobei das Eigenschaftsspektrum des MgO-Baustoffs mit seinen beiden Rezepturtypen („3-1-8“ und „5-1-8“) und verschiedenen Zuschlagsarten im Sinne eines Baukastensystems für unterschiedliche Verschlussmaßnahmen im Salinar sehr groß ist.

Gemäß § 12 EndlSiAnfV ist das Endlager hinsichtlich der Langzeitsicherheit und der Betriebssicherheit zu optimieren. Die Optimierung gilt nach § 12 (2) EndlSiAnfV erst als „abgeschlossen, wenn eine weitere Verbesserung der Sicherheit nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand erreicht werden kann.“ Demnach sind beide Aspekte, Verbesserung und Aufwand, zu prüfen.

Das Eignungspotential von Salzschnelzen für die Optimierung vorhandener Verschlussysteme für ein Endlager im Steinsalz konnte bisher nicht angemessen bewertet werden. Entsprechende Eigenschaften für ein Element aus erstarrter Salzschnelze, welches sich als potentiell geeignet erweist, sind zu ermitteln, um eine Anwendbarkeit bzw. Ergänzung als mögliches weiteres oder alternatives Systemelement bewerten zu können.

Der hier untersuchte, mögliche Einsatz von Salzschnelzen hat als Ziel zu prüfen, ob das Sicherheitsniveau eines Endlagers im Wirtsgestein Steinsalz erhöht werden kann, indem eine Salzschnelze in ihrer anschließend erstarrten Form in das geotechnische Verschlusskonzept des Endlagers aufgenommen wird. Ein höheres Sicherheitsniveau kann einerseits über die mögliche Verbesserung des Einschlusses der Radionuklide oder durch die Vermeidung eines potentiellen Lösungszutritts erreicht werden. Dies ist z.B. durch eine früher erreichte Wirksamkeit, durch eine geringere Permeabilität oder eine bessere Sorption des zusätzlichen Dichtelementes möglich. Andererseits profitiert die Robustheit von einer zusätzlichen Redundanz, besser noch einer diversitären Redundanz³ (Jobmann und Burlaka, 2021). Eine

³ Redundanz bedeutet hier das zusätzliche Vorhandensein funktional gleicher oder vergleichbarer Ressourcen eines Systems, die bei einem störungsfreien Betrieb nicht benötigt werden. Ziel ist, die Funktions- und Ausfallsicherheit eines Systems zu erhöhen. Bei dem Aufbau redundanter Systeme wird nach je nach Verwendung gleichartiger oder verschiedenartiger Einheiten unterschieden zwischen:

- *homogener Redundanz, (Redundanz) die bedeutet, dass baugleiche Komponenten parallel arbeiten. Mit dieser Redundanz lässt sich der Entwicklungsaufwand durch identische Komponenten reduzieren. Bei homogener Redundanz besteht aber eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Gesamtausfall aufgrund systematischer Fehler, da die Komponenten gleich sind.*
- *diversitärer Redundanz, (Diversität) die bedeutet, dass unterschiedliche Komponenten mit ggf. unterschiedlichen Funktionsprinzipien zusammenarbeiten. Bei dieser Art der Redundanz wird das Risiko eines systematischen Fehlers minimiert.*

Verbesserung wird außerdem erwartet, wenn es mit SSS gelingt, die Porosität des Salzgruses deutlich zu senken, um den Widerstand gegen das konvergierende Gebirge frühzeitig zu erhöhen und somit die Rückbildung der Auflockerungszone (ALZ) zu beschleunigen.

Für eine konzeptionelle Erweiterung vorhandener Strecken- oder Schachtabdichtungssysteme wird aufgrund der niedrigen Viskosität der flüssigen Schmelze erwartet, dass Hohlräume einfach, passgenau und, nach Ausgleich eines zu erwartenden Volumenschwunds bei Abkühlung, vollständig gefüllt werden können. Der erstarrte Schmelzkörper ist primär frei von Feuchte, es wird ein monolithischer Körper mit vernachlässigbarer Porosität erwartet, wodurch der Radionuklid-Transport auf Festkörperdiffusion beschränkt wäre und somit effektiv verlangsamt würde. Nicht zuletzt besitzen erstarrte Salzschnmelzen aufgrund möglicher Stoffumwandlungen bei Lösungszutritt (z.B. Hydratbildungen) das Potential für eine Selbstabdichtung.

Salzschmelze	Zement-basiert		MgO-basiert
	Salzbeton	Solebeton	5-1-8 Rezepturen
Salzkomponenten-spezifischer monolithischer Festk. mit oder ohne Salzgruszuschlag	• Zement-Binder sowie Additive • Wasser / -NaCl-Anmischlösung • Granularer Steinsalz-zuschlag	• Zement-Binder • NaCl-gesättigte Anmischlösung • Norm-Silikatzuschlag	Beispiele: D4 (MB10-Ortbeton; Spritzbeton als GV1 bzw. GV2 in CARLA) • MgO, MgCl₂-AL • Zuschlag: Sand/Kies, alternativ Salzgrus
	Ortbeton	Ortbeton	Ort- / Spritzbeton
Analog Bitumen	gegenüber NaCl-gesättigter Lösung beständig	gegenüber Mg-haltiger NaCl-gesättigter Lsg. gechemisch langfristigbeständig	im Kontakt mit Mg-haltiger NaCl-ges. Lsg. Umwandlung in 3-1-8 Phase (indirekt stabil)
Einbringtechn.	abhängig von der Baustoffrezeptur und Einbring.-Technol.		
Beständigk.	relativ hoch, abhängig von der Baustoffrezeptur und Einbringtechnologie		
	extrem hoch		
Dichtheit	Selbstabdichtung		
Festigkeiten	abhängig von der Baustoffrezeptur und Einbringtechnologie		
Nachteile	• Schwinden • Verändg. (Korrosion) in Gegenwart Mg-haltiger Salzlösung		• Anlösen bei Kontakt mit NaCl-gesättigter Lsg. bis zum Erreichen geringer Mg-Mindestkonzentration
	mindestens Volumen-konstant		
Vorteile	➢ viele bergbauliche Erfahrungen für Schächte ➢ Solebeton – Normzuschläge ➢ Salzbeton: klassischer Salzgrus einfach verfügbar		➢ mindestens Volumen-konstant ➢ Eigenschaften über Rezeptur einstellbar / z.B. für 3-1-8-Rezeptur bereits primär lanzeitbeständig, temporärer Expansionsdruck; 5-1-8-Rezeptur nahezu lösungsimpermeabel durch Selbstabdichtung bei Lösungskontakt
	Schottersäule mit Bitumen ($p_B < p_H$) ➢ lastabtragende Funktion ➢ diversitäres Dichtelement ➢ geringe Erfahrungen / Einbringproblematik		
weitere Dichtbaustoffe			
Bentonit • Granulat • Formsteine • Binäres Gemisch ➢ Widerlager erforderl. ➢ beständig im Salinar (Analogon Salztone)			
Asphalt ($p_A > p_H$) • Asphalt-Mastix • Faser-Asphalt • Asphalt-Matten ➢ Widerlager erforderl. ➢ Inert im Salinar			
Bitumen ($p_B < p_H$) • Heißbitumen • Injektion Bitumen • Injektion Bit.-Emulsion ➢ inert im Salinar ➢ Widerlager erforderl. ➢ Problem Zulassung			
Schotter ➢ Verfüllsäule ➢ setzungsstabil / Lastabtrag (Widerlager) ➢ Sicherung Füllortbereiche			
Verfüllmaterialien ➢ reine Verfüllsäule ➢ ggfs. nicht setzungsstabil / Nachverfüllung ➢ gestufte Kornfraktion entsprechend Grundwasserhorizont			
Salzgrus / GESAV ➢ Wirtsgestein-artigen Langzeitdichtung ➢ nach Kompaktion durch Konvergenz ➢ Widerlager erforderl.			

Abb. 1-1: Gegenüberstellung von Baustoffen und Dichtungsmaterialien für Verschlusskomponenten mit vergleichendem Bewertungsbedarf für Salzschmelzen.

1.2 Vorgehensweise in dieser Machbarkeitsstudie

Das Hauptziel der Studie bestand darin, die Anwendbarkeit von SSS für Verschlussmaßnahmen in einem Endlager im Salz zu prüfen und ggf. konkrete technische Konzepte für die Optimierung der vorhandenen Verschlussysteme herzuleiten. Potentiell geeignete (SSS) wurden chemisch-stofflich erfasst, bezüglich ihrer praktischen Einsetzbarkeit bewertet und mit ersten Untersuchungen bzgl. ihrer geochemischen und geomechanischen Eigenschaften charakterisiert. Der mögliche Einsatz von SSS wurde in Bezug auf die Betriebsphase, eine eventuelle Rückholung und den langzeitlichen, sicheren Einschluss geprüft, aber auch übergreifend zu betrachten. Dieses Ziel wurde wie folgt bearbeitet:

- Schritt 1: Zusammenfassung der allgemeinen geologischen und bergbaulichen Rahmenbedingungen für ein Endlager im Salz. Diese sind u.a. von der Geologie der Salzvorkommen, dem aktuellen Sicherheitskonzept mit dessen spezifischen Anforderungen bzgl. des Verschlusskonzeptes sowie den zugrunde gelegten Endlagerkonzepten vorgegeben. Dies schließt auch erste konzeptionelle Vorüberlegungen für den Einsatz von SSS ein.
- Schritt 2: Auf Basis von Schritt 1 wurden die spezifischen Anforderungen an das potentielle Verschlusselement SSS festgelegt.
- Schritt 3: Das Spektrum potentiell geeigneter SSS wurde zunächst auf der Basis einer Literaturstudie evaluiert und die potentiell besten Salzschnmelzen herausgearbeitet.
- Schritt 4: Aufbauend auf dem Referenzverschlusskonzept aus Schritt 1 wurde überprüft, welche Eigenschaften der Salzschnmelze einen positiven Beitrag zu einer Optimierung des Verschlusses beitragen können bzw. welchen Aufwand die Anwendung verursacht. Dazu wurde konzeptionell die sichere technische Umsetzung und bergbauliche Zulassungsfähigkeit untersucht.
- Schritt 5: Für die weitergehende Eignungsprüfung wurden fehlende chemische, thermische, hydraulische oder mechanische Eigenschaften experimentell untersucht und anschließend bzgl. der vorliegenden Anforderungen (u.a. Schmelztemperatur, Verfügbarkeit, hydro-mechanische Eigenschaften, technische Eignung) bewertet.
- Schritt 6: Ist die bauliche Eignung prinzipiell gegeben, erfolgt ausgehend vom weiterentwickelten Verschlusskonzept auf Basis von SSS eine Prüfung und Einschätzung der Wirkung auf die langzeitige Entwicklung des Endlagers als FEP-Analyse (Features, Events, Processes) unter Berücksichtigung:
- der komplexen, relevanten Systemeigenschaften (= „features“, z.B. für das Verschlussystem allgemein und im Kontakt mit SSS),
 - möglicher Einwirkungen (= „events“, z.B. Lösungszutritt) und
 - länger andauernder Prozesse (= „processes“, z.B. der Wirkung von Konvergenz auf die Verschlusselemente, Temperaturentwicklung).
- Schritt 7: Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse und Konzepte wurde abschließend bewertet, ob der Einsatz von SSS in Form eines zusätzlichen Funktionselementes in Verschlussystemen für Endlager im Salz das Sicherheitsniveau erhöhen kann. Wenn ja, werden Empfehlungen zur Schließung vorhandener Wissenslücken gegeben.

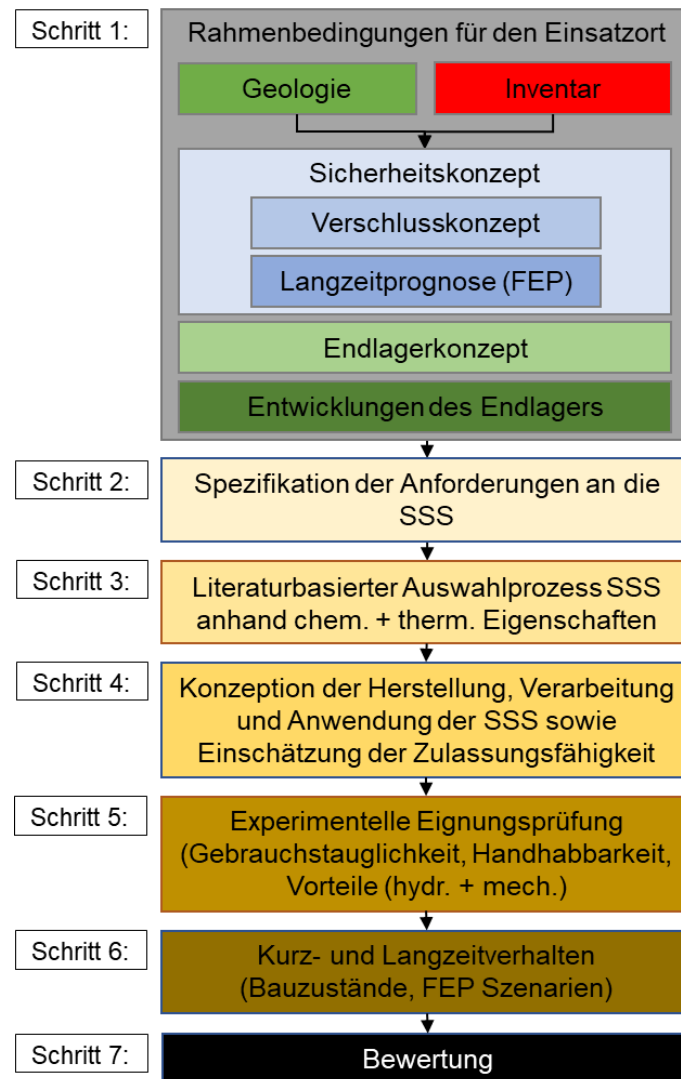


Abb. 1-2: Bearbeitungsschema der Machbarkeitsstudie SALVE.

Um die Handhabung einer Salzschnmelze realistisch zu halten und gleichzeitig das umgebende Salzgestein nicht durch den Wärmeintrag zu beeinflussen, sind insbesondere Niedertemperatursalzschnmelzen relevant. Ihre maximale Schnmelztemperatur wird hier mit 200 °C definiert⁴. Damit werden eventuelle Einflüsse auf potentielle Komponenten im Wirtsgestein Steinsalz, z.B. akzessorische Mineralphasen wie Carnallit, Kieserit, Kainit und Polyhalit, vermieden. Gleichzeitig liegt das bergbaulich notwendige Wissen zur technischen Handhabung von heißen Flüssigkeiten in diesem Temperaturbereich aufgrund von analogen Aktivitäten mit Bitumen bereits vor (z.B. ERAM – Gesenkversuch mit Bitumen (Stielow et al., 2016)).

⁴ Für Steinsalz hat die GRS einen Temperaturbereich zwischen 120 und 190 °C als prinzipiell günstig identifiziert. Daraus hat sie den Vorschlag abgeleitet, 170 °C für Steinsalz anzusetzen. Die BGE hat unter Berücksichtigung des Themas „Betriebssicherheit und Rückholung“ diesen Wert auf 150 °C angepasst. Bei 170 Grad wäre eine Rückholung zwar grundsätzlich möglich, aber ungünstiger als bei 150 °C [BGE-Pressemitteilung Nr. 02/24 – Endlagersuche].

2 Rahmenbedingungen für den Einsatz von Salzschnmelzen

Um die Eignung von Salzschnmelzen für Verschlussmaßnahmen eines Endlagers qualifiziert bewerten zu können, sind u. a. folgende Rahmenbedingungen zu beachten (vgl.

Abb. 1-2).

- Die hier unter dem Begriff „**Geologie**“ zusammengefassten Eigenschaften des Wirtsgesteins, als wesentliche Barriere, und die darin ablaufenden Prozesse bilden den Rahmen für den Einsatz und die Langzeitsicherheit der Schnmelzen. So wird unter anderem die thermische (z.B. vergleichbare Temperaturleitfähigkeit), mechanische (vergleichbare Festigkeit bzw. ähnliches Verformungsverhalten), hydraulische (ähnliche Dichtheit) und chemische (THMC)-Kompatibilität des SSS mit Steinsalz und potentiell vorkommenden Lösungen vorausgesetzt.
- Das Endlager für das hochradioaktive **Abfallinventar** besitzt gemäß (StandAG, 2017) einen Bewertungszeitraum von einer Million Jahre, während dem nur geringe Stoffmengen austreten dürfen. Dies wird hier insofern betrachtet, dass die Transportmedien „wässrige Lösung“ und „Gas“ an einem Zu- oder Austritt gehindert werden sollen. Dabei wird allerdings davon ausgegangen, dass eine Nutzung von Salzschnmelzen in Verschlussbauwerken auch dann einen positiven Beitrag leisten kann, wenn die Wirkdauer deutlich kleiner als der Bewertungszeitraum ist. Dies ist jedoch im Gesamtbild mit anderen Verschlusselementen zu prüfen.
- Der Einsatz von Salzschnmelzen ist nur dann sinnvoll, wenn ein bereits erreichtes Sicherheitsniveau erhöht oder mit deutlich geringerem Aufwand ermöglicht wird. Das Sicherheitsniveau wird durch das **Sicherheitskonzept** und seine Umsetzung erreicht.
- Bei der Umsetzung des Sicherheitskonzeptes in Form des zugehörigen geotechnischen **Verschlusskonzeptes** leiten sich konkrete Anforderungen an die Eigenschaften der Baustoffe bzw. Dichtungsmaterialien für die Verschlussysteme des Endlagers und insbesondere für Schächte und Strecken, sowie Materialien zur Hohlraumverfüllung ab.
- Aus **konzeptionellen Vorüberlegungen** zu den hier verwendeten Referenz-**Endlagerkonzepten** inkl. der dort zugrunde gelegten Geologie, den gegebenen Verschlusskonzepten und den gewünschten Sicherheitsfunktionen werden Anforderungen an die Positionierung von Salzschnmelzen-Funktionselemente im Endlager insgesamt bzw. innerhalb der jeweiligen Verschlussbauwerke abgeleitet. Daraus entstehen auch notwendige Verträglichkeiten mit den verwendeten Baustoffen und evtl. veränderten potentiellen Lösungen bzw. wechselseitig die nicht-schadhafte Wirkung der Salzschnmelze auf andere Funktionselemente.

Angelehnt an die bekannten Eigenschaften der „konventionellen Baustoffe“ (z.B. MgO-Beton, Bentonit) werden abschließend auf Basis der vorliegenden Rahmenbedingungen **Kriterien zur Bewertung** der Eignung von SSS abgeleitet und anhand des im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie erreichten Kenntnisstandes überprüft.

2.1 Anforderungen aus dem Sicherheitskonzept

In einem Sicherheitskonzept ist gemäß § 10 (1) EndlSiAnfV systematisch darzulegen, wie die verschiedenen Barrieren und sonstigen Maßnahmen zusammen den sicheren Einschluss der radioaktiven Abfälle gewährleisten. *„Dabei ist das gesamte Endlagersystem während der Errichtung, des Betriebs und der Stilllegung sowie im Bewertungszeitraum zu*

berücksichtigen.“ Gemäß § 4 (6) muss gezeigt werden, dass das Endlager selbst bei nicht zu erwartenden, ungünstigen Entwicklungen in der Zukunft funktionsfähig bleibt.

In Deutschland besteht seit Jahren ein generisches Sicherheitskonzept für Endlager im Steinsalz, das ausgehend von dem Forschungsprojekt ISIBEL (Buhmann et al., 2008) in der Vorläufigen Sicherheitsanalyse Gorleben - VSG (Mönig et al., 2012) weiter entwickelt und in den letzten Jahren nochmals präzisiert wurde. Als Ergebnis liegt ein in sehr weiten Teilen gleiches Sicherheitskonzept für steil und flach gelagerte Salzformationen vor Kindlein et al. (April 2018), Bertrams et al. (2020a), Bertrams et al. (2020b), Bertrams et al. (2020c), das mit der aktuell gültigen Endlagersicherheitsanforderungsverordnung vereinbar ist.

Nachfolgend werden nur solche Aspekte des in (Bertrams et al., 2020a) beschriebenen Sicherheitskonzeptes dargestellt, die hier als relevant für ein Verschlusskonzept mit einem zusätzlichen Funktionselement „Salzschnelze“ erachtet werden.

Laut Sicherheitskonzept gelten die folgenden Grundanforderungen⁵ für die Endlagerung:

- **Grundanforderung A:** Die eingelagerten Abfallgebinde sollen schnell und möglichst dicht vom Salzgestein im Verbund mit den geotechnischen Barrieren eingeschlossen werden (Einschlussgedanke, vgl. EndlSiAnfV § 4 (1-4, 6)).
- **Grundanforderung B:** Der ausgewiesene einschlusswirksame Gebirgsbereich (ewG) bleibt im Nachweiszeitraum erhalten und seine Barrierefunktion (geologische Barriere und geotechnische Barrieren) wird weder durch interne noch durch externe Vorgänge und Prozesse beeinträchtigt (Integritätsgedanke, vgl. EndlSiAnfV § 5 (1) / Wartungsfreiheit, vgl. EndlSiAnfV § 4 (2)).

Aus den Grundanforderungen (GA) A und B ergeben sich unterschiedliche Zielsetzungen für die Konzeption von Verschlussystemen, die hier verkürzt wiedergegeben werden. Ihre Relevanz wird mit Blick auf SSS bzw. zur Ableitung von Anforderungen an die Materialauswahl grob eingeschätzt (siehe Tab. 2-1).

Es wird deutlich, dass primär die Langzeitbeständigkeit im geochemischen Milieu sowie die Dichtheitseigenschaften in Bezug auf ein schnell wirksames, diversitäres Dichtelement (in Schacht- oder Streckenverschlussystemen) relevant sind.

⁵ Grundanforderung C: Eine Kritikalität muss in jeder Phase der Endlagerentwicklung ausgeschlossen werden (Kritikalitätsausschluss, vgl. EndlSiAnfV § 8 (1)). Da das Abfallinventar bzw. Behälter und Lagerungsart beibehalten werden, hier nicht relevant.

Tab. 2-1: Ziele aus dem Sicherheitskonzept (Bertrams et al., 2020a) und deren Relevanz für SaVE.

	Ziel Nr.	Inhalt (auf relevante Aspekte gekürzt)	Relevanz für SSS / Anforderung SaVE-Vorgehen	
GA A: vollständiger Einschluss	Z1/ Z2	Vermeidung von Lösungszutritten bei wahrscheinlicher Entwicklung; Zutritt allenfalls sehr geringer Lösungsmengen bei abweichenden Entwicklungen	hoch	möglichst niedrige Permeabilität – ohne Vorgabe eines Referenzwertes
	Z3	Behinderung Lösungs- oder Gastransport durch chem./physikalische Prozesse (z.B. Selbstabdichtung bei Reaktion Fluid mit Baustoff)	mittel	günstig in Bezug auf Sicherheitskonzept, aber keine Anforderung bei SSS-Auswahl
	Z4	gute Charakterisierbarkeit der Verschlusskomponenten	hoch	ausreichender Kenntnisstand notwendig
	Z5	wartungsfreier Verschluss	hoch	Langzeitbeständigkeit
	Z6	Robustheit – Erhalt der Sicherheitsfunktion: Beständigkeit gegenüber THMC-Einwirkungen	hoch	wesentliche Anforderung bzgl. Langzeitsicherheit – Integrität gegenüber den zu erwartenden Einwirkungen
	Z7	sofortiger Einschluss / Redundanz / Diversität	hoch	Grundmotivation für SaVE-Konzept
	Z8	Minimierung der gleichzeitig offenen Grubenräume z. B. durch Abtrennung / Verschluss	gering	nur nachgeordneter Aspekt der technischen Planung/Umsetzung des Verschlusskonzepts
GA B: Integritätserhalt	Z9	keine Beeinflussung des ewG durch Oberflächenprozesse	keine	-
	Z10	keine Beeinflussung des ewG durch thermische Prozesse	gering	lokale Maßnahme als Teil des technischen Verschlusskonzepts
	Z11	keine Beeinflussung Carnallitit-führender Bereiche	gering	Gewährleistung hinreichender Sicherheitsabstände
	Z12	keine Integritätsverletzung durch Gasentwicklung und Gasdruckaufbau	gering	keine Gasbildung bei Wechselwirkung im geochem. Milieu mit Salzschnmelzen
	Z13	kein menschliches Eindringen	keine	

Von den vorgenannten Zielstellungen ausgehend, benennt das Sicherheitskonzept die in Tab. 2-2 beschriebenen Maßnahmen, die hier in Bezug zu den Anforderungen an die Materialauswahl und Konzeptentwicklung gesetzt werden. Entscheidend ist, dass die bereits vorhandenen Verschlusskonzepte lediglich um ein zusätzliches Element ergänzt werden, weshalb die veränderte Detailplanung sich ausschließlich auf dieses Element bezieht. Neben allgemeinen Anforderungen wie der Wirksamkeit der Verschlüsse von mindestens 50.000 Jahren, nach dem der Salzgrus als Langzeitdichtung garantiert wirksam sein soll, ergeben sich spezifische Anforderungen wie z.B. die Kompatibilität zum Wirtsgestein und den angrenzenden Funktionselementen sowie zur Gewährleistung einer möglichst schnellen Wirksamkeit.

Tab. 2-2: Maßnahmen zur Umsetzung der Zielstellungen aus dem Sicherheitskonzept (Bertrams et al., 2020a) und deren Relevanz für SaVE bzw. daraus abzuleitende Anforderungen an SSS-Auswahl und -konzept.

	Ziel	Inhalt	Relevanz für SSS / Anforderung SaVE-Vorgehen	
GA A: vollständiger Einschluss	M1-M3	Endlagerbergwerk mit möglichst kleinem Hohlraumvolumen; gut charakterisierbare Formation; keine Lösungseinschlüsse in der Formation	gering	Möglichst keine zusätzlichen Hohlräume für zusätzliches Verschlusselement erstellen; vorhandene Elemente werden teilweise ersetzt oder ergänzt
	M4	ausreichende Sicherheitsabstände zu den Tagesschächten	gering	bereits bei der Auffahrung der Zugangsstrecken zur Planung ihrer Langzeitabdichtung berücksichtigt
	M5	spezifizierter hydraulischer Widerstand, bis Salzgrus als Langzeitbarriere wirksam ist.	hoch	Integrität des SSS-Elements ist bestenfalls länger als 50.000 a gegeben
	M6/M7	Salzgruskonzept - Minimierung des Hohlraumvolumens; frühere Verheilung ALZ	mittel	Prüfung, ob eine Optimierung des Verschlusskonzeptes auf Salzgrusbasis mittels SSS möglich ist. Beachte: Feuchte
	M8	Minimierung der Feuchtigkeitsgehalte im Einlagerungsbereich	mittel	günstig für SSS-Konzept; Verringerung geo-chem. Wechselwirkungen
	M9	Schachtverschlusselemente sind diversitär auszulegen	hoch	SSS-Element als zusätzliches diversitäres Element im Verschlusssystem
	M10	sequentielle Auffahrung der benötigten Hohlräume; Maßnahmen zur Abtrennung befüllter Bereiche	mittel	SSS können optional als (schnell wirksame) Funktionselement in entsprechenden Verschlusssystemen eingesetzt werden
	M11	getrennte Einlagerung der Abfälle mit unterschiedlichen Eigenschaften	keine	-
GA B: Integritätsverhalten	M12	ausreichende Sicherheitsabstände zu thermisch sensiblen Mineralphasen (Carnallit)	keine	relevante geotechnische Verschlussbauwerke werden nur im Steinsalz errichtet; Sicherheitsabstände eingeplant
	M13	Errichtung des Endlagers in einer Salzformation mit ausreichender Mächtigkeit	keine	-
	M14	keine aktiven tektonischen Prozesse; Salzaufstieg praktisch abgeschlossen	keine	-
	M15	Begrenzung der Temperaturen im Einlagerungshorizont auf 100°C ⁶	keine	SSS-Element wird außerhalb der Einlagerungsbereiche erstellt; eine Temperaturbeeinflussung wird durch Sicherheitsabstände verhindert
	M16	kein menschliches Eindringen	keine	-
	M17	Vermeidung von Kritikalität	keine	-

⁶ Gemäß der Anpassung der zulässigen Maximaltemperatur durch BGE 02/2024 (Fußnote 4) wurde der Grenzwert heraufgesetzt.

2.2 Konzeptionelle Vorüberlegungen für die Anwendung von SSS in den Referenz-Verschlussystemen

Der sichere Einschluss der radioaktiven Abfälle im Endlager wird durch ein gestaffeltes Barrierensystem gewährleistet, dessen Wirksamkeit durch entsprechende Integritätsnachweise belegt sein muss (siehe Abb. 2-1). Die wesentliche Barriere im Endlager ist das Wirtsgestein Steinsalz also die geologische Barriere selbst. Unabhängig von einer flachen oder steilen Lagerung kann das Staßfurt-Steinsalz als die zur Auffahrung des Endlagers vorgesehene Wirtsgesteinsformation betrachtet werden. Aufgrund seiner praktischen Dichtheit gegenüber Fluiden (Gas bzw. Salzlösung) gewährleistet es einen vernachlässigbar kleinen advektiven Stofftransport, wenn seine Integrität sichergestellt ist. Transportprozesse erfolgen dann maßgeblich durch Diffusion. Für den sicheren Einschluss der radioaktiven Abfälle genügt die Integrität innerhalb des einschlusswirksamen Gebirgsbereiches (ewG), also eines definierten Bereiches um die eingelagerten Abfälle (Mönig et al., (2012)).

Um eine dauerhafte Abdichtung des Einlagerungsbereiches zu erreichen, können schnell wirksame und langfristige Dichtelemente kombiniert werden. Dabei ist neben dem jeweiligen Dichtelement selbst auch dessen Kontakt zum Wirtsgestein und die Abdichtung der Auflockerungszone nötig.

Aufbauend auf den Maßnahmen des Sicherheitskonzeptes, kann das Verschlusskonzept wie folgt beschrieben werden:

- (1) Langfristig erfolgt der Verschluss des Endlagers dezentral über weite Teile des Grubengebäudes durch kompaktierenden Salzgrus in den Grubenbauen der Einlagerungsbereiche (M6) und in den Richtstrecken (M7).
- (2) Um die Sicherheit gegen den Zutritt von Lösungen bis zum Erreichen eines ausreichend hohen hydraulischen Widerstandes durch den Salzgrus zu gewährleisten, sind außerdem schnell wirksame Verschlüsse nötig. Unter anderem werden dazu nach Beendigung der Einlagerung, in den Richtstrecken zwischen dem Infrastrukturbereich und den Einlagerungsbereichen sowie in den Tagesschächten, Verschlussbauwerke aus verschiedenen Materialien (z.B. MgO- oder Salz-Beton) mit definiertem hydraulischem Widerstand qualitätsgesichert errichtet (M5).
- (3) Insbesondere die Dichtwirkung der Schachtverschlüsse wird durch mehrere Dichtelemente aus verschiedenen Materialien (u.a. Bentonit, Bitumen-/Asphalt oder MgO-Betone) gewährleistet (M9).

In den Punkten (2) und (3) besteht somit Potential für solche SSS, die nach dem Erstarren als monolithische Körper eine geringe Permeabilität, einen guten Kontakt zum angrenzenden Salzgestein und eine ausreichende Festigkeit / Steifigkeit besitzen, so dass sich zusammen mit dem umgebenden Wirtsgestein wieder eine genügend geringe Permeabilität einstellt. Die kurzfristige Abtrennung vollständig beladener Einlagerungs(teil)bereiche vom verbleibenden Grubengebäude durch geotechnische Bauwerke (z.B. Salzgrus-Schüttdämme) wird im Sicherheitskonzept (Bertrams et al. 2020a) nicht als Verschlussbauwerk betitelt (M10). Diese sind damit kein Ansatzpunkt dieses Projektes.

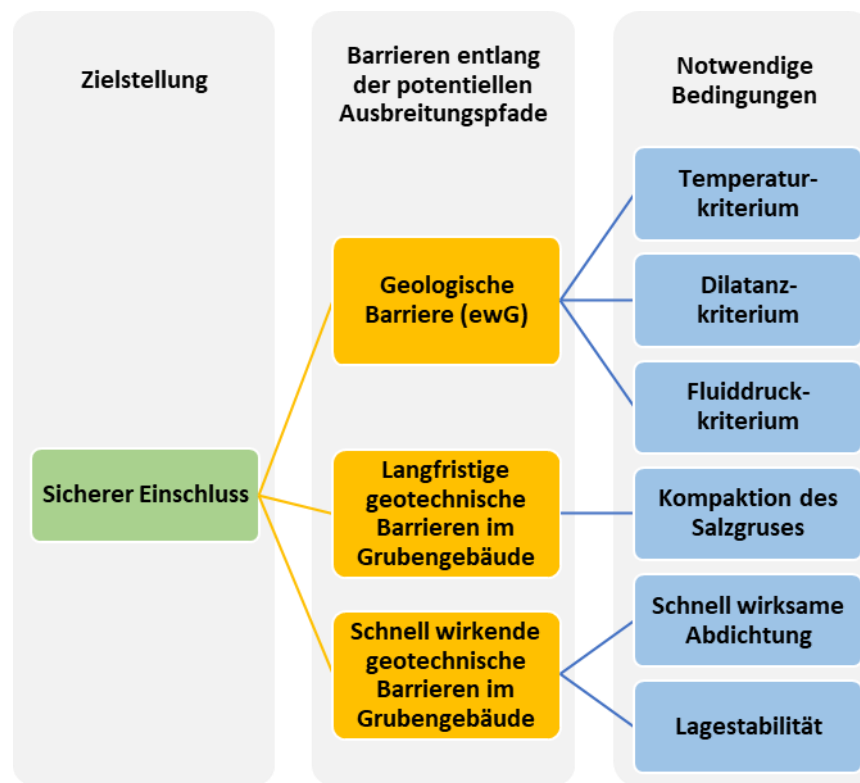


Abb. 2-1: Schema zur Gewährleistung eines sicheren Einschlusses radioaktiver Abfälle im Endlager nach (Buhmann et al., 2008).

Während angenommen wird, dass die geotechnische Langzeitdichtung im ewG ausschließlich über den kompaktierten Salzgrus erfolgt, ist es sinnvoll im Bereich der Verschlussbauwerke jeweils eine Diversität der schnell wirkenden und der langfristig wirkenden Elemente herzustellen. Beide Anwendungsfälle sind potentiell für Salzschnmelzen relevant. Dabei sollte das Dichtelement, entsprechend seiner gewünschten Wirkung, jeweils in Strömungsrichtung, vor der definierten Langzeitdichtung aus Steinsalz liegen. Hinzu kommt die Möglichkeit der Vergütung granularer Elemente. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der Anwendungsmöglichkeiten und ihrer relativen Positionierung (Tab. 2-3). Diese Möglichkeiten beruhen auf dem Grundgedanken, einerseits den Zufluss von Lösungen aus dem Deckgebirge durch den Schacht und durch die Zugangsstrecken bis in den Einlagerungsbereich genauso zu vermeiden, wie den Austritt von Gasen aus dem Einlagerungsbereich durch die Zugangsstrecken und durch den Schacht nach oben. Die Auslegung gegen den Austritt von Lösungen ist nicht notwendig, da das Sicherheitskonzept vorsieht, die im Bereich des Endlagers vorhandenen Lösungen durch die Wahl des Standortes und die Erkundung bis auf ein zu vernachlässigendes Volumen begrenzen zu können.

Tab. 2-3: *Potentielle Anwendungsmöglichkeiten von SSS in Strecken und/oder Schachtverschlüssen für Referenzfälle mit unterschiedlicher zeitlicher Wirksamkeit – schnell oder langfristig – bzw. unterschiedlicher Richtung des Fluidangriffs - von der Infrastruktur- oder Einlagerungsseite – (vgl. Abb. 2-3, Abb. 2-7 und Abb. 2-9).*

Referenzfall-Nr.	Wirkung der Salzschnmelze als	Anwendungsort	
		Streckenverschluss (vgl. Abb. 2-3)	Schachtverschluss (vgl. Abb. 2-7 und Abb. 2-9)
1	schnell wirksame Dichtung gegen eindringende Lösungen	infrastrukturseitig vor der Langzeitdichtung aus Salzgrus	oberhalb der Langzeitdichtung aus Salzgrus/Steinsalzblöcken
2	langfristige Dichtung gegen eindringende Lösungen	einlagerungsseitig angelehnt an schnell wirkendes Dichtelement	unterhalb schnell wirkender Dichtelemente wie z.B. Bentonit
3	schnell wirksame Dichtung gegen austretende Gase	einlagerungsseitig vor der Langzeitdichtung aus Salzgrus	unterhalb der Langfrisdichtung aus Salzgrus/Steinsalzblöcken
4	langfristige Dichtung gegen austretende Gase	infrastrukturseitig angelehnt an schnell wirkendes Dichtelement	oberhalb anderer schnell wirkender Dichtelemente
5	Füllung eines vorhandenen granularen Verschlusselementes bzw. eines Restvolumens	Salzgrus	Salzgrus, Kies, Schotter, zwischen und um Salzschnittblöcke

2.2.1 Endlagerlayout und Verschlusskonzept

Das Endlager wird unabhängig von der konkreten geologischen Situation sowohl für die flache als auch für die steile Lagerung (vgl. Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c) planmäßig mit zwei Tagesschächten erschlossen (Abb. 2-2), die das Endlagerniveau im Wirtsgestein, dem Staßfurt-Steinsalz, erreichen. In der näheren Umgebung der Schächte wird ein zentraler Infrastrukturbereich für sämtliche, den Endlagerbetrieb unterstützende, Aufgaben und Prozesse erstellt. Von hier aus erfolgt die Verbindung zum Einlagerungsbereich durch zwei sogenannte Richtstrecken, die parallel zueinander zu den Einlagerungsfeldern führen und seitlich an ihnen entlang. Die Richtstrecken werden durch Querschläge verbunden die die Einlagerungsfelder erschließen. Ein einzelnes Einlagerungsfeld umfasst einen Querschlag und alle von ihm ausgehenden Einlagerungsstrecken. Die Einlagerungsstrecken dienen bei der Streckenlagerung als endgültiger Ablageort für die Abfallgebinde. Dabei werden die Behälter etwa in der Mitte der Strecke in definierten Abständen nacheinander direkt auf der Sohle abgelegt. Bei der vertikalen Bohrlochlagerung in steil gelagerten Salzformationen sind in den Einlagerungsstrecken zusätzlich vertikal in die Tiefe gerichtete Bohrlöcher Aufnahme der Behälter vorhanden. Die Abstände der Strecken bzw. der Bohrlöcher untereinander und die der Behälter zueinander sowie deren Beladung sind so ausgelegt, dass an der Kontur der

Behälter zu keinem Zeitpunkt eine Temperatur oberhalb der zulässigen Grenztemperatur (siehe Fußnote 1) entsteht. Die Einlagerung erfolgt vom schachtfürnsten Einlagerungsfeld in Richtung der Schächte, wobei die Abfälle mit der geringsten Wärmeentwicklung zuerst eingelagert werden und Abfallgebinde mit Brennelementen zuletzt. Exemplarisch zeigt Abb. 2-2 das Endlagerlayout für die Streckenlagerung in flach gelagerten Salzen.

Für das technische Verschlusskonzept ist zwischen Verfüllmaßnahmen während des Einlagerungsbetriebes und Abdichtungsmaßnahmen im Rahmen des Endlagerverschlusses zu unterscheiden.

Während der Betriebsphase wird der zu einem Abfallgebinde gehörige Streckenabschnitt jeweils zügig nach der Einlagerung mit naturtrockenem Salzgrus verfüllt. Einlagerung und Verfüllung schreiten wechselweise voran, bis eine Einlagerungsstrecke vollständig verfüllt ist. Sind sämtliche Einlagerungsstrecken eines Einlagerungsfeldes verfüllt, werden der Querschlag und die zugehörigen Richtstreckenabschnitte ebenfalls mit naturtrockenem Salzgrus gefüllt, um die Feuchtigkeit im Einlagerungsbereich gering zu halten. Der Einlagerungs- und der Verfüllprozess erfolgen im Rückbau, also vom schachtfürnsten Feld in Richtung der Schächte. Die starke Erwärmung im direkten Umfeld der Abfallgebinde führt zu einem zügigen Aufkriechen des Gebirges und zu einer beschleunigten Kompaktion des Salzgruses in den Einlagerungsstrecken, und somit zu einer frühzeitigen Abdichtwirkung. Die Anordnung der Abfallgebinde nach ihrer Wärmeleistung führt außerdem zu einem verstärkten Wärmeeintrag im Bereich der spät eingelagerten Abfälle und somit auch hier zu einem beschleunigten Kriechen des umgebenden Salzgesteins.

Entsprechend des Sicherheitskonzeptes sind nur in den beiden Schächten bzw. den beiden Richtstrecken geotechnische Verschlussbauwerke vorgesehen (vgl. Abb. 2-2). Gleiches gilt für die vertikale Bohrlochlagerung in steil gelagerten Salzen, die hier ohne Abbildung ist (Bertrams et al. 2020b). Aufgrund der geologischen Rahmenbedingungen unterscheiden sich diese Verschlussbauwerke in Strecken und Schächten.

Im Rahmen des Projektes RESUS (Mönig et al., 2020) wurde jeweils ein spezifisches Verschlusskonzept für die flache und für die steile Lagerung aus einer generischen Geologie abgeleitet (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020b). Für die hier durchzuführende Machbarkeitsstudie definieren diese Konzepte die Positionen der Verschlussbauwerke im Endlager, ihre Dimensionen und Baustoffe und den Bezug zu Eigenschaften des Wirtsgesteins. Dazu werden dem Abdichtsystem auf Basis bewährter (funktionsgeprüfter) Einzelkomponenten (MgO-Baustoff bzw. Salzgrus) zusätzliche SSS-Elemente mittel- oder unmittelbar vorgelagert bzw. z.B. zwischen MgO-Beton-Elemente, die als Widerlager wirken, integriert.

Es wird abgeschätzt, dass ein Funktionselement eine minimale Länge in der Größenordnung der zweifachen Diagonale seines Querschnittes besitzen muss, um die Wirksamkeit sicherzustellen. Zusätzlich wird festgelegt, dass diese minimale Länge hier für alle zu verschließenden Grubenräume auf der Basis der größten abzudichtenden Diagonale der Verschlusskonzepte von RESUS beruhen soll. Dabei handelt es sich um die Richtstrecke im Kontrollbereich RESUS S2 (Bertrams et al., 2020b), mit einer geschätzten Diagonalen inklusive des Nachschnittes von 12,5 m. Dementsprechend soll jedes Funktionselement aus Salzschnelze zunächst eine Länge von 25 m oder mehr aufweisen. Eine spätere Detailbetrachtung inklusive Randeckten und Festigkeitsparametern bleibt davon unberührt.

Die Konzepte nutzen aufgrund der besseren Nachvollziehbarkeit konkrete Längen, die jedoch vorbehaltlich zukünftiger Bewertungen zu betrachten sind. Die Positionierungen des jeweiligen Salzschnmelzen-Dichtelements sind vorläufig und dienen u.a. zur Diskussion potentieller Wechselwirkungen mit den anschließenden Verschlusselementen und den daraus hervorgehenden Rahmenbedingungen für SSS.

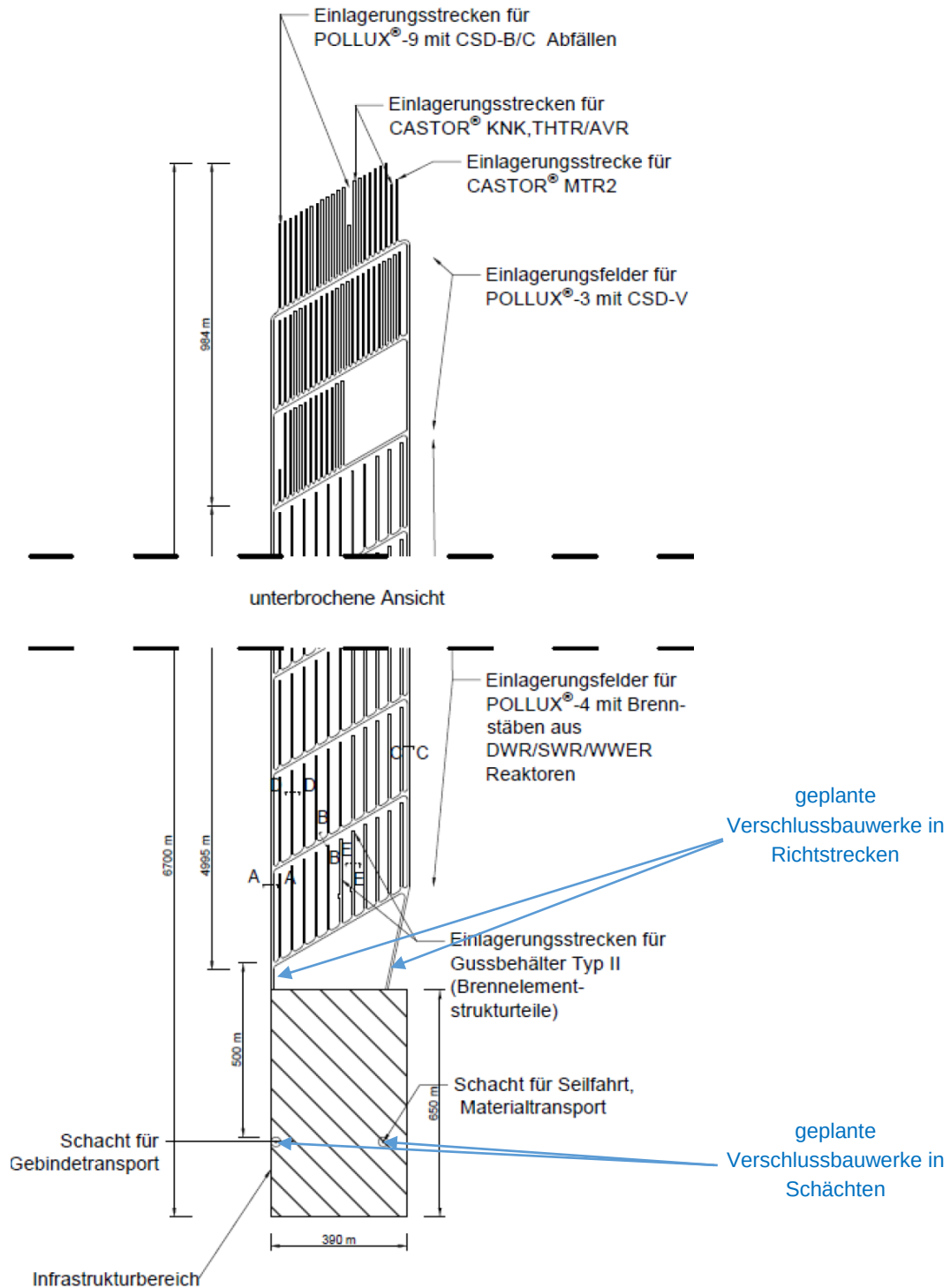


Abb. 2-2 : Schematischer Grubenriss des Grubengebäudes (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c).

2.2.2 Horizontales Verschlussystem in flach oder steil gelagerten Salzformationen

Da sowohl für die flache als auch für die steile Lagerung vorausgesetzt wird, dass die horizontalen Verschlussbauwerke vollständig und mit großem Abstand zu anderen Gesteinen inmitten des Wirtsgesteins erstellt werden, wird in beiden Fällen das gleiche Verschlussystem geplant. Das aktuelle geotechnische Verschlusskonzept sieht vor, dass nach der vollständigen Verfüllung aller Grubenräume des Einlagerungsbereiches dessen Verschluss und damit seine Trennung vom Infrastrukturbereich erfolgt. Beide Richtstrecken werden dazu jeweils von einem symmetrischen Abdichtbauwerk aus 100 m langen, stirnseitig erstellten MgO-Beton-elementen (Massenbeton), die als schnell wirksame Dichtung und Widerlager dienen, sowie einem dazwischen liegenden 300 m langen Verfüllbereich aus qualifiziertem Salzgrus (mit definierter Korngrößenverteilung und max. 1 Ma-% Wasser angefeuchtet), der schließlich nach erfolgter Kompaktion als Langzeitdichtung wirken soll, dauerhaft verschlossen (Abb. 2-3, „RESUS“).

Von diesem Referenz-Konzept ausgehend bietet sich an, gegen zuströmende Lösungen aus dem Schachtbereich ein zusätzliches Salzschnelzen-Dichtelement im schachtseitigen Widerlager und somit vor dem Salzgrus zu errichten (Abb. 2-3, „SalVE 1“). Hierdurch kann sowohl von einer schnellen Wirkung, aber auch von einer langfristigen profitiert werden (vgl. Tab. 2-3). Die Einrahmung durch Widerlager, sorgt einerseits für ein definiertes Füllvolumen, das den Nachweis einer vollständigen Füllung erleichtert. Andererseits senkt sie die Anforderungen an die Festigkeit der Schnelze, da die Schnelze unabhängig von äußeren Kräften oder einer Volumenzunahme bei Reaktionen mit Lösungen an ihrem Einbauort verbleibt. Das im RESUS-Grundkonzept ursprünglich monolithisch geplante 1. MgO-Beton-Widerlager wird nach 75 m unterbrochen und dort ein Salzschnelzen-Dichtelement mit einer Länge von 25 m eingeschaltet, an das sich der 2. Teil des MgO-Beton-Widerlagers mit 25 m Länge anschließt. Danach folgen der Verfüllabschnitt mit qualifiziertem Salzgrus, der auf 275 m reduziert wurde sowie das, das Verschlussystem abschließende 100 m lange 3. MgO-Betonelement (Abb. 2-3, „SalVE 1“). Im Fall einer geplanten Abdichtung gegen Gasaustritte aus dem Einlagerungsbereich sind die Bauabschnitte der Streckenabdichtung zu spiegeln (SalVE 2“) bzw. zu wiederholen SalVE 1 + 2. Alternativ kann das poröse Medium Salzgrus durch Schnelze ergänzt werden und somit eine geringere initiale Porosität erreichen (Abb. 2-3, „SalVE 3“). Dabei muss die vorgesehene Feuchtigkeit des Salzgruses berücksichtigt werden, gegebenenfalls sogar abgesenkt werden.

Obwohl sich laut Endlagerkonzept für die flache Lagerung (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c) die Richtstreckenprofile im Kontrollbereich und im Überwachungsbereich etwas unterscheiden, besitzen sie jeweils einen Querschnitt von etwas über 24 m² (siehe Abb. 2-4). Im Gegensatz dazu besitzt die Richtstrecke des Kontrollbereiches im Endlagerkonzept für die steile Lagerung einen Querschnitt von über 56 m². Mindestens für den Bau von schnell wirksamen, geotechnischen Barrieren ist ein Nachschnitt der Kontur zur Verkleinerung der Auflockerungszone (ALZ) durchzuführen, sodass hier noch größere Querschnitte zu erwarten sind. Es wird angenommen, dass die Sohle um 1 m, die Stöße und die Firste um jeweils 0,5 m erweitert werden müssen.

Im Anschluss werden zuerst die Einbauten des Infrastrukturbereiches demontiert und dann alle zugehörigen Grubenräume mit Schotter verfüllt. Dieser poröse Füllkörper dient als Speichervolumen für zutretende Lösungen bzw. Gase und ist damit ein verzögerndes Element im Verschlussystem. Es folgt der Verschluss beider Schächte, die für eine generische Geologie hier als gleichartig angesehen werden.

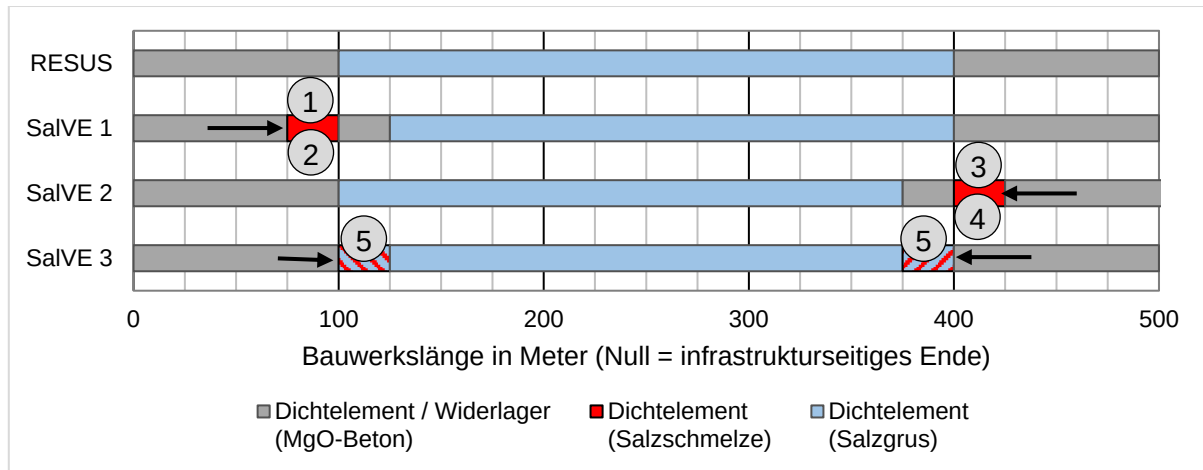


Abb. 2-3: Horizontales Verschlussbauwerk aus dem RESUS-Projekt nach (Bertrams et al., 2020a) modifiziert um ein bis zwei Elemente aus Salzschnmelze. Referenzfälle 1-5 siehe Tab. 2-3; Pfeilrichtung kennzeichnet zu behindernden Fluidzutritt.

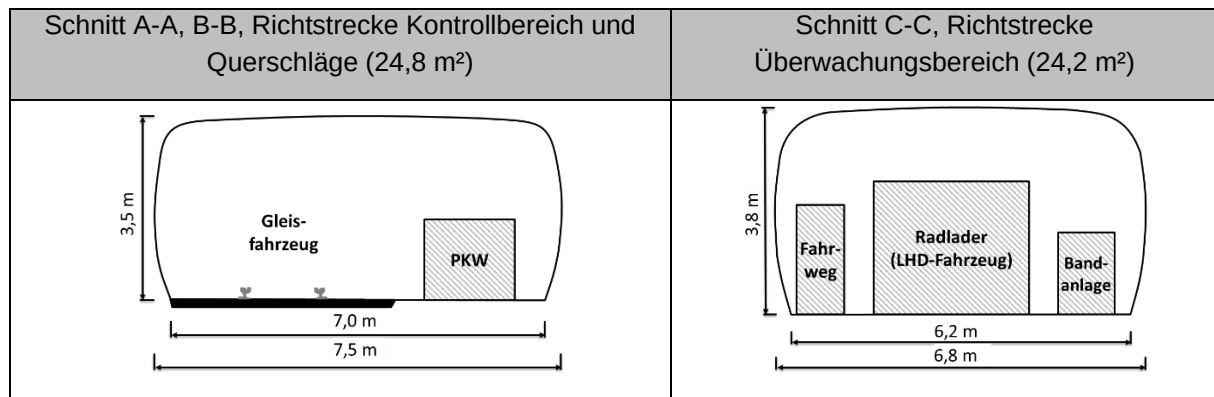


Abb. 2-4: Richtstreckenprofile für die Streckenlagerung in flach gelagerten Salzformationen im Vorhaben RESUS S1 (S3) nach (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c).

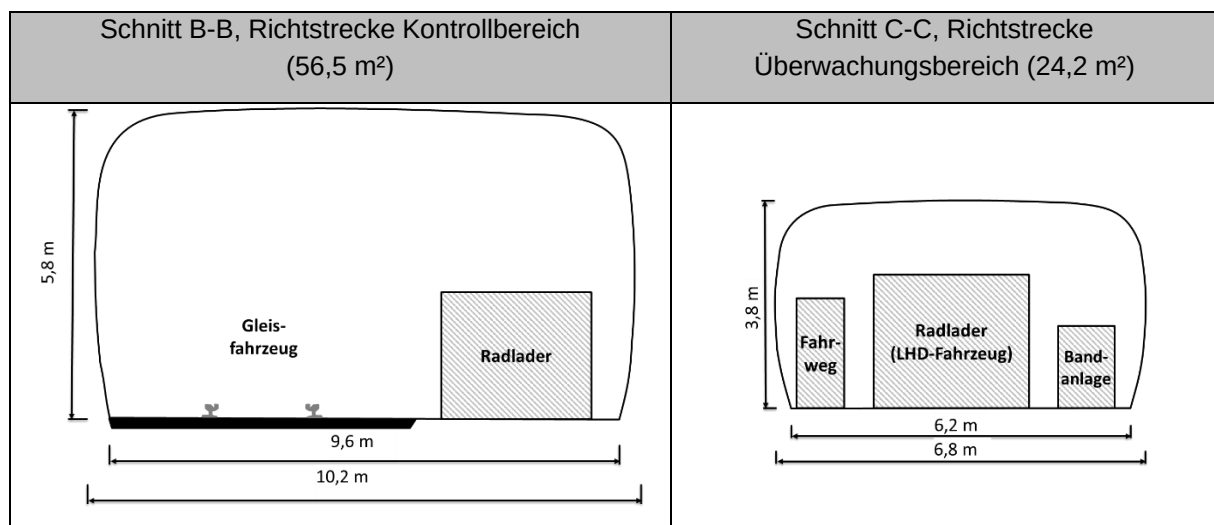


Abb. 2-5: Richtstreckenprofile für die vertikale Bohrlochlagerung in steil stehenden Salzformationen im Vorhaben RESUS S2 nach (Bertrams et al., 2020b)

2.2.3 Vertikales Verschlusssystem in flach gelagerten Salzformationen

Zur sicherheitlichen Bewertung von Endlagern in Salzformationen mit flacher Lagerung wurden bisher die folgenden Projekte in Deutschland bearbeitet:

- KOSINA (2015-2018) (Bollingerfehr et al., 2018)
- RESUS S1 und S3 (2018-2020) (Bertrams et al., 2020a; Bertrams et al., 2020c)

Entsprechend der zeitlichen Entwicklung werden die zuletzt angefertigten Berichte des Projektes RESUS als Grundlage für das Endlagersystem herangezogen.

Die stratiform gelagerten Salzlagerstätten weisen für die vorkommenden Evaporitgesteine aufgrund ihrer sedimentären Genese in vertikaler Abfolge eine große lithologische Vielfalt auf, wie sie z.B. beim Auffahren der Schächte als Schichtprofil angetroffen wird (Abb. 2-6). Aufgrund sukzessiver Änderungen der Lösungszusammensetzung und der daraus folgenden Minerausscheidungen variieren innerhalb des Salinars die Gesteinsvarietäten von den klassischen, plastisch deformierbaren Salzgesteinen (Steinsalz, Kalisalz) über niedrig poröse Tongesteine (Salztone) bis hin zu spröden Festgesteinen (Anhydrit). Die lithologische Gesteinsabfolge ist zyklisch und tritt in mehreren Ausscheidungsfolgen auf. Gleichzeitig können die Mächtigkeiten und die lithologische Ausbildung innerhalb der verschiedenen stratigrafischen Einheiten, abhängig von der spezifischen lokalen Situation, erheblich variieren.

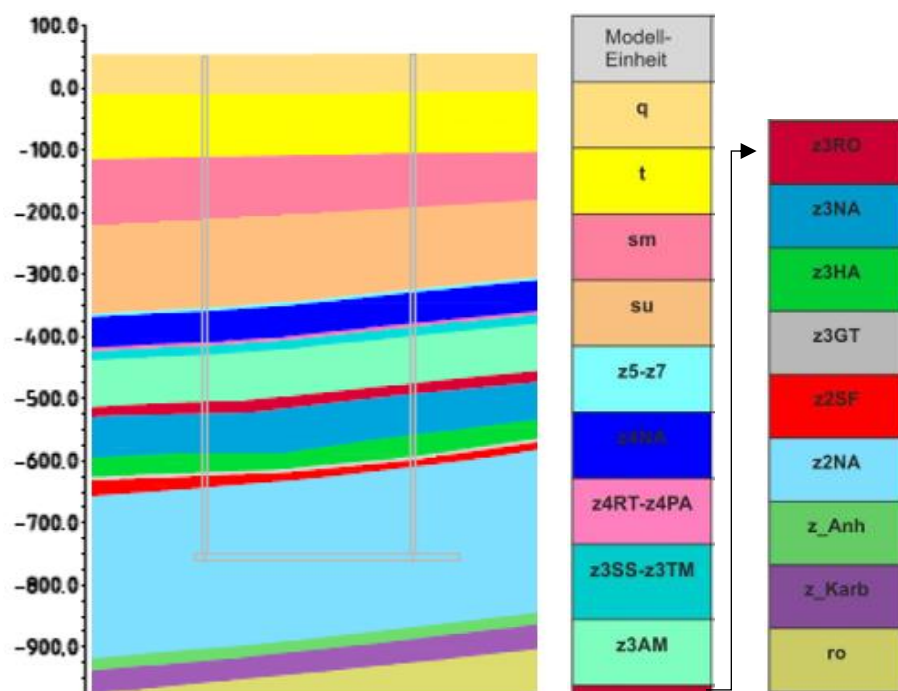


Abb. 2-6: Geologischer Schnitt im Bereich der Tagesschächte bei flacher Lagerung (Bertrams et al., 2020a).

Die Funktion der Schachtverschlüsse im Sicherheitskonzept ist, einen Zutritt ungesättigter Wässer aus der Deckgebirge sowie einen Austritt von Nukliden aus dem Endlager zu verhindern. Die Abdichtung des Endlagers gegen zutretende Grundwässer aus dem Deckgebirge bzw. von der Tagesoberfläche ist Teil des Verschlusskonzeptes und erfolgt im z4NA bzw. z5 – z7 (vgl. Abb. 2-6). Sie verfügt aller Voraussicht nach über eine Bentonit-

Dichtung unterhalb des letzten Grundwasserleiters im Übergang zum Salinar, wird hier aber, wie sämtliche Verschlusselemente außerhalb des Staßfurt-Steinsalzes nicht weiter spezifiziert.

Aufgrund des herangezogenen geologischen Modells (Abb. 2-6) und des Endlagerniveaus in einer Tiefe von -725 mNN bzw. ca. 800 m Teufe, stehen für den Verschluss im Staßfurt-Steinsalz ca. 113 m für den Einbau der „Salinardichtung“ zur Verfügung (Bertrams et al. 2020a, Bertrams et al. 2020c). Davon werden zumindest 100 m für die Abdichtung als nutzbar erachtet. Innerhalb dieses Bereiches ist die 30 m lange Langzeitabdichtung aus qualifiziertem Salzgrus angeordnet, die auf einem MgO-Widerlager aufsetzt. Darüber befindet sich eine Filterschicht (z.B. Schottersäule), gefolgt von einem weiteren Widerlager aus Magnesiabeton (Länge = 20 m), dass eine schnelle Dichtung gewährleistet. Den Abschluss bildet eine weitere Filterschicht (siehe Abb. 2-7 „RESUS“).

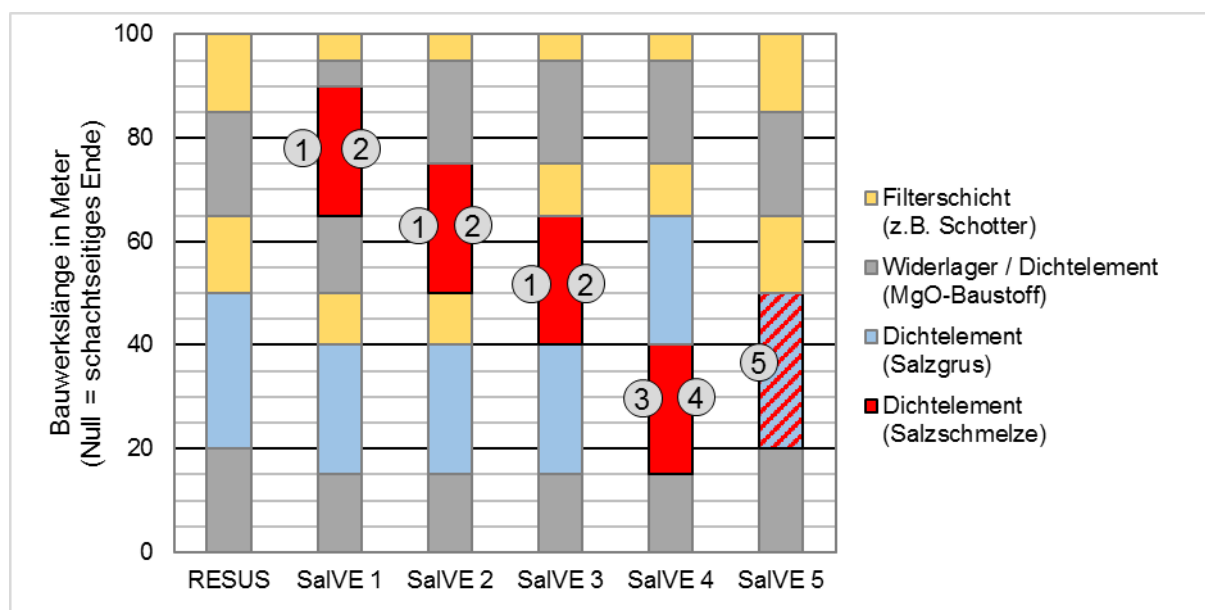


Abb. 2-7: Gegenüberstellung des vertikalen Verschlussbauwerkes für die flache Lagerung (Bertrams et al., 2020a) ohne Salzschnmelze (RESUS) und mit (SalVE 1-5) mit Nummern entsprechend den zugehörigen Referenzfällen ihrer Wirkungen nach Tab. 2-3.

Es In Anlehnung an Tab. 2-3 können innerhalb des Verschlussystems „Schacht“ die in Abb. 2-7 dargestellten theoretischen Positionen für den Einsatz von Salzschnmelzen identifiziert werden. Es wird vorausgesetzt, dass alle vorhandenen Funktionselemente, gegebenenfalls verkürzt, erhalten bleiben. Für die Optimierung der Schachtverschlüsse in den Fällen SalVE 1 bis 3 wird davon ausgegangen, dass bei Zutritt von Lösungen aus dem Deckgebirge eine SSS-Positionierung unterhalb der ersten schnell wirksamen Dichtung und oberhalb des Salzgruses sowohl einen sofortigen Beitrag zum Schutz des Salzgruses, als auch einen langfristigen Beitrag leisten kann. Während SalVE 1 ein SSS-Dichtelement mit geringer Festigkeit zwischen zwei Widerlagern verspannt, kann es alternativ gemäß SalVE 2 auch auf die untere Filterschicht oder wie in SalVE 3 direkt auf die Schmelze aufgebracht werden. Die Positionierung der Schmelze unterhalb des Salzgruses in SalVE 4 fokussiert die Dichtwirkung gegen Gase aus dem Endlager, hierbei kann jedoch auch sichergestellt werden, dass von oben zutretende Lösungen NaCl-gesättigt sind. SalVE 5 beschreibt die Vergütung des

Salzgruses durch den Einsatz der Schnelze. Dies kann über die gesamte Länge oder aber als eine Übergangsform mit Salve 3 oder 4 ausgeführt werden.

wird deutlich, dass aufgrund der geringen vertikalen Erstreckung der Schächte innerhalb des Wirtsgesteins ein zusätzliches Funktionselement mit der abgeschätzten Länge von 25 m zu Lasten der Bauhöhen der bereits vorhandenen Funktionselemente geht. Möglicherweise ist ein Austausch unumgänglich, wenn eine Mindestlänge eines Elementes, und damit seine volle Funktion, sonst nicht eingehalten werden können. In diesem Fall wäre eine Redundanz nicht ausreichend, sondern nur eine bessere Wirkung gegenüber den ursprünglich geplanten Dichtelementen. Sollte die Salzschnelze bereits bei geringerer Länge einen positiven Beitrag leisten können oder insgesamt eine größere Abdichtlänge im Wirtsgestein einbaubar sein, wären wiederum keine Veränderungen an bestehenden Elementen nötig. Aus diesem Grund können die Längenangaben hier zunächst nur der Illustration dienen.

2.2.4 Vertikales Verschlusssystem in steil stehenden Salzformationen

Zur sicherheitlichen Bewertung von Endlagern in Salzformationen mit steiler Lagerung wurden bisher die folgenden Projekte in Deutschland bearbeitet:

- ISIBEL (2005-2010) (Buhmann et al., 2008)
- KOMTESSA (2009-2016) (Bollingerfehr et al., 2013)
- VSG (2010-2013) (Fischer-Appelt et al., 2013)
- RESUS S2 (2018-2020) (Bertrams et al., 2020b),

wobei hier der Bericht RESUS S2 als Grundlage herangezogen wird.

Die geologische Situation in RESUS S2 (Bertrams et al., 2020b) wird wie folgt zusammengefasst. Ausgehend von ursprünglich horizontal abgelagerten Salzschnichten ergaben sich unter dem Druck der auflastenden Gesteine und dem Dichteunterschied bereits während der Diagenese bzw. danach, als Ergebnis von tektonischen Gebirgsbewegungen, deutliche Lagerungsänderungen (allgemein unter dem Begriff Halokinese zusammengefasst), die zu der morphologischen Ausprägung heutiger Salzformationen geführt haben. Laterale Salzwanderung führte zu strukturellen Veränderungen in der Lagerstätte, die in Form von Falten, Abscherungen, Großboudinagen⁷ oder auch begrenzten Aufwölbungen (Salzkissen) bis hin zu lokalen Sattelbildungen manifestiert sind (Abb. 2-8).

Als repräsentative Situation für einen Salzdiapir in Norddeutschland hat die salinare Schichtenfolge des Zechsteins während des Salzaufstieges die Hangendschnichten aus der Trias, Jura und Kreide durchbrochen. Oberhalb des Salzspiegels hat sich ein Gipshut (cr) mit einer Mächtigkeit zwischen 55 m und 80 m ausgebildet, der von tertiären (20 m) und quartären (70 m) Sedimenten bedeckt ist. Die Salzstruktur selbst besitzt im Kern ein mächtiges und homogenisiertes Steinsalz der Staßfurt-Formation (z2HS), das ausgehend von der Basis in die Modelleinheiten Knäuelsalz (z2HS1), Streifensalz (z2HS2) und Kristallbrockensalz (z2HS3) unterschieden werden kann. Es bildet mit ausreichenden Abständen zum Staßfurt-

⁷ Bezeichnung für eine tektonische Verformung von dünnen, kompetenten Gesteinslagen, die in plastischerem (inkompetentem) Gestein eingebettet sind: Unter Druckeinwirkung zerreißt die harte Gesteinslage, und das plastischere Gestein wird in die Bruchstellen gedrückt, sodass sich wurstartige Gesteinskörper bilden.

Kaliflöz (z2SF) sowie zum geklüfteten und in Schollen zerbrochen Hauptanhydrit (z3HA) das Wirts- und Barrieregestein für den ewG (Bertrams et al., 2020b).

Die beiden Tagesschächte durchteufen das Quartär als süßwasserführenden Grundwasserleiter bzw. das Tertiär sowie den Gipshut jeweils als Grundwassergeringleiter. Das einsöhlige Bergwerk ist in einer Tiefe von ca. - 850 mNN bzw. in einer Teufe von ca. 900 m angelegt, wobei der Einlagerungsbereich analog zur flachen Lagerung durch zwei Richtstrecken erschlossen wird (Abb. 2-8). Das Endlagerkonzept RESUS S2 sieht die Einlagerung nicht selbstabschirmender Behälter in vertikalen, bis zu 300 m langen Bohrlöchern bei einer Auslegungstemperatur von max. 100 °C⁸ vor (Bertrams et al., 2020b).

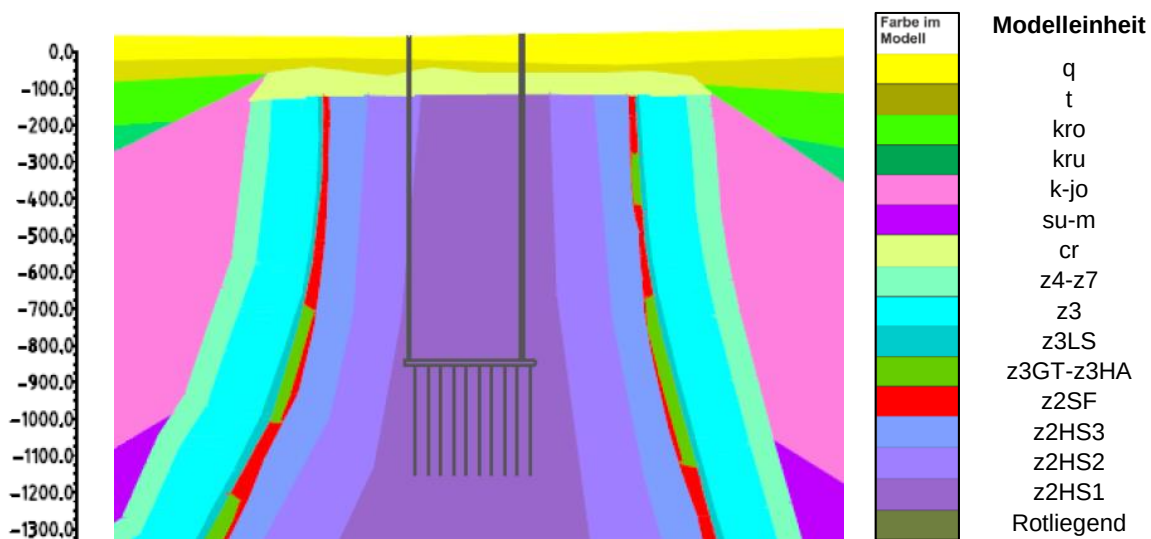


Abb. 2-8: Endlagersystem in der steilen Lagerung nach (Bertrams et al., 2020b).

Die Schachtverschlüsse in der steilen Lagerung sind wegen des aus Lockergesteinen bestehenden, wasserführenden Deckgebirges mit anschließendem Gipshut konstruktiv etwas anders aufgebaut als in der flachen Lagerung. Das obere Dichtelement unterhalb des Übergangs Deckgebirge/Gipshut-Salinar besteht aus einem Bentonit-Dichtelement (mit entsprechenden Filterschichten unter- bzw. oberhalb), das auf dem oberen Widerlager/Dichtelement aus Salzbeton sitzt, womit ein Zutritt ungesättigter (NaCl-dominierter) Salzlösungen aus dem Hangenden in den unteren Teil der Schachtröhre verhindert wird. Die nach unten folgende Filterschicht (Länge = 100 m) aus z.B. Schotter mit einem Bischofit-Depot⁹ führt zur Einstellung einer Mg²⁺-Konzentration in der Lösung, die in der Folge nichtmehr korrosiv gegen das weiter unten folgende Magnesiabaustoffelement wirkt.

Die eigentliche Langzeitdichtung bilden Salzschnittblöcke, die als gesägte Formsteine aus intaktem Steinsalz hergestellt werden, wobei die Kontakte zwischen den Salzblöcken mit der Zeit verheilen. Sie setzt auf einem Widerlager aus MgO-Baustoff auf.

⁸ Erhöhung der zulässigen Maximaltemperatur durch BGE 02/2024 (Fußnote 4).

⁹ Korrektur gegenüber RESUS S2 gemäß Rücksprache N. Müller-Hoepe

Es wird vorausgesetzt, dass ein Funktionselement aus Salzschnmelze keiner direkten ungesättigten Lösung aus dem Deckgebirge ausgesetzt wird, dass alle vorhandenen Funktionselemente erhalten bleiben und dass ein Funktionselement aus MgO-Beton die Basis des Schachtverschlusses bildet. In Anlehnung an Tab. 2-3 können daher innerhalb des Verschlusssystems „Schacht“ die in Abb. 2-9 eingezeichneten Positionen für den Einsatz von Salzschnmelzen identifiziert werden. SalVE 1 bis 3 kennzeichnen dabei Referenzfälle in denen vor allem eine Dichtwirkung gegen zutretende Lösungen angestrebt wird. SalVE 4 fokussiert eine Dichtwirkung gegen Gase. SalVE 5 beschreibt die Verfüllung von unplanmäßigen Hohlräumen an der Kontur oder zukünftig eventuell akzeptabler „Fugen“ zwischen den Steinsalzblöcken. Bei gegebener Gesamtlänge wird zunächst die Filterschicht mit Bischofitdepot um die Länge des Dichtelementes aus Salzschnmelze verkürzt.

Aus der Darstellung ergeben sich insbesondere die direkten Kontaktmaterialien wie Sand und Kies, Salzbeton, Schotter, Bischofit, Steinsalz und MgO-Baustoff sowie indirekt auch die Lösungen, zu denen eine geochemische Stabilität vorliegen muss.

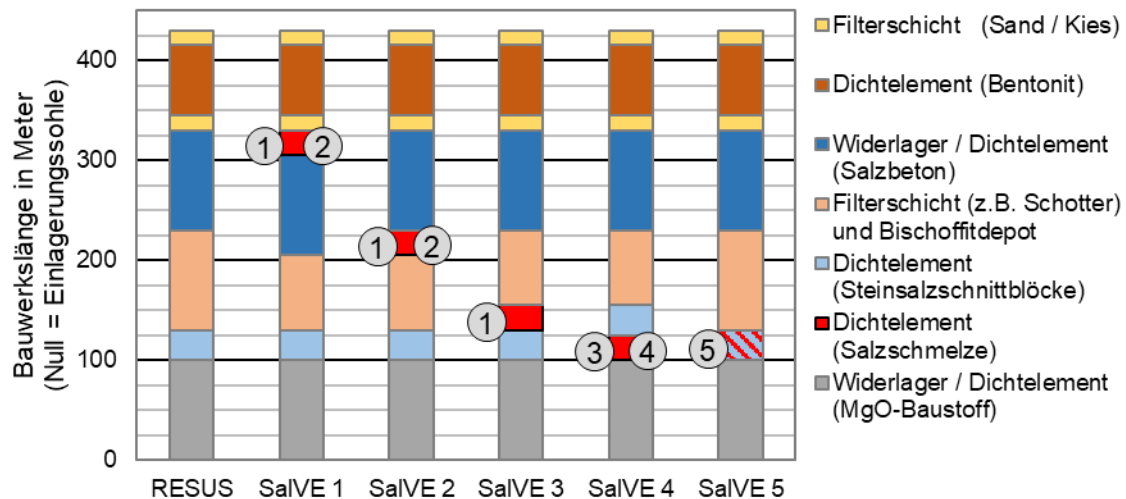


Abb. 2-9: Gegenüberstellung des vertikalen Verschlussbauwerkes für steile Lagerung nach (Bertrams et al., 2020b) ohne Salzschnmelze (RESUS) und mit Salzschnmelze (SalVE 1-5); Nummern entsprechend den zugehörigen Referenzfällen ihrer Wirkungen nach Tab. 2-3.

2.3 Kriterien zur Bewertung der Eignung von SSS

Aus dem Ziel, mit dem Einsatz einer Salzschnmelze eine Erhöhung des Sicherheitsniveaus bei gleichzeitig vertretbaren betrieblichen oder arbeitssicherheitlichen Risiken zu erreichen, ergeben sich zahlreiche Anforderungen, die in den folgenden Unterkapiteln themenspezifisch zusammengefasst werden.

Generelle Zielsetzungen und Anforderungen an potentielle Baustoffe bzw. die damit erstellten Funktionselemente für Schacht- und Streckenabdichtungen wurden unter anderem in (Müller-Hoeppe und Krone, 1999; Sitz, 2001; Sitz et al., 2003; Buhmann et al., 2008) formuliert. Aus diesen Quellen sowie den hier durchgeführten Betrachtungen zu einem konkreten Sicherheitskonzept, den Endlagersystemen und den Verschlusselementen, und im Hinblick auf die langzeitige Entwicklung ergeben sich die folgenden Anforderungen an eine Salzschnmelze, in den

unterschiedlichen Verarbeitungsstufen: Ausgangsstoffe (1), flüssige Schmelze (2) und erstarrte Schmelze (3).

2.3.1 Anforderungen an die Ausgangssalze

Die Ausgangsstoffe sollten möglichst leicht zu beschaffen, zu transportieren und zu lagern sein. Im besten Fall beträgt der Bedarf für das Bauwerk nur einen geringen oder sogar vernachlässigbaren Anteil an der weltweiten Jahresproduktion. Alternativ sollte für die zu beschaffenden Stoffe zumindest davon auszugehen sein, dass ein steigender Bedarf auch zu einer Erhöhung des Angebotes führt. Wie aus 2.2.1 bzw. 2.2.2 hervorgeht, ist mit einigen hundert bis wenigen tausend Tonnen je Bauwerk zu rechnen. Dabei sollte eine gleichbleibend hohe Qualität über möglichst lange Zeiträume lieferbar sein. Diese Qualität muss an geeigneten Maßstäben prüfbar sein. Um die Handhabung und die bergbauliche Anwendung zu vereinfachen, sollten möglichst geringe Gefahren von den Stoffen (Ausgangsstoffe, flüssige sowie erstarrte Salzschnmelze und Reaktionsprodukte) ausgehen, da sich hierdurch ein einfacheres Einbringkonzept umsetzen lässt.

Die Kosten der Salzschnmelze setzen sich insbesondere aus den Beschaffungskosten, im Weiteren aber auch aus dem Aufwand der Qualitätsprüfung, der Lagerung, dem Transport und der Verarbeitung zusammen. Sie sind kein primärer Faktor für die Eignung eines Materials, können jedoch, bei ähnlicher Eignung verschiedener SSS, als Entscheidungshilfe herangezogen werden. Ein konkurrenzfähiger Preis gegenüber MgO-Beton läge im Bereich von 50-250 €/m³ (Bindemittel MgO ca. 600-1200 €/t). Entscheidende Vorteile können auch höhere Preise rechtfertigen.

Grundsätzlich sind einfach zu handhabende Salze zu bevorzugen, die z.B. keine reizende oder ätzende Wirkung besitzen bzw. die keine Materialveränderungen unter Raumklimabedingungen vollziehen. Für die Untersuchung der Umsetzbarkeit des Salzschnmelzenkonzeptes stehen primär die Eigenschaften der flüssigen und der erstarrten Schmelze als wesentliches Eignungskriterium im Fokus. Da allerdings nach der EndlSiAnfV die Optimierung des Endlagersystems und damit auch des Verschlusssystems erreicht ist, wenn nur noch mit unverhältnismäßig hohem Aufwand eine Verbesserung erfolgen kann, dient dieses Kriterium einer abschließenden Plausibilitätsprüfung gegenüber dem erreichbaren Nutzen.

2.3.2 Anforderungen an die flüssige Salzschnmelze

2.3.2.1 Temperaturbereich der Schmelztemperaturen

Die Schmelztemperatur der SSS sollte im Bereich von 100-200 °C liegen. Die untere Temperaturgrenze gewährleistet, dass bei einer gegebenen Auslegungstemperatur¹⁰ und in Kombination mit einer genügenden Entfernung ein unerwünschtes Wiederaufschmelzen durch Temperaturveränderungen im Gebirge ausgeschlossen wird. Die obere Grenze ist arbeitstechnisch umsetzbar, da bereits am Beispiel des Vergießens von Bitumen (Stielow et al., 2016) die Handhabbarkeit von heißen Flüssigkeiten bis zu 190 °C gezeigt wurde. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass es bei einem Kontakt mit einer bis zu 200°C heißen Schmelze zu Veränderungen in den angrenzenden Baustoffpartien (z.B. bei Magnesiabaustoff zur

¹⁰ Definition der zulässigen Maximaltemperatur durch Vorgabe aus BGE 02/2024 (s. Fußnote 4).

Dehydratation der Bindemittelphase kommen kann. Die Freisetzung von Hydratwasser kann auch Rückwirkungen auf die Salzschnelze haben. Aufgrund der großen Entfernung zu Kalisalzeinschaltungen, z.B. Carnallit, sind keine negativen Auswirkungen auf entsprechende Salzpartien durch das Einbringen von SSS zu erwarten.

2.3.2.2 Verarbeitbarkeit

Damit eine Salzschnelze als Verschlussmaterial im Endlager zum Einsatz kommen kann, muss ihre Verarbeitbarkeit unter großmaßstäblichen Bedingungen betrachtet werden (Kap.4). Voraussetzung für die Handhabung und Verbringung entsprechend großer Schnelzevolumina (je nach Einbringtechnologie kontinuierlich oder diskontinuierlich) ist u.a. die Stabilität der Schnelze und die arbeitssichere Handhabung. Diese wird durch Eigenschaften wie Hydrolyse-Empfindlichkeit¹¹, Gasfreisetzung und andere Gefährdungen bei der Handhabung (z.B. reizende oder ätzende Wirkung) bestimmt. Eigenschaften, welche die Verarbeitbarkeit beeinflussen könnten, sind Gasbildung und thermische Expansion oder Kontraktion.

Die Schnelze sollte möglichst niedrig viskos sein, um sich gut, u.a. über Rohrleitungen einbringen zu lassen und um sich an unebene Oberflächen anpassen zu können. Im Idealfall ist die Schnelze dazu in der Lage in die Auflockerungszone einzudringen. Die flüssige Schnelze sollte auch bei längerer Verweildauer in einem Erhitzer stabil sein und damit zeitliche Reserven bei der Verarbeitung bieten.

Außerdem gilt gemäß EndlSiAnfV § 5 (4): *„Die für die Langzeitsicherheit erforderlichen Eigenschaften von technischen oder geotechnischen Barrieren sind im Sicherheitskonzept zu spezifizieren. Es ist zu prüfen und darzustellen, dass die Herstellung und Errichtung der Barrieren nach diesen Spezifikationen in der erforderlichen Anzahl qualitätsgesichert möglich sind. Die vorgesehene Qualitätssicherung muss dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechen. Die Herstellung, die Errichtung und die Funktion der Barrieren müssen erfolgreich erprobt sein, soweit ihre Robustheit nicht anderweitig nachgewiesen werden kann und keine Sicherheitsreserven in einem Umfang bestehen, die den Verzicht auf eine Erprobung erlauben.“*

2.3.2.3 Bergbauliche Zulassung

Die bergbauliche Zulassung ist die Grundvoraussetzung für den Einsatz der Salzschnelze im Endlager. Diese steht einerseits im engen Zusammenhang mit den Stoffeigenschaften und den Gefährdungsfaktoren der Materialien, andererseits ist für die Zulassung die Handhabung (z.B. in geschlossenen Systemen) bzw. die Verarbeitung zu berücksichtigen. Grundsätzlich sind Schnelzen günstiger, deren Komponenten und Mischungen eine möglichst geringe Gefährdung verursachen. Dazu gehören eine geringe Tendenz zur Ausgasung sowie geringe Gefahr für Mensch und Umwelt.

Bereits definierte Verschlusskomponenten in bestehenden Endlagerkonzepten könnten durch ein Element aus Salzschnelze ergänzt werden, um ein höheres Sicherheitsniveau zu erreichen. Es wird davon ausgegangen, dass für alle bekannten Gefahren der zugrundeliegenden Endlagerbergwerke eine allgemeine Gefährdungsbeurteilung nach § 3 (1) ABergV durchgeführt wurde; angemessene technische, organisatorische und personelle

¹¹ Als Hydrolyse wird die Reaktion mit den Komponenten des Wassers, H_3O^+ und OH^- , (aus wässrigen Lösungen oder Luftfeuchte) bezeichnet.

Maßnahmen zur Abwehr von Gefahren für Leben, Gesundheit und zum Schutz Beschäftigter und Dritter bestehen; und dass diese in einem Sicherheits- und Gesundheitsschutzdokument dargelegt sind. Ferner wird angenommen, dass die Zulassung eines Betriebsplanes nach BBergG erfolgreich umgesetzt werden kann. Demzufolge sind hier ausschließlich die mit der Verwendung von SSS verbundenen Gefahren abzuschätzen und die dadurch ggf. zusätzlich notwendigen Sicherheitsmaßnahmen anzuführen.

Das BBergG¹² bezweckt gemäß § 1 Satz 2 „die Sicherheit der Betriebe und der Beschäftigten des Bergbaus zu gewährleisten“. Dazu regelt § 55 Abs. 1 Satz 2, dass die Zulassung eines Betriebsplanes nur dann zu erteilen ist, wenn „die erforderliche Vorsorge gegen Gefahren für Leben, Gesundheit und zum Schutz [...] Beschäftigter und Dritter im Betrieb, [...] eingehalten [wird]“. Die Beschäftigten sind nach § 66 Satz 5 weiterhin über die unvermeidbaren Gefahren denen sie ausgesetzt sind sowie die geeigneten Schutzeinrichtungen und Maßnahmen in regelmäßigen Zeitabständen zu belehren.

Die ABergV¹³ formuliert darauf aufbauend konkrete Anforderungen an die Umsetzung des Gesundheitsschutzes. Nach § 3 Abs. 1 gehört dazu, dass eine Gefährdungsbeurteilung erfolgt und anhand dessen angemessene Maßnahmen in technischer, organisatorischer und personeller Hinsicht getroffen, und in einem Sicherheits- und Gesundheitsschutzdokument dargelegt werden. Grundsätzlich ist nach § 11 Abs. 1 z.B. dafür Sorge zu tragen, Brände, Explosionen und gesundheitsgefährdende Atmosphären zu verhindern. Diese Gefahren können durch gefährliche Stoffe verursacht werden, weswegen der Umgang mit ihnen näher zu regeln ist. Da eine allgemeine Zulassung für „Gefahrenstoffe oder sonstige Stoffe unter Tage“ laut § 18 Abs. 3 GesBergV¹⁴ seit dem 24.10.2019 nichtmehr existiert, regelt § 7 dieser Verordnung, dass bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen zusätzlich zur ABergV die GefStoffV¹⁵ anzuwenden ist, um z.B. die Gefährdungsbeurteilung durchzuführen.

Gefährlich sind nach § 3 GefStoffV „Stoffe, Gemische und bestimmte Erzeugnisse, die den in Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 dargelegten Kriterien entsprechen“. Die Kriterien prüfen zahlreiche Unterpunkte innerhalb der vier Gefahrenklassen: physikalische Gefahren, Gesundheitsgefahren, Umweltgefahren und weitere Gefahren, die jeweils die Art der Gefährdung wiedergeben.

Die Bezirksregierung Arnsberg schätzt ein, dass es *„[i]m Hinblick auf geplante untertägige Tätigkeiten mit Gefahrstoffen [...] es durchaus hilfreich sein [dürfte], im Rahmen der geforderten Gefährdungsbeurteilung bisherige Sachverhalte, wie in den bisherigen Prüfbestimmungen für Stoffe nach § 4 GesBergV (alt) enthalten, zu berücksichtigen. Die Prüfbestimmungen sind im elektronischen Sammelblatt der Bezirksregierung Arnsberg – esb-online – unter Gliederungspunkt A 2.4 eingestellt. Darüber hinaus empfiehlt es sich, entsprechende sachverständige Stellen, z. B. das Hygieneinstitut des Ruhrgebiets, das Institut*

¹² Bundesberggesetz vom 13. August 1980 (BGBl. I S. 1310), das zuletzt durch Artikel 237 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328) geändert worden ist

¹³ Allgemeine Bundesbergverordnung vom 23. Oktober 1995 (BGBl. I S. 1466), die zuletzt durch Artikel 4 der Verordnung vom 18. Oktober 2017 (BGBl. I S. 3584) geändert worden ist

¹⁴ Gesundheitsschutz-Bergverordnung vom 31. Juli 1991 (BGBl. I S. 1751), die zuletzt durch Artikel 11 der Verordnung vom 29. November 2018 (BGBl. I S. 2034) geändert worden ist

¹⁵ Gefahrstoffverordnung vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 21. Juli 2021 (BGBl. I S. 3115) geändert worden ist

für Gefahrstoff-Forschung (IGF), die DMT-Fachstelle Gefahrstoffe im Bergbau in Essen oder die DMT-Fachstelle für Brand- und Explosionsschutz bedarfsorientiert einzubinden.“

2.3.3 Anforderungen an die erstarrte Schmelze

2.3.3.1 Geochemisches Verhalten

An die erstarrte Salzschnelze besteht die Anforderung der Beständigkeit von wenigstens 50.000 Jahren, besser noch, eine Langzeitbeständigkeit gegenüber dem Wirtsgestein (1), den angrenzenden Funktionselementen mit den dafür verwendeten Baustoffen (2) sowie einem potentiellen Lösungszutritt (3).

- (1) Es ist die Beständigkeit der Salzschnelze gegenüber dem Wirtsgestein Steinsalz zu prüfen, das im Mittel einen Lösungsgehalt von etwa 0,1 Vol-% in steil stehenden bzw. 1 Vol-% in flach gelagerten Lagerstätten enthalten kann (Hansen, Kuhlman und Sobolik, 2016).
- (2) Abhängig von den angrenzenden Funktionselementen, die z.B. aus Salzbeton, MgO-Beton oder Salzgrus erstellt sein können, ist eine mögliche wechselseitige Beeinflussung, z.B. durch freie werdende Flüssigkeit, zu prüfen. So kann z.B. der für den Bau der Langzeitdichtung verwendete Salzgrus zur Verbesserung der Kompaktionsfähigkeit bis zu max. 1 Ma-% Wasser besitzen (Wolf et al., 2012).
- (3) Für einen möglichen Lösungszutritt, unter Beachtung der Lösungszusammensetzung, ist die Integrität des Salzschnelzen-Elementes nachzuweisen. Eine Reaktion mit Wasser bzw. mit Salzlösungen darf die Wirkung nicht beeinträchtigen und muss zu einem stabilen Zustand führen. Möglicherweise entstehende Expansionsdrücke dürfen die Festigkeit des Verschlusses oder des Gebirges nicht überschreiten.

Die ablaufenden Reaktionen sollten möglichst einfach zu prognostizieren sein, und eine robuste Nachweisführung ermöglichen.

2.3.3.2 Geomechanisches Verhalten, Erstarrungs- und Verformungsverhalten

Grundsätzlich sind Verschlusselemente als Vollverfüllung in sich und im Kontakt mit der Kontur, durch gute Anbindung an das Wirtsgestein, möglichst dicht zu erstellen. Aufgrund des Wärmeausdehnungskoeffizienten ist bei der Abkühlung am Einbauort mit einer Volumenverringerung der Salzschnelze zu rechnen. Diese sollte möglichst gering sein, um die Handhabung insbesondere beim Einbau zu vereinfachen. Ein Mindervolumen der am Einsatzort eingebrachten Schmelze sollte ohne die Entstehung von Trennflächen durch Nachbefüllen mit zusätzlicher Schmelze auszugleichen sein.

Die Schmelze sollte auch großvolumige Hohlräume monolithisch füllen und diese sofort verschließen, ohne dass aufgrund zu großer Temperaturgradienten z.B. im Wirtsgestein Risse entstehen. Dafür sind im Endlager als Umgebungstemperatur typische Gebirgstemperaturen von ca. 25-35 °C zu erwarten. Weiterhin sollte sich beim Abkühlen bestenfalls ein inkompressibles, nicht poröses Material bilden.

Die Kontaktzone zwischen einer eingebrachten Salzschnelze und der Wirtsgesteinskontur wird zu einem bevorzugten Ausbreitungspfad, wenn die mechanische Bindung zwischen ihnen zu gering ist. Eine Anbindung an benachbarte Verschlusselemente ist nicht notwendig, da diese Trennflächen senkrecht zur Abdichtungsrichtung stehen.

Wird die Salzschnelze, wie eingangs beschrieben, als Dichtmaterial für den Bau eines Verschlusselements verwendet, sind die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften

von geringerer Bedeutung. Eine ausreichend hoher Steifigkeit sorgt jedoch beim Aufkriechen des Salzgebirges für eine frühe Rückbildung der Auflockerungszone und wäre daher vorteilhaft.

Die Verdichtung bzw. Schließung eines eventuell verbliebenden Mindervolumens am oberen Rand des SSS-Verschlusselementes erfolgt durch das Kriechverhalten des Wirtsgesteins auch im Verlauf der Zeit. Günstig wäre eine Salzschnelze, die ebenfalls ein Kriechverhalten und die Fähigkeit zu Verheilung aufweist, um auch interne Spannungskonzentrationen und Rissbreiten abzubauen bzw. Hohlräume mit der Zeit zu verschließen.

2.3.3.3 Dichtigkeit des Verschlusselementes

Die grundlegende Anforderung an die Abdichtung ergibt sich aus ihrer Funktion in einem Langzeitsicherheitsnachweis. Grundsätzlich werden hydraulische Anforderungen an ein Dichtelement gestellt. Vorerst sollte das Ziel sein, dass der erstarrte Schnelzkörper eine dem Wirtsgestein möglichst ähnliche Permeabilität erreicht.

Die integrale hydraulische Anfangspermeabilität des Dichtelementes inklusive seiner Kontakt- und seiner Auflockerungszone sollte entsprechend den geometrischen Randbedingungen (Querschnitt / Länge) möglichst in der Größenordnung $k \leq 10^{-18} \text{ m}^2$ gegen NaCl-gesättigte Lösungen¹⁶ betragen (= möglicher Referenzwert für die initiale Auslegung; dieser ist im Ergebnis der Nachweisrechnungen zur radiologischen Konsequenzenanalyse zu verifizieren). Sie sollte sich in der Folge durch den Aufbau des Gebirgsdruckes nur verkleinern.

In der erstarrten Salzschnelze sollte der Transport von Radionukliden ausschließlich über Festkörperdiffusion erfolgen, um einen vollständigen Einschluss zu ermöglichen.

¹⁶ Die NaCl-gesättigte Lösung kann je nach Fließwegen und Gesteinslithologie (z.B. Steinsalz, Kalisalze und Anhydrit) geringe Konzentrationen an K, Mg, Ca und SO₄ sowie Spurenelemente enthalten.

3 Auswahlprozess der Salzschnelzensysteme

Im Teilbericht (Anhangsbericht) „Datenzusammenstellung relevanter Salzschnelzensysteme“ (Ch. Rincke, D. Freyer, W. Voigt (2022), TU Bergakademie Freiberg) ist die detaillierte Sichtung und Bewertung zur Auswahl betrachtungswürdiger Salze und Salzsysteine umfassend mit den in der Literatur verfügbaren Daten dargelegt. Nachfolgen wird dazu ein kurzgefasster Überblick mit den wesentlichen Ergebnissen gegeben.

3.1 Literaturrecherche

3.1.1 Generelle Eigenschaften von Salzschnelzen

Als Salzschnelzen werden Flüssigkeiten bezeichnet, die ganz oder überwiegend aus beweglichen Kationen und Anionen aufgebaut sind (Emons und Voigt, 1981). Typischerweise sind dabei zumeist die Schnelzen von einfachen Salzen der Halogenide, Nitrate oder Sulfate gemeint, die begrifflich von den Schlackenschnelzen¹⁷ (wie Silicate, Phosphate oder Borate) abzugrenzen sind.

In Salzschnelzen werden die Wechselwirkungen zwischen den Ionen vorrangig durch weitreichende Coulombkräfte bestimmt, die eine alternierende Ladungsverteilung in der Schnelzstruktur verursachen. Im Vergleich zum Feststoff ist die Koordinationszahl der Ionen jedoch aufgrund des Leervolumens („Löcher“) in der Schnelzenstruktur geringer (Emons und Voigt, 1981). Diese strukturellen Besonderheiten führen zu besonderen Eigenschaften der Salzschnelzen (Emons und Voigt, 1981; Voigt, 2018):

- hohe Schnelzpunkte: die stoffliche Variation von Kation und Anion in den Salzen ergibt Schnelzbereiche von 100-1000 °C, wobei die Schnelzpunkte von typischen Alkalimetallchlorid-Schnelzen bei 500-800 °C liegen
- breiter Temperaturbereich des flüssigen Zustands
- signifikante Volumenzunahme beim Schnelzvorgang (z.B. für NaCl ca. 25 %)
- hohe elektrische Leitfähigkeiten: die elektrische Leitfähigkeit liegt um Größenordnungen höher als bei Elektrolytlösungen, ist aber geringer als in Metallen

Eigenschaften für geschmolzene Alkalimetallchloride (Emons und Voigt, 1981; Voigt, 2018):

- gute Wärmeleitfähigkeiten
- niedrige Dampfdrücke
- niedrige Viskositäten, die mit steigender Temperatur exponentiell abnehmen
- hohe Schnelzwärmen
- hohe spezifische Wärmekapazitäten
- hohes Lösevermögen für Metalle, Oxide und Gase

Bei Salzen mit großem Unterschied der Kationen- und Anionenradien (z.B. Li-Salze), bei höherwertig geladenen Kationen mit einwertig geladenen Anionen (z.B. AlCl₃, FeCl₃) und bei mehratomigen Anionen (z.B. Nitrate) werden die Eigenschaften durch die Polarisierung bzw.

¹⁷ Schlackenschnelzen weisen aufgrund ihres hochpolymeren Anionengerüsts völlig andere physikalische und strukturelle Eigenschaften auf. Durch hohe Viskosität erstarren diese meist glasartig Sundermeyer (1965).

die Kovalenz mitbestimmt. Aus diesen Gründen sind für jeden Schmelzentyp gesonderte Betrachtungen notwendig (Voigt, 2018).

Die chemischen Eigenschaften wie Oxidationsbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber feuchten Gasen, Reaktivität gegenüber Metallen und Oxiden sowie die elektrochemischen Potentiale für Metallabscheidung und -auflösung, u.a., variieren in hohem Maße, sodass keine generellen Aussagen getroffen werden können. So gibt es in Salzschnelzen z.B. keine allgemeine Spannungsreihe wie sie für wässrigen Lösungen bekannt ist. Damit verliert die Unterscheidung zwischen edlen und unedlen Metallen hinsichtlich ihrer Abscheidungsfähigkeit aus Salzschnelzen ihre allgemeine Gültigkeit (Voigt, 2018; Freyer, 2021).

Salzschnelzen sind grundsätzlich miteinander unbegrenzt mischbar. Durch Mischen können die Schmelztemperaturen erheblich abgesenkt werden und alle anderen Eigenschaften mehr oder weniger gezielt verändert werden.

Die Schmelztemperaturen für Salze liegen dann besonders tief, wenn die Ladungen der Ionen klein, ihre Radien groß oder die Radien zwischen Kation und Anion so unterschiedlich sind, dass keine optimale Packung im Festkörper und somit hohe Gitterenergie erreicht wird. In Mischungen spielt die Bildung großer Komplexionen durch Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen (z.B. in AlCl_3 -NaCl-Mischungen) für die Schmelzpunktabenkung und das weitere Eigenschaftsspektrum eine entscheidende Rolle (Voigt, 2018; Freyer, 2021).

Ursächlich für systematische Grundlagenuntersuchungen zu Salzmischungen und deren Schmelzen waren Fragestellungen für verschiedene Anwendungsgebiete, die teilweise bis heute Gegenstand der Forschung sind (Emons und Voigt, 1981; Voigt, 2018; Lantelme und Groult, 2013; Gaune-Escard und Haarberg, 2014). Beispiele hierfür sind:

- Optimierung der Schmelzflusselektrolysen für Aluminium, Magnesium und Natrium (Sundermeyer, 1965)
- Entwicklung neuer Metallgewinnungsverfahren, z.B. ALCOA-Prozess für die Aluminium-Gewinnung
- Isotopentrennungen in Salzschnelzen
- Entwicklung von Kernreaktoren mit geschmolzenem Medium (Woelk, 1960; Delpech, 2013)
- Entwicklung der Brennstoffzelltechnologie „Molten Carbonate“ (Beneš und Konings, 2013; Cassir, Ringuedé und Lair, 2013)
- elektrochemische Beschichtung von Hartmetallen und Keramiken
- Batterie- und Akkumulatoren-Entwicklung (Groult et al., 2013)
- Salzschnelzen in chemischen Reaktionen als Reaktionspartner, Lösemittel oder Katalysator (Sundermeyer, 1965)
- Anwendung als Wärmespeicher- und Wärmeübertragungsmedium in der Solarthermie (Etter und Wiedenheft, 1980)

Die erhaltenen physikalischen Daten wurden in Handbüchern und Datenkompilationen von Janz et al. (Janz et al., 1968; Janz et al., 1969; Janz et al., 1972; Janz et al., 1974; Janz et al., 1975; Janz et al., 1977; Janz, Tomkins und Allen, 1979; Janz und Tomkins, 1980; Janz und Tomkins, 1983; Janz und Bansal, 1982; Janz et al., 1978; Janz et al., 1979; Janz und Tomkins, 1981; Janz, 1980; Janz und Lorenz, 1960; Janz, 1988) zusammengefasst. Eine Reihe russischsprachiger Handbücher (Posypayko und Alekseev, 1977a; Posypayko und Alekseev, 1977b; Posypayko und Alekseev, 1977c; Posypayko und Alekseev, 1977d;

Korshunov, Safonov und Drobot, 1977) listet die Literatur zu Schmelzdiagrammen. Dabei waren die Anforderungen der Endlagerung bisher ohne Bedeutung.

3.1.2 Rahmenbedingungen und Vorauswahl

Entsprechend der Anforderung an dem Temperaturbereich der Schmelztemperatur wurden zu Salzen bzw. Salzsystemen mit Schmelzpunkten zwischen 100 °C und 200 °C recherchiert. Es ist anzumerken, dass es fast keine Salzschnmelzen mit einer Schmelztemperatur < 100 °C gibt, zumal für die Einbringung eine zusätzliche Überhitzung nötig ist.

Für die Ersteinschätzung eines Salzes/Salzsystems, ist die Betrachtung der chemischen Elemente hinsichtlich ihrer Fähigkeit stabile Salze zu bilden, in größeren Mengen und zu bezahlbaren Preisen verfügbar zu sein und eine vertretbare Toxizität aufzuweisen, entscheidend. Die Anwendung dieser Voraussetzungen führt zu folgenden Gruppen betrachtungswürdiger binärer und ternärer Salzsysteme bzw. -mischungen:

- A Mischungen von Alkalimetallnitraten und -nitriten
- B Mischungen von Aluminiumchlorid (-bromid) mit Alkalimetallchloriden (-bromiden) und Erdalkalimetallchloriden
- C Mischungen von Alkalimetallsulfid mit Schwefel (Polysulfid)
- D Mischungen von Kupfer(I)-chlorid (-bromid) mit Alkalimetallchlorid (-bromid)
- E Mischungen von Eisen(III)-chlorid mit Alkalimetallchlorid (oder Salzen der Gruppe A-D)
- F Mischungen von Zinn(II)-chlorid (-fluorid) mit Alkalimetallsalzen (oder Salzen der Gruppe A-D)
- G Mischungen von Antimon- oder Bismutchlorid mit Alkalimetallchlorid (oder Salzen der Gruppe A-D)
- H Mischungen von Zinkchlorid mit den Salzen der Gruppen A-G

3.1.3 Relevante Stoffeigenschaften

Um den Einsatz von SSS im Endlager zu prüfen sind folgende Stoffeigenschaften von Interesse:

- physikalische Daten
 - Schmelzpunkte, insbesondere invariante Punkte
 - Schmelzdiagramme: Verlauf der Schmelzkurven sowie Phasenbildungen z.B. die Bildung von Doppelsalzen, in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur
 - Dichte
 - Volumenänderung beim Schmelzen/Erstarren

- (Dampfdruck)¹⁸
- thermische Daten
 - Schmelzenthalpie
 - spezifische Wärmekapazität
 - Wärmeleitfähigkeit
- Transporteigenschaften
 - elektrische Leitfähigkeit
 - Viskosität
- Reaktionsfähigkeit: viele Untersuchungen zum Reaktionsverhalten sind für die Endlagerproblematik nicht übertragbar, daher wird nur auf generelle Aussagen zur Reaktionsfähigkeit (insbesondere Hydrolyse) eingegangen
- Geomechanische Eigenschaften wie Druckfestigkeit, Haftzugfestigkeit, Permeabilität, Erstarrungsverhalten und Rissverheilung

3.2 Eigenschaften betrachtungswürdiger Salzschnmelzensysteme

3.2.1 Gruppe A: Alkalimetallnitate und -nitrite

Alkalimetallnitate sind aufgrund ihrer Anwendung in solarthermischen Anlagen die am besten untersuchten Niedertemperatur-Salzmischungen (Janz et al., 1979).

Für den Einsatz als Verschlussmaterial in Endlagern ist diese Verbindungsklasse jedoch nicht geeignet, da Nitate und Nitrite ein hohes Oxidationspotential aufweisen (Janz et al., 1979), und unter den reduktiven Bedingungen im Endlager zerfallen (Denitrifikation)¹⁹.

Chloride und Schwermetalle begünstigen den Zerfall von Nitraten und Nitriten (Janz et al., 1979), womit die Langzeitbeständigkeit nicht gewährleistet ist. Auch ist die radiologische Beständigkeit bei Nitraten nicht gegeben (Hochanadel und Davis, 1957).

Aufgrund dieser Eigenschaften entfallen Nitate als potentielle Niedertemperatur-Salzschnmelzen für eine Anwendung im Endlager.

¹⁸ Der Dampfdruck wurde, soweit Daten vorhanden in der Datenzusammenstellung mit betrachtet. Im Ergebnis der Recherche ist dieser bei Temperaturen unter 200 °C so gering, dass eine dadurch verursachte nachteilige Verarbeitbarkeit der Schmelzmischungen nicht zu erwarten ist.

¹⁹ Es wird von reduzierenden Verhältnissen in Lösungen innerhalb des Wirtsgesteins ausgegangen BGE (1. September 2020). In Abhängigkeit von eventuellen Mengen an den Gasen, wie CH₄ und H₂S, die im Gestein eingeschlossen sein können, geht eine Variation des Redoxpotentials einher Bertrams et al. (2020a). Eh-Werte aus Lösungen der WIPP-Site (Salzformationen, USA) schwanken zwischen -100 mV und -220 mV in der Anwesenheit von löslichen Fe-Spezies. Im Gegensatz dazu wurden in Abwesenheit von Eisen und Plutonium ca. +464 mV gemessen. Auch wenn die Zuverlässigkeit der konkreten Messwerte aufgrund der hohen Ionenstärke der Salzlösungen von den Autoren als problematisch angesehen wird, zeigen sie ihrer Ansicht nach dennoch die qualitativen Unterschiede Reed et al. (21. März 2011). Nachdem der überschüssige Sauerstoff durch das Eisen der Behälter und mikrobielle Aktivität verbraucht ist, stellen sich demnach anoxisch-reduzierende Bedingungen ein Reed et al. (21. März 2011).

3.2.2 Gruppe B: Binäre und ternäre Systeme von Alkalimetallchloriden (-bromiden) und Erdalkalimetallchloriden mit AlCl_3 bzw. AlBr_3

AlCl_3 und AlBr_3 sind sehr hygroskopische Stoffe, welche heftig mit Wasser unter Freisetzung von HCl bzw. HBr reagieren (Yoffe et al., 2000, Janz et al., 1979). Wie stark die Hydrolyseempfindlichkeit von erstarrten SSS mit diesen Komponenten ist, hängt von deren Zusammensetzung ab. Bei AlCl_3 - bzw. AlBr_3 -Gehalten über 50 mol% wird die Handhabbarkeit der Mischung dadurch stark beeinträchtigt. Aus der Literatur sind jedoch keine Angaben zum Reaktionsverhalten der (erstarrten) Schmelzen unter 200 °C bekannt.

Bereits geringe Verunreinigungen der Aluminiumsalze durch z.B. eisenhaltige oder organische Verbindungen führen zur Verfärbung der eigentlich farblosen Schmelze. Diese erscheint dann gelb bis braun-schwarz (Asztalos, 2018).

Die Mischungen der Gruppe B lassen sich in drei Unterkategorien einteilen:

- binäre Mischungen mit AlCl_3
- ternäre Mischungen mit AlCl_3
- binäre Mischungen mit AlBr_3

Binäre Mischungen mit AlCl_3

Alle binären Systeme von Alkali- und Erdalkalimetallchloriden mit AlCl_3 , für welche es in der Literatur hinreichende Daten, wie Schmelzdiagramme und damit eutektischen Zusammensetzungen u.a. gibt, sind mit diesen in Tab. 3-1 zusammengefasst.

Tab. 3-1: Übersicht bekannter Daten für binäre Mischungen mit AlCl_3 .

	LiCl-AlCl_3	NaCl-AlCl_3	KCl-AlCl_3	RbCl-AlCl_3	BaCl₂-AlCl_3
tiefster eutektischer Punkt	110-114 °C, 57 mol% AlCl_3	108,7 °C, 61,2 mol% AlCl_3	130,1 °C, 65,5 mol% AlCl_3	147 °C, 72,1 mol% AlCl_3	180 °C, 87 mol% AlCl_3
Schmelzdiagramm	0-100 mol% AlCl_3	0-100 mol% AlCl_3	0-100 mol% AlCl_3	0-100 mol% AlCl_3	unbekannt
Salze	LiCl, AlCl_3 , LiAlCl_4	NaCl, AlCl_3 , NaAlCl_4	KCl, AlCl_3 , KAlCl_4	RbCl, AlCl_3 , RbAlCl_4	BaCl_2 , AlCl_3
ρ	147-267 °C, 50-75 mol% AlCl_3	127-600 °C 50-100 mol% AlCl_3	207-767 °C, 33,3-80 mol% AlCl_3	keine Daten	
$\Delta v_f/v_s$	57 mol% AlCl_3	50 mol% AlCl_3 63,5 mol% AlCl_3	65,5 mol% AlCl_3		
ΔH_f	50 mol% AlCl_3 , 57 mol% AlCl_3	50 mol% AlCl_3 , 63,5 mol% AlCl_3	50 mol% AlCl_3 , 65,5 mol% AlCl_3		
c_p	0-668 °C, 50 mol% AlCl_3	0-327 °C, 50 mol% AlCl_3	0-785 °C, 50 mol% AlCl_3		
λ	keine Daten	194 °C, 61,2 mol% AlCl_3	keine Daten		

	LiCl-AlCl ₃	NaCl-AlCl ₃	KCl-AlCl ₃	RbCl-AlCl ₃	BaCl ₂ -AlCl ₃
κ	164-248 °C, 50-75 mol% AlCl ₃	147-267 °C, 50-81,2 mol% AlCl ₃	197-987 °C, 0-80,6 mol% AlCl ₃	keine Daten	
η	110-300 °C, 50-80 mol% AlCl ₃	187-297 °C, 50-79,7 mol% AlCl ₃	700-900 °C, 0-25,7 mol% AlCl ₃	keine Daten	

ρ -Dichte, $\Delta V/V_S$ -Volumenzunahme beim Schmelzen, ΔH_f -Schmelzenthalpie, c_p -spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, λ -Wärmeleitfähigkeit, κ -spezifische elektrische Leitfähigkeit, η -Viskosität.

Am besten untersucht ist das System NaCl-AlCl₃. Als Doppelsalz tritt hier NaAlCl₄ auf, welches bei 156,7 °C schmilzt (Robelin, Chartrand und Pelton, 2004b). Oberhalb eines NaCl-Gehalts von 50 mol% liegt eine Sättigung der Schmelze an NaCl vor (Trémillon und Duchange, 1973) (s. auch Anhangsbericht Kap. 3.3.2, Abb. 3.5). In diesem Bereich ist die Schmelze deutlich weniger hydrolyseempfindlich als im AlCl₃-reicheren Zusammensetzungsbereich (Asztalos, 2018). Gleiches gilt für das System LiCl-AlCl₃, welches ein ähnliches Schmelzdiagramm aufweist (Sato und Ejima, 1978). Das Doppelsalz LiAlCl₄ schmilzt bei 132-143 °C (Sato und Ejima, 1978; Posypayko und Alekseev, 1977c). In den Systemen KCl-AlCl₃ und RbCl-AlCl₃ werden die Doppelsalze KAlCl₄ bzw. RbAlCl₄ beobachtet, deren Schmelzpunkte jedoch mit 257 °C bzw. 336 °C deutlich über 200 °C liegen (Robelin, Chartrand und Pelton, 2004b; van der Kamp und van Spronsen, 1968). Im System BaCl₂-AlCl₃ ist keine Doppelsalzbildung bekannt (Kuvakin, Talanova und Kulikova, 1973), wobei ein vollständiges Schmelzdiagramm vorliegt.

Eine Mischkristallbildung wird in keinem System beobachtet.

Die Mischungen zeigen beim Schmelzen starke Volumenzunahmen. Für die eutektischen Mischungen liegen die Werte zwischen 35,5-36,4 % für die Systeme LiCl/NaCl/KCl-AlCl₃ (Janz et al., 1979). Mit sinkendem AlCl₃-Gehalt nimmt diese Volumenzunahme ab. Für NaAlCl₄ beträgt diese noch 17 % (Berg, Hjuler und Bjerrum, 1984; Berg, Hjuler und Bjerrum, 1983).

Besonders hervorzuheben ist die geringe Viskosität dieser Schmelzmischungen (Toerkle und Oeye, 1981; Cleaver und Koronaios, 1994; Janz et al., 1979; Janz, 1988), welche Abb. 3-1 in Abhängigkeit der Temperatur beispielhaft für die äquimolare NaCl-AlCl₃-Mischung zeigt. Die Werte liegen in der Größenordnung von reinem Wasser bei 25 °C.

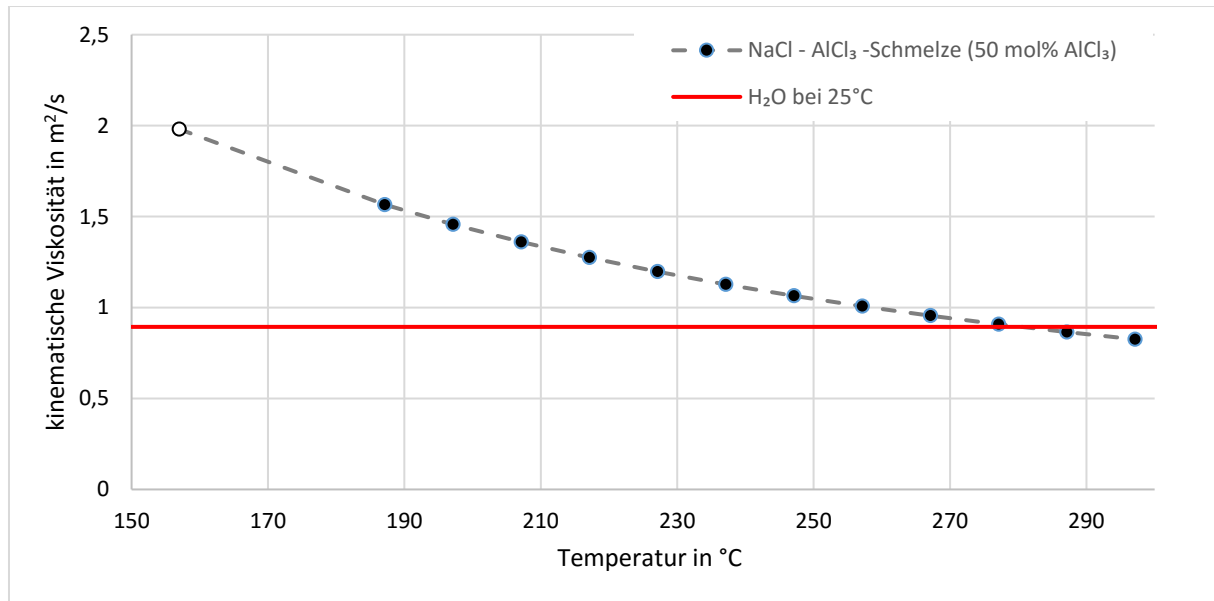


Abb. 3-1: Vergleich der kinematischen²⁰ Viskosität einer äquimolaren NaCl-AlCl₃-Schmelze mit Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (Daten nach Janz et al., 1979a; Cleaver & Koronaios, 1994).

Ternäre Mischungen mit AlCl₃

Es gibt nur wenige Literaturdaten zu ternären Mischungen mit AlCl₃ (Tab. 3-2), welche größtenteils noch nicht reproduziert sind. Insofern müssten die Schmelzdiagramme der Systeme LiCl-KCl-AlCl₃, NaCl-MgCl₂-AlCl₃, NaCl-CaCl₂-AlCl₃ und NaCl-BaCl₂-AlCl₃ experimentell überprüft bzw. bestimmt werden.

Tab. 3-2: Datenübersicht zu ternären Alkali-/Erdalkalimetall-Systemen mit AlCl₃.

	LiCl-NaCl- AlCl ₃	LiCl-KCl- AlCl ₃	NaCl-KCl- AlCl ₃	NaCl- MgCl ₂ -AlCl ₃	NaCl- CaCl ₂ -AlCl ₃	NaCl- BaCl ₂ -AlCl ₃
tiefster eutektischer Punkt	nicht bekannt	84-85 °C, 37 mol% LiCl/ 44 mol% AlCl ₃	88 °C, 20 mol% NaCl/ 63,5 mol% AlCl ₃	90 °C, 36 mol% NaCl/ 60 mol% AlCl ₃	55 °C, 33 mol% NaCl/ 58 mol% AlCl ₃	50 °C, 14,7 mol% NaCl/ 83 mol% AlCl ₃
Schmelz- diagramm	0-50 mol% AlCl ₃	0-100 mol% AlCl ₃ ¹⁾	0-100 mol% AlCl ₃ ²⁾	0-100 mol% AlCl ₃ ¹⁾	0-100 mol% AlCl ₃ ¹⁾	0-100 mol% AlCl ₃ ¹⁾
Doppelsalze	LiAlCl ₄ , NaAlCl ₄	LiAlCl ₄ , KAlCl ₄	NaAlCl ₄ , KAlCl ₄	NaAlCl ₄ , NaMgCl ₃ , Na ₂ MgCl ₄	NaAlCl ₄ , CaAlCl ₅	NaAlCl ₄
ρ	124-339 °C, 50- 79,2 mol% AlCl ₃	keine Daten	157-267 °C, 50-65 mol% AlCl ₃	keine Daten		
Δv _f /v _s	keine Daten					

²⁰ Die kinematische Viskosität ist der Quotient aus der dynamischen Viskosität des Mediums und seiner Dichte.

	LiCl-NaCl- AlCl ₃	LiCl-KCl- AlCl ₃	NaCl-KCl- AlCl ₃	NaCl- MgCl ₂ -AlCl ₃	NaCl- CaCl ₂ -AlCl ₃	NaCl- BaCl ₂ -AlCl ₃
ΔH_f	keine Daten		20 mol% NaCl/ 63,5 mol% AlCl ₃	keine Daten		
C_p	keine Daten					
λ						
κ	123-260 °C, 50 und 60 mol% AlCl ₃	keine Daten	130-200 °C, 51,2- 66,7 mol% AlCl ₃	keine Daten		
η	99-303 °C, 50-80 mol% AlCl ₃	keine Daten	700-900 °C, 0-25 mol% AlCl ₃	keine Daten		

ρ -Dichte, $\Delta v/v_s$ -Volumenzunahme beim Schmelzen, ΔH_f -Schmelzenthalpie, c_p -spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, λ -Wärmeleitfähigkeit, κ -spezifische elektrische Leitfähigkeit, η -Viskosität.

¹⁾ Es existiert lediglich eine Veröffentlichung mit einem Schmelzdiagramm, dessen Korrektheit allerdings nicht als sicher gelten kann.

²⁾ Die in der Literatur veröffentlichten Schmelzdiagramme weisen hohe Abweichungen bzw. Widersprüche untereinander auf.

Für die ternären Systeme sind die niedrigsten Schmelzpunkte bei Gehalten von > 40 mol% AlCl₃ zu finden. Diese liegen unter 100 °C und sind damit im Vergleich zu den eutektischen Schmelztemperaturen der binären Systeme niedriger. Aber auch bei AlCl₃-Gehalten knapp unter 50 mol% werden in diesen Systemen noch Schmelzpunkte unter 200 °C erreicht. Bei zunehmenden Alkali- bzw. Erdalkalimetallchlorid-Gehalten steigen die Schmelztemperaturen jedoch sehr stark an.

Für das System LiCl-NaCl-AlCl₃ wurde bisher nur der Bereich mit AlCl₃-Gehalten unter 50 mol% untersucht (Sato und Ejima, 1984; Robelin, Chartrand und Pelton, 2004a). Die Schmelzpunkte liegen dabei über 200 °C.

Binäre bromidhaltige Mischungen

Zu Salzmischungen mit AlBr₃ sind in der Literatur deutlich weniger Daten im Vergleich zu den binären Mischungen mit AlCl₃ bekannt. Tab. 3-3 gibt einen Überblick zu untersuchten Zusammensetzungen und Daten. Demnach können Schmelzpunkte unter 100 °C erreicht werden. Diese liegen allerdings bei AlBr₃-Gehalten > 50 mol%. Bei diesen Zusammensetzungen ist eine starke Hydrolyseempfindlichkeit zu erwarten. Bei Gehalten unter 50 mol% AlBr₃ steigt die Schmelzkurve sehr steil an, die Schmelztemperaturen liegen alle über 200 °C.

Tab. 3-3: Übersicht bekannter Daten für bromidische, Al³⁺-haltige Mischungen.

	NaBr-AlBr ₃	KBr-AlBr ₃	RbBr-AlBr ₃	AlCl ₃ -AlBr ₃	KBr-AlCl ₃	KCl-AlBr ₃
tiefster eutektischer Punkt	90,4 °C, 81 mol% AlBr ₃	91 °C, 74 mol% AlBr ₃	83 °C, 75 mol% AlBr ₃	73 °C, 65 mol% AlBr ₃	104 °C, 65,5 mol% AlCl ₃	75 °C, 76,7 mol% AlBr ₃

	NaBr-AlBr ₃	KBr-AlBr ₃	RbBr-AlBr ₃	AlCl ₃ -AlBr ₃	KBr-AlCl ₃	KCl-AlBr ₃
Schmelz- diagramm	0-100 mol% AlBr ₃	≈40- 100 mol% AlBr ₃	0- 100 mol% AlBr ₃	keine Daten	≈35- 100 mol% AlCl ₃	≈35- 100 mol% AlBr ₃
Doppelsalze	Na ₂ Al ₇ Br ₂₃ , NaAl ₂ Br ₇ , NaAlBr ₄	KAl ₂ Br ₇ , KAlBr ₄	Rb ₂ Al ₇ Br ₂₃ ¹⁾ , RbAl ₂ Br ₇ , RbAlBr ₄	keine Daten	KBr·AlCl ₃	KCl·Al ₂ Br ₆ , KCl·AlBr ₃
ρ	101-945 °C, 0-100 mol% AlBr ₃	32-137 °C, 66,67- 76,59 mol% AlBr ₃	keine Daten	keine Daten	keine Daten	87-167 °C, 66,7 mol% AlBr ₃
Δv _f /v _s	keine Daten					
ΔH _f						
c _p						
λ						
κ	172-1015 °C, 25-98 mol% AlBr ₃	110-140 °C, 66,66- 76,59 mol% AlBr ₃	keine Daten			97-167 °C, 66,7 mol% AlBr ₃
η	120-140 °C, 66,67- 75,46 mol% AlBr ₃	110-140 °C, 66,67- 76,59 mol% AlBr ₃	keine Daten			80-120 °C, 66,7 mol% AlBr ₃

ρ-Dichte, Δv_f/v_s-Volumenzunahme beim Schmelzen, ΔH_f-Schmelzenthalpie, c_p-spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, λ-Wärmeleitfähigkeit, κ-spezifische elektrische Leitfähigkeit, η-Viskosität.

¹⁾ Zusammensetzung ist unsicher, da Phase nicht näher charakterisiert wurde.

In diesen Systemen werden viele Doppelsalze beschrieben, die jedoch kaum näher charakterisiert wurden. Mischkristallbildung wurde nicht beobachtet. In den Systemen NaBr-AlBr₃, KBr-AlBr₃ sowie RbBr-AlBr₃ entmischt sich die Schmelze bei AlBr₃-Gehalten > 80 mol% (Kendall, Crittenden und Miller, 1923; Cronenberg und van Spronsen, 1967).

3.2.3 Gruppe C: Binäre und ternäre Systeme von Alkalimetallsulfiden mit Schwefel (Polysulfid)

Beim Aufschmelzen von Alkalimetallsulfiden mit Schwefel entstehen je nach Schwefelgehalt Polysulfide der Zusammensetzung M₂S_x (x = 1-6). Im Fall der binären Systeme treten nur für K₂S-S und Rb₂S-S Schmelzpunkte unter 200 °C auf. Tab. 3-4 zeigt die Temperaturbereiche und Zusammensetzungen von Mischungen, für welche Literaturdaten vorhanden sind. Demnach ist die Datenlage für das System K₂S-S im Vergleich zu den anderen sulfidischen Mischungen relativ gut, wenngleich Angaben zu vielen relevanten Eigenschaften (z.B. Dichte, Volumenänderung beim Schmelzen) auch hier fehlen. Im ternären System Na₂S-K₂S-S werden nach Berechnungen von (Lindberg et al., 2006) Schmelzpunkte unter 100 °C erreicht. Die Bestätigung durch experimentelle Daten fehlt jedoch. Das ternäre System Li₂S-Na₂S-S wurde nur bei 400 °C untersucht (Cleaver und Upton, 1991), d.h. Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Schmelzkurven) sind nicht bekannt.

Tab. 3-4: Datenübersicht zu Mischungen von Alkalimetallsulfiden mit Schwefel.

	K ₂ S-S	Rb ₂ S-S	Na ₂ S-K ₂ S-S	Li ₂ S-Na ₂ S-S
tiefster eutektischer Punkt	120 °C, 65 mol% S	149 °C, 65 mol% S	73,5 °C, 20,5 mol% K ₂ S, 73,3 mol% S	nicht bekannt
Schmelzdiagramm	0-100 mol% S	0-100 mol% S	0-100 mol% S (nur berechnet)	0-100 mol% S (nur bei 400 °C)
(Poly)sulfide	K ₂ S, K ₂ S ₂ , K ₂ S ₃ , K ₂ S ₄ , K ₂ S ₅ , K ₂ S ₆	Rb ₂ S, Rb ₂ S ₂ , Rb ₂ S ₃ , Rb ₂ S ₄ , Rb ₂ S ₅ , Rb ₂ S ₆ ¹⁾	Na ₂ S, Na ₂ S ₂ , Na ₂ S ₄ , Na ₂ S ₅ , K ₂ S, K ₂ S ₂ , K ₂ S ₃ , K ₂ S ₄ , K ₂ S ₅ , K ₂ S ₆ , Mischkristallbildung	Li ₂ S, Na ₂ S, Na ₂ S ₂ , Na ₂ S ₄ , Na ₂ S ₅ keine Daten zur Mischkristallbildung
ρ	keine Daten			
Δv _f /v _s				
ΔH _f	für K ₂ S ₂ , K ₂ S ₃ , K ₂ S ₄ , K ₂ S ₅ , K ₂ S ₆	keine Daten		
c _p	25-2727 °C, für K ₂ S ₂ , K ₂ S ₃ , K ₂ S ₄ , K ₂ S ₅ , K ₂ S ₆			
λ	keine Daten			
κ	200-422 °C, für K ₂ S ₃ , K ₂ S _{3,4} , K ₂ S ₄ , K ₂ S ₅ , K ₂ S ₆	keine Daten		
η	keine Daten			

ρ-Dichte, Δv_f/v_s-Volumenzunahme beim Schmelzen, ΔH_f-Schmelzenthalpie, c_p-spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, λ-Wärmeleitfähigkeit, κ-spezifische elektrische Leitfähigkeit, η-Viskosität.

¹⁾ Die Existenz ist nicht bestätigt.

Für die hier beschriebenen sulfidischen Systeme sind keine Viskositätsdaten bekannt. Aus den Daten im System Na₂S-S (Janz et al., 1979) lässt sich jedoch abschätzen, dass die kinematische Viskosität im Vergleich zu den AlCl₃-haltigen Schmelzen mindestens um den Faktor 10 höher ist. Durch diese hohe Zähflüssigkeit ergeben sich lange Zeiträume bis zur Gleichgewichtseinstellung (Cleaver und Upton, 1991).

An feuchter Luft bzw. bei Zutritt von Wasser reagieren (Poly)Sulfide unter Bildung des toxischen Gases Schwefelwasserstoff, H₂S (Cleaver und Upton, 1991). Es gibt allerdings keine Untersuchungen wie stark die Hydrolyseempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung ist.

Geschmolzene Polysulfide sind braun-schwarz gefärbt, neigen zu Unterkühlungseffekten und zur Glasbildung (Cleaver und Upton, 1991).

3.2.4 Gruppe D: Binäre und ternäre Systeme von Alkalimetallchloriden (-bromiden) mit Kupfer(I)-chlorid (-bromid)

Zu Systemen mit CuCl liegen nur für das System KCl-CuCl umfangreichere Literaturdaten vor, da dieses für Katalysatoranwendungen untersucht wurde (Tokmakov, 2018).

Tab. 3-5 zeigt eine Übersicht zu vorhandenen Daten für die Gruppe D. Es existiert ein thermodynamisches Modell, mit welchem auch die Schmelzdiagramme der ternären Systeme LiCl-KCl-CuCl und NaCl-KCl-CuCl berechnet wurden (Tokmakov, 2018).

Als Doppelsalz tritt in den KCl-haltigen Systemen nur K_2CuCl_3 mit einem Schmelzpunkt von 243 °C auf. Eine Mischkristallbildung wurde nicht beobachtet. Im RbCl-haltigen System werden weitere Doppelsalze beschrieben (Tab. 3-5), allerdings fehlen hier genaue Angaben zu Bildungsbedingungen und die nähere Charakterisierung dieser Phasen.

Die eutektischen Punkte dieser Systeme liegen alle bei CuCl-Gehalten von ca. 65-66 mol%. Bei Gehalten unter 50 mol% CuCl werden keine Schmelzpunkte unter 200 °C erreicht. Bei der eutektischen Zusammensetzung ist am Schmelzpunkt eine Dichte von ca. 3,0 g/cm³ zu erwarten (Etter und Wiedenheft, 1980). Die Dichte liegt damit deutlich über den Werten der AlCl₃-Mischungen.

CuCl ist im Vergleich zu AlCl₃ weniger hydrolyseempfindlich und weist eine geringere Volumenzunahme beim Schmelzen auf. Es ist damit zu erwarten, dass sich die CuCl-haltigen SSS in Bezug auf diese Eigenschaften vorteilhafter verhalten. Für experimentelle Untersuchungen und Handhabungen nachteilig ist die durch Verunreinigungen (z.B. CuCl₂, CuOHCl) hervorgerufene Schwarzfärbung der Schmelze die visuelle Untersuchungen deutlich erschwert sowie die hohe Korrosivität gegenüber Stahl (Tokmakov, 2018; Niazi et al., 2022).

Daten zur Viskosität fehlen im Temperaturbereich unter 250 °C. Die Viskosität nimmt im System KCl-CuCl jedoch mit sinkender Temperatur stark zu und es sind Werte von deutlich über 10 mPa·s zu erwarten (Tokmakov, 2018).

Das System KBr-CuBr ist nur wenig untersucht und die Datenlage ist als unsicher zu bewerten. Zu den invarianten Punkten gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben (z.B. Eutektikum: 182 °C (Cesaris, 1911), 171 ± 5 °C (Biefeld, 1975), 179 °C (Wojakowska und Krzyzak, 2004)).

Tab. 3-5: Übersicht zu Mischungen von Kupfer(I)-chlorid/-bromid mit Alkalimetallchloriden/-bromiden mit bekannten Daten.

	KCl-CuCl	RbCl-CuCl	KBr-CuBr	LiCl-KCl-CuCl	NaCl-KCl-CuCl
tiefster eutektischer Punkt	150 °C, 66 mol% CuCl	150 °C, 60 mol% CuCl ¹⁾	179 °C, 62 mol% CuBr ²⁾	150 °C, ≈65 mol% CuCl, ≈3 mol% LiCl ³⁾	140 °C, ≈65 mol% CuCl, ≈3 mol% NaCl ³⁾
Schmelzdiagramm	0-100 mol% CuCl	0-100 mol% CuCl (ohne vollständige Phasenzuordnung)	0-100 mol% CuBr	0-100 mol% CuCl (berechnet)	0-100 mol% CuCl
Doppelsalze	K ₂ CuCl ₃	RbCu ₃ Cl ₄ , Rb ₃ Cu ₇ Cl ₁₀ , Rb ₃ Cu ₅ Cl ₈ , Rb ₉ Cu ₁₆ Cl ₂₅	K ₂ CuBr ₃	K ₂ CuCl ₃	K ₂ CuCl ₃
ρ	25 °C, für K ₂ CuCl ₃ ; 150-350 °C, 66 mol% CuCl	keine Daten	25 °C, für K ₂ CuBr ₃	keine Daten	

	KCl-CuCl	RbCl-CuCl	KBr-CuBr	LiCl-KCl-CuCl	NaCl-KCl-CuCl
$\Delta v_f/v_s$	keine Daten				
ΔH_f	52-70 mol% CuCl	keine Daten			
c_p	25-600 °C, 33,3 mol% CuCl und 65-67 mol% CuCl				
λ	keine Daten				
κ	425-630 °C 20,6-100 mol% CuCl	keine Daten			
η	250-550 °C, 66 mol% CuCl	keine Daten			

ρ -Dichte, $\Delta v_f/v_s$ -Volumenzunahme beim Schmelzen, ΔH_f -Schmelzenthalpie, c_p -spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, λ -Wärmeleitfähigkeit, κ -spezifische elektrische Leitfähigkeit, η -Viskosität.

¹⁾ unsichere Datenlage, sehr komplexes Schmelzdiagramm

²⁾ Angaben sind unsicher, da in der Literatur deutlich abweichende Angaben zu finden sind

³⁾ aus graphischer Darstellung abgelesen.

3.2.5 Gruppen E-H

Salzmischungen der Gruppen E-H:

- E Mischungen von Eisen(III)-chlorid mit Alkalimetallchlorid (oder Salzen der Gruppe A-D)
- F Mischungen von Zinn(II)-chlorid (-fluorid) mit Alkalimetallsalzen (oder Salzen der Gruppe A-D)
- G Mischungen von Antimon- oder Bismutchlorid mit Alkalimetallchlorid (oder Salzen der Gruppe A-D)
- H Mischungen von Zinkchlorid mit den Salzen der Gruppen A-G

weisen zwar Schmelzpunkte unter 200 °C auf, allerdings ist die Datenlage zu diesen Systemen sehr schlecht und sie sind aufgrund folgender Eigenschaften als nachrangig einzuordnen:

- Gruppe E: Eisen(III)-chlorid-haltige Systeme sorgen für ein oxidierendes Milieu, was den bisher betrachteten Endlagerkonzepten mit reduktiven Bedingungen widerspricht (Voigt, 2018).

- Gruppe F: Zinn(II)-chlorid-haltige Systeme weisen Schmelzpunkte über 170 °C²¹ auf. Zinnverbindungen sind zudem sehr teuer (Sn: 41.141 US\$/t, Durchschnittspreis April 2021-März 2022 (Deutsche Rohstoffagentur, 2022))
- Gruppe G: Durch Salzmischungen mit Antimon(III)-chlorid lassen sich Schmelzpunkte unter 100 °C erzielen, allerdings ist hier die Verfügbarkeit bzw. der Preis ebenso wie bei den Bismutsalzen als problematisch anzusehen (Sb: 10.216,75 US\$/t, Bi: 7.216,91 US\$/t, Durchschnittspreis April 2021-März 2022 (Deutsche Rohstoffagentur, 2022)). Bismutsalze sind zudem sehr reaktiv (Voigt, 2018).
- Gruppe H: Zink(II)-chlorid-haltige Mischungen weisen analog zu den Zinn-haltigen Mischungen der Gruppe F Schmelzpunkte über 170 °C auf, weshalb deren Bedeutsamkeit für den potentiellen Einsatz in Endlagern als gering eingestuft wird.

3.2.6 Weitere Salzschnmelzensysteme

Einige Mischungen, welche Thiocyanate enthalten, weisen ebenfalls Schmelzpunkte unter 200 °C auf, sind aber für den Einsatz als Verschlussmaterial in Endlagern aufgrund ihrer chemischen Unbeständigkeit nicht geeignet (Kerridge, 1975).

Eine Verbesserung der Fließfähigkeit von sulfidischen Schmelzmischungen einerseits und eine Herabsetzung der Hydrolyseempfindlichkeit der AlCl_3 -Komponente andererseits könnte durch eine Mischung von Na_2S - K_2S -S mit einer ca. äquimolaren NaCl - AlCl_3 bzw. KCl - AlCl_3 -Mischung erreicht werden (Voigt, 2009). Die Voraussetzung für die Herstellung und den Einsatz einer solchen Mischung ist jedoch die Mischbarkeit der chloridischen und sulfidischen Schmelze. Hierzu gibt es bisher keine Literaturdaten.

Durch die Kombination eines Alkalimetallchlorids mit AlCl_3 und CuCl könnten ebenfalls vorteilhafte Eigenschaften, wie die Minimierung der Volumenabnahme beim Erstarren und die Herabsetzung der Hydrolyseempfindlichkeit, erzielt werden. Zu diesem ternären System sind allerdings ebenfalls keine Daten in der Literatur bekannt.

3.3 Potentiell relevante Salzmischungen

Aus der Bewertung der Datenlage und daraus hervorgehenden Stoffeigenschaften für die Gruppen A-H können 26 potentiell relevante Salzmischungen (Gruppen B - D) identifiziert werden:

- binäre Mischungen mit AlCl_3
- ternäre Mischungen mit AlCl_3
- binäre Mischungen mit AlBr_3
- Mischungen von Alkalimetall(poly)sulfiden mit Schwefel
- Mischungen von Alkalimetallchloriden mit CuCl bzw. CuBr

Diese sollen nun anhand von Auswahlkriterien weiter eingegrenzt werden. Anschließend sind die bekannten Eigenschaften zu bewerten und experimentelle Untersuchungen abzuleiten.

²¹ Für die Verfüllung müssten Schmelzen deutlich über ihrem Schmelzpunkt temperiert werden, um vorzeitiges Erstarren zu vermeiden. Bei Schmelzpunkten über 170 °C liegt der Verdacht nahe, dass die Differenz bis 200 °C nicht ausreicht, um dies zu erfüllen.

3.4 Anwendung von Auswahlkriterien

Die in Kapitel 2.3 definierten Auswahlkriterien für Salzschnelzen:

- Temperaturbereich der Schnelztemperaturen zwischen 100 und 200 °C
- Verarbeitbarkeit
- Bergbauliche Zulassung
- Geochemisches Verhalten
- Geomechanisches Verhalten/Verformungsverhalten
- Volumenveränderung beim Schnelzen/Erstarren
- Verfügbarkeit und Kosten

finden in diesem Kapitel Anwendung, um die bisher als potentiell gewerteten Salzschnelzenmischungen (Kapitel 3.3) weiter einzugrenzen. Die abschließende Übersicht und Zusammenfassung enthält Kapitel 3.5.

3.4.1 Temperaturbereich der Schnelztemperaturen

Einige bromidische Systeme weisen Schnelzpunkte unter 100 °C auf, allerdings nur bei AlBr_3 -Anteilen > 50 %, was bei der Verarbeitung zu sehr hoher Hydrolyseempfindlichkeit und HBr -Bildung führen würde. Bei kleineren AlBr_3 -Gehalten sind die Schnelzpunkte hingegen > 200 °C, sodass sich diese Zusammensetzungen letztendlich nicht eignen.

Ebenso sind für die ternären Systeme mit AlCl_3 zum Teil Schnelzpunkte unter 100 °C beschrieben, allerdings ebenfalls erst bei AlCl_3 -Gehalten ab 50 mol-%, was wieder zu hoher Hydrolyseempfindlichkeit und HCl -Bildung führt. Die ternären Systeme sind vergleichsweise schlecht untersucht. Sie werden für eine potentielle Verwendung nicht ausgeschlossen, aus der aktuellen Datenlage geht aber kein signifikanter Vorteil gegenüber dem binären System NaCl-AlCl_3 hervor. Erst nach umfassenden experimentellen Untersuchungen und damit erweiterter Datensituation wäre eine Neubewertung möglich.

Schnelzdiagramme und somit Schnelztemperaturen für die ternären sulfidischen Systeme $\text{Na}_2\text{S-K}_2\text{S-S}$ und $\text{Li}_2\text{S-Na}_2\text{S-S}$ liegen nur als Ergebnis theoretischer Berechnungen vor. Zur Bestätigung ist deren experimentelle Bestimmung notwendig, was ein aufwändiges experimentelles Untersuchungsprogramm erfordert.

3.4.2 Verarbeitbarkeit

AlCl_3 , AlBr_3 , Sulfide und CuCl sind hydrolyseempfindlich und sollten nur in geschlossenen Behältern gelagert und transportiert werden. Besonders feuchteempfindlich sind AlCl_3 und AlBr_3 , welche mit $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, (l) unter Bildung ätzender HCl - bzw. HBr -haltiger Dämpfe reagieren. Schnelzmischungen mit einem Anteil über 50 mol% des Aluminium-Salzes neigen ebenfalls noch zu starker hydrolyseempfindlich und sind daher im großtechnischen Maßstab kaum handhabbar. Aus diesem Grund werden alle Mischungen mit > 50 mol% AlCl_3 bzw. AlBr_3 ausgeschlossen. Dies betrifft die Systeme KCl-AlCl_3 , RbCl-AlCl_3 , $\text{BaCl}_2\text{-AlCl}_3$, $\text{NaCl-BaCl}_2\text{-AlCl}_3$ sowie alle AlBr_3 -haltigen Systeme.

Die Hydrolyseempfindlichkeit von (Poly)Sulfiden ist nicht untersucht. Es ist zu erwarten, dass diese geringer ist als bei den beiden Al-Salzen bzw. -Systemen der Gruppe B. Hier entsteht als Hydrolyseprodukt H_2S , welches toxisch wirkt.

Die Hydrolyseempfindlichkeit von CuCl ist deutlich geringer und sollte für die Verarbeitbarkeit kein Problem darstellen. Hier könnte eher die Oxidation bei der Lagerung an Luft problematisch werden, was ggf. eine Vorbehandlung des CuCl vor dem Schmelzen erfordert (Tokmakov, 2018).

Starke Unterkühlungseffekte und Glasbildung können die Verarbeitbarkeit beeinträchtigen. Diese sind insbesondere bei den sulfidischen Mischungen zu erwarten (Cleaver und Upton, 1991).

Eine Problemstellung bzgl. der Handhabbarkeit der Schmelzen stellt deren Korrosivität gegenüber den Behälter-/Rohrmaterialien dar. Für AlCl₃-haltige Mischungen sind Aluminiumbehälter/-rohre sowie evtl. speziell legierte Stähle mit Nickel bzw. Nickel-Chrom geeignet (Groshev und Yurlova, 1964). CuCl-haltige Schmelzen weisen ebenfalls eine hohe Korrosivität auf (Niazi et al., 2022). Auch von schwefelhaltigen Schmelzen wird Stahl angegriffen (Dravnieks, 1951). Detaillierte Betrachtungen zur Beständigkeit des Behältermaterials sollten Bestandteil eines Folgeprojektes sein, wenn sich eine potentielle Anwendbarkeit eines SSS erweist.

3.4.3 Bergbauliche Zulassung

Dem Steinsalz arteigene Komponenten (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂) sind voraussichtlich im Hinblick auf die bergbauliche Zulassung weniger problematisch als Salze, welche nicht als natürliche Komponente im Steinsalz vorkommen. Im konkreten Fall wäre dies im Zusammenhang mit der Handhabung (Lagerung, Abfüllung, Transport, Verarbeitung) zu prüfen.

3.4.4 Geochemisches Verhalten

NaCl-gesättigte Salzschnmelzen verursachen keine Anlöseprozesse des Steinsalzes. Bei anderen SSS müsste dies untersucht werden. Zu Reaktionen mit kristallwasserhaltigen angrenzenden Schichten sowie beim Zutritt von Wasser oder Salzlösungen gibt es bisher für kein SSS experimentelle Untersuchungsergebnisse.

3.4.5 Geomechanische Eigenschaften, Verformungsverhalten

Geomechanische Eigenschaften, Möglichkeiten zur Bruchfreien Deformation und die Ausheilung von Rissen sind für keine erstarrte Schmelze eines SSS bekannt und müssen experimentell überprüft werden.

3.4.6 Volumenänderung beim Schmelzen/Erstarren

Bei den AlCl₃- bzw. AlBr₃-haltigen Systemen ist die Volumenänderung sehr groß und steigt mit zunehmendem AlCl₃-Gehalt (z.B. System NaCl-AlCl₃ 50 mol% AlCl₃: $\Delta v_f/v_s = 15,5\%$; 63,2 mol% AlCl₃: $\Delta v_f/v_s = 35,9\%$ (Berg, Hjuler und Bjerrum, 1984; Janz et al., 1979)). Die im Vergleich aller SSS geringsten Volumenänderungen sind bei den CuCl-haltigen Systemen zu erwarten, auch wenn hier Literaturdaten fehlen. Zu den sulfidischen SSS und zu Systemen mit AlBr₃ sind ebenfalls keine Daten bekannt.

3.4.7 Hydraulische Eigenschaften, Permeabilität

Die im Kontext der Endlagerung notwendigen geringen Permeabilitäten können nicht aus der Literatur ermittelt werden. Dazu gehören sowohl die initiale Permeabilität nach Erstarrung als auch die Entwicklung der Permeabilität und Druckbelastung und Deformation (Dilatation).

Insbesondere bei NaCl-gesättigten Lösungen ist davon auszugehen, dass es nicht zum Anlösen der Wirtsgesteinsoberflächen kommt. Für andere Kombinationen, wie an Kontaktflächen zu anderen Baustoffen, muss das gesondert bestimmt werden.

Aufgrund des anvisierten Temperaturbereiches von unter 200 °C bleibt außerdem die thermische Beeinflussung des Wirtsgesteins gering bis vernachlässigbar. Es ist zu prüfen, inwiefern sich Kontaktfugen bilden.

3.4.8 Verfügbarkeit und Kosten

Voraussetzung für die Eignung eines SSS ist die ausreichende Verfügbarkeit der Einzelkomponenten. Die exakten Kosten für große Mengen der Ausgangsstoffe können hier aufgrund der ungewissen Rohstoffpreisentwicklungen nicht abgeschätzt werden. Für experimentelle Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab sind die Preise bzw. die Verfügbarkeit vorerst im Kilogramm-Bereich im Chemikalienfachhandel von Interesse. Salze, welche in anderen industriellen Prozessen bereits verwendet werden, sind im großtechnischen Maßstab verfügbar. Zur Einordnung ist in Tab. 3-6 ein Überblick über Preise im Chemikalienfachhandel und ausgewählte Einsatzgebiete der potentiellen Salzkomponenten gegeben.

Tab. 3-6: Kosten und gegenwärtige Verwendungen von potentiellen SSS-Komponenten (grün unterlegt: preisgünstig, Verfügbarkeit unproblematisch, gelb: höhere Kosten bzw. Aufreinigungsschritte vor Einsatz notwendig, rot: sehr preisintensiv bzw. problematische Verfügbarkeit).

	Preis im Chemikalienfachhandel in €/kg (Reinheit, Lieferant)	Anwendungen / Einsatzgebiete	Bemerkungen
AlCl₃	12 (≥ 98,0 %, (Merckmillipore, 17.08.2022a))	Katalysator für Friedel-Crafts-Alkylierung; Herstellung von TiO ₂ (Bertau et al., 2013)	
AlBr₃	867 (≥ 98,0 %, (Fischer Scientific, 2022))	Katalysator für Friedel-Crafts-Reaktionen; Olefinpolymerisation, oft in Kombination mit AlCl ₃ (Yoffe et al., 2000)	starker Rückgang der Bromproduktion weltweit seit 2006 (Bertau et al., 2013)
CaCl₂	21 (≥ 98 %, (Carl Roth, 17.08.2022a))	Trockenmittel; Staubbindemittel; Kühl-, Tau-, Frostschutzmittel; Schmelzsalz; Fäulnisverzögerer in der Lebensmitteltechnologie (Bertau et al., 2013)	Abfallprodukt aus chem. Prozessen, größtenteils ungenutzt (Bertau et al., 2013)

	Preis im Chemikalien- fachhandel in €/kg (Reinheit, Lieferant)	Anwendungen / Einsatzgebiete	Bemerkungen
CuCl	85 (≥ 97 %, (Carl Roth, 17.08.2022b))	Katalysator für die Synthese von Acrylnitril; Deacon-Prozess (Bertau et al., 2013, Tokmakov, 2018)	oxidiert an Luft, muss ggf. vorbehandelt werden (Tokmakov 2018)
CuBr	412 (98 %, (Sigma-Aldrich, 17.08.2022a))	für die Herstellung vom aromatischen bromidhaltigen Verbindungen (Yoffe et al., 2000)	oxidiert an Luft, muss ggf. vorbehandelt werden
KBr	66 (> 99 %, (Sigma- Aldrich, 17.08.2022b))	Herstellung von AgBr; Pharmazeutika; Erdölindustrie; Herstellung von Fasern (Yoffe et al., 2000)	
KCl	19 (≥ 99,5 %, (Merckmillipore, 17.08.2022b))	Düngemittelherstellung (Bertau et al., 2013)	
K₂S	in Reinheiten ≥ 42 % nicht erhältlich	keine großtechnische Anwendung für reines K ₂ S; Forschung für Batterietechnik (Ding et al., 2020)	muss eigens hergestellt werden, aufwendige Herstellung aus Elementen in flüssigem Ammoniak (Sangster und Pelton, 1997a)
LiCl	199 (≥ 98,5 %, (Carl Roth, 17.08.2022c))	Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung von elementarem Lithium; Gas-trocknungsanlagen; Löten und Schweißen von Al- Legierungen (Bertau et al., 2013)	
Li₂S	14.660 (99,98 %, (Sigma- Aldrich, 17.08.2022c))	Synthese von Li ⁺ -leitenden Feststoffen (Gläser, Glaskeramiken); Kathodenmaterial in Li/S- Batterien (Rittmeyer et al., 29. Mai 2012)	
MgCl₂	164 (≥ 98 %, (Sigma- Aldrich, 17.08.2022d))	elektrolytische Magnesium- Herstellung (Bertau et al., 2013)	
NaBr	42 (≥ 99 %, (Sigma- Aldrich, 17.08.2022e))	Produktion von AgBr für Fotografie; oxidierendes Biozid zur Mikrobenbekämpfung in industriellen Wässern; Pharmazeutika, Erdölindustrie (Yoffe et al., 2000)	

	Preis im Chemikalien- fachhandel in €/kg (Reinheit, Lieferant)	Anwendungen / Einsatzgebiete	Bemerkungen
NaCl	6 (≥ 99 %, (Carl Roth, 17.08.2022d))	elektrolytische Gewinnung von NaOH und Cl ₂ ; Sodaherstellung; Streusalz; Lebensmittelindustrie (Bertau et al., 2013)	ggf. bereits untertägig in höchster Reinheit verfügbar
Na₂S	11260 (≥ 97 %, (Sigma- Aldrich, 17.08.2022f))	wasserhaltiges Na ₂ S: in Gerberei als Enthaarungsmittel; Erzflotation; Färberei wasserfreies Na ₂ S: Herstellung von Polypenthylen-sulfid (Bertau et al., 2013)	reines Na ₂ S: aufwendige Herstellung aus den Elementen in flüssigem Ammoniak nötig (Sangster und Pelton, 1997b)
RbCl	5900 (≥ 99 %, (Carl Roth, 17.08.2022e))	Spezialanwendungen z.B. zur Epilepsiebehandlung (Bertau et al., 2013)	
Rb₂S	nicht erhältlich		muss eigens hergestellt werden, aufwendige Herstellung aus Elementen in flüssigem Ammoniak (Sangster und Pelton, 1997c)
S	31 (≥ 99,5 %, (Sigma- Aldrich, 17.08.2022g))	H ₂ SO ₄ -Herstellung (Bertau et al., 2013)	

3.4.9 Wissensstand der Literatur

Ein guter oder lückenhafter Kenntnisstand aus der Literatur stellt kein absolutes Auswahl- bzw. Ausschlusskriterium dar. Mit dem Anliegen dieser Machbarkeitsstudie *zur Anwendbarkeit von Niedertemperatur-Salzschnmelzen für Verschlussmaßnahmen von Endlagern für radioaktive Abfälle im Wirtsgestein Salz* sind jedoch nur einfache Handhabungs- und Indexversuche in einem begrenzten Zeitfenster vorgesehen, um die anhand des bisher verfügbaren Wissenstandes als potentiell geeignet bewerteten SSS im Hinblick auf die Anforderungen/Randbedingungen im Endlager erstzuprüfen. Mit diesen Ergebnissen liefert die Machbarkeitsstudie dann die maßgeblichen weiterführenden Empfehlungen. Diese können durchaus auch den Bedarf zur Erhebung von notwendigen experimentellen Daten für anwendungswürdig befundene SSS anzeigen.

3.5 Salzschnmelzensystem-Auswahl

Die Anwendung der Auswahlkriterien auf die als potentiell anwendbar befundenen SSS (Kap. 3.3 und 3.4) ist in Tab. 3-7 zusammengefasst. Die farbigen Felder kennzeichnen die Wertung wie folgt:

- Kriterium erfüllt,
- Kriterium führt nicht von vornherein zum Ausschluss der Mischung, muss aber beachtet/näher untersucht werden oder es fehlen Daten, um die Anwendung dieses Kriteriums zu bewerten,
- Kriterium nicht erfüllt, führt zum Ausschluss der Mischung

Das Bewertungsergebnis für jedes SSS wird in Form einer von drei Kategorien ausgegeben. Diese sind wie folgt definiert:

Kategorie 1: vorrangig favorisiert

Kategorie 2: nachrangige Favorisierung; wird aufgegriffen, wenn Mischung der Kategorie 1 durch experimentelle Ergebnisentwicklung entfällt,

Kategorie 3: nachrangige favorisiert; wird ggf. zur experimentellen Untersuchung empfohlen, wenn Mischung der Kategorie 2 durch experimentelle Ergebnisentwicklung entfällt.

Tab. 3-7: Anwendung der Auswahlkriterien auf die als potentiell relevant befundenen SSS.

Salzschmelzen- system	Auswahlkriterien									Prinzipiell relevant für experimentelle Untersuchungen	Favorisierungskategorie für anschließende experimentelle Unter- suchungen
	Schmelztemperaturen	Verarbeitbarkeit	Bergbauliche Zulassung	Langzeitbeständigkeit	Volumenänderung	Verfügbarkeit	Kosten	geomechanische Eignung	Wissenstand*		
Gruppe B: binäre Mischungen mit AlCl ₃											
LiCl-AlCl ₃										ja	3
NaCl-AlCl ₃										ja	1
KCl-AlCl ₃										nein	-
RbCl-AlCl ₃										nein	-
BaCl ₂ -AlCl ₃										nein	-
Gruppe B: ternäre Mischungen mit AlCl ₃											
LiCl-NaCl-AlCl ₃										ja	3
LiCl-KCl-AlCl ₃										ja	3
NaCl-KCl-AlCl ₃										ja	3
NaCl-MgCl ₂ -AlCl ₃										ja	3
NaCl-CaCl ₂ -AlCl ₃										ja	3
NaCl-BaCl ₂ -AlCl ₃										nein	-

Salzschmelzen- system	Auswahlkriterien									Prinzipiell relevant für experimentelle Untersuchungen	Favorisierungskategorie für anschließende experimentelle Unter- suchungen
	Schmelztemperaturen	Verarbeitbarkeit	Bergbauliche Zulassung	Langzeitbeständigkeit	Volumenänderung	Verfügbarkeit	Kosten	geomechanische Eignung	Wissenstand*		
Gruppe B: binäre Mischungen mit AlBr ₃											
NaBr-AlBr ₃										nein	-
KBr-AlBr ₃										nein	-
RbBr-AlBr ₃										nein	-
NaBr-AlBr ₃										nein	-
AlCl ₃ -ABr ₃										nein	-
KCl-AlBr ₃										nein	-
KBr-AlCl ₃										nein	-
Gruppe C: Mischungen von Alkalimetall(poly)sulfiden mit Schwefel											
K ₂ S-S										ja	3
Rb ₂ S-S										nein	-
Na ₂ S-K ₂ S-S										ja	3
Li ₂ S-Na ₂ S-S										nein	-
Gruppe D: Mischungen von Alkalimetallchloriden mit CuCl bzw. CuBr											
KCl-CuCl										ja	2
RbCl-CuCl										nein	-
KBr-CuBr										nein	-
LiCl-KCl-CuCl										ja	3
NaCl-KCl-CuCl										ja	3

* Der Wissenstand ist kein Ausschlusskriterium, kann aber zu einer nachrangigen Favorisierung führen.

Im Ergebnis zeigt sich das binäre System NaCl-AlCl₃ entsprechend den Auswahlkriterien potentiell am besten geeignet (Favorisierungskategorie 1) und soll daher nachfolgend experimentell untersucht werden.

Der Favorisierungskategorie 2 wurde das System KCl-CuCl zugeordnet. Auch zu diesem System sind experimentelle Untersuchungen in kleinerem Maßstab und geringem Umfang vorgesehen.

4 Technologische Grobkonzepte zur bergbaulichen Umsetzung

Für den Einbau eines SSS-Elementes sind im Vorfeld technologische Einbaukonzepte zu entwickeln, die spezifische Vorgaben für die Handhabung der Salzschnmelze und Verarbeitung darstellen. Dies schließt auch die Abschätzung der Materialmengen und des möglichen Wärmebedarfs ein. Darüber hinaus ist auch die bergbauliche Zulassung und die mögliche Rückholung im Kontext eines Funktionselementes aus Salzschnmelze einzuschätzen.

4.1.1 Herstellung / Handhabung von Salzschnmelzen

In dieser Machbarkeitsstudie wird zunächst von einem übertägigen Prozess zur Herstellung der Salzschnmelze bzw. ggfs. einer Mischung aus Salzschnmelze und Additiven wie Salzgrus ausgegangen. Auf diese Weise ist der Eingriff in den Stilllegungsbetrieb sehr gering, der Platzbedarf untertage minimal und die Bewetterung wird frei von Gasen und der Abwärme gehalten, die beim Aufschmelzen auftreten. Außerdem ist die Salzschnmelze als potenzielle Gefahrenquelle nur für eine geringe Zeit im Endlager und ein technologisches Verarbeitungssystem für die Schnmelzen genügt für alle Anwendungsfälle im Endlager.

Die Ausgangsmaterialien werden übertägig gelagert. Die Beeinflussung durch Feuchtigkeit sollte bei Bedarf mit technischen Hilfsmitteln ausgeschlossen werden können. Mit Blick auf die Bergbauzulassung wird es für zielführend erachtet, die Stoffe jeweils in geschlossenen Behältnissen bzw. Systemen zu verarbeiten bzw. nach untertage zu fördern, um eine Belastung der Umgebung möglichst zu vermeiden. Die Förderung der Schnmelze in beheizbaren Rohrleitungen nach untertage und weiter bis zum Verwendungsort wird als technisch zu aufwändig bzw. zu unflexibel eingeschätzt. Anstelle dessen wird ein diskontinuierlicher Prozess mit einzelnen Chargen für den Schachttransport konzipiert.

Es wird angenommen, dass ein System „Schnmelzbehälter“ entwickelt werden kann, das sowohl den Schnmelzvorgang, als auch den Transport ermöglicht. Im Gegensatz zu einem reinen Thermobehälter aus dem Asphalt- oder Aluminiumtransport (amtec abt GmbH, 2024, Bartz Maschinenbau GmbH, 2024) muss die Form hier auch für den Mischvorgang nutzbar sein und eben diesen Mischer aufnehmen. Hinzu kommen Einrichtungen für die Wärmezufuhr, den Druckausgleich bei Änderungen der Temperatur, den Entleerungsvorgang und die Sicherheits- und Regeltechnik. Abb. 4-1 zeigt das beschriebene Konzept. Aufbauend auf den Abmaßen eines Asphaltthermocontainers mit einem Nutzvolumen von 3,5 m³, wird angenommen, dass bei gleichen äußeren Abmaßen (310 x 150 x 135 cm) ca. 1,4 m³ Nutzvolumen in Form eines Zylinders realisiert werden können. Dieses sollte in erster Näherung genug Material für 1 m³ erstarrte Schnmelze aufnehmen. Die Schnmelzbehälter können nach Bedarf auf Fahrgestelle gesetzt und wieder abgehoben werden.

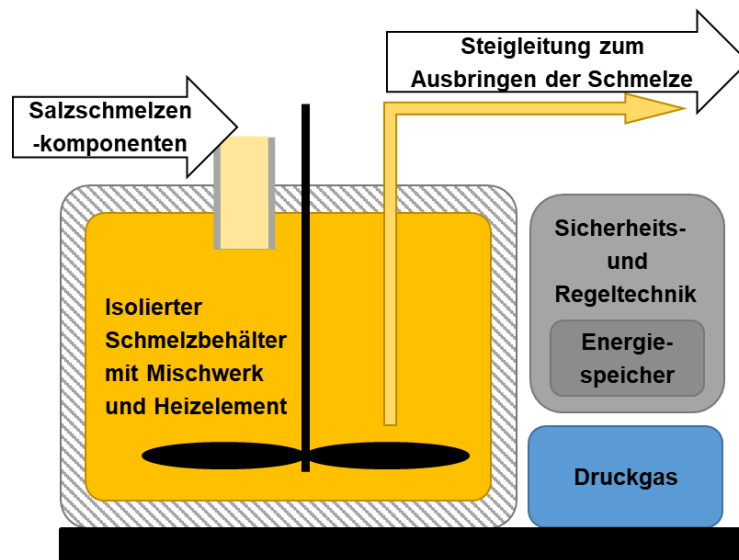


Abb. 4-1: Grundkonzept des Systems Schmelzbehälter mit Druckgas

Der Schmelzbehälter wird wie folgt zyklisch eingesetzt:

- Befüllung mit den Komponenten der Salzschmelze nach Rezeptur
- Aufheizen des Behälters und Mischen der Komponenten, bis eine homogene Schmelze erreicht ist
- Schachttransport bzw. Transport bis an den Einsatzort
- Entleerung (gravitativ bzw. unter pneumatischer Beaufschlagung)
- Rücktransport nach übertage

Eine Behälterreinigung ist wahrscheinlich nicht notwendig, da verbliebene Rückstände der erstarrten Schmelze die Zusammensetzung der Salzmischung aufweisen und wieder mit aufgeschmolzen werden können. Die notwendigen Massen der Komponenten werden direkt bzw. vorzugsweise in geschlossenen Leitungen in die Schmelzbehälter gefüllt. Eine Charge der SSS-Komponenten, gegebenenfalls mit einem Salzgrus-Zuschlag, wird im Schmelzbehälter mittels einer elektrischen Heizung erwärmt und gemischt, bis eine homogene Schmelze bzw. Suspension mit Salzgrus-Zuschlag vorhanden ist. Aufgrund der Erfahrungen des Bergbaus im Umgang mit Gussasphalt bis max. 230 °C, kann die maximale Zieltemperatur der Schmelze von ca. 200 °C grundsätzlich als technischer Standard bezeichnet werden. Ist diese Temperatur erreicht, wird der Behälter vom Stromnetz getrennt und zum Schacht verfahren. Ab hier teilt sich der Prozess für die Anwendungen (siehe anschließende Kap. 4.1.2 und Kap. 4.1.3).

Mehrere Behälter können verwendet werden, um Befüllzyklen des Verschlusselementes in kürzeren Abständen umzusetzen. Theoretisch ist trotz des diskontinuierlichen Systems sogar ein kontinuierlicher Strom an Schmelze zu ermöglichen, wenn eine Batterie an Öfen mit versetzten Schmelzzyklen in Kombination mit einem Zwischenspeicher verwendet wird. Wahrscheinlicher ist ein Befüllprozess mit Unterbrechungen, da die Schmelze beim Abkühlen an Volumen verliert und dieses nachträglich hinzugefügt werden muss.

Erfolgt der Befüllvorgang nicht in angemessener Zeit, kann der Behälter, auch untertage, elektrisch aufgewärmt werden, so dass die Schmelze einsatzfähig bleibt.

4.1.2 Anwendung in Schächten

Das Einbringen von heißer, flüssiger Salzschnelze in einen vorbereiteten Schacht ist vergleichbar zum erprobten Verfahren der Erstellung von Bitumen- oder Asphaltndichtungen in Schächten, wie sie beispielsweise im Südharz in den 90iger-Jahren mehrfach realisiert wurden (Bodenstein, Leuschner und Seifert, 2002) bzw. analog zur Konzeption des Einbringens von Heißbitumen in einer Schotterssäule (ERAM – Gesenkversuch, (Stielow et al., 2016)).

Dabei wird der Schmelzbehälter über die Schachtförderung als „Kübel“ in Richtung Sohle abgelassen und dort entleert. Um eine Schachtscheibe über mindestens 25 m Länge (vgl. Kap. 2.2) zu füllen ist eine Vielzahl von Schmelz- bzw. Befüllvorgängen notwendig,

Die zusätzliche Wärme und eventuell auftretende Gase müssen durch den Wetterstrom abgeführt werden, der über eine Luttenleitung bis zur Sohle gelangt, dort verwirbelt und dann über den gesamten Querschnitt an die Tagesoberfläche strömt. Je nach Befüllregime des Schmelzenelementes und der geringen Abstände zwischen der auskühlenden Schmelze und dem Arbeitsbereich kann der Bewetterungsbedarf zur Wärmeabfuhr deutlich erhöht sein.

Bei bestehender Feuchtigkeitsempfindlichkeit der verwendeten Salzschnelzen sind entsprechende Maßnahmen zu ergreifen. Im einfachsten Fall genügt eine definierte Entfeuchtung der Wetter, die bei entsprechend geringen Feuchtegehalten jedoch mit Gefahren für das Personal einhergeht und den technischen Aufwand erhöht. Eine vollständige Trocknung scheint bei den üblichen Wettermengen sehr schwierig. Alternativ ist daher eine klimatische Hermetisierung des Abschnitts unterhalb der Schachtbühne mit Sonderbewetterung und gegebenenfalls stärker entfeuchteter Luft zu prüfen. Dabei ist der Zugang zum Verfüllbereich dann nichtmehr gegeben, sodass sämtliche Tätigkeiten fernbedient bzw. über Hilfseinrichtungen wie vorinstallierte Rohrleitungen erfolgen müssen.

Insgesamt wird aber aufgrund der vorliegenden Erfahrungen, u.a. aus dem Einbringen von Bitumen und Asphalt als Schachtdichtungen, eingeschätzt, dass dieser Arbeitsprozess zwar aufwändig, aber insgesamt machbar ist.

4.1.3 Anwendung in Strecken

Erfolgt der Einsatz der Schmelze im Bereich der Richtstreckenverschlussbauwerke, also jeweils zwischen dem Infrastruktur- und dem Einlagerungsbereich (siehe Kap. 2.2.1, Abb. 2-2), wird der Behälter nach dem Schachttransport mit mobiler Technik, z.B. ähnlich einem Stapelfahrzeug, vom Füllort bis zum Einsatzort gebracht. Hierbei handelt es sich zum Zeitpunkt des Verschlusses um eine Blindstrecke, die nur mit Hilfe einer Sonderbewetterung ausreichend bewettert werden kann. Hierzu wird von einer blasenden Bewetterung über eine oder mehrere entsprechende Luttenleitungen ausgegangen. Die Luft verwirbelt am Stoß, mischt sich hier mit den Wetter der Grube, verdünnt sie und nimmt Wärme auf. Die Wetter strömen in der Strecke zurück zum Schacht und über diesen zur Tagesoberfläche.

In Vorbereitung auf den Einsatz der Salzschnelze werden zwei Widerlager aus einem MgO-Beton zur Begrenzung einer entsprechenden Befüllkammer hergestellt. Das zur freien Strecke weisende Widerlager kann dabei mit einer Stärke ab ca. 5 m, z.B. auf einer verlorenen Schalung, in Ort- oder Spritzbetonbauweise, errichtet werden. Es dient nur als Schalung für das Element aus Salzschnelze. Die im Bereich der Salzschnelzeverfüllung vorliegende ALZ

wird als Konturnachschnitt²² entfernt. Mit Blick auf eine möglichst vollständige hydraulische Verfüllung ist außerdem eine spezielle Firstwölbung vorzusehen. Diese verläuft allseitig domartig auf einen Hochpunkt zu, wo eine ansteigend aus der offenen Strecke gestoßene Befüllbohrung endet.

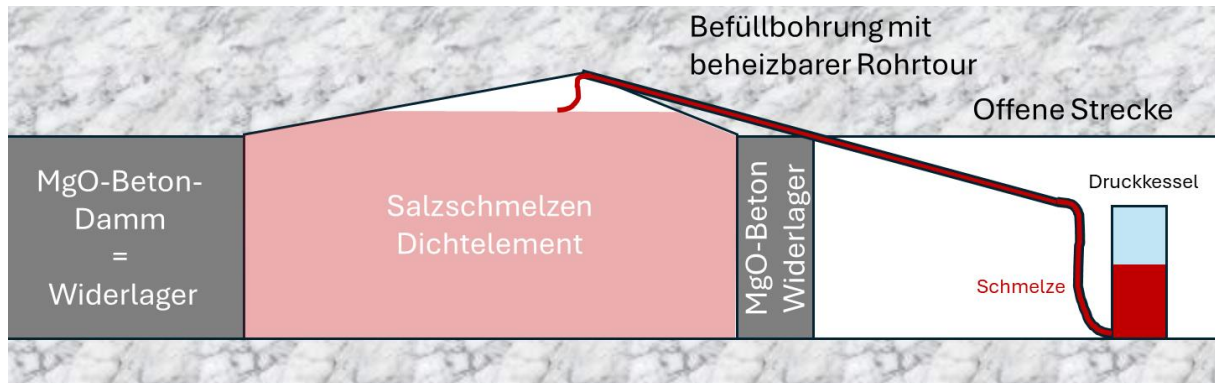


Abb. 4-2: Prinzipskizze für die Herstellung eines SSS-Dichtelementes in Strecken im Längsprofil.

Die am Einfüllort angekommene Schmelze wird mit Hilfe eines komprimierten Gases (z.B. getrocknete Druckluft oder inertes Gas) aus dem Behälter gepresst und strömt durch einen isolierten oder beheizten Schlauch zu der installierten Rohrleitung bzw. weiter bis in den Hohlraum. Dort muss sich die Schmelze möglichst gleichmäßig am gesamten Boden verlaufen, sich selbst nivellieren und aushärten. Erfolgt das nicht zufriedenstellend, muss sie z.B. mittels einer Schwenkvorrichtung gezielt verteilt werden. Aufgrund der mangelnden Zugänglichkeit ist die zügige Befüllung zu prüfen, da sich bei einer Abkühlung von den Rändern her, der Abkühltrichter in der Mitte der Strecke positioniert und somit das Fehlvolumen leicht über die Firstbohrung ergänzt werden kann. Möglicherweise kann außerdem mit Hilfe einer Wärmelanze, die mit der Befüllung des Elementes langsam nach oben gezogen wird, dieser Vorgang noch verbessert werden.

Während der Befüllung kann, bei entsprechender sicherheits-technischer Eignung, überschüssige Luft aus dem Bereich des SSS-Dichtelementes z.B. über den Ringraum der Firstbohrung oder eine zweite Bohrung entweichen. Anderenfalls ist die ausströmende Luft zu fassen und zu filtern. Einem eventuellen Unterdruck aufgrund der anschließenden Abkühlung und Kontraktion der Schmelze kann vorgebeugt werden, wenn die in der Kammer vorhandene Luft zuvor nur oberhalb eines Mindestdrucks entweichen darf. Dieser wäre dann beim Druckgas der Behälter zu berücksichtigen.

Es wird eingeschätzt, dass sich aufgrund der Abgeschlossenheit des Verfüllabschnittes in der Kammer eine erhöhte Temperatur ausbildet. Die Abkühlung der Schmelze wird damit verzögert, weshalb sie sich vollständig im Verfüllbereich ausbreiten kann, wobei der Pegel ansteigt bis sich endlich eine vollständige Befüllung des Dichtelementes ergibt. Aufgrund der speziell konturierten Firste sollte eine praktisch Resthohlraum-freie Verfüllung möglich sein.

²² Die Tiefe des Nachschnittes wird im Ergebnis der geotechnischen Standortcharakterisierung, u.a. über Permeabilitätsmessungen, festgelegt

Eine mögliche Kontraktion der Schmelze bei Abkühlung und Erstarren findet zum großen Teil bereits während des Befüllvorgangs statt und wird somit kontinuierlich bei der Befüllung kompensiert. Dennoch ist es zwingend erforderlich, nach vollständiger Temperierung des Abschnittes, im Firstniveau weitere Nachverfüllungen vorzunehmen. Nach Erreichen der maximalen Befüllhöhe bzw. dem Austritt von Schmelze über den Ringraum wird (ggf. nach einer Wartezeit und abschließenden Resthohlraumverfüllung) die Befüll-Leitung entfernt.

4.1.4 Grobdimensionierung Material- und Wärmebedarf

4.1.4.1 Materialbedarf

Im Folgenden wird für die Einbausituation Schacht / Strecke anhand der geometrischen Randbedingungen das einzubringende Volumen an Schmelze grob geschätzt, um das zugehörige Einbringsystem hinsichtlich des Energiebedarfs und der Sicherheit grob konzipieren zu können.

Um auch die mögliche Bandbreite für unterschiedlich große Bauwerke einzubeziehen, wird ein Fall mit jeweils minimalen Abmaßen des Bauwerkes und ein Fall mit jeweils maximalen Werten berechnet. Bei einem Thermobehältervolumen von ca. $1,4 \text{ m}^3$ wird das maximale Volumen an erstarrter Schmelze mit $1,0 \text{ m}^3$ abgeschätzt. Demnach kann berechnet werden, wie viele Befüllzyklen notwendig sind und wieviel Zeit für das Bauwerk eingeplant werden muss.

Die Schachtverschlüsse sollten möglichst direkt am intakten Gebirge anliegen, um die Anzahl von Kontaktzonen die sich in die potentielle Ausbreitungsrichtung von Fluiden erstrecken zu minimieren, da sie bevorzugte Fließpfade darstellen. Dazu muss zusätzlich zum hier mit 6 – 8 m abgeschätzten lichten Durchmesser der Schachtröhre, der Ausbau und ein großer Teil der Auflockerungszone entfernt werden. Letztere Arbeiten werden hier mit einer Stärke von 1 – 1,5 m angenommen. Auf diese Weise entsteht ein zu füllender Ausbruch mit 8 – 11 m im Durchmesser bzw. mit einer Querschnittsfläche von ca. $50 - 95 \text{ m}^2$. Bei einer abzudichtenden Länge von 25 m ist somit ein Volumen von ca. $1.250 - 2.400 \text{ m}^3$ je Schachtverschluss nötig. Für den oben benannten Behältertyp sind entsprechend $1.250 - 2.400$ Befüllvorgänge nötig, wenn der Hohlraum vollständig gefüllt werden kann. Wird ein Befüllvorgang in 2 h angenommen, bedarf es rechnerisch etwa 105 – 198 Tagen in einem kontinuierlichen 24-h-Betrieb (s. Tab. 4-1, oben). Eine zeitliche Verkürzung ist zwar theoretisch durch die Nutzung weiterer parallel betriebener Behälter denkbar, dabei muss jedoch die noch nicht bekannte, notwendige Abkühldauer berücksichtigt werden. Sollte eine positive Wirkung bereits bei einer geringeren Länge vorhanden sein, würde das die Bauzeit verkürzen und somit die Umsetzbarkeit verbessern.

Die Streckenverschlüsse werden sowohl in der Richtstrecke für bergbauliche Tätigkeiten als auch in der Richtstrecke für den Abfallgebinde-transport erstellt. Ausgehend von den Dimensionen dieser beiden Strecken (vgl. Abb. 2-4 und Abb. 2-5) zuzüglich einer Neukonturierung zur Minimierung der Auflockerungszone wird hier von einem Querschnitt mit ca. $30 - 80 \text{ m}^2$ ausgegangen. Über eine Abdichtlänge von 25 m wird ein Füllvolumen von $750 - 2000 \text{ m}^3$ bzw. die gleiche Anzahl an Befüllzyklen benötigt. Auch hier wird zunächst von einem Befüllvorgang je 2 h ausgegangen. Damit ergeben sich für den rund um die Uhr ablaufenden Betrieb ca. 63 – 167 Arbeitstage (s. Tab. 4-1, unten).

Tab. 4-1: Kennwerte für die Herstellung eines Verschlusselementes aus Salzschnelze.

Schachtverschlüsse			
Maß	Einheit	Min	Max
Lichter Durchmesser	d_l in m	6,0	8,0
Stärke von Ausbau und ALZ	s in m	1,0	1,5
Durchmesser des Ausbruchs	d_a in m	8,0	11,0
Querschnittsfläche des Ausbruchs	A_a in m^2	50,3	95,0
Länge des Verschlusselementes	l in m	25,0	25,0
Volumen des Verschlusselementes	V_a in m^3	1257	2376
Behältergröße	V_b in m^3	1,0	1,0
Notwendige Transporte	n_t	1257	2376
Arbeitstage bei 2h Zyklen (24/7)	t	105	198

Streckenverschlüsse			
Maß	Einheit	Min	Max
Fläche des Ausbruchs	A_a	30,0	80,0
Länge des Verschlusselementes	l in m	25,0	25,0
Volumen des Verschlusselementes	V_a in m^3	750	2000
Behältergröße	V_b in m^3	1,0	1,0
Notwendige Transporte	n_t	750	2000
Arbeitstage bei 2h Zyklen (24/7)	t	63	167

4.1.4.2 Abschätzung der notwendigen Leistung für den Schmelzvorgang

Es ist vorgesehen für den Einsatz von Salzschnelzen geeignete Erhitzer mit einem ausreichend hohen Nutzvolumen für 1 m^3 erstarrte Schnelze zu verwenden. Im Folgenden wird insbesondere die Heizleistung je Behälter abgeschätzt. Da diese Berechnungen nur zur Einordnung der zu erwartenden Größenordnung dienen, werden an dieser Stelle keine Wirkungsgrade und Verluste berücksichtigt. Die Heizleistung (P_{Heiz}) wird aus der auf die Zeit (t) bezogenen Wärmemenge (Q) berechnet. Die notwendige Wärmemenge für die Temperaturerhöhung von Umgebungstemperatur (T_0) auf die notwendigen 200 °C besitzt wiederum mehrere Anteile. So müssen die im Erhitzer befindlichen Anteile der Salzschnelze-komponenten entsprechend ihren spezifischen Wärmekapazitäten (c_p) bis zu einer Temperatur (um ΔT_1) erwärmt werden bei der sie, ggf. aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung, schnelzen können. Dann muss zusätzlich die Schmelzenthalpie (ΔH_f) des SSS bereitgestellt werden. Anschließend erfolgt die weitere Erwärmung (ΔT_2) entsprechend der spezifischer Wärmekapazität (c_p) der Schnelze, um diese sicher im flüssigen Zustand zu halten bzw. vollständig dahin zu überführen.

Für die Berechnungen (Gl. 2-1 und Gl. 2-2) wird hier vereinfachend und exemplarisch eine Zusammensetzung des SSS aus gleichen Stoffmengen-Anteilen von NaCl und $AlCl_3$, welche mit Erstarren $NaAlCl_4$ bildet, herangezogen. Als weitere Vereinfachung wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe und der Schnelze vernachlässigt und mittlere Werte angenommen.

$$P_{\text{Heiz}} = \frac{Q}{t} \quad (1)$$

$$Q = \frac{M(\text{NaCl})}{M(\text{NaAlCl}_4)} \cdot m(\text{Schmelze}) \cdot c_p(\text{NaCl}, s) \cdot \Delta T_1 + \frac{M(\text{AlCl}_3)}{M(\text{NaAlCl}_4)} \cdot m(\text{Schmelze}) \cdot c_p(\text{AlCl}_3, s) \cdot \Delta T_1 + \Delta H_f(\text{NaAlCl}_4) \cdot m(\text{Schmelze}) + m(\text{Schmelze}) \cdot c_p(\text{NaAlCl}_4, l) \cdot \Delta T_2 \quad (2)$$

Ein Kubikmeter erstarrte NaCl-AlCl₃-Schmelze besitzt in diesem Fall bei 20 °C eine Dichte von 2.000 kg/m³ (s. Kap.5.1.3). Die 2.000 kg bestehen aus 609 kg NaCl und 1391 kg AlCl₃. Es wird weiterhin angenommen, dass die Schmelze von 10 °C, über den Schmelzpunkt bei 157 °C (s. Kap. 5.1.1) bis auf 200 °C erwärmt wird. Für den chargenweisen Schmelzvorgang soll die Mischung innerhalb eines Zeitraumes von 4 h aufgeschmolzen werden.

Jeder Erhitzer benötigt Heizelemente mit einer Leistung von mindestens 32 kW zzgl. Verlusten, um in vier Stunden 1m³ NaAlCl₃ zu erschmelzen. Tab. 4-2 fasst alle Werte und Größen zusammen.

Tab. 4-2: Maßgebende Werte und Größen für die Auslegung des Schmelzkessels.

Größe	Wert	Bemerkung, ggf. Literaturangabe
M(NaCl) in g mol ⁻¹	58,443	
M(AlCl ₃) in g mol ⁻¹	133,341	
M(NaAlCl ₄) in g mol ⁻¹	191,784	
m(NaCl) in kg	609	
m(AlCl ₃) in kg	1391	
m(NaAlCl ₄) in kg	2000	
c _p (NaCl, s) in J mol ⁻¹ K ⁻¹	51,7	c _p ist temperaturabhängig. Es wurde ein mittlerer Wert zwischen 283-430 K angenommen. (Linstrom, 1997)
c _p (NaCl, s) in J kg ⁻¹ K ⁻¹	884,6	
c _p (AlCl ₃ , s) in J mol ⁻¹ K ⁻¹	96,2	c _p ist temperaturabhängig. Es wurde ein mittlerer Wert zwischen 283-430 K angenommen. (Linstrom, 1997)
c _p (AlCl ₃ , s) in J kg ⁻¹ K ⁻¹	721,5	
c _p (NaAlCl ₄ , l) in J mol ⁻¹ K ⁻¹	175,75	(Rogers, 1980)
c _p (NaAlCl ₄ , l) in J kg ⁻¹ K ⁻¹	916,4	
ΔT ₁ = 430,15 K – 283,15 K in K	147	Erwärmung von Ausgangstemperatur (10 °C) bis zum Schmelzpunkt
ΔH _f (NaAlCl ₄) in kJ/mol	15,5	(Berg, Hjuler und Bjerrum, 1984), (andere Quelle: ΔH _f (NaAlCl ₄) = 20,3 kJ/mol (Deneilou, Petit et Tequi, 1982)
ΔH _f (NaAlCl ₄) in kJ/kg	80,82	
ΔT ₂ = 473,15 K – 430,15 K in K	43	Erwärmung von Schmelzpunkt bis 200 °C
Q in MJ	467	
Heizdauer in s	14.400	Entspricht 4 h
P _{Heiz} in kW	32	

4.1.5 Bergbauliche Zulassung

Im Fall der Erstellung eines zusätzlichen Verschlusselementes aus NaCl-AlCl₃-Schmelze ist der Umgang mit Aluminiumchlorid (AlCl₃, CAS-Nr. 7446-70-0) als Ausgangsstoff und Natriumtetrachloridoaluminat (NaAlCl₄, Cas-Nr. 7784-16-9) in Form der Salzschnmelze nötig. Potentiell ist auch der Umgang mit Aluminiumchlorid-Hexahydrat (AlCl₃ · 6 H₂O, CAS-Nr. 7784-13-6) als Reaktionsprodukt der erstarrten Schmelze mit Luftfeuchtigkeit bzw. wässriger Lösungen möglich. Daher werden hier Aspekte der Gefährdungsbeurteilung genutzt, um die bergbauliche Umsetzbarkeit eines Bauwerkes aus dieser Salzschnmelze einzuschätzen.

Hierzu wird der „Vorschlag für eine Vorgehensweise bei der Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrenstoffen“ aus der TRGS 400²³ verwendet (AGS, 2017).

Schritt 1) Festlegen der mit der Gefährdungsbeurteilung beauftragten Personen.

Die Gefährdungsbeurteilung im Rahmen dieser Ersteinschätzung erfolgt durch die Autoren dieses Berichtes.

Schritt 2) Die Tätigkeiten mit den Gefahrenstoffen umfassen im Wesentlichen:

- a) Annahme und Einlagerung des Ausgangsstoffes
- b) Dosierung und Übergabe in Schmelzbehälter
- c) Mischung mit Natriumchlorid
- d) Erschnmelzen bis ca. 200 °C
- e) Transport über Tage, im Schacht, unter Tage
- f) heißes Einbringen der Schmelze
- g) Herstellung und Trennung von Schlauch-/Rohrverbindungen
- h) Reinigung des Lagers, der Dosier- und Übergabeanlage, der Behälter, diverser Schläuche und Rohre, Entsorgung
- i) Rückbau der Rohrleitungen zum Abdichtelement und anderer Anlagenteile

Schritt 3) Aluminiumchlorid und Natriumaluminiumchlorid (NaAlCl₃) besitzen insbesondere die Gefahr einer Verätzung der Haut, was Verletzungen der Augen, Schleimhäute und Lunge einschließen. Sie reagieren heftig mit Wasser und nehmen auch die Feuchtigkeit der Luft auf. Aluminiumchlorid-Hexahydrat besitzt eine geringere Wirkung und wird abdeckend, wie die vorher genannten Gefahrstoffe bewertet. Eine Zusammenfassung der Sicherheitsdatenblätter ist Tab. 4-3 zu entnehmen.

Tab. 4-3: Zusammenfassung der Sicherheitsdaten für AlCl₃ und NaAlCl₄.

Stoff	AlCl ₃ Aluminiumchlorid	NaAlCl ₄ Natriumaluminiumchlorid
Variante (Quelle)	1) ≥98% resublimiert (Carl Roth GmbH + Co KG, 27. Juli 2021) 2) wasserfrei (Wittig Umweltchemie GmbH, 23. März 2021)	1) Sodiumtetrachloroaluminate AlCl ₄ Na (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 17. November 2022)
CAS-Nummer	7446-70-0	7784-16-9
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP)		
Gefahrenhinweise	H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	
	H372:	H318:

²³ TRGS - Technische Regeln für Gefahrstoffe, ermittelt und angepasst vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS)

Stoff	AlCl_3 Aluminiumchlorid	NaAlCl_4 Natriumaluminiumchlorid
	Schädigt die Organe (Lungen) bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen. H373: Kann die Organe (Zentralnervensystem) schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition durch Verschlucken	Verursacht schwere Augenschäden
Sicherheitshinweise – Prävention	P260: Keine Stäube und Nebel einatmen P280: Schutzhandschuhe/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen	
Sicherheitshinweise – Reaktion	P301+P330+P331: BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P303+P361+P353: BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen (oder duschen). P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.	
Ergänzende Gefahrenmerkmale	EUH014: Reagiert heftig mit Wasser. (Ergänzung: und gibt dabei übermäßigen Druck oder übermäßige Wärme ab, heftige Reaktion mit: Alkalimetalle, Alkohole, Erdalkalimetall, Ethylenoxid, Oxidationsmittel, Phenole, starke Lauge, Wasser) EUH071: Wirkt ätzend auf die Atemwege.	
Toxizität	akut reizende bis ätzende Wirkung, chronisch keine speziellen Angaben	
Brandgefahren	Nicht brennbar, im Brandfall kann Chlorwasserstoff entstehen (HCl), zum Löschen Pulver oder Trockensand nutzen, keinen Wasserstrahl	
Lagerung	Gut belüften Trocken lagern! Staubbildung vermeiden Lagerklasse: 8 B (nicht brennbare ätzende Gefahrstoffe)	Staub- und Aerosolbildung vermeiden. An einem kühlen Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen an einem trockenen, gut belüfteten Ort aufbewahren. Jeden Kontakt des Produktes mit Wasser während der Lagerung vermeiden.
AGW	biologisch inerte Schwebstoffe Schichtmittelwert für einatembare Fraktion 10 mg/m ³ bzw. für alveolengängige Fraktion 5 mg/m ³ ; DNEL keine akute Wirkung < 2 mg/m ³ , keine chronische Wirkung < 1 mg/m ³	enthält keine Stoffe mit Arbeitsplatzgrenzwerten
Individuelle Schutzmaßnahmen (PSA)	Augen/Gesichtsschutz, Hautschutz/Handschutz, Atemschutz (wenn erforderlich, dann Vollgesichtsmaske, Umluft unabhängig), Körperschutz/vollständiger Chemikalienschutzanzug (je nach Menge des gefährlichen Stoffs)	

Der Einsatz von SSS zur Errichtung von diversitären Verschlusselementen im Endlager wäre eine völlig neue Anwendung, weshalb hier nur eine erste Einschätzung der Machbarkeit vorgenommen wird. Tätigkeiten mit den Gefahrstoffen sind sowohl der direkte Kontakt mit der Haut, aber auch die Aufnahme durch Einatmen denkbar. Bzgl. möglicher Expositionen ist zu berücksichtigen, dass es sich bei der Lagerung der Ausgangsstoffe und Befüllung der Schmelzbehälter zunächst um den Umgang mit pulverförmigen Feststoffen handelt, nach dem Schmelzen aber eine heiße Flüssigkeit von ca. 200 °C. vorliegt. Um die Gefährdung möglichst gering zu halten, wird in Verfahrensschritten wie Erzeugung, Aufschmelzen, Transport und Verbringung ein genügender räumlicher oder zeitlicher Abstand der Schmelze zum Personal vorausgesetzt. Die umgesetzte Masse liegt im Bereich mehrerer hundert Tonnen bis mehrerer tausend Tonnen. Die Entsorgung von Restmengen der Stoffe ist gemäß Sicherheitsdatenblättern durchführbar. Die Arbeitsplätze sind gut belüftet und vor der Sonne geschützt. Sämtliche Arbeiten werden von eingewiesenem Personal und nur in geringer Anzahl umgesetzt.

Aus den geplanten Tätigkeiten werden die folgenden Expositionsszenarien abgeleitet (vgl. Anhang 1 zu TRGS 400 sowie Beginn dieses Unterkapitels - Schritt 2):

- Exp-I Erzeugung (Schritt 2 a+b): Für die Annahme und Dosierung wird ein vorwiegend geschlossenes System installiert, dass möglichst fernbedient wird. Es werden nur pulverförmige Feststoffe hantiert. Bei der Annahme der Ausgangsstoffe und bei der Befüllung der Schmelzbehälter kommt es regelmäßig kurzzeitig zur Öffnung des Systems und dies auch in Gegenwart von Personal. Es wird von einer täglichen Anlieferung und von einer zweistündlichen Befüllung von Behältern ausgegangen. Auf diese Weise werden täglich 12 Behälter je 2 t bzw. insgesamt bis zu ca. 24 t umgesetzt. Nach Abschluss der jeweiligen Tätigkeit werden Öffnungen sofort verschlossen. Es erfolgt eine aktive Belüftung des Lagergebäudes. Es sind TRGS 509 bzw. 510 zu beachten.
- Exp-II Aufschmelzen (Schritt 2 c+d): Die Umwandlung der festen Ausgangsstoffe in eine Flüssigkeit erfolgt unter Wärmezufuhr. Dabei können die Gefahrstoffe sowohl als Feststoff, Flüssigkeit oder auch als gasförmige Produkte auftreten. Mit dem Aufschmelzen kommt es zur anteiligen Sublimation von AlCl_3 , welches mit dem weiteren Schmelzvorgang von der flüssigen Schmelze wieder aufgenommen werden muss, damit sich die Zielzusammensetzung der Schmelze nicht verändert. Es ist daher lediglich für einen leichten Druckausgleich zu sorgen, aber keine Absaugung der Gasphase über der Schmelze vorzunehmen. Das Erschmelzen erfolgt in mehreren Behältern parallel, so dass von einer gleichbleibenden Situation ausgegangen werden muss. Die Schmelze stellt mit bis zu 200 °C eine immanente Gefahr dar, die jedoch durch den Schmelzbehälter vor dem Auslaufen und vor Berührung geschützt ist. Die Außenfläche der Behälter wird heiß genug, um bei direktem Kontakt eine Gefahr darzustellen. Dieser Gefahr wird organisatorisch und durch persönliche Schutzausrüstung entgegnet. Sämtliche Leitungen werden möglichst vollständig aber zumindest lokal im Arbeitsbereich des Personals wärmeisoliert.

- Exp-III Transport (Schritt 2 e): Die isolierten Behälter können eine Verringerung der Temperatur im Inneren nicht vollständig verhindern. Aus der Temperaturabnahme der Schmelze resultiert auch eine Volumenabnahme mit dem daraus folgenden Unterdruck im geschlossenen Behälter. Der Druck wird bei Bedarf durch einen Vorrat an Druckgas ausgeglichen, der später auch zum Auspressen dient. Es treten daher keine Stoffe aus – es gibt keine Exposition. Darüber hinaus sind permanent Bewetterungsmaßnahmen im Schacht und untertage aktiv. Gefahr durch heiße Flüssigkeit und heiße Oberflächen wie Exp-II.
- Exp-IV Einbringen (Schritt 2 f): Das Einbringen der flüssigen Schmelze erfolgt über den gesamten Arbeitstag. Dabei werden zyklisch Behälter angeliefert und entleert. In dem zu füllenden Hohlraum steigt beim Einbringen der Druck an. Dieser würde zum Ausströmen der darin befindlichen Gase führen. Diese werden über eine Rohrleitung gefasst und erst nach der Filterung abgegeben. Das Einbringen selbst stellt damit keine Exposition dar. Gefahr durch heiße Flüssigkeit und heiße Oberflächen wie Exp-II. Im Gegensatz zu übertage ist der mögliche Luftaustausch untertage stärker reglementiert. Aufgrund der folgenden Abschätzung darf angenommen werden, dass untertage bis zu 720 mg/s an AlCl_3 freigesetzt werden dürften, ohne den Arbeitsplatzgrenzwert zu überschreiten. Grundlage dafür ist die Annahme, dass über den ursprünglichen Querschnitt von ca. 24 m² eine Wettergeschwindigkeit von 6 m/s zulässig ist, wenn dort Arbeiten erfolgen. Der hierbei mögliche Wettervolumenstrom von 144 m³/s dürfte mit bis zu 5 mg/m³ belastet sein.
- Exp-V Nebenarbeiten (Schritt 2 g bis i): Das Personal ist den Gefahrstoffen vorwiegend bei Nebenarbeiten wie dem Erstellen und Lösen von Verbindungen, bei der Reinigung und beim Rückbau der Anlage ausgesetzt. Es ist damit zu rechnen, dass trotz technischer Systeme bei Abkoppeln von Verbindung ggf. Anhaftungen in geringem Umfang bestehen. Dem kann mit persönlicher Schutzausrüstung in Form von Ganzkörperanzügen, Handschuhen und gesichtsbedeckenden Atemmasken begegnet werden. Für das Anschließen und Trennen genügen wenige Minuten je Vorgang, die sich jedoch mehrfach am Tag wiederholen. Eine Grundreinigung der Anlage kann mehrere Schichten dauern. Aufgrund der geringen Einsatzdauer ist aber nicht mit einer Vielzahl von Grundreinigungen zu rechnen. Eine gute Grundreinigung erlaubt vor allem den Rückbau der Anlage ohne Gefahren durch Rückstände von Gefahrstoffen. Insbesondere bei der Trennung von Leitungen, die von flüssiger Schmelze durchflossen wurden, muss technisch gewährleistet sein, dass keine Restmengen ausfließen können. Dies kann durch Gefälle bzw. Drücke in den Leitungen oder durch Erkalten realisiert werden.

Insgesamt wird eingeschätzt, dass die bergbauliche Umsetzung unter Einsatz von Salzschnmelzen aus arbeitssicherheitlicher Sicht grundsätzlich machbar ist, weil hier prinzipiell die gleichen Anforderungen wie bei der Verwendung von Heißbitumen oder Asphalt bestehen. Allerdings wären für den konkreten Fall entsprechende Verfahren sowie daraus resultierende Arbeitsanweisungen und Gefährdungsbeurteilungen noch zu entwickeln.

4.1.6 Rückholung/Bergung – Relevanz für Salzschnmelzen

Ein wesentlicher Aspekt für die Konzeption der geotechnischen Barrieren sind die Anforderungen gemäß § 26 (2) 3 StandAG und § 13 (2;3) EndSiAnfV an Rückholbarkeit von Endlagergebinden während der Betriebszeit bzw. die Bergung bis 500 Jahre nach Verschluss des Endlagers:



Abb. 4-3: Einordnung der Begriffsdefinitionen Rückholbarkeit und Bergung in typische Entwicklungsstufen eines Endlagers gemäß dem internationalen Verständnis zur Reversibilität nach (Nuclear Energy Agency, 2011).

Demnach muss die Rückholbarkeit eingelagerter Endlagergebände bis zum Beginn der Stilllegung gewährleistet sein. Sicherungs- und Verschlussmaßnahmen während des Betriebes sind so zu planen, dass der für die Rückholung voraussichtlich erforderliche technische und zeitliche Aufwand den für die Einlagerung erforderlichen Aufwand nicht unverhältnismäßig übersteigt. Gleichzeitig darf dabei die Langzeitsicherheit des Endlagers nicht gefährdet sein.

- Die auf Salzschnmelzen-Basis konzipierten Dichtelemente sind Teil der Abdichtungssysteme der Richtstrecken zwischen Einlagerungs- und Infrastrukturbereich für den endgültigen Verschluss des Endlagers. Eine Rückholung während der Betriebsphase ist demzufolge nicht relevant.

Es sind ausreichende Vorkehrungen dafür zu treffen, dass eine Bergung der eingelagerten Endlagergebände während der Stilllegung und für einen Zeitraum von 500 Jahren nach dem vorgesehenen Verschluss des Endlagers möglich ist.

- Die Abdichtbauwerke im Bereich der Schächte und Zugangsstrecken können gemäß der "Re-Mining" Strategie durch neue Auffahrungen umgangen werden. Sie erfordern daher einen ähnlichen Aufwand, wie bei der ursprünglichen Auffahrung z.B. (Herold et al., 2018).

Im Fall der erstarrten Salzschnmelze wird abgeschätzt, dass deren Festigkeiten höher als die von wenig kompaktiertem Salzgrus, aber niedriger als die von MgO-Beton sind. Insofern wird eingeschätzt, dass eine Aufwältigung von mit Salzschnmelze versetzten Bereichen mit den vorhandenen, bewährten bergbaulichen Auffahrungstechniken (z.B. maschinelle Gewinnung mittels Teilschnittmaschine) möglich ist. Allerdings sind aufgrund der spezifischen SSS-Stoffeigenschaften ggf. besondere Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

5 Experimentelle Untersuchungen

Das favorisierte SSS NaCl-AlCl_3 wurde in ersten Laborversuchen hinsichtlich der Handhabbarkeit, des Aufschmelzens und Erstarrens, dem chemischen Reaktionsverhalten und geomechanischen Eigenschaften untersucht. Für das zweit-favorisierte System KCl-CuCl erfolgten im verbliebenen Zeitfenster dieser Machbarkeitsstudie noch wenige Handhabungsversuche.

5.1 Untersuchungen im Labormaßstab: NaCl-AlCl_3

5.1.1 Ausgangsstoffe, Schmelzenherstellung und Verhalten beim Aufschmelzen

Um Anlöseprozesse des Wirtsgesteins Steinsalz zu vermeiden und den sehr hydrolyseempfindlichen Ausgangsstoff Aluminiumchlorid vollständig umzusetzen, wurden für die Untersuchungen die Zusammensetzung 50,5 mol% NaCl ($\geq 99,5\%$, Fisher Chemical) und 49,5 mol% AlCl_3 ($> 98\%$, Sigma Aldrich, Fassware, gelber Feststoff) gewählt. Die Schmelze ist somit an NaCl gesättigt (s. auch Anhangsbericht Abb. 3.5). Die Ausgangsstoffe wurden eingewogen, vermischt und in einem Zweihalskolben unter Temperaturkontrolle auf 200°C erwärmt und damit aufgeschmolzen. Beim Aufschmelzvorgang sublimiert etwas AlCl_3 , welches an der kühleren Kolbenoberseite wieder resublimiert. Dieses wird durch Schwenken des Kolbens wieder in die Schmelze überführt. Durch die Sublimation entsteht ein Überdruck im Kolben, welcher durch einen locker sitzenden Silikonstopfen ausgeglichen wird. NaCl löst sich nur langsam in der Schmelze, weshalb die Temperatur von ca. 200°C für mind. eine Stunde gehalten wird. Die Durchmischung erfolgt durch Schwenken des Kolbens. Die Schmelze zeigt je nach eingesetztem AlCl_3 eine gelbe bzw. dunkelbraun-schwarze Färbung (Abb. 5-1).



Abb. 5-1: links: gelbe NaCl-AlCl_3 -Schmelze mit resublimiertem AlCl_3 an Kolbenoberseite, rechts: dunkelbraune NaCl-AlCl_3 -Schmelze mit festem NaCl am Boden des Kolbens.

5.1.2 Arbeitsschutzmaßnahmen für Versuche im Liter-Maßstab

NaCl kann unbedenklich gehandhabt werden. AlCl_3 sowie NaAlCl_4 sind feuchtigkeitsempfindliche Stoffe. AlCl_3 reagiert heftig mit Wasser unter Freisetzung von HCl -haltigen Dämpfen, bei NaAlCl_4 ist die Hydrolyseempfindlichkeit und damit die Zersetzung durch Lösungskontakt deutlich langsamer und weniger heftig. Dennoch entsteht auch hier mit $\text{HCl}_{(g)}$ eine korrosive Atmosphäre. Insbesondere AlCl_3 wirkt ätzend, weshalb entsprechende Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen sind, d.h. das Anlegen von Schutzkleidung und

Augenschutz, das Arbeiten unter dem Abzug (um ein Einatmen von Stäuben und Gasen zu vermeiden) sowie die Lagerung in geschlossenen Behältern.

Beim Umgang mit der Salzschnmelze sollten hitzebeständige Handschuhe getragen werden und auf die Gefahr des Verbrennens an heißen Oberflächen und durch die heiße Schmelze geachtet werden. Beim Erhitzen des Salzgemischs muss unbedingt ein Druckausgleich gewährleistet werden.

5.1.3 Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und Dichtebestimmung

Um die Volumenminderung beim Erstarren zu untersuchen und die Dichte von erstarrten NaCl-AlCl₃-Probekörpern zu bestimmen, wurde die entsprechend Kapitel 5.1.1 hergestellte Schmelze in einen Messzylinder gefüllt und mit (reinem, ausgeheizten) Paraffinöl überschichtet. Die Probe wurde für knapp 2 h bei 180 °C temperiert und anschließend zunächst auf 150 °C (knapp unter den Schmelzpunkt von 157 °C) und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus der Messung von Volumina bzw. Massen wurde die Dichte berechnet. Beim Abkühlvorgang dringt das Paraffinöl in den entstehenden Porenraum der erstarrenden Schmelze ein, sodass bei Raumtemperatur keine Phasengrenze mehr erkannt werden kann. Nach Abgießen des Paraffinöls (16 mL) ist ein Erstarrungskegel erkennbar. Unter der Annahme, dass der gesamte Porenraum im erstarrten Schmelzkörper noch mit Paraffinöl erfüllt war, kann dieser (entsprechend den Daten in Tab. 5-1) auf 7 - 8 % des Gesamtvolumens berechnet werden. Die Werte der ermittelten Dichten bei 180 °C und Raumtemperatur stimmen mit den Literaturdaten überein (Tab. 5-1).

Tab. 5-1: Dichtebestimmung der 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl₃ - Schmelze bei 180 °C und der erstarrten bei Raumtemperatur.

Eigenschaft	Schmelze	Erstarrte Schmelze
Temperatur	180 °C	Raumtemperatur
Masse Schmelze	332,27 g	332,27 g
Masse Paraffinöl	23,39 g	23,39 g
Gesamtvolumen (Schmelze & Paraffinöl)	228 mL	196 mL
Volumen Paraffinöl (freies Paraffinöl)	30 mL	30 mL (16 mL*)
Volumen Schmelze	198 mL	166 mL
erstarrte Schmelze + eingeschlossenes Paraffinöl		180 mL
Dichte NaAlCl ₄	1,68 g/cm ³ Literatur (Berg, Hjuler und Bjerrum, 1983): 1,695 g/cm ³	2,00 g/cm ³ Literatur (Perenthaler, Schulz und Rabenau, 1982): 2,00 g/cm ³
Volumenverringierung beim Erstarren von 180°C auf RT	16,2 %	

* Paraffinöl im Erstarrungskegel

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) eines frisch erstarrten und ungebrochenen Schmelzkörpers (Abb. 5-2) zeigen, dass die Volumenverringerung, die mit dem Erstarren einhergeht, zu einem mit Rissen durchzogenen Körper, der „Löcher“ bzw. Hohlräume/Poren aufweist, führt. Somit ist eine vergleichsweise hohe Gaspermeabilität für die erstarrte Schmelze zu erwarten (Vgl. Kap. 5.1.8). Über das Rissnetzwerk kann zügig Luft und damit Feuchte eindringen.

Die Elementanalyse (energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)) zeigt eine gleichmäßige Verteilung von Na, Al und Cl (Abb. 5-3) über die gesamte Probe an. Demnach handelt es sich um homogen aus der Schmelze gebildetes NaAlCl_4 , welches noch keine Reaktion mit Luftfeuchte unter Bildung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und NaCl (s. Kap. 5.1.6) erkennen lässt.

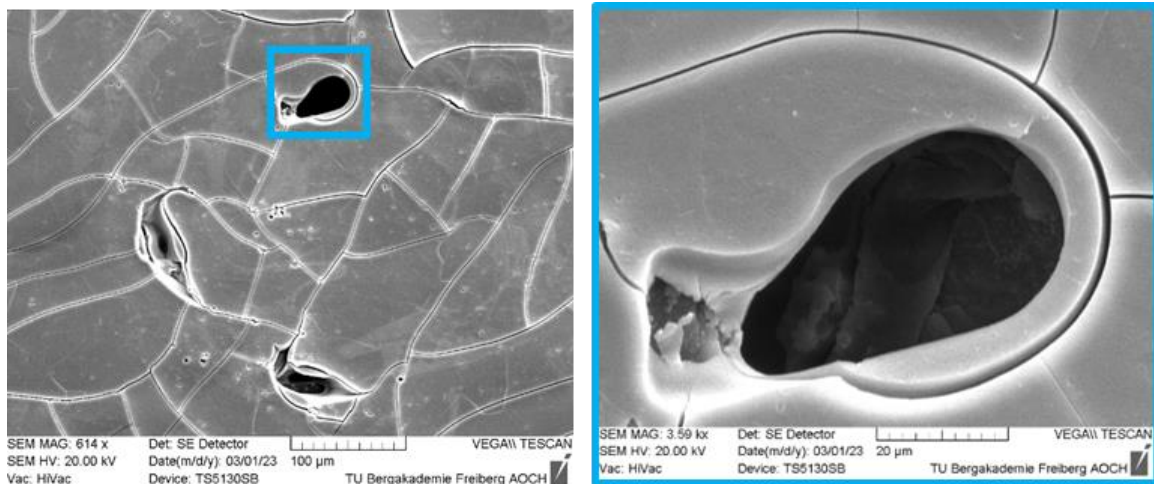


Abb. 5-2: REM-Aufnahme eines frisch präparierten 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl_3 - Schmelzkörpers; links: 614-fache Vergrößerung, rechts: 3590-fache Vergrößerung.

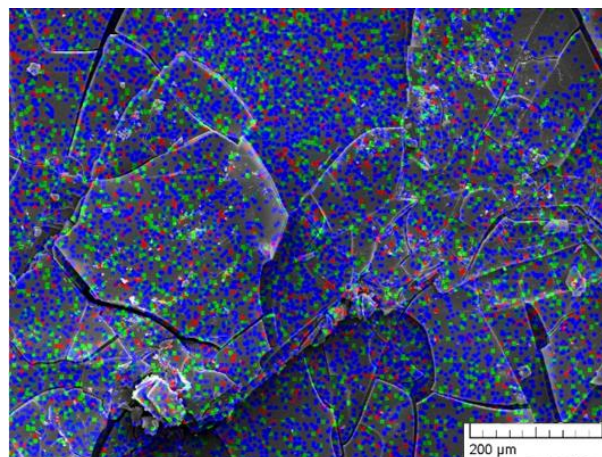


Abb. 5-3: EDX-Elementmapping an Probe aus Abb. 5-2; blau: Chlor, grün: Aluminium, rot: Natrium.

5.1.4 Färbung der Schmelze

Die intensive Braun-Schwarz-Färbung der NaCl-AlCl_3 -Schmelze ist auf bereits geringste organische Verunreinigungen im eingesetzten AlCl_3 (Reaktion mit Kunststoffbehältern) zurückzuführen. Es wurde versucht diese durch die Behandlung mit Aluminiumspänen im Vakuum zu entfernen, um visuelle Prüfungen im Zusammenhang mit allen weiteren

experimentellen Untersuchungen zu erleichtern. Entsprechend Asztalos (2018) müssen die Aluminiumspäne mit verdünnter Natronlauge vorbehandelt werden. Es wurden 20 g Aluminiumspäne mit ca. 400 mL 2 molarer Natronlauge für ca. 1 min versetzt und anschließend mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Zu den auf 200 °C vorgewärmten Aluminiumspänen wurden ca. 680 g 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl₃ - Schmelze gegossen und im Vakuumtrockenschrank bei 200 °C und 50 mbar für fünf Tage gelagert. Der Entfärbeprozess wurde fotografisch dokumentiert (Abb. 5-4). Es konnte gezeigt werden, dass eine Entfärbung mit der beschriebenen Methode prinzipiell funktioniert. Für die großtechnische Anwendung ist dieser Zusatzaufwand jedoch nicht notwendig.



Abb. 5-4: Entfärbung der 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl₃ - Schmelze über Aluminiumspänen bei 200 °C und 50 mbar.

5.1.5 Herstellung von Prüfkörpern für geomechanische Untersuchungen

Für geomechanische Untersuchungen an Prüfkörpern der erstarrten Schmelze wurde eine standardisierte Prozedur zu deren Herstellung entwickelt. Das Pulvergemisch aus AlCl₃ (49,5 mol%) und NaCl (50,5 mol%) wurde aufgeschmolzen, in 600-1200 mL-Aluminiumflaschen der Firma Bürkle GmbH gefüllt (Abb. 5-5) und mit Al-Folie abgedeckt. Die befüllten Flaschen wurden im Trockenschrank über 24 h von 200 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Die langsame, kontrollierte Abkühlung führte zu einer geringeren Ausbildung eines Erstarrungskegels in den zylindrischen Probekörpern.

Alle Details, die zu diesem speziellen Vorgehen führten, ergaben sich wie folgt:

Für geomechanische Untersuchungen im Labormaßstab werden Prüfkörper mit definierten Abmessungen benötigt. Diese wurden als zylindrische Probekörper mit exakt planparallelen Stirnflächen und geglätteter Mantelfläche aus den Glasbehälter- bzw. Aluminiumflaschenproben hergestellt. Die Vorgehensweise dazu ist vergleichbar mit dem standardisierten Vorgehen zur Herstellung von zylindrischen Prüfkörpern aus natürlichem Steinsalz (oder anderen Salzvarietäten) und anderen natürlichen Festgesteinen. Allerdings stellte die Herstellung aus den erstarrten Schmelzkörpern eine gewisse Herausforderung dar.



Abb. 5-5: links: Aluminiumflaschen zur Prüfkörperherstellung; rechts: befüllte Flaschen in Trockenschrank zur kontrollierten Abkühlung über 24 h auf Raumtemperatur.

Bereits bei ersten Vorversuchen an im Becherglas abgekühlten Schmelzkörpern zeigte sich, dass es offenbar zu ungleichmäßigen Abkühlungen und einhergehenden Abkühleffekten kommt. So wiesen die Proben im oberen Bereich offensichtliche Löcher und Poren (Durchmesser bis zu 5 mm) und zugleich eine grobkristalline Matrix (im Zentralbereich der Probenrohlinge) auf (siehe Abb. 5-6).

Sowohl beim Sägen als auch Ausbohren mittels Diamantkrone zeigte sich ein deutliches Verschmieren an den Schnittflächen und den eingesetzten Werkzeugen. Bereits hier wurde diskutiert und festgelegt, dass der Abkühlungsprozess zukünftiger Probekörper langsamer und kontrollierter erfolgen sollte, um einen möglichst homogen erstarrten Probekörper zu erhalten.

Bei ersten Vergleichsproben, welche in Aluminiumflaschen abkühlten und erstarrten, zeigte sich nach dem Aufsägen (Absägen des Flaschenhalses), dass sich im oberen Bereich des erstarrten Schmelzkörpers ein zentraler Abkühlungstrichter ausgebildet hatte, welcher teils sehr weit bis in den Probekörper hinein reichte (siehe Abb. 5-7).

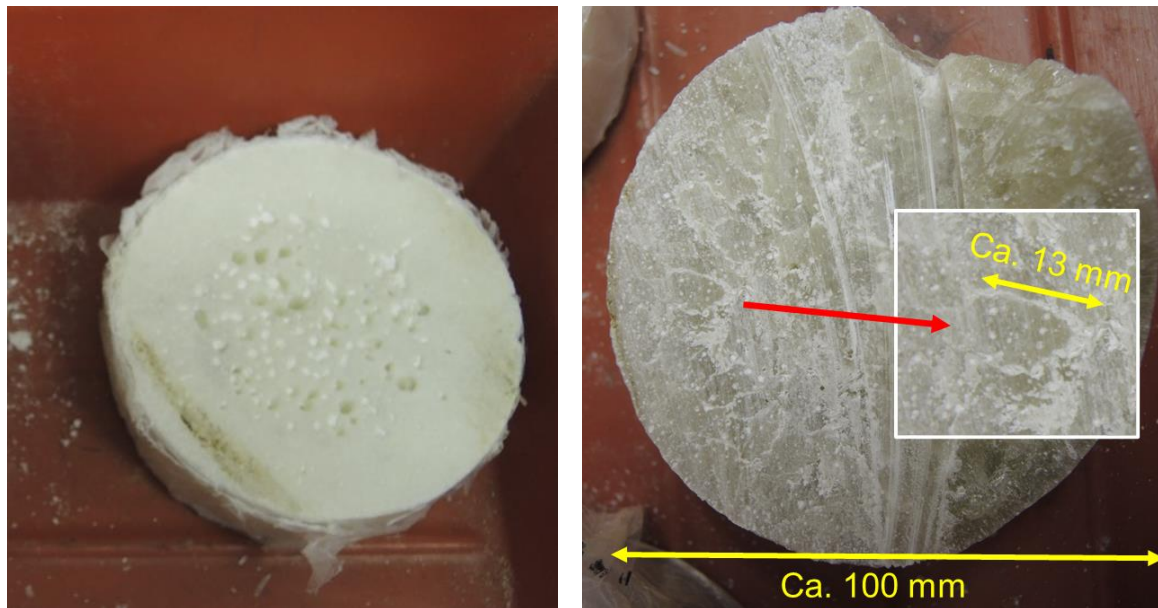


Abb. 5-6: links: erster Sägeanschnitt im Top-Bereich der Probe, deutliche Poren/Löcher; rechts: zweiter Sägeschnitt im Zentralbereich der Probe, kompaktes Erscheinungsbild mit offensichtlich grobkristalliner Matrix.



Abb. 5-7: Auschalen des Schmelzkörpers aus der Aluminiumflasche; die cm-langen Kristalleaggregate im Top-Bereich des Probekörpers sind deutlich erkennbar, während im unteren Bereich ein kompakt erstarrter Bereich vorlag.

Vom ausgeschalteten Probekörper wurde der obere, trichterförmige Bereich planparallel abgesägt und die Mantelfläche abgedreht, sodass ein weitestgehend homogener Prüfkörper entstand (Abb. 5-8). Zum Einsatz kam dabei eine konventionelle Drehbank inklusive Absaugvorrichtung zum Entfernen der Drehspäne und -stäube.

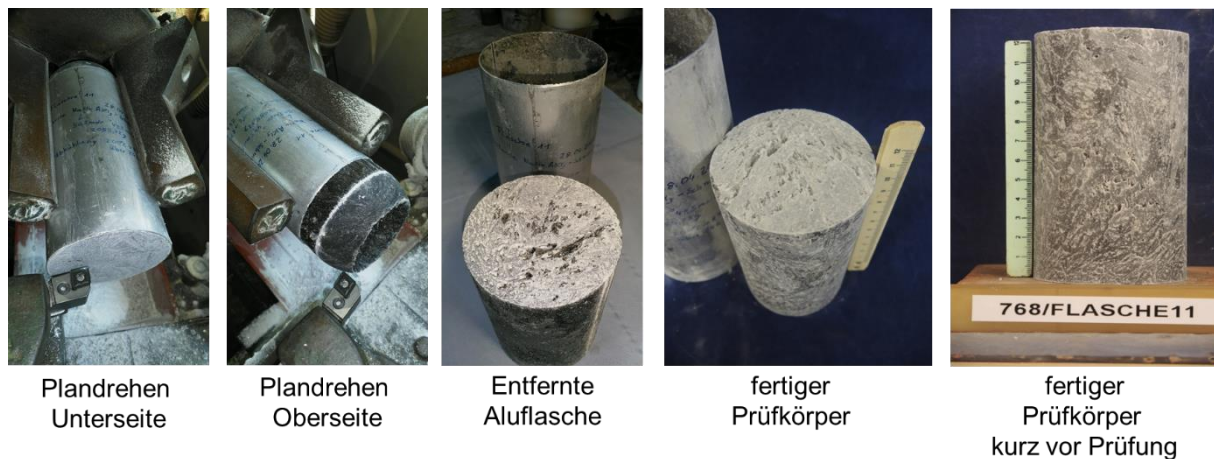


Abb. 5-8: Weiterer Präparationsprozess: Plandrehen der Stirnflächen und Abdrehen der Mantelflächen des zylindrischen Prüfkörpers für geomechanische Laborversuche.

Dass sich ein kontrollierter Abkühlprozess (von 200 °C auf Raumtemperatur in 24 h) offensichtlich positiv auswirkt, zeigte sich darin, dass bei weiterer Prüfkörperherstellung die Abkühltrichtertiefe signifikant reduziert wurde und somit kompaktere Prüfkörper präpariert werden konnten (Abb. 5-9). Aus den Abmessungen und Massen der Prüfkörper wurde die Prüfkörperdichte berechnet, welche zwischen 1,76 und 1,88 g/cm³ lag. Damit weisen die Prüfkörper noch ein Porenvolumen zwischen 12 und 6 % auf, was den im Mittel bestimmten Wert von 7-8% (s. Kap. 5.1.3) entspricht.

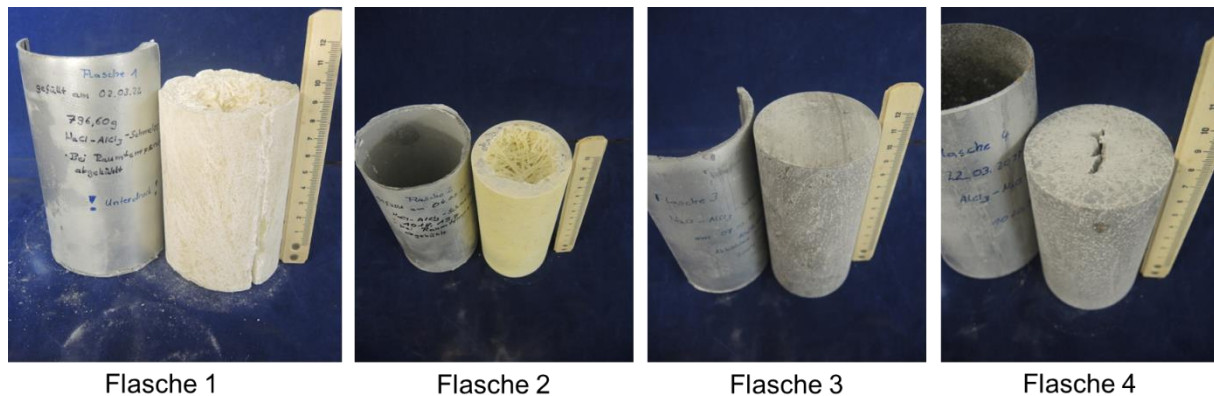


Abb. 5-9: Ausbildung der Schmelzekörper in Abhängigkeit von Abkühlprozesses: Flaschen 1 & 2 kühlen mit Eingießen bei Raumtemperatur ab; Flaschen 3 & 4 kühlen kontrolliert innerhalb von 24 h von 200 °C auf Raumtemperatur im Ofen ab, was zu einer Limitierung der Riesenkristallinität und des Abkühlungstrichters führte, wie die gleichermaßen abgesägten Probekörper zeigen.

Weiterhin wurde versucht, eine noch verschlossene Aluminiumflasche mit erstarrter Schmelze wieder aufzuschmelzen und anschließend langsam abzukühlen, um die Ausbildung von Abkühlungstrichtern zu unterbinden. Das IfAC empfahl folgendes Temperaturprofil zu realisieren: Aufheizen für eine Woche im Trockenschrank bei 160°C, Abkühlen von 160°C auf Raumtemperatur in Schritten von 5 K pro Tag. Im Anschluss sollte der so erhaltene Prüfkörper mit den anderen in 24 h abgekühlten Prüfkörpern verglichen werden. Wie in Abb. 5-10 zu sehen ist, hatte diese am IfG Leipzig durchgeführte Vorgehensweise leider nicht den erhofften Effekt: es war wiederum ein deutlicher Abkühlungstrichter entstanden, welcher ca. 85 mm tief

in den 130 mm langen Probekörper hineinreichte. Somit war diese Probe (und dieses Vorgehen) unbrauchbar.



Abb. 5-10: Probekörper nach Wiederaufschmelzen und Erstarren in Aluminiumflasche: beginnend mit einem Aufschmelzen bei 160 °C (Dauer 7 Tage) und Abkühlen mit 5 K/d. Nach Entfernen der Al-Flasche zeigte sich ein signifikanter Abkühltrichter mit ca. 85 mm Tiefe (bei 130 mm Gesamtprobenhöhe).

Neben der Herstellung von Prüfkörpern die ausschließlich zur Ermittlung von Matrixeigenschaften dienen sollten, war vorgesehen auch die Kontakteigenschaften der erstarrten Schmelze zum Gebirge zu untersuchen und hierfür geeignete Prüfkörper zu präparieren. Hierfür wurden in Steinsalzblöcken (fein- bis mittelkristallines Steinsalz) Bohrlöcher ($\varnothing$ ca. 40 mm) gebohrt und mit Salzschnmelze befüllt. Es war auch vorgesehen diese nach der Überbohrung im Steinsalzbereich (entsprechend schwarzer Kreismarkierung) für Permeabilitätsmessungen einzusetzen. Allerdings bildete sich auch hier in besonderem Ausmaß ein tiefreichender Abkühlungstrichter und Porenraum aus (Abb. 5-11). Die Halbierung der Steinsalzblöcke macht dessen Ausbildung noch deutlicher sichtbar. Der Trichter reichte bis zur Hälfte des ca. 18 cm langen, mit Salzschnmelze befüllten Bohrloches (Abb. 5-11 unten).

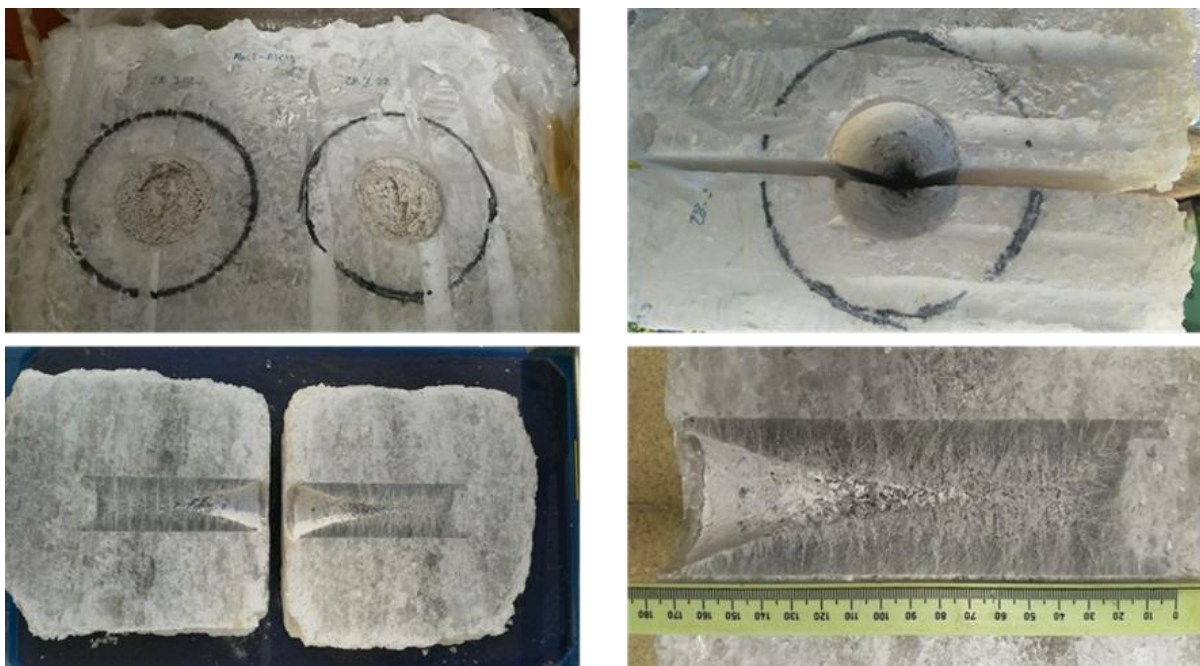


Abb. 5-11: Mit Schmelze befüllte Bohrlöcher im Steinsalzblock. Ausbildung eines tiefen Abkühlungstrichters mit Erstarren der Schmelze.

Zur Quantifizierung des Anbindens der NaCl-AlCl_3 -Schmelze an Steinsalz wurde die Schmelze in Al-Becher gegossen, in denen im Vorfeld ein passgenauer Einsatz einer zylindrischen Steinsalzprobe mit bruchrauer Oberfläche eingebracht wurde (Abb. 5-13). Nach Aufgießen der Schmelze wurde wieder unter den definierten Bedingungen abgekühlt.



Abb. 5-12: Vorbereitung der Kompositprüfkörper für Scherversuche zum Anbindeverhalten der Schmelze an Steinsalz, links: Aluminiumbecher mit bruchrauem Steinsalzeinsatz, mittig: frisch eingegossene NaCl-AlCl_3 -Schmelze, rechts: erstarrter Schmelzkörper.

Nach Öffnen und Ausschalen des Komposit-Probekörpers zeigte sich der bekannte Abkühlungstrichter, welcher wieder mittels Abdrehens entfernt und so ein kompakter Komposit-Prüfkörper „Schmelze auf Steinsalz“ hergestellt werden konnte (Abb. 5-13).



Oberfläche der erstarrten Schmelze (mit leichtem Abkühlungstrichter) nach kurzer Standzeit (luftdicht verpackt), welcher für die Prüfkörperpräparation entfernt (abgedreht) wurde.

mit ARALDITE
aufgeklebter
Komposit-Prüfkörper

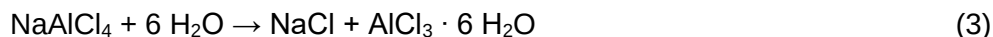
Abb. 5-13: Schmelze+Steinsalz-Kompositprobekörper; links: Steinsalzbruchfläche; Mitte: Oberfläche der erstarrten Schmelze nach Abkühlung; rechts: präparierter Prüfkörper für Zugversuch (mit intakter Kontaktfläche Schmelze auf Steinsalz).

Eine Übersicht der für geomechanische und hydraulische Untersuchungen hergestellten Prüfkörper zeigt enthält Tab. 5-4 (Kap. 5.1.8.2).

5.1.6 Verhalten gegenüber Luftfeuchte und gesättigter NaCl-Lösung

5.1.6.1 Verhalten an Luft

Wird ein frisches Bruchstück des erstarrten Schmelzkörpers²⁴ zu Pulver aufgemörsert, wandelt sich NaAlCl_4 bereits in den ersten Stunden unter deutlicher Volumenzunahme zu $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und NaCl um:



Der sich verändernde Phasenbestand ist mit der Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), wie Abb. 5-14 zu verschiedenen Zeitpunkten zeigt, messbar. Die Hydratbildung des AlCl_3 und damit verbundene Volumenzunahme ist mit dem Aufblähen des als Flachpräparat präparierten Pulvers auf dem Probenträger zu erkennen. Nach 2 h an der Luft ist die Primärphase NaAlCl_4 vollständig in $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und NaCl zerfallen (entsprechend Reaktionsgleichung (1)).

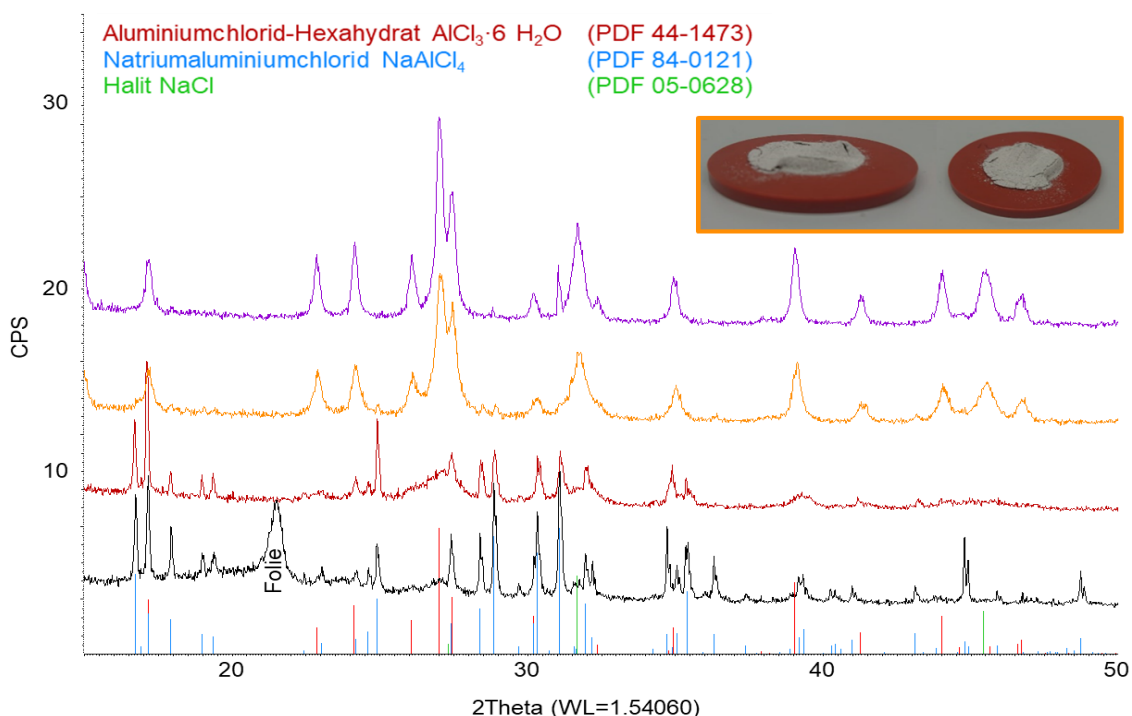


Abb. 5-14: Pulverröntgendiffraktogramme (PXRD) erstarrter 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl_3 - Schmelze unter Folie (schwarzes Diffraktogramm) und nach verschiedenen Zeiten an Luft (rot: 15 min, orange: 60 min, violett: 120 min); Insert: Foto des aufgeblähten Flachpräparats nach 60 min an Luft.

Die Zersetzung des NaAlCl_4 an Luft ist ein kontinuierlich fortschreitender Prozess, welcher sich auch an erstarrten Schmelzkörpern optisch sichtbar verfolgen lässt, wie Abb. 5-15 an einer geschnittenen Prüfkörperfläche zeigt. Über mehrere Wochen lässt sich der Volumenzuwachs unter Pulverisierung der erstarrten Schmelze beobachten.

²⁴ Das Bruchstück wurde im Vakuum bei 50 mbar bzw. im Exsikkator über dem Trockenmittel P_2O_5 gelagert, um eine Reaktion mit Luftfeuchte vor der Probenvorbereitung auszuschließen.

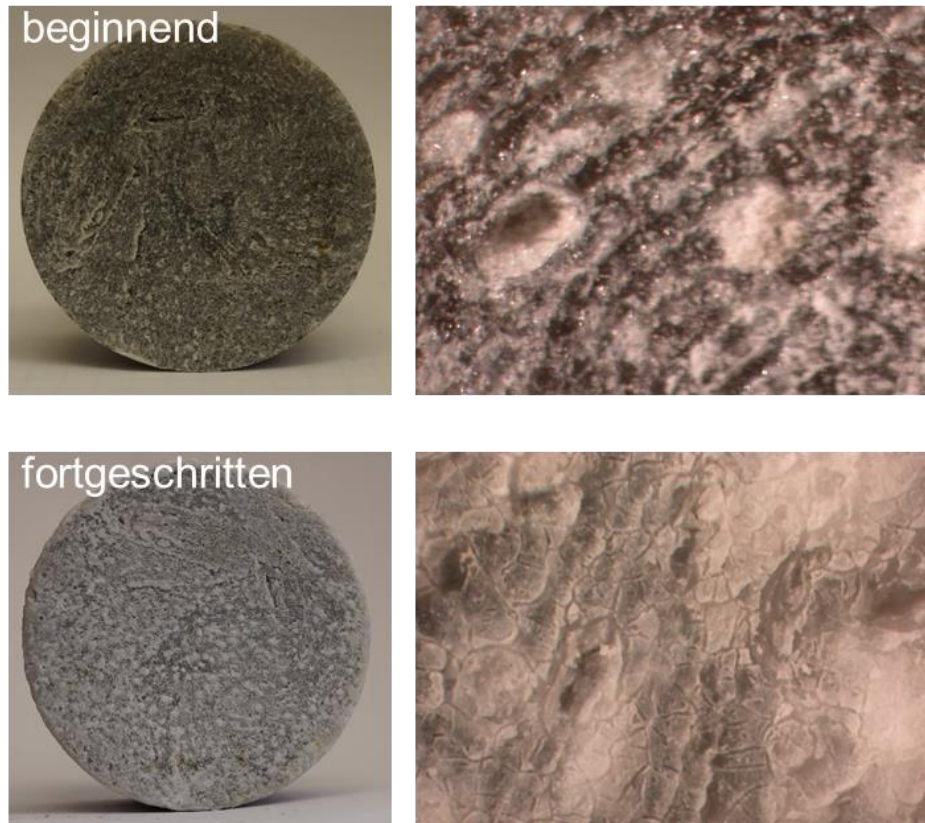


Abb. 5-15: Oberfläche eines gesägten Probekörpers erstarrter 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl_3 -Schmelze; oben: beginnende Reaktion mit Luftfeuchte, unten: fortgeschrittene Umsetzung, links: Fotografien des Probekörpers, rechts: mikroskopische Aufnahmen (40-fache Vergrößerung) der Oberfläche.

Dieses Reaktionsverhalten führt dazu, dass bereits mit der Herstellung der Prüfkörper in den Labors des IfG Leipzig diese mit der Umgebungsfeuchte (sowohl normale rel. Raumfeuchte „rH“ von 45-60 % als auch kontrolliert reduzierte Raum-Luftfeuchte von 18-26 %) zu reagieren beginnen.

Für die direkte Verfolgung wurde dazu ein zylindrischer Prüfkörper über einen Zeitraum von 18 Tagen bei offener Lagerung und Temperatur-Luftfeuchtebedingungen von 30,6-32,3 °C und 18-26 % rH in einem klimakontrollierten Raum beobachtet. Wie Abb. 5-16 zeigt, führen erste oberflächliche Ausblühungen, welche nach 24 h an den Stirnseiten deutlich sichtbar wurden, bis hin zum Zersprengen erster Prüfkörperbereiche aufgrund des Kristallisationsdruckes des sich bildenden Aluminiumchlorid-Hexahydrates ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), sodass nach 18 Tagen Beobachtungszeit nur noch ein Haufwerk zurückblieb.

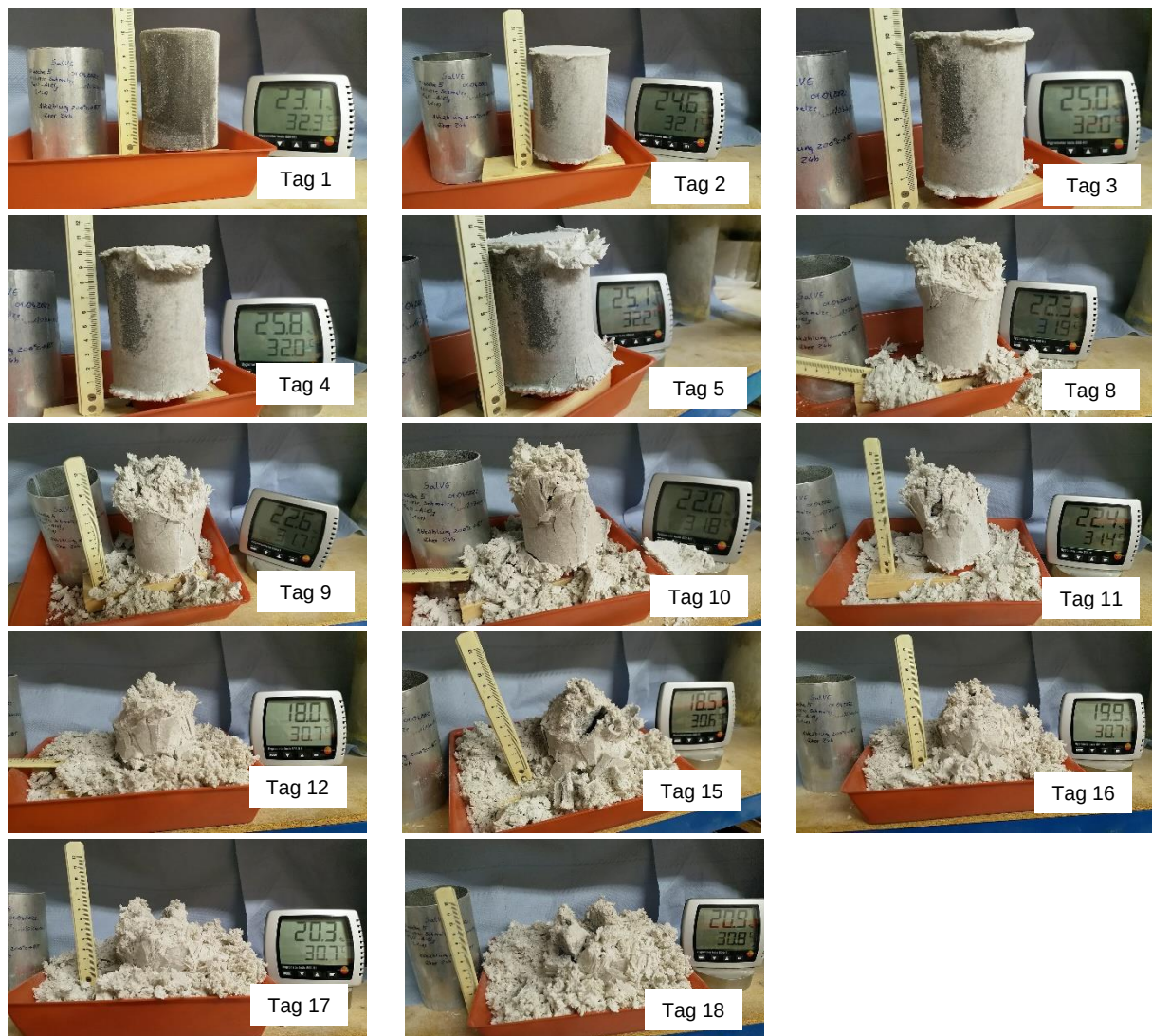


Abb. 5-16: Zeitabhängigen Veränderung des Salzschnmelzkörpers an Umgebungsluft bzw. -feuchte; der Verlauf von Tag 1 (links oben) bis Tag 18 (rechts unten) zeigt deutlich die fortschreitenden Ausblühungen bis hin zum vollständigen Zerfall des Probekörpers.

Das Ausmaß des entstehenden Druckes mit der Kristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ konnte letztendlich auch für die im vorherigen Kapitel 5.1.5 beschriebene Steinsalzblöcke, welche mit Schmelze befüllt und anschließend halbiert wurden (Abb. 5-11), beobachtet werden. Diese halbierten Steinsalzblöcke lagerten am IfG Leipzig im Klimaraum 30 °C und 30 % Luftfeuchte. Bereits nach wenigen Tagen konnten insbesondere im Bereich des Erstarrungskegels eine Ausdehnung und Aufblühen der erstarrten Schmelze festgestellt werden (Abb. 5-17 oben).

Dieser Prozess schreitet über mehrere Wochen kontinuierlich voran. Der zunehmende Kristallisationsdruck führt zum „Aufsprengen“ des umgebenden Salzblocks nach 40 Tagen. Der ursprüngliche Schmelzkörper war dabei vollständig zerfallen / aus dem Befüllbereich herausgebröselt (Abb. 5-17 unten).

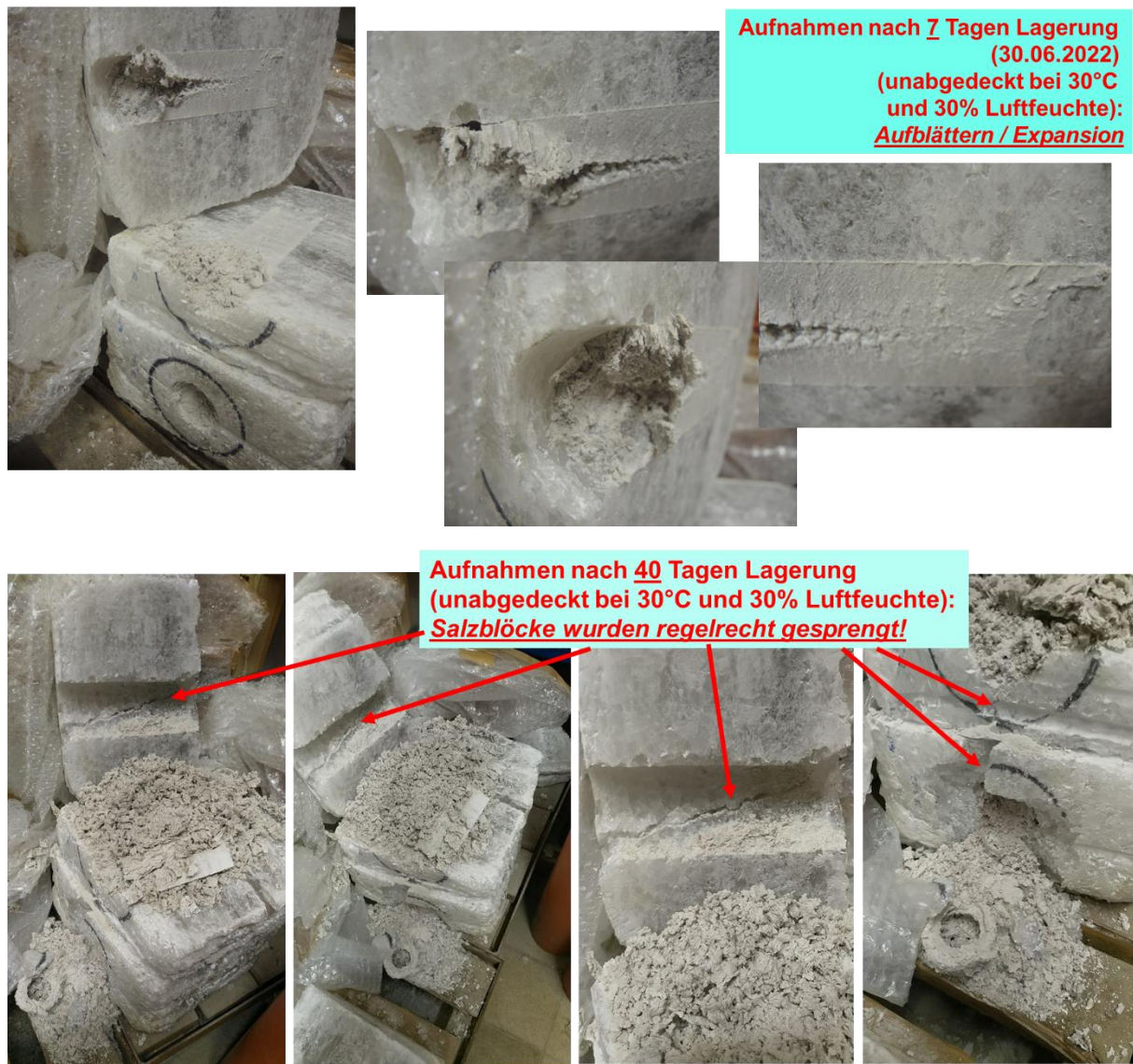


Abb. 5-17: Fotodokumentation der zeitlichen Veränderung der mit Salzschnelze befüllten Steinsalzblöcke mit deren Lagerung an Umgebungsluft und -feuchte; innerhalb von einem Monat zerfiel die Schnelze-Bohrlochfüllung und sprengte den umgebenden Steinsalzblock durch den entstandenen Kristallisationsdruck lokal auf.

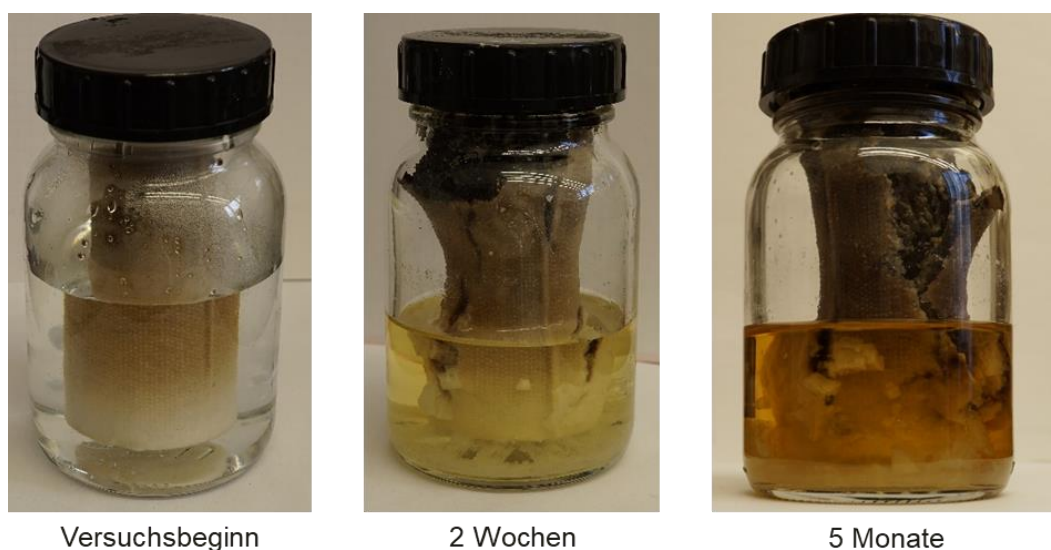
Die Reaktivität des erstarrten Schnelzkörpers bewirkte, in Form einer chemischen Reaktion mit dem Behälter und einem Druckaufbau, sogar eine Zerstörung der Aluminiumflasche, in welcher die eingegossene Schnelze für mehrere Wochen offen im Labor an Raumluft gelagert war (Abb. 5-18).



Abb. 5-18: Ursprünglich mit Schmelze befüllte Aluminiumflasche nach mehreren Wochen Lagerung an Raumluft im Labor.

5.1.6.2 Verhalten der erstarrten Schmelze bei Kontakt von NaCl-gesättigter Lösung

Um die Wechselwirkungen der erstarrten Schmelze mit gesättigter NaCl-Lösung zu untersuchen, wurde eine Extraktionshülse (Hülse aus Cellulose, ca. 20x80 mm; lösungsdurchlässig) mit 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl_3 - Schmelze befüllt. Nach dem Erstarren der Schmelze wurde diese in der Hülse für mehrere Monate in ein verschlossenes Gefäß mit gesättigter NaCl-Lösung gestellt (Abb. 5-19). Die einsetzende Kristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem damit verbundenen Volumenzuwachs reißt die Hülse mit der Zeit auf. Auskristallisierende NaCl (sowohl aus der Lösung aufgrund des Wasserverbrauches für die $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallisation als auch aus dem NaAlCl_4 -Probekörper) sammelt sich zudem am Gefäßboden in der Lösung an. Die zunehmende Gelbfärbung der eingesetzten NaCl-Lösung wird wahrscheinlich durch Fe-Verunreinigungen des eingesetzten AlCl_3 verursacht.



Versuchsbeginn

2 Wochen

5 Monate

Abb. 5-19: Lagerung erstarrter NaCl- AlCl_3 -Schmelze in einer Extraktionshülse in gesättigter NaCl-Lösung: zu Versuchsbeginn (links) sowie nach 2 Wochen (Mitte) und 5 Monaten (rechts).

In einem weiteren Versuch wurde in einem Becherglas erstarrte Schmelze mit gesättigter NaCl-Lösung überschichtet. Nach vier Tagen erfolgte die Phasenanalyse mittels PXRD (Abb. 5-20). Im Kontaktbereich zwischen Schmelzkörper und NaCl-Lösung erfolgte unmittelbar die Kristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und NaCl aus der Primärphase NaAlCl_4 , erkennbar an den farblosen (weiß erscheinenden) Überwachungen des dunklen Schmelz-körpers „d“ auf Foto rechts in Abb. 5-20, bei welchen es sich hauptsächlich um NaCl handelt (Diffraktogramm „d“). Es ist davon auszugehen, dass sich das leichtlösliche $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in diesem Bereich aufgelöst hat bzw. direkt in Lösung gegangen ist. Im lösungsangrenzenden Bereich des ursprünglichen Schmelzkörpers „b“ auf Foto) ist es neben NaCl und NaAlCl_4 identifizierbar (Diffraktogramm „b“) in Abb. 5-20). Unverändert liegt der Schmelzkörper darunter vor. Es wird daher von einer Abdichtwirkung des Sekundärkristallisates ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) ausgegangen, wenn, wie hier mit dem Eingießen der Schmelze in das Becherglas, eine Lösungsumläufigkeit unterbunden ist.

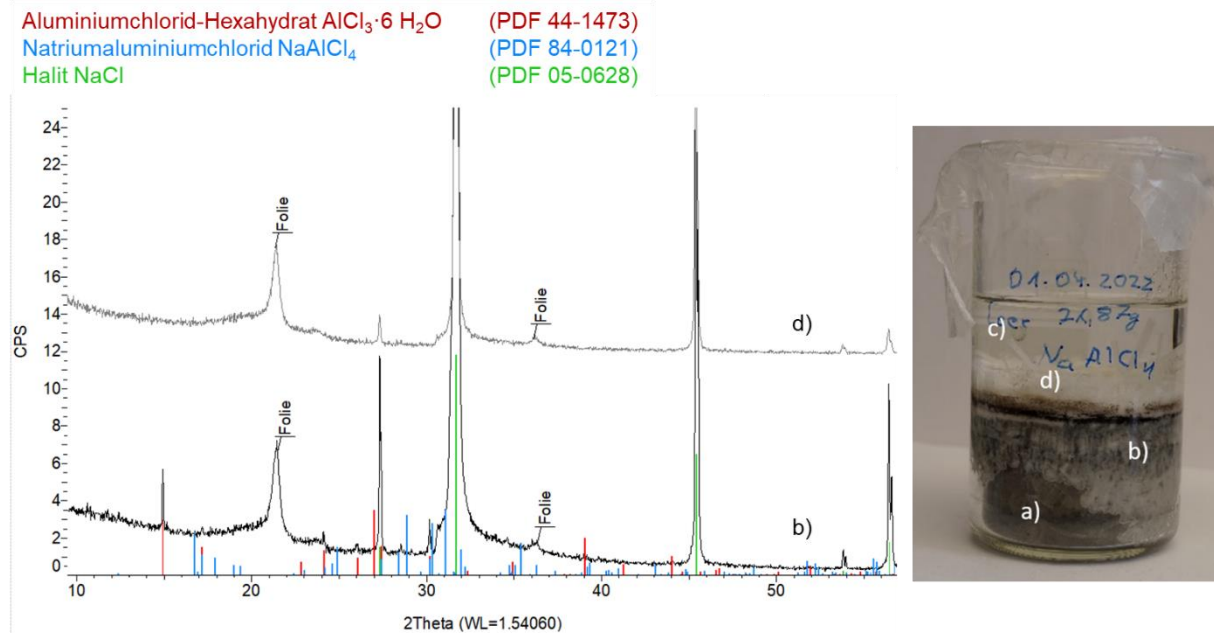


Abb. 5-20: Festphasenanalyse der im Becherglas erstarrten NaCl- AlCl_3 -Schmelze mit NaCl-gesättigter Lösung überschichtet; links: PXRD der Festphasenbereiche b) und d) entsprechend Foto rechts: a) intakter Schmelzkörper nach vier Tagen, b) breiige Masse mit darauf entstanden d) Kristallisaten und c) gesättigte NaCl-Lösung.

5.1.7 Kombination mit Salzgrus

Im Vorgriff auf die Ergebnisse der geomechanischen Untersuchungen an den Prüfkörpern der erstarrten Schmelze, welche im anschließenden Kap. 5.1.8 dargestellt sind und vergleichsweise niedrige Festigkeiten sowie die erwartete hohe Gaspermeabilität aufweisen, wurde eine Modifizierung zur potenziellen Verbesserung der Eigenschaften geprüft, indem die Schmelze mit Salzgrus als Zuschlag kombiniert wurde.

5.1.7.1 Zielstellung und verwendeter Steinsalzgrus

Es sollte überprüft werden, ob sich durch die Kombination der Schmelze mit Salzgrus die Festigkeit erhöhen und die Gaspermeabilität erniedrigen lässt. Darüber hinaus können sich konzeptionell noch weitere Vorteile ergeben:

- (1) die Einsparung von großen Mengen an Schmelze sowie
- (2) die Verringerung der Porosität von reinem Salzgrus, sodass ein sofort wirksames Dichtelement bzw. ein erhöhter mechanischer Widerstand gegen das konvergierende Gebirge entstehen könnte.

Für die Versuche stand Steinsalzgrus der GSES mbH mit zwei unterschiedlichen Korngrößenverteilungen zur Verfügung (Tab. 5-2 und Abb. 5-21) (Kudla und Herold, 2021). Diese werden entsprechend des Verarbeitungsprozesses bei GSES im Folgenden als Band 8 und als Feinsalz bezeichnet.

Tab. 5-2: Verwendete Steinsalzgrusfraktionen der GSES mbH (Kudla und Herold, 2021).

Steinsalzfraktion	Korngrößenverteilung $d_{5-d_{95}}$ in mm	Korndurchmesser bei 50 % Siebdurchgang d_{50} in mm	Gleichförmigkeitsexponent für Korngrößenverteilungsfunktion M
Band 8	0,1-1	0,49	1,58
Feinsalz	0,03-0,3	0,14	2,01

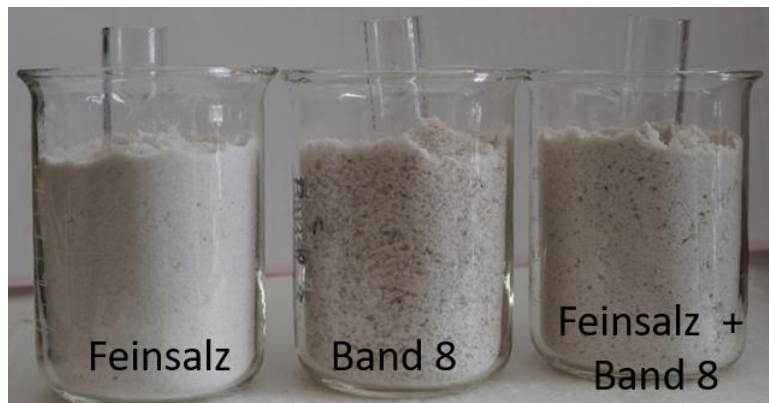


Abb. 5-21: Salzgrus-Variationen für Handhabungsversuche; links: Feinsalz, mittig: Band 8, rechts: Mischung aus 55 % Feinsalz und 45 % Band 8.

5.1.7.2 Handhabungsversuche

In Aufgießversuchen der 200 °C heißen 50,5 mol% NaCl - 49,5 mol% AlCl₃ - Schmelze auf Salzgrus sollte das Eindringen der Schmelze in Abhängigkeit von der Vortemperierung und Korngrößenverteilung des Salzgruses untersucht werden. Um dabei das Entweichen zu verdrängender Luft aus dem Salzgrus zu gewährleisten, wurden bis zum Boden der mit Salzgrus befüllten Bechergläser angeschrägte Glasrohre eingebracht (Abb. 5-21). Im Ergebnis zeigte sich, dass die Korngröße des Salzgruses trotz unterschiedlicher Packungsdichte eine untergeordnete Rolle spielte. Tendenziell drang Schmelze am tiefsten in die Grobfraction (Band 8) ein.

Der limitierende Faktor für ein Eindringen der Schmelze war die Temperatur des Salzgruses. Versuche wurden für 25 °C, 40 °C, 100 °C, 160 °C (knapp über Schmelzpunkt der NaCl-AlCl₃-Mischung) und 200 °C – vorgewärmten Salzgrus durchgeführt. Die Schmelze drang dabei nur ein, wenn die Salzgrustemperatur über der Schmelztemperatur der Salzschnmelze lag. Je höher die Temperatur, desto vollständiger durchdringt die Schmelze den Salzgrus (Abb. 5-22). Bei geringeren Temperaturen erstarrt die Schmelze sofort an der Grenzfläche zum Salzgrus. Nach vollständigem Erstarren kann der Schmelzkörper leicht vom Salzgrus abgehoben werden (Abb. 5-23).

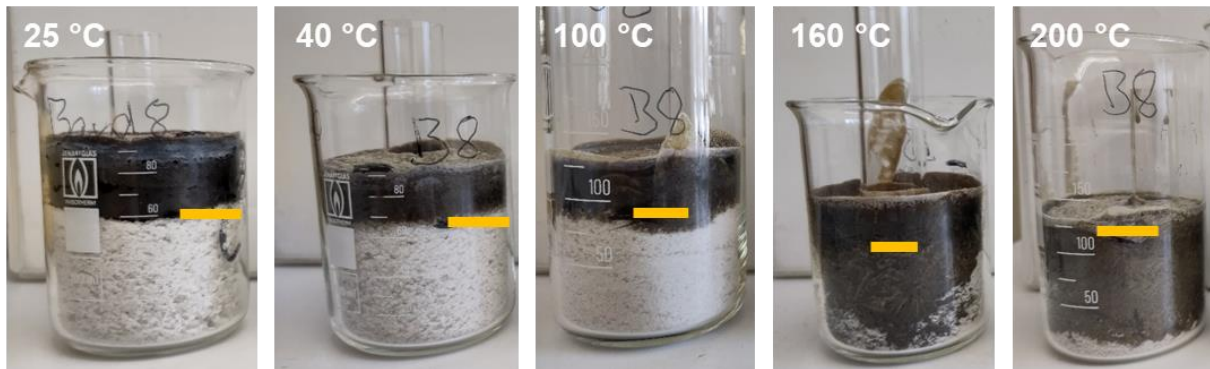


Abb. 5-22: Aufgießversuche der NaCl-AlCl₃-Schmelze auf Band 8-Salzgrus in Abhängigkeit von der Vorwärmtemperatur des Salzgruses (siehe Angabe auf Foto), orange Linien: ursprüngliche Höhe des Salzgruses im Becherglas.

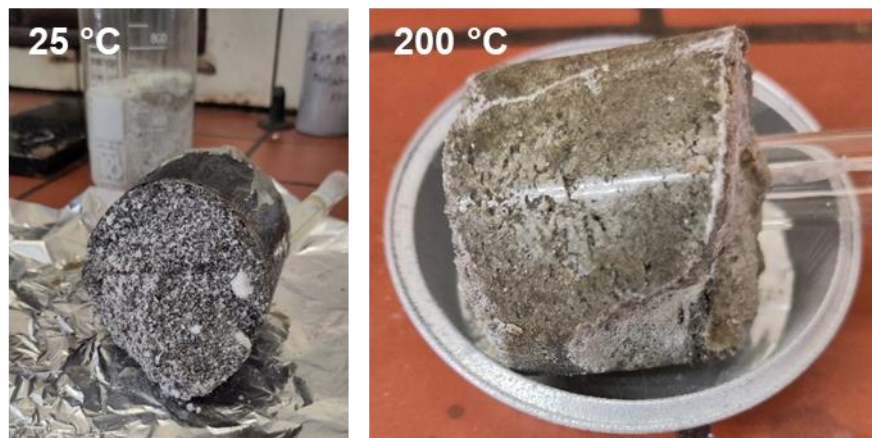


Abb. 5-23: Erstarnte NaCl-AlCl₃-Schmelzkörper der Aufgießversuche auf Salzgrus, links: Grenzfläche des Schmelzkörpers zum 25 °C-Salzgrus, rechts: homogener Schmelze-Salzgrus-Körper nach vollständigem Eindringen der Schmelze in den 200 °C vorgewärmten Salzgrus.

Versuche dieser Art wurden im Bereich von 100 mL bis 1000 mL Schmelze durchgeführt, wobei das Ergebnisbild stets identisch blieb. Versuche mit noch größerem Salzgrus wurden nicht durchgeführt, da ein äquivalentes Ergebnis zu erwarten war (auch an größeren Körnern kühlt die Schmelze mit Kontakt ab, was nach Eindringen in nur, bestenfalls, ein paar Zentimeter mehr abgeschlossen ist). Für die Herstellung eines homogenen Materials ist somit die Temperierung des Salzgruses auf mindestens 160 °C Voraussetzung.

5.1.7.3 Charakterisierung erstarrter Probekörper

Der erstarrte Schmelze-Salzgrus-Probekörper wurde elektronenmikroskopisch mittels REM-EDX untersucht. Wie die Abb. 5-24 und Abb. 5-25 zeigen, sind die Salzgruskörner gleichmäßig von der erstarrten Schmelze umschlossen. Analog zum erstarrten Schmelzkörper ohne Salzgrus (vgl. Abb. 5-2), zeigen sich auch hier Risse aufgrund der Volumenabnahme der Salzschnmelze beim Erstarren.

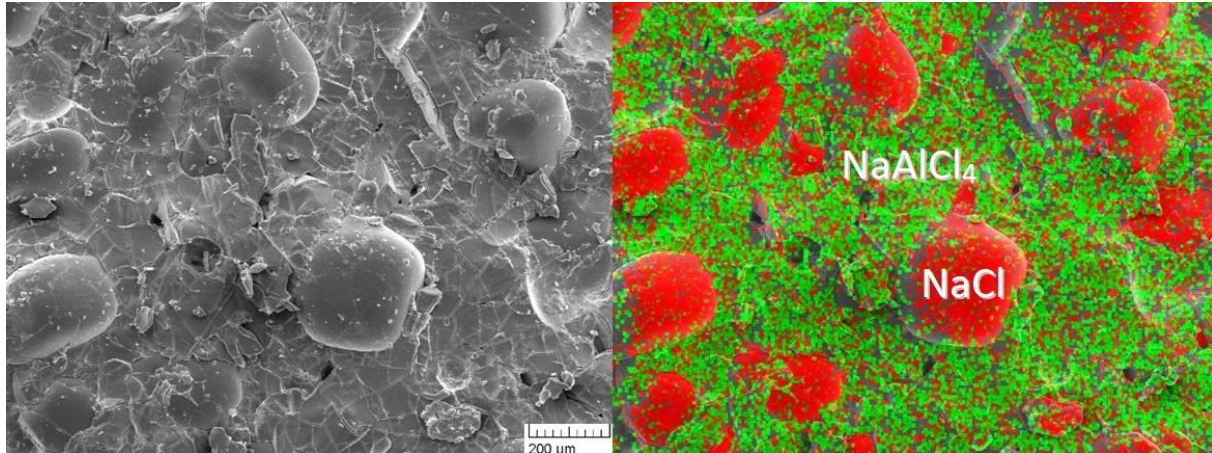


Abb. 5-24: REM- und EDX-Aufnahme (Elementmapping: rot: Na; grün: Al) von einem Bruchstück des erstarrten Schmelze-Salzgrus-Probekörpers (Vergrößerung: 200x).

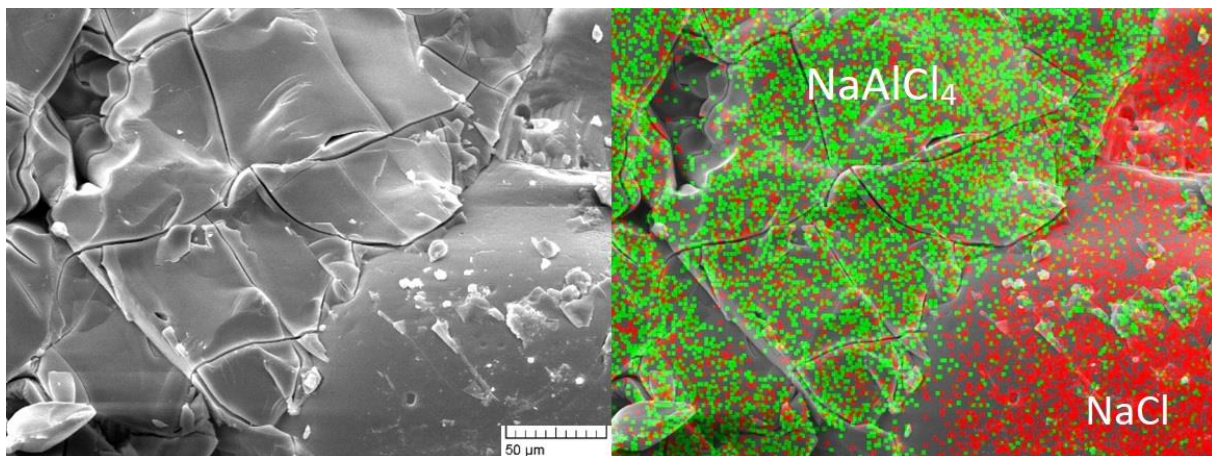


Abb. 5-25: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5-23 (Vergrößerung: 1000x).

5.1.7.4 Prüfkörperherstellung für geomechanische Untersuchungen

Um Schmelze-Salzgrus-Prüfkörper (Zusammensetzung in Tab. 5-3) für geomechanische Untersuchungen herzustellen wurde wie folgt vorgegangen:

- temperieren von Salzgrus (Band 8 sowie Band 8-Feinsalz-Gemisch) auf 200 °C
- Herstellung der 200 °C-heißen NaCl-AlCl₃-Schmelze entsprechend Kap. 5.1.1
- Befüllen von Aluminiumbechern (aufgesägte Al-Flasche, s. Kap. 5.1.5) mit der Schmelze
- manuelles Untermischen des vorgewärmten Salzgruses
- Abkühlen bei Raumtemperatur unter Rühren

Die Viskosität nimmt mit Abkühlung des Gemischs deutlich ab. Nach etwa 20-30 min bei Raumtemperatur ist der Probekörper vollständig erstarrt. Der erstarrte Probekörper besitzt trotz der schnellen Abkühlung eine weitgehend plane Oberfläche (Abb. 5-26). Durch die Zugabe von Steinsalzgrus zur Schmelze zeigt sich eine deutlich weniger ausgeprägte Ausbildung des Erstarrungskegels.



Abb. 5-26: Schmelze-Salzgrus-Prüfkörper in Aluminiumbecher.

Die Probekörper Nr.1 - 4 (Tab. 5-3) weisen jeweils etwa hälftige Mengen an Salzschnelze und Salzgrus auf. Im Probekörper 5 wurde anteilig Feinsalz hinzugemischt. Probekörper 5 und 6 weisen ein höheres Salzgrus:Schmelze-Verhältnis von etwa 60:40 auf.

Tab. 5-3: Übersicht der hergestellten Schmelze-Salzgrus-Probekörper.

Probekörper	1	2	3	4	5	6
Verhältnis NaCl : AlCl ₃ in Schmelze	50,5 : 49,5 mol%	50,5 : 49,5 mol%	50,5 : 49,5 mol%	50,5 : 49,5 mol%	50,5 : 49,5 mol%	50,5 : 49,5 mol%
Steinsalzgrus	GSES, Band 8	GSES, Band 8	GSES, Band 8	GSES, Band 8	GSES, 45% Band 8 + 55% Feinsalz	GSES, Band 8
Masseverhältnis Schmelze : Salzgrus	48,0 : 52,0	50,6 : 49,4	50,3 : 49,7	49,8 : 50,2	42,1 : 57,9	40,0 : 60,0

Die Prüfkörperherstellung (Ausschalen, Abdrehen usw.) erfolgte analog zum Vorgehen der reinen Salzschnelze-Prüfkörper (s. Kap 5.1.5). Für geomechanische Untersuchungen wurden Prüfkörper aus Probekörper 1 und 3 gewonnen und für einen triaxialen Mehrstufenversuch sowie zur Bestimmung der Gaspermeabilität verwendet (s. Übersicht in Tab. 5-4, Kap. 5.1.8.2).

5.1.8 Geomechanische Untersuchungen

5.1.8.1 Methodenbeschreibung

Bestimmung von Druckfestigkeiten

Zur Ermittlung des Festigkeitsverhaltens der erstarrten Schmelze stehen verschiedene Prüfmethode zur Verfügung. Dazu gehören unter anderem uniaxiale Druckversuche, triaxiale Druckversuche, Spaltzugversuche und Scherversuche mit denen verschiedene Parameter zum Festigkeits- und Verformungsverhalten gewonnen werden und somit zur Charakterisierung der erstarrten Salzschnelze bzw. Salzschnelze + Salzgrus beitragen. Die Versuche wurden mittels Prüfanlagen des gesteinsmechanischen Labors des IfG Leipzig durchgeführt (Abb. 5-27), die sich im Wesentlichen in ihrer Prüfkraft und Regelungsart sowie Verformungsgeometrie unterscheiden.

Grundsätzlich werden am IfG für Festigkeitsuntersuchungen (Kurzzeitversuche) servo-hydraulische Prüfsysteme eingesetzt, die aufgrund ihrer Steifigkeit und ihrer dynamischen Regelungsart für nahezu alle Gesteinsvarietäten geeignet sind. Die Steuerung der leistungsfähigen Prüfsysteme erfolgt mit der MTS-System-Software „Teststar“, wobei mittels des Programmmoduls „MPT (MultiPurpose TestWare)“ komplexe Testprozeduren, je nach Versuchsart und -durchführung, programmiert und automatisch durchgeführt werden können.



Abb. 5-27: Blick in das gesteinsmechanische Labor des IfG Leipzig mit diversen servohydraulischen Prüfmachines, welche für die Festigkeits- und Dichtheitsversuche zum Einsatz kommen.

Für die Untersuchung von festen Gesteinsproben wird eine servo-hydraulische Prüfmachine mit $F_{\max} = 2500 \text{ kN}$ (RBA 2500 - Hersteller: Schenck/Trebel) eingesetzt, welche aufgrund ihrer Bauweise, der eingesetzten Messmittel und der verwendeten Servotechnik als steife Prüfmachine der Güteklasse 1 klassifiziert ist²⁵.

²⁵ Anmerkung: Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Empfehlung Nr. 2 der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e.V. (DGGT).

Mittels einer Druckzelle können routinemäßig triaxiale Festigkeitsuntersuchungen nach dem Kármán-Prinzip ($\sigma_1 \neq \sigma_2 = \sigma_3$) durchgeführt werden (Abb. 5-28 b). Die Axialbelastung bzw. -verformung und der Manteldruck können jeweils über eine Servohydraulik unabhängig voneinander geregelt werden. Der gewünschte Manteldruck ($p_c = \sigma_3 \leq 100 \text{ MPa}$) wird durch einen Druckübersetzer erzeugt.

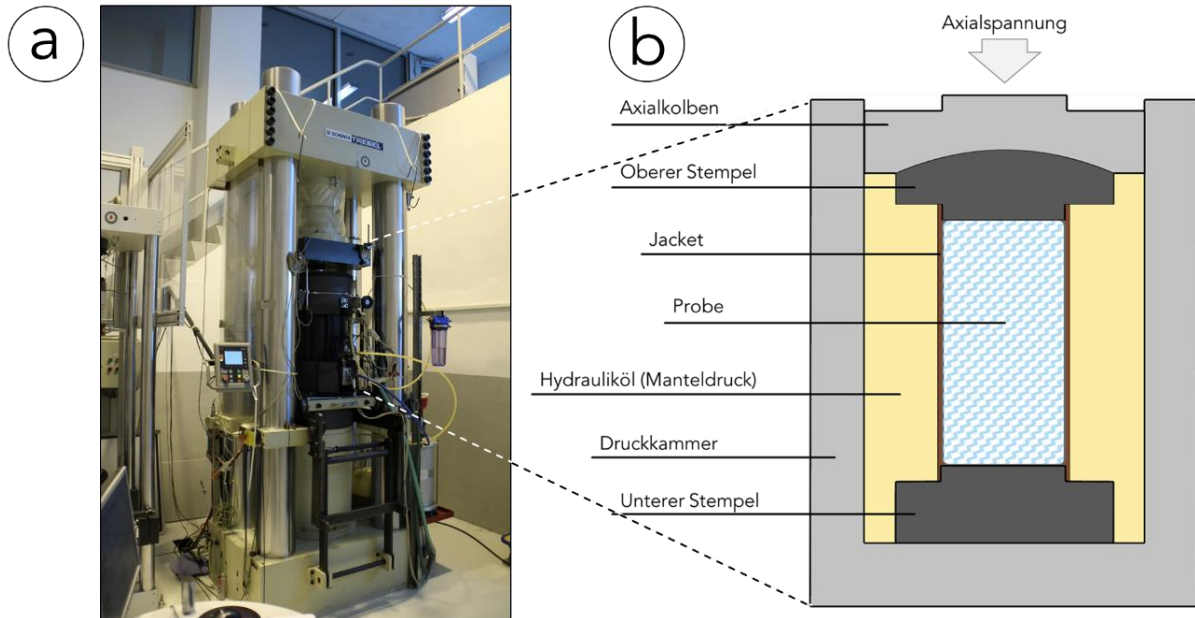


Abb. 5-28: a) Prüfapparatur RBA2500 (Fa. Schenck/Trebel), b) Schematische Darstellung der eingesetzten Druckkammer zur Realisierung von Festigkeitsversuchen unter triaxialen Bedingungen. Bei uniaxialen Versuchen wird ausschließlich der Prüfraum (ohne separate Triaxialzelle) eingesetzt.

Bei der Festigkeitsbewertung wird berücksichtigt, dass die axiale Druckfestigkeit $\sigma_1 = F_{\text{MAX}}/A$ auf den im Lastmaximum infolge Querdehnung ausgebildeten Probenquerschnitt (A) zu beziehen ist, welcher bestimmt wird aus:

$$A = \frac{A_0}{1 - \frac{\Delta h}{h_0}} \quad (4)$$

mit: A_0 = Ausgangsquerschnitt der Probe, h_0 = Ausgangshöhe der Probe und Δh = Stauchung der Probe bis zum Lastmaximum. Die Axialverformung definiert sich über:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta h}{h_0} = \frac{h_0 - h}{h_0} \quad (5)$$

mit: h = aktuelle Höhe der Probe. Für die auf die aktuelle Querschnittsfläche bezogene wirkende Differenzspannung gilt:

$$\sigma_{\text{diff}} = \left(\frac{F}{A_0} - \sigma_3 \right) \times (1 - \varepsilon_1) \quad (6)$$

Aus der Axialdeformation und der gemessenen Volumenveränderung des lateralen Druckraumes (Kolbenverschiebung des Druckübersetzers) kann bei konstantem Manteldruck

die Volumenänderung des Prüfkörpers (ε_V), im Folgenden als Dilatanz bezeichnet, bestimmt werden:

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (7)$$

mit: ΔV = aktuelles Probenvolumen und V_0 = Ausgangsprobenvolumen. Das aktuelle Probenvolumen (ΔV) lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$\Delta V = \Delta h \times A_{PP} - \Delta S_{PI} \times A_{PI} \quad (8)$$

mit: ΔS_{PI} = axiale Verschiebung des Druckkolbens im Druckübersetzer, A_{PI} = Querschnittsfläche des Druckübersetzerkolbens und A_{PP} = Querschnittsfläche des Probenstempels.

Die Manteldruckmessung erfolgt mit einem Druckaufnehmer (Hersteller: Hottinger/Baldwin) mit einer Genauigkeit von 0,01 MPa. Die Versuchsdurchführung erfolgte verformungsgeregelt mit einer konstanten Verformungsrate von $\dot{\varepsilon} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Axialverformung des Prüfkörpers wird als Verschiebung des Druckstempels, der die Axialbelastung vermittelt, außerhalb der Druckzelle, d.h. nicht am Prüfkörper, als Mittelwert von drei induktiven Wegaufnehmern, die im Winkel von 120 ° zueinander angeordnet sind, gemessen. Die Kraftmessung erfolgt mit einer Kraftmessdose ebenfalls außerhalb der Druckzelle. Die Versuchstemperatur beträgt 23 °C (Raumtemperatur des Prüflabors). Die Prüfkraft F , der für die triaxiale Einspannung maßgebliche Manteldruck σ_3 und die axiale Verformung Δh werden während der Prüfung rechnerisch erfasst und gespeichert.

Bestimmung von Zugfestigkeiten

Für direkte Zugversuche kommt eine kleinere Prüfmaschine (Modell WPM SHM250) zum Einsatz, deren Prüfkraft ausreichend für direkte Zugversuche an kompakten Proben bzw. Komposit-Proben (z.B. Baustoff auf Salzgebirge) ist. Für das Einleiten der Zugbelastung werden Zugplatten stirnseitig auf den Probekörper aufgeklebt, die den Einbau für direkte Haftzugversuche in die Prüfmaschine ermöglichen. Für derartige Verbindungen an Baustoffen hat sich bisher ein 2-Komponentenkleber (ARALDITE AW2011 HW) als sehr gut geeignet erwiesen. Die Proben werden anschließend zunächst mit der unteren Zugplatte in eine Aufnahme eingeschraubt und die obere Zugplatte mit Hilfe von Schäkeln und Ösen an der Kraftmessdose der Prüfapparatur (SHM 250) befestigt, um eine linear-axiale Belastung zu gewährleisten. Anschließend wird gleichzeitig mit Versuchsbeginn die Aufzeichnung der Messdaten Kraft, Verformung und Zeit gestartet.

Mit vorgegebener Verformungsgeschwindigkeit von $1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ wird die Probe bis zum Versagen auf Zug belastet. Nach Erreichen des Zugbruches (Überschreiten des Festigkeitsmaximums mit deutlichem Festigkeitsabfall) wird der Versuch beendet und der Zustand der Probe und die Versagensfläche fotografisch dokumentiert.

Alternativ zum direkten Zugversuch ist es möglich, die (Spalt-)Zugfestigkeit von zylindrischen Prüfkörpern mittels Spaltzugversuch (international: BRAZIL-test oder auch splitting test) zu ermitteln, die annähernd vergleichbar zur direkt ermittelten Zugfestigkeit ist. Diese Variante wird realisiert, indem ein zylindrischer Prüfkörper (Durchmesser-Längen-Verhältnis 1:1) in liegender Ausrichtung streifenförmig an der Mantelfläche druckbelastet wird. Dabei kommt es im Zentralbereich der Probe zu zugspannungsbedingtem Versagen. Die Versuchsdurchführung erfolgt dabei in Anlehnung an die Empfehlung Nr. 10 des

Arbeitskreises 3.3 „Versuchstechnik Fels“ der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e. V.: „Indirekter Zugversuch an Gesteinsproben – Spaltzugversuch“ (2008).

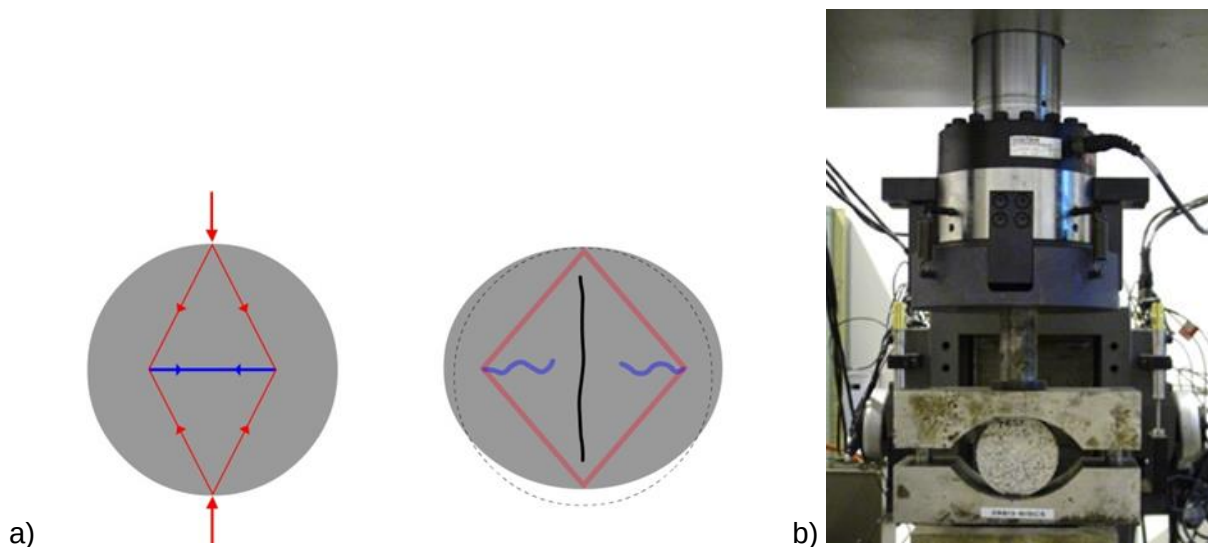


Abb. 5-29: a) Krafteinleitung und Wirkprinzip beim indirekten Zugversuch (BRAZIL- / splitting test) und b) Prüfmaschine mit eingebauter Prüfapparatur zum Testen liegender zylindrischer Prüfkörper.

Bestimmung von Scherfestigkeiten

Zur Bestimmung der Scherfestigkeit der Gesteinsmatrix als auch von Diskontinuitäten (Trennflächen, Schichtflächen, Materialwechsel, Klüfte etc.) wird ein Scherrahmen des Herstellers Material Test Systems (MTS, Modell 816) eingesetzt (Abb. 5-30a). Dieses Prüfsystem besteht aus einem zweiachsigen Versuchsaufbau, welcher sowohl eine vertikale als auch eine horizontale Krafteinleitung (entlang einer Trennfläche) erlaubt. Diese kann sowohl kraft- als auch weggesteuert aufgebracht werden. Die Probe befindet sich in einem zweiteiligen Scherkasten und ist mittels eines hochfesten Ankermörtels (Typ HH42; Fa. INTOPLAN) in diesem vergossen (Abb. 5-30b), um eine Verkipfung des zu durchscherenden Prüfkörpers zu verhindern. Ein offen verbleibender Scherspalt (variable Höhe; max. 25 mm) erlaubt die Verschiebung des unteren Scherkastens gegenüber dem oberen, um somit eine Scherung der Probe zu initiieren. Standardmäßig werden entweder zylindrische Prüfkörper (Bohrkerne oder abgedrehte Proben) bis zu einem Durchmesser von $d \leq 150$ mm und einer Länge von $l \leq 300$ mm oder quaderförmige bzw. irreguläre Proben bis zu Dimensionen von $B \times H \times T = 200 \times 200 \times 300$ mm geprüft.

Die vertikale Verschiebung bzw. das Aufgleitverhalten wird während der Versuchsdurchführung durch vier Wegaufnehmer, welche an den Ecken der Scherbox installiert sind, aufgezeichnet. Die Messung der horizontalen Verschiebung (ggf. Verkipfung) der beiden Scherkästen zueinander erfolgt über zwei horizontal angeordnete Messaufnehmer. In Abhängigkeit der vorliegenden Geometrie des Prüfkörpers lassen sich dann die vertikale und horizontale Kraft in Normal- (σ_N) bzw. Schubspannung (τ) umrechnen:

$$\sigma_N = \frac{F_{\text{vert}}}{A} \quad (9)$$

$$\tau = \frac{F_{\text{hor}}}{A} \quad (10)$$

Mit F_{vert} und F_{hor} = vertikale respektive horizontale Kraft und A = Bruchfläche gemessen nach Versuchsende.

Die Scherfestigkeit der Probe (Matrix, Trennfläche) lässt sich anschließend unter Annahme eines Bruchkriteriums ermitteln. Im Rahmen der durchgeführten Versuche wurde das auf Reibung basierende MOHR-COULOMB'sche Bruchkriterium angewendet, bei welchem die Scherfestigkeit durch die lineare Regression der Spannungskreise im Grenzzustand im τ - σ_N Diagramm definiert ist:

$$\tau_{\text{res}} = \mu \times \sigma_N + C = \tan(\varphi) \times \sigma_N + C \quad (11)$$

mit τ_{res} = Schubspannung im kritischen Zustand (Bruch), μ bzw. φ = Reibungskoeffizient bzw. -winkel und C = Kohäsion.

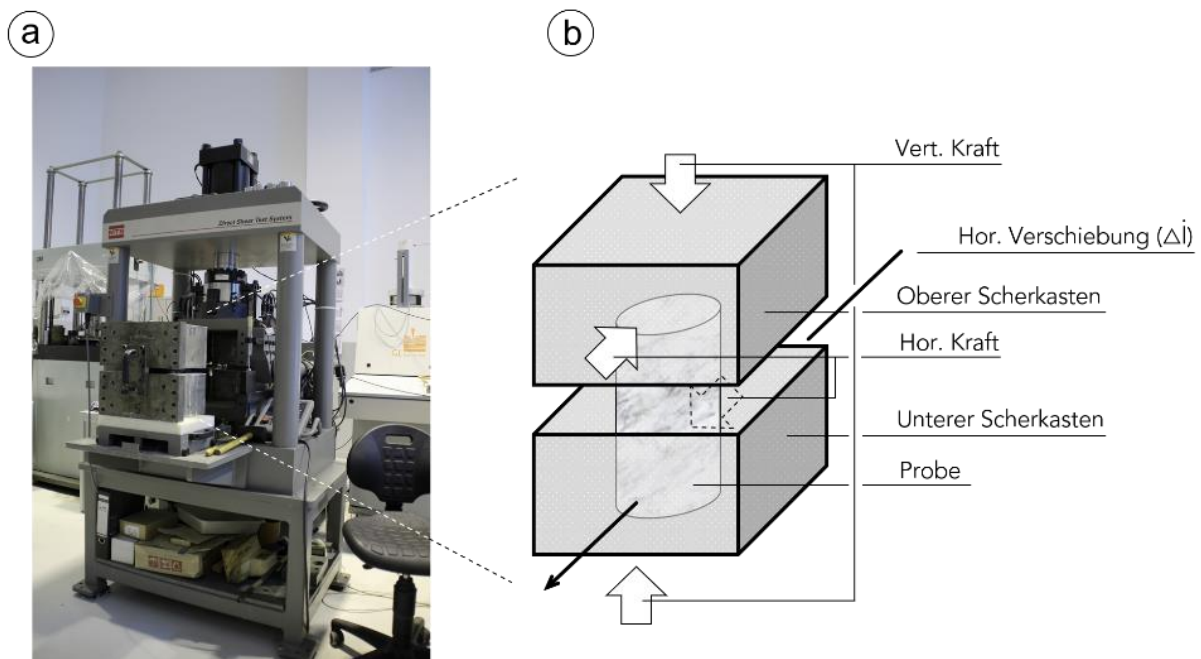


Abb. 5-30: a) Eingesetztes Schersystem (MTS, Modell 816) zur Bestimmung der Scherfestigkeit, b) Schematischer Aufbau eines präparierten Probenaufbaus mit Darstellung der wirkenden Kräfte und Verschiebungsrichtung.

5.1.8.2 Prüfkörper aus erstarrter Salzschnelze mit und ohne Salzgruszuschlag

Alle geomechanischen Untersuchungen (einschließlich der hydraulischen, s. Kap.5.1.9) an hergestellten Prüfkörpern aus erstarrter Salzschnelze (50,5 mol% NaCl und 49,5 mol% AlCl₃) sowie mit Salzgrus-Zuschlag erstarrter Salzschnelze (s. Tab. 5-3), für welche nachfolgend die Ergebnisse beschrieben sind, zeigt die Übersicht in Tab. 5-4.

Tab. 5-4: Übersicht der hergestellten Prüfkörper (mit Bezeichnung und Abmaßen) für die geomechanische und hydraulische Untersuchungen.

	erstarnte Schmelze			mit Salzgrus-Zuschlag erstarnte Schmelze
	kleine Prüfkörper aus in Bechergläsern erstarnter Salzschnelze	Prüfkörper aus in Al-Flasche erstarnter Schmelze	Prüfkörper aus in Al-Flasche auf Steinsalz erstarnter Schmelze (Komposit-Prüfkörper)	Prüfkörper aus in Al-Flasche erstarnter Suspension aus Schmelze und Salzgrus
	Durchmesser x Höhe (DxH) in mm			
Uniaxialer Druck-versuch UC	768/UC1 DxH=19,36x22,20			
	768/UC2 DxH=19,27x22,37			
Spaltzug-versuch	768/SZ1 DxH=19,50x12,70			
	768/SZ2 DxH=19,55x9,50			
Triaxialer Einstufen-versuch		768/Flasche10/TC2 DxH=80,142x100,92		
		768/Flasche12/TC1 DxH=80,382x136,10		
Triaxialer Mehrstufen-versuch		768/Flasche11/TCMS1 DxH=79,920x125,68		768c/TCMS1 DxH=70,245x90,61
Haftzug-versuch			768/P1/HZV1 DxH=86,865x122,18	
			768/P2/HZV2 DxH=86,865x117,47	
			768/P3/HZV3 DxH=86,625x117,47	
direkter Scher-versuch			768/P2/HZV2_SV1 DxH=86,865x117,47	
			768/P3/HZV3_SV2 DxH=86,625x117,47	
Gaspermeabilität (axial)		768/Flasche10/Perme3_axial DxH=80,142x100,92		768c/Probe2/Perme1_axial DxH=60,10x96,13
		768/Flasche11/Perme1_axial DxH=79,920x125,68		
		768/Flasche12/Perme2_axial DxH=80,382x136,10		

5.1.8.3 Druckfestigkeit

Für eine Erstcharakterisierung und zur Einschätzung der Größenordnung bzw. Bandbreite der Druckfestigkeit der *erstarnten NaCl-AlCl₃-Schmelze* sowie *erstarnte Salzschnelze + Salzgrus* wurden uniaxiale Druckversuche durchgeführt. Das heißt, die Prüfzylinder wurden in axialer Richtung druckbelastet und dabei gestaucht.

Die ersten Untersuchungen (ohne Manteldruck) an kleinen Prüfkörpern (DxH=20x25 mm) aus in Bechergläsern erstarnter Salzschnelze zeigten, dass das Material eine geringe Druck-

festigkeit aufweist. Zwei uniaxiale Druckversuche (*UC = uniaxial compression*) ergaben Zylinderdruckfestigkeiten von $\sigma_{UC} = 1,53 \text{ MPa}$ (Prüfkörper 768/UC1, Abb. 5-31) und $\sigma_{UC} = 2,82 \text{ MPa}$ (Prüfkörper 768/UC2) bei jeweils ca. 3 % axialer Stauchung (zum Erreichen des Bruchpunktes). Im Vergleich zu typischen UC-Festigkeitswerten von Steinsalz (25-35 MPa) bzw. Carnallitit (15-30 MPa) sind das sehr geringe Werte für die erstarrte Salzschnmelze NaAlCl_4 .

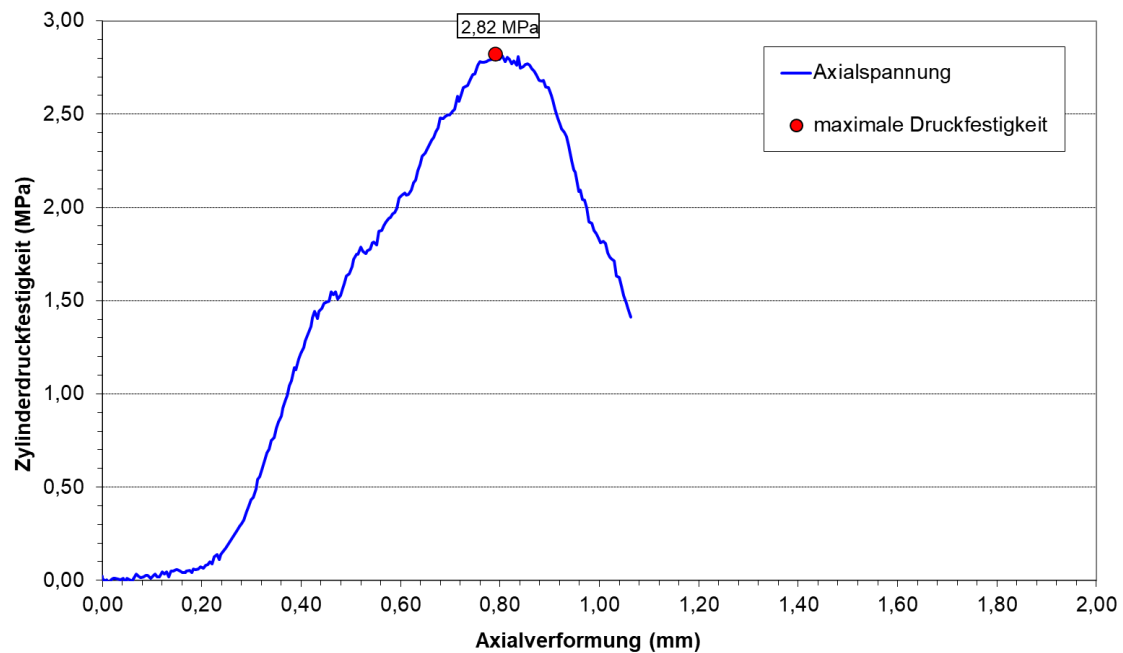


Abb. 5-31: Spannungs-Verformungsdiagramm für einen uniaxialen Druckversuch am Prüfkörper erstarrter Salzschnmelze 768/UC1

Nach diesen ersten Vorversuchen wurden Festigkeitsversuche an entsprechend hergestellten Prüfkörpern der erstarrten Salzschnmelze aus Alufaschen (s. Kap. 5.1.5) mit den Abmessungen $D \approx 70 \text{ mm}$ und Höhe $H \approx 120\text{-}135 \text{ mm}$ als triaxiale Einstufenversuche (*TC = triaxial compression*) und triaxiale Mehrstufenversuche (*TCMS = multi-stage triaxial compression*) bei unterschiedlichen Einspannungen (Manteldrücken) durchgeführt.

Hier konnten die maximalen Festigkeiten in Abhängigkeit von der Einspannung und die zugehörigen Verformungen bestimmt werden. Das Spannungs-Verformungs-Verhalten im Einstufenversuch – exemplarisch für einen Prüfkörper (768/Flasche12/TC1) in Abb. 5-32 dargestellt - wurde eine maximale Festigkeit (Differenzspannung) von 9,8 MPa erreicht. Danach fällt die Spannung moderat auf ein Restfestigkeitsniveau von ca. 6,8 MPa ab.

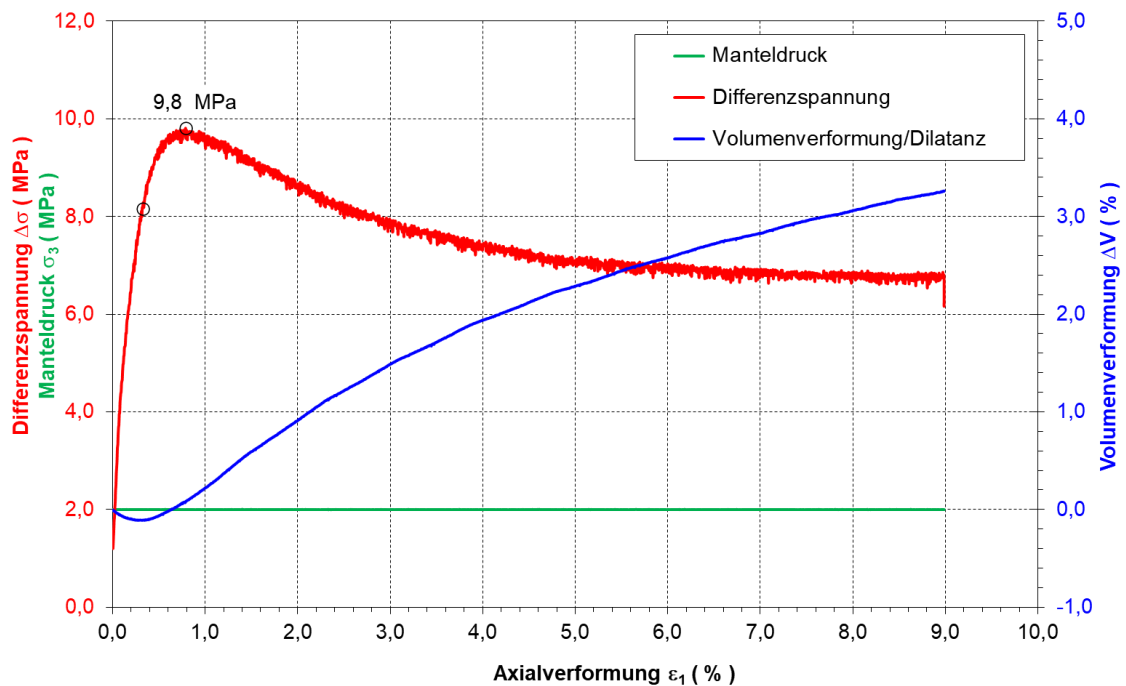


Abb. 5-32: Spannungs-Verformungsdiagramm für einen triaxialen Einstufenversuch bei konstantem Manteldruck (σ_{conf}) von 2 MPa für den Prüfkörper 768/Flasche12/TC1; zudem ist die Volumenverformung aufgetragen (blau).

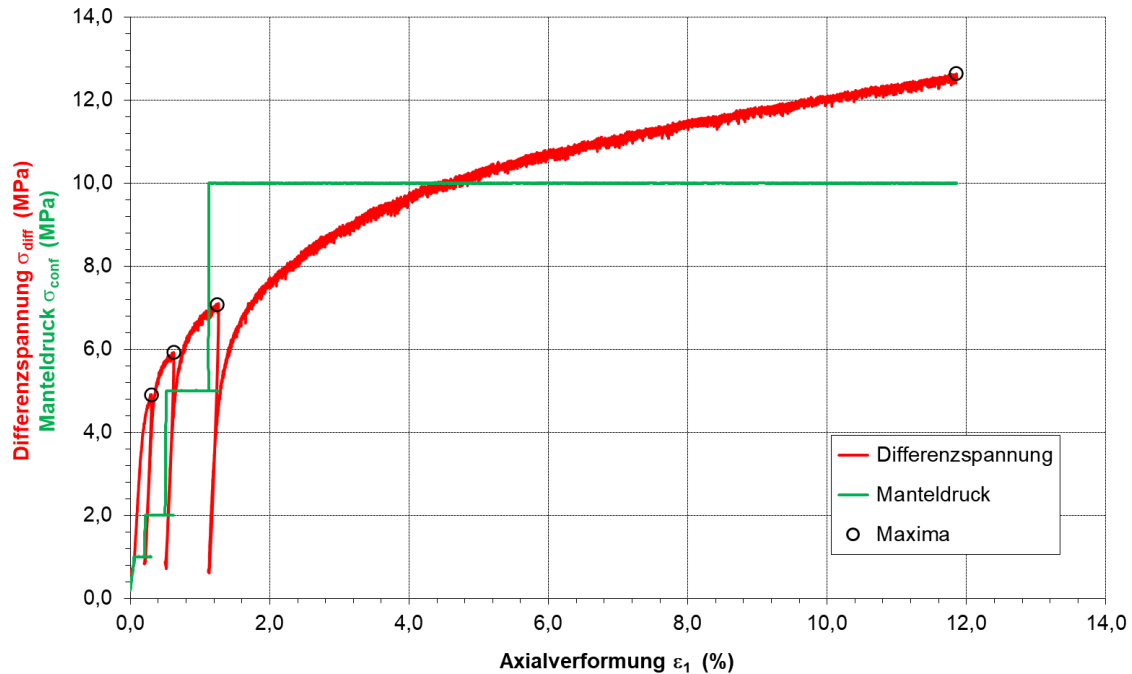


Abb. 5-33: Spannungs-Verformungsdiagramm für einen triaxialen Mehrstufenversuch bei Manteldruckstufen (σ_{conf}) von 1/2/5/10 MPa am Prüfkörper Salzschnelze 768/Flasche11/TCMS1.

Im triaxialen Mehrstufenversuch - exemplarisch für einen Prüfkörper (768/Flasche11/TCMS1) in Abb. 5-33 dargestellt - wurden maximale Festigkeiten (Differenzspannungen) von ca. 5/6/7/12,5 MPa bei Manteldrücken von 1/2/5/10 MPa erreicht.

Aus diesen ermittelten maximalen Festigkeiten (in Abhängigkeit vom Manteldruck) ergab sich eine nicht-lineare Festigkeitskurve für die erstarrte Salzschnmelze (rote gestrichelte Linie in Abb. 5-34), wobei die Werte bei gleichen Manteldrücken (2 und 10 MPa) eine starke Streuung der Messwerte aus den drei Prüfkörpern aufweisen. Der Schnittpunkt der Festigkeitskurve mit der Ordinate weist die uniaxiale Druckfestigkeit der erstarrten Salzschnmelze mit 4 MPa aus. Sowohl die uniaxiale Festigkeit, die triaxialen Festigkeiten als auch die einhüllende Festigkeitskurve liegen weit unterhalb der typischen Festigkeitskurve von Steinsalz (grüne Kurve in Abb. 5-34). Insbesondere beträgt die abgeleitete einaxiale Druckfestigkeit der Salzschnmelze weniger als ein 1/7 der Festigkeit des Referenz-Steinsalzes.

Aus den Festigkeitsversuchen ließen sich die MOHR-COULOMB-Parameter Kohäsion mit $C = 1,4$ MPa und ein Reibungswinkel $\varphi = 17,2$ MPa ableiten.

Wie in der Fotodokumentation der Prüfkörper vor bzw. nach den triaxialen Festigkeits-Verformungsversuchen ersichtlich wird (Abb. 5-35), kam es bei fortschreitender Verformung (bei entsprechender Einspannung/Manteldruck) zu duktilen Deformationsmechanismen. Vergleichbar zum Verformungsverhalten von Steinsalz traten hier tonnenförmige Ausbauchungen der vormals zylindrischen Prüfkörper auf. Signifikante Spröbruchstrukturen konnten nicht festgestellt werden.

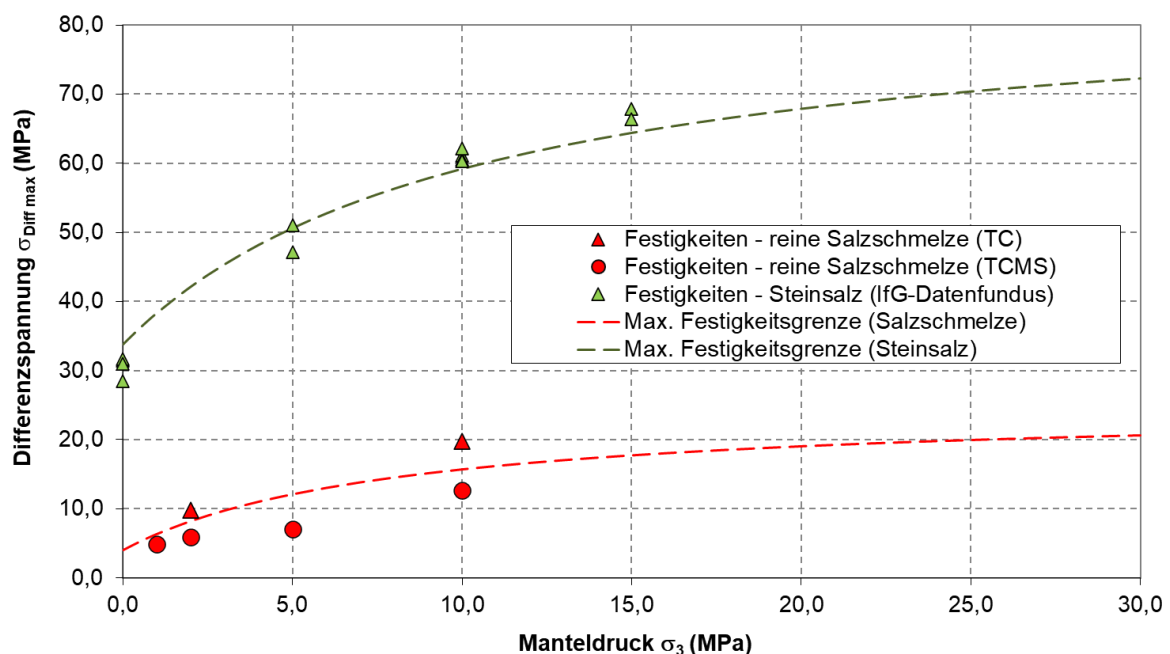


Abb. 5-34: Festigkeitsdiagramm (max. Differenzspannung bzw. max. Bruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Einspannung) im Ergebnis der TC- bzw. TCMS-Versuche an den drei Prüfkörpern 768/Flasche12/TC1, 768/Flasche10/TC2 und 768/Flasche11/TCMS. Zur Einordnung sind zudem typische Festigkeitswerte für Steinsalz geplottet.

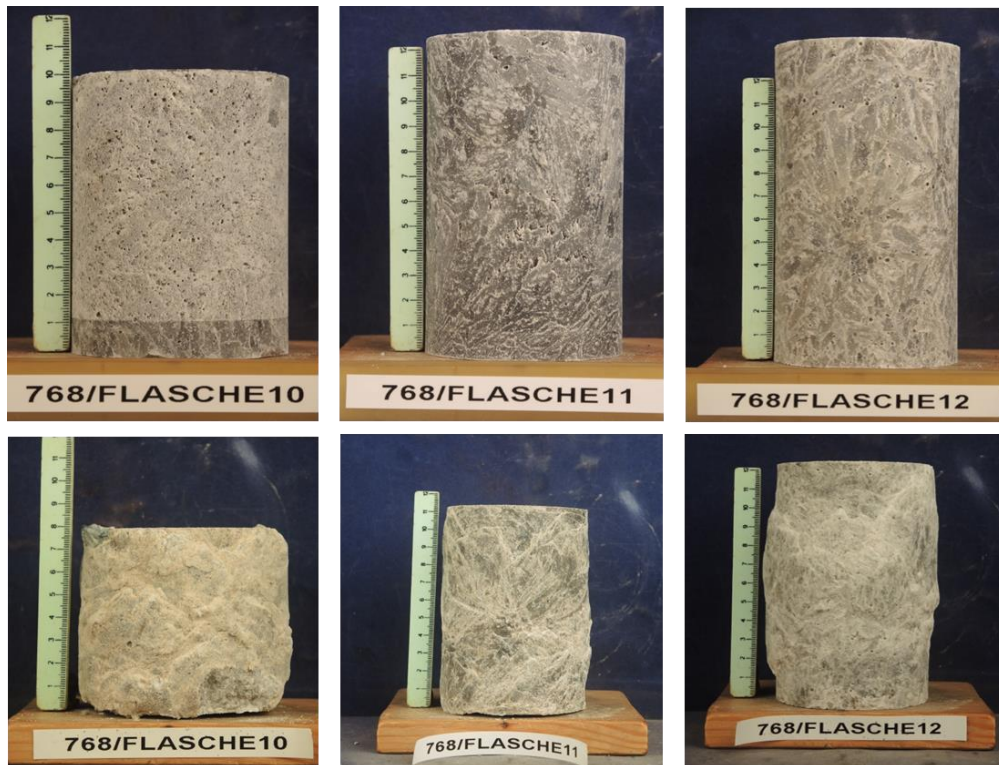


Abb. 5-35: Prüfkörper der erstarrten Schmelze aus triaxialen Festigkeits-/Verformungsversuchen (oben): VOR und unten): NACH dem Versuch (Prüfkörper 768/Flasche10/TC2, 768/Flasche11/TCMS1 und 768/Flasche12/TC1).

In den Untersuchungen mit der durch Zugabe von Salzgrus optimierten Salzschnmelze ergab sich eine signifikante Verbesserung der Festigkeitseigenschaften.

Ein Prüfkörper der erstarrten Schmelze+Salzgrus (Dichte $1,9 \text{ g/cm}^3$ und somit marginal höher als die $1,88 \text{ g/cm}^3$ der reinen erstarrten Salzschnmelze) wurde in gleicher Weise mit den Manteldruckstufen von 1/2/5/10 MPa triaxial eingespannt und belastet. Aus den ermittelten Spitzenfestigkeiten (für jede Laststufe), Kohäsion und Reibungswinkel resultiert ein Festigkeitsverhalten, dass im Vergleich zur reinen Salzschnmelze deutlich höher ist (Abb. 5-36).

Die einachsige Druckfestigkeit der Schmelze+Salzgrus, (s. Schnittpunkte bei $\sigma_3 = 0$ in Abb. 5-36) liegt bei 14,5 MPa, die der reinen Schmelze bei nur 3,9 MPa (aus den UC-Versuchen an den kleinen Prüfkörpern nur 1,5 und 2,8 MPa). Die Festigkeiten des erstarrten Schmelze-Salzgrus-Prüfkörpers lag (je nach Einspannung) 2- bis 3-fache über der der reinen Schmelze.

Die daraus abgeleiteten MOHR-COULOMB-Parameter Kohäsion und Reibungswinkel lagen mit $C = 4,2 \text{ MPa}$ und $\varphi = 29,8^\circ$ ebenso um das 2- bis 3-fache über den Kennwerten der reinen Schmelze.

Die Festigkeiten von Salzschnmelze+Salzgrus sind, bezogen auf die einaxiale Druckfestigkeit, immer noch nur halb so groß wie die von Steinsalz.

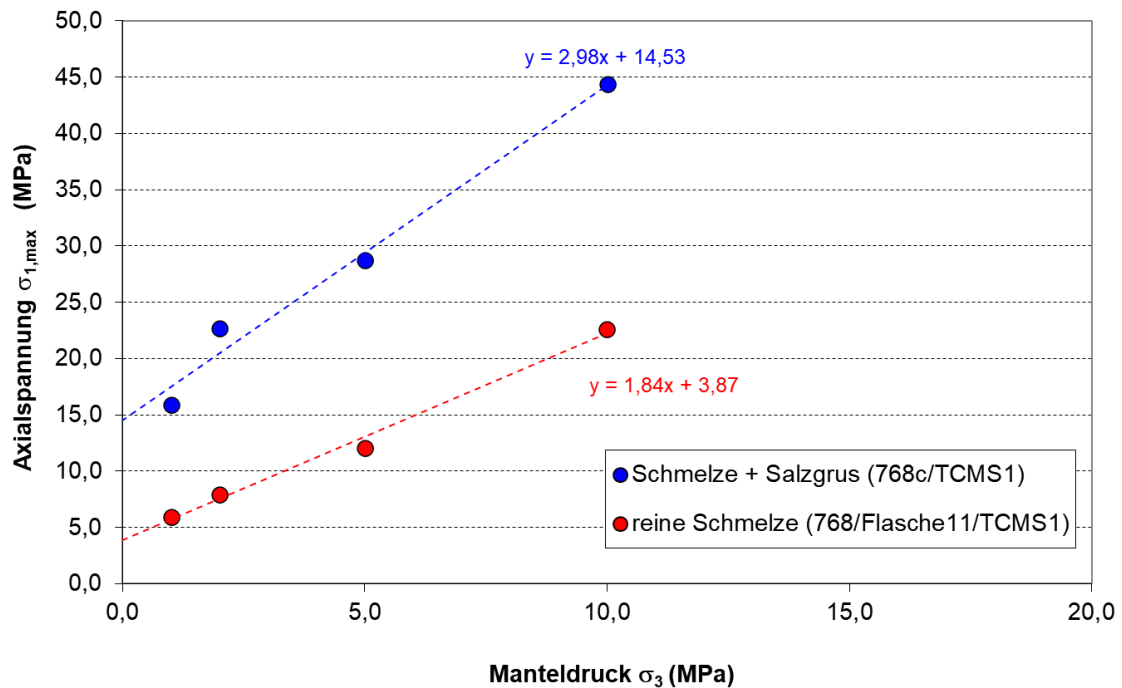


Abb. 5-36: Vergleich des Festigkeitsverhaltens von erstarrter Schmelze und erstarrter Schmelze + Salzgruszuschlag; max. Axialspannung (σ_1) im Bruch in Abhängigkeit vom Manteldruck σ_3 ; Ergebnisse aus TCMS-Versuchen.

5.1.8.4 Zugfestigkeit

Neben der uniaxialen Druckfestigkeit und der triaxialen Druckfestigkeit (in Abhängigkeit von der Einspannung) ist die Zugfestigkeit ein wichtiger Materialparameter, um Gebirge, Baustoffe oder künstliche Materialien hinsichtlich ihrer physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Die Zugfestigkeit lässt sich dabei entweder direkt (zum Beispiel mittels aufgeklebter Zugplatten auf den Endflächen der zylindrischen Prüfkörper) oder indirekt (durch Spaltzugfestigkeiten) ermitteln (s. Methodik Kap. 5.1.8.1). Letztere Variante wird realisiert, indem ein zylindrischer Prüfkörper (Durchmesser-Längen-Verhältnis 1:1) in liegender Ausrichtung streifenförmig an den Mantelflächen druckbelastet wird. Dabei kommt es im Zentralbereich der Probe zu zugspannungsbedingtem Versagen.

Diese Variante wurde anfangs für die erstarrte Salzschemelze gewählt, um eine Orientierung hinsichtlich der Größenordnung der Zugfestigkeit zu erhalten. An zwei Prüfkörpern (768/SZ1 und 768/SZ2, Abb. 5-37) wurden dabei Spaltzugfestigkeiten in Höhe von 0,24 MPa bzw. 0,38 MPa bestimmt. Zur Ermittlung der direkten Zugfestigkeit wird dieser Wert mit dem Faktor 0,9 multipliziert, da gemäß DIN EN 1992-1-1 die Zugfestigkeit dabei ca. 90 % der Spaltzugfestigkeit entspricht²⁶. Die somit erhaltene Zugfestigkeit von 0,21-0,34 MPa liegt um ein Vielfaches niedriger als typische Steinsalz-Zugfestigkeiten von ca. 0,5-2 MPa.

²⁶ Die Vorgehensweise für diese empirische Umrechnung entstammt der Betonprüfung.

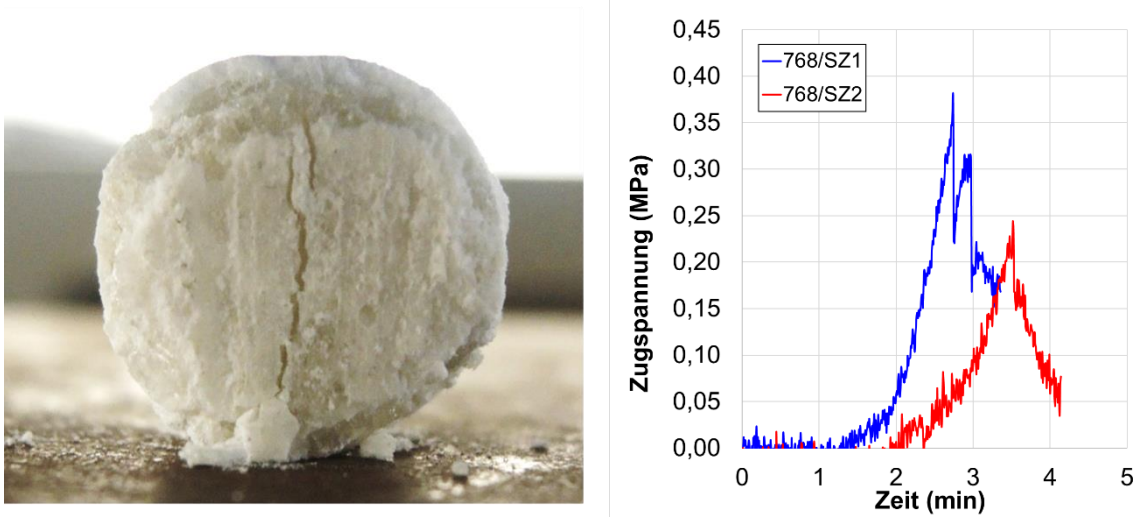


Abb. 5-37: links: Spaltzug-Prüfkörper der reinen Salzschnmelze mit typischem zentralen Zugspannungsriss nach der Messung, rechts: erhaltene Messkurven der Spaltzugversuche mit den Prüfkörpern 768/SZ1 und 768/SZ2.

5.1.8.5 Haftfestigkeit / Scherfestigkeit-Anbindeverhalten an Steinsalz

Die Wirksamkeit eines Abdichtmaterials/Baustoffs für die Errichtung von Flächendichtungen im Schacht oder der Strecke hängt wesentlich von dessen Anbindeverhalten an das Wirtsgestein bzw. der Ausbildung einer möglichen Kontaktfuge ab (Kontaktfestigkeit) sowie dem Widerstand des Abdichtmaterials/Baukörpers gegenüber Scherbeanspruchung durch die Wirkung z.B. eines Lösungsdruckes ab. Um das Anbindeverhalten der erstarrten Salzschnmelze an Steinsalz zu untersuchen, wurde entsprechend Kapitel 5.1.1 (Abb. 5-11) die Salzschnmelze in Steinsalzblock-Bohrlöchern gegossen. Die Abkühlung erfolgte bei Raumtemperatur. Im Anschluss wurde der Steinsalzblock gespalten.

Der Querschnitt des Bohrlochs (Abb. 5-38: rechts) zeigt optisch eine makroskopisch gute Anbindung zwischen erstarrter Schnmelze und Steinsalz, wobei auch der Erstarrungskegel der Schnmelze deutlich sichtbar wird, welcher sich bis in die Mitte des Schnmelzkörpers im Bohrloch erstreckt.



Abb. 5-38: Erstarrte Salzschnelze in Steinsalzblock-Bohrloch; links: Draufsicht, rechts: Querschnitt des befüllten Bohrlochs (vgl. Abb. 5-11).

Aufgrund der einsetzenden Reaktion mit der Luftfeuchte (s. Kap. 5.1.6.1, Abb. 5-17) waren diese Proben für weitere Untersuchungen nicht mehr geeignet.

Zur Quantifizierung des Anbindens der erstarrten Schnelze an Steinsalz mittels Haftzugversuchen wurden entsprechend Kap. 5.1.5 kompakte Komposit-Prüfkörper „Schnelze auf Steinsalz“ mit einer diskreten Kontaktfläche (Abb. 5-12 und Abb. 5-13) hergestellt.

Es wurden Zugversuche an drei Prüfkörpern (HZV1-3) durchgeführt, wofür an beiden Endflächen (Steinsalzseite und Seite Schnelze) Zugplatten aufgeklebt waren, um die Probe mit bestehender Kontaktfläche einer direkten Zugbeanspruchung auszusetzen. Als Kleber wurde ARALDITE 2011 verwendet, der am IfG für derartige Versuche standardmäßig eingesetzt wird und der (nach 24 h Härtephase) eine hohe interne Zugfestigkeit aufweist.

Mit der Durchführung der Versuche versagten allerdings bei allen drei Haftzug-Prüfkörpern nicht die Kontaktfläche zwischen Schnelze und Steinsalz (wie erwartet worden wäre), sondern die Klebefläche zur Schnelze löste sich vom Zugstempel. Dies lag nicht an einer zu geringen Zugfestigkeit des ARALDITE, sondern offensichtlichen an Reaktionen zwischen Kleber und Schnelze. In Abb. 5-39 ist das Versagensmuster dokumentiert. Der Komposit-Prüfkörper ist noch vollständig intakt, das Ablösen trat im Bereich Schnelze + Kleber auf (im Bild die Unterseite des Prüfkörpers). Hier zeigten sich deutlich Anhaftungen von Schnelze am Kleber ebenso blasenartige oberflächliche Veränderungen im Kontaktbereiche der Schnelze (rechtes Bild).



Abb. 5-39: Dokumentation eines Haftzugprüfkörpers (Schmelze auf Steinsalz), links: mit ARALDITE aufgeklebter Composite-Prüfkörper: oberer Teil Steinsalz, unterer Teil Schmelze). Die Ablösung erfolgte am Kontakt Schmelze zu Kleber; mittig: der ARALDITE-Kleber haftet noch vollständig an der unteren Zugplatte, rechts: oberflächliche Veränderungen an der Schmelzen-Endfläche.

Die bis zum Abriss an der Klebefläche Schmelze-Zugstempel ermittelte Haftzugfestigkeit lag für die drei Prüfkörper zwischen 0,003 und 0,02 MPa (exemplarisch für einen Prüfkörper in Abb. 5-40). Ein direkter Vergleich mit typischen Steinsalzzugfestigkeiten (0,5 - max.2 MPa) oder Kontaktuntersuchungsergebnissen (z.B. Massenbaustoff auf Salzgebirge; 0,8-2 MPa) ist aufgrund der versagensbedingten Reaktion zwischen erstarrter Salzschnelze und ARALDITE-Kleber nicht möglich.

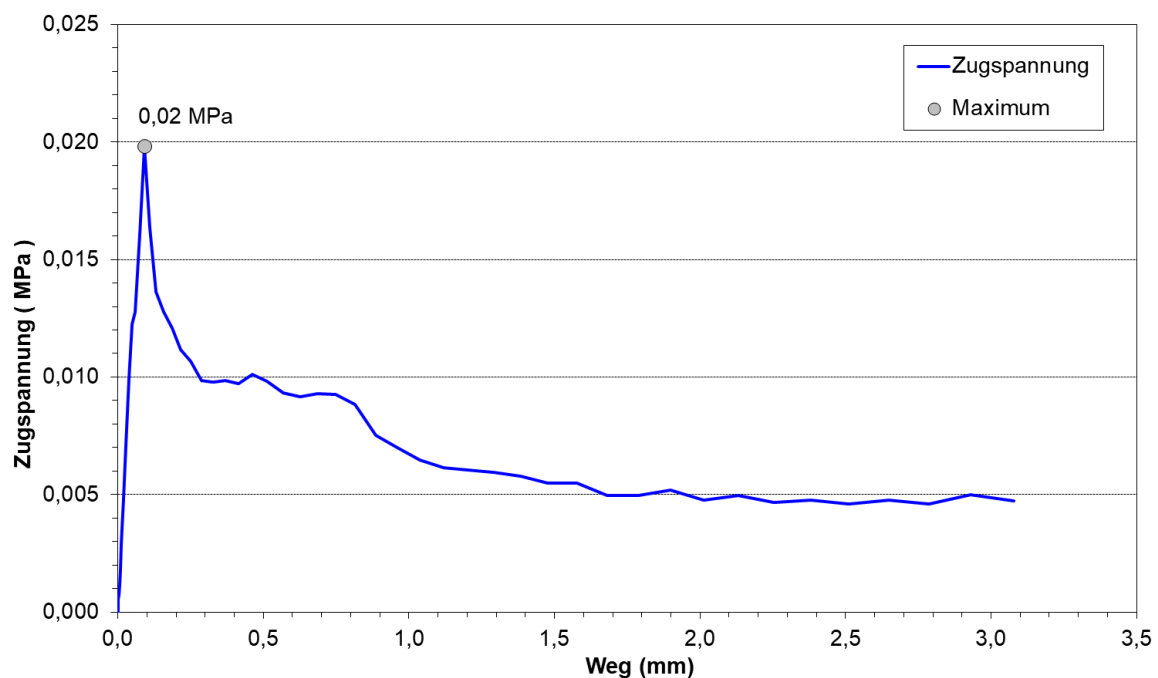


Abb. 5-40: Spannungs-Verformungs-Diagramm: Verlauf der Haftzugmessung des Prüfkörpers 768/HZV1.

Anhand von zwei direkten Scherversuchen (Methodik s. Kap. 5.1.8.1) an der Grenzfläche zwischen Steinsalz und erstarrter Schmelze war das Anbindeverhalten weiter quantifizierbar.

Die Versuche wurden als Einstufenversuche bei jeweils konstant gehaltenen Normalspannungen von 0,4 MPa bzw. 2,0 MPa durchgeführt, wobei die Schubspannung kontinuierlich (bei einer Verschiebungsrate von 0,002 mm/s) anstieg und es dann zu einem abrupten Versagen direkt am Kontakt zwischen Schmelze und Steinsalz kam. Danach fiel die Scherspannung bei weiterer Verschiebung bis auf ein Restfestigkeitsniveau ab (siehe exemplarische Darstellung mit Kompositprüfkörper 768/P2/SV1 in Abb. 5-41).

Die ermittelten Spitzenfestigkeiten in Abhängigkeit von der aufgetragenen Normalspannung σ_N ebenso wie Restfestigkeiten zeigt neben dem abgescherten Prüfkörper Abb. 5-42. Aus den Scherfestigkeiten ließen sich Scherparameter (nach MOHR-COULOMB) ableiten. Für die Spitzenfestigkeiten ergaben sich somit eine geringe Kohäsion von $C = 1,24$ MPa und ein Reibungswinkel von $\varphi = 45^\circ$. Für die Restfestigkeiten lagen diese bei $C = 0,06$ MPa und ein Reibungswinkel von $\varphi = 47^\circ$. Sie bewegen sich somit im bekannten Bereich des Anbindevermögens von Massenbaustoffen (z.B. MgO-Beton) an Steinsalz.

Anzumerken ist, dass bei diesen Messungen (und den zugehörigen Vorarbeiten wie Präparation und Einbau) die geringste Verweildauer an Luft und somit der vermutlich geringste Einfluss von Luftfeuchte auf die erstarrte Salzschnelze (s. Kap. 5.1.6.1) erfolgte.

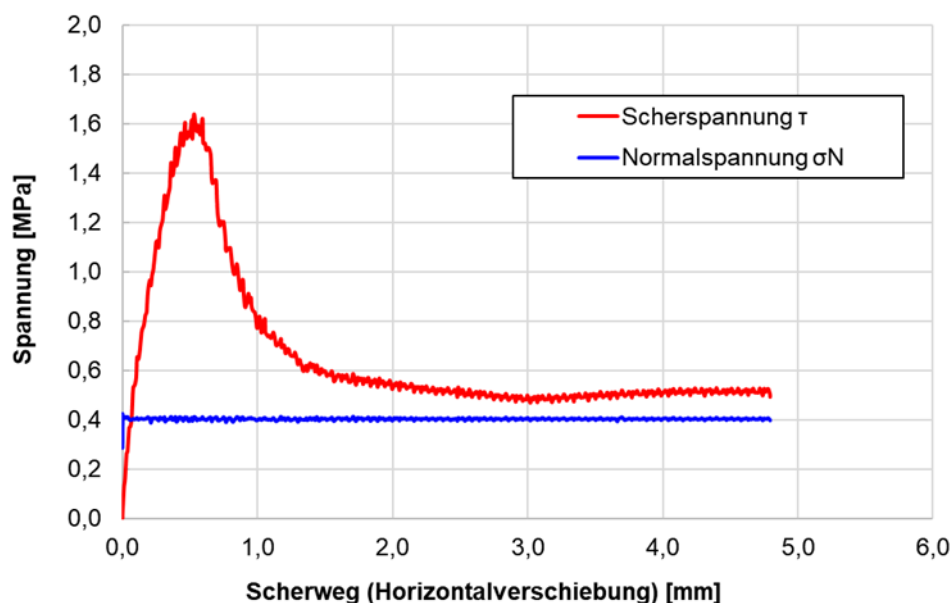


Abb. 5-41: Spannungs-Scherweg-Diagramm für den direkten Scherversuch (Kompositprüfkörper 768/P2/SV1) bei konstanter Normalspannung von $\sigma_N = 0,4$ MPa. Erreichte Spitzenscherfestigkeit: ca. 1,6 MPa, danach Abfall auf Restscherfestigkeitsniveau von ca. 0,5 MPa.

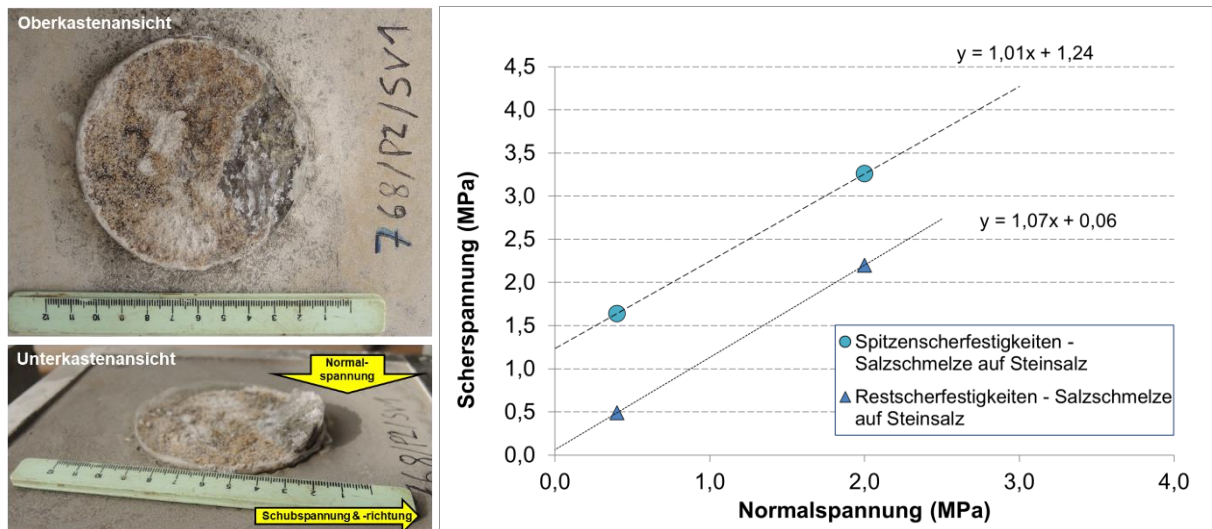


Abb. 5-42: Ergebnisse der Scherversuche zum Kontaktverhalten der erstarrten Salzschnmelze auf Steinsalz an zwei Komositprüfkörpern: links: Fotodokumentation nach Scherversuch für Prüfkörper 768/P2/SV1, rechts: Messwerte der ermittelten maximalen sowie Rest-Scherspannung (Prüfkörper 768/P2/SV1 und 768/P3/SV2).

5.1.9 Hydraulische Untersuchungen

Neben der Charakterisierung der Salzschnmelze hinsichtlich Festigkeits- und Verformungseigenschaften sowie Kontaktflächeneigenschaften zwischen erstarrter Schnmelze und Steinsalz, waren Integritätsuntersuchungen bzw. Dichtheitsversuche für die Eigenschaftsbewertung der Salzschnmelze als potentiellles Dichtmaterial bzw. -element im Endlager von Interesse.

Zur Überprüfung der Gasdichtheit bzw. Dichtheit bei Druckbeaufschlagung mittels NaCl-gesättigter Lösung in axialer Richtung durch die Prüfkörper, wurden diese (gummiummantelt) in eine Triaxialzelle eingebaut (Abb. 5-43) und an den Stirnflächen Sinterplatten aufgesetzt, um darüber ein ganzflächiges Anströmen zu ermöglichen.

Die Prüfkörper wurden stufenweise mit einem Manteldruck bis ca. 10 MPa belastet und bei jeweils konstantem Druck mit zunehmenden Gasdrücken auf Gasdurchlässigkeit (bzw. Lösungsdrücken auf Lösungsdurchlässigkeit) hin untersucht. Dazu wurde primärseitig stufenweise ein Injektionsdruck bis 0,11 MPa (110 bar) beaufschlagt.

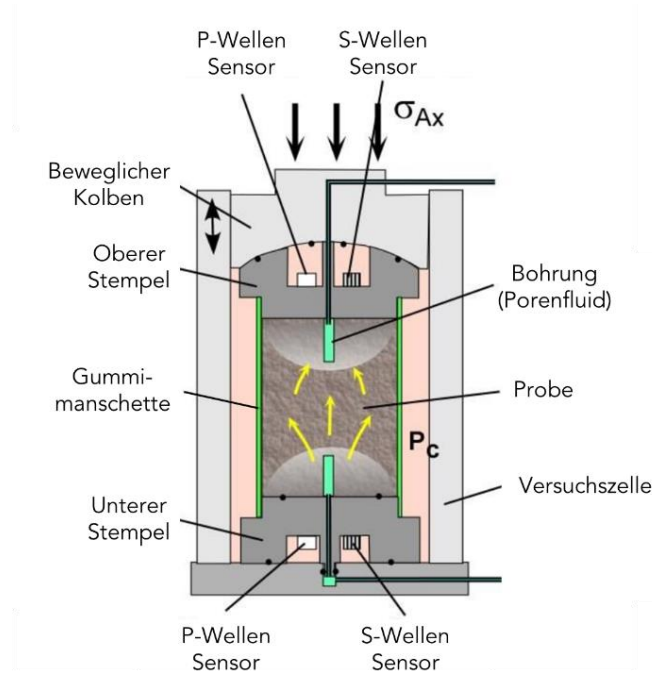


Abb. 5-43: Schematische Darstellung zur Permeabilitätsbestimmung (Versuchsanordnung für eine axiale Durchströmung); Prüfzelle und -maschine wie für triaxiale Festkeitsbestimmung, allerdings mit Zu- und Ableitungen für Permeationsmedien (Gas, Lösung etc.)

Die Permeabilität (axial) lässt sich mittels allgemeiner Darcy-Beziehung aus der gemessenen Durchflussmenge (Q) bestimmen:

$$Q = \frac{k \times A \times \Delta p}{\eta \times h} \quad (12)$$

mit: k = Permeabilität, A = durchströmter Querschnitt, $\Delta p = p_{\text{Einlass}} - p_{\text{Auslass}}$ = Druckgefälle, η = dynamische Viskosität des fließenden Mediums und h = Probenlänge.

Unter Berücksichtigung der Kompressibilität von Gasen ergibt sich folgende Gleichung zur Bestimmung der Permeabilität in axialer Richtung:

$$k_{\text{axial}} = \frac{2 \times Q \times \eta \times h \times p_0}{A \times (p_{\text{Einlass}}^2 - p_{\text{Auslass}}^2)} \quad (13)$$

mit: p_0 = Umgebungsdruck.

5.1.9.1 Permeabilitätsuntersuchungen mit Gas (N_2)

Zur Untersuchung der Gaspermeabilität der erstarrten Schmelze wurde zunächst Stickstoff eingesetzt. Damit sind Wechselwirkungen zwischen Messfluid und Material ausgeschlossen.

Hierfür wurden zylindrische Prüfkörper in der Triaxialzelle bei quasi-isostatischen Einspannungsbedingungen ($\sigma_{ax} = \sigma_{conf.}$) axial (also über die Endflächen) angeströmt. Die Versuchsdauer betrug – je nach Einstellung quasi-stationärer Bedingungen – mehrere Stunden. Bei Einspannungsstufen von 1/2/5 MPa wurden die Proben gasdruckbeaufschlagt und auf der Abströmseite volumetrisch erfasst und aus den Probengeometrien, Gasdruck, Durchfluss etc. die Permeabilität bestimmt. In diesen Kurzzeitversuchen konnten Gaspermeabilitäten von ca. $1\text{--}2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ermittelt werden (Bsp. in Abb. 5-44). Diese liegen um

4-6 Größenordnungen deutlich oberhalb von Kennwerten, wie sie von (dichtem) Steinsalz bekannt sind ($k = 10^{-20}$ - 10^{-22} m^2). Ursache hierfür ist die mit dem Erstarren der Salzschnmelze einhergehende Volumenverringerng in deren Folge ein Rissnetzwerk (s. Kap. 5.1.3) entsteht, das unabhängig vom sichtbaren Erstarrungskegel (Kap. 5.1.5) und Poren den gesamten Körper durchzieht.

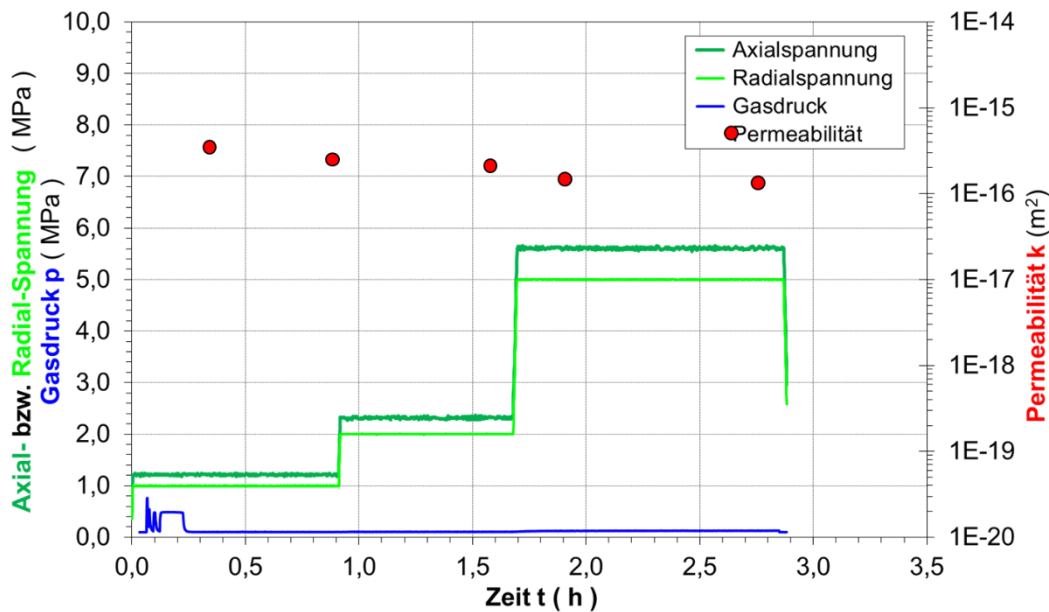


Abb. 5-44: Gas(N_2)-Permeabilitätsmessung an einer reinen Salzschnmelzeprobe (Prüfkörper 768/Flasche12/P2).

Wie für die Festigkeitsuntersuchungen wurde auch hier eine Messung eines Prüfkörpers aus Salzschnmelze + Salzgrus durchgeführt, um die Permeabilität gegenüber der erstarrten reinen Schnmelze zu messen.

Bei gleicher Fahrweise wie zuvor beschrieben, wurde der Prüfkörper axial vollflächig mit Stickstoff angeströmt und die Einspannung stufenweise variiert. Die letztendlich ausweisbare Permeabilität liegt im Bereich von $k = 2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ und somit eine Größenordnung niedriger als für die reine Schnmelze, was aber nach wie vor keine Annäherung in Richtung der von kompaktem Steinsalz darstellt.

5.1.9.2 Permeabilitätsuntersuchungen mit Lösung (NaCl-gesättigt)

Bei Verwendung von gesättigter NaCl-Lösung für die Bestimmung der Durchlässigkeit sind Reaktionen, wie bereits in Kap. 5.1.6.2 qualitativ beschrieben, zu erwarten.

Es wurde ein Prüfkörper der reinen Salzschnmelze (768d/Perm1) bei Einspannungen von 2/5/10 MPa mit NaCl-gesättigter Lösung und Lösungsdrücken von $1,5 \leq p_{\text{Lös}} \leq 11 \text{ MPa}$ für ca. 8 h angeströmt. Ein Lösungsaustritt konnte dabei nicht detektiert werden, weshalb es sich um eine Eindring-Permeabilität von ca. $k = 10^{-16} \text{ m}^2$ handelt. Diese abgeschätzte Lösungspermeabilität ist vergleichbar mit der Gaspermeabilität von ca. $1\text{-}2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ (s. zuvor, Kap. 5.1.9.1).

Dass kein Durchtritt der NaCl-gesättigten Lösung gemessen werden konnte, ergibt sich vor allem aus der kurzen Messzeit, bei der es nicht zu einem vollständigen Eindringen der Lösung in das Rissnetzwerk und den Porenraum gekommen ist. Da mit Lösungskontakt die Kristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ neben NaCl im vernetzten Porenraum des NaAlCl_4 -Körpers einsetzt (Kap. 5.1.6.2), wird vermutet, dass die damit verbundene Volumenzunahme im zeitlichen Verlauf an der Anströmseite einen Verschluss des Porenraums (Selbstabdichtung) des in Einspannung befindlichen Prüfkörpers bewirkt. Nach Ausbau des Prüfkörpers konnte das optisch anhand einer Saumbildung festgestellt werden (Abb. 5-46), neben einer Gewichtszunahme von 5 g.

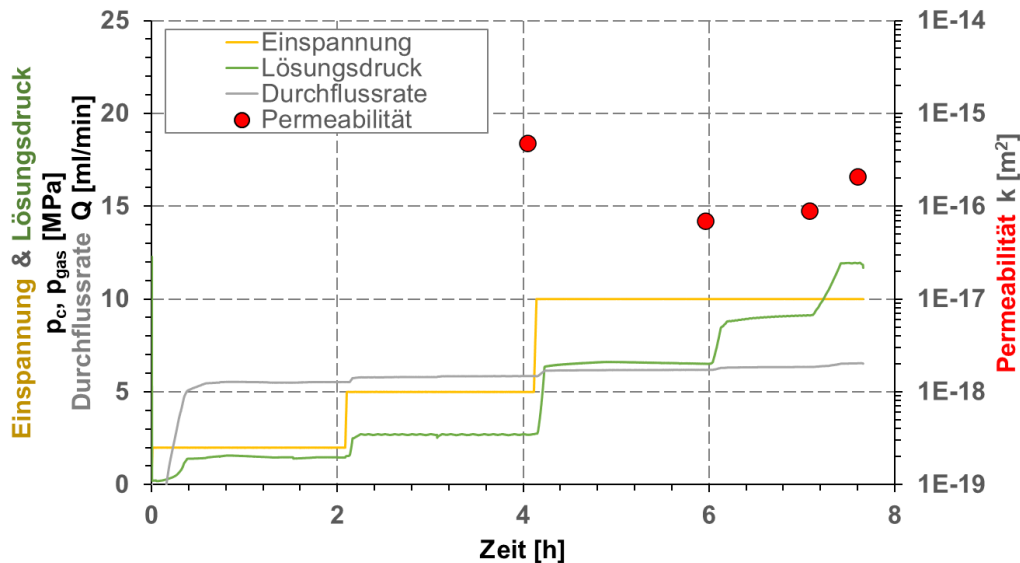


Abb. 5-45: Permeabilitätsmessung an einer Salzschnitzprobe (Prüfkörper 768d/Perm1), die mit NaCl-gesättigter Lösung angeströmt wurde.

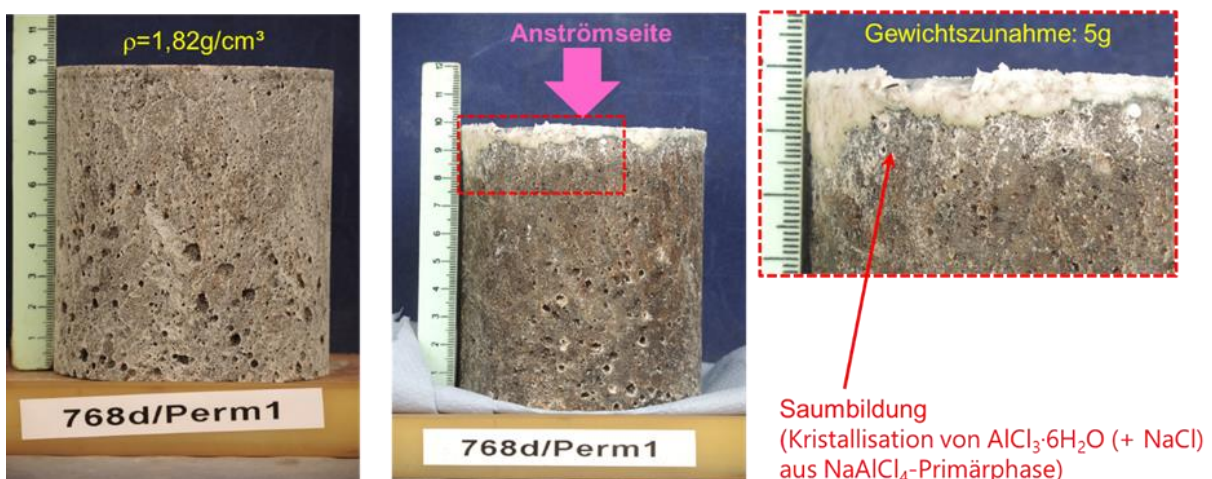


Abb. 5-46: NaCl-AlCl₃-Schmelze-Prüfkörper für Permeabilitätsversuch mit NaCl-gesättigter Lösung; links: VOR und mittig & rechts: NACH dem Versuch; auf der Anströmseite (TOP) wurde eine Saumzone (5-10 mm) festgestellt.

5.1.10 Wechselwirkung mit MgO-Baustoff

Um die Wechselwirkung der Schmelze mit MgO-Baustoff, wie sie bei deren möglicher Verbringung angrenzend an ein Dichtelement aus Magnesiabaustoff zu bewerten ist, wurde die 200 °C heiße Schmelze auf eine plan gesägte Stirnfläche eines Bohrkernstück der MgO-Baustoffrezeptur A1 gegossen. Die Schmelze erstarrte in weniger als einer Minute und haftete nicht an. Nach einem Tag wurde die erstarrte Schmelze abgehoben und die beiden Kontaktflächen jeweils mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) an drei Positionen vermessen. Dabei wurde ein Feuchtigkeitsfilm auf der A1-Kontaktfläche festgestellt (Foto rechts oben in Abb. 5-47).

Der Phasenbestand des A1 zeigte sich insgesamt unverändert, wobei die Reflexintensitäten des Bindemittelphasen-Systems gegenüber des NaCl-Zuschlages etwas verringert erscheinen (Abb. 5-47), was auf eine Oberflächenverrauhung durch Anlöse- und/oder Kristallisationsprozesse zurückgeführt werden kann.

So erklärt sich das Nicht-Anhaften der aufgegossenen, 200°C heißen Schmelze mit der sofort einsetzenden Dehydratation der Bindemittelphase (Hydrat) im Kontaktbereich.

Dem entsprechend konnten auf der Kontaktfläche der erstarrten NaCl-AlCl₃-Schmelze die Produkte nach Reaktion mit Feuchte, AlCl₃ · 6 H₂O und NaCl neben den erstarrten NaAlCl₄ identifiziert werden (Abb. 5-48).

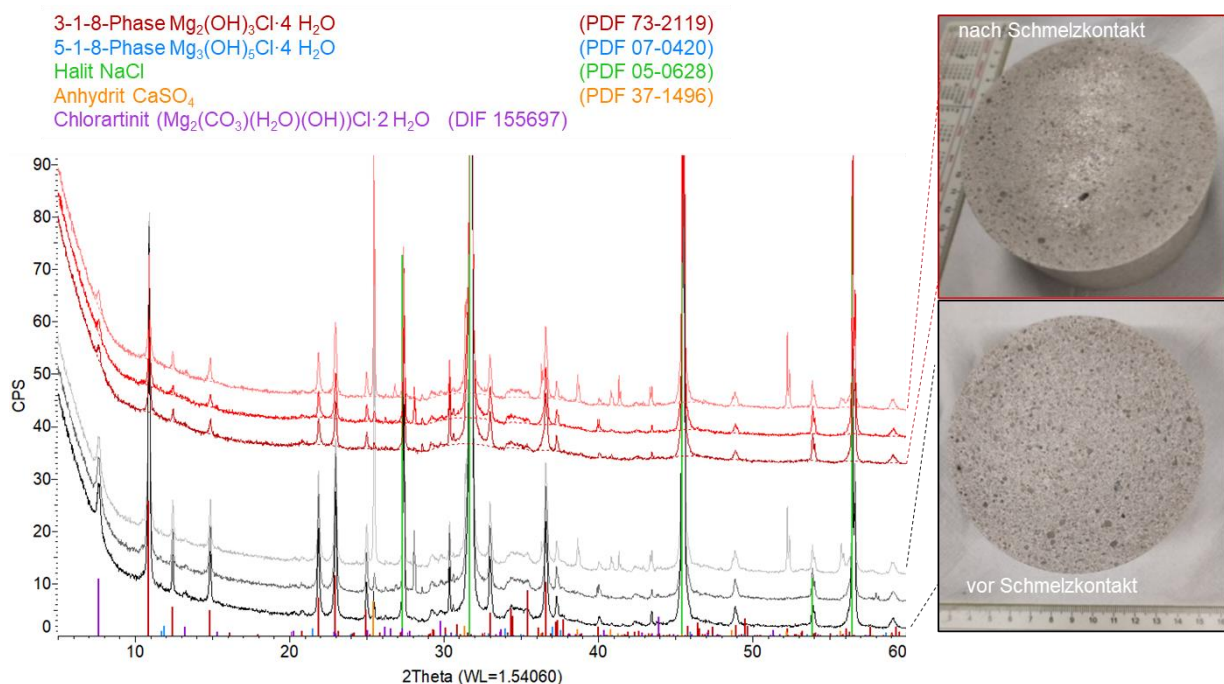


Abb. 5-47: XRD-Messungen der MgO-Baustoff-A1-Fläche vor (schwarz-grau) und nach Schmelzkontakt (rot) an drei Positionen auf der Fläche; links: Diffraktogramme mit Referenzen; rechts: Fotos vor und nach Kontakt mit der NaCl-AlCl₃-Schmelze.

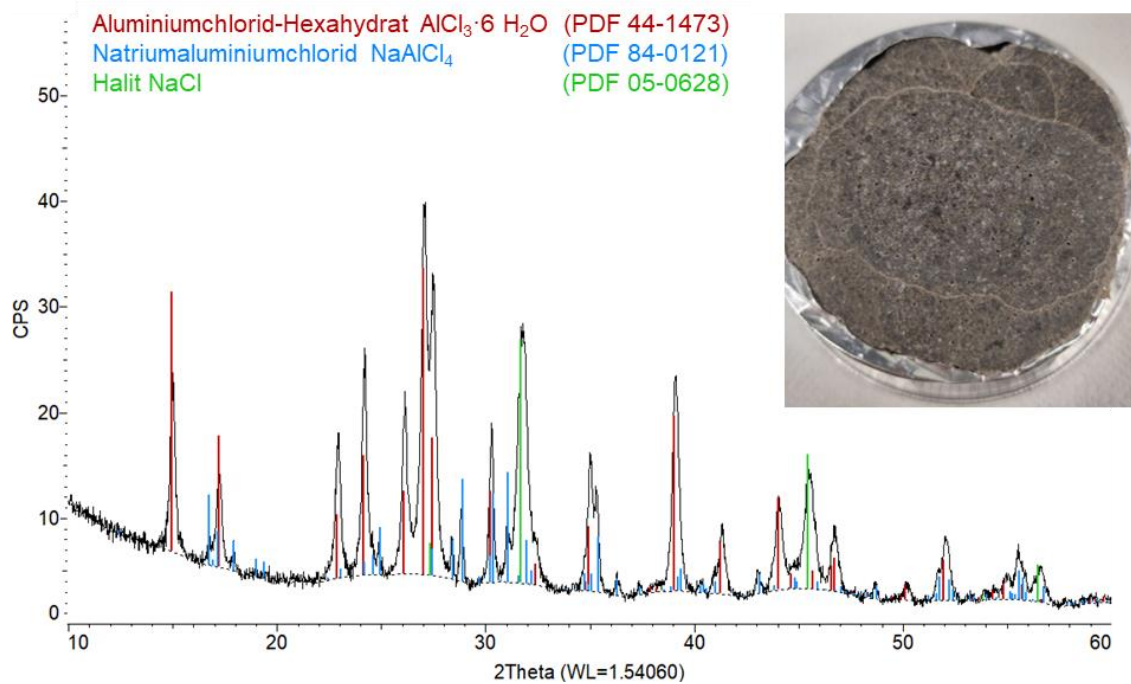


Abb. 5-48: Röntgendiffraktogramm der Kontaktfläche der erstarrten NaCl-AlCl_3 -Schmelze nach einem Tag auf dem MgO -Baustoff A1; Foto der Kontaktfläche der erstarrten NaCl-AlCl_3 -Schmelze unmittelbar vor der Messung.

In einem weiteren Versuch wurde die 200°C heiße NaCl-AlCl_3 -Schmelze in eine Form, ein abgedrehter „Becher“ aus einem kompakten Bohrkernstück der MgO -Baustoffrezeptur A1, gegossen und mit Parafilm (dehnbare luftdichte Verschlussfolie) verschlossen. Bereits nach einem Tag war eine deutliche Veränderung der Oberfläche der erstarrten Schmelze zu beobachten (Abb. 5-49). Nach zehn Tagen wurde ein erster Riss im A1-Becher festgestellt. Im weiteren Verlauf wurde der Becher durch den steigenden Kristallisationsdruck mit der Bildung des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (und NaCl) aus NaAlCl_4 vollständig gesprengt (rechtes Foto in Abb. 5-49). Vom ehemaligen Schmelzkörper selbst verblieben größere Bruchstücke und Pulveranteile, teilweise farblich aufgehellt. Auf eine Vermessung wurde verzichtet.



Abb. 5-49: Fotodokumentation des mit NaCl-AlCl_3 -Schmelze befüllten MgO -Baustoff A1-Bechers bis zum Sprengen des Bechers aufgrund des steigenden Kristallisationsdrucks in Folge der Kristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und NaCl aus NaAlCl_4 .

Mit diesem Versuch zeigt sich, dass die erstarrte Schmelze einen Kristallisationsdruck entwickeln kann, durch welchen nicht nur kompaktes Steinsalz, sondern auch MgO-Baustoff in entsprechender Dimension gesprengt werden kann. Die dafür benötigte Feuchte liefern die Luftfeuchte und/oder auch angrenzende Hydratphasen, wie die Bindemittelphasen des MgO-Baustoffs. Ob im Fall des A1-Becher-Versuches der Parafilm ev. doch auch geringfügig Luftfeuchte-durchlässig war oder ausnahmslos die Sorelphase (Bindemittelphase $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) des MgO-Baustoffs A1 aus dem Kontaktbereich das Wasser lieferte, kann nicht abschließend ausgesagt werden.

Mit diesem beobachteten Verhalten wurde klar, dass keine weiteren Laborversuche zum Anhaftvermögen bzw. Permeabilitäten zum Kontaktbereich erstarrte Schmelze-MgO-Baustoff mehr durchgeführt werden brauchten bzw. konnten.

5.2 Untersuchungen im Labormaßstab: KCl-CuCl

5.2.1 Ausgangsstoffe, Schmelzenherstellung und Verhalten beim Aufschmelzen

Alle Versuche wurden mit der Mischung 34 mol% KCl und 66 mol% CuCl durchgeführt, da es sich um die eutektische Zusammensetzung handelt. D.h., für diese Zusammensetzung ist die Schmelztemperatur mit etwa 150°C am geringsten im System (s. Anhangsbericht, System KCl-CuCl).

KCl ($\geq 99,5\%$, KMF) wurde bei 200 °C für mind. 24 h vorgetrocknet und anschließend fein gemörsert.

CuCl ($> 97\%$, Händler: Carl Roth, Abb. 5-50 a) wurde aufgrund von Verunreinigung²⁷ mit halbkonzentrierter Salzsäure gelöst, durch Wasserzugabe ausgefällt und anschließend abfiltriert. Das so gereinigt und damit farblose CuCl (Abb. 5-50 b) wurde für mind. 24 h bei 200 °C getrocknet. Dies führte erneut zur partiellen Oxidation, erkennbar an der Braunfärbung des Feststoffs (Abb. 5-50 c), welche PXRD-Messungen zufolge auf die von $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ zurückzuführen ist.

Für die Versuche wurde dieses CuCl anschließend gemörsert und mit KCl vermischt. Der Aufschmelzvorgang erfolgte bei 200 °C. Die erhaltene KCl-CuCl-Schmelze ähnelt in ihrer dunklen Färbung dem aufgearbeiteten CuCl (Abb. 5-50 d).

²⁷ Reines CuCl ist farblos (weißes Pulver), durch Oxidation entstehen in kommerziell erhältlichen Produkten leicht grüne Cu(II)-Verbindungen (mittels PXRD als CuOHCl identifiziert), wie in Abb. 5-50 a) zu sehen. Die Vorbehandlung erwies sich als notwendig, da die Cu^{2+} -haltige Verunreinigung den Schmelzpunkt der Mischung erhöht. In ersten Versuchen ohne Vorbehandlung ist das Gemisch bei 200°C nicht geschmolzen und Wasser lagerte sich an der Oberseite des Kolbens ab.

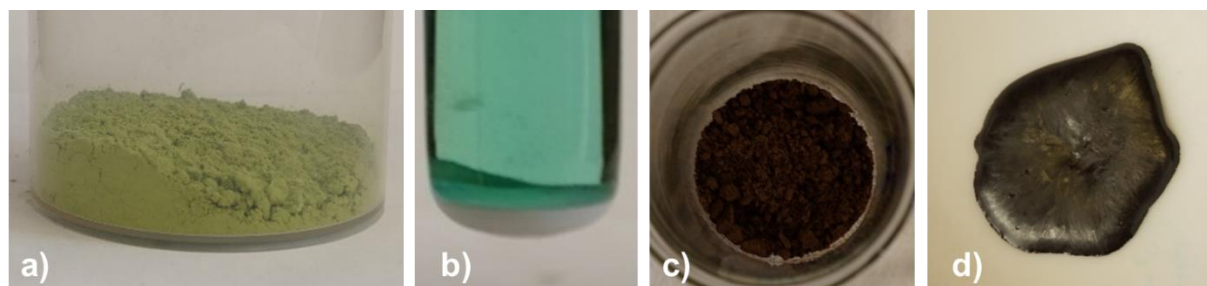


Abb. 5-50: a) hellgrünes CuCl -Ausgangs-Pulver, b) CuCl als weißer Niederschlag nach sauerwässriger Aufarbeitung, c) dunkelbraunes Produkt nach Trocknen bei 200 °C d) schwarzbraune KCl-CuCl -Schmelze nach Einsetzen vom vorbehandelten Edukt c.

PXRD-Untersuchungen der erstarrten Schmelze zeigen das entsprechend den Literaturdaten (s. Anhangsbericht, System KCl-CuCl) erwartete Stoffgemisch aus den Cu(I) -Verbindungen CuCl und K_2CuCl_3 . Neben diesen beiden Phasen hat sich durch Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) noch $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ gebildet (Abb. 5-51).

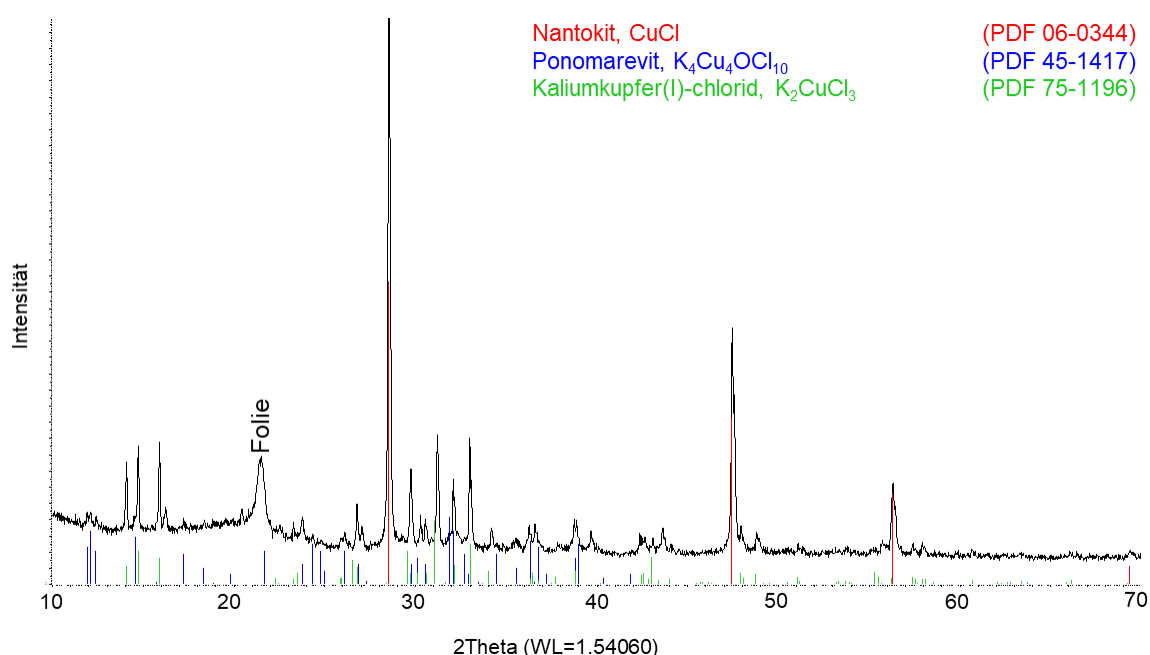


Abb. 5-51: PXRD der erstarrten und pulverisierten KCl-CuCl -Schmelze.

5.2.2 Arbeitsschutzmaßnahmen für Versuche im Liter-Maßstab

Für die Komponenten dieses Salzsystems gilt CuCl als akut toxisch und kann bei Kontakt zu schweren Augenschäden führen. Es ist als gewässergefährdend eingestuft und muss somit gesondert entsorgt werden. Für die Arbeit im Labor gelten übliche Sicherheitsmaßnahmen, d.h. das Anlegen von Schutzkleidung und Augenschutz, das Arbeiten unter dem Abzug (um ein Einatmen von Stäuben zu vermeiden) sowie die Lagerung in geschlossenen Behältern.

Beim Umgang mit der Salzschnmelze sollten hitzebeständige Handschuhe getragen werden und auf die Gefahr des Verbrennens an heißen Oberflächen und durch die heiße Schmelze

geachtet werden. Beim Erhitzen des Salzgemischs muss unbedingt ein Druckausgleich gewährleistet werden (z.B. durch locker sitzende Silikonstopfen).

5.2.3 Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und Dichtebestimmung

Nach der Vorbehandlung von CuCl wurde es im Gemisch mit KCl in einem Zweihalskolben bis 200 °C aufgeschmolzen und in einen Standkolben aus Glas gegossen (Abb. 5-52). Die Abkühlung der dunklen Schmelze erfolgte bei Raumtemperatur. Der dabei entstandene, braune Probekörper zeigte ebenfalls einen Erstarrungskegel an der Oberfläche. Unter der Annahme das ein idealer Kegel entstanden ist, kann eine Volumenminderung auf ca. 6 % geschätzt werden.



Abb. 5-52: links: Aufschmelzvorgang des KCl-CuCl-Gemischs im Zweihalskolben, rechts: erstarrte KCl-CuCl-Schmelze in Standkolben zur Dichtebestimmung.

Bei 200 °C kann eine Dichte von 2,87 g/cm³ abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt etwas unterhalb der Angabe von Etter und Wiedenheft (1980), welche eine Dichte von 2,95 g/cm³ angeben. Für den erstarrten Schmelzkörper gibt es in der Literatur keine Angaben zur Dichte. Aus eigenen Untersuchungen kann bei Raumtemperatur eine Dichte von etwa 3,30 g/cm³ angegeben werden, indem die Dichten der enthaltenen Reinstoffe CuCl (4,14 g/cm³) und K₂CuCl₃ (2,68 g/cm³) entsprechend gewichtet werden (Tokmakov, 2018).

5.2.4 Verhalten gegenüber Luftfeuchte und Lösungen

5.2.4.1 Verhalten an Luft

Der erstarrte KCl-CuCl-Schmelzkörper zeigte im Rahmen der Untersuchungen nur geringe Veränderung an Luft. In Bruchstücken konnten grünliche Einschlüsse der sonst braunschwarzen Probenmatrix festgestellt werden, die auf Cu(II)-Verbindungen hinweisen.

5.2.4.2 Verhalten bei Zutritt von NaCl-gesättigter Lösung

Wird die erstarrte KCl-CuCl-Schmelze mit gesättigter NaCl-Lösung überschichtet, färbt sich die Lösung sofort braun, innerhalb den nächsten Stunde zunehmend grün, was auf das Vorliegen von Cu^{2+} in der Lösung hindeutet. Nach einigen Monaten kristallisiert an der Becherglaswand und auf der Lösung aufschwimmend ein hellgrüner Feststoff aus. Die Menge des ursprünglichen Schmelzkörpers hat deutlich abgenommen, d.h. er wird durch die NaCl-Lösung im Laufe der Zeit gelöst (Abb. 5-53).

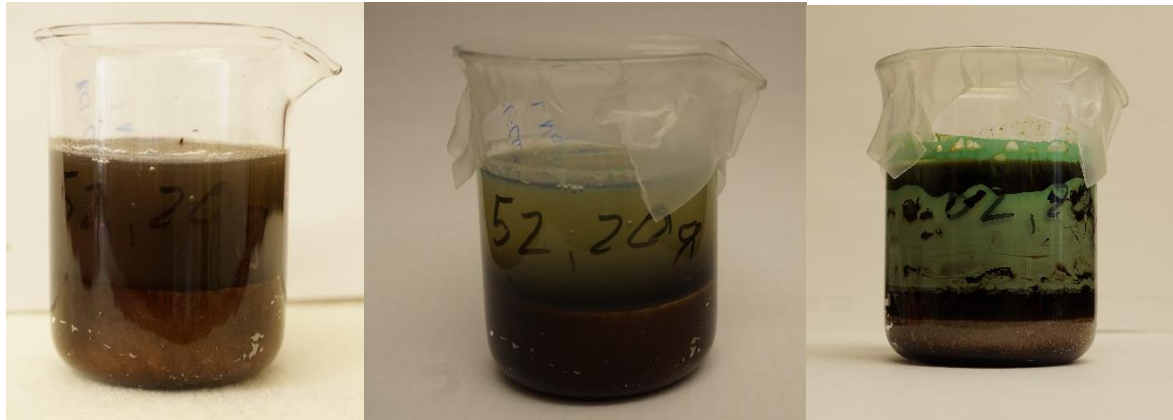


Abb. 5-53: Mit gesättigter NaCl-Lösung überschichteter Probekörper erstarrter KCl-CuCl-Schmelze; links: unmittelbar nach Lösungszugabe, Mitte: nach ca. 1 h; rechts: nach 5 Monaten.

5.2.5 Festigkeit

5.2.5.1 Druckfestigkeit

Die Festigkeit, speziell die einachsige Druckfestigkeit, wurde an einem einzelnen Prüfkörper (Durchmesser ca. 33 mm; Höhe ca. 55 mm, Abb. 5-54) bestimmt, welcher in einem zylindrischen Glaskolben erstarrt war. Die Rohdichte der Probe wurde mit $3,2 \text{ g/cm}^3$ bestimmt und bestätigt den aus dem Phasenbestand CuCl ($4,14 \text{ g/cm}^3$) und K_2CuCl_3 ($2,68 \text{ g/cm}^3$) berechneten Wert von $3,30 \text{ g/cm}^3$ (s. Kap. 5.2.3)

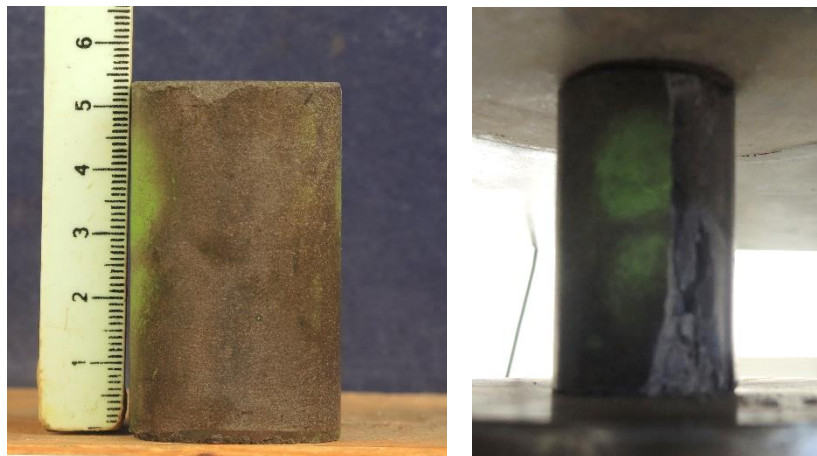


Abb. 5-54: KCl-CuCl-Prüfkörper; links: VOR und rechts: NACH dem uniaxialen Druckversuch.

In nachfolgendem Diagramm (Abb. 5-55) ist der Versuchsverlauf des uniaxialen Druckversuchs dargestellt, welcher bei einer Rate von $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt wurde. Die ermittelte UC-Druckfestigkeit lag bei 63,4 MPa und somit ca. 20-fach höher als für die erstarrte NaCl- AlCl_3 -Schmelze (bzw. mit Steinsalzgrus-Zuschlag) und mehr als doppelt so hoch wie die Druckfestigkeit von typischem Steinsalz.

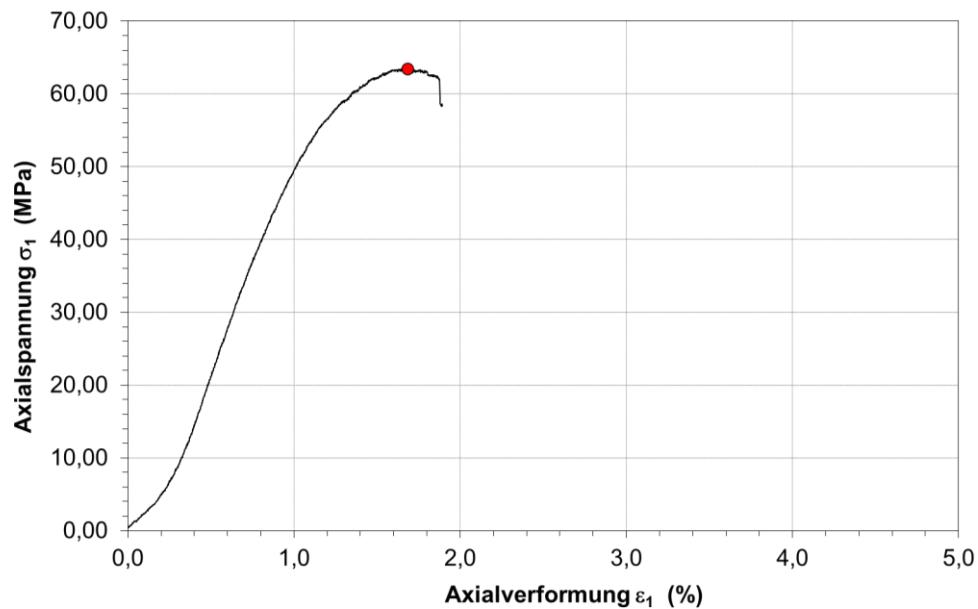


Abb. 5-55: Uniaxialer Druckversuch zur Festigkeitsermittlung eines KCl-CuCl-Prüfkörpers (Wert am roten Punkt = ermittelte UC-Festigkeit = 63,4 MPa).

5.2.5.2 Haftfestigkeit-Anbindeverhalten an Steinsalz

Um das Anbindeverhalten an Steinsalz zu untersuchen, wurden in ein Bohrloch in einem Steinsalzblock ca. 200 mL der KCl-CuCl-Schmelze eingossen. Die Abkühlung erfolgte bei Raumtemperatur. Der Volumenschwund beim Erstarren konnte akustisch wahrgenommen werden (Knackgeräusche), an der Oberfläche bildete sich ein kleiner Erstarrungskegel (Abb. 5-56).



Abb. 5-56: In einem Bohrloch eines Steinsalzblockes eingegossene KCl-CuCl-Schmelze.

Der Anschnitt (Aufsägen des Steinsalzblockes entlang der Längsachse des befüllten Bohrloches) zeigte, dass sich der Erstarrungskegel mit einer Tiefe von ca. 15 mm gebildet hatte. Analog zur NaCl-AlCl₃-Schmelze konnte eine gute Anbindung an das Steinsalz ohne makroskopisch sichtbare Ablösungen, Schrumpfeffekte o.ä. (Abb. 5-57) festgestellt werden.



Abb. 5-57: Anschnitt der im Steinsalzblock-Bohrloch erstarrte KCl-CuCl-Schmelze (Abb. 5-56); im linken (Draufsicht) und rechten Bild ist die Ausbildung des kleinen Erstarrungskegels zu erkennen, rechts zudem die augenscheinlich gute Anbindung an das Steinsalz über den gesamten Querschnitt.

Weitere Untersuchungen erfolgten an der KCl-CuCl-Schmelze nicht, da mit dem Auflösen in NaCl-gesättigter Lösung u.a. eine potentielle Eignung dieser Schmelze kaum noch gegeben ist.

6 Bewertung der potentiellen Anwendbarkeit von Salzschnelzen für Endlager im Salinar

6.1 Ausgangssituation Kriterien-basierte Auswahl und Untersuchung der Eigenschaften von Salzschnelzen für den Einsatz im Endlager

Ausgehend von den im Sicherheitskonzept beschriebenen Grundanforderungen (Kap. 2.1) für die Endlagerung ergeben sich wichtige Zielvorgaben für die Langzeitsicherheit eines Endlagers, die im Verschlusskonzept umgesetzt werden müssen (Kap. 2.2). Damit lassen sich potentielle Einsatzmöglichkeiten einer Salzschnelze als zusätzliches Element in bereits bestehenden Konzepten für Schacht- und Streckenverschlusssysteme ableiten. Gleichzeitig resultieren unter der Zielsetzung „Erhöhung des Sicherheitsniveaus über ein zusätzliches diversitäres Element“ konkrete Anforderungen an die Ausgangsmaterialien für eine Salzschnelze und deren Verarbeitungsfähigkeit sowie die hydro-mechanischen Eigenschaften der erstarrten Schnelze, welche in Kap. 2.3 zusammengefasst wurden.

Auf Basis eines nachvollziehbaren stofflichen und eigenschaftsorientierten Auswahlprozesses wurden binäre sowie ternäre Salzsysteme mit Schmelzpunkten zwischen 100 °C und 200 °C auf Basis des in der Literatur zugänglichen Kenntnisstandes bewertet (Kap. 3.5). Aus der Vielzahl möglicher Systeme wurde letztlich das binäre System NaCl-AlCl₃ entsprechend den Auswahlkriterien als das potentiell am besten geeignete eingeschätzt (Favorisierungskategorie 1), zweitrangig das System KCl-CuCl (Favorisierungskategorie 2).

Basierend auf den für das System NaCl-AlCl₃ aus der Literatur bekannten Eigenschaften der Salzschnelze wurden technologische Grobkonzepte für die Herstellung der benötigten großen Mengen an Schnelze sowie deren Konditionierung und Einbau für Schacht- und Streckenverschlüsse abgeleitet. Sie belegen, dass auch unter der Maßgabe arbeitssicherheitlicher Vorgaben sowie für eine ggfs. erforderliche Rückholung der Einsatz einer NaCl-AlCl₃-Salzschnelze grundsätzlich möglich ist, jedoch mit besonderem Aufwand (Kap. 4).

Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab (mL- bis Liter-Maßstab) mit umfangreichen Handhabungsversuchen und der Bestimmung von Eigenschaften der NaCl-AlCl₃-Schnelze, als auch einige wenige Untersuchungen zur KCl-CuCl-Schnelze (Kap. 5) lieferten dann notwendige Kenntnisse, um eine Bewertung zur potentiellen Anwendbarkeit vornehmen zu können.

Alle Ergebnisse werden nachfolgend als Synthese zusammengefasst und bewertet.

6.2 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen einschließlich Literaturstand für die NaCl-AlCl₃-Schnelze (Vorzugsvariante)

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Vorzugsvariante, einer Schnelze des Systems NaCl-AlCl₃, sind mit den relevanten Literaturdaten wie folgt zusammenzufassen:

- Die Zusammensetzung 49,5 mol% AlCl₃ und 50,5 mol% NaCl, mit welcher die experimentellen Untersuchungen durchgeführt wurden, weist den niedrigsten Schmelzpunkt im System mit 155,2 °C auf. Zum Aufschmelzen und Flüssighalten ist eine höhere Temperatur, ca. 200°C, nötig.
- Beim Erstarren kommt es zur Volumenabnahme von ca. 15%. Dabei sinkt die Probenoberfläche ein und ein Abkühlungstrichter entsteht. Unabhängig von der

Verwendung eines Salzgruszuschlages weist der erstarrte Körper ein Rissnetzwerk mit zahlreichen Poren auf, weshalb die Gaspermeabilität im Bereich von $k = 10^{-16}$ bis 10^{-17} m² relativ hoch ist.

- Die Viskosität der Schmelze ist niedrig (wasserähnlich), was das Vergießen erleichtert. Ein Einfließen in Schüttungen, wie Salzgrus, findet aber nur statt, wenn diese auf vergleichbare Temperatur wie die flüssige Schmelze erwärmt sind.
- Die erstarrte Schmelze zeigt eine gute Anbindung an Steinsalz, jedoch nicht an MgO-Baustoff (wie auch für andere Baustoffe oder Komponenten mit Hydratphasen zu erwarten), da die 200°C-heiße Schmelze sofort eine lokale Dehydratation im Kontaktbereich verursacht.
- Gleichzeitig sind die mechanischen Festigkeiten der erstarrten Schmelze unerwartet gering; als „reine“ Salzmatrix beträgt die aus den triaxialen Drucktests abgeleitete einaxiale Druckfestigkeit der Salzschnelze weniger als ein 1/7 der Festigkeit des Referenz-Steinsalzes. Ursächlich sind vermutlich die beim Erstarren aufgrund der Volumenkontraktion auftretenden Risse (vgl. Abb. 5-25), womit bereits ein geschädigtes Material vorliegt, das im Druckversuch nur die Restfestigkeit erreicht.
- Der Versuch einer Optimierung der Eigenschaften durch Herstellung eines Salzschnelze + Salzgrus-Gemisches erbrachte zwar eine deutliche Erhöhung der Festigkeiten, sie liegen im Mittel aber immer noch nur bei der Hälfte der Festigkeit von Steinsalz.
- Als Feststoff erstarrt/kristallisiert NaAlCl₄ (im Gemisch mit 1 mol% NaCl), welches sich bei Luftfeuchte- oder Lösungskontakt zu NaCl und AlCl₃ · 6 H₂O umwandelt. Letzteres wird bei Lösungsüberschuss aufgelöst. Die Umwandlung von NaAlCl₄ und die damit einhergehende Volumenausdehnung aufgrund der AlCl₃ · 6 H₂O-Kristallisation kann als vorteilhaft bewertet werden, wenn diese unter Einspannung erfolgt und dadurch eine Dichtwirkung erzielt wird. Diese Umwandlungen konnten u.a. an angeströmten Probekörpern nachgewiesen werden. Im entsprechenden Kurzzeitversuch (1d) war es jedoch noch nicht möglich einen hydraulischen Effekt (einen rückläufigen Lösungseintritt) zu messen/nachzuweisen.
- Die Hydrolyse-Reaktion²⁸ von NaAlCl₄ bzw. AlCl₃ · 6 H₂O bewirkt eine pH-Absenkung in der Kontaktlösung (z.B. NaCl-gesättigter Lösung oder komplexeren Lösungen zuzüglich Mg, K, Ca, SO₄), d.h. es stellt sich ein saurer pH-Bereich ein
- Die Hydrolyse-Reaktion mit Luftfeuchte, welche für NaAlCl₃ weniger stark ausgeprägt ist als für den Ausgangsstoff AlCl₃, setzt HCl-Gas frei.
- Die Wärmekapazität ist für das System NaCl-AlCl₃ im Temperaturbereich von 0 - 827 °C bekannt (s. Anhangsbericht „Datenzusammenstellung relevanter Salzschnelzensysteme“, Kapitel 3.3.2).
- Für die Wärmeleitfähigkeit ist ein Wert $\lambda = 0,22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für die eutektische NaCl-AlCl₃-Mischung bei 194 °C bekannt (Janz et al., 1979). Diese Literaturdaten sind für erste thermomechanische Studien hinreichend genau.

Diese Ergebnisse fließen in die nachfolgende Bewertung zum potentiellen Einsatz im Endlager ein.

²⁸ Die Hydrolysereaktion wird durch das AlCl₃ verursacht (AlCl₃ bzw. AlCl₃ · 6 H₂O ist leichtlöslich), indem Al³⁺ mit dem Autoprotolyseprodukt des Wassers, OH⁻, koordiniert/komplexiert, verbunden mit einer Nachbildung von H⁺ (in wässriger Lösung H₃O⁺). In Gegenwart von Luftfeuchte bildet sich Al(OH)₃ und Chlorwasserstoff (HCl-Gas).

6.3 Bewertung des potentiellen Einsatzes der NaCl-AlCl₃-Schmelze im Endlager

Im Fall der Anforderungen an die Ausgangssalze zur Herstellung der Schmelze aus 50,5 mol% NaCl und 49,5 mol% AlCl₃ lassen sich NaCl und AlCl₃ leicht in ausreichenden Mengen und akzeptablen Kosten beschaffen, transportieren und lagern. Das AlCl₃ muss dabei luftdicht unter Ausschluss von Feuchte und in geeigneten Behälter (nicht korrodierbar von AlCl₃) gelagert werden. Da es sich um granulares Schüttgut handelt, ist die Handhabung relativ einfach. Für den Umgang mit AlCl₃ bedarf es dabei jedoch besonderer Sicherheitsvorkehrungen, da es aufgrund seines stark hygroskopischen Reaktionsverhaltens in Gegenwart von Luftfeuchte unter Ausgasung von Chlorwasserstoffgas, HCl, reagiert und damit gesundheitsgefährdend ist (vgl. Tab. 4-3 in Kap. 4.1.5). Damit im Zusammenhang stellt die Handhabung hinsichtlich Abfüll- und Mischvorgang zur anschließenden Herstellung der Schmelze eine gewisse Herausforderung dar, die jedoch als machbar eingeschätzt wird.

Das Aufschmelzen und Flüssighalten der Schmelze erfolgt bei einer angelegten Temperatur von ca. 200°C. Die Schmelze ist niedrigviskos, d.h. fließfähig, vergleichbar mit Wasser. Die Entwicklung einer entsprechenden Technologie zur Herstellung der Schmelze in einem geschlossenen System und der Transport bis zum Einsatzort stellt jedoch generell eine große Herausforderung dar, insbesondere für die großmaßstäblichen Umsetzung, wie aus Kap. 4 hervorgeht. Auch wenn die Verarbeitung von Heißbitumen (190°C) schon gezeigt wurde, bestehen an die Handhabung und den Umgang mit der Schmelze zusätzliche Anforderungen, wie das Aufschmelzen, Transportieren und Verbringen/Verfüllen möglichst unter Ausschluss von Luftfeuchte.

Auch wenn die erstarrende Schmelze ein gutes Anbindeverhalten an Steinsalz zeigt, so findet kaum ein Eindringen in die ALZ, in Risse oder poröses Schüttgut (Salzgrus) statt, da sich die Schmelze beim Kontakt sofort abkühlt und zu erstarren beginnt, wenn das Kontaktmaterial keine vergleichbare Temperatur zur flüssigen Schmelze aufweist.

Mit Erstarren der Schmelze verringert sich das Volumen um etwa 16 % (Kap. 5.1.3), was sich je nach Abkühlrate in einem unterschiedlichen Ausmaß der Ausbildung von Rissen, Poren und/oder Abkühltrichter äußert. Eine Nachverfüllung gelingt nur im sofort erreichbaren Hohlraum, jedoch nicht bis in das Rissnetzwerk und darüber verbundene Poren, da die Schmelze zu schnell erstarrt. Eventuell könnte mit einer äußerst langsamen Abkühlrate unter kontinuierlichem Einfließen von Schmelze entgegengewirkt werden, was aber als unrealistisch angesehen wird.

Aufgrund der unerwartet extrem niedrigen Festigkeiten, die zwar mit Salzgrus als Zuschlag steigen, aber insgesamt weniger als die Hälfte von Steinsalz betragen, repräsentiert ein erstarrter NaAlCl₃-Salzschnelzenkörper einen weichen Einschluss im Salzgebirge, der für seine Funktion als Dichtung von Widerlager-Elementen eingefasst sein müsste.

Wiederlager aus MgO-Beton werden bei unmittelbarem Kontakt mit der 200°C-heißen Schmelze im Bereich der Oberflächenpartie dehydratisiert, indem aus der Bindemittelphase, 3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O oder 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, das Hydratwasser zumindest teilweise abgespalten wird. Auch wenn damit vorerst nur quer zur Schacht- oder Streckenabdichtung ein Kontaktspace entsteht, würde das dabei freiwerdende Wasser die erstarrte Schmelze im Gegenzug anlösen, bestenfalls vollständig zur AlCl₃ · 6 H₂O-Kristallisation unter Volumenzunahme verbraucht werden. Da das AlCl₃ · 6 H₂O eine große Neigung zur Hydrolyse zeigt,

muss angenommen werden, dass sich keine Beständigkeit zwischen MgO-Beton und $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Kontakt einstellt. Das $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ könnte eine weitere Zersetzung der Bindemittelphasen verursachen, da die Gegenwart feuchter Gasphase (was nicht auszuschließen ist), die Freisetzung von HCl bewirkt.

Bei einem Lösungszutritt kristallisierendes $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ würde sich trotz instantanem Volumenzuwachs und Kristallisationsdruckentwicklung nur solange bilden oder beständig bleiben, wie die zutretende Lösung im Unterschuss gegenüber dem in der erstarrten Schmelze enthaltenen AlCl_3 ist. Sobald ein Auflösen des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch zutretende bzw. anstehende Lösung stattfindet, stellt sich mit der Hydrolyse-Reaktion ein saurer pH-Wert ein. Die so entstehende salzsaure Lösung ist folglich reaktiv gegenüber allen zementären Materialien, welche selbst ein mindestens schwach alkalisches Milieu erzeugen. Zwischen beiden würde eine Säure-Base-Reaktion einsetzen.

Mit dem sauren Charakter einer Zutrittslösung würden zudem Bedingungen für eine Radionuklid-Mobilisierung entstehen, anstelle von -Rückhaltung, wie unter alkalischen Bedingungen gegeben.

Unter der Annahme eines langfristig trockenen Endlagers würde die erstarrte Schmelze eine relativ hohe Gaspermeabilität ($k = 10^{-16}$ - 10^{-17} m^2) aufweisen, wobei geringste Feuchtemengen aus der Gasphase mit dem Auslösen der $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallisation auch ein Abdichten des Rissnetzwerkes und verbundenen Porenraums im erstarrten Schmelzkörper bewirken würden.

Gegenüber einem Lösungszutritt kann für die Schmelze keine Langzeitbeständigkeit garantiert werden.

In der Gesamtbewertung aller vorliegenden Ergebnisse stellen die Eigenschaften der NaCl- AlCl_3 -Schmelze insgesamt keine Vorteile gegenüber bzw. vorteilhafte Ergänzung zu den Materialien und Baustoffen dar, die bisher in Verschlusskonzepten für Schacht- und Streckenverschlusssysteme vorgesehen sind. Es muss, im Gegenteil, davon ausgegangen werden, dass die erstarrte NaCl- AlCl_3 -Schmelze die Dichtelemente, wie MgO-Beton und Salzbeton, in ihrer Funktion beeinträchtigen könnten.

Konsequenterweise ist diese Salzschnelze somit nicht als diversitäres Verschlusselement unter den Randbedingungen derzeitiger Endlagerkonzepte im Wirtsgestein Salz geeignet. Ihre Verwendung würde das Sicherheitsniveau sogar absenken.

Tab. 6-1 fasst die Bewertung noch einmal grob zusammen, wie sie sich auch relativ zu den bisher in Verschlusskonzepten für Schacht- und Streckenverschlusssysteme vorgesehenen Baustoffen und Dichtungsmaterialien (vgl. Abb. 1-1) darstellt.

Tab. 6-1: Grobübersicht der Bewertungsergebnisse zum potentiellen Einsatze der NaCl-AlCl₃-Schmelze als Element in Verschlussystemen eines Endlagers im Wirtsgestein Salz (Feldfarben: grün: positiv; gelb: akzeptabel, machbar, mit Einschränkungen; rot: unrealistisch, negativ, widerspricht den Anforderungen; violett: positiv bzw. negativ, je nach Sachverhalt im Zusammenhang).

Bewertungskriterien	Ausgangsstoffe		Flüssige Schmelze	Erstarrte Schmelze, NaAlCl ₃
	NaCl	AlCl ₃		
Beschaffbarkeit				
Transportierbarkeit				
Lagerfähigkeit				
Kosten				
Einfache Handhabung				
arbeitssichere Handhabung				
Schmelzentemperatur bis 200°C				
Verarbeitbarkeit unter großmaßstäblichen Bedingungen				
Einbringtechnologie				
Viskosität				
Eindringvermögen in Auflockerungszone				
Anbindung ans Wirtsgestein Steinsalz				gut
Volumenverringerung beim Abkühlen				hoch
Riss- und Porenbildung aufgrund Vol.-verringerung				hoch
Gas-Permeabilität				relativ hoch (k ca 10 ⁻¹⁶ m ²)
Festigkeit - Salzschnmelze				sehr gering
Festigkeit				gering
Reaktion mit Feuchte				
Expansion in Gegenwart von Luftfeuchte				hoch
Langzeitbeständigkeit gegenüber:				
Wirtsgestein				
angrenzenden Funktionselementen,			lokale Beeinträchtigung / Veränderung im Nahbereich	
Dichtelementen				
potentiellem Lösungszutritt				keine

6.4 Bewertung zu nachrangig favorisierten Salzschnmelzen

6.4.1 Zweitrangige favorisierte KCl-CuCl-Schnmelze

Mit der eutektischen Mischung (66 mol% CuCl und 34 mol% KCl), welche die niedrigste Schnmelztemperatur von 150 °C im System aufweist, wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Zum Aufschmelzen sind analog zur NaCl-AlCl₃-Schnmelze ca. 200 °C notwendig.

Von den beiden Ausgangsstoffen ist KCl ist preisgünstig und gut verfügbar, CuCl dagegen teuer (zudem im Überschuss notwendig), es oxidiert bei der Lagerung an Luft und muss vor dem Schnmelzen aufgereinigt werden (Behandlung mit Salzsäure) und wird als toxisch eingestuft.

Die Schmelze wirkt korrosiv.

Im Vergleich zur NaCl-AlCl₃-Schmelze ist Volumenabnahme beim Erstarren geringer. Die hohe Dichte beträgt 2,95 g/cm³ bei 200 °C, bei Raumtemperatur 3,2 - 3,30 g/cm³ für die erstarrte Schmelze.

Die erstarrte Schmelze zeigt ein gutes Anbinden an Steinsalz. Wahrscheinlich kein Anbinden an MgO-Baustoff, aufgrund der Heißeinbringung, analog zur NaCl-AlCl₃-Schmelze.

Im erstarrten Zustand besteht sie aus CuCl und K₂CuCl₃. CuCl ist in Wasser sehr schwer löslich (0,00295 mol/L (Kale, Tamhankar und Chaudhari, 1979)). K₂CuCl₃ löst sich bei 25°C in Wasser kongruent (0,22 mol/kg H₂O). Im Überschuss von CuCl (hier für die Schmelzzusammensetzung der Fall) bildet sich das Doppelsalz KCuCl₂·H₂O, welches sich ebenfalls kongruent auflöst. Die Löslichkeit liegt in Abhängigkeit vom CuCl-Gehalt zwischen 0,53-0,83 mol/kg H₂O bei 25°C (Valeton und Frömel, 1924). In Kontakt mit NaCl-gesättigter Lösung findet Auflösung unter Abscheidung des Cu(II)-Salzes statt.

Mit der Unbeständigkeit gegenüber einem Lösungszutritt ist auch diese Schmelze, neben den weiteren ungünstigen Eigenschaften, nicht als Verschlusselement im Wirtsgestein Salz geeignet.

6.4.2 Nachrangig favorisierte Systeme

Nachrangig favorisierte Systeme (Kategorie 3 in Tab. 3-7, Kap. 3.5) enthalten ebenfalls AlCl₃ (System LiCl-AlCl₃, System LiCl-NaCl-AlCl₃, NaCl-MgCl₂-AlCl₃, NaCl-KCl-AlCl₃, NaCl-CaCl₂-AlCl₃), was Hydrolyseempfindlichkeit und damit die Einstellung eines sauren pH-Wertes für Kontaktlösungen und keine Langzeitbeständig bedeutet.

Weitere ternäre Systeme mit KCl und CuCl, wie LiCl-KCl-CuCl und NaCl-KCl-CuCl weisen nur bei sehr geringen LiCl- bzw. NaCl-Gehalten < 5 mol% Schmelztemperaturen unter 200 °C auf. Als Hauptphasen im erstarrten Schmelzkörper sind K₂CuCl₃ und CuCl zu erwarten, wie es bereits im binären System KCl-CuCl der Fall ist. Insofern ist nicht von signifikanten Eigenschaftsänderungen auszugehen.

Bei sulfidischen Systemen besteht die Hauptschwierigkeit zur experimentellen Untersuchung der Systeme K₂S-S und Na₂S-K₂S-S bereits im Labor- und Technikumsmaßstab in der Beschaffung bzw. Herstellung von Na₂S_x bzw. K₂S_x. Die (Poly-)sulfide sind (insbesondere K₂S) im Chemikalienfachhandel nicht in ausreichender Reinheit erhältlich und müssten selbst hergestellt werden.²⁹ Mögliche Synthesewege aus den Elementen bedingen den Ausschluss von Luftsauerstoff durch Vakuum oder Inertgas bei hohen Temperaturen oder alternativ die Arbeit mit flüssigem Ammoniak (Sangster und Pelton, 1997a). Dies erfordert einen hohen apparativen und zeitlichen Aufwand. Weiterhin sind Probleme bei der Handhabbarkeit durch hohe Feuchteempfindlichkeit der Alkalimetallpolysulfide zu erwarten. Aufgrund der möglichen Freisetzung des toxischen Gases H₂S, zu deren Größenordnung keine Daten bekannt sind, ist mit hohen Sicherheitsauflagen für eine bergbauliche Zulassung zu rechnen, wenn sie denn überhaupt erteilt würde.

²⁹ In großem Maßstab ist K₂S in Reinheiten bis >42% als Schwefelleber erhältlich. Dies ist ein Gemisch aus Kaliumsulfid, -polysulfiden, -thiocyanat und -sulfat. Wasserfreies Na₂S ist in kleinstmengen (100 g-Maßstab) im Chemikalienfachhandel in hoher Reinheit verfügbar.

Damit wird deutlich, dass auch alle Salzschnelzensysteme der verbliebenen Kategorie 3 kein Potential für eine Anwendung im Endlager aufweisen.

6.5 Synthese Kenntnisstand / Abschließende Bewertung

Salzschnelzen, wie sie mit der Anforderung an den Schnelzpunkt bis maximal 200°C für die Anwendbarkeit im Endlager auf den Bereich von Niedertemperaturschnelzen eingegrenzt wurden, weisen im Ergebnis dieser Studie kein Anwendungspotential als mögliches Dichteelement für Verschlussysteme in einem Endlager im Wirtsgestein Salz auf.

Salze des Wirtsgestein, wie die Hauptphase Halit (NaCl) selbst, besitzen Schnelzpunkte weit oberhalb von 200°C ($F_{p,NaCl} = 801\text{ °C}$; $F_{p,KCl} = 773\text{ °C}$) aufgrund ihrer hohen Gitterenergien, wie sie für rein ionische Verbindungen typisch sind. Auch durch ihre Mischungen werden keine Schnelzpunkte in Richtung 200°C erreicht. Erst in Kombination mit salzartigen Verbindungen, wie $AlCl_3$, welches neben ionischen auch kovalente Bindungsanteile aufweist und damit einen drastisch niedrigeren Schnelzpunkt ($F_{p,AlCl_3} = 194\text{ °C}$) - analoges gilt für Bromide und Sulfide - sind Mischungen im Bereich von Niedertemperaturschnelzen herstellbar.

Mit ihren kovalenten Bindungsanteilen weisen sie aber letztendlich Eigenschaften auf, die nicht den Anforderungen eines Endlagers entsprechen – das betrifft die Verarbeitbarkeit, das Reaktionsverhalten, damit verbundenes Gefährdungspotential und die Beständigkeit, als auch negative Wechselwirkungen mit anderen Materialien (Elemente der Verschlussysteme).

Die Studie umfasst mit ihrer Aussage der Nichtanwendbarkeit sämtlich, denkbare Stoffsysteme, die als Niedertemperatursalzschnelzen existieren können und könnten.

7 Zusammenfassung

Zielstellung der Endlagerung radioaktiver Abfälle ist gemäß EndlSiAnfV der sichere Einschluss bzw. die Konzentrierung der eingebrachten Abfälle am Ort ihrer Einlagerung in tiefen geologischen Formationen für einen Zeitraum von 1 Mio. Jahren. Neben Ton- und Kristallinformationen (letzteres z.B. Granit) werden dafür aktuell auch Steinsalzbereiche in Salzformationen (allgemein Salz) der flachen und steilen Lagerung untersucht. Unabhängig von der konkreten geologischen Situation ist der sichere Einschluss der Abfälle im Endlager im Salz durch ein robustes, gestaffeltes Multibarrierensystem als eine Kombination aus geologischen, geotechnischen und technischen Barrieren, dauerhaft zu gewährleisten.

Ausgehend vom Sicherheitskonzept, das beschreibt wie der Einschluss der Radionuklide im einschlusswirksamen Gebirgsbereich (ewG) erfolgen soll, kommt den geotechnischen Barrieren eine wichtige Sicherheitsfunktion für den Verschluss der bergbaulich notwendigen Durchörterungen des Wirtsgesteins Salz mit Strecken- und Schachtabdichtungen zu. Dafür werden im Salinar vor allem geeignete Massenbaustoffe, wie MgO- und/oder Salzbeton in Kombination mit anderen Baustoffen wie Bentonit-, Bitumen- oder Asphaltdichtungen eingesetzt.

Im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie wurde geprüft, ob eine Salzschnmelze als weiteres, diversitäres Abdichtelement einen zusätzlichen Beitrag zur Erhöhung des Sicherheitsniveaus leisten könnte. Durch den redundanten Einsatz verschiedener Baustoffe/Abdichtmaterialien, welche aufeinander abgestimmt sein müssen, steigt grundsätzlich die Robustheit des Endlagersystems und die Sicherheit zu allen Zeitpunkten der Einlagerung (Minimierung des Risikos bei Ausfall einer Teilkomponente des Systems). Mit dem Einsatz einer Salzschnmelze könnte ein weiterer möglicher Sicherheitsgewinn daraus resultieren, wenn sich mit dem Erstarren der Schnmelze ein monolithischer, dichter (gering-permeabler) Körper ausbildet, der sich gut an das Wirtsgestein Salz anbindet und hinreichend steif ist, womit sich infolge der Konvergenz zügig die ALZ als entscheidende Wegsamkeit für die integrale Dichtheit des Systems zurückbildet (= schnell wirksame Dichtung).

Zur Bewertung der potentiellen Eignung einer Salzschnmelze wurde schrittweise vorgegangen. Ausgehend von den im Sicherheitskonzept beschriebenen Grundanforderungen (Kap. 2.1) sowie den im Endlager vorherrschenden Rahmenbedingungen der umgebenden Geologie und den aktuellen generischen Endlagerkonzepten (RESUS-Projekt) für die flache und steile Lagerung (Kap. 2.2) wurden zunächst Grobkonzepte für eine mögliche Optimierung von bestehenden Schacht- und Streckenverschlusssystemen³⁰ durch den Einsatz einer Salzschnmelze als zusätzliches Element abgeleitet. Daraus ergaben sich konkrete Anforderungen für die Auswahl potentiell geeigneter Niedertemperatur-Salzschnmelzen-systeme, u.a. an die Ausgangssalze (z.B. hinsichtlich deren Verarbeitungsfähigkeit) sowie den erforderlichen hydro-mechanischen Eigenschaften der erstarrten Schnmelze, welche in Kap. 2.3 zusammengefasst sind.

³⁰ Der Einsatz als Bohrlochverschluss wurde aufgrund der potentiell korrosiven Wechselwirkung mit Behältermaterialien bereits frühzeitig ausgeschlossen.

Als daran anschließender, wesentlicher Schritt wurde eine umfangreiche Recherche zum Stand der Literatur zu potentiellen Salzschmelzensystemen (F_p zwischen 100 und 200 °C³¹) durchgeführt, welche als eigenständiger Teilbericht (Anhangsbericht) „Datenzusammenstellung relevanter Salzschmelzensysteme“ (Ch. Rincke, D. Freyer, W. Voigt (2022), TU Bergakademie Freiberg) beiliegt. Eine Kurzfassung dazu enthält Kap. 3.

Die Zusammenstellung von potentiellen Salzschemen erfolgte über die stoffliche Klassifizierung mit einer Einordnung in acht Gruppen (A-H). Unter Betrachtung der chemischen Eigenschaften sowie Kosten und großmaßstäblicher Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe verblieben 26 Salzschmelzensysteme aus drei Gruppen (B-D)³² für nähere Betrachtungen.

Auf Basis eines nachvollziehbaren stofflichen und eigenschaftsorientierten Auswahlprozesses (Kap. 3.5) wurde letztlich das binäre System NaCl-AlCl₃ entsprechend den Auswahlkriterien als das potentiell am besten geeignete eingeschätzt (Favorisierungskategorie 1) und als zweitrangig das binäre System KCl-CuCl (Favorisierungskategorie 2).

Für die priorisierte NaCl-AlCl₃-Schmelze wurde im nächsten Schritt (Kap. 4) die bergbauliche Umsetzung grob konzipiert, wobei Vorgaben aus arbeitssicherheitlicher Sicht sowie eine ggfs. erforderliche Rückholung berücksichtigt wurden. Im Einbringkonzept wird eine übertägige Herstellung der Schmelze vorgeschlagen, um untertägig sowohl den Platzbedarf als auch die Belastung der Wetter durch Gase und Abwärme sowie das Gefahrenpotential gering zu halten. Der Transport nach untertage sollte in verschlossenen Behältern (in welchen übertägig auch direkt das Aufschmelzen erfolgen würde) über die Schachtförderung erfolgen. Die skizzierte technische Handhabung erscheint aufgrund vorliegender Erfahrungen in Anlehnung an den Umgang mit Bitumen und Asphalt als grundsätzlich machbar. Abhängig von der Größe des zu erstellenden Elementes aus Salzschmelze leiten sich aufgrund der begrenzten Herstell- und Förderkapazität mehrere Monate Bauzeit ab.

Für das favorisierte System NaCl-AlCl₃, und zwar mit der Zusammensetzung aus 50,5 mol% NaCl und 49,5 mol% AlCl₃, welche die günstigsten Eigenschaften entsprechend allen Anforderungen aufweist, wurden Laboruntersuchungen im mL- bis Liter-Maßstab durchgeführt (Kap. 5). Sie dienten dem Verständnisgewinn der Schmelzeherstellung und -handhabung, des Erstarrungsverhaltens, der Wechselwirkung mit Luftfeuchtigkeit und Salzlösung, sowie der Bestimmung von Dichte, Festigkeit und Permeabilität.

Für das System KCl-CuCl wurden mit der Mischung aus 34 mol% KCl und 66 mol% CuCl (es handelt sich um die eutektische Zusammensetzung mit der niedrigsten Schmelztemperatur von etwa 150°C) wenige, indexartige Untersuchungen durchgeführt.

Das Aufschmelzen der Ausgangssalze (nach deren Prüfung und ggf. Aufreinigung, wie im Fall von CuCl) erfolgte stets in beheizten Mehrhalskolben bei 200 °C unter Druckausgleich. Die Schmelzen waren bei 200 °C niedrigviskos und erlaubten das Gießen von Prüfkörpern sowie das Befüllen von Bohrlöchern in Steinsalzblöcken für weitere Untersuchungen.

³¹ Der Nachweis des sicheren Einschlusses im Wirtsgestein Salz bis 200 °C wurde in den Forschungsprojekten VSG und KOSINA bereits geführt. Die Handhabbarkeit heißer Flüssigkeiten konnte weiterhin bereits anhand von Bitumen bis 190 °C in Stielow et al. (2016) gezeigt werden.

³² Gruppe B: AlCl₃/AlBr₃ mit (Erd-)Alkalimetallchloriden/-bromiden; Gruppe C: Alkalimetallsulfide mit Schwefel; Gruppe D: CuCl/CuBr mit Alkalimetallchloriden.

Beide Schmelzen zeigen mit dem Erstarren ein gutes Anbindeverhalten an Steinsalz. Die jedoch dabei einhergehende Volumenverringerung führt, neben der Ausbildung eines Erstarrungskegels, zu einem erstarrten Schmelzkörper, welcher von einem Rissnetzwerk und darin enthaltenen Poren durchzogen ist, was jeweils Auswirkungen auf die Durchlässigkeit und die Festigkeiten hat. Die Gaspermeabilität eines erstarrten NaCl-AlCl₃-Schmelzkörpers wurde im Bereich von $k = 10^{-16}$ bis 10^{-17} m² bestimmt, was relativ hoch ist.

Festigkeitsuntersuchungen an zylindrischen Prüfkörpern zeigten eine deutlich höhere Druckfestigkeit des KCl-CuCl-Schmelzkörpers im Vergleich zu denen aus NaCl und AlCl₃. Für letztere fiel diese deutlich geringer aus und lag bei nur 1/7 von kompaktem Steinsalz.

Für eine mögliche Optimierung der Eigenschaften der erstarrten NaCl-AlCl₃-Schmelze wurde daher Salzgrus als Zuschlag (ca. 50%) eingemischt. Das bewirkte zwar eine deutliche Erhöhung der Festigkeit, die aber im Mittel immer noch nur der Hälfte der Festigkeit von Steinsalz entspricht. Die gewünschte Verringerung der Gaspermeabilität wurde nicht erzielt.

Im Kontakt mit Luftfeuchte reagiert die erstarrte NaCl-AlCl₃-Schmelze (bestehend aus der Verbindung NaAlCl₄ und 1mol% NaCl) oberflächlich sofort unter Kristallisation von AlCl₃ · 6 H₂O und NaCl, was sich mit einer deutlichen Volumenzunahme (dabei auch unter Zerfall des Schmelzkörpers) äußert. Die gleiche Reaktion tritt auch in Kontakt mit NaCl-gesättigter Lösung ein. Durch erste Anströmversuche zur Permeabilitätsbestimmung konnte hierbei eine beginnende abdichtende Wirkung durch die expansive Stoffumwandlung festgestellt werden, da sich der Schmelzkörper sich in der Messzelle unter Einspannung befand.

Für an Luft lagernde Probekörper wurde der durch die Volumenzunahme entstehende Kristallisationsdruck mit einer beachtlichen Wirkung beobachtet, indem über Wochen Ummantelungen aus Steinsalz (Steinsalzblock) oder MgO-Baustoff im Zentimeter- bis Dezimeterbereich von darin eingegossenen Schmelzkörpern abgesprengt wurden.

Für die Konzipierung eines Abdichtsystems wären demzufolge stabile Widerlager, z.B. aus MgO-Beton erforderlich, um die Verspannung bzw. den Druckanstieg und damit die Abdichtung zu gewährleisten. Allerdings wurde auch festgestellt, dass ein Eingießen der 200°C-heißen Schmelze im direkten Kontaktbereich zur partiellen Entwässerung des MgO-Baustoffs führt.

Das dabei freiwerdende Wasser, als auch eine potentiell in Kontakt tretende Salzlösung löst den Schmelzkörper hinsichtlich des AlCl₃ bzw. kristallisierten Hexahydrates, AlCl₃ · 6 H₂O, an – bei Lösungsüberschuss auf. Die damit einhergehende Hydrolyse-Reaktion des AlCl₃ führt zur Bildung einer sauren Lösung, die das Potential besitzt mit zementären Komponenten (MgO-, Salzbeton) zu reagieren. Ein saures pH-Milieu würde zudem die Freisetzung von Radionukliden fördern, im Gegensatz zu einem schwach basischen Milieu.

Mit diesem Eigenschaftsbild stellen sich für die NaCl-AlCl₃-Schmelze keine potentiellen Einsatzmöglichkeiten in bereits bestehenden Konzepten für Schacht- und Streckenverschlusssysteme dar. Ihr Einsatz als zusätzliches Element würde nicht zu einer Erhöhung des Sicherheitsniveaus führen – im Gegenteil.

Selbst wenn in einem Endlagerkonzept von einem trockenen Endlager ausgegangen würde, und sich die relativ hohe Gaspermeabilität ($k = 10^{-16}$ - 10^{-17} m²) der erstarrten Schmelze mit dem Auslösen der AlCl₃ · 6 H₂O-Kristallisation im Porenraum durch die Anwesenheit geringster Feuchtemengen deutlich verringern würde, stellt die Handhabung der Schmelze

(ausgehend vom Ausgangssalz AlCl_3) eine Herausforderung dar. Das betrifft die Herstellung, das Flüssighalten, den Transport und die Verbringung der Schmelze vor Ort.

Eine analoge Bewertung ergibt sich auch für die KCl-CuCl -Schmelze sowie alle nachrangig gelisteten Salzschnmelzensysteme (Kap. 6).

Die Studie kommt daher zu dem gesamtheitlichen Ergebnis, dass Salzschnmelzen, wie sie sich mit der Anforderung für die Anwendbarkeit im Endlager auf **Niedertemperaturschnmelzen** begrenzen (Schmelzpunkt bis maximal 200°C) **kein Anwendungspotential** als mögliches Dichteelement für Verschlussysteme **in einem Endlager im Wirtsgestein Salz** aufweisen.

Die Nichtanwendbarkeit umfasst sämtliche, existierende Niedertemperatur-Salzschnmelzensysteme.

8 Literatur

- AGS, 2017. *Ausschuss für Gefahrenstoffe - Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen. TRGS 400* [online]. Verfügbar unter: baua.de
- AMTEC ABT GMBH, 2024. *Asphalt-Transport. Thermocontainer & -mulden für Heißasphalt (PDF)* [online] [Zugriff am: 10. April 2024].
- ASZTALOS, A., 2018. *Untersuchung von Tetrachloroaluminatschmelzen als potentielle Wärmetransportflüssigkeiten in Solarkraftwerken* [online]. Verfügbar unter: [https://tubaf.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf\[id\]=https%3A%2F%2Ftubaf.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A23237%2Fmets](https://tubaf.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf[id]=https%3A%2F%2Ftubaf.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A23237%2Fmets)
- BARTZ MASCHINENBAU GMBH, 2024. *Straßen-Transportbehälter für Flüssig-Aluminium (PDF)* [online] [Zugriff am: 10. April 2024].
- BENEŠ, O. und R. KONINGS, 2013. 4 - Thermodynamic Calculations of Molten-Salt Reactor Fuel Systems [online]. In: F. LANTELME und H. GROULT, Hg. *Molten Salts Chemistry*. Oxford: Elsevier, S. 49-78. ISBN 978-0-12-398538-5. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123985385000044>
- BERG, R.W., H.A. HJULER und N.J. BJERRUM, 1983. Density of Molten NaAlCl₄. A Reinvestigation [online]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **28**, 251-253. ISSN 0021-9568. Verfügbar unter: <https://orbit.dtu.dk/en/publications/density-of-molten-naalcl4-a-reinvestigation>
- BERG, R.W., H.A. HJULER und N.J. BJERRUM, 1984. Phase diagram of the sodium chloride-aluminum chloride system near equimolar composition, with determination of the cryoscopic constant, the enthalpy of melting, and oxide contaminations [online]. *Inorganic Chemistry*, **23**(5), 557-565. ISSN 0020-1669. Verfügbar unter: doi:10.1021/ic00173a015
- BERTAUE, M., A. MÜLLER, P. FRÖHLICH und M. KATZBERG, 2013. *Industrielle Anorganische Chemie* [online]. Vierte, vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN 9783527649594. Verfügbar unter: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=640373>
- BERTRAMS, N., W. BOLLINGERFEHR, R. EICKEMEIER, S. FAHLAND, J. FLÜGGE, B. FRENZEL und J. HAMMER, 2020a. *RESUS - S1. Grundlagen zur Bewertung eines Endlagersystems in flach lagernden Salzformationen*. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Köln. GRS. GRS-568.
- BERTRAMS, N., W. BOLLINGERFEHR, R. EICKEMEIER, S. FAHLAND, J. FLÜGGE, B. FRENZEL und J. HAMMER, 2020b. *RESUS - S2. Grundlagen zur Bewertung eines Endlagersystems in steil lagernden Salzformationen*. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit. Köln. GRS. GRS-569.
- BERTRAMS, N., W. BOLLINGERFEHR, R. EICKEMEIER, S. FAHLAND, J. FLÜGGE, B. FRENZEL und J. HAMMER, 2020c. *RESUS - S3. Grundlagen zur Bewertung eines Endlagersystems in flach lagernden Salzformationen bei einer höheren Auslegungstemperatur*. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit. Köln. GRS. GRS-570.
- BGE, 1. September 2020. *Referenzdatensätze zur Anwendung der geowissenschaftlichen Abwägungskriterien im Rahmen von § 13 StandAG. Grundlagen*. Bundesgesellschaft für Endlagerung. Peine. Geschäftszeichen SG02102/5-3/3-2020#26. Objekt-ID: 825460.
- BIEFELD, R.M., 1975. The KBr-CuBr and NaBr-CuBr phase diagrams [online]. *Materials Research Bulletin*, **10**(11), 1151-1156. ISSN 0025-5408. Verfügbar unter: doi:10.1016/0025-5408(75)90019-7

BODENSTEIN, J., J. LEUSCHNER und M. SEIFERT, 2002. Zehn Jahre Schachtverwahrung im Südharz-Kalirevier aus Sicht der Planung und Ausführung. *Glückauf*, **138**(4), S. 137–147. Glückauf.

BOLLINGERFEHR, W., D. BUHMANN, W. FILBERT, S. KELLER, J. KRONE, A. LOMMERZHEIM, J. MÖNIG, S. MRUGALLA, N. MÜLLER-HOEPPE, J.R. WEBER und J. WOLF, 2013. *Status of the safety concept and safety demonstration for an HLW repository in salt. Summary Report*. DBE TECHNOLOGY GmbH (DBE TEC). Peine. TEC-15-2013-AB.

BOLLINGERFEHR, W., N. BERTRAMS, D. BUHMANN, R. EICKEMEIER, S. FAHLAND, W. FILBERT, J. HAMMER, J. KINDLEIN, M. KNAUTH, W. LIU, W. MINKLEY, J. MÖNIG, T. POPP, S. PRIGNITZ, K. REINHOLD, E. SIMO, T. THIEMEYER, E. VÖLKNER und J. WOLF, 2018. *KOSINA. Concept developments for a generic repository for heat-generating waste in bedded salt formations in Germany*. BGE TECHNOLOGY GmbH (BGE TEC). Peine. BGE TEC 2018-13.

BUHMANN, D., J. MÖNIG, J. WOLF, S. HEUSERMANN, S. KELLER, J.R. WEBER, W. BOLLINGERFEHR, W. FILBERT, M. KREIENMEYER, J. KRONE und M. THOLEN, 2008. *Überprüfung und Bewertung des Instrumentariums für eine sicherheitliche Bewertung von Endlagern für HAW. ISIBEL. Abschlussbericht*. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH; Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR); DBE Technology. Peine.

CARL ROTH GMBH + CO KG, 27. Juli 2021. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH). Aluminiumchlorid $\geq 98\%$, wasserfrei, resublimiert*. Carl Roth GmbH + Co KG. Karlsruhe.

CARL ROTH, 17.08.2022a. *Calciumchlorid, 25 kg* [online] [Zugriff am: 17.08.2022a]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/at/de/regenerierbare-trocknungsmittel/calciumchlorid/p/cn93.5>

CARL ROTH, 17.08.2022b. *Kupfer(I)-chlorid, 1 kg* [online] [Zugriff am: 17.08.2022b]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/at/de/von-a-bis-z/kupfer%28i%29-chlorid/p/cn81.3>

CARL ROTH, 17.08.2022c. *Lithiumchlorid, 2,5 kg* [online] [Zugriff am: 17.08.2022c]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/at/de/von-a-bis-z/lithiumchlorid/p/p007.3>

CARL ROTH, 17.08.2022d. *Natriumchlorid, 25 kg* [online] [Zugriff am: 17.08.2022d]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/at/de/standardreagenzien/natriumchlorid/p/p029.5>

CARL ROTH, 17.08.2022e. *Rubidiumchlorid, 50 g, Kunst. online bestellen* Ҏ *carlroth.com* [online] [Zugriff am: 17.08.2022e]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/at/de/rubidiumsalsze-rb/rubidiumchlorid/p/4471.4>

CASSIR, M., A. RINGUÉDÉ und V. LAIR, 2013. 17 - Molten Carbonates from Fuel Cells to New Energy Devices [online]. In: F. LANTELME und H. GROULT, Hg. *Molten Salts Chemistry*. Oxford: Elsevier, S. 355-371. ISBN 978-0-12-398538-5. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123985385000172>

CESARIS, P. de, 1911. The Binary System CuBr-KBr. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, **20**(I), 749. ISSN 0001-4435.

CLEAVER, B. und P. KORONAIOS, 1994. Viscosity of the NaCl + AlCl₃ Melt System, Including the Effect of Added Oxide [online]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **39**(4), 848-850. ISSN 0021-9568. Verfügbar unter: doi:10.1021/je00016a047

CLEAVER, B. und S.M. UPTON, 1991. Properties of fused polysulphides—VII. The phase diagram Li₂S/Na₂S/S [online]. *Electrochimica Acta*, **36**(3), 673-677. ISSN 0013-4686. Verfügbar unter: doi:10.1016/0013-4686(91)85157-3

- CRONENBERG, C.T.H.M. und J.W. VAN SPRONSEN, 1967. Thermische Untersuchung einiger Systeme. II. Alkalihalogenid-Aluminiumhalogenid [online]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **354**(1-2), 103-110. ISSN 08631786. Verfügbar unter: doi:10.1002/zaac.19673540120
- DELPECH, S., 2013. 24 - Molten Salts for Nuclear Applications [online]. In: F. LANTELME und H. GROULT, Hg. *Molten Salts Chemistry*. Oxford: Elsevier, S. 497-520. ISBN 978-0-12-398538-5. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012398538500024X>
- DENEILOU, L., J.P. PETITET und C. TEQUI, 1982. Enthalpy of sodium aluminium chloride, potassium aluminium chloride and their mixtures [online]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **27**(2), 129-132. ISSN 0021-9568. Verfügbar unter: doi:10.1021/je00028a007
- DEUTSCHE ROHSTOFFAGENTUR, 2022. Preismonitor Januar 2022.
- DING, J., H. ZHANG, W. FAN, C. ZHONG, W. HU und D. MITLIN, 2020. Review of Emerging Potassium-Sulfur Batteries [online]. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **32**(23), e1908007. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.). Verfügbar unter: doi:10.1002/adma.201908007
- DRAVNIKS, A., 1951. Corrosion of Steel in Molten Sulfur [online]. *Industrial & Engineering Chemistry*, **43**(12), 2897-2900. ISSN 0019-7866. Verfügbar unter: doi:10.1021/ie50504a065
- EMONS, H.-H. und W. VOIGT, 1981. *Zur Chemie geschmolzener Salze*. Akademie-Verlag. Berlin.
- ENDLSIANFV, 2020. *Endlagersicherheitsanforderungsverordnung vom 6. Oktober 2020 (BGBl. I S. 2094). Verordnung über Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. EndlSiAnfV* [online]. Verfügbar unter: <http://www.gesetze-im-internet.de/aktuell.html>
- ETTER, D.E. und C.J. WIEDENHEFT, 1980. The study of KCl-CuCl eutectic fused salt as a potential intermediate temperature heat transfer and storage medium [online]. *Solar Energy Materials*, **2**(4), 423-431. ISSN 0165-1633. Verfügbar unter: doi:10.1016/0165-1633(80)90037-4
- FISCHER SCIENTIFIC, 2022. *Aluminiumbromid, 98 %* [online] [Zugriff am: 17. August 2022].
- FISCHER-APPELT, K., B. BALTES, D. BUHMANN, J. LARUE und J. MÖNIG, 2013. VSG. *Synthesebericht für die VSG. Bericht zum Arbeitspaket 13. Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben* [online]. GRS. Köln. GRS-290 [Zugriff am: 22. Juni 2023]. Verfügbar unter: <https://www.grs.de/de/aktuelles/projekte/vorlaeufige-sicherheitsanalyse-gorleben-vsg>
- FREYER, D., 2021. *Vorhabensbeschreibung des FuE Vorhabens Machbarkeitsstudie zur Anwendbarkeit von Niedertemperatursalzschnmelzen für Verschlussmaßnahmen von Endlagern für radioaktive Abfälle im Wirtsgestein Salz*. Vorhabensbeschreibung. TU Berakademie Freiberg, BGE Technology GmbH (Peine), Institut für Gebirgsmechanik (Leipzig). Freiberg.
- GAUNE-ESCARD, M. und G.M. HAARBERG, Hg., 2014. *Molten salts chemistry and technology* [online]. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley. ISBN 1118448820. Verfügbar unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118448847>
- GROSHEV, G.L. und Z.I. YURLOVA, 1964. Corrosion of some constructional materials in NaCl-AlCl₃ melts. *Trudy po Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (3), 391. ISSN 0564-3457.
- GROULT, H., K. LE VAN, F. LANTELME, C.M. JULIEN, E. BRIOT, T. BROUSSE, P. SIMON, B. DAFFOS, S. KOMABA und N. KUMAGAI, 2013. 16 - Preparation of Carbonaceous Materials in Fused Carbonate Salts: Applications to Electrochemical Storages Devices [online]. In: F. LANTELME und H. GROULT, Hg. *Molten Salts Chemistry*. Oxford: Elsevier, S. 331-354. ISBN 978-0-12-398538-5. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123985385000160>

HANSEN, F.D., K.L. KUHLMAN und S. SOBOLIK, 2016. *Considerations of the Differences between Bedded and Domal Salt Pertaining to Disposal of Heat-Generating Nuclear Waste. Fuel Cycle Research & Development*. Sandia National Laboratories. SAND2016-6522R.

HEROLD, P., S. PRIGNITZ, E. KUATE SIMO, W. FILBERT und N. BERTRAMS, 2018. *ERNESTA. Entwicklung technischer Konzepte zur Rückholung von Endlagerbehältern mit wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen und ausgedienten Brennelementen aus Endlagern in Salz- und Tongesteinsformationen*. BGE TECHNOLOGY GmbH (BGE TEC). Peine. BGETEC 2018-11.

HOCHANADEL, C.J. und T.W. DAVIS, 1957. Radiolysis of solid nitrates [online]. *Journal of Chemical Physics*, **27**, 333-334. ISSN 0021-9606. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.1743714

JANZ, G.J. und M.R. LORENZ, 1960. Molten carbonates. V. Densities and molar volumes for Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , and Na_2CO_3 - K_2CO_3 mixtures. *United States Department of Commerce, Office of Technical Services, PB Report*, **156,835**. ISSN 0099-8567.

JANZ, G.J. und N.P. BANSAL, 1982. Molten Salts Data: Diffusion Coefficients in Single and Multi-Component Salt Systems [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **11**(3), 505-693. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555665

JANZ, G.J. und R.P.T. TOMKINS, 1980. Molten Salts: Vol. 5, Part 1, Additional Single and Multi-Component Salt Systems. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **9**(4), 831-1022. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555635

JANZ, G.J. und R.P.T. TOMKINS, 1981. *Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. Molten salts: data on additional single and multi-component salt systems* [online]. Verfügbar unter: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/add095219>

JANZ, G.J. und R.P.T. TOMKINS, 1983. Molten Salts: Volume 5, Part 2. Additional Single and Multi-Component Salt Systems. Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **12**(3), 591-815. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555693

JANZ, G.J., 1980. Molten Salts Data as Reference Standards for Density, Surface Tension, Viscosity, and Electrical Conductance: KNO_3 and NaCl [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **9**(4), 791-830. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555634

JANZ, G.J., 1988. *Thermodynamic and transport properties for molten salts: Correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data*. New York, N.Y. Journal of physical and chemical reference data. Suppl. 17, Spl2. ISBN 0883185873.

JANZ, G.J., C.B. ALLEN, J.R. DOWNEY und R.P.T. TOMKINS, 1978. *Physical Properties Data Compilations relevant to Energy Storage I Molten Salts: Eutectic Data* [online]: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards. NSRDS - NBS 61, Part 1. Verfügbar unter: <https://books.google.de/books?id=T3GX5-JB2vEC>

JANZ, G.J., C.B. ALLEN, N.P. BANSAL, R.M. MURPHY und R.P. TOMKINS, 1979. *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems* [online]. Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, NY (USA). Cogswell Lab. NSRDS-NBS-61(Pt.2). Verfügbar unter: <https://www.osti.gov/biblio/6302819-physical-properties-data-compilations-relevant-energy-storage-ii-molten-salts-data-single-multi-component-salt-systems>

JANZ, G.J., F.W. DAMPIER, G.R. LAKSHMINARAYANAN, P.K. LORENZ und R.P. TOMKINS, 1968. *Molten Salts: Volume 1. Electrical Conductance, Density and Viscosity Data* [online]. Rensselaer Polytechnic

Inst., Troy, N. Y. NSRDS-NBS-15. Verfügbar unter: <https://www.osti.gov/biblio/4162378-molten-salts-volume-electrical-conductance-density-viscosity-data>

JANZ, G.J., G.L. GARDNER, U. KREBS und R.P.T. TOMKINS, 1974. Molten Salts: Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **3**(1), 1. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.3253134

JANZ, G.J., G.M. DIJKHUIS, G.R. LAKSHMINARAYANAN, R.P.T. TOMKINS und J. WONG, 1969. Molten Salts. Volume 2. Section 1. Electrochemistry of Molten Salts: Gibbs Free Energies and Excess Free Energies from Equilibrium-Type Cells. Section 2. Surface Tension Data [online]. *NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM*. NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM. Verfügbar unter: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADD095299>

JANZ, G.J., R.P.T. TOMKINS und C.B. ALLEN, 1979. Molten Salts: Volume 4, Part 4 Mixed Halide Melts Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **8**(1), 125-302. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555590

JANZ, G.J., R.P.T. TOMKINS, C.B. ALLEN, J.R. DOWNEY und S.K. SINGER, 1977. Molten Salts: Volume 4, Part 3, Bromides and Mixtures; Iodides and mixtures—Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **6**(2), 409-596. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555552

JANZ, G.J., R.P.T. TOMKINS, C.B. ALLEN, J.R. DOWNEY, G.L. GARNER, U. KREBS und S.K. SINGER, 1975. Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures—electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **4**(4), 871-1178. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.555527

JANZ, G.J., U. KREBS, H.F. SIEGENTHALER und R.P.T. TOMKINS, 1972. Molten Salts: Volume 3 Nitrates, Nitrites, and Mixtures: Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data [online]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1**(3), 581-746. ISSN 0047-2689. Verfügbar unter: doi:10.1063/1.3253103

JOBMANN, M. und V. BURLAKA, 2021. *CHRISTA-II. Verfüll- und Verschlusskonzepte für Endlager im Kristallingestein in Deutschland. Technischer Bericht. Entwicklung eines Sicherheits- und Nachweiskonzeptes für ein Endlager für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle im Kristallingestein in Deutschland*. BGE TECHNOLOGY GmbH (BGE TEC). Peine. BGE TEC 2021-15.

KALE, S.S., S.S. TAMHANKAR und R.V. CHAUDHARI, 1979. Solubility of cuprous chloride in aqueous hydrochloric acid solutions [online]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **24**(2), 110-111. ISSN 0021-9568. Verfügbar unter: doi:10.1021/je60081a016

KENDALL, J., E.D. CRITTENDEN und H.K. MILLER, 1923. A STUDY OF THE FACTORS INFLUENCING COMPOUND FORMATION AND SOLUBILITY IN FUSED SALT MIXTURES¹ [online]. *Journal of the American Chemical Society*, **45**(4), 963-996. ISSN 0002-7863. Verfügbar unter: doi:10.1021/ja01657a015

KERRIDGE, D.H., 1975. The chemistry of thiocyanate melts [online]. *Advances in Molten Salt Chemistry*, **3**, 249. ISSN 0065-2954. Verfügbar unter: doi:10.1007/978-1-4615-8270-0_5

KINDLEIN, J., D. BUHMANN, J. MÖNIG und J. WOLF, April 2018. *Sicherheits- und Nachweiskonzept für ein Endlager in flach lagernden Salzformationen. Ergebnisse aus dem Vorhaben KOSINA*. Köln. GRS. GRS-495.

KORSHUNOV, B.G., V.V. SAFONOV und D.V. DROBOT, 1977. *Schmelzdiagramme der Halogenide der Übergangsmetalle*. Moskau: Metallurgiya.

KUDLA, W. und P. HEROLD, 2021. *ELSA 2. Zusammenfassender Abschlussbericht. Schachtverschlüsse für Endlager für hochradioaktive Abfälle (ELSA - Phase 2): Konzeptentwicklung für Schachtverschlüsse und Test von Funktionselementen von Schachtverschlüssen*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Bergbau und Spezialtiefbau. Freiberg.

KUVAKIN, M.A., L.I. TALANOVA und A.I. KULIKOVA, 1973. Ternary system of sodium, barium, and aluminum chlorides. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **18**(4), 1137. ISSN 0044-457X.

LANTELME, F. und H. GROULT, Hg., 2013. *Molten Salts Chemistry*. Oxford: Elsevier. ISBN 978-0-12-398538-5.

LINDBERG, D., R. BACKMAN, M. HUPA und P. CHARTRAND, 2006. Thermodynamic evaluation and optimization of the (Na+K+S) system [online]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **38**(7), 900-915. ISSN 0021-9614. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jct.2005.10.003

LINSTROM, P., 1997. *NIST Chemistry WebBOOK, NIST Standard Reference Database 69* [online].

MERCKMILLIPORE, 17.08.2022a. *Aluminiumchlorid* [online] [Zugriff am: 17.08.2022a]. Verfügbar unter: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Aluminium-chloride,MDA_CHEM-801081#anchor_orderingcomp

MERCKMILLIPORE, 17.08.2022b. *Kaliumchlorid* [online] [Zugriff am: 17.08.2022b]. Verfügbar unter: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Potassium-chloride,MDA_CHEM-137009#anchor_orderingcomp

MÖNIG, J., D. BUHMANN, A. RÜBEL, J. WOLF, B. BALTES und K. FISCHER-APPELT, 2012. *Sicherheits- und Nachweiskonzept. Bericht zum Arbeitspaket 4 Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben* [online]. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit. Garching. GRS. GRS-277. Verfügbar unter: <http://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS-277.pdf>

MÖNIG, J., N. BERTRAMS, W. BOLLINGERFEHR, S. FAHLAND, B. FRENZEL und J. MAßMANN, 2020. *RESUS. Empfehlungen zur sicherheitsgerichteten Anwendung der geowissenschaftlichen Abwägungskriterien des StandAG. Synthesebericht* [online]. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH. Köln. GRS-567 [Zugriff am: 5. September 2023]. Verfügbar unter: <https://www.grs.de/sites/default/files/publications/grs-567.pdf>

MÜLLER-HOEPPE, N. und J. KRONE, 1999. *Ein neuer Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit von Barrieren im Endlager. Abschlussbericht. Hauptband*. DBE. Peine. Fördernummer 02 E 9087.

NIAZI, S., A. BONK, A. HANKE, M.t. BABEN, B. REIS, E. OLSEN und H.S. NYGÅRD, 2022. Thermal stability, hydrolysis and thermodynamic properties of molten KCl-CuCl [online]. *Materialia*, **21**, 101296. ISSN 2589-1529. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.mtla.2021.101296

NUCLEAR ENERGY AGENCY, 2011. *Reversibility and Retrievability (R&R) for the Deep Disposal of High-Level Radioactive Waste and Spent Fuel. Final Report of the NEA R&R Project (2007-2011)*. NEA; OECD; RWM. Paris. NEA/RWM/R(2011)4.

PERENTHALER, E., H. SCHULZ und A. RABENAU, 1982. Die Strukturen von LiAlCl₄ und NaAlCl₄ als Funktion der Temperatur [online]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **491**(1), 259-265. ISSN 1521-3749. Verfügbar unter: doi:10.1002/zaac.19824910133

POSYPAYKO, V.I. und Y.A. ALEKSEVOY, 1977a. *Phasendiagramme geschmolzener Salze, Multikomponentensysteme*. Moskau: Metallurgiya.

POSYPAYKO, V.I. und Y.A. ALEKSEVOY, 1977b. *Phasendiagramme geschmolzener Salze, Ternäre Systeme*. Moskau: Metallurgiya.

- POSPAYKO, V.I. und Y.A. ALEKSEVOY, 1977c. *Schmelzdiagramme von Salzsystemen: Teil 1. Binäre Systeme mit gemeinsamem Anion: von AgBr-CsBr bis In₂(WO₄)₃-Rb₂WO₄*. Moskau: Metallurgiya.
- POSPAYKO, V.I. und Y.A. ALEKSEVOY, 1977d. *Schmelzdiagramme von Salzsystemen: Teil 2. Binäre Systeme mit gemeinsamem Anion: von KBH₄-LiBH₄ bis ZnCl₂-ZrCl₄*. Moskau: Metallurgiya.
- REED, D., M. BORKOWSKI, J. SWANSON, M. RICHMANN, H. KHAING, J.F. LUCCHINI und D. AMS, 21. März 2011. *Redox-controlling processes for multivalent metals and actinides in the WIPP*. In: *3rd Annual Workshop Proceedings of the Collaborative Project "Redox Phenomena Controlling Systems" (7th EC FP CP Recosy)*. KIT. Karlsruhe. KIT Scientific Publishing. 7603.
- ROBELIN, C., P. CHARTRAND und A.D. PELTON, 2004a. A Thermodynamic Database for AlCl₃-Based Molten Salt Systems [online]. *ECS Proceedings Volumes*, **2004-24**(1), 108. ISSN 2576-1579. Verfügbar unter: doi:10.1149/200424.0108PV
- ROBELIN, C., P. CHARTRAND und A.D. PELTON, 2004b. Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+AlCl₃) system [online]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **36**(8), 683-699. ISSN 0021-9614. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jct.2004.04.011
- ROGERS, L., 1980. The relative enthalpy to 573 K and standard enthalpy of formation of sodium tetrachloroaluminate, NaAlCl₄ [online]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, (12 (1)), 51-56. ISSN 0021-9614. Verfügbar unter: doi:10.1016/0021-9614(80)90115-9
- SANGSTER, J. und A.D. PELTON, 1997a. The K-S (Potassium-Sulfur) system [online]. *Journal of Phase Equilibria*, **18**(1), 82-88. *Journal of Phase Equilibria*. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF02646761
- SANGSTER, J. und A.D. PELTON, 1997b. The Na-S (Sodium-Sulfur) system [online]. *Journal of Phase Equilibria*, **18**(1), 89-96. *Journal of Phase Equilibria*. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF02646762
- SANGSTER, J. und A.D. PELTON, 1997c. The Rb-S (Rubidium-Sulfur) system [online]. *Journal of Phase Equilibria*, **18**(1), 97-100. *Journal of Phase Equilibria*. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF02646763
- SATO, Y. und T. EJIMA, 1978. Phase diagrams of lithium chloride-aluminum chloride and sodium chloride-aluminum chloride binary systems. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **42**(9), 905-912. ISSN 0369-4186.
- SATO, Y. und T. EJIMA, 1984. Phase Diagram of LiCl-NaCl-AlCl₃ Ternary System [online]. *ECS Proceedings Volumes*, **1984-2**(1), 121. ISSN 2576-1579. Verfügbar unter: doi:10.1149/198402.0121PV
- SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH, 17. November 2022. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Sodium tetrachloroaluminate*. Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Taufkirchen.
- SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022a. *Kupfer(I)-bromid 98%* [online] [Zugriff am: 17.08.2022a]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sigald/212865>
- SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022b. *Kaliumbromid anhydrous, free-flowing, Redi-Dri™, ACS reagent, ≥99%* [online] [Zugriff am: 17.08.2022b]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sigald/746444>
- SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022c. *Lithiumsulfid 99.98% trace metals basis* [online] [Zugriff am: 17.08.2022c]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/213241>
- SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022d. *Magnesiumchlorid anhydrous, ≥98%* [online] [Zugriff am: 17.08.2022d]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sigma/m8266>
- SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022e. *Natriumbromid ReagentPlus®, ≥99%* [online] [Zugriff am: 17.08.2022e]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sigald/220345>

SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022f. *Natriumsulfid* [online] [Zugriff am: 17.08.2022f]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/407410>

SIGMA-ALDRICH, 17.08.2022g. *Schwefel 99.5-100.5%, meets analytical specification of Ph. Eur., BP, USP, puriss., precipitated* / Sigma-Aldrich [online] [Zugriff am: 17.08.2022g]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sigald/13803>

SITZ, P., 2001. Langzeitstabile Verschlussbauwerke in Strecken und Schächten. *bergbau*, **52**(11), 520-526. bergbau.

SITZ, P., G. KOCH, M. GRUNER, G. LIPPMANN, V. MIKULITSCH, K. EHRHARDT, W. GAßNER, B. WASOWIECZ, A. KAWKA und M. UFER, 2003. *Entwicklung eines Grundkonzeptes für langzeitstabile Streckenverschlussbauwerke für UTD im Salinar, Bau und Test eines Versuchsverschlussbauwerkes unter realen Bedingungen. Abschlussbericht*. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Freiberg. FKZ: 02 C 05472.

STANDAG, 2017. *Standortauswahlgesetz vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1074), das zuletzt durch Artikel 8 des Gesetzes vom 22. März 2023 (BGBl. 2023 I Nr. 88) geändert worden ist. Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle*. StandAG [online] [Zugriff am: 12. Juni 2023]. Verfügbar unter: https://www.gesetze-im-internet.de/standag_2017/BJNR107410017.html

STIELOW, B., J. WOLLRATH, M. RANFT, M. KREIENMEYER, T. SCHRÖPFER und J. BAUER, 2016. Experiences from an in situ test site for a sealing element in shafts and vertical excavations in salt. *D7.3 DOPAS 2016 Proceedings*, 74-79. D7.3 DOPAS 2016 Proceedings.

SUNDERMEYER, W., 1965. Salzschnmelzen und ihre Verwendung als Reaktionsmedien [online]. *Angewandte Chemie*, **77**(6), 241-258. ISSN 00448249. Verfügbar unter: doi:10.1002/ange.19650770603

TOERKLEP, K. und H.A. OEYE, 1981. Viscosity of acidic lithium chloroaluminate melts [online]. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **85**(7), 578-581. ISSN 0005-9021. Verfügbar unter: doi:10.1002/bbpc.19810850711

TOKMAKOV, P., 2018. *Untersuchung zur Chemie des Deacon-Prozesses in Salzschnmelzen* [online]. Verfügbar unter: [https://tubaf.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf\[id\]=https%3A%2F%2Ftubaf.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A23238%2Fmets](https://tubaf.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf[id]=https%3A%2F%2Ftubaf.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A23238%2Fmets)

TRÉMILLON, B. und J.P. DUCHANGE, 1973. Étude électrochimique de l'auto-dissociation des tétrachloroaluminate et tétrabromoaluminate de sodium fondus, à 175–240°C [online]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **44**(3), 395-399. ISSN 0022-0728. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0022-0728(73)80471-1

VALETON, J.J.P. und W. FRÖMEL, 1924. Die Verbindungen zwischen Kaliumchlorid und Cuprochlorid [online]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **137**(1), 91-100. ISSN 08631786. Verfügbar unter: doi:10.1002/zaac.19241370109

VAN DER KAMP, L.K. und J.W. VAN SPRONSEN, 1968. Thermische Untersuchungen einiger Systeme. III Alkalihalogenid-Aluminiumhalogenid [online]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **361**(5-6), 328-332. ISSN 08631786. Verfügbar unter: doi:10.1002/zaac.19683610512

Verfahren zur Herstellung von Lithiumsulfid European Patent Office - EP 2714587 B1. Erfinder: P. RITTMAYER, U. WIETELMANN, U. LISCHKA, D. HAUKE, B. FÜGER, A. STOLL UND D. DAWIDOWSKI. Anmeldung: 29. Mai 2012. EP 2 714 587 B1.

- VOIGT, H., 2009. *Studie zu Wärmetransportflüssigkeiten (WTFs) und Latentwärmespeichermaterialien auf der Basis von Salzschnelzen (PCM)*. TU bergakademie Freiberg. Freiberg.
- VOIGT, W., 2018. *Eigenschaften von Salzschnelzen in Hinsicht auf den langzeitsicheren Verschluss von wärmeerzeugenden radioaktiven Abfall in geologischen Tiefen mit der Option der Rückholbarkeit*. Vortrag. IfG Leipzig: Fachgespräch Salzschnelzen, 2018.
- WITTIG UMWELTCHEMIE GMBH, 23. März 2021. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Aluminiumchlorid wasserfrei*. Wittig Umweltchemie GmbH. Graftschaft-Ringen.
- WOELK, H.U., 1960. Salzschnelzen in der Kerntechnik [online]. *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, **32**(12), 765-773. ISSN 0009-286X. Verfügbar unter: doi:10.1002/cite.330321202
- WOJAKOWSKA, A. und E. KRZYZAK, 2004. Thermodynamic properties of the liquid solutions copper(I) bromide-sodium bromide and copper(I) bromide-potassium bromide from liquid-solid equilibria [online]. *Journal de Physique IV: Proceedings*, **122**, 203-208. ISSN 1155-4339. Verfügbar unter: doi:10.1051/jp4:2004122031
- WOLF, J., J. BEHLAU, T. BEUTH, G. BRACKE, C. BUBE, D. BUHMANN, C. DRESBACH, J. HAMMER, S. KELLER, B. KIENZLER, H. KLINGE, J. KRONE, A. LOMMERZHEIM, V. METZ, J. MÖNIG, S. MRUGALLA, T. POPP, A. RÜBEL und J.R. WEBER, 2012. *VSG. FEP-Katalog für die VSG. Dokumentation. Bericht zum Arbeitspaket 7. Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben* [online]. BGR; DBE TEC; GRS; IfG; KIT. Köln. GRS-283 [Zugriff am: 7. Juli 2023]. Verfügbar unter: <https://www.grs.de/de/aktuelles/projekte/vorlaeufige-sicherheitsanalyse-gorleben-vsg>
- YOFFE, D., R. FRIM, S.D. UKELES, M.J. DAGANI, H.J. BARDA, T.J. BENYA und D.C. SANDERS, 2000. Bromine Compounds. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, S. 1-31. ISBN 9783527306732.