

Programm Lebensgrundlage Umwelt
und Ihre Sicherung (BWPLUS)

Zwischenbericht für das
BWPLUS-Statuskolloquium am 4. und 5. März 2009
im Forschungszentrum Karlsruhe

GEO-SOLE
Hydrogeologische Bewertung von Wärmeträgerfluiden

Katzoreck Daniel, Ukelis Olaf, Steger Hagen, Zorn Roman

Universität Karlsruhe, Geologisches Institut
European Institute for Energy Research (Eifer), Karlsruhe

Förderkennzeichen: ZO4E 26006

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des
Landes Baden-Württemberg gefördert

Hydrogeologische Bewertung von Wärmeträgerfluiden

Katzoreck Daniel ^a, Ukelis Olaf ^a, Steger Hagen ^a, Zorn Roman ^b

^a Universität Karlsruhe, Geologisches Institut

^b European Institut for Energy Research (Eifer), Karlsruhe

Abstract

In Germany the development of the near-surface geothermal energy has constantly increased since the beginning of the 90's. At this time the number of borehole heat exchanger (BHE) systems in Germany is estimated to approximately 120,000. Because of this rising number the behaviour in the case of damage should be investigated.

The aim of the project "Geo-Sole" is to achieve an energetically optimal operation of ground coupled heat-pumps and to have the opportunity to estimate the potential risk for groundwater and soil in the case of a leakage. In the following a hydrogeological evaluation of heat carrier fluids based on potassium carbonate and ethylene glycol is given.

The experiments were carried out with different backfill materials as well as natural and artificial soils to take into account the surrounding of BHE pipe system. The chemical interaction between the soils and backfills in contact with the heat carrier fluids were evaluated with adapted batch and flow experiments. With the flow experiments the influence to the hydraulic permeability of the soils and backfill materials could be found out. Additionally possible microstructural changes could be determined which could occur under the physicochemical impact of heat carrier fluids.

At the current time of the project the interaction effects of the main components of Tyfocor (ethyl glycol) and Tyfo Spezial (potassium carbonate) with some soils and the backfill materials were evaluated. Also the role of inhibitors and other additives in these fluids have to be investigated in more detail with further experiments with respect to their interaction effects with soils and backfill materials.

Kurzfassung

In Deutschland nahm die Entwicklung der Oberflächennahen Geothermie seit Anfang der 90er Jahren stetig zu. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird die Anzahl der oberflächennahen Geothermieranlagen in Deutschland auf etwa 120.000 geschätzt. Aus der steigenden Anzahl ergibt sich die Frage nach möglichen Langzeitschäden.

Ziel des Verbundprojektes „Geo-Sole“ ist es einen energetisch optimalen Betrieb von erdgekoppelten Wärmepumpen zu erreichen und andererseits das potenzielle Risiko für den Boden und das Grundwasser im Falle einer Leckage abschätzen zu können. In diesem Beitrag wird die hydrogeologische Bewertung von Wärmeträgerflüssigkeiten auf Kaliumkarbonat- und Ethylenglykolbasis dargestellt.

Aufgrund der Tatsache, dass bei einem Langzeitbetrieb eine Leckage eintreten kann, wurden die Versuche sowohl an Hinterfüllmaterialien als auch an natürlichen und künstlichen Böden durchgeführt. Die Versuchsauslegung wurde so konzipiert, dass die chemischen Wechselwirkungen beim Kontakt der Wärmeträgerfluide mit den Böden und den Hinterfüllmaterialien bewertet werden können. Hierzu wurden Batchversuche und Durchströmungsversuche durchgeführt. Die Durchströmungsversuche dienen zum einen zur Charakterisierung der hydraulischen Durchlässigkeiten der Böden und Hinterfüllungen und zum anderen um mögliche Gefügeänderungen aufgrund der chemischen Eigenschaften der Fluide festzustellen.

Zum jetzigen Zeitpunkt des Projektes stehen die Wechselwirkungen der Hauptinhaltsstoffe von Tyfocor (Ethylenglykol) und Tyfo-Spezial (Kaliumkarbonat) mit den Böden und den Hinterfüllmaterialien fest. Im Hinblick auf die Inhibitoren sollen in weiteren Versuchen auch diese Stoffe auf deren Wechselwirkung mit den Böden und Hinterfüllmaterialien untersucht werden.

1. Einleitung

Gegenwärtig gibt es zahlreiche Wärmeträgerfluide auf unterschiedlicher Basis auf dem Markt. Das gängigste Fluid ist Ethylenglykol, einem organischen zweiwertigen Alkohol. Da von den thermophysikalischen Eigenschaften Wasser die besten Eigenschaften aufweist, wurden auch mit Wasser Referenzversuche durchgeführt. Wasser hat aber im Vergleich zu den anderen Produkten einen hohen Gefrierpunkt. Laut dem Leitfaden zur Nutzung von Erdwärme mit Erdwärmesonden des Umweltministeriums des Landes Baden-Württembergs (2005) ist Wasser generell in Wasserschutzgebieten das einzig zulässige Medium, während außerhalb von Wasserschutzgebieten auch Fluide der WGK 1 als vertretbar eingestuft werden. Neben Ethylenglykol gehört auch Propylenglykol, das ebenfalls als Wärmeträgerfluid eingesetzt wird, zu der Gruppe der Alkohole. Neben den Alkoholen werden z.T. auch Fluide auf Salzbasis in Erdwärmesonden eingesetzt (Kaliumformiat, Kaliumkarbonat, Kaliumchlorid, Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumchlorid). Weitere mögliche Alternativen sind Betain, einer quartären Ammoniumverbindung mit drei Methylgruppen, und Harnstoff. Da die Untersuchung aller Fluide den Zeitrahmen des Projektes sprengen würde, wurde eine anlagentechnische wie auch hydraulische Vorabbewertung durchgeführt. Die Auswahl der Fluide beruhte auf der Relevanz der Fluide und der Vorabbewertung. Somit wurden für die Experimente folgende Fluide ausgewählt: Wasser, Ethylenglykol, Kaliumkarbonat, Kaliumformiat. Neben den Wärmeträgerfluiden musste auch eine exemplarische Auswahl an Hinterfüllmaterialien und Böden getroffen werden. Die bisherigen Untersuchungen fanden mit den Fluiden Ethylenglykol und Kaliumkarbonat statt.

Gerade das Sorptionsverhalten (Retention) der Böden spielt eine große Rolle bei der Ausbreitung der Fluidinhaltsstoffe. Das Retentionsverhalten der Böden wird maßgeblich von den Tonmineralen und Oxiden und bei organischen Substanzen vom Organikanteil gesteuert. Um die ablaufenden Prozesse verstehen zu können wurde ein Kaolinit und ein Feinsand, sowie ein natürlicher Boden (Lößlehm) benutzt. Als Hinterfüllung wurden 3 Materialien für die Experimente gewählt. Neben den gängigen EWM Füllbinder und dem Stüwatherm Z wurde noch die neuartige Hinterfüllung Themoseal herangezogen. Die mathematische Darstellung der Sorptionsprozesse erfolgt mittels Adsorptionsisothermen (Abb.1). Das lineare Sorptionsverhalten wurde häufig für die Sorption unpolarer Stoffe an organischem Material des Bodens beschrieben (CHIOU et al. 1979, KARICKHOFF et al. 1979). Zur Beschreibung nichtlinearer Sorptionsisothermen können z.B. die Modelle von Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET) und Freundlich angewendet werden. Ein Überblick über die Sorptionsmodelle bieten WEBER & MILLER (1988) und HAUFFE & MORRISON (1974).

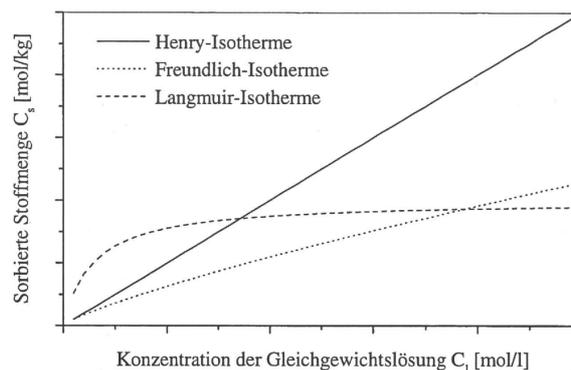


Abb.1: Theoretische Adsorptionsisotherme (aus BLUM 2000).

Das Durchströmungsverhalten und der Stofftransport der Fluide in unterschiedlichen Materialien wird maßgeblich von der Durchlässigkeit, dem Sorptionsverhalten und dem mikrobiellen Abbau gesteuert. Der mikrobielle Abbau der Fluidinhaltsstoffe wird im Zuge eines Forschungsprojektes an der Universität Tübingen geklärt.

Die Durchlässigkeit der Böden und der Hinterfüllmaterialien wurden in Triaxzellen mit den unterschiedlichen Fluiden durchgeführt. Das Sorptionsverhalten wurde in Batchversuchen bestimmt. Bei den Batchversuchen wurden einerseits das Konzentrationsabhängige Verhalten und andererseits das Zeitabhängige Verhalten betrachtet. Um die gesamten Sorptions- und Durchströmungsprozesse zu bewerten, wurde eine detaillierte Vorabuntersuchung der Böden und Hinterfüllungen durchgeführt.

Dazu gehörten die Bestimmung der Mineralogie mittels Röntgendiffraktometrie, des Wasseraufnahmevermögens, der Porosimetrie, des Organik- und Kationanteils und der Korngrößenverteilung sowie der Kationenaustauschkapazität.

Die gewonnenen Parameter aus den Durchströmungs- und Batchversuchen können dann in Strömungs- und Transportsimulationen angewendet werden. Somit kann eine 3D- Projektion der Ausbreitungsfahne im Falle einer Leckage ermöglicht werden. Als Modellierungsprogramme können gängige Software Pakete wie z.B. FEFLOW und MODFLOW verwendet werden. Um die Eingabeparameter möglichst naturgetreu zu simulieren, wurde im Zuge dieses Projektes eine Geologische Karte im Bereich der Biberacher Hochschule erstellt. Außerdem soll auf dem Hochschulgelände eine 100m Tiefe Kernbohrung abgeteuft werden und als Erdwärmesonde ausgebaut werden.

2. Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurden die in Tab.1 aufgeführten Wärmeträgerfluide eingesetzt.

Tab. 1: Eingesetzte Fluidprodukte

Fluid	Hersteller	Produktname
Ethylenglykol	Tyforop	Tyfocor
Kaliumkarbonat	Tyforop	Tyfo-Spezial
Wasser		

Die Hinterfüllmaterialien und Böden die für die Batch- und Durchströmungsversuche eingesetzt wurden sind in Tab.2 aufgelistet.

Tab. 2: Eingesetzte Hinterfüllmaterialien und Böden

Hinterfüllung	Hersteller	
Füllbinder EWM	Schwenk Zement KG	
Stüwatherm Z	STÜWA Konrad Stükerjürgen GmbH	
Thermoseal	TerraTECH	
Böden		Produktname
Feinsand	Dorfner	Dorosilit 1000
Kaolinit	Dorfner	Kaolinit H III GF
Talauenlehm		Natürlich

Die Bestimmung der relevanten Bodenparameter für die Hinterfüllungen und der Böden erfolgten nach den gängigen DIN-Methoden entsprechend Tab.3. Die Fluidkonzentrationen und die Lösungskonzentrationen bei den Batchversuchen mit Kalium wurden über die Atomadsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Die Bestimmung der Ethylenglykolkonzentration erfolgte gaschromatographisch.

Tab. 3: Bestimmung der relevanten Bodenparameter

Bezeichnung	Methode/DIN
Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert	18130 (1989)
Karbonatgehalt	18129 (1990)
Kationenaustauschkapazität (KAK)	Silberthioharnstoff-methode nach DOHRMANN & PFLÜGER (1994)
Korngrößenverteilung	18123 (1983)
Mineralogie	Röntgendiffraktometrie
Organik	18128 (1990)
pH	ISO 10390 (2005)
Porosimetrie	66133 (1993)
Wasseraufnahmevermögen	18132 (1993)

Die Durchführung der Batchversuche wurde in Anlehnung an Huttenloch (2002) geplant.

Um eine Ermittlung der Adsorptionsisotherme zu erhalten, ist es nötig verschiedene Konzentrationen über einen bestimmten Zeitraum zu schütteln (24h wurden festgelegt). Das Verhältnis Feststoff zu Lösung betrug bei diesen Versuchen 1/6 (15g/90g). Für die Kaliumsorptionsversuche an der Thermosealhinterfüllung wurden Konzentrationen von 10,83mg/l, 8,66 mg/L, 6,50 mg/L, 5,42 mg/l, 4,33 mg/l, 3,25 mg/l, 2,17 mg/l, 1,08 mg/l ausgewählt. Im Gegensatz dazu wurden aufgrund der geringeren KAK des Talauenlehms auch geringe Konzentrationen angesetzt. Die Kaliumkonzentrationen betragen 4,33 mg/l, 3,25 mg/l, 2,17 mg/l, 1,73 mg/l, 1,08 mg/l, 0,65 mg/l, 0,43mg/l und 0,22 mg/l.

Für die Ermittlung des Adsorptionsisotherms von Ethylenglykol wurden Konzentration von 200 g/l, 150 g/l, 100 g/l, 50 g/l und 10 g/l verwendet.

Bei den zeitabhängigen Batchversuchen (Sorptionskinetik) wurde sowohl bei der Thermosealhinterfüllung, wie auch beim Talauenlehm als Feststoff, eine Laufzeit von 48h festgelegt. Die Zwischenmessungen fanden nach 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h und 48 h statt. Im Falle der Thermosealhinterfüllung als Feststoff, die eine KAK von 4,695 mmol(eq) /10g aufweist, wurde für den Zeitabhängigen Versuch eine Verdünnung der Tyfo-Speziallösung von 1/100 gewählt. Diese Verdünnung entspricht einer Ausgangskonzentration von 1,8 g/L. Die KAK wurde in mmol(eq)/10g angegeben, da das Verhältnis Lösung zu Feststoff 1/9 (10g/90g) bei allen zeitabhängigen Batchversuchen betrug. Der Talauenlehm hat eine KAK von 1,156 mmol(eq)/10g. Aufgrund der geringeren KAK wurde die Tyfo-Speziallösung im Verhältnis 1/400 mit monodestilliertem Wasser verdünnt, was einer Konzentration von 0,4 g/l Kalium entspricht.

Bei den Zeitabhängigen Versuchen mit Ethylenglykol wurde ein Feststoff/Lösungsverhältnis von 1/9 angewendet. Die Ethylenkonzentration betrug 200g/l.

Die Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes (k_f -Wert) erfolgte nach DIN 18130 Teil 1 in Durchströmungszellen. Dazu wurden etwa 10cm hohe und 5cm breite Körper hergestellt. Im Falle der Hinterfüllmaterialien Stüwatherm Z und EWM Füllbinder wurden die Proben erst nach einer Aushärtungsdauer von 28d in die Zellen eingebaut. Die Thermosealpellets wurden im trockenen Zustand in einen Plastikzylinder eingebaut. Der Kaolinit wurde wassergesättigt und der Talauenlehm mit dem natürlichen Wassergehalt eingebaut.

3. Vorbewertung der Wärmeträgerfluide

Da es eine große Anzahl an möglichen Wärmeträgerfluide gibt, wurde sowohl in Hinblick auf die anlagentechnischen Einsatz wie auch auf die hydraulischen Eigenschaften der Fluide eine Vorbewertung durchgeführt. Wichtige Faktoren bei den hydraulischen Eigenschaften im Untergrund sind v.a. die Dichte, die Viskosität, Diffusionskoeffizient und der pH-Wert. Im Anhang 1 und 2 befinden sich die Daten der Reinsubstanzen und Daten der handelsüblichen Produkte. Im Vergleich zu Wasser haben Ethylenglykol und Propylenglykol nur eine geringfügig höhere Dichte. Im Gegensatz dazu zeigen die Fluide auf Salzbasis eine deutlich höhere Dichte. Bei der Viskosität ist es umgekehrt. Dort zeigt sich, dass die Alkohole eine deutlich höhere Viskosität als Wasser und Salze aufweisen. Um repräsentative Vergleichswerte zu erhalten, wurden die Konzentrationen so gewählt, dass der Gefrierpunkt bei -20°C liegt.

Das Diffusionsverhalten wird über den molekularen Diffusionskoeffizient bestimmt. Bei Betrachtung der Hauptinhaltsstoffe liegt der Koeffizient von Kalzium am Höchsten, gefolgt von Betain, Magnesium, Ethylenglykol und Kalium.

4. Laboranalytik

4.a. Voruntersuchungen Hinterfüllungen

Für die Bestimmung der KAK wurde das Rohmaterial der Hinterfüllungen verwendet. Es ergab sich für die Hinterfüllung Stüwatherm Z eine KAK von 2,988 mmol (eq) / 10g. Die KAK für die einzelnen

relevanten Ionen betragen für Natrium 0,75, für Kalium 0,53, für Kalzium 1,364, und für Magnesium 1,262 mmol (eq) / 10g. Zusätzlich wurde noch der pH-Wert mit 12,88 gemessen.

Für den Schwenk Füllbinder EWM ergab die KAK einen Wert von 4,015 mmol (eq) / 10g. Für Natrium betrug die KAK 0,398, für Kalium 0,383, für Kalzium 2,047 und für Magnesium 1,525 mmol (eq) / 10g. Der pH-Wert der Hinterfüllung betrug 12,82.

Für die Thermosealhinterfüllung wurde eine KAK von 4,695 mmol (eq) / 10g gemessen. Die KAK der einzelnen Ionen betrug für Natrium 1,503, für Kalium 0,065, für Kalzium 0,74 und für Magnesium 0,168 mmol(eq) / 10g. Der pH-Wert der Hinterfüllung betrug 8,93. In Tab.4 ist die Mineralogie der Thermosealhinterfüllung aufgeführt, dessen Eigenschaften im Wesentlichen durch das quellfähige 3-Schichttonmineral Smectit bestimmt wird. Zur thermischen Verbesserung enthält der Thermoseal 16 % Graphit. Die Ergebnisse der Porosimetriemessungen für die Thermosealhinterfüllung sind in Abb. 2 dargestellt.

4.b. Voruntersuchungen Böden

Die mineralogische Zusammensetzung des Talauenlehms ist in Tab.4 der Zusammensetzung der Thermosealhinterfüllung gegenübergestellt. Der Gesamtanteil an Tonmineralen ist mit 38,4 % deutlich geringer als bei der Thermosealhinterfüllung, zudem fehlen beim Talauenlehm quellfähige 3-Schichttonminerale.

In Abb.2 sind die Porenöffnungsweiten des Talauenlehms und der Thermosealhinterfüllung gegenübergestellt. Nach BUSCH & LUCKNER (1973) liegt der Übergangsbereich hydraulisch wirksamer Öffnungsweiten im Bereich zwischen 3-8 µm. Sowohl bei der Thermosealhinterfüllung, als auch bei dem Talauenlehm liegt der Hauptspektrum nahe am hydraulisch nicht wirksamen Bereich. Jedoch liegt das Hauptspektrum der Öffnungsweiten bei der Thermosealhinterfüllung näher am hydraulisch nicht wirksamen Bereich.

Tab.4 : Mineralogie der Thermosealhinterfüllung (links) und des Talauenlehms (rechts)

Tonminerale	(%)	Nicht-Tonminerale	(%)	Tonminerale	(%)	Nicht-Tonminerale	(%)
Smectit	24,9	Quarz	20,4	Mixed-Layer	1,4	Quarz	55,0
Illit	8,7	Karbonat	1,0	Chlorit	2,9	Calzit	2,2
Kaolinit	29,1	Feldspat	0,0	Illit	28,9	Dolomit	1,0
		Graphit	16,0	Kaolinit	5,2	Feldspäte	3,3
Summe	62,6	Summe	37,4	Summe	38,4	Summe	61,6

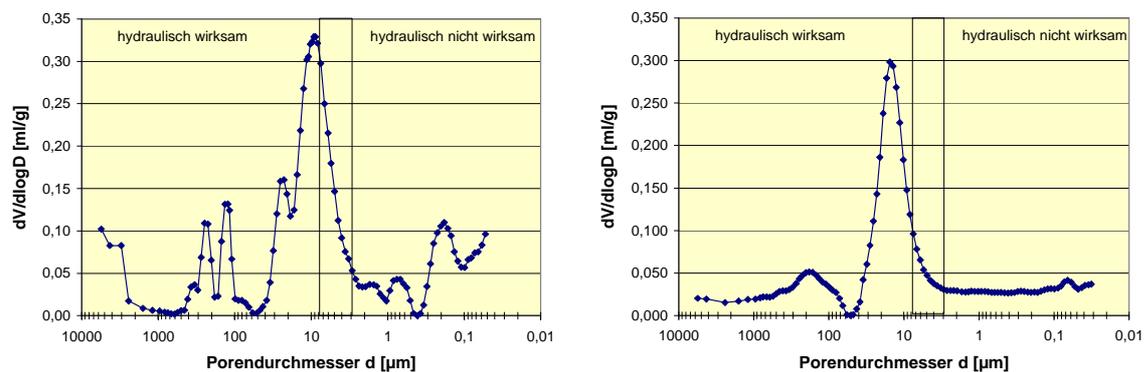


Abb.2: Porenöffnungsweiten der Thermosealhinterfüllung (links) und des Talauenlehms (rechts)

4.c. Batchversuche

Bevor die eigentlichen Batchversuche mit dem Fluid und dem Feststoff stattfinden konnten, mussten für die Batchbehälter zuerst geeignete Materialien gefunden werden. Als geeignete Materialien stellten sich PE-Flaschen für die Sorptionsversuche mit Tyfo-Spezial heraus, während Glasflaschen für die Sorptionsversuche mit Tyfocor geeigneter waren.

Sorption von Kalium

Die Kaliumausgangskonzentrationen richteten sich nach den Werten der Kationenaustauschkapazität (KAK) der einzelnen Feststoffe.

Im Falle der Thermosealhinterfüllung ergaben sich für den Adsorptionsisotherm (Abb.3) eine Freundlichkonstante (K_f) von 5,8099 (l/kg) und ein Freundlichexponent von (N_f) von 1,0215. Beim Batchversuche mit dem Talauenlehm wurde eine deutlich geringere Freundlichkonstante (K_f) mit 0,356 (l/kg) nachgewiesen. Der Freundlichexponent (N_f) beträgt in diesem Fall 0,5286.

Die Ergebnisse für Kalium in den zeitabhängigen Versuchen (Abb. 4) zeigen, dass die Sorption durch die Thermosealhinterfüllung innerhalb der ersten 2 h vollzogen wird und sich danach ein Sorptionsgleichgewicht einstellt. Der Talauenlehm vermag ebenso Kalium zu sorbieren. Hier stellt sich nach 8h annähernd ein Sorptionsgleichgewicht ein.

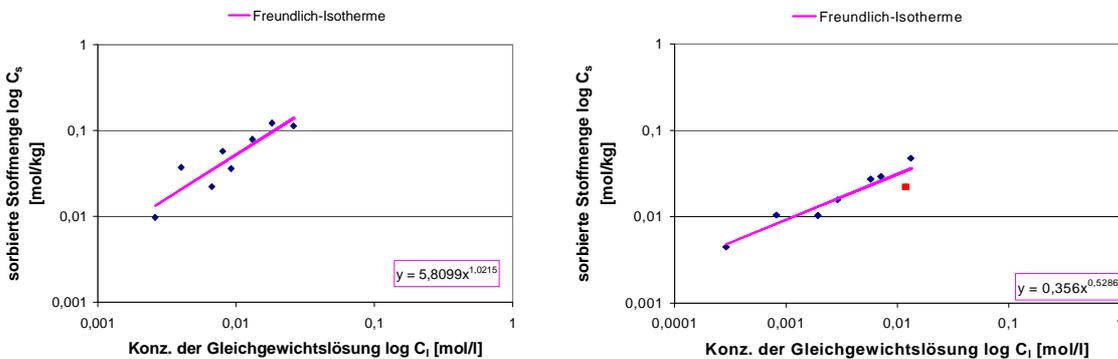


Abb. 3: Adsorptionsisotherm für Kalium an der Thermosealhinterfüllung (links) und am Talauenlehm (rechts)

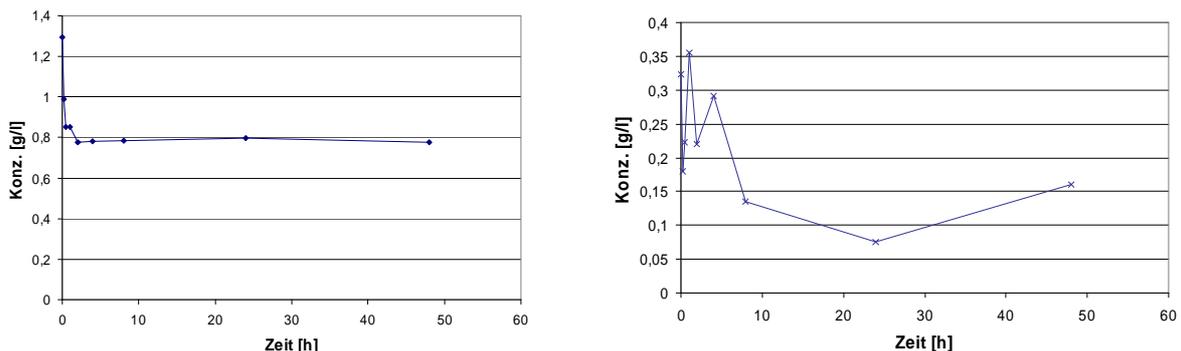


Abb. 4: Reaktionskinetik mit Kalium für die Thermosealhinterfüllung (links) und den Talauenlehm (rechts).

Sorption von Ethylenglykol

Die Ergebnisse der Batchversuche mit der Thermosealhinterfüllung sind in Abb.5 und 6 dargestellt. Der exponentielle Verlauf beim Sorptionsisotherm deutet auf eine mehrlagige Sorption hin, die am Besten mit der BET-Isotherme beschrieben werden kann. Das sorptive Verhalten des Ethylenglykols gegenüber der Thermosealhinterfüllmasse führt auf die Anwesenheit der Dreischichttonminerale (Smektit) zurück. Nach USTRICH (1991) werden hier die Zwischenschichten der Minerale durch Ethylenglykol besetzt, was unter anderem mit dem Eintausch anorganischer Kationen, die in den Zwischenschichten eingelagert sind, einhergeht. Durch die Belegung der Zwischenschichten mit dem

organischen Ethylenglykol zeigen die Tonminerale hydrophobe und organophile Eigenschaften. Diese Eigenschaft begünstigt eine weitere Adsorption organischer Verbindungen, also auch weitere Ethylenglykole, an den äußeren Tonmineraloberflächen.

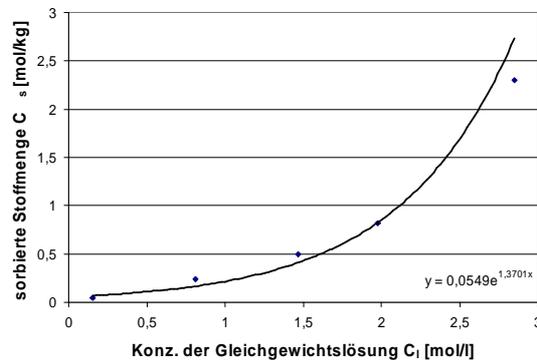


Abb. 5: Sorptionsisotherm der Thermosealhinterfüllung für Ethylenglykol

Bei diesem Versuch zeigte sich deutlich, dass innerhalb der ersten 8h die Hauptreaktionen stattfanden. Nach 48h betrug die Ethylenglykolkonzentration 168 g/l.

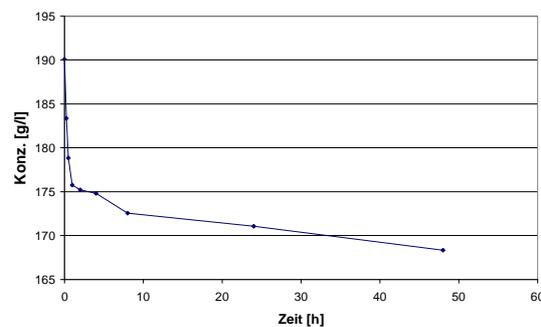


Abb.6: Reaktionskinetik mit Ethylenglykol für die Thermosealhinterfüllung

Im Gegensatz zum Thermoseal zeigt der Talauenlehm in den Batchversuchen keine Einlagerungen des Ethylenglykols im Boden, das auf das Fehlen quellfähiger 3- Schichttonminerale zurückzuführen ist (Tab.4).

4.d. Durchströmungsversuche

In Tab.5 sind die Ergebnisse der Durchströmungsversuche mit Wasser aufgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Durchlässigkeiten musste der hydraulische Gradient so angepasst werden, dass eine Durchströmung möglich war.

Tab. 5: Ergebnisse der Durchströmungsversuche

Boden	Medium	Hydr. Gradient i (°)	k_f -Wert (m/s)
Kaolinit	Monodest. Wasser	40	$1,35 \cdot 10^{-8}$
Sand	Monodest. Wasser	9,6	$1,83 \cdot 10^{-4}$
Talauenlehm	Monodest. Wasser	20,5	$7,7 \cdot 10^{-10}$
Hinterfüllung			
EWM	Monodest. Wasser	Versuch läuft	
Stüwatherm Z	Monodest. Wasser	67	$1,3 \cdot 10^{-9}$
Thermoseal	Monodest. Wasser	134,7	$9,0 \cdot 10^{-12}$

Der k_f -Wert wird über folgende Formel beschrieben: $k_f = \frac{g}{\nu} \cdot K$ wobei $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ ist.

In der Formel ist k_f die hydraulische Durchlässigkeit, g die Erdbeschleunigung (m/s^2), ν die kinematische Viskosität (m^2/s), K die spezifische Permeabilität (m^2), η die dynamische Viskosität (kg/ms) und ρ die Dichte (kg/m^3). Somit ist die spez. Permeabilität ein gesteinspezifisch Maß der Durchlässigkeit, das im Unterschied zum k_f -Wert unabhängig von den Eigenschaften der Flüssigkeiten und der Erdbeschleunigung ist.

Um die mögliche Auswirkungen der höheren Viskositäten und Dichten von Ethylenglykol auf die Durchlässigkeit aufzuzeigen wurde ein Durchströmungsversuche mit Thermoseal und ein Versuch mit Talauenlehm als Feststoff durchgeführt, bei dem erst mit Wasser und dann mit einer 200g/l konzentrierten Ethylenglykollösung durchströmt wurde. Dabei wurde solange mit Wasser durchströmt bis sich ein stationärer k_f -Wert einstellte. Bei dem Versuch mit Thermoseal als Feststoff, erreichte die Durchströmung innerhalb der ersten 150h einen konstanten k_f -Wert von 10^{-11} m/s. Ab diesem Zeitpunkt wurde das Wasser durch die Ethylenglykollösung ersetzt. Nach knapp 750h verringerte sich die Durchlässigkeit auf $1,8 \cdot 10^{-12}$ m/s (Abb.7 links). Diese Verringerung ist sowohl auf die höheren Viskositäten, wie auch auf Gefügeänderungen des Materials zurückzuführen. Die Gefügeänderungen werden durch Quellvorgänge in den 3-Schichttonmineralen verursacht. Das Gefüge wird nach Beendigung des Versuches durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und Quecksilberporosimetriemessungen untersucht.

Die Reduzierung der Durchlässigkeit unter Verwendung des Talauenlehms als Boden fiel geringer aus, wie bei dem Versuch mit der Thermosealhinterfüllung. Aber auch hier ist eine Verringerung der Durchlässigkeit von $8,8 \cdot 10^{-10}$ m/s mit Wasser auf $5,8 \cdot 10^{-10}$ m/s mit Ethylenglykol festgestellt worden (Abb.7 rechts).

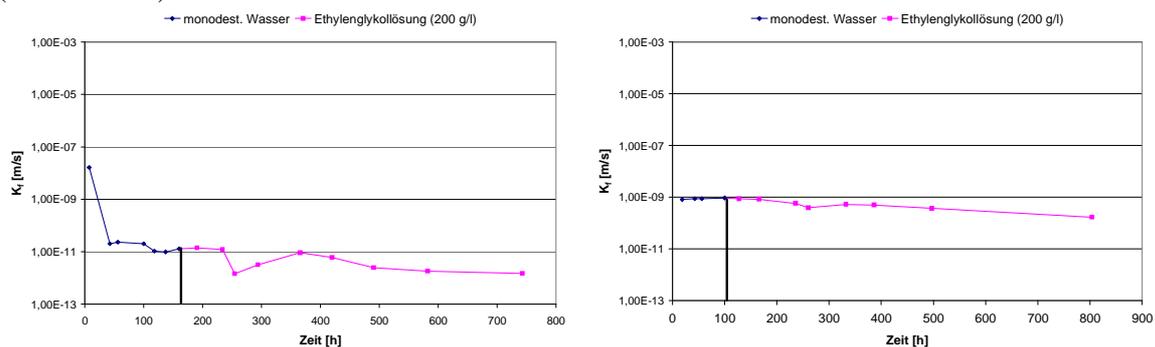


Abb.7: Durchlässigkeit des Thermoseal (links) und des Talauenlehms (rechts) mit Wasser und mit Ethylenglykol

5. Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse sind ein Zwischenschritt für eine umfassende hydrogeologische Bewertung der verschiedenen Wärmeträgerfluide. Zum jetzigen Zeitpunkt wurden Untersuchungen zu den Fluiden auf Kaliumkarbonat und Ethylenglykolbasis getätigt. Im Weiteren sollen Versuche zu dem Kaliumformiatfluid (Tyfoxit F15) durchgeführt werden. Bei den Durchströmungsversuchen werden insbesondere im Zuge der hohen pH-Werte Veränderungen im Gefüge hervorgerufen und somit die k_f -Werte beeinflusst. Solche Veränderungen können im Weiteren beispielsweise durch REM-Aufnahmen visualisiert werden. Die Untersuchungen werden im Laufenden auf weitere konventionelle Hinterfüllungen ausgeweitet. Die in den bisherigen Versuchen dargestellten Ergebnisse beruhen auf den Konzentrationen von Kalium und Ethylenglykol als Hauptinhaltsstoffe in den Fluiden Tyfo-Spezial und Tyfocor. Jedoch müssen gerade im Hinblick auf den Schutz von Boden und Grundwasser die Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Farbaditive, Biozide usw. bei den weiteren Untersuchungen detaillierter berücksichtigt werden.

Die gewonnen Parameter aus den Versuchen sollen abschließend in eine Transportmodellierung eingehen. Ausgehend von der geologischen Situation im Bereich der Hochschule Biberach, wo eine neu 100m Tiefe Erdwärmesonde abgeteuft werden soll, soll eine Transportmodellierung basierend auf den im Labor gewonnenen Parameter durchgeführt werden.

6. Zusammenfassung

Im Falle einer Leckage bieten die auf dem Markt befindlichen Hinterfüllmaterialien aufgrund ihrer geringen Durchlässigkeiten einen guten Schutz. Die k_f -Werte der untersuchten Hinterfüllungen lagen im Bereich 10^{-8} und 10^{-12} m/s.

Die geringe Durchlässigkeit reduziert nur die Transportgeschwindigkeit, aber eine Reduzierung des Stofftransportes wird hauptsächlich durch sorptive Eigenschaften der Böden und Hinterfüllungen erreicht. Sowohl Kalium, wie auch Ethylenglykol, sind unter Vorhandensein bestimmter Mineralien eintauschbar. Eine grundsätzliche Abnahme von Kalium konnte sowohl beim Talauenlehm, wie auch bei der Thermosealhinterfüllung beobachtet werden. Die guten sorptiven Eigenschaften des Thermoseals gegenüber Kalium wurden auch bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität belegt. Eine etwas geringere KAK wies der Talauenlehm auf, was sich auch bei den Batchversuchen mit Kalium zeigte. Durch den hohen Anteil an Smektiten bei der Thermosealhinterfüllung mit knapp 25 %, ist auch das gute Rückhaltevermögen gegenüber Kalium zu erklären. Die positive Wirkung der Smektite zeigte sich auch bei den Batchversuchen mit Ethylenglykol. Es wurde eine deutliche Reduzierung des Ethylenglykols im Eluat bei den Batchversuchen mit der Thermosealhinterfüllung erreicht. Dagegen gab es keine Konzentrationsänderung des Ethylenglykols unter Verwendung des Talauenlehms als Feststoff.

Im Falle der Durchströmung der Thermosealhinterfüllung mit 200g/L konzentriertem Ethylenglykol zeigt eine deutliche Reduzierung der Durchlässigkeit. Ob die Reduzierung aufgrund der höheren Viskosität und Dichte des Mediums erfolgte oder auf möglichen Gefügeänderungen zurückzuführen sind, konnte noch nicht geklärt werden. Die Änderungen bei der Durchströmung des Talauenlehms mit Ethylenglykol waren deutlich geringer.

Literatur

- BLUM, P. (2000):** Sorptions- und Diffusionsverhalten organischer Verbindungen in israelischen und europäischen Kreisekalken. – Diplomarbeit Teil 1 am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Karlsruhe, 64S.
- BUSCH, K. F. & LUCKNER, L. (1973):** Geohydraulik.-2.Aufl.: 442 S.; Leipzig (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- CHIOU, C. T., PETERS, L.J., FREED, V.H. (1979):** A Physical Concept of Soil Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds. – Science, 206: 831 - 832
- DIN 18123 (1983):** Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung. Berlin (Beuth).
- DIN 18124 (1989):** Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte - Bestimmung der Korndichte Kapillarpyknometer - Weithalspyknometer. Berlin (Beuth).
- DIN 18128 (1990):** Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte; Bestimmung des Glühverlusts. Berlin (Beuth).
- DIN 18129 (1990):** Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte; Kalkgehaltsbestimmung. Berlin (Beuth).
- DIN 18130 Teil 1 (1989):** Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte; Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts. Berlin (Beuth).
- DIN 18132 (Entwurf) (1993):** Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte - Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens. Berlin (Beuth).
- DIN 66133 (1993):** Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Berlin (Beuth).
- DIN ISO 10390 (2005):** Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes, Berlin (Beuth).

- DOHRMANN, R., EICHLE & PFLÜGER, W. (1994):** Eine kritische Betrachtung der Silberthioharnstoffmethode (AgTu) zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und Vorstellung eines neuen methodischen Ansatzes; In E.E. Kohler (Hrsg.) 1994: Berichte der DTTG, S. 213 – 222.
- HAUFFE, K. & MORRISON, S.R. (1974):** Adsorption. – Walter de Gruyter Verlag, 190 S.
- HUTTENLOCH, P. (2002):** Neue Sorptionsmedien für Grundwassersanierung mit Reaktiven Wänden.- Dissertation an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität Karlsruhe, 201 S.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. (1979):** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. – Wat. Res., 13: 241 – 248.
- USTRICH, E. (1991):** Geochemische Untersuchungen zur Bewertung der Dauerbeständigkeit mineralischer Abdichtungen in Altlasten und Deponien, Bundesanstalt für Geologie und Rohstoffe, Hannover.
- UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (2005):** Leitfaden zur Nutzung von Erdwärme mit Erdwärmesonden, 5. Auflage, Stuttgart
- WEBER, W.J. JR., & MILLER, C.T. (1988):** Modeling the Sorption of Hydrophobic Contaminants by Aquifer Materials (I): Rates and Equilibria. – Wat. Res., 22(4): 457 – 464.

Anhang 1

	Salze											Alkohol			
	Wasser	Kaliumchlorid	Kaliumformiat	Kaliumkarbonat	Kalziumchlorid	Magnesiumchlorid	Natriumchlorid		Ethylenglykol	Propylenglykol	Betain	Harnstoff			
	H ₂ O	KCl	CHO ₂ K	K ₂ CO ₃	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl		C ₂ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	C ₅ H ₁₁ NO ₂	CH ₄ N ₂ O			
Dichte (g/cm ³) ¹	0,9982	1,1198		1,2109	1,1198	1,0826	1,1008		1,0296			1,0725			
Viskosität (mPa*s)// (m ² /s) ²	0,891 //0,893	1,04 //0,929		1,943//1,605	1,508//1,347	1,57//1,45	1,317//1,196		1,843//1,79			1,282//1,195			
Masse (%) ³				22	14	10	14		24			27			
Konzentration (mol/L) ⁴		1,413		1,931	1,413	1,137	2,637		3,981			4,823			
Wasserlöslichkeit (mg/L) ⁵		330	1200	1120	740	542	300		beliebig	beliebig	611	1100			
Oberflächen- spannung (mN/m) ⁶									65,2	52,9					
Dampfdruck (Pa) ⁷									5,5	11					
Diffusions- koeffizient (10 ⁻⁵ cm ² /s) ⁸		K ⁺	Cl ⁻		K ⁺	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	1,16	7,1	1,38
		1,96	2,03		1,96	0,955	7,93	2,03	7,05	2,03	1,33	2,03			
Dissoziations- konstante pKs									15,1		1,83	0,1			
Dielektrizitäts- konstante ⁹	80								41,4	27,5					

Anhang 2

Hersteller	Tyforop	Tyforop	proKühlsole	Tyforop	proKühlsole	Merck
Produktname	TyfoxitF20	TyfoSpezial	Chlorisol	Tyfocor	Perkasol L	Harnstofflg 32,5%
Basisstoff	CHO ₂ K	K ₂ CO ₃	CaCl ₂	C ₂ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	CH ₄ N ₂ O
Konz. (%)				35	39	
Gefrierpunkt (C°)	-20			-20	-20	
Dichte (g/cm ³)	1,262	1,265	1,3	1,052	1,037	1,09
Viskosität (mPas)	2,18	2,21	2,0	3,79	4,38	1,4
Oberflächenspannung (mN/m)						65
Dampfdruck (hPa)			13	20		23
pH	11,7	11	8	8,5		
Toxizität (g/kg)	>2000	>5000	>1850			