

GEO-SOLE – Vergleichende hydrogeologische und anlagentechnische Bewertung von Wärmeträgerflüssigkeiten für oberflächennahe geothermische Anwendungen

Ergebnisbericht des Verbundprojekts

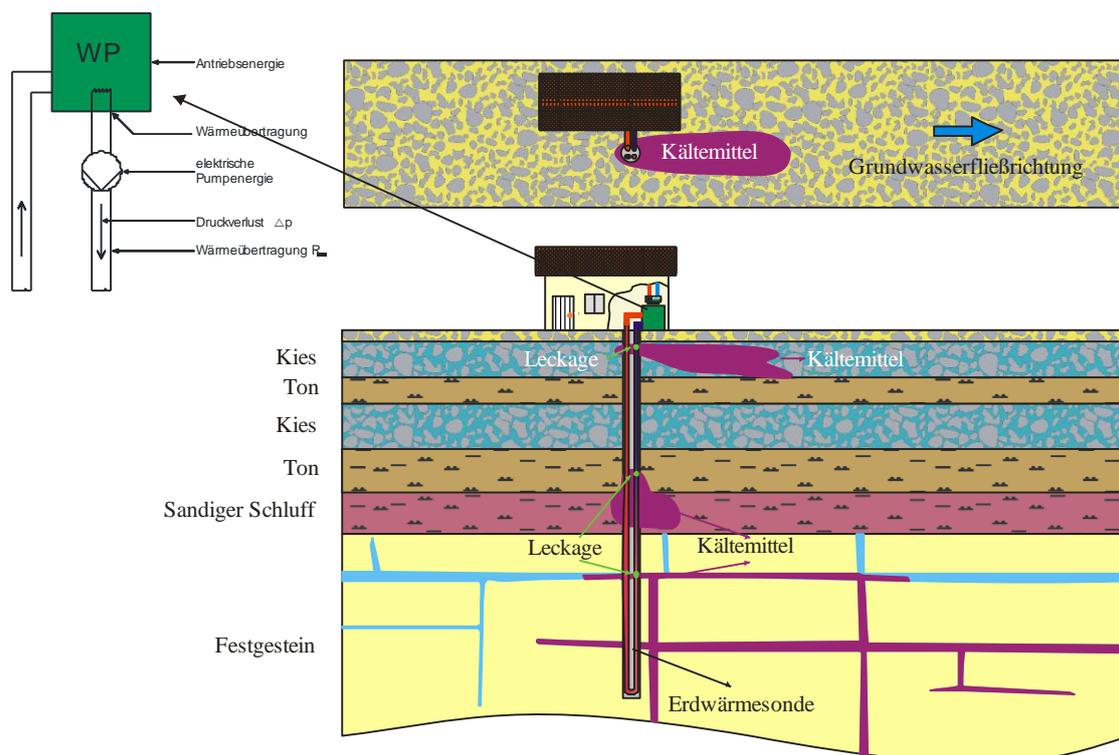
der Hochschule Biberach und des Karlsruher Instituts für Technologie
(Campus Süd)

im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg

Projekträger: Karlsruher Institut für Technologie (Campus Nord)

Teil B: Karlsruher Institut für Technologie (Campus Süd)

vom 29.1.2010



Die Arbeiten des Programms "Herausforderung Erdwärme" werden mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg gefördert.

Projektnummer: ZO4E 26006

Teil B

„Hydrogeologische Bewertung von Wärmeträgerflüssigkeiten für oberflächennahe geothermische Anwendungen“

Projektnummer:

ZO4E 26006

Projektnehmer:

Karlsruher Institut für Technologie (Campus Süd)

Institut für angewandte Geowissenschaften

Kaiserstraße 12

76128 Karlsruhe

Projektleitung:

Prof. Dr. Heinz Hötzl

Projektlaufzeit:

01.01.2008 bis 31.10.2009

Wissenschaftliche Mitarbeiter:

Dr. Hagen Steger

Dr. Roman Zorn

Dipl. Geol. Daniel Katzoreck

Kontaktdaten:

1. Tel.: (0049-721) 608-3098, Fax: (0049-721) 606-279

heinz.hoetzl@kit.edu

2. Tel.: (0049-721) 608-6946, Fax: (0049-721) 606-279

hagen.steger@kit.edu

3. Tel.: (0049-721) 6105-1412, Fax: (0049-721) 6105-1332

roman.zorn@kit.edu

4. Tel.: (0049-721) 608-7609, Fax: (0049-721) 606-279

daniel.katzoreck@kit.edu

Kurzfassung

Im Zuge des Vormarsches regenerativer Energien spielt die Wärmeengewinnung durch Geothermie sowohl in Deutschland als auch weltweit eine immer größere Rolle, da es sich um eine nahezu unerschöpfliche Energiequelle handelt, welche umweltschonend vielerorts eingesetzt werden kann und keine gravierenden landschaftlichen Veränderungen an der Erdoberfläche erfordert.

Unter anderem wird diese Energie durch un tiefe Erdwärmesonden erschlossen, welche mittels einer Wärmepumpenanlage hauptsächlich zur Erwärmung, aber auch zur Kühlung von Gebäuden eingesetzt werden.

Um auf der einen Seite einen energetisch optimalen Betrieb von Erdwärmepumpenanlagen zu erreichen und auf der anderen Seite das potenzielle Risiko für Boden und Grundwasser beim Betrieb von Erdwärmesonden abschätzen zu können, wurde im Forschungsprojekt „Geo-Sole“ eine vergleichende hydrogeologische und anlagentechnische Bewertung unterschiedlicher Wärmeträgerflüssigkeiten durchgeführt.

Für den wirtschaftlichen Betrieb einer Erdwärmepumpenanlage werden häufig frostschutzmittelhaltige Wärmeträgerflüssigkeiten eingesetzt, die aus wasserrechtlicher Sicht Risiken für Boden und Grundwasser in sich bergen. In Teil B des Projektes wird vor allem das unkontrollierte austreten der Wärmeträgerflüssigkeit in den Untergrund, im Falle einer Leckage an der Erdwärmesonde, in Betracht gezogen.

In diesem Zusammenhang wurden zunächst gängige Wärmeträgerflüssigkeiten auf ihre chemische Wechselwirkung bei Kontakt mit einem natürlichen Boden und einer speziell für Erdwärmesonden hergestellten Hinterfüllmasse, untersucht. Dies geschah zunächst durch das Zusammenführen von Boden bzw. Hinterfüllmasse mit unterschiedlichen Wärmeträgerflüssigkeiten in Form von Batchversuchen. Die chemische Veränderung der Flüssigkeiten, vor allem bezogen auf die Konzentrationsänderung der Hauptinhaltsstoffe nach dem Kontakt mit den Materialien wurde untersucht. In Ergänzung zu diesen Untersuchungen wurden die gleichen Materialien und Flüssigkeiten in analoger Kombination in Durchströmungsversuchen eingesetzt und die daraus erhaltenen Eluate entsprechend denen aus den Batchversuchen untersucht. Ziel dieser Versuchsdurchführungen war es letztlich, über die ermittelten chemischen Wechselwirkungen und hydraulischen Parameter, Aussagen über die von den Wärmeträgerflüssigkeiten ausgehenden Risiken für Boden und Grundwasser, im Fall einer Sondenleckage, treffen zu können. Die untersuchten Fluide auf Basis von Ethylenglykol, Kaliumkarbonat, Kaliumformiat und Wasser zeigen im Kontakt mit Hinterfüllmaterialien und Modellböden ein unterschiedliches Rückhaltevermögen. Sowohl die vorhandenen Mineralphasen, wie auch die Durchlässigkeit allgemein, beeinflusst die Stoffausbreitung der Fluide.

Die Wärmeträgerfluide, dessen Hauptkomponente Kaliumkarbonat ist, zeigte im Kontakt mit den Hinterfüllmassen bzw. Modellböden teilweise eine deutliche Adsorption von Kaliumionen an die darin enthaltenen Mineralphasen. Für die untersuchten Wärmeträgerfluide, deren Hauptkomponente Ethylenglykol ist, konnte im Kontakt mit der Hinterfüllmasse eine Adsorption von Ethylenglykoleinheiten an die sorptiv wirksamen Dreischichttonminerale festgestellt werden. Zudem ergaben sich aus Durchströmungsversuchen sowohl nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat, wie auch mit Kaliumformiat und Ethylenglykol deutliche Gefügeänderungen. Die Fluide auf Formiatbasis wiesen in

den Batchversuchen keine Reduzierung des Formiats durch sorptive Prozesse auf.

In simulierten Leckagefällen konnte gezeigt werden, dass die Hinterfüllung und vorallem die umgebende Geologie die Ausbreitung stark beeinflusst. Die festgestellten geringen Durchlässigkeiten der untersuchten Hinterfüllmaterialien gewährleiten einen guten Schutz. Sollte dennoch das Wärmeträgerfluid diese Barriere durchbrechen, so wird die Ausbreitung von der Durchlässigkeit und den sorptiven Eigenschaften des Gesteins gesteuert. Die Fluideigenschaften wie z.b. Dichte und Viskosität haben ebenfalls einen Einfluss. Um eine Bewertung über die Ausbreitung zu geben, wurde in diesem Projekt eine Matrix beigefügt, die unterschiedliche Leckageszenarien und ihre Wirkung aufzeigt.

Inhalt

Kurzfassung	1
Inhalt.....	3
Verzeichnis der Abbildungen.....	7
Verzeichnis der Tabellen	12
1 Einleitung.....	14
2. Theoretische Grundlagen	16
2.1. Hinterfüllmassen	16
2.2. Wärmeträgerfluide.....	17
2.3. Böden	19
2.3.1. Tonminerale	19
2.3.2. Chemische Eigenschaften von Böden	22
2.3.2.1. Ionensorption	22
2.3.2.2. Abhängigkeit der Ionensorption.....	22
2.3.2.3. System Sorbent-Sorbat.....	24
2.3.2.4. Kationenaustauschkapazität (KAK).....	25
2.3.2.5. Selektiver Kationenaustausch	26
2.3.2.6. Sorptionsverhalten organischer Verbindungen	26
2.3.4. Mathematische Beschreibung von Sorptionsvorgängen	27
2.3.5. Anmerkung	30
3. Material und Methoden	31
3.1. Durchströmungsversuche	31
3.1.1 Herstellung der Probenkörper.....	32
3.2. Batch-Versuche	33
3.3. Chemische Untersuchungsmethoden	33
3.3.1. Bestimmung der Ethylenkonzentration mit Gaschromatographie (GC)	33
3.3.2. Kationenbestimmung mit AAS	34
3.3.3. Bestimmung des pH-Wertes.....	36

3.3.4.	Bestimmung des Redoxpotentials (EH-Wert).....	36
3.3.5.	Leitfähigkeit	36
3.4.	Bodenmechanische und physikalische Untersuchungs-methoden	36
3.4.1.	Bestimmung des Glühverlustes durch Ofentrocknung	36
3.4.2.	Bestimmung des Karbonatgehaltes.....	36
3.4.3.	Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK)	37
3.4.4.	Bestimmung des Boden-pH.....	37
3.4.5.	Bestimmung des Wassergehaltes.....	37
3.4.6.	Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens.....	37
3.4.7.	Bestimmung der Korndichte und der Gesamtporosität.....	37
3.4.8.	Bestimmung der Korngrößenverteilung.....	37
3.4.9.	Quecksilberporosimetrie	37
3.4.10.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	38
3.5.	Mineralogische Untersuchungsmethoden.....	38
3.5.1.	Röntgendiffraktometrie.....	38
3.6.	Untersuchte Materialien	39
3.6.1.	Böden und Hinterfüllmaterialien.....	39
3.6.1.1.	Mikolit-Thermoseal (Tonpellets)	39
3.6.1.2.	Stüwatherm Z	40
3.6.1.3.	Schwenk Füllbinder EWM.....	40
3.6.1.4.	Talauenlehm	41
3.6.1.5.	Feinsand (<i>GEBA® weiss</i>).....	41
3.6.1.6.	Kaolinit H III GF	42
3.6.2.	Wärmeträgerfluide.....	42
3.6.2.1.	Ethylenglykol (Tyfocor, Glykosol N).....	43
3.6.2.2.	Kaliumkarbonat (Tyfo-Spezial, Karbosol W)	44
3.6.2.3.	Kaliumformiat (Tyfoxit).....	45
3.6.3.	Charakterisierung der verwendeten Wässer	46

3.6.3.1. Physikochemischen Parameter des Karlsruher Leitungswassers.....	46
4. Forschungsergebnisse	47
4.1. Batchversuche	47
4.1.1. Kaliumkarbonat (Karbosol W, Tyfo-Spezial).....	47
4.1.1.1. Sand	48
4.1.1.2. Kaolinit.....	50
4.1.1.3. Talauenlehm	52
4.1.1.4. Thermisch verbessert Stüwatherm Z.....	55
4.1.1.5. Füllbinder EWM.....	58
4.1.1.6. Mikolit-Thermoseal	60
4.1.2. Kaliumformiat.....	63
4.1.2.1. Sand	63
4.1.2.2. Kaolinit.....	66
4.1.2.3. Talauenlehm	67
4.1.2.4. Thermisch verbessert Stüwatherm Z.....	69
4.1.2.5. Füllbinder EWM.....	70
4.1.2.6. Mikolit-Thermoseal	72
4.1.3. Ethylenglykol	72
4.1.3.5. Sand, Kaolinit, Talauenlehm, Stüwatherm Z und EWM	72
4.1.3.2. Mikolit-Thermoseal	75
4.1.4. Interpretation der Batchergebnisse	80
4.2. Durchlässigkeitsversuche	83
4.2.3. Ermittlung der hydraulischen Durchlässigkeit.....	83
4.2.4. Talauenlehm	86
4.2.5. Kaolinit.....	91
4.2.6. Mikolit-Thermoseal (Tonpellets)	92
4.2.7. Stüwatherm Z	97
4.2.8. EWM	102

5. Modellierung	107
5.1. Sensitivitätsanalyse	107
5.1.1. Modellbeschreibung – Boxmodell.....	107
5.1.1.1. Erläuterung zu den verwendeten Böden und Hinterfüllmaterialien.....	107
5.1.2. Exemplarische Berechnung der Ausbreitungsfahnen	108
5.1.3. Bewertung der Bohrlochhinterfüllungen	109
5.1.4. Bewertung der Böden	112
5.1.5. Bewertung des Gefälles und der Sorption	113
5.2. Realmodell – Biberach an der Riss	114
6. Bewertungsmatrix	117
7. Zusammenfassung und Ausblick	119
Literatur.....	122

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2-1: Räumliche Darstellung einer 1:1- und einer 2:1-Basiseinheit von Tonmineralen. T steht für Tetraederschicht und O für Oktaederschicht (nach LAGALY & KÖSTER 1993).	21
Abb. 2-2: Protonierung und Deprotonierung der Kanten in Abhängigkeit vom pH-Wert der Porenlösung (nach Lagaly 1993).....	24
Abb. 2-3: Elektrische Doppelschicht und Potentialverlauf im Elektrolyt (nach PROBSTEIN 1994); ψ_0 Oberflächenpotential, ψ_δ Sternpotential, ζ Zeta-Potential und λ_d DEBYE-Länge.	25
Abb. 2-4: Isothermentypen.....	28
Abb. 3-1: Aufbau eines Durchströmungsversuchs in einer Triaxialzelle.....	32
Abb. 3-2: Kornverteilung für Stüwatherm Z (aus STÜWA Konrad Stückerjürgen GmbH; http://www.stuewa.de/produkte/verpressmaterialien.shtml).....	40
Abb. 4-1: Blindversuch mit Kaliumkarbonatlösung bei einer Verdünnung von 1/40	48
Abb. 4-2: Freundlich Adsorptionsisotherme für Kalium an Sand für beide Kaliumkarbonatlösungen .	49
Abb. 4-3: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Sand für beide Kaliumkarbonatlösungen	49
Abb. 4-4: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Sand für Kaliumkarbonatlösung 2.....	50
Abb. 4-6: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Kaolinit für beide Kaliumkarbonat-Lösungen..	51
Abb. 4-7: Langmuir-Adsorptionsisotherme für Kalium an Kaolinit für Kaliumkarbonatlösung 1	52
Abb. 4-8: Freundlich-Adsorptionsisotherm für Kalium an Talauenlehm für beide Kaliumkarbonatlösungen	53
Abb. 4-9: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Talauenlehm für beide Kaliumkarbonatlösungen	54
Abb. 4-10: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Talauenlehm für Kaliumkarbonatlösung 1.	54
Abb. 4-11: pH und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit Talauenlehms (Kaliumkarbonatlösung 1).	55
Abb. 4-12: Freundlich-Adsorptionsisotherme für Kalium an Stüwatherm Z für beide Kaliumkarbonatlösungen	56
Abb. 4-13: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Stüwatherm Z für beide Kaliumkarbonatlösungen	56
Abb. 4-15: pH-Wert und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit Stüwatherm Z (Kaliumkarbonatlösung 1).....	57
Abb. 4-16: Batchversuch mit EWM und Kaliumkarbonatlösung 1 und 2; keine Sorption	59
Abb. 4-17: p-Wert und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit EWM (Kaliumkarbonatlösung 1)	59

Abb. 4-18: Freundlich-Adsorptionsisotherm für Kalium an Mikolit-Thermoseal für Kaliumkarbonatlösung 2.....	61
Abb. 4-20: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Mikolit-Thermoseal für Kaliumkarbonatlösung 2.....	62
Abb. 4-21: pH-Wert und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit Mikolit-Thermoseal (Kaliumkarbonatlösung 2)	62
Abb.4-22: Konzentrationserhöhung von Natrium nach 24h Batchversuch	63
Abb. 4-23: Sorptionsverhalten von Formiat an Sand im Batchversuch mit Kaliumformiat	64
Abb. 4-24: Sorptionsverhalten von Kalium und Natrium an Sand im Batchversuch mit Kaliumformiat	65
Abb. 4-25: Sorptionsverhalten von Kalzium und Magnesium an Sand im Batchversuch mit Kaliumformiat.....	65
Abb. 4-26: Sorptionsverhalten von Formiat an Kaolinit im Batchversuch mit Kaliumformiat.....	66
Abb. 4-27: Sorptionsverhalten von Kalium an Kaolinit im Batchversuch mit Kaliumformiat	67
Abb. 4-28: Sorptionsverhalten von Formiat an Talauenlehm im Batchversuch mit Kaliumformiat	68
Abb. 4-29: Sorptionsverhalten von Kalium an Talauenlehm im Batchversuch mit Kaliumformiat.....	68
Abb. 4-30: Sorptionsverhalten von Formiat an Stüwatherm Z im Batchversuch mit Kaliumformiat ...	69
Abb. 4-31: Sorptionsverhalten von Kalium an Stüwatherm Z im Batchversuch mit Kaliumformiat.....	70
Abb. 4-32: Sorptionsverhalten von Formiat an EWM im Batchversuch mit Kaliumformiat	71
Abb. 4-33: Sorptionsverhalten von Kalium an EWM im Batchversuch mit Kaliumformiat.....	71
Abb. 4-34: Sorptionsverhalten von Formiat an Mikolit-Thermoseal im Batchversuch mit Kaliumformiat.....	72
Abb. 4-35: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Sand	73
Abb. 4-36: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Kaolinit.....	73
Abb. 4-37: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Talauenlehm	74
Abb. 4-38: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Stüwatherm Z	74
Abb. 4-39: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an EWM	75
Abb. 4-40: Reaktionskinetik von Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal.....	76
Abb. 4-41: pH-, el. Leitfähigkeit- und Redoxpotentialentwicklung im Batchversuch: Reaktionskinetik von Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal.....	77
Abb. 4-42: BET-Adsorptionsisotherm für Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal	79

Abb.4-43: Linearisierte Form der BET-Isotherme.....	79
Abb. 4-44: Freundlich-Adsorptionsisotherm für Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal	80
Abb. 4-45: Henry-Adsorptionsisotherm für Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal.....	80
Abb. 4-46: Darstellung des k_f -Wertes von Sand	85
Abb. 4-47: Darstellung der k_f -Werte der Böden und Hinterfüllmaterialien.....	85
Abb. 4-48: Hydraulische Durchlässigkeit des Talauenlehms bei Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	88
Abb. 4-49: Hydraulische Durchlässigkeit des Talauenlehms bei Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	88
Abb. 4-50: Hydraulische Durchlässigkeit des Talauenlehms bei Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	89
Abb. 4-52: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Wasser	89
Abb. 4-53: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat	90
Abb. 4-54: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Kaliumformiat.....	90
Abb. 4-55: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Ethylenglykol	90
Abb. 4-56: Hydraulische Durchlässigkeit von Kaolinit bei Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	91
Abb. 4-57: Hydraulische Durchlässigkeit von Kaolinit bei Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	92
Abb. 4-58: Hydraulische Durchlässigkeit von Kaolinit bei Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	92
Abb. 4-59: Hydraulische Durchlässigkeit der Tonpellets bei Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	94
Abb. 4-60: Hydraulische Durchlässigkeit der Tonpellets bei Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	94
Abb. 4-61: Hydraulische Durchlässigkeit der Tonpellets bei Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	95
Abb. 4-63: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Wasser.....	95
Abb. 4-64: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat.....	96
Abb. 4-65: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Kaliumformiat	96
Abb. 4-66: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Ethylenglykol.....	96

Abb. 4-67: Röntgendiffraktogramme von Mikolite-Thermoseal vor und nach der Durchströmung (Cc: Kalzit, Qz: Quarz, Kao: Kaolinit, Il: Illit, Sm: Smectit).....	97
Abb. 4-68: Hydraulische Durchlässigkeit von Stüwatherm Z nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	98
Abb. 4-69: Hydraulische Durchlässigkeit von Stüwatherm Z nach der Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	99
Abb. 4-70: Hydraulische Durchlässigkeit von Stüwatherm Z nach der Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	99
Abb. 4-72: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Wasser	100
Abb. 4-73: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat	100
Abb. 4-74: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Kaliumformiat	101
Abb. 4-75: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Ethylenglykol.....	101
Abb. 4-76: Röntgendiffraktogramme von Stüwatherm Z vor und nach der Durchströmung (Z: Zementphase, Cc: Kalzit, Qz: Quarz, Kao: Kaolinit, Il: Illit).	102
Abb. 4-77: Hydraulische Durchlässigkeit von EWM nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	103
Abb. 4-78: Hydraulische Durchlässigkeit von EWM nach der Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	103
Abb. 4-79: Hydraulische Durchlässigkeit von EWM nach der Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).	104
Abb. 4-81: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Wasser	105
Abb. 4-82: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat	105
Abb. 4-83: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Kaliumformiat	105
Abb. 4-84: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Ethylenglykol	105
Abb. 4-85: Röntgendiffraktogramme von EWM vor und nach der Durchströmung (Z: Zementphase, Cc: Kalzit, Qz: Quarz, G: Gips, Kc: Kaliumkarbonatphase).....	106
Abb. 5-1: Legende zu den in Kapitel 5 dargestellten Ausbreitungsfahnen	108
Abb. 5-2: Kombination EWM - Sand - Kaliumformiat (links); Kombination Mikolite-Thermoseal-Sand-Formiat (mitte) und Kombination Stüwatherm Z-Sand-Formiat(rechts) bei einer Laufzeit von einem Jahr	108

Abb. 5-3: Kombination EWM - Sand - Kaliumformiat (links); Kombination Mikolit-Thermoseal-Sand-Formiat (mitte) und Kombination Stüwatherm Z-Sand-Formiat(rechts) bei einer Laufzeit von 10 Jahren	109
Abb. 5-4: Kombination EWM - Sand – Ethylenglykol (links); Kombination EWM Sand – Kalium(mitte) und Kombination EWM – Sand- Formiat (rechts) bei einer Laufzeit von 1 Monat.....	110
Abb. 5-5: Kombination EWM Sand – Kalium(links) und Kombination EWM – Sand- Formiat (rechts) bei einer Laufzeit von 10 Jahren	110
Abb. 5-6: Kombination Mikolit-Thermoseal - Sand bei einer Laufzeit von 1 Monat mit Ethylenglykol als Fluid(links), mit Kaliumkarbonat (mitte) und Kaliumformiat (rechts)	111
Abb. 5-7: Kombination Mikolit-Thermoseal - Sand bei einer Laufzeit von 10 Jahren (links Kalium; rechts Formiat)	111
Abb. 5-8: Kombination Stüwatherm Z – Sand – und Ethylenglykol als Fluid bei einer Laufzeit von 1 Monat(links); mit Kaliumkarbonat als Fluid (mitte); mit Kaliumformiat als Fluid (rechts)	111
Abb. 5-9: Kombination Stüwatherm Z - Sand bei einer Laufzeit von 10 Jahren (links Kalium; rechts Formiat)	112
Abb. 5-10: Kombination Stüwatherm Z - Kaliumkarbonat – bei einer Laufzeit von 1 Monat mit Sand (links), mit Kaolinit (mitte) und mit Talauenlehm (rechts).....	112
Abb. 5-11: Kombination Stüwatherm Z – Kaliumkarbonat(links) bei einer Laufzeit von 10 Jahren mit Sand (links), mit Kaolinit (mitte) und mit Talauenlehm (rechts)	113
Abb. 5-12: Kombination Stüwatherm Z - Sand - Kalium - Gefälle von 4 m, 8 m und 12 m(von links nach rechts) - mit Sorption gerechnet bei einer Laufzeit von 10 Jahren.....	113
Abb. 5-14: Grundwassergleichenplan; Grüne Punkte stellen Grundwasserpegel dar, der rote Punkt die Erdwärmesonde	114
Abb. 5-16: Modellgebiet ist in grau dargestellt, die Flüsse im Modellgebiet stellen die Randbedingung 3.Art dar.....	116
Abb. 5-17: Ausbreitungsfahne nach 180 Tagen im Kiesaquifer	117

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 2-1: Stoffdaten von Wasser und einigen Fluiden auf Salzbasis (aus Zwischenbegutachtung des Projekts „Geo-Sole“ 2008).....	18
Tab. 2-2: Stoffdaten einiger Fluide auf Alkohol- und anderer Basis (aus Zwischenbegutachtung des Projekts „Geo-Sole“ 2008).....	19
Tab. 3-1: Gemessene Elemente und deren Messparameter.....	36
Tab. 3-2: Physiko-chemische Eigenschaften der Böden und Hinterfüllmaterialien.....	39
Tab. 3-3: Kennwerte für Mikolit-Thermoseal (aus PEKTOR 2008).....	39
Tab. 3-4: Mineralbestand von Mikolit-Thermoseal (aus PEKTOR 2008, verändert)	40
Tab. 3-5: Kennwerte für Schwenk Füllbinder EWM (aus http://www.hdg-baustoffe.com/de/pdf/SWZ_TM_Fuellbinder_EWM.pdf , verändert)	41
Tab. 3-6: Natürlicher Mineralbestand des Talauenlehms.....	41
Tab.3-7: Chemische Zusammensetzung des GEBA® weiss Quarzsandes (Herstellerangaben).....	42
Tab. 3-8: Chemisch-mineralogische Eigenschaften des Kaolinites	42
Tab. 3-9: pH-Werte und el. Leitfähigkeit der verschiedenen Wärmeträgerprodukte	43
Tab. 3-10: Charakterisierung von Ethylenglykol (aus BIA GESTIS Stoffdatenbank; http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0)	43
Tab. 3-12: Charakterisierung von Kaliumcarbonat (aus BIA GESTIS Stoffdatenbank; http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0)	45
Tab. 3-13: Ionenkonzentrationen der Fluide auf Kaliumkarbonatbasis.....	45
Tab. 3-14: Charakterisierung von Kaliumformiat (http://www.panreac.com/new/esp/fds/ale/X141508.htm)	46
Tab. 3-15: Ionenkonzentrationen der Fluide auf Kaliumformiatbasis	46
Tab. 3-16: Physikochemische Parameter des Karlsruher Leitungswassers.....	47
Tab. 4-1: Ermittelte Kationenaustauschkapazitäten der Böden und der Hinterfüllmaterialien.....	48
Tab. 4-2: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Sand.....	50
Tab. 4-3: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Kaolinit	52
Tab. 4-4: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Talauenlehm	55
Tab. 4-5: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Stüwatherm Z.....	58
Tab. 4-6: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Mikolit-Thermoseal.....	63

Tab. 4-7: Ermittelte BET-Sorptionsparameter für Ethylenglykol im Batchversuch mit Mikolit-Thermoseal.....	78
Tab. 4-8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Durchströmungsversuchen mit Wasser.....	86
Tab.4-9: Karbonatgehalt des Talauenlehms nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden.....	90
Tab.4-10: Karbonatgehalt der Tonpellets nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden.....	96
Tab.4-11: Karbonatgehalt von Stüwathern Z nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden .	101
Tab.4-12: Karbonatgehalt von EWM nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden	106
Tab. 7-1: Ermittelte Freundlichparameter aus den Batchversuchen mit Kalium.....	120

1 Einleitung

In der oberflächennahen Geothermie wird der Untergrund auf drei unterschiedliche Weisen genutzt, als Wärmequelle, als Wärmesenke oder als Wärmespeicher. Die Art der Wärmeübertragung und die Tiefe ergeben sich dabei aus der geologischen und hydrogeologischen Situation am jeweiligen Standort. Der Übergang zwischen der oberflächennahen und der tiefen Geothermie wird in der VDI Richtlinie 4640 bei etwa 400 m angesetzt. Der überwiegende Anteil heute realisierter Anlagen der oberflächennahen Geothermie befindet sich aber in den oberen 100 m. Die Nutzung des Untergrunds als Wärmequelle für Wärmepumpen zur Beheizung von Wohngebäuden stellt noch immer den Hauptanwendungsfall dar. Während zu Beginn der Entwicklung Grundwasser-Wärmepumpen dominierten, ist heute ein deutlicher Trend weg von der Grundwassernutzung hin zu den indirekten Systemen mit Erdwärmekollektoren und Erdwärmesonden festzustellen. Wesentliche Voraussetzungen für die Wirtschaftlichkeit dieser Technik sind eine solide Planung und fachgerechte Bauausführung, die eine hohe Lebensdauer und Effizienz der Wärmequellenanlagen bei optimalem Schutz des Grundwassers garantieren. Nur mit besonderen Anstrengungen im Bereich der Qualitätssicherung ist hier eine nachhaltige und umweltgerechte Entwicklung möglich (ZAE Bayern 2006).

Die Erdwärmesonde ist eine mittlerweile weit verbreitete und zuverlässige Technik zum Heizen, Kühlen und als Wärmeübertrager bei Erdwärmesonden-Speichern. Bei diesen Sonden werden die Rohre des Wärmeübertragers in senkrechte Bohrlöcher eingebaut. Meist handelt es sich um Einfach-U- oder Doppel-U-Sonden. Die Bohrung wird anschließend mit speziellen Verfüllmaterialien verpresst, die einerseits zur Abdichtung des Bohrlochs dienen und andererseits die thermische Ankopplung der Sondenrohre an das Gestein sicherstellen sollen (ZAE Bayern 2006). Innerhalb der Sonden befindet sich ein Kreislauf, in dem eine Wärmeträgerflüssigkeit zirkuliert, die im tieferen Sondenbereich die im Untergrund gespeicherte Wärme aufnimmt. In einem Wärmetauscher wird der Flüssigkeit die Wärme entzogen. Über eine Wärmepumpe wird die Temperatur erhöht und die gewonnene Wärme zu Heizzwecken verwendet (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau 1998).

Das Problem bei der Nutzung von Erdwärme mit Erdwärmesonden ist der Eingriff in den Untergrund, da hier vom Zeitpunkt der Bohrung bis zur Inbetriebnahme der Anlage und darüber hinaus, potentielle Risiken für Boden und Grundwasser bestehen. Eines dieser Risiken ist der mögliche Austritt des Wärmeträgerfluids in den Untergrund, z.B. aufgrund einer Leckage an der Sonde.

Im Rahmen dieses Projektes wurden in Laborversuchen zwei gängige Wärmeträgerfluide auf ihre chemische Wechselwirkung im Kontakt mit einem konservativen, einem thermisch verbesserten und einem neu entwickeltem Hinterfüllmaterial getestet werden. Zusätzlich wurden die gleichen Untersuchungen an drei repräsentativen Modellböden durchgeführt. Um ein möglichst breites Spektrum abzudecken, wurden ein Talauenlehm, ein synthetischer Kaolinit und ein Feinsand eingesetzt. Als Wärmeträgerfluid wurden dabei Wasser, Ethylen-glykol, Kaliumcarbonat und Kaliumformiat verwendet.

Die Laborarbeit umfasste Batchversuche, bei denen eine Suspension aus Wärmeträgerflüssigkeit und Boden bzw. Verfüllmaterial hergestellt wurde und über eine bestimmte Versuchszeitspanne konstant geschüttelt wurde. Das letztlich, nach dem aufbereiten der Suspension, erhaltene Eluat wurde bei den Versuchen mit Kaliumkarbonat und Kaliumformiat mit der Atomabsorptionsspektroskopie auf die Konzentration an Kalium-, Natrium-, und Magnesiumkationen

untersucht. Bei den Batchversuche mit Ethylenglykol wurde dessen Konzentration mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelt. Durch Vergleiche der erhaltenen Konzentrationswerte mit den Ausgangskonzentrationen in den Fluiden vor den Versuchen, sollten Aussagen über das sorptive Verhalten zwischen Material und Flüssigkeit getroffen werden.

Zur Ergänzung der Batchversuche wurden mit den gleichen Materialien und Wärmeträgerflüssigkeiten in analoger Kombination Durchströmungsversuche in Triaxialzellen durchgeführt. Dazu wurden zylindrische Probekörper des Bodens und des Hinterfüllmaterials hergestellt und diese jeweils mit Kaliumcarbonat- und Ethylenglykollösungen durchströmt. Die daraus erhaltenen Eluate sollten auf die gleiche Art und Weise wie bei den Batchversuchen untersucht werden. Im Zuge der Durchströmungsversuche sollten des Weiteren auch hydraulische Eigenschaften der verwendeten Materialien ermittelt werden. Die gewonnenen Parameter aus den Batch- und Durchströmungsversuchen fanden dann Eingang in eine Strömungs- und Transportmodellierung.

Abschließend wurde aus den Ergebnissen der Laborversuche und der Modellierung eine hydrogeologische Bewertung der unterschiedlichen Fluide im Hinblick auf unterschiedliche geologische Situationen gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Hinterfüllmassen

Die Einrichtung und der Betrieb von Erdwärmesondenanlagen können eine Gefährdung für Boden und Grundwasser darstellen. Schon bei der Bohrung für eine Erdwärmesonde kann es z.B. über das Bohrloch zum Eintrag von Schadstoffen kommen; denkbar ist auch die Verschleppung von Schadstoffen über unsaubere Bohrgestänge. Zusätzlich kann der über eine Bohrung geschaffte Kontakt zwischen Grundwasser und Atmosphäre eine chemische Veränderung des Grundwassers hervorrufen. Hier sind z.B. Oxidationsvorgänge durch den Kontakt mit Sauerstoff denkbar. Des Weiteren kann es bei der Bohrung selbst zu einem hydraulischen Kontakt zwischen verschiedenen Grundwasserstockwerken kommen, was unter Umständen zu einer negativen Beeinflussung der Beschaffenheit der Grundwässer in den einzelnen Stockwerken führen kann. Dies sind einige Szenarien die noch vor dem eigentlichen Betrieb einer Erdwärmesonde auftreten können. Nach dem Einbau einer Erdwärmesonde in ein Bohrloch können zusätzliche Risiken hinzukommen. So kann z.B. eine Leckage an der Erdwärmesonde zu einem Austritt der Wärmeträgerflüssigkeit führen, was je nach eingesetztem Fluid und den hydrogeologischen Standortbedingungen zu einer Gefährdung des Schutzguts Grundwasser führen kann. Aber auch von einer voll funktionsfähigen Erdwärmesonde gehen Risiken für das Grundwasser aus. Hier ist vor allem der starke Eingriff in den Temperaturhaushalt des Untergrunds zu nennen. Veränderungen der Temperatur von Grundwässern können zu Veränderungen der Wasserchemie führen, da z.B. Lösungs- und Ausfällungsvorgänge stark temperaturabhängig sind. Auch die Existenz verschiedener Mikroorganismen im Grundwasser ist temperaturabhängig. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Einrichtung und der Betrieb von Erdwärmesondenanlagen Einfluss auf die physikalische, chemische und biologische Beschaffenheit von Grundwässern hat (HÖLTING 2005). Um zumindest einigen negativen Einflüssen vorbeugen zu können, muss nach dem Einbringen einer Erdwärmesonde der Anschluss der Wärmeübertragerrohre an den Untergrund durch eine einwandfreie Hinterfüllung hergestellt werden. Dazu muss der Bohrlochringraum vom Sondenfuß bis zur Oberfläche vollständig und lückenlos verfüllt werden; diese Hinterfüllung muss aus mehreren Gründen sachgemäß und sorgfältig durchgeführt werden:

Sicherstellung des Wärmetransports vom Gestein an das Wärmeträgermedium bei Wärmeentzug bzw. umgekehrt bei Wärmeeinspeisung

Abdichtung des Bohrloches nach oben, um den Eintrag von Schadstoffen zu unterbinden und um evtl. durchteufte Grundwasserleiter untereinander abzudichten

Eine schlüssige Verfüllung des Ringraumes ist nur gewährleistet, wenn die Bohrung von unten nach oben mit einer geeigneten Suspension verpresst wird. Diese muss nach Aushärtung eine dichte und dauerhafte, physikalisch und chemisch stabile Einbindung der Erdwärmesonde in das umgebende Gestein gewährleisten. Lufteinschlüsse und Hohlräume sind unter allen Umständen zu vermeiden (VDI 4640 Blatt 2). Bei unsachgemäßer Verfüllung oder qualitativ minderwertigen Verfüllmassen besteht das Risiko, dass diese eine geringe Effektivität aufweisen und somit der Schutz des Grundwassers aber auch die Effizienz der Erdwärmesondenanlage nicht mehr gewährleistet ist. Bezogen auf die Qualität kann es z.B. bei manchen Verfüllungen durch Frosteinwirkung, die von der Wärmeträgerflüssigkeit ausgeht, zur Bildung von Rissen kommen, die die

Systemdichtigkeit herabsetzen (LIEBSCHER 2005). Denkbar ist auch die Auslaugung verschiedener Inhaltsstoffe einer Hinterfüllmasse bei Kontakt mit dem Grundwasser oder im Fall einer Sondenleckage im Kontakt mit dem Wärmeträgerfluid. Für die Verfüllung stehen verschiedene Produkte zur Verfügung, die zum Teil explizit für diese Anwendung hergestellt sind bzw. aus dem Bereich des Brunnenbaus übernommen wurden (http://terra-calidus.de/080108_QS_EWS.pdf). Zu den explizit hergestellten Materialien gehören unter anderem Thermocem, Calidutherm, Stüwatherm Z, EWM und Mikolit-Thermoseal.

2.2. Wärmeträgerfluide

Die Aufnahme und der Transport der Erdwärme erfolgt über Wärmeträgerfluide, die in den Erdwärmesondenrohren zirkulieren. Diese Wärmeträgerflüssigkeiten können verschiedenste Zusammensetzungen sein. Es kann reines Wasser sein oder die sehr häufig verwendeten Glykol-Wasser-Mischungen, die im Vergleich zu reinem Wasser Frost- und Korrosionsschutz aufweisen. Alternativ zu Glykol-Wasser-Mischungen gibt es eine Reihe von anderen Frostschutzmitteln auf Salz-, Alkohol- oder anderer Basis auf dem Markt. Bei der Wahl des richtigen Wärmeträgerfluids sind nicht nur dessen anwendungstechnische Eigenschaften von Bedeutung, sondern auch deren potenzielles Risiko für Boden und Grundwasser, da davon ausgegangen werden muss, dass z.B. das Wärmeträgerfluid beim Sondenbetrieb über eine Leckage austreten kann (Verbundantrag Geo-Sole Hochschule Biberach & Universität Karlsruhe 2008). Das Wasserrecht spielt hier also eine maßgebende Rolle, so ist innerhalb von Wasserschutzgebieten darauf zu achten, dass ausschließlich Wasser als Wärmeträgerflüssigkeit verwendet wird, wobei Erdwärmesondenanlagen nur nach wasserrechtlicher Erlaubnis im Bereich der Zone 3 ausgewiesener Wasserschutzgebiete eingesetzt werden können. In den Zonen 1 und 2 sind Erdwärmesondenanlagen in der Regel nicht erlaubt (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau 1998). Neben dem Einsatz von Wasser in solch sensiblen Gebieten bietet sich auch der Einsatz von CO₂-Sonden an. Im Gegensatz zu den Solesonden wird für diese Sonden Kohlendioxid (CO₂) verwendet, das das Erdreich und das Grundwasser nicht negativ beeinflusst. Diese Technik ist allerdings noch nicht vollständig ausgereift und das Wirkungsprinzip unterscheidet sich gänzlich von den Solesonden (http://www.baunetzwissen.de/standardartikel/Haustechnik_CO-font-size-quot-2-quot-2-font-Erdwaermesonden_192347.html). Außerhalb solcher Gebiete ist der Einsatz von Wärmeträgerflüssigkeiten der WGK 1 (Wassergefährdungsklasse 1) als vertretbar eingestuft. Die hierzu zählenden Stoffe werden als schwach wassergefährdend eingestuft (Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe 1999). Von Seiten der Anlagentechnik (Wärmepumpe) wird jedoch grundsätzlich der Einsatz frostsicherer Wärmeträgerfluide gefordert. Ein Betrieb mit Wasser, d.h. mit Betriebstemperaturen der Sole oberhalb 0 °C, ist zwar möglich, meist jedoch mit einem höheren Aufwand in Planung und Installation sowie ggf. einem höheren Risiko eines Anlagenschadens verbunden, weshalb die Zahl von Anlagen ohne Frostschutzmittel sehr gering ist. Bei den heute erhältlichen Frostschutzmitteln ist noch nicht hinreichend bekannt, wie sie sich toxikologisch im Untergrund verhalten, was einen Nachteil für den Grundwasserschutz darstellt. Auf der anderen Seite können auch die Bestrebungen der Anwender bezüglich eines energetisch optimalen Betriebs durch die Abstimmung der Komponentenauslegung und Betriebsweise an das jeweilige Wärmeträgerfluid, aufgrund fehlender umfassender und konsistenter Vergleiche der verschiedenen

angebotenen Alternativen, zur Zeit nicht erreicht werden (Teil A des Projektes Geo-Sole).

Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften verschiedener Wärmeträgerfluide sind Parameter, die sowohl für die Effizienz der Wärmepumpenanlage als auch für die Risikobewertung, bezogen auf Boden und Grundwasser, im Fall einer Sondenleckage wichtig sind. Die chemische Zusammensetzung gibt Aufschluss über die Hauptinhaltsstoffe eines Fluids, die je nach Art, ab einer bestimmten Konzentration im Boden oder Grundwasser als Schadstoffe anzusehen sind. Die physikalischen Eigenschaften der Fluide wie z.B. Dichte und Viskosität wirken sich vor allem auf den Transport, die Ausbreitung und die Geschwindigkeit mit der beide Prozess ablaufen, aus. Tab. 2-1 und Tab. 2-2 zeigen eine Übersicht an Wärmeträgerflüssigkeiten und deren Stoffdaten. Neben Wasser sind einige Fluide auf Salz und Alkoholbasis aufgeführt.

Tab. 2-1: Stoffdaten von Wasser und einigen Fluiden auf Salzbasis (aus Zwischenbegutachtung des Projekts „Geo-Sole“ 2008)

	Was- ser	Salze										
		Kalium- chlorid		Kalium- formiat	Kalium- karbonat		Kalzium- chlorid		Magnesium- chlorid		Natrium- chlorid	
		H ₂ O	KCl	CHO ₂ K	K ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaCl ₂	MaCl ₂	MaCl ₂	NaCl	NaCl	
Dichte [g/cm ³] ¹	0,9982	1,1198	1,222	1,2109	1,1198	1,0826	1,1008					
Viskosität [mPa·s]	0,891	1,04	2,04	1,943	1,508	1,57	1,317					
[m ² /s] ²	0,893	0,929	1,669	1,605	1,347	1,45	1,196					
Masse [%] ³				22	14	10	14					
Konzentration [mol/l] ⁴		1,413		1,931	1,413	1,137	2,637					
Wasserlös- lichkeit [mg/l] ⁵		330	1200	1120	740	542	300					
Diffusions- koeffizient [10 ⁻⁵ cm ² /s] ⁶		K ⁺ 1,96	Cl ⁻ 2,03		K ⁺ 1,96	CO ₃ ²⁻ 0,955	Ca ²⁺ 7,93	Cl ⁻ 2,03	Mg ²⁺ 7,05	Cl ⁻ 2,03	Na ⁺ 1,33	Cl ⁻ 2,03
Dielektrizitäts- konstante	80											

^{1,2} bei Gefrierpunkteinstellung von -10°C; Wasser bei 25°C / ⁵ bei 20°C

^{3,4} bei Gefrierpunkteinstellung von -10°C einzustellen / ⁶ in Wasser bei 25°C

Tab. 2-2: Stoffdaten einiger Fluide auf Alkohol- und anderer Basis (aus Zwischenbegutachtung des Projekts „Geo-Sole“ 2008)

	Alkohole		Aminosäuren	Harnstoffderivate
	Ethylenglykol	Propylenglykol	Betain	Harnstoff
	C ₂ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	C ₃ H ₁₁ NO ₂	CH ₄ N ₂ O
Dichte ¹	1,0296			1,0725
Viskosität ² [mPa*s]	1,843			1,282
[m ² /s] ²	1,79			1,195
Masse ³ [%]	24			27
Konzentration ⁴ [mol/l]	3,981			4,823
Wasserlöslichkeit ⁵ [mg/l]	Beliebig	Beliebig	611	1100
Oberflächenspannung ⁶ [mN/m]	65,2	52,9		
Dampfdruck ⁷ [Pa]	5,5	11		
Diffusionskoeffizient ⁸ [10 ⁻⁵ cm ² /s]	1,16		7,1	1,38
Dissoziations-konstante pKs	15,1		1,83	0,1
Dielektrizitäts-konstante ⁹	41,4	27,5		

^{1,2} bei Gefrierpunkteinstellung von -10°C; Wasser bei 25°C

^{3,4} bei Gefrierpunkteinstellung von -10°C einzustellen

^{5,7} bei 20°C

⁶ bei 20°C und Mischungsverhältnis für -10°C Gefrierpunkteinstellung

⁸ in Wasser bei 25°C

⁹ für Ethylenglykol bei 20°C, für Propylenglykol bei 30°C

2.3. Böden

Böden sind Teil der belebten, obersten Erdkruste des Festlandes. Sie sind nach unten durch festes oder lockeres Gestein, nach oben durch eine Vegetationsdecke und die Atmosphäre begrenzt, während sie lateral in benachbarte Böden übergehen. Böden sind Naturkörper unterschiedlichen Alters, die je nach Art des Ausgangsgesteins und Reliefs unter einem bestimmten Klima und damit einer bestimmten streuliefernden Vegetation mit charakteristischen Lebensgemeinschaften (Biozöosen) durch bodenbildende Prozesse entstanden sind. Böden bestehen aus Mineralen unterschiedlicher Art und Größe sowie organischen Stoffen, dem Humus. Minerale und Humus sind in bestimmter Weise im Raum angeordnet und bilden miteinander ein Bodengefüge mit einem bestimmten Hohlräumssystem. Dieses besteht aus Poren unterschiedlicher Größe und Form, die mit Bodenlösung, d.h. Wasser mit gelösten Salzen und Gasen, und Bodenluft gefüllt sind. Böden weisen charakteristische Horizonte auf, die oben streuähnlich sind und nach unten gesteinsähnlicher werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

2.3.1. Tonminerale

Tonminerale zählen zur Mineralgruppe der Silikate und sind wesentlicher Bestandteil vieler Böden und Sedimente. Es sind kristalline, OH-haltige Al-Mg-Fe-Silikate, die bei der Verwitterung entstehen und meist einen blättchenförmigen

Habitus aufweisen, weshalb sie auch als Phyllosilikate bezeichnet werden. Der Durchmesser der Blättchen liegt in der Regel unter 2 μm , die Dicke nur bei 2-50 nm. Die Tonminerale gehören daher vorwiegend zur Tonfraktion. Sie verleihen Tongesteinen und tonigen Böden ihre Plastizität, ihre Quellfähigkeit und ihr Vermögen, Ionen und Moleküle zu sorbieren. Die chemische Zusammensetzung variiert z.T. auch beim gleichen Mineraltyp in weiten Grenzen. Obwohl kristallin, sind die Kristalle der Tonminerale jedoch weniger perfekt ausgebildet, von Fehlstellen durchsetzt und sehr variabel in der Schichtladung und im Schichtabstand innerhalb eines Kristalls; sie sind also von geringer Kristallinität. Die Ursache hierfür liegt im Bildungsmilieu an der Erdoberfläche begründet, das durch niedrige Temperatur, niedrigen Druck und „unreine“, sehr heterogene Verwitterungslösungen gekennzeichnet ist. Die geringe Kristallinität ist neben der Schichtladung die Ursache für die hohe Reaktionsfähigkeit der Tonminerale in Böden. Meist wird deren Kristallinität in den Sedimenten während der Diagenese verbessert (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

Die Tonminerale gehören allesamt zur Gruppe der Silikate, deren Grundbaustein eine Einheit aus einem kleinen vierwertigen Si-Atom, das von vier großen Sauerstoffionen eingeschlossen wird, besteht. Aus dieser Einheit entsteht eine dichte Sauerstoffpackung, die den Raum erfüllt und lediglich in den Lücken Kationen aufnimmt. Werden die Mittelpunkte der O_2^- -Ionen miteinander verbunden, so entsteht ein Tetraeder aus vier gleich großen Dreiecken. Jedes SiO_4^- -Tetraeder hat vier negative Ladungen und ist über Sauerstoffbrücken mit weiteren SiO_4^- -Tetraedern vernetzt. Die nach Art und Ausmaß unterschiedliche Vernetzung führt zu den verschiedenen Silikatstrukturen zu denen auch die Phyllosilikatstruktur gehört, der die Tonminerale zuzuordnen sind. Bei der Phyllosilikatstruktur erfolgt eine flächenhafte Vernetzung der Tetraeder. Die Tetraedergrundeinheit dieser Silikatstruktur ist $-\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, gekennzeichnet durch ein O/Si-Verhältnis von 2,5. Zur räumlichen Verknüpfung der Tetraedereinheiten Bedarf es an Kationen zu denen vor allem Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} und Ca^{2+} gehören, die die chemische Vielfalt der Silikate hervorrufen. Neben den Tetraederbausteinen sind für die Struktur einiger Tonminerale auch oktaedrische Bausteine von Bedeutung, die, wie die Tetraeder, Schichten ausbilden. Die Oktaeder sind dabei über ihre Kanten verknüpft, während die Tetraeder über die Ecken miteinander verknüpft sind. In den Oktaedern bildet in der Regel ein Aluminiumkation (Al^{3+}) das Zentrum, das in sechsfacher Koordination von OH-Ionen umgeben wird, wobei aber auch andere Kationen (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Li^+ , Ni^{2+} und Cr^{3+}) die Stelle des Aluminiums einnehmen können. Aufgrund der bestehenden Ladungsneutralität ist in Abhängigkeit der Kationervalenz nicht jedes Oktaeder mit einem Zentralkation belegt, was zur Ausbildung von Dioktaederschichten (Belegung von $\frac{2}{3}$ der Oktaederplätze mit dreiwertigen Kationen) bzw. Trioktaederschichten (Belegung aller Oktaederplätze mit zweiwertigen Kationen) führt (JASMUND & LAGALY 1993). Bei den Tonmineralen sind nun zwei Strukturtypen, nämlich die Dreischicht- und die Zweischichttonminerale zu unterscheiden. Die Bildung eines Dreischichttonminerals erfolgt durch die Kondensation zweier Tetraederschichten an eine Oktaederschicht. Man spricht daher auch von 2:1 Mineralen, deren Struktur Abb. 2-1 zu entnehmen ist. Einzelne solcher Dreischichtpakete werden nun bei den Tonmineralen z.B. über hydratisierte, austauschbare Kationen beim Smectit und Vermiculit, durch positiv geladene Hydroxidschichten (Bodenchlorit) als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen wie beim Kaolinit und allgemein durch Dipol-Dipol- Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Hervorzuheben für das Verständnis der Reaktionsfähigkeit von Dreischichttonmineralen ist der

Zusammenhalt der Dreierschichtpakete über hydratisierte, austauschbare Ionen. Die Tatsache, dass die Schichtpakete durch Ionen miteinander verbunden werden können, beruht auf der Ladung der Silikatschichten, die durch den isomorphen Ersatz eines Anteils der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen in den Tetraeder- und Oktaederschichten zu erklären ist. Durch den Ersatz bleibt zwar die Struktur der Minerale erhalten, aber es entsteht ein Überschuss an negativer Ladung, der dadurch kompensiert wird, dass zusätzliche positive Ladung in Form von Kationen, z.B. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} in die Struktur aufgenommen wird. Zu den wichtigen Vertretern der Dreischichttonminerale gehören z.B. Smectit, Illit, Vermiculit, Glimmer und Chlorit.

Als zweiter wichtiger Strukturtyp bei den Tonmineralen sind die 1:1- oder auch Zwischichttonminerale zu nennen. Bei diesen Mineralen, zu denen z.B. Kaolinit und Halloysit gehören ist mit jeder Oktaederschicht nur jeweils eine Tetraederschicht verbunden. Bei Kaolinit und Halloysit ist jede Silikatschicht auf der Tetraederseite von O^{2-} , auf der Oktaederseite von OH -Ionen begrenzt. Die Silikatschichten werden beim Kaolinit durch Wasserstoffbrücken OH-O zwischen den OH -Ionen der Oktaeder und den O^{2-} -Ionen der Tetraeder in der benachbarten Silikatschicht zusammengehalten. Hier entfällt also im Vergleich zu den Dreischichttonmineralen die innere Oberfläche, so dass nur die negativ geladenen äußeren Silikatschichten eine Rolle für die Reaktionsfähigkeit dieser Minerale spielen. Abb. 2-1 links zeigt das Polyedermodell eines Zwischichtsilikats (Kaolinit) (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

Neben den aufgeführten Tonmineralen kommen besonders in jungen pelitischen Sedimenten so genannte Wechsellagerungsminerale (Mixed-layer-Minerale) vor, die aus zwei oder drei verschiedenen Tonmineralen zusammengesetzt sind. Die häufigsten Wechsellagerungsstrukturen bestehen aus Illit- und Smectit-Lagen, die in regelmäßiger oder unregelmäßiger Folge gestapelt sind (MATTHES 2001).

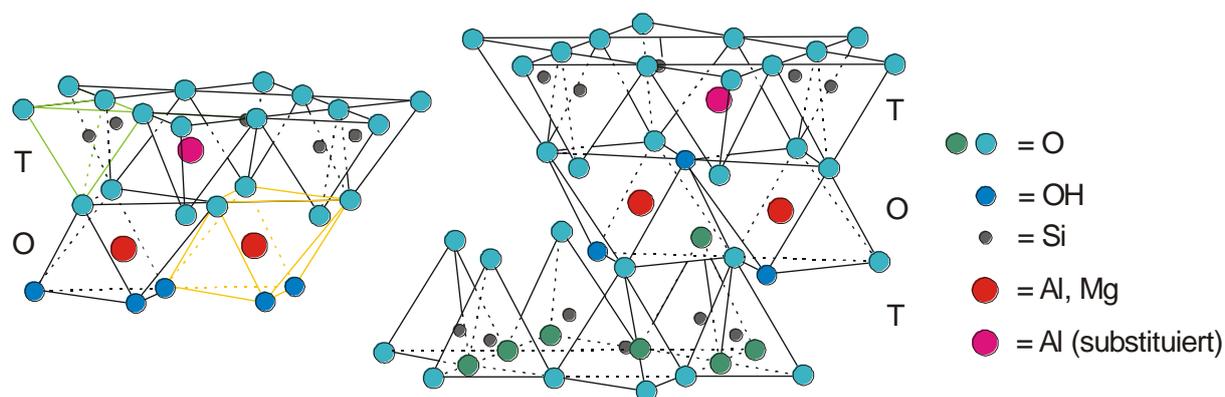


Abb. 2-1: Räumliche Darstellung einer 1:1- und einer 2:1-Basiseinheit von Tonmineralen. T steht für Tetraederschicht und O für Oktaederschicht (nach LAGALY & KÖSTER 1993).

2.3.2. Chemische Eigenschaften von Böden

2.3.2.1. Ionensorption

Böden sind lockere Gemische aus Körnern unterschiedlicher Größe, Zusammensetzung und Struktur. Zwischen ihnen und der Gas- und Lösungsphase liegen Grenzflächen, an denen vielfältige Reaktionen stattfinden. Art und Ausmaß dieser Reaktionen bestimmen das Verhalten vieler Stoffe in den Böden und ihre Bewegung im Ökosystem. Sie verleihen den Böden die Fähigkeit, StoffstöÙe von außen und innen abzumildern, zu puffern. Die Pufferfähigkeit wird durch Art und Größe der Oberfläche bestimmt, die je nach Stoffbestand und Korngröße in weiten Grenzen variiert.

Die wichtigsten an festen Oberflächen ablaufenden Reaktionen sind die Anlagerung und Abgabe gasförmiger und gelöster Stoffe, die auch als Adsorption und Desorption bezeichnet werden. Die hierzu befähigten Stoffe nennt man Sorbenten, die sorbierten Stoffe Sorbate und die nicht sorbierten Anteile Sorptiv. Sorbiert werden zum einen neutrale Moleküle, wie z.B. Wasser und Organika, vor allem aber geladene Atome und Moleküle, also Kationen und Anionen. Die Art der Adsorption ist vielfältig. Hier kann zwischen der Physiosorption und der Chemisorption unterschieden werden. Bei der Physiosorption wird das Adsorbat durch schwache Van-der-Waals-Kräfte, Dipolwechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen an den Sorbenten gebunden. Die Wechselwirkungen sind relativ schwach, besitzen jedoch große Reichweite. Diese Prozesse laufen relativ schnell ab und sind reversibel. Somit ist für die Desorption von Stoffen keine zusätzliche Energie erforderlich (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Die Chemisorption beschreibt den Prozess, wenn ein Atom bzw. Molekül in ein Sediment, in einen Boden oder in eine Gesteinsoberfläche durch eine chemische Reaktion eingebaut wird. Diese Art der chemischen Sorption basiert auf elektronischen Wechselwirkungen im atomaren Raum, sie ist exotherm und somit nur durch Energiezufuhr reversibel (ATKINS 1996).

2.3.2.2. Abhängigkeit der Ionensorption

Die Ionensorption umfasst Prozesse, die von der Größe und Art der festen Oberfläche abhängen. Als Oberfläche der festen Bodensubstanz wird die Summe aller Grenzflächen fest-flüssig und fest-gasförmig bezeichnet. Sie bestimmen das Ausmaß der vielfältigen Reaktionen zwischen beiden Phasen, wie z.B. den Ionenaustausch. Die auf die Masseinheit einer Substanz bezogene Oberfläche wird spezifische Oberfläche [m^2/g] genannt. Die Größe der spezifischen Oberfläche hängt von der Teilchengröße ab. Für kugelförmige Teilchen ist sie eine Funktion von r (r = Radius). Sie beträgt bei der Sandfraktion weniger als $0,1 m^2/g$, bei der Schlufffraktion $0,1-1 m^2/g$ und bei der Tonfraktion $5-500 m^2/g$, je nach Mineralbestand. Unter den Tonmineralen haben Smectite und Vermiculite mit $600-800 m^2/g$ die größte spez. Oberfläche. Sie liegt, weitgehend unabhängig von der Teilchengröße, zu $80-90\%$ zwischen den Silikatschichten, die diese Minerale aufbauen. Es handelt sich hier also größtenteils um innere Oberfläche. Wesentlich geringer ($50-200 m^2/g$) ist die spez. Oberfläche von Illiten, da diese nicht aufweitbar sind. Die spez. Oberfläche von Kaolinit variiert je nach Kristallgröße ($0,1-2 \mu m$) zwischen 10 und $150 m^2/g$.

Die spez. Oberfläche von Böden liegt im Allgemeinen im Bereich von wenigen m^2/g und reicht bis etwa $500 m^2/g$. Sie steigt mit dem Gehalt an Ton, aufweitbaren Mineralen und organischer Substanz.

Des Weiteren hängt die Ionensorption nicht nur von der spez. Oberfläche, sondern auch von der Oberflächenladung der Minerale ab. Generell erfordert die Bindung von Ionen an die Oberfläche, dass diese mit einer dem Ion entgegengesetzten Ladung ausgestattet ist. Die Ladung erzeugt ein elektrisches Feld, in das die Ionen hineingezogen werden. Negative Ladung kann auf zwei verschiedene Weisen entstehen: (a) durch isomorphen Ersatz in der Kristallstruktur des Sorbenten und (b) durch Abdissoziation von H^+ -Ionen von OH^- - und OH_2 -Gruppen der Oberfläche.

Der isomorphe Ersatz von höherwertigen durch niederwertige Kationen in den Silikatschichten der Tonminerale bedingt eine negative Schichtladung. Sie wird als permanente Ladung bezeichnet, weil sie in der Kristallstruktur verankert ist und ihre Höhe und damit die durch sie bedingte Austauschkapazität von äußeren Bedingungen unabhängig ist. Permanente Ladung gibt es praktisch nur bei den Schichtsilikaten. Die zweite Ladungsart, die auch als pH-abhängige oder variable Ladung bezeichnet wird entsteht, wenn Protonen (H^+) von der OH^- -besetzten Oberfläche der Sorbenten dissoziieren und hier eine negative Ladung hinterlassen, die durch ein Kation abgesättigt wird (Abb. 2-2). Dabei gilt, dass mit steigendem pH-Wert der Bodenlösung die Kationensorption ansteigt und mit sinkendem pH-Wert die Anionensorption steigt. Im letzteren Fall werden bevorzugt Protonen an die Sorbenten angelagert, wodurch diese eine positive Oberflächenladung erhalten und zum Ausgleich Anionen adsorbieren. Zudem nehmen sowohl Kationen- als auch Anionensorption mit zunehmender Salzkonzentration in der Bodenlösung zu. Die variable Ladung kommt außer bei Tonmineralen auch bei Huminstoffen, Oxiden und Hydroxiden vor.

Die beiden folgenden Gleichungen (Gl. 2-1 und 2-2) zeigen den Ablauf einer Kationen und Anionensorption. Dabei sind Si, Al, Fe und C (Carboxylgruppen) hier diejenigen Atome der Sorbenten, an welche die OH^- -Ionen der Oberfläche gebunden sind. M^+ ist ein Kation der Bodenlösung, das nach Dissoziation des H^+ -Ions in austauschbarer Form adsorbiert wird. Der Wert für n ist 1 oder 2. A- symbolisiert ein Anion.

Schema für die Kationensorption:



Schema für die Anionensorption



Neben der spez. Oberfläche und Ladung von Mineralen ist die Ionensorption im Weiteren auch abhängig vom Gehalt an organischer Substanz im Boden. Hier spielen vor allem Huminstoffe eine Rolle. Huminstoffe weisen eine negative Ladung auf, der sie ihre Fähigkeit zur Kationenadsorption verdanken. Diese negative Ladung entsteht durch Dissoziation von Protonen an Carboxyl $-(COOH)$, phenolischen OH^- , Enol- und anderen alkoholischen Gruppen. Die Ladung ist ausschließlich variabler Natur und stets negativ (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Gleichung 2-3 zeigt ein Beispiel einer solchen Dissoziation:



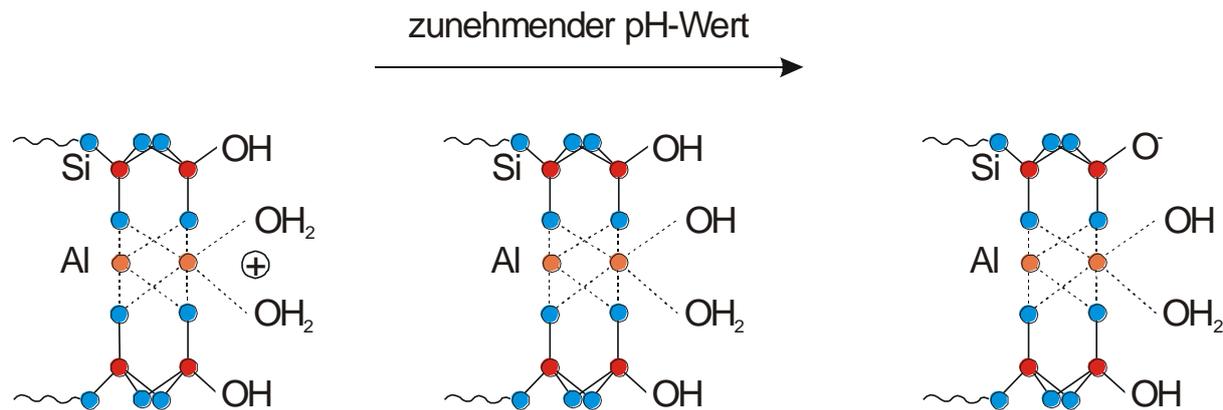


Abb. 2-2: Protonierung und Deprotonierung der Kanten in Abhängigkeit vom pH-Wert der Porenlösung (nach Lagaly 1993).

2.3.2.3. System Sorbent-Sorbat

Die geladene Oberfläche der Sorbenten wird, nach dem Prinzip der Elektroneutralität, durch Anlagerung von Ionen gleich hoher und entgegengesetzter Ladung neutralisiert, also die negativ geladene durch Kationen und die positiv geladene Oberfläche durch Anionen. Die Sorbenten werden aufgrund ihrer Oberflächenladung also von einer Sphäre umgeben, in der die Ionenkonzentration höher ist als in der umgebenden freien Lösung.

Die räumliche Trennung der ladungsausgleichenden Ionen von der Ladung der Sorbenten in Form einer elektrischen Doppelschicht erzeugt ein elektrisches Feld, das durch ein elektrisches Potential beschrieben werden kann. Dieses nimmt, wie die Kationenkonzentration, von der Oberfläche des Austauschers zur Lösung ab. Höhe und Verlauf des Potentials hängen von der Höhe der Ladung des Austauschers, der Wertigkeit der sorbierten Kationen und der Elektrolytkonzentration der umgebenden Lösung ab.

Für die Struktur dieser Doppelschicht existiert das Modell der diffusen Doppelschicht nach GOUY und STERN (Abb. 2-3), das die Verteilung der sorbierten Ionen an der Oberfläche des Sorbenten und die Beziehung zwischen Oberflächenladung und -potential beschreibt. Typisch für die negativ und permanent geladenen Schichtsilikate ist die Anreicherung der austauschbar gebundenen Kationen in Form eines diffusen Kationenschwarms. Im Ionenschwarm nimmt bei einem solchen Kationenaustauscher die Konzentration der Kationen mit der Entfernung von der Oberfläche in Form einer e-Funktion ab, die der Anionen dagegen zu. Dort, wo Kationen- und Anionenkonzentration sich nicht mehr ändern und gleich sind, beginnt die Gleichgewichtslösung.

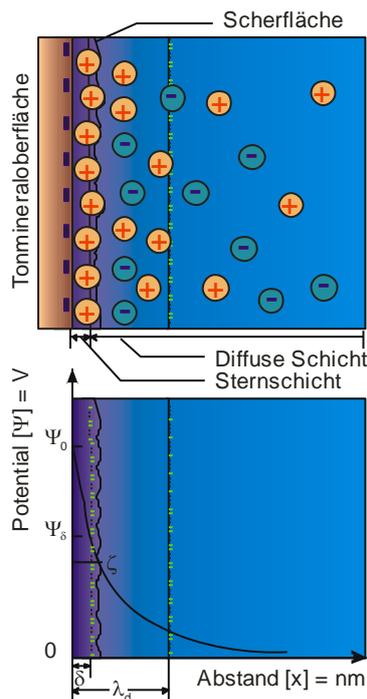


Abb. 2-3: Elektrische Doppelschicht und Potentialverlauf im Elektrolyt (nach PROBSTEIN 1994); ψ_0 Oberflächenpotential, ψ_δ Sternpotential, ζ Zeta-Potential und λ_d DEBYE-Länge.

Eine Verfeinerung dieses Doppelschichtmodells unterteilt den Ionenschwarm in eine innere, nah an der Oberfläche liegende, dicht besetzte Schicht (sog. Sternschicht) und eine äußere diffuse Schicht. Während die Ionen in der diffusen Schicht voll hydratisiert sind und rein elektrostatisch gebunden werden, sind die der Sternschicht vermutlich zum Teil dehydratisiert, weil sie stark von der negativen Ladung des Sorbenten angezogen werden. Höherwertige Kationen wie Ca^{2+} und Al^{3+} sind daher bevorzugt in der Sternschicht gebunden, Na^+ hält sich dagegen bevorzugt in der diffusen Schicht auf. Da der Ionenbelag der Austauscher vieler Böden von mehrwertigen Kationen beherrscht wird und Na^+ weitgehend fehlt, ist die diffuse Schicht in solchen vermutlich kaum ausgebildet (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

2.3.2.4. Kationenaustauschkapazität (KAK)

Während eines Fließvorgangs, z.B. beim Durchströmen eines Grundwasserleiters mit Grundwasser, tritt das Wasser mit adsorptiv wirksamen Mineralen und organischen Bestandteilen des Grundwasserleiters in Wechselwirkung. Dabei werden die dissoziierten Ionen und kolloidalen Moleküle durch die Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche von Kristallen oder Kolloiden gebunden. Diese Bindung ist häufig nur sehr schwach, bei einigen Mineralen werden die Ionen aber auch im Kristallgitter adsorptiv eingebunden. Diese Art der Bindung ist die Voraussetzung für den Ionenaustausch, bei dem Ionen im stöchiometrischen Verhältnis durch andere ersetzt werden (HÖLTING & COLDEWEY 2005).

Der Ionenaustausch im Allgemeinen ist praktisch eine intensiv wirksame Adsorption, wobei die Ionen im Kristallgitter eingebunden, aber wieder gegen andere ausgetauscht werden können. Die Austauschvorgänge zwischen den z.B.

im Grundwasser gelöst und den im Austauscher gebundenen Ionen sind also umkehrbar. Die wichtigsten „natürlichen“ austauschbaren Kationen sind Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, K^+ -, Na^+ -, sowie Al^{3+} - und H^+ -Ionen. Potentielle Schadstoffe wie z.B. Pb, Cd, Hg, Cr, Sr u.a. können, soweit sie als Kationen im Grundwasser vorliegen, adsorbiert und ausgetauscht werden (PIETSCHMANN 1997).

Als Ionenaustauschkapazität (KAK) wird üblicherweise die äquivalente Stoffmenge an austauschbaren Ionen in mmol/100g fester Substanz bei einem pH-Wert von 7 angegeben (HÖLTING & COLDEWEY 2005). In diesem Fall wird auch von der potentiellen Kationenaustauschkapazität (KAK_{pot}) gesprochen. Diese ist zu unterscheiden von der effektiven Kationenaustauschkapazität (KAK_{eff}), die bei dem jeweiligen pH-Wert des Bodens bestimmt wird.

Die KAK von Böden wird durch Art und Gehalt an Tonmineralen, organischen Bestandteilen, Oxiden, Hydroxiden und dem pH-Wert bestimmt und variiert daher in einem weiten Bereich. Die KAK_{eff} liegt umso mehr unterhalb der KAK_{pot} , je tiefer der pH-Wert und je höher der Anteil an variabler Ladung ist (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

2.3.2.5. Selektiver Kationenaustausch

Bei der Adsorption verschiedener Kationen an der Oberfläche eines Austauschers findet durch eine relative Bevorzugung von Kationen großer Haftfestigkeit, bzw. Benachteiligung bestimmter Kationen geringer Haftfestigkeit eine Selektion statt, die weniger vom Austauscher als vielmehr von den betroffenen Ionen selbst sowie zum Teil auch von Milieuparametern abhängt. So steigt die Haftfestigkeit und damit der relative Anteil am Kationenbelag des Austauschers generell mit der Valenz und dem abnehmenden effektiven Durchmesser des betreffenden Kations. Dieser entspricht dem Durchmesser des hydratisierten Ions und ist gemäß seiner Hydratationsenergie umso größer, je kleiner der Ionenradius und die Ladung des Kations sind (ROEHL 2002). Innerhalb des periodischen Systems der Elemente ergibt sich damit für die in Frage kommenden Kationen eine ansteigende Haftfestigkeit von links nach rechts sowie innerhalb der gleichen Gruppe von oben nach unten und damit etwa folgende Reihe: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+}$. In dieser so genannten lyotropen Reihe nimmt die Selektion oder Eintauschbarkeit von links nach rechts zu, die Austauschbarkeit im gleichen Verhältnis ab, und bei einem beispielsweise Ca^{2+} sowie Na^+ enthaltenden Elektrolyten wird das Ca/Na-Verhältnis des Kationenbelags größer sein als dasjenige des Elektrolyten (ROEHL 2002).

2.3.2.6. Sorptionsverhalten organischer Verbindungen

Neben der Adsorption von Ionen kommt es auch zur Adsorption von organischen Verbindungen in tonmineralhaltigen Böden. Die Vorgänge sind hierbei ähnlich wie bei der Ionensorption und hängen von den Eigenschaften der Organika ab, wie z.B. deren Polarität, Polarisierbarkeit, Löslichkeit, Größe, Form und ihre Fähigkeit Wassermoleküle zu ersetzen. Organische Verbindungen interagieren mit den Tonmineralen, in dem sie an deren spezifische Oberfläche adsorbieren, durch Ionenaustausch eingelagert werden oder durch Interkalation. Kationische Organika können anorganische Kationen der Tonminerale ersetzen. Für den Fall, dass das organische Kation größer ist als das anorganische, können nicht alle austauschbaren Kationen ersetzt werden. Neben der Adsorption organischer Verbindungen an Tonminerale ist auch deren Affinität zu organischen

Komponenten, die in Böden vorkommen, hervorzuheben. Auf diese Eigenschaft wird unter anderem auch im technischen Bereich eingegangen, wo speziell mit Organika versetzte Tone z.B. als Schadstoffbarrieren für organische und anorganische Schadstoffe, eingesetzt werden (MITCHELL 1993).

2.3.4. Mathematische Beschreibung von Sorptionsvorgängen

Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptiv liegt vor, wenn gleich viele Partikel adsorbieren wie desorbieren. Die Adsorption ist vor allem vom Dampfdruck, der Konzentration, der Temperatur und von den Eigenschaften des Adsorbats sowie des Adsorbenten abhängig. Die mathematische Beschreibung beruht auf dem Nernst`schen Verteilungsgesetz (FETTER 1999):

$$K_d = \frac{C_s}{C_l} \quad (\text{Gl 2-4})$$

mit:

K_d	Verteilungskoeffizient der Feststoff- und Flüssigkeitsphase [l/kg]
C_s	sorbierte Stoffmenge [mol/kg]
C_l	Konzentration der Gleichgewichtslösung [mol/l]

Der K_d -Wert gibt die Verteilung der Stoffmenge zwischen der Feststoff- und der Flüssigkeitsphase im Gleichgewicht an. Die graphische Darstellung erfolgt durch Auftragen der adsorbierten Stoffmenge C_s gegen die Konzentration der Gleichgewichtslösung C_l nach Erreichen eines Gleichgewichts bei konstanter Temperatur (Isotherme). Für die Beschreibung dieser Verteilung wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt (Abb. 2-4). Die häufigsten angewendeten Isothermen-Modelle sind (WEDLER 2007):

Adsorptionsisotherme nach HENRY (1922)

Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR (1918)

Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH (1926)

Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmet & Teller (BET) (1938)

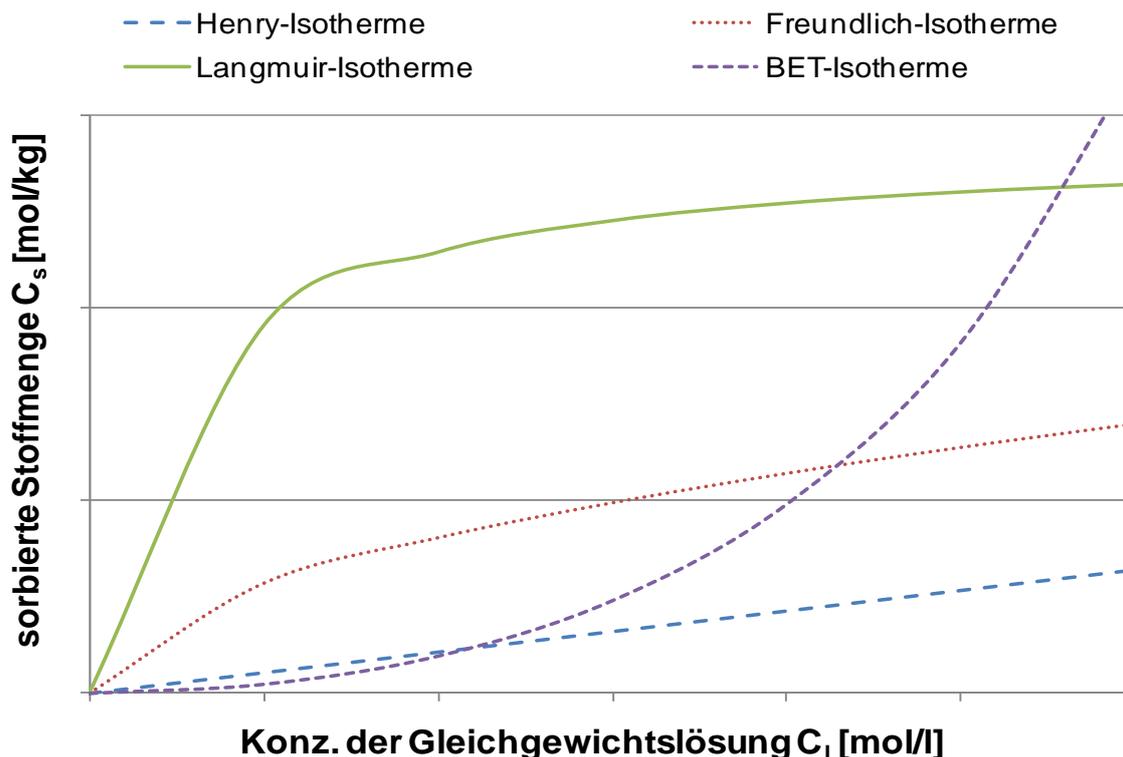


Abb. 2-4: Isothermentypen

Die Langmuir- und BET-Isothermen sind ursprünglich entwickelt worden um die Gasphasenadsorption zu beschreiben. Sie finden aber auch Anwendung bei der Beschreibung von Adsorptionsvorgängen aus der flüssigen Phase. Die Adsorptionsisothermen können linear oder nichtlinear verlaufen. Das Henry-Adsorptionsmodell geht von einem linearen und konzentrationsunabhängigen Verteilungsgleichgewicht aus, womit der Verteilungskoeffizient K_d konstant bleibt. Dem Modell liegt die Annahme zu Grunde, dass dem Adsorbat genügend gleichwertige Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Die Gültigkeit des Modells ist zumeist nur bei geringen Konzentrationen gegeben, da bei höheren Konzentrationen und bei zunehmender Belegung der Adsorptionsplätze die empirischen Isothermen zumeist nicht mehr linear verlaufen. Die lineare Henry-Isotherme leitet sich direkt aus dem Nernst'schen Verteilungsgesetz ab (HENRY 1922):

$$C_s = K_d \cdot C_l \quad (\text{Gl 2-5})$$

Die Langmuir-Isotherme beschreibt einen hyperbolischen Kurvenverlauf und geht von energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen, von einer Adsorption in einer monomolekularen Lage und von keinen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten aus. Zwei zusätzliche Parameter werden eingeführt, der Sättigungswert q_0 , welchem sich die Kurve mit zunehmender Konzentration asymptotisch annähert und die Adsorptionskonstante b , die den Koeffizienten der Bindungsenergie darstellt. Der Sättigungswert q_0 ist die maximale Menge, die am Feststoff adsorbiert werden kann (Gl 2-6) (LANGMUIR 1918). Das Modell beschreibt nur die Chemisorption und berücksichtigt keine Physisorption (BARROW 1973).

$$C_s = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_l}{1 + b \cdot C_l} \quad (\text{GI 2-6})$$

mit:

q_0 Sättigungswert bzw. Adsorptionsmaximum [mol/kg]

b Adsorptionskonstante, Koeffizient der Bindungsenergie [l/mol]

Das Freundlich-Modell besitzt in der doppellogarithmischen Darstellung einen linearen Verlauf. Das Modell wurde empirisch entwickelt und geht davon aus, dass nicht alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Die hochenergetischen Adsorptionsplätze nehmen mit zunehmender Sorption exponentiell ab. Die Freundlich-Gleichung lautet (FREUNDLICH 1926):

$$C_s = K_F \cdot C_l^{N_F} \quad (\text{GI 2-7})$$

mit:

K_F Freundlichkonstante [(l/kg)^{N_F}]

N_F Freundlichexponent [-]

Der Freundlichexponent N_F ist ein Maß für die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption. Für N_F gleich 1 wird K_F gleich K_d und somit geht die Freundlich-Isotherme in die Henry- Isotherme über. Die nichtlineare Brunauer, Emmet & Teller-Isotherme (BET-Isotherme) ist eine Weiterentwicklung der Langmuir-Isotherme. Sie berücksichtigt zusätzlich die Physisorption. Bei geringen Konzentrationen ist sie ebenfalls linear. Die BET-Gleichung lautet (BRUNAUER et al. 1938):

$$C_s = \frac{q_0 \cdot K_{BET} \cdot C_l}{(C_{sat} - C_l) \cdot [1 + (K_{BET} - 1) \cdot C_l / C_{sat}]} \quad (\text{GI 2-8})$$

mit:

q_0 Adsorptionsmaximum [mol/kg]

K_{BET} BET-Sorptionskoeffizient [l/mol]

C_{sat} Sättigungskonzentration [mol/l]

Da eine mehrlagige Sorption berücksichtigt wird, nimmt das Adsorptionsmaximum einen anderen Wert ein als bei der Langmuir-Isotherme. Die BET-Isotherme kann ebenfalls doppellogarithmisch dargestellt werden. Eine linearisierte Form erhält man durch Auftragen von:

$$y = \frac{C_l}{C_s \cdot (C_{sat} - C_l)} \quad \text{gegen} \quad x = \frac{C_l}{C_{sat}} \quad (\text{GI 2-9})$$

Somit kann der BET-Sorptionsparameter und die Sättigungskonzentration graphisch ermittelt werden (GREGG & SING 1982):

$$K_{BET} = \frac{m}{b+1} \quad \text{und} \quad C_{sat} = \frac{1}{m+b} \quad (\text{GI 2-10})$$

mit:

m Steigung der Regressionsgeraden

b Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden

Über den mittels der Isothermen ermittelten Verteilungskoeffizienten lassen sich nun weitere wichtige Sorptionsparameter bestimmen. Dazu gehört z.B. der sorptionsbedingte Retardationsfaktor, der die Verlangsamung eines Stoffes, in Bezug auf das sich bewegende Medium in dem er transportiert wird, beschreibt. Es gilt folgende Formel (FETTER 1999):

$$R_d = 1 + K_d \cdot \frac{\rho_t}{n} \quad (\text{GI 2-11})$$

mit:

R_d Retardationsfaktor [-]

ρ_t Trockendichte [kg/m^3]

n Porosität [-]

2.3.5. Anmerkung

Die ab Kapitel 2.3.2. erläuterten Vorgänge lassen sich in ihrer Gesamtheit auch auf Hinterfüllmassen beziehen, da diese im Prinzip, wie Böden auch, aus einem Gemenge von Mineralen und z.T. auch organischem Material bestehen, das ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen kann. Bei den Hinterfüllmassen ist noch hervorzuheben, dass diese, im Vergleich zu den natürlich entstandenen Böden und geologischen Einheiten, künstlich hergestellt sind und sich ihre Zusammensetzung nach den anwendungstechnischen Anforderungen richtet.

3. Material und Methoden

3.1. *Durchströmungsversuche*

Der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert oder k_f -Wert ist nach dem Gesetz von Darcy der Proportionalitätsfaktor, der das Verhältnis von Filtergeschwindigkeit v_f zu hydraulischem Gefälle I beschreibt (DIN 18130-1 1989):

$$v_f = k_f \cdot I \quad (\text{Gl. 3-1})$$

mit:

v_f	Filtergeschwindigkeit [m/s]
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
I	hydraulischer Gradient [-]

Zur Ermittlung des k_f -Wertes nach DIN 18130 wird ein zylindrischer Probekörper, der z.B. aus einer Hinterfüllmasse oder einem Boden bestehen kann, unter Wirkung eines hydraulischen Gefälles I mit Wasser durchströmt und die Durchflussrate Q bestimmt.

Es gilt:

$$Q = A \cdot v_f \quad (\text{Gl 3-2})$$

und somit:

$$k = \frac{Q}{I \cdot A} \quad (\text{Gl 3-3})$$

mit:

k	Durchlässigkeitsbeiwert bei Versuchstemperatur T [m/s]
Q	Durchflussrate [m^3/s]
A	Durchströmte Fläche [m^2]

Dieser Wert stellt nun den Durchlässigkeitsbeiwert bei Versuchstemperatur T dar und muss durch eine Korrektur auf den k_f -Wert, welcher bei 10 °C definiert ist, umgerechnet werden (DIN 18130-1 1989):

$$k_f = \frac{1,359 \cdot k}{1 + 0,0337 \cdot T + 0,00022 \cdot T^2} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Die Durchströmung der Probe erfolgt in Triaxialzellen (Abb. 3-1). Dabei wird die Probe mit zwei Filterplatten in die Triaxialzelle eingebaut und mit einem Latexschlauch ummantelt. Der Hohlraum in der Zelle wird mit Wasser aufgefüllt, auf welches ein Aussendruck P_a gegeben wird, der immer höher sein muss als der Innendruck P_i . Dieser Aussendruck presst den Latexschlauch an die Wände der Probe und verhindert so Umläufigkeiten. Schließlich wird die Oberwasser-säule angeschlossen und gegebenenfalls ein zusätzlicher Innendruck P_i aufgebracht. Gemessen werden Oberwasserdruck, Höhe der Oberwasser-säule und Menge des Wassers im Auffanggefäß. Daraus lässt sich dann bei bekannter Höhe des Unterwassers sowie dem Probendurchmesser die Durchlässigkeit errechnen (DIN 18130-1 1989).



Abb. 3-1: Aufbau eines Durchströmungsversuchs in einer Triaxialzelle

Gl. 3-5, zur Berechnung des k_f -Werts, zeigt dessen Abhängigkeit sowohl von den Eigenschaften der zu durchströmenden Probe als auch von den physikalischen Eigenschaften des durchströmenden Fluids (HÖTZL et al. 1999):

$$k_f = \frac{g}{\nu} \cdot K \quad (\text{Gl. 3-5})$$

mit:

- g Erdbeschleunigung [m/s^2]
- ν kinematische Viskosität des Fluids [m^2/s]
- K spezifische Permeabilität [m^2]

Die spezifische Permeabilität ist ein gesteinspezifisches Maß der Durchlässigkeit, das im Unterschied zum k_f -Wert unabhängig von den Eigenschaften der Flüssigkeit und der Erdbeschleunigung ist (HÖTZL et al. 1999).

Die kinematische Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Sie beruht auf der intermolekularen Reibung in der Flüssigkeit und ist von dessen Dichte und der dynamischen Viskosität abhängig, wobei folgende Beziehung gilt (HÖLTING 2005):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

mit:

- η dynamische Viskosität [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]
- ρ Dichte [kg/m^3]

Die dynamische und kinematische Viskosität nehmen mit der Temperatur funktionell ab. Allgemein ist zu sagen, dass mit zunehmender kinematischer Viskosität die Fließfähigkeit eines Fluids abnimmt (HÖLTING 2005).

3.1.1 Herstellung der Probenkörper

Die zylindrischen Probenkörper für die Durchströmungsversuche müssen im Vorfeld hergestellt werden. Je nach Material erfolgt dies auf unterschiedliche Art und Weise. Bei Böden wird das Material in eine vorgefertigte metallische Zylinderform eingegeben und mit einem Proctorversuch verdichtet. Die

Verdichtung erfolgt manuell mittels eines Schlagbolzens, der auf das in der Form befindliche Material aufgesetzt wird. An diesem Bolzen befindet sich ein Fallgewicht, das manuell angehoben und fallengelassen wird, so dass es durch die Kraft die das Fallgewicht auf den Bolzen und letztlich auf das Material überträgt, zu einer Verdichtung des Materials kommt. Nach der Verdichtung wird der Boden aus der Zylinderform gepresst und kann dann für den Versuch in die Triaxialzelle eingebaut werden.

Die Hinterfüllmaterialien werden vom Hersteller in Form von Pulver geliefert. Der Hersteller gibt Wasser-Feststoffverhältnisse an, nach denen auch die Probenkörper angesetzt wurden. Die zähflüssige Masse wurde in Zylinder abgefüllt und anschließend in der Form unter Wasser 28 Tage ausgehärtet. Der ausgehärtete Probekörper wird danach in die Triaxzelle eingebaut. Neben den konventionellen Hinterfüllmaterialien wurde im Zuge des Projektes auch eine Hinterfüllung in Pelletform untersucht. Für die Durchströmungsversuche werden diese in eine vorgefertigte zylindrische Kunststoffform gegeben, die direkt in die Triaxialzelle eingebaut werden kann. Die Pellets quollen dann nach dem Start des Durchströmungsversuchs, im Kontakt mit dem durchströmenden Fluid auf.

3.2. Batch-Versuche

Der Batch-Versuch dient im Allgemeinen dazu, Informationen über die Mobilität und Verteilung verschiedener Stoffe, z.B. im Boden, Wasser oder in der Luft, zu erhalten. Dabei spielen die Vorgänge der Adsorption und Desorption eine wesentliche Rolle. Im Folgenden wird speziell auf das Verhalten im Bodenbereich eingegangen.

Zielsetzung der Batch-Versuche war die Ermittlung der Sorptionskapazität der Böden und Hinterfüllmaterialien gegenüber Kalium, Ethylenglykol und Formiat und das Aufstellen von Sorptionsisothermen. Für die sorptive Bewertung wird ein bestimmtes Volumen des in Lösung befindlichen Stoffes zu einer bestimmten Menge Bodenprobe gegeben. Diese Mischung wird über eine geeignete Zeit auf einem Schütteltisch geschüttelt. Nach Erreichen der Schüttelzeit wurden die Proben bei 2400 U/min 30 Minuten zentrifugiert. Aus der überstehenden Lösung wurden mit einer Spritze das Probenvolumen entnommen und in Zentrifugenröhrchen überführt. Neben einer Parallelprobe wurden Blindproben mitgemessen.

Anschließend wird sie zentrifugiert, filtriert und letztlich das erhaltene Fluid analysiert. Die Menge des Stoffes die vom Boden sorbiert wurde, ergibt sich aus der Differenz der Konzentration des Stoffes, die Anfangs in der Lösung vorhanden war und der Konzentration in der filtrierten Lösung am Ende des Experiments (OECD 2000). Die Konzentrationen werden je nach eingesetztem Stoff z.B. mittels eines Gaschromatographen oder einem Atom-Absorptions-Spectrophotometer gemessen.

Da die Fluide Hochkonzentriert vorliegen, mussten sie vor Versuchsbeginn verdünnt werden. Die Verdünnung erfolgte entsprechend der Probenmenge und der Kationenaustauschkapazität, die vor Versuchsbeginn bestimmt wurden.

3.3. Chemische Untersuchungsmethoden

3.3.1. Bestimmung der Ethylenkonzentration mit Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie ist heute die am weitesten verbreitete Methode zur Trennung chemisch sehr ähnlicher Substanzen wie z. B. verschiedener MKW,

Alkohole oder LCKW. Sie kann sowohl zur qualitativen Identifizierung als auch zur quantitativen Bestimmung getrennter Substanzen herangezogen werden (SKOOG & LEARY 1996).

In der Gaschromatographie stellt ein inertes Gas, z. B. Helium, die mobile Phase dar, welche eine Säule, in der sich die stationäre Phase befindet, durchströmt. Die zu analysierenden Stoffe im gas- oder dampfförmigen Zustand lassen sich sowohl adsorptions- als auch verteilungschromatographisch trennen (SCHWEDT 1995). Je nachdem, wie stark die zu analysierende Substanz mit der stationären Phase in Wechselwirkung tritt, wird sie in der Trennsäule unterschiedlich lange zurückgehalten. Die sog. Retentionszeit ist substanzspezifisch und abhängig von der Substanz selbst, der Beschaffenheit der Säule und dem verwendeten Temperaturprogramm.

Bei der Gaschromatographie wird die Probe am Anfang der Trennsäule verdampft, oder durch spezielle Einlasssysteme (Head-Space-Technik) in die Säule geleitet. In der Säule findet der chromatographische Trennvorgang statt. Die getrennten Substanzen passieren dann nach Verlassen der Säule in der Gasphase einen Detektor, der die Bestandteile des aufgetrennten Probengemisches quantifiziert (SCHWEDT 1995).

Um sowohl Boden- als auch Wasser- und Luftproben unter denselben Bedingungen messen zu können, wurde zur Probeninjektion die Head-Space-Technik eingesetzt. Diese dient dazu, flüchtige Bestandteile von einer nicht oder nur schwer flüchtigen Matrix abzutrennen. Nach den Gesetzen von HENRY und RAOULT ist der Dampfdruck proportional dem Molenbruch, dem Aktivitätskoeffizienten und dem Dampfdruck der reinen Substanz (SCHWEDT 1995). Wird nun eine Wasserprobe oder eine Bodensuspension auf eine bestimmte Temperatur (hier 90 °C) erwärmt, so stellt sich ein definiertes Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein. Damit kann der Autosampler ein definiertes Volumen aus dem Dampfraum des Probengefäßes ohne eine störende Matrix entnehmen.

Die durchgeführten GC-Messungen der Wasserproben wurden alle mit einem Gaschromatographen vom Typ HP 5890 II mit Head-Space-Autosampler (HP 19395 A) der Firma HEWLETT PACKARD entsprechend der DIN 38407, Teil 5 (1991) durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine 60 m lange Dünnschicht-Kapillarsäule vom Typ RTX-5 der Firma RESTEK CORPORATION eingesetzt.

3.3.2. Kationenbestimmung mit AAS

Den jeweiligen DIN-Normen entsprechend erfolgte die Analyse der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallkationen in den Lösungen mit einem Atomabsorptionsspektrometer 3030B der Firma Perkin-Elmer.

Das Prinzip der AAS-Messung beruht auf der Absorption optischer Strahlung durch Atome im Gaszustand. Dabei gehen die Atome vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Da bei jedem Element nur bestimmte energetische Übergänge möglich sind wird auch nur Strahlung absorbiert, die diesen Energiedifferenzen äquivalent ist. Werden also Atome eines Elements im Grundzustand in der Gasphase mit Licht eines Kontinuumstrahlers bestrahlt, erfolgt eine Abschwächung der Strahlung nur auf für das Element typische Wellenlängen (Skoog & Leary 1996).

Nach dem Gesetz von Lambert-Beer:

$$A(\lambda) = k(\lambda) \cdot d \cdot c$$

(Gl. 3-7)

mit:

$A(\lambda)$	spektrales Absorptionsmaß/Extinktion [-]
$k(\lambda)$	spektraler Absorptionskoeffizient [m ⁻¹]
d	Schichtdicke in der beim Strahlungsdurchgang Absorption stattfindet [m]
c	Konzentration des Elements in der Lösung [mg/l]

lässt sich nun, aus der Extinktion bzw. der Menge der absorbierten Energie einer bestimmten Wellenlänge, die Konzentration des Elements in der Lösung bestimmen (Skoog & Leary 1996).

Als Strahlungsquelle wird eine Mehrelement-Hohlkathodenlampe verwendet. Hierbei handelt es sich um einen edelgasgefüllten Glaszylinder, in den zwei Elektroden eingeschmolzen sind. Die Kathode hat hierbei die Form eines Hohlzylinders und ist aus dem zu bestimmenden Element hergestellt. Durch Anlegen einer Hochspannung kommt es zu einer Glimmentladung und das Spektrum der ausgesendeten Strahlung entspricht dem Emissionsspektrum des Kathodenmaterials (Skoog & Leary 1996).

Als Atomisierungseinrichtung dient ein mit einem Gasgemisch betriebener Schlitzbrenner. Für die Anwendung in dieser Arbeit wurde der Brenner mit einem Luft-/Acetylen-Gemisch betrieben. Die flüssige Probe wird in den Brennerkopf eingesaugt, zerstäubt und gelangt mit dem Brennergas in die Flamme. Diese wird der Länge nach von der Hohlkathodenlampe durchstrahlt (Skoog & Leary 1996).

Neben der Absorptionstechnik wurde auch noch die Emissionstechnik (AES) verwendet. Hierbei kommt das umgekehrte Prinzip zum tragen. Die Atome in der Flamme werden angeregt und fallen dann wieder in den Grundzustand zurück, wobei sie Energie einer spezifischen Wellenlänge abgeben. Diese wird detektiert und nach dem Lambert-Beerschen Gesetz kann daraus die Konzentration bestimmt werden (Skoog & Leary 1996).

Als Probenvorbereitung werden die zu untersuchenden Lösungen zunächst auf messbare Konzentrationen herunterverdünnt. Hierbei benötigt man Verdünnungen von 1:1,051 bis 1:10.000. Zusätzlich werden die Proben mit 65%iger Salpetersäure versetzt um mögliche Ausfällungen zu vermeiden. Außerdem gibt man im Überschuss CsCl als Ionisationspuffer hinzu. Dies ist notwendig, da Atome in der Flamme durch zu große Energiezufuhr in höhere Anregungszustände überführt oder sogar ionisiert werden. Passiert dies, absorbieren sie nicht mehr auf der spezifischen Wellenlänge und sind für die Analyse verloren. Um das zu verhindern, wird im Überschuss ein sehr leicht ionisierbares Element hinzugegeben, wodurch das Ionisationsgleichgewicht so weit verschoben wird, dass praktisch keine Ionisation des zu analysierenden Elements mehr stattfindet. Bei Messungen von Silber muss als Ionisationspuffer CsNO₃ verwendet werden, da bei Verwendung von CsCl, AgCl aus der zu messenden Lösung ausfallen würde und somit das Messergebnis verfälschen und das Messgerät beschädigen könnte (Skoog & Leary 1996).

Tab. 3-1 zeigt die im Zuge des Projektes gemessenen Ionen und deren Parameter für die Messungen.

Tab. 3-1: Gemessene Elemente und deren Messparameter

Element	Wellenlänge	Emission	Absorption	Konzentrations- bereich	Pufferlösung
Natrium	589,0	√	-	1:1,051 – 1:1000	CsCl
Kalium	766,5	√	-	1:1,1051- 1:10000	CsCl
Kalzium	422,7	-	√	1:50-1:100	CsCl
Magnesium	285,2	-	√	1 :1,051-1 :100	CsCl
Silber	328,1	-	√	1 :100–1_1000	CsNO ₃

3.3.3. Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung der pH-Werte von Wasserproben erfolgte nach DIN 38404, Teil 1 (1984) mit einem Messgerät vom Typ pH197 der Firma WTW. Als Sonde wurde eine InLab 417-pH der Firma METTLER TOLEDO verwendet.

3.3.4. Bestimmung des Redoxpotentials (EH-Wert)

Die Bestimmung des Redoxpotentials (Eh-Werts) der Wasserproben erfolgte nach DIN 38404, Teil 6 (1984) mit dem Messgerät pH197 der Firma WTW. Als Sonde kam eine InLab 501-Redox der Firma Mettler Toledo zum Einsatz.

3.3.5. Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in Wasserproben wurde ein temperaturkompensiertes Konduktometer-Salinometer mit Standard-Leitfähigkeitsmeßzelle (WTW, LF197) und dazugehöriger Elektrode aus aktivierter Kunstkohle (Tetra-Con) verwendet.

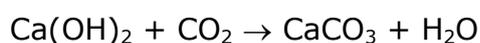
3.4. Bodenmechanische und physikalische Untersuchungsmethoden

3.4.1. Bestimmung des Glühverlustes durch Ofentrocknung

Der Glühverlust wurde durch Aufheizen der vorgetrockneten Proben auf 550 °C im Muffelofen nach DIN 18128 (1990) durchgeführt. Durch diese Methode kann der Anteil der organischen Bestandteile eines Bodens abgeschätzt werden. Da Tonminerale (z. B. Kaolin) bei diesen hohen Temperaturen ebenfalls zerstört werden, erfolgten zusätzliche Messungen bei 400 °C.

3.4.2. Bestimmung des Karbonatgehaltes

Die Bestimmung des Karbonatgehalts erfolgte gasvolumetrisch mit Hilfe eines SCHEIBLER-Gasometers nach DIN 18129 (1990). Da keine Temperaturmessung innerhalb des Reaktionsgefäßes möglich war, wurden alle Proben solange beobachtet, bis sich die Temperatur im Reaktionsgefäß an die Raumtemperatur angeglichen hat. Ferner mussten alle Proben unmittelbar nach der Probennahme gemessen werden, da sonst die Hydroxide mit dem Kohlendioxid der Luft entsprechend folgender Gleichung reagiert (RIEDEL 1990)



Gl. 3-8

und damit einen zu hohen Karbonatgehalt vorgetauscht hätten.

3.4.3. Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK)

Zur Bestimmung der KAK diverser Bodenproben wurden die Ammoniumthiocyanat-Methode nach MÜLLER-VONMOOS & KAHR (1982) sowie die calcitgesättigte Thioharnstoff-Methode nach DOHRMANN & ECHLE (1994) verwendet.

3.4.4. Bestimmung des Boden-pH

Die Bestimmung des pH-Werts des Bodens erfolgte nach DIN 19684, Teil 1 (1990) mit einem pH-Messgerät pH197 der Firma WTW und einer Suspensionssonde NEUKUM pH120.

3.4.5. Bestimmung des Wassergehaltes

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Bodenproben wurde durch Trocknung bei 105 °C nach DIN 18121, Teil 1 (1976) durchgeführt.

3.4.6. Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens

Das Wasseraufnahmevermögen der Bodenproben wurde nach DIN 18132 (1993) mit dem Wasseraufnahmegerät nach ENSLIN/NEFF durchgeführt.

3.4.7. Bestimmung der Korndichte und der Gesamtporosität

Die Bestimmung der Korndichte mit Kapillarpknometern erfolgte nach DIN 18124 (1989). Bei bekannter Trockendichte ρ_d und Korndichte ρ_s lässt sich daraus die Gesamtporosität n berechnen (PRINZ 1997):

$$n = 1 - \left(\frac{\rho_d}{\rho_s} \right)$$

Gl. 3-9

3.4.8. Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung wurde je nach Bodenprobe durch Siebung bzw. Sedimentation nach DIN 18123 (1983) bestimmt.

3.4.9. Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist eine etablierte, bequeme und schnelle Methode, um die Porengröße und die Porengrößenverteilung von trockenen Proben vor allem im Makro- und Mesoporenbereich zu ermitteln. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Gasadsorption (HAUS 1993) ist die relativ unkomplizierte und schnelle Durchführung der Messung über ein weites Porenspektrum.

Das Grundprinzip der Quecksilberporosimetrie beruht auf der Tatsache, dass der Druck, der nötig ist, um Quecksilber in eine runde Pore hineinzupressen, proportional zu deren Porendurchmesser ist. Bei der Porosimetriemessung wird daher der Druck stufenweise erhöht, und das Quecksilbervolumen ermittelt, das bei der jeweiligen Druckstufe in die Bodenprobe gepresst wird. Anhand des Quecksilbervolumens der einzelnen Druckstufen lässt sich mit Hilfe mathematischer Berechnungen die Porengrößenverteilung, die Porenflächenverteilung und das Porenvolumen bestimmen (KRAUSS 2000). Eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen sowie die Diskussion über limitierende Faktoren der Methode finden sich in DULLIEN (1992), HAUS (1993) und WEBB & ORR (1997).

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberintrusion ist in der DIN 66133 (1993) festgelegt.

Da die Proben zur Messung wasserfrei sein müssen und bei der Trocknung keine Gefügeveränderung erfahren dürfen (HAUS 1993), gilt es bei der Probenvorbereitung, größte Sorgfalt einzuhalten. Hierzu wurden die Bodenproben in Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 5 mm unterteilt und gefriergetrocknet. Die Messungen der so vorbereiteten Proben wurde mit einem Quecksilberporosimeter vom Typ Autopore III Analyzer der Firma MICROMERITICS INSTRUMENTS CORPORATION durchgeführt, mit dem sich Porendurchmesser zwischen 360 μm und 3 nm bestimmen lassen.

3.4.10. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Oberfläche eines leitfähigen Festkörpers von einem scharf fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters überstrichen, wobei unterschiedliche Signale wie rückgestreute, Sekundär- und Auger-Elektronen, Röntgenfluoreszenz sowie Photonen unterschiedlicher Energie zu beobachten sind. Bei der hier verwendeten Methode wurde mittels eines Elektronendetektors das Signal der Sekundär-Elektronen erfasst und in ein Bild der Probenoberfläche umgewandelt. Der genaue Aufbau und die Funktionsweise der einzelnen Bauteile eines Rasterelektronenmikroskops sind bei SKOOG & LEARY (1992) abgehandelt.

Da Bodenproben elektrisch nicht leitfähig sind, wurden die gefriergetrockneten Proben mittels Leitsilber auf einem Probenträger befestigt und unter einem Vakuum von ca. 10E^{-3} bar in einer Argonatmosphäre mit einem 50 nm dicken Goldfilm bedampft.

3.5. Mineralogische Untersuchungsmethoden

3.5.1. Röntgendiffraktometrie

Die Bestimmung des semiquantitativen Mineralbestands erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen der Minerale in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand basiert. Das Verfahren wird ausführlich bei SKOOG & LEARY (1996) beschrieben.

Die mineralogische Zusammensetzung wurde qualitativ aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelt, die Gehalte wurden semiquantitativ aus den Peakhöhen bzw. Peakflächen abgeschätzt. Dabei wurden die Gehalte an Quarz und Feldspat ergänzend nach der Additionsmethode und nach der Methode des inneren Standards bestimmt (HARDY 1992).

Zunächst wurden von den Bodenproben Pulverpräparate hergestellt. Hierzu wurde die Probe bei 60°C getrocknet, schonend in einer Achatmühle gemahlen und auf Probenträger aufgetragen. Zusätzlich wurden Texturpräparate der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ hergestellt. Alle Präparate wurden mit einem Röntgendiffraktometer (SIEMENS D-500, Cu-K α -Röhre, 40 kV, 30 mA, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) im Winkelbereich von $2\theta = 1^\circ - 65^\circ$ (Pulver) bzw. $1^\circ - 15^\circ$ (Textur) aufgenommen und unter Verwendung der JCPDS-Datei (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) sowie den Angaben von THOREZ (1976) und TRIBUTH & LAGALY (1991) ausgewertet.

Zur Quantifizierung der Tonminerale wurden die Peaks der einzelnen Tonminerale anhand der Ethylenglykol-Texturdiffraktogramme mit einem Fit-Programm (Diffrac-AT-Software) modelliert. Die Prozentanteile der Tonminerale wurden dann aus dem Verhältnis der integrierten Peakflächenintensitäten ermittelt

(JONES 1989). Dabei wurde von der vereinfachenden Annahme ausgegangen, dass die bevorzugte Orientierung im Texturpräparat für alle untersuchten Tonminerale gleich ist (REYNOLDS 1989). Weiterhin wurde berücksichtigt, dass die einzelnen Tonminerale bei gleichen Anteilen unterschiedliche Reflexintensitäten aufweisen können. Zur Korrektur dieses Effektes wurden die bei SCHWERTMANN & NIEDERBUDE (1993) angegebenen Faktoren verwendet.

3.6. *Untersuchte Materialien*

3.6.1. Böden und Hinterfüllmaterialien

In diesem Kapitel werden die untersuchten Feststoffe charakterisiert. In Tab. 3-2 sind die Physiko-chemischen Eigenschaften der Feststoffe dargestellt.

Tab. 3-2: *Physiko-chemische Eigenschaften der Böden und Hinterfüllmaterialien*

	Sand	Kaolinit	Talauenlehm	EWM	Stüwa Z	Mikolit-Thermoseal
Korndichte [g/cm ³]	2,64	2,61	2,67	2,65	2,56	2,56
Wasseraufnahmevermögen [%]	n.b.	59	43	n.b.	n.b.	98,8
Kalkgehalt	0,6	0,8	5,1	27,1	16,4	0,89
Glühverlust	0,2	11,6	2,0			5,3
Boden pH	7,24	7,43	7,65	12,82	12,88	8,93

3.6.1.1. Mikolit-Thermoseal (Tonpellets)

Mikolit-Thermoseal besteht aus graphithaltigen und somit thermisch leitfähigen Tonpellets speziell für den Ringraumbau von Erdwärmesonden. Abdichtungen aus Wasser und Mikolit-Thermoseal besitzen eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit und gewährleisten somit einen sehr guten Wärmeaustausch, der für die Effizienz von Erdwärmesondenanlagen wichtig ist. Die Quellfähigkeit der Tonpellets bewirkt eine schlüssige, hohlraumfreie Anbindung an die Erdwärmesonde und das umgebende Gestein. Hieraus resultieren eine hohe Systemdichtigkeit und ein geringer Bohrlochwiderstand. Des Weiteren besitzen die Tonpellets glatte, gerundete Oberflächen, wodurch sich die Gefahr von Schüttbrücken, beim Einbau, minimiert. Im Gegensatz zu Flüssigbaustoffen können mit Mikolit-Thermoseal auch geklüftete Bohrlochbereiche aufgefüllt und abgedichtet werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Baustoff eine hohe Beständigkeit gegenüber betonaggressiven Wässern aufweist (PEKTOR 2008). Tab. 3-3 sowie Tab. 3-2 zeigen einige Kennwerte des Hinterfüllmaterials.

Tab. 3-3: *Kennwerte für Mikolit-Thermoseal (aus Pektor 2008)*

Materialbeschreibung	Pellets Ø ca. 8 mm,
Schüttgewicht	ca. 1,1 kg/l
Sinkgeschwindigkeit	ca. 21 m/min.
Quelldruckspannung	9 N/cm ²
k _r -Wert	10 ⁻¹¹ m/s
Wärmeleitfähigkeit	2,5 W/mK

Tab. 3-4 zeigt den Mineralbestand von Mikolit-Thermoseal, der für die spätere Interpretation der Untersuchungsergebnisse von Wichtigkeit war.

Tab. 3-4: Mineralbestand von Mikolit-Thermoseal (aus PEKTOR 2008, verändert)

Tonminerale	[%]	Nicht-Tonminerale	[%]
Smectit (Al, Mg) ₂ [(OH) ₂ /Si ₄ O ₁₀](Na, Ca) _x · 4 H ₂ O	24,9	Quarz (SiO ₂)	20,4
Illit (K, H ₂ O)Al ₂ [(OH) ₂ /AlSi ₃ O ₁₀	8,6	Karbonat (Dolomit und Calcit)	1
Kaolinit (Al ₂ [(OH) ₄ /Si ₂ O ₅)	29,1	Graphit (C)	16,0
Summe	62,6	Summe	37,4

3.6.1.2. Stüwatherm Z

Stüwatherm Z ist ein Verpressmaterial, das aufgrund seiner Kornabstufung, seiner geringen Porosität und seinem hohen Quarzanteil eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Abb. 3-2 zeigt die Kornverteilung von Stüwatherm Z, wobei 99,9 % der Komponenten kleiner sind als 0,8 mm. Die maximale Korngröße beträgt 1 mm. Neben dem Quarz wird laut Hersteller ein Tonanteil von 25-30 % beigemischt.

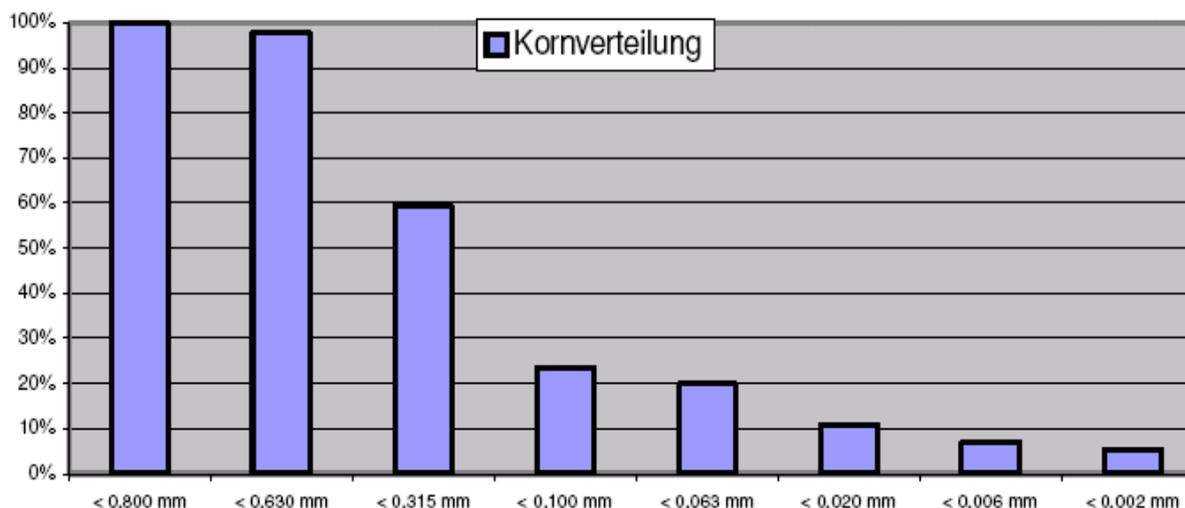


Abb. 3-2: Kornverteilung für Stüwatherm Z (aus STÜWA Konrad Stükerjürgen GmbH; <http://www.stuewa.de/produkte/verpressmaterialien.shtml>)

3.6.1.3. Schwenk Füllbinder EWM

Der Schwenk Füllbinder ist ebenfalls ein zementhaltiges thermisch verbessertes Hinterfüllmaterial. Er diente in diesem Projekt als weiteres gängiges Hinterfüllmaterial neben dem Verfüllbaustoff Stüwatherm Z.

Tab. 3-5 zeigt einige Kennwerte des Hinterfüllmaterials.

Tab. 3-5: Kennwerte für Schwenk Füllbinder EWM (aus http://www.hdg-baustoffe.com/de/pdf/SWZ_TM_Fuellbinder_EWM.pdf, verändert)

Wärmeleitfähigkeit	2,32 W/m K
Schüttdichte	1,49 t/m ³
Suspensionsdichte	1,9 kg/dm ³
Größtkorn	0,3 mm
Ergiebigkeit	700 l/t
Verbrauch	1,43 kg/m ³
Wasserzugabe	ca. 330 l/t
Druckfestigkeit (nach 28 Tagen)	4,0 N/mm ²

3.6.1.4. Talauenlehm

Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurde ein natürlicher Boden ausgewählt, der im Süddeutschen Raum ein typischer Vertreter ist. Die Erdproben wurden in Söllingen im Bereich der nahegelegenen Pfinz genommen.

Der Untergrund wird von triassischen Gesteinen des Oberen Buntsandsteins bis Unteren Muschelkalks gebildet, welche die paläozoischen Sedimente der saxothuringischen Zone des variszischen Orogens überlagern (GEYER & GWINNER 1991). Über dem mesozoischen Deckgebirge erreichen quartäre Lößlehm- und Schwemmlößablagerungen Mächtigkeiten zwischen 2 und 10 m. Hierbei handelt es sich um Verwitterungsprodukte des Lösses, einem äolischen Sediment, das während der Kaltzeiten des Pleistozäns von Westen in Landsenken eingeweht wurde. Der aus den ausgedehnten vegetationsarmen Tundrengebieten ausgeblasene feinkörnige Gesteinsstaub (Schluff bis Feinsand) wird durch Verwitterungsprozesse entkalkt und die silikatischen Anteile (Feldspäte) in Tonminerale umgewandelt. Die Tonminerale und der weitere mineralogische Bestand ist sowohl qualitativ als auch quantitativ in Tab. 3-6 aufgeführt.

Tab. 3-6: Natürlicher Mineralbestand des Talauenlehms

Tonminerale	[%]	Nicht-Tonminerale	[%]
Mixed-Layer	1,4	Quarz	55
Chlorit	2,9	Calcit	2,2
Illit	28,9	Dolomit	1
Kaolinit	5,2	Feldspäte	3,3
Summe	38,4	Summe	61,6

3.6.1.5. Feinsand (GEBA® weiss)

Der synthetische Feinsand der Firma Dorfner besteht aus chemischer Sicht zu einem Großteil aus SiO₂. Der Primärmineralbestand ist Quarz. Der Modellboden wurde herangezogen, da zu erwarten war, dass er aufgrund seines Mineralbestandes geringe sorptive Eigenschaften hat. Außerdem durch seine gute Sortierung und der großen Korndurchmesser eine gute hydraulische Leitfähigkeit aufweisen sollte. Für die Interpretation der Laborversuche am Sand wurden die Herstellerangaben für den Sand herangezogen (Tab.3-7).

Tab.3-7: Chemische Zusammensetzung des GEBA® weiss Quarzsandes
(Herstellerangaben)

Oxide	Prozent
SiO ₂	98,9
Al ₂ O ₃	0,41
Fe ₂ O ₃	0,02
TiO ₂	0,04

3.6.1.6. Kaolinit H III GF

Auch hier beruhen die bisherigen Eigenschaftsangaben des Kaolinites auf den Herstellerangaben (Tab. 3-8). Wie auch der Feinsand wurde der Kaolinit von der Firma Dorfner zur Verfügung gestellt.

Tab. 3-8: Chemisch-mineralogische Eigenschaften des Kaolinites

Chemische Merkmale	(Ma - %)
Al ₂ O ₃	>34,0
Fe ₂ O ₃	<0,5
K ₂ O	<1,3
Na ₂ O	<0,2
SiO ₂	<50
TiO ₂	<0,5
Glühverlust	ca. 12,5
Korngrößenverteilung	
Kornfraktion < 2µm	ca. 40
Mineralogische Merkmale	
Feldspat	<9,0
Kaolinit	>85,0
Quarz	<5,0
Restbestandteile	<1,0

3.6.2. Wärmeträgerfluide

In diesem Kapitel werden die chemischen Hauptinhaltsstoffe der Fluide beurteilt. Trotz gleicher Hauptinhaltsstoffe weisen die Fluide in ihrer Gesamtheit chemische und physikalische Unterschiede auf. Aus diesem Grund wurden jeweils zwei Produkte von unterschiedlichen Herstellern auf Ethylenglykol-, und auf Kaliumkarbonatbasis ausgewählt. Denn die chemischen Elemente der Inhibitoren haben ebenfalls Auswirkung auf den Gesamtprozess der Sorption.

In Tab. 3-9 sind die pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeit aufgeführt. Alle Fluide sind sehr basisch und weisen sehr hohe el. Leitfähigkeiten auf, was wiederum auf einen hohen Konzentrationsanteil gelöster Inhaltsstoffe deutet.

Tab. 3-9: pH-Werte und el. Leitfähigkeit der verschieden Wärmeträgerprodukte

	Wasser	Ethylenglykol		Kaliumkarbonat		Kaliumformiat
		Tyfoacor	Glykosol N	Tyfo-Spezial	Karbosol W	Tyfoxit F15
pH	7,5	7,31	7,62	10,82	12,53	11,81
el.Lf [mS/cm]	0,6	2,79	2,28	806	790	672

3.6.2.1. Ethylenglykol (Tyfoacor, Glykosol N)

Ethylenglykol ist ein Vertreter der neutralen, polaren organischen Flüssigkeiten. Es ist ein zweiwertiger primärer Alkohol bzw. ein kettenförmiger Kohlenwasserstoff mit zwei Hydroxylgruppen an gesättigten C-Atomen, wobei die OH⁻-Gruppen tragenden C-Atome direkt miteinander verknüpft sind (USTRICH 1991). Bedingt durch starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) zeigen Alkohole einen relativ hohen Siedepunkte und eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (USTRICH 1991). Diesen beiden Eigenschaften und dem niedrigen Schmelzpunkt verdankt Ethylenglykol seine Verwendung als Frostschutzmittel (MORRISON et al.).

Ethylenglykol ist eine farblose, hoch viskose Flüssigkeit, hat einen süßlichen Geschmack und mischt sich mit Wasser unter Volumenkontraktion und Erwärmung. Es hat ein hohes Dipolmoment, aufgrund dessen sich die Lösung auf den inneren und äußeren Oberflächen von Tonminerale anzulagern vermag (USTRICH 1991).

Tab. 3-10 zeigt einige erwähnte und weitere Eigenschaften und Verwendungen. In Tab. 3-11 befinden sich die Ionenkonzentrationen der im Projekt verwendet Fluide. Die Bestimmung der Kationen erfolgte mittels der ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) und die der Anionen mittels IC (Ionenchromatographie).

Tab. 3-10: Charakterisierung von Ethylenglykol (aus BIA GESTIS Stoffdatenbank; <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn = main-hit-h.htm& 2.0>)

Formel	C ₂ H ₆ O ₂
Molmasse	62,07 g/mol
Aggregatzustand	flüssig bei 1013 mbar und 20°C
Farbe	farblos
Geruch	fast geruchlos
Löslichkeit	mit Wasser mischbar
Schmelzpunkt	-16°C
Siedepunkt	197°C
Dampfdruck	0,053 mbar bei 20°C
Flammpunkt	111°C
Zündtemperatur	410°C (sehr schwer entzündlich)
Gefährliches Reaktionsverhalten	Zersetzungstemperatur bei > 200-250°C (Produkte: Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Formaldehyd...)
Verwendung	Frostschutzmittel und Kühlflüssigkeit in Motorkühlsystemen; Korrosionsschutzmittel (aufgrund reduzierender Eigenschaften der OH ⁻ -Gruppen); PET-Herstellung

Tab. 3-11: Ionenkonzentrationen der Fluide auf Ethylenglykolbasis

Kationen				Anionen			
		Tyfocor [mg/l]	Glykosol N [mg/l]			Tyfocor [mg/l]	Glykosol N [mg/l]
Aluminium	Al	16,63	16,93	Fluorid	F ⁻		
Barium	Ba	0,59	0,69	Acetat	CH ₃ COO ⁻		
Calcium	Ca	167,93	142,83	Formiat	COOH ⁻	185,65	143,17
Chrom	Cr	<0,02	< 0,02	Chlorit	ClO ₂ ⁻	<0,01	< 0,01
Kupfer	Cu	0,7	0,7	Chloracetat	CH ₂ ClCOO ⁻	<0,01	<0,01
Eisen	Fe	4,55	4,95	Bromat	BrO ₃ ⁻	<0,01	941,19
Kalium	K	6157,9	373,27	Chlorid	Cl ⁻	24,89	4,04
Magnesium	Mg	4,08	43,68	Nitrit	NO ₂ ⁻	<0,01	<0,01
Molybdän	Mo	0,59	1,09	Bromid	Br ⁻	<0,01	<0,01
Natrium	Na	1696,1	9551,1	Chlorat	ClO ₃ ⁻	<0,01	<0,01
Blei	Pb	0,4	0,02	Nitrat	NO ₃ ⁻	475,88	941,19
Silicium	Si	5,5	288,3	Phosphat	PO ₄ ³⁻	<0,01	<0,01
Strontium	Sr	0,4	0,4	Sulfat	SO ₄ ²⁻	<0,01	<0,01
Zink	Zn	5,95	6,65	Oxalat	(COO) ₂ ²⁻	<0,01	<0,01

3.6.2.2. Kaliumkarbonat (Tyfo-Spezial, Karbosol W)

Kaliumkarbonat (Pottasche), K₂CO₃, das Kaliumsalz der Kohlensäure bildet ein weißes, hygroskopisches Pulver mit einer Schmelztemperatur von 894°C und einer Dichte von 2,428 g/cm³. Der Name Pottasche stammt von der alten Methode der Anreicherung von Kaliumcarbonat aus Holzasche mittels Lösung der Salze durch Auswaschen mit Wasser und anschließendem Eindampfen in Töpfen (Pöten).

In Wasser ist es sehr leicht und gut löslich (1120 g/l). Durch Hydrolyse reagiert die Lösung wegen der Bildung von Kaliumhydroxid alkalisch.

Mit Säuren entstehen unter Kohlendioxidentwicklung die entsprechenden Kaliumsalze. Bei Raumtemperatur kristallisiert es als Dihydrat aus der wässrigen Lösung.

Verwendet wird Kaliumkarbonat unter anderem als Kühlsole, Frostschutzmittel, Düngemittel, Trocknungsmittel und Entwickler-Alkali (RIEDEL 1994).

Tab. 3-12 zeigt einige erwähnte und weitere Eigenschaften.

In Tab. 3-13 sind die gemessenen Ionenkonzentrationen der verwendeten Fluide auf Kaliumkarbonatbasis aufgeführt.

Tab. 3-12: Charakterisierung von Kaliumcarbonat (aus BIA GESTIS Stoffdatenbank; <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>)

Formel	K_2CO_3
Molmasse	138,21 g/mol
Aggregatzustand	fest bei 1013 mbar und 20°C
Farbe	weiß
Geruch	geruchlos
Löslichkeit	sehr leicht löslich in Wasser (1120 g/l)
Schmelzpunkt	891°C
pH-Wert	11,5-12,5 bei 20°C und 50 g/l Konz.
Gefährliches Reaktionsverhalten	Thermische Zersetzung bei Hitze (Produkte: CO_2); Explosionsgefahr bei Kontakt mit Calcium, Kohle, Trichlorethan/Säure; Reagiert gefährlich mit Trichlorfluorid
Verwendung	Trockenmittel und Adsorbens; Backpulver; Entwickler-Alkali in der Photographie; Herstellung von Seifen, Gläsern, Kaliumsalzen, Kaltasphalten, Farben, Smalte, keramischen Gegenständen, Kühlsohlen, Frostschutzmittel

Tab. 3-13: Ionenkonzentrationen der Fluide auf Kaliumkarbonatbasis

Kationen				Anionen			
		Tyfo-Spezial [mg/l]	Karbool W [mg/l]			Tyfo-Spezial [mg/l]	Karbosol W [mg/l]
Aluminium	Al	15,33	16,027	Fluorid	F^-		
Barium	Ba	0,59	0,886	Acetat	CH_3COO^-	134,66	156,13
Calcium	Ca	162,73	153,43	Formiat	$COOH^-$	221,76	234,52
Chrom	Cr	<0,02	<0,02	Chlorit	ClO_2^-	<0,01	<0,01
Kupfer	Cu	0,4	0,495	Chloracetat	CH_2ClCOO^-	<0,01	<0,01
Eisen	Fe	4,45	4,851	Bromat	BrO_3^-	<0,01	<0,01
Kalium	K	160.000	155.000	Chlorid	Cl^-	119,96	107,15
Magnesium	Mg	7,08	8,375	Nitrit	NO_2^-	<0,01	<0,01
Molybdän	Mo	0,99	0,791	Bromid	Br^-	<0,01	<0,01
Natrium	Na	986,7	731,704	Chlorat	ClO_3^-	<0,01	<0,01
Blei	Pb	0,02	0,6	Nitrat	NO_3^-	51,55	205,18
Silicium	Si	20,6	36,7	Phosphat	PO_4^{3-}	315,94	715,17
Strontium	Sr	0,4	0,597	Sulfat	SO_4^{2-}	346,56	65,2
Zink	Zn	5,25	5,75	Oxalat	$(COO)_2^{2-}$	<0,01	<0,01

3.6.2.3. Kaliumformiat (Tyfoxit)

Kaliumformiat ist das Kaliumsalz der Ameisensäure. Kaliumformiat, wird u. a. als Flächenenteisungsmittel, beispielsweise auf Straßen und Flughäfen, eingesetzt. Innerhalb eines Forschungsprojektes wurde seitens des Finnish Environment Institute (SKYE) nach alternativen zu den natriumchloridhaltigen Enteisungsmitteln geforscht. Vorteile von Formiat ist seine gute biologische oxidative Abbaubarkeit. Die Eigenschaften des Formiats sind Tab. 3-14 dargestellt. In Tab.

3-15 sind die gemessenen Ionenkonzentrationen der verwendeten Fluide auf Kaliumformiatbasis aufgeführt.

Tab. 3-14: Charakterisierung von Kaliumformiat
(<http://www.panreac.com/new/esp/fds/ale/X141508.htm>)

Formel	CHO ₂ K
Molmasse [g/mol]	84,12 g/mol
Aggregatzustand	fest bei 1013 mbar und 20°C
Dichte [g/cm ³]	1,56-1,59
Geruch	geruchlos
Löslichkeit	sehr leicht löslich in Wasser (3310 g/l)
Schmelzpunkt	165-168°C
Verwendung	Anwendungen in Bohrschlämmen auf Wasserbasis und in Endbearbeitungsfluids in der Öl- und Gasindustrie; beim Enteisen von Flughafenrollbahnen und als sekundäres Kühlmittel

Tab. 3-15: Ionenkonzentrationen der Fluide auf Kaliumformiatbasis

Kationen			Anionen		
		Tyfoxit F15 [mg/l]			Tyfoxit F15 [mg/l]
Aluminium	Al	65,17	Fluorid	F ⁻	160,06
Barium	Ba	5,92	Acetat	CH ₃ COO ⁻	101,31
Calcium	Ca	571,96	Formiat	COOH ⁻	151.460
Chrom	Cr	<2	Chlorit	ClO ₂ ⁻	<0,01
Kupfer	Cu	<8	Chloracetat	CH ₂ ClCOO ⁻	<0,01
Eisen	Fe	17,14	Bromat	BrO ₃ ⁻	<0,01
Kalium	K	14.164	Chlorid	Cl ⁻	123,42
Magnesium	Mg	30,96	Nitrit	NO ₂ ⁻	11,26
Molybdän	Mo	<10	Bromid	Br ⁻	<0,01
Natrium	Na	1.540	Chlorat	ClO ₃ ⁻	<0,01
Blei	Pb	<20	Nitrat	NO ₃ ⁻	6,45
Silicium	Si	249,53	Phosphat	PO ₄ ³⁻	16,06
Strontium	Sr	<10	Sulfat	SO ₄ ²⁻	15,62
Zink	Zn	43,09	Oxalat	(COO) ₂ ²⁻	0,63

3.6.3. Charakterisierung der verwendeten Wässer

3.6.3.1. Physikochemischen Parameter des Karlsruher Leitungswassers

Da bei allen Durchströmungsversuchen Karlsruher Leitungswasser eingesetzt wurde, sind in Tab. 3-16 die wichtigsten physikochemischen Parameter aufgelistet.

Tab. 3-16: *Physikochemische Parameter des Karlsruher Leitungswassers.*

Parameter	Einheit	Messwert
pH-Wert	-	7,51
Redoxpotential	mV	288
Leitfähigkeit	µS/cm	679
Natrium	mg/l	11,1
Kalium	mg/l	2,0
Magnesium	mg/l	10,9
Calcium	mg/l	116,7
Nitrat*	mg/l	16,9
Sulfat*	mg/l	76
Chlorid*	mg/l	25
Hydrogenkarbonat*	mg/l	316

*Werte nach SCHNELL (2001)

4. Forschungsergebnisse

4.1. *Batchversuche*

4.1.1. Kaliumkarbonat (Karbosol W, Tyfo-Spezial)

Vor der Versuchsdurchführung musste das Feststoff-Fluid-Verhältnis festgelegt werden. Hierzu wurden die Kationenaustauschkapazität (KAK) der Böden und Hinterfüllmaterialien nach DOHRMANN & PFLÜGER bestimmt. Die Ergebnisse der KAK-Bestimmung sind Tab. 4-1 zu entnehmen.

Der Wert der KAK gibt eine Stoffmenge an Ionen in mmol(eq) an, die von 100 g des untersuchten Materials maximal ausgetauscht werden können. Für die Batchversuche waren am Beispiel der Mikolit-Thermoseal - Hinterfüllung 10 g des Hinterfüllmaterials vorgesehen, so dass für diese Masse eine austauschbare Stoffmenge an Ionen von 46,95 mmol(eq) errechnet werden konnte. Die Verdünnung wurde so gewählt, dass das dominierende, potentiell eintauschbare Kaliumkation aus den Kaliumkarbonatlösungen, die eben die zuvor genannte Stoffmenge (46,95 mmol(eq)) an Kalium enthält. Dies gewährleistet, dass letztlich brauchbare und gut interpretierbare Ergebnisse resultieren. Würde die Verdünnung so angesetzt werden, dass die Stoffmenge in der Lösung wesentlich höher ist als dieser Wert, könnte bei der graphischen Auswertung die eventuelle Abnahmen oder Zunahmen der Stoffmenge in der Lösung, die sich nur in diesem schmalen „Fenster“ von 46,95 mmol(eq) vollziehen kann, nicht mehr dargestellt werden. Umgekehrt wäre bei einer zu geringen Stoffmenge überhaupt keine Zu- oder Abnahme festzustellen. Entsprechend der Vorgehensweise für die Ausgangskonzentrationsbemessung für das Mikolit-Thermoseal Hinterfüllmaterial wurde auch mit den weiteren Böden und Hinterfüllmaterialien vorgegangen.

Des Weiteren war zu klären, welche Behältnisse für die Versuche zu verwenden sind. Als geeignet stellten sich Fläschchen aus Polyethylen heraus, denn bei Voruntersuchungen wurden gezeigt, dass keine sorptive Reaktion des Wärmeträgerfluids mit dem Behältnis stattfand (Abb. 4-1). Diese durchgeführten Blindproben wurden sowohl für das Wärmeträgerfluid als auch der Vollständigkeit halber, für monodestilliertes Wasser getestet. Beim Versuch mit monodestilliertem Wasser konnte nach einer Batchdauer von 48 h keine Konzentration an Kalium, Natrium, Kalzium oder Magnesium gemessen werden. Die geringen Konzentrationsänderungen, die in Abb. 4-1 zu sehen sind, wurden auf die Messungenauigkeit der AAS zurückgeführt.

Tab. 4-1: Ermittelte Kationenaustauschkapazitäten der Böden und der Hinterfüllmaterialien

KAK	Sand	Kaolinit	Talauenlehm	Mikolitt-Thermoseal	EWM	Stüwatherm Z
Silber [mmol/(eq)/100g]	6,12	10,86	11,56	46,95	40,15	29,88
Kalium [mmol/(eq)/100g]	0,11	0,99	0,38	0,65	3,83	5,3
Kalzium [mmol/(eq)/100g]	2,13	1,47	6,0	7,4	20,47	13,64
Natrium [mmol/(eq)/100g]	1,05	6,18	3,24	15,03	3,83	7,5
Magnesium [mmol/(eq)/100g]	0,43	0,298	1,1	1,68	15,25	12,62

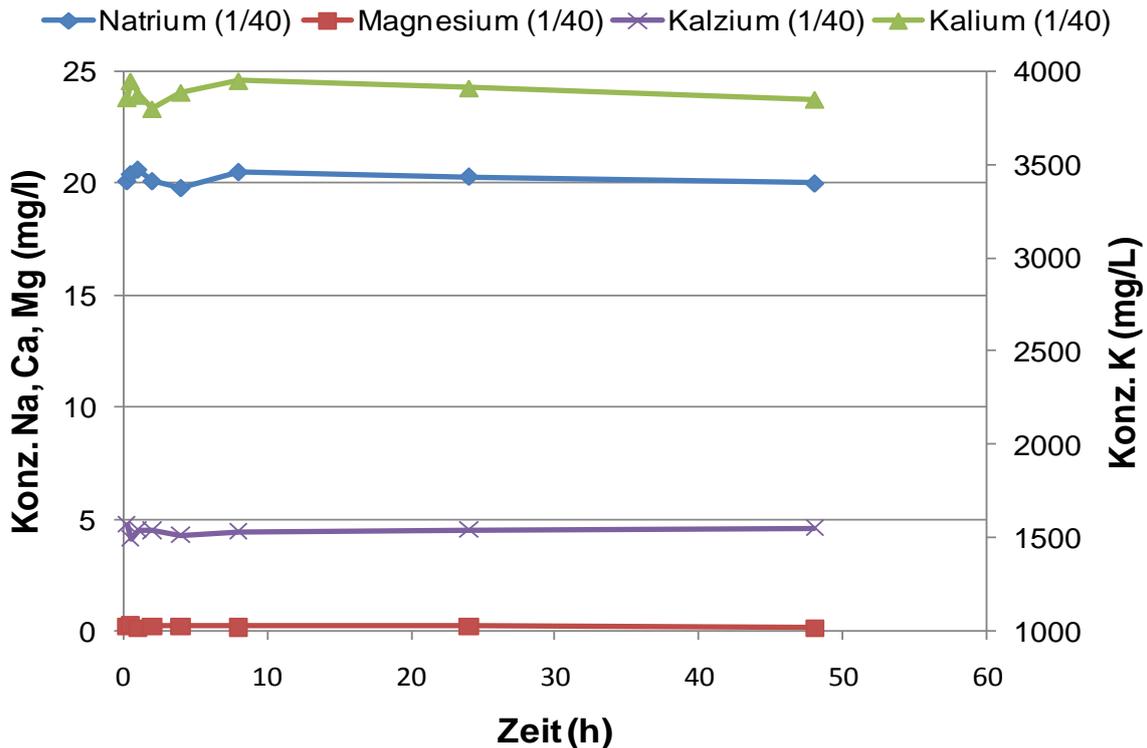


Abb. 4-1: Blindversuch mit Kaliumkarbonatlösung bei einer Verdünnung von 1/40

4.1.1.1. Sand

Da Sand im Vergleich zu den restlichen untersuchten Materialien die geringste KAK besitzt, mussten die Konzentrationen der Ausgangslösung gering gehalten werden. Das Feststoff-Fluid-Verhältnis betrug bei den Versuchen mit Kaliumkarbonat 15g/90ml. Es wurden sowohl für die Kaliumkarbonatlösung 1 und 2 folgende 9 Ausgangskonzentrationen mit Parallelproben angesetzt (2,81 g/l, 2,28 g/l, 1,68 g/l, 0,98 g/l, 0,73 g/l, 0,38 g/l, 0,34 g/l, 0,32 g/l, 0,14 g/l). Die Lösungen wurden nachdem sie mit dem Sand zusammengeführt wurden 24h auf dem Rütteltisch geschüttelt. Die aus den Batchversuchen ermittelten Isothermen sind aus den Abb. 4-2 bis Abb. 4-4 zu entnehmen. Die resultierenden Adsorptionsparameter sind in Tab. 4-2 aufgelistet. Die sorptiven Eigenschaften des Sandes gegenüber dem Kalium aus der Lösung 1 ist etwas ausgeprägter wie aus Lösung 2. Dennoch sind die Verläufe der Sorptionsisotherme sehr ähnlich. Die Anpassung der Langmuirisotherme nach SPOSITO (1982) weist eine geringfügig schlechtere Anpassung auf, wie die der Henry- bzw. Freundlichisotherme.

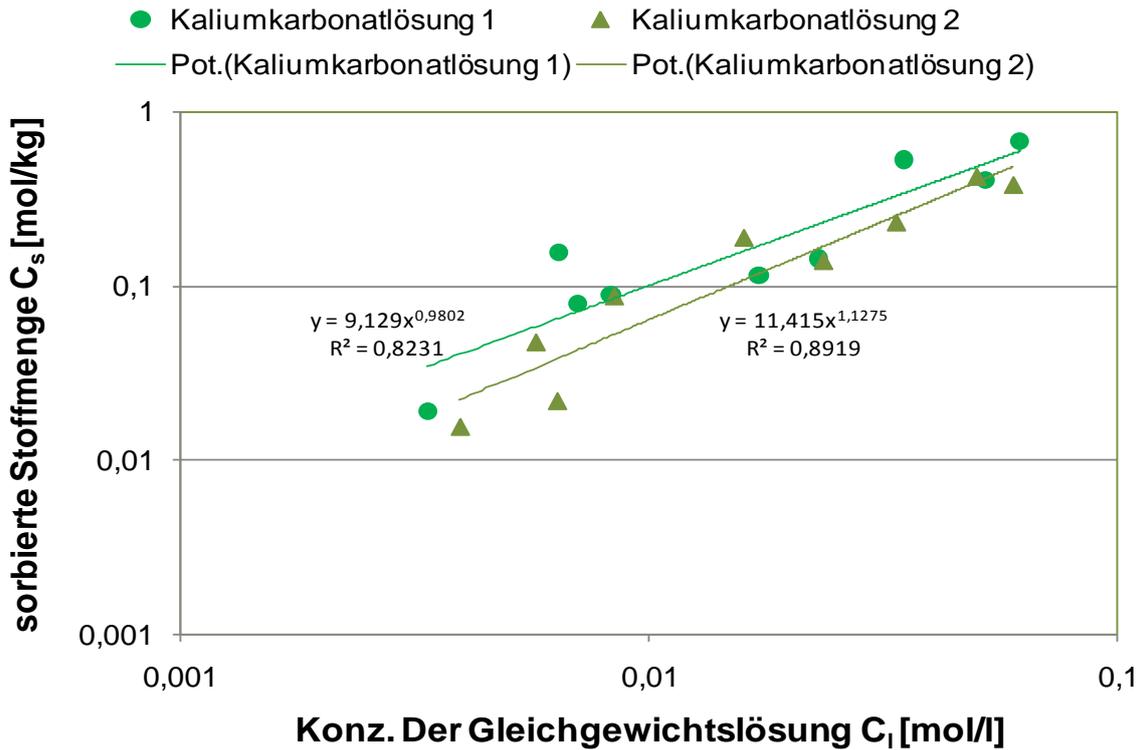


Abb. 4-2: Freundlich Adsorptionsisotherme für Kalium an Sand für beide Kaliumkarbonatlösungen

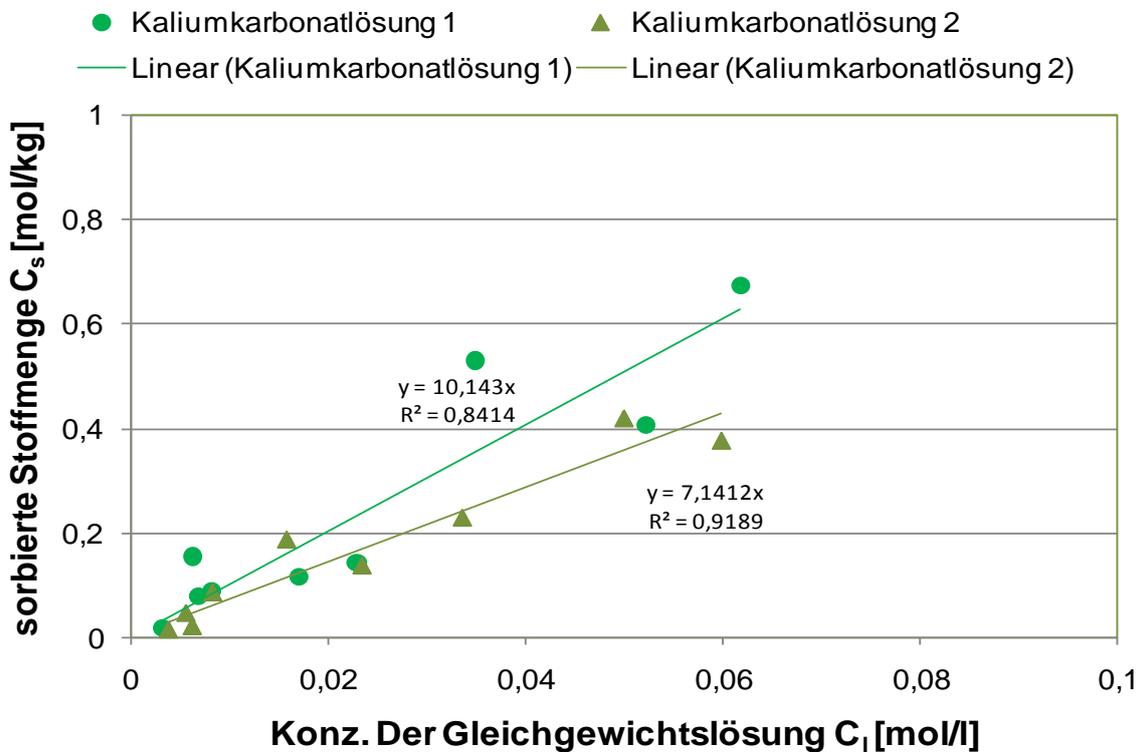


Abb. 4-3: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Sand für beide Kaliumkarbonatlösungen

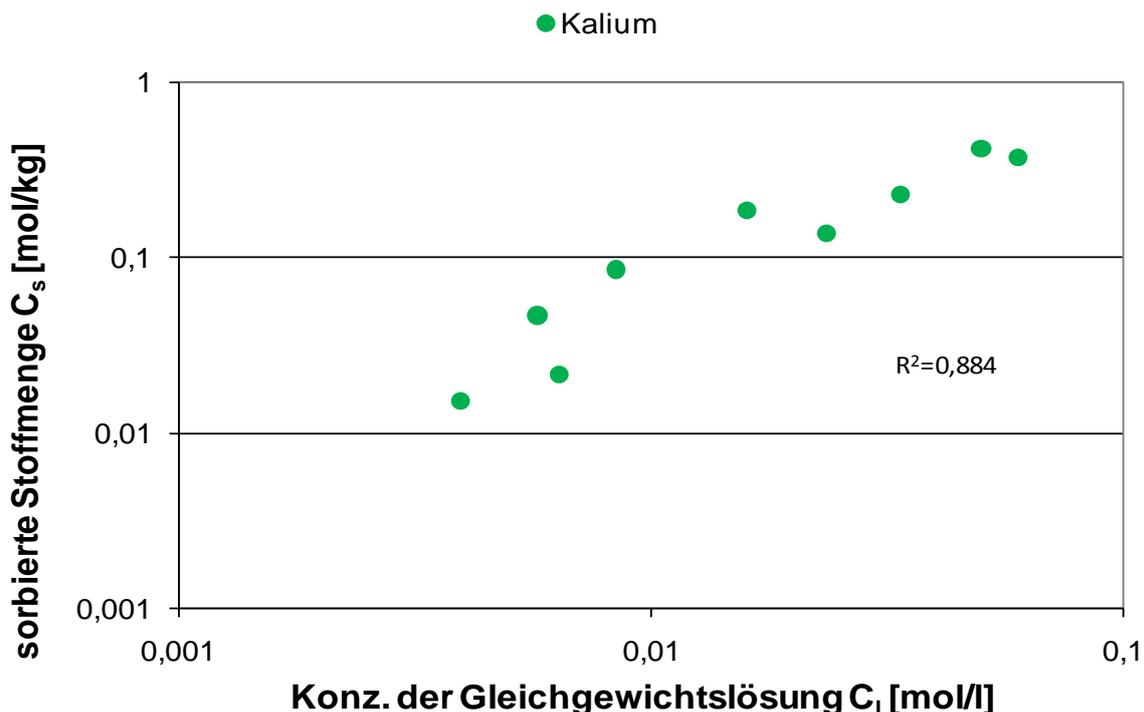


Abb. 4-4: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Sand für Kaliumkarbonatlösung 2

Tab. 4-2: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Sand

	Kaliumkarbonatlösung 1	Kaliumkarbonatlösung 2
Henrykonstante K_d	10,143	7,14
Freundlichkonstante K_f	9,129	11,415
Freundlichexponent N_f	0,980	1,1275
Langmuir Sättigungswert q_0 [mol/kg]	0,8	0,8
Langmuir Adsorptionskonstante b [l/mol]	25,07	24,35

4.1.1.2. Kaolinit

Der synthetische Kaolinit besitzt im Vergleich zu den restlichen Materialien eine geringe KAK. Deswegen wurden die 11 Ausgangskonzentrationen auch hier recht gering gehalten (3,27 g/l, 3,18 g/l, 2,77 g/l, 2,25 g/l, 1,44 g/l, 1,04 g/l, 0,69 g/l, 0,30 g/l, 0,24 g/l, 0,14 g/l, 0,093 g/l). Das Feststoff-Fluid-Verhältnis betrug bei den Versuchen mit Kaliumkarbonat 15g/90ml. Die nach 24 Stunden Versuchsdauer ermittelten Sorptionsisotherme sind in Abb. 4-5 bis Abb. 4-7 dargestellt. Die dazugehörigen Sorptionsparameter sind in Tab. 4-3 aufgelistet.

Der Kaolinit zeigt gegenüber dem Kalium aus der Lösung 2 bessere Sorptionsaffinitäten. In Anbetracht der Bestimmtheitsmaße für die unterschiedlichen Isothermen ist festzustellen, dass die Freundlich-Isotherme die geeignetste Lösung darstellt. Aber auch die Henry-Isotherme zeigt eine gute Anpassung an den Sorptionsverlauf. Jedoch sind größere Konzentrationen zu erwarten, sollte der Freundlich-Isotherm verwendet werden. Die durchgeführte Anpassung an den Langmuir-Isotherm nach SPOSITO (1982) ergab den schlechtesten Wert.

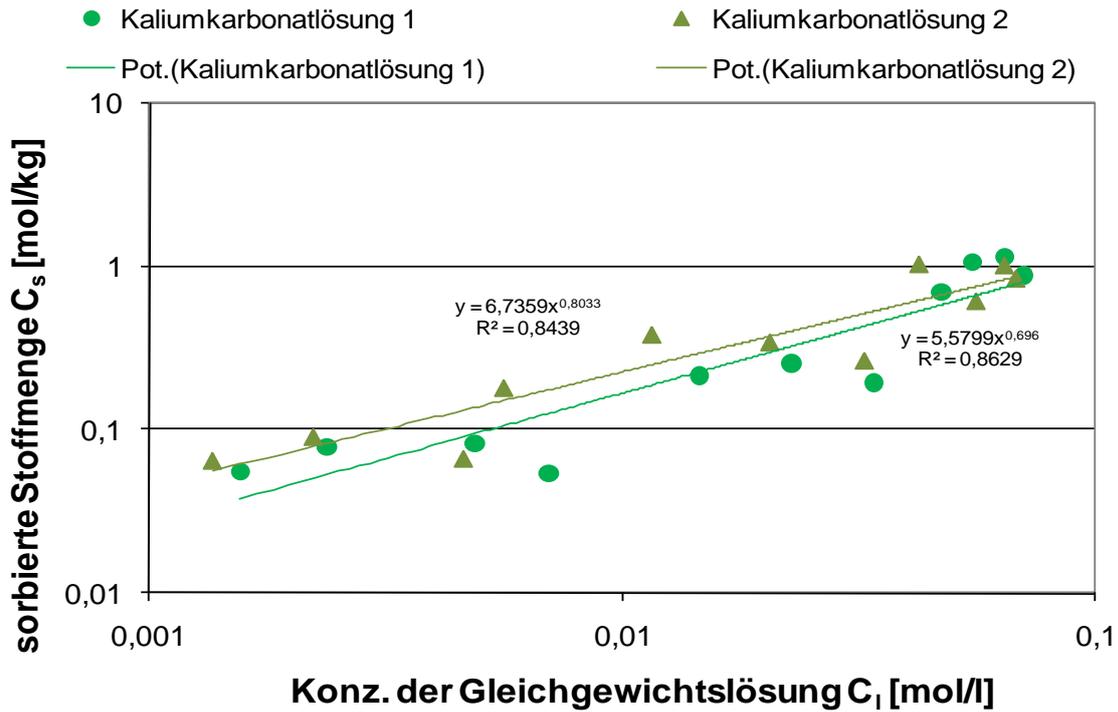


Abb. 4-5: Freundlich-Adsorptionsisotherme für Kalium an Kaolinit für beide Kaliumkarbonatlösungen

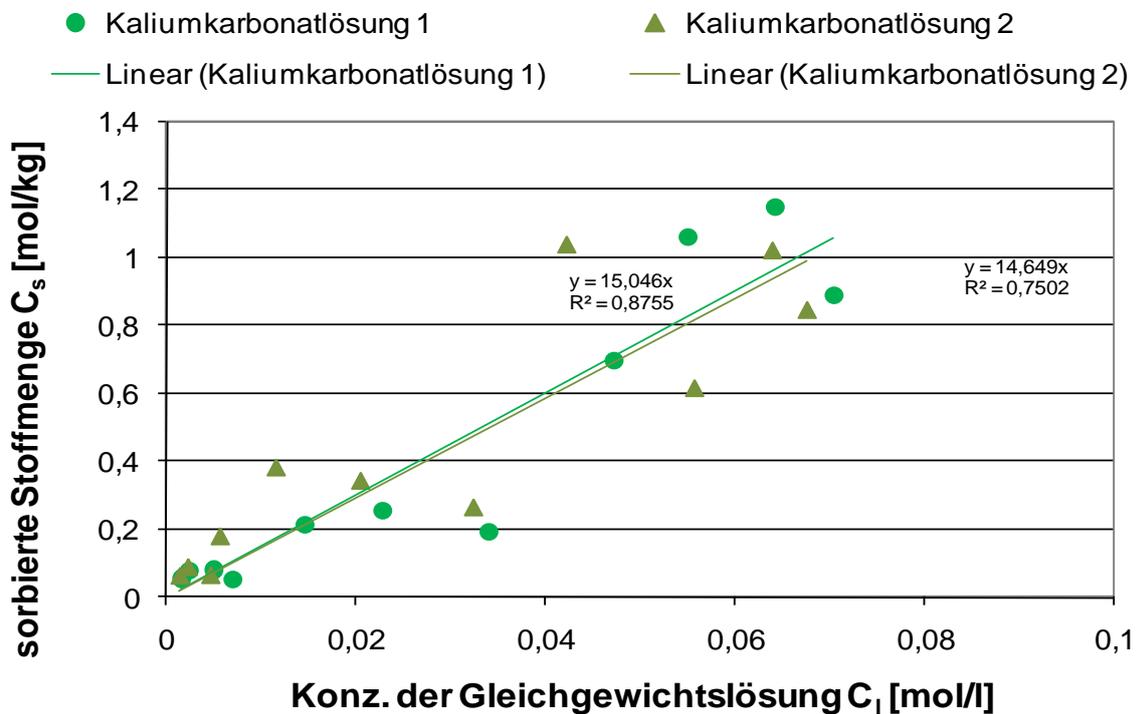


Abb. 4-6: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Kaolinit für beide Kaliumkarbonatlösungen

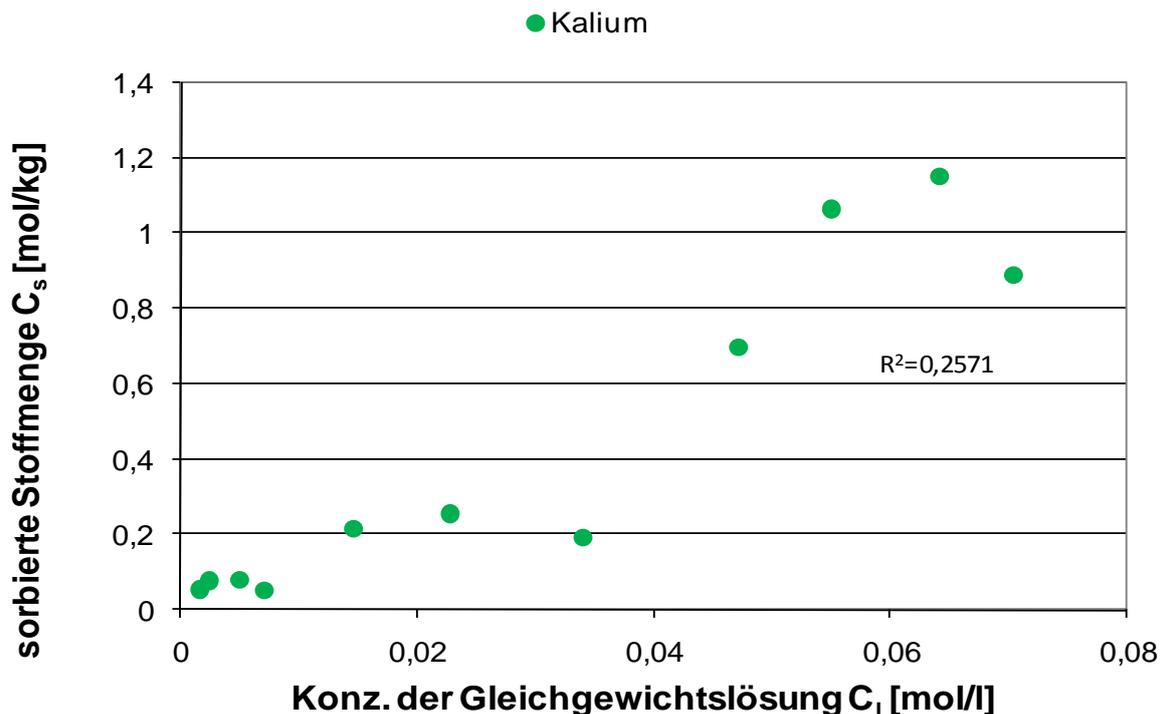


Abb. 4-7: Langmuir-Adsorptionsisotherme für Kalium an Kaolinit für Kaliumkarbonatlösung 1

Tab. 4-3: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Kaolinit

	Kaliumkarbonatlösung 1	Kaliumkarbonatlösung 2
Henrykonstante K_d	15,05	14,65
Freundlichkonstante K_f	5,58	6,74
Freundlichexponent N_f	0,696	0,8033
Langmuir Sättigungswert q_0 [mol/kg]	0,9	0,9
Langmuir Adsorptionskonstante b [l/mol]	69,01	70,39

4.1.1.3. Talauenlehm

Der Talauenlehm als natürlicher Boden besitzt im Vergleich zum Kaolinit eine ähnliche KAK. Bei diesem Versuch wurden 10 Verdünnungen mit einer Kaliumkonzentration von 850 mg/l; 516,5 mg/l, 463,7 mg/l, 278,05 mg/l, 225,2 mg/l, 112,9 mg/l, 75,55 mg/l, 32,01 mg/l, 11,33 mg/l und 3,4 mg/l angesetzt. Nach einer Batchzeit von 24 Stunden ergab die Bewertung der Kaliumsorptions eine geringere Kaliumsorptions wie im Falle des Kaolinit. Die graphischen Darstellungen der Sorptionsisotherme sind Abb. 4-8 bis Abb. 4-10 zu entnehmen. Die dazugehörigen Sorptionsparameter sind in der Tab. 4-4 aufgelistet. Der Langmuir-Isotherm zeigte eine so schlechte Anpassung an den Sorptionsverlauf, woraufhin die Parameter für den Langmuir-Isotherm im Falle der Kaliumkarbonatlösung 2 nicht auswertbar waren.

Im Zuge dieses Batchversuches wird in Abb. 4-11 gezeigt, wie sich der pH-Wert und die el. Leitfähigkeit während des Versuches verändert. Der pH-Wert des verdünnten Wärmeträgerfluids liegt im Bereich von 8,1 bei Ausgangskonzentrationen von 11 mg/l. Bei einer Konzentration von 850 mg/l liegt der pH-Wert bei knapp über 10. Wie in der Grafik zu sehen, hat der Boden eine

Pufferkapazität und kann den pH Wert bis zu einer gewissen Ausgangskonzentration puffern. Ab einer bestimmten Konzentration ist die Pufferkapazität erschöpft, und der pH-Wert steigt an (Abb. 4-11 rote Kurve bei 400 mg/l). Bei Betrachtung der Leitfähigkeitskurve ist auffällig, dass zu Beginn die el. Leitfähigkeit unter der Leitfähigkeit nach dem Batchversuch liegt. Demzufolge werden aus dem Boden mehr Stoffe gelöst, als sorbiert. Die Kurve der initialen Leitfähigkeit schneidet die Kurve der Leitfähigkeit nachdem Batch bei einer Ausgangskonzentration von 220 mg/l. Ab diesem Punkt ist die Sorption größer als die Desorption.

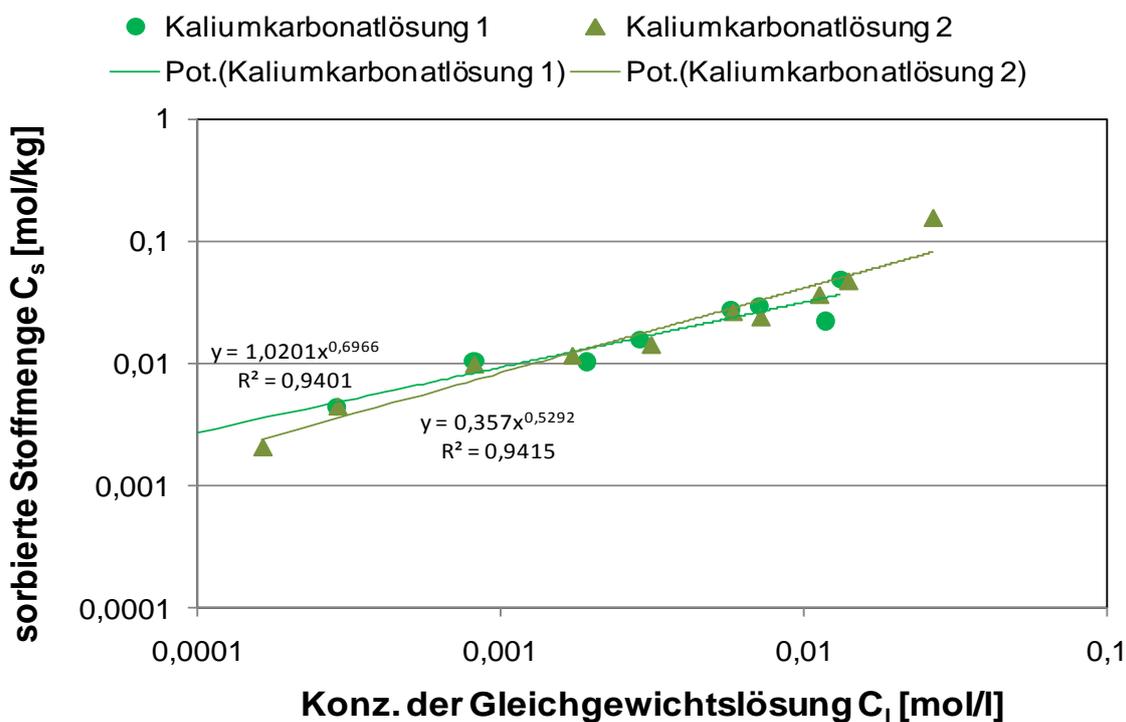


Abb. 4-8: Freundlich-Adsorptionsisotherm für Kalium an Talauenlehm für beide Kaliumkarbonatlösungen

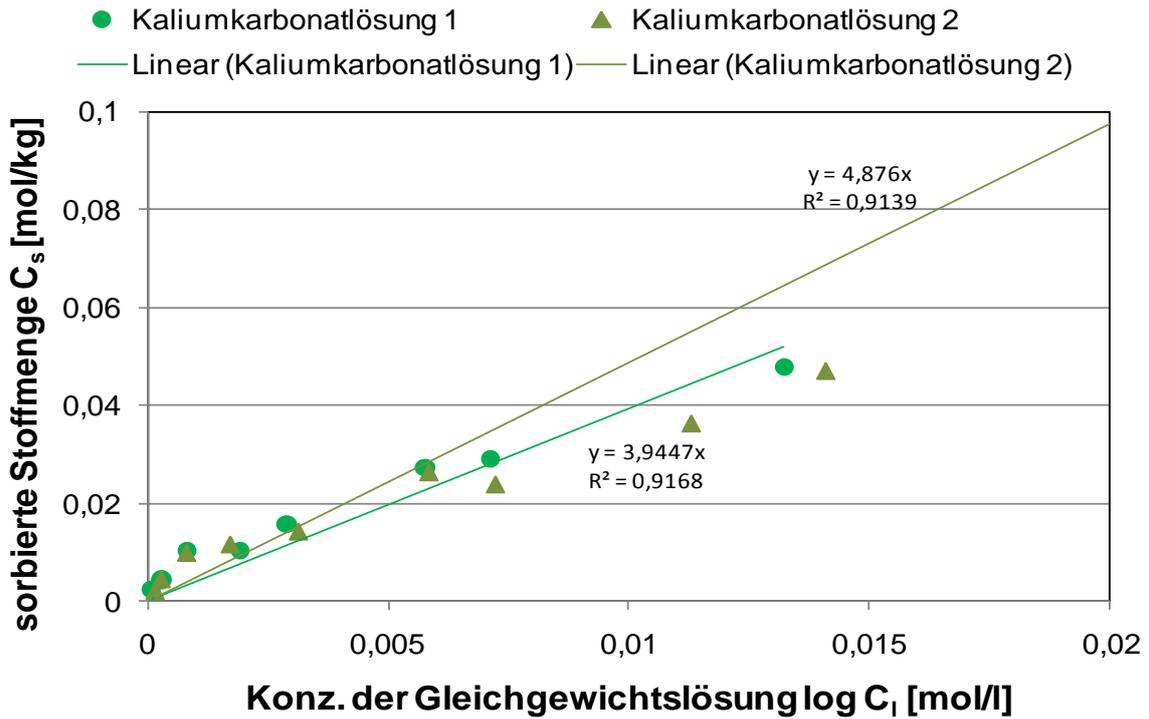


Abb. 4-9: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Talauenlehm für beide Kaliumkarbonatlösungen

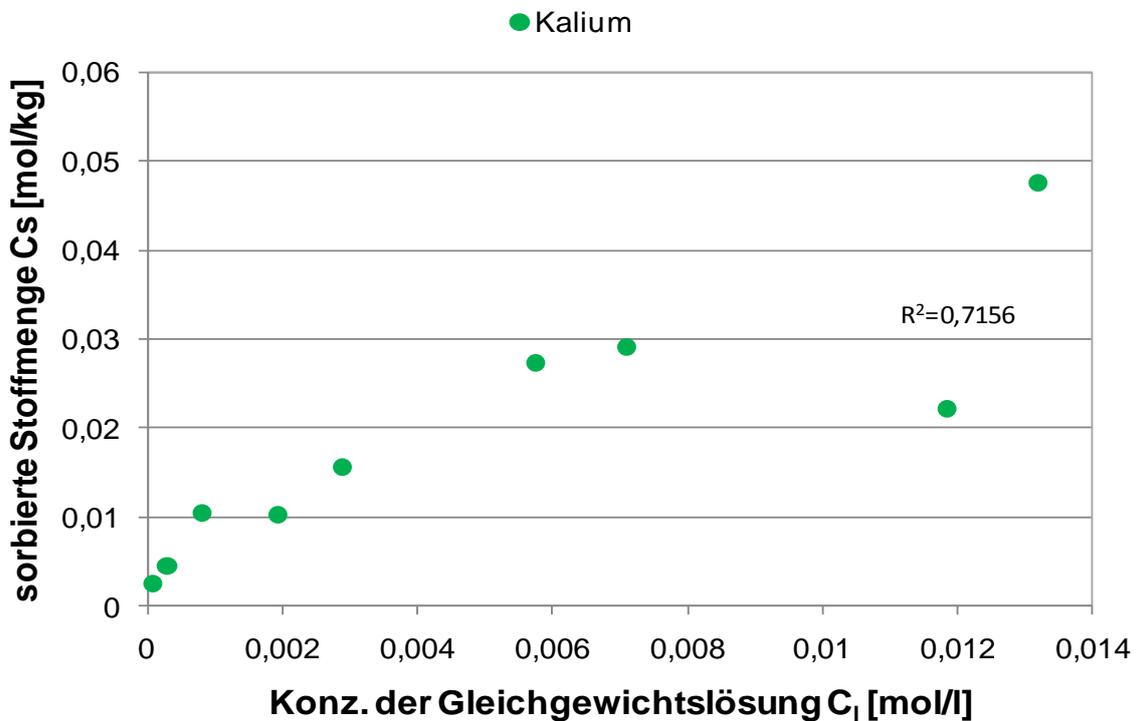


Abb. 4-10: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Talauenlehm für Kaliumkarbonatlösung 1

Tab. 4-4: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Talauenlehm

	Kaliumkarbonatlösung 1	Kaliumkarbonatlösung 2
Henrykonstante K_d	4,88	3,94
Freundlichkonstante K_f	1,02	0,36
Freundlichexponent N_f	0,6966	0,5292
Langmuir Sättigungswert q_0 [mol/kg]	0,05	-
Langmuir Adsorptionskonstante b [l/mol]	237	-

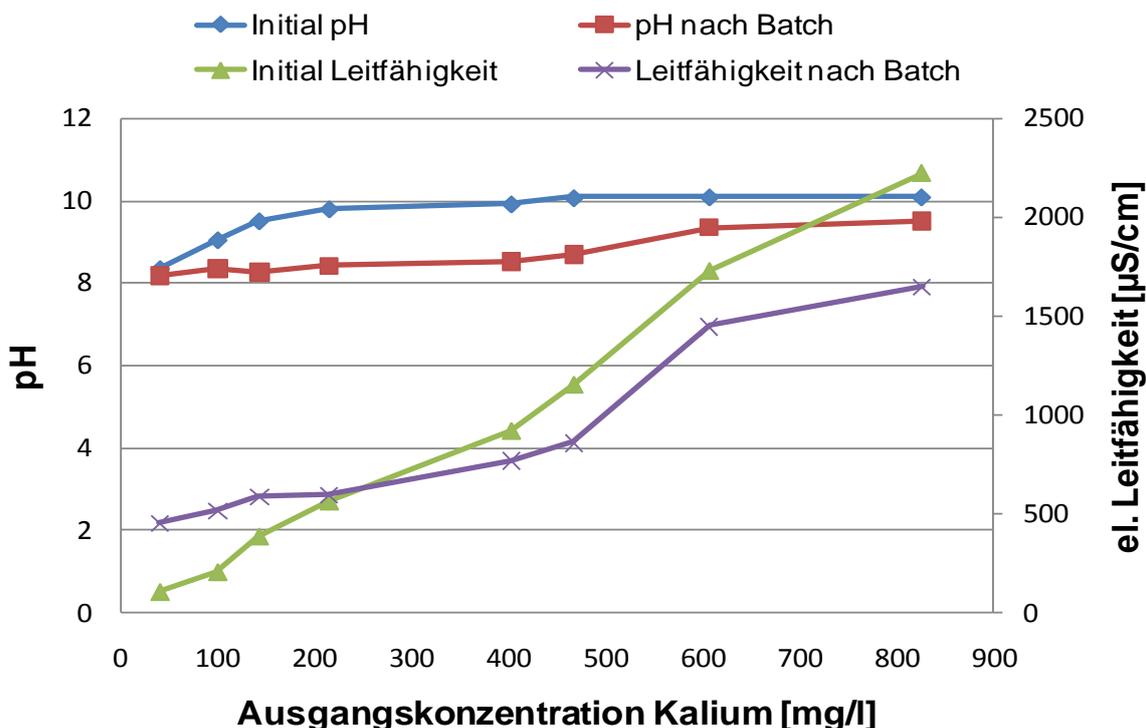


Abb. 4-11: pH und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit Talauenlehms (Kaliumkarbonatlösung 1)

4.1.1.4. Thermisch verbessert Stüwatherm Z

Stüwatherm Z besitzt eine höhere KAK als die untersuchten Böden. Aus diesem Grunde wurden die Kaliumkonzentrationen für die Batchversuche etwas höher angesetzt. Insgesamt wurden 13 Verdünnungen mit Konzentrationen von 4,012 g/l, 3,61 g/l, 2,93 g/l, 2,54 g/l, 2,001 g/l, 1,71 g/l, 1,408 g/l, 0,941 g/l, 0,0892 g/l, 0,6 g/l, 0,501 g/l, 0,256 g/l und 0,168 g/l für die Versuche vorbereitet. Passend zu den höheren KAK Werten verhält sich auch die Sorption des Kaliums. Stüwatherm Z zeigt eine höhere Sorptionsaffinität gegenüber Kalium, als die drei beispielhaften Böden.

In Abb. 4-12 bis Abb. 4-14 sind die verschiedenen Sorptionsisotherme dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe ist auffällig, dass keine optimale Anpassung der verschiedenen Isothermen möglich ist. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,78 zeigt der Freundlich-Isotherm bei dem Batch mit der Kaliumkarbonatlösung 2 noch die beste Anpassung.

Die jeweils zugehörigen Sorptionsparameter sind der Tab. 4-5 zu entnehmen.

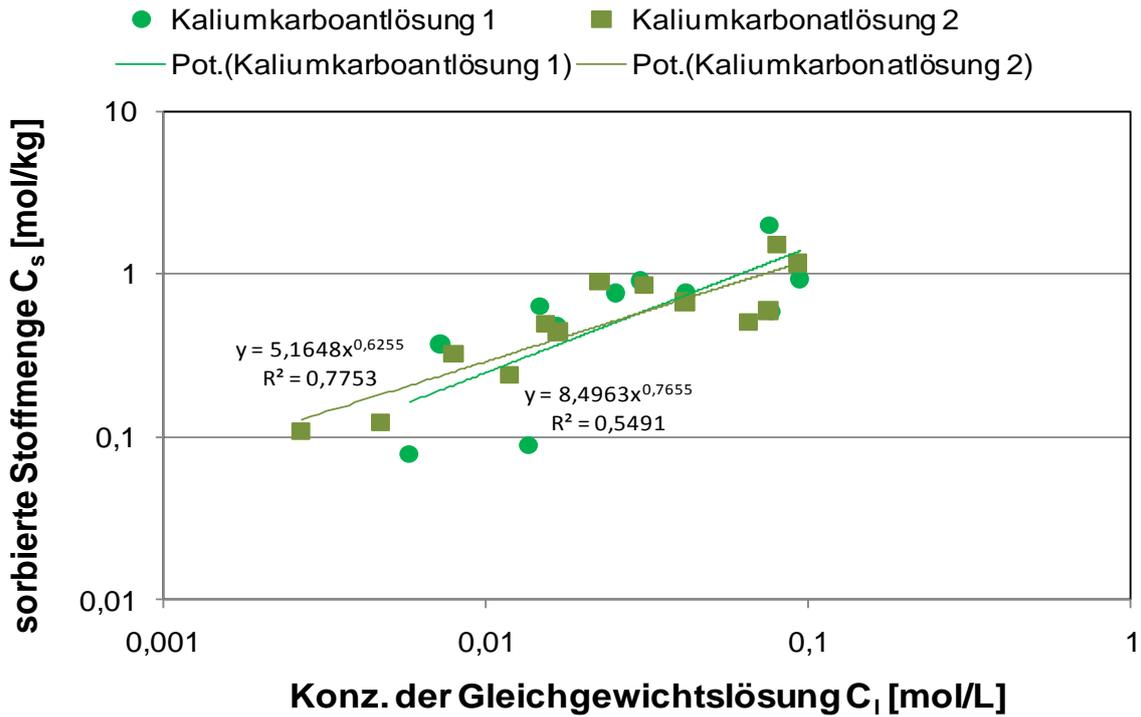


Abb. 4-12: Freundlich-Adsorptionsisotherme für Kalium an Stüwatherm Z für beide Kaliumkarbonatlösungen

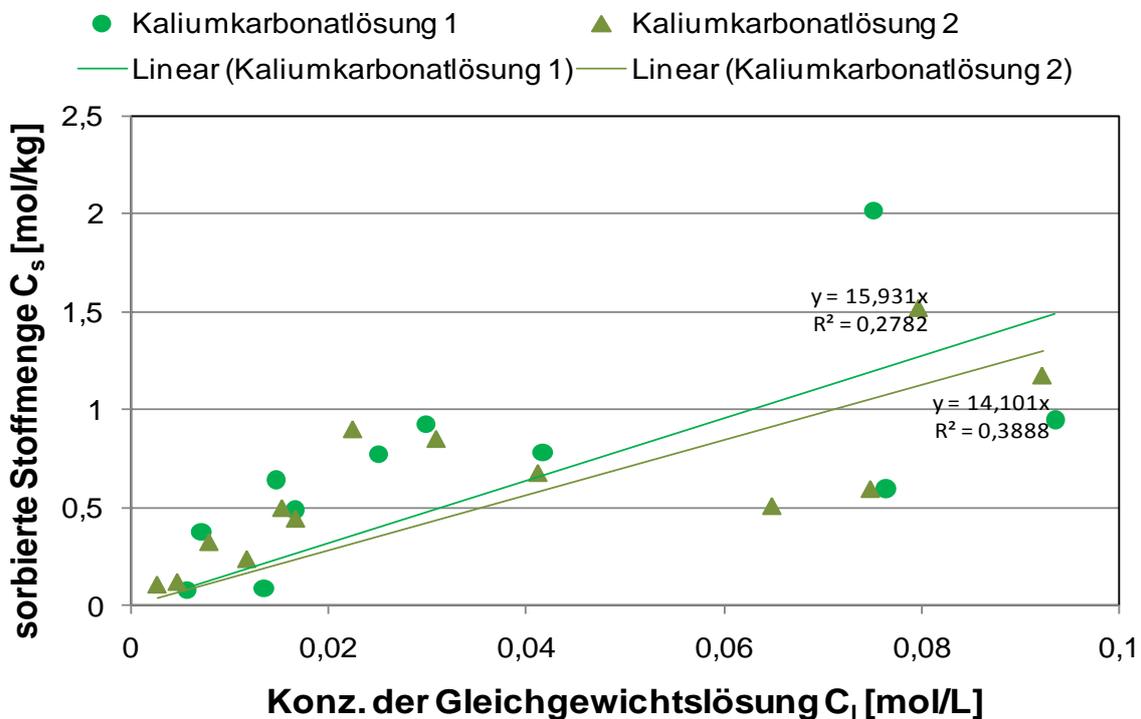


Abb. 4-13: Henry-Adsorptionsisotherme für Kalium an Stüwatherm Z für beide Kaliumkarbonatlösungen

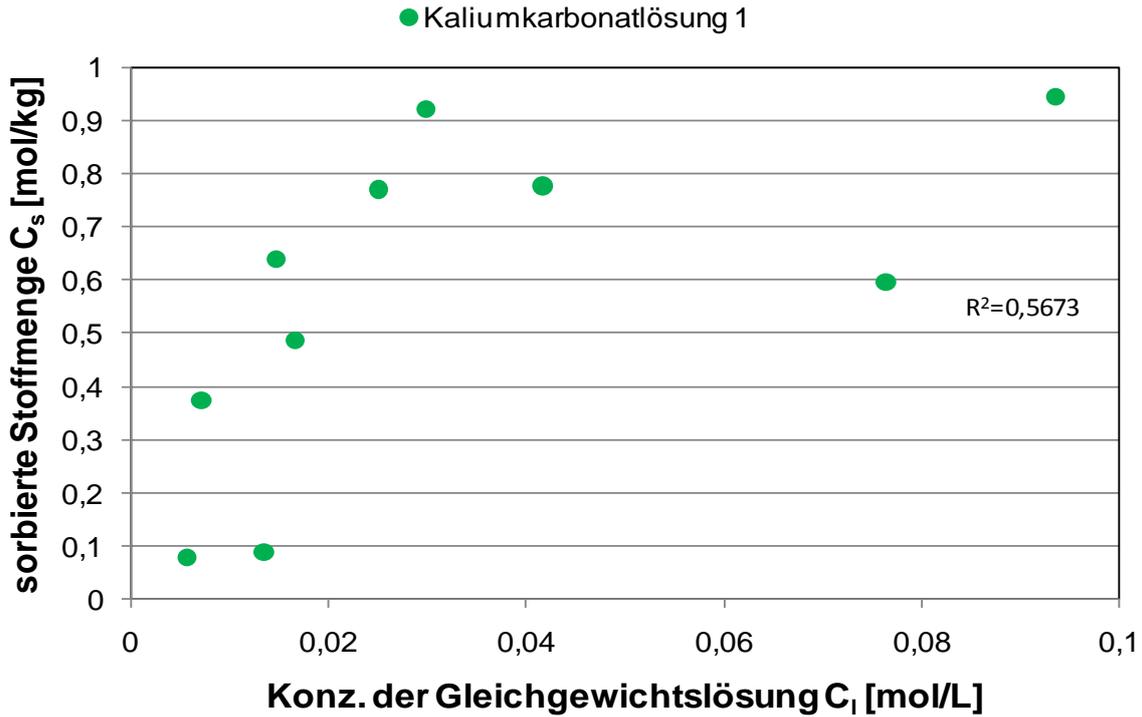


Abb. 4-14: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Stüwatherm Z für Kaliumkarbonatlösung 1

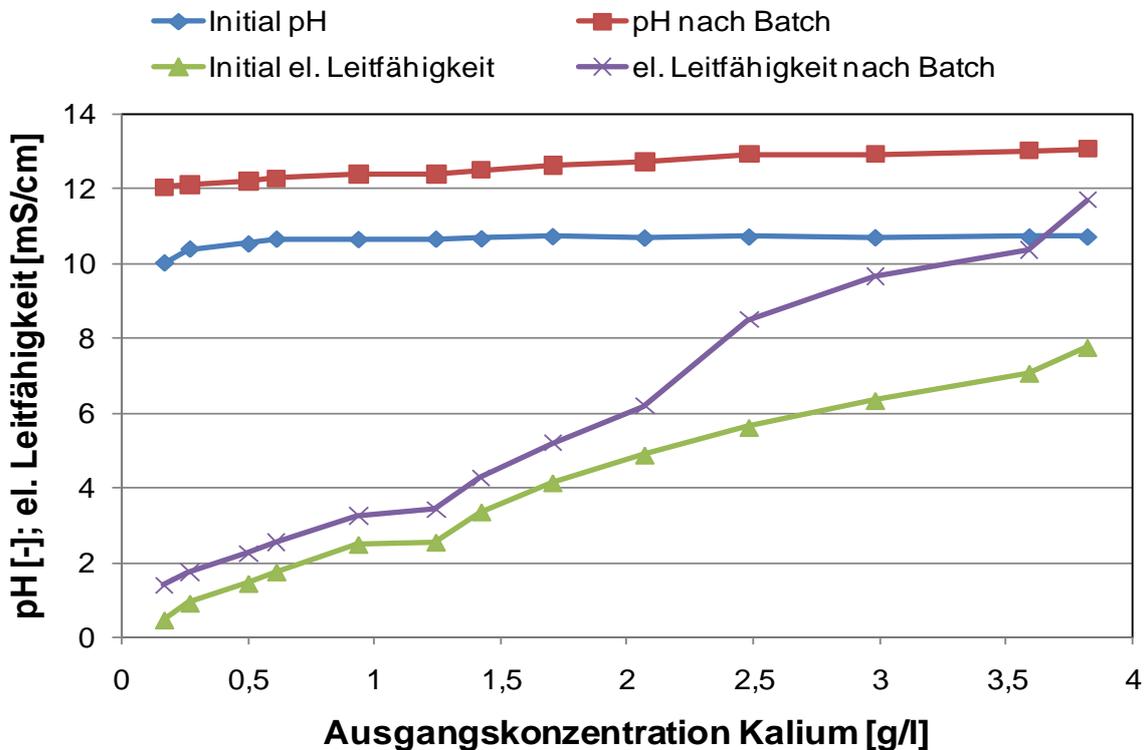


Abb. 4-15: pH-Wert und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit Stüwatherm Z (Kaliumkarbonatlösung 1)

Tab. 4-5: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Stüwatherm Z

	Kaliumkarbonatlösung 1	Kaliumkarbonatlösung 2
Henrykonstante K_d	15,93	14,1
Freundlichkonstante K_f	8,50	5,16
Freundlichexponent N_f	0,77	0,63
Langmuir Sättigungswert q_0 [mol/kg]	1,0	1,3
Langmuir Adsorptionskonstante b [l/mol]	72	40

4.1.1.5. Füllbinder EWM

Die KAK-Voranalyse ergab für die Hinterfüllung EWM eine Kaliumaustauschkapazität von 3,83 mmol/(eq)/100g. Im Vergleich zu Stüwatherm Z eine etwas geringere. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten wurden die Konzentrationen in Anlehnung an die Ausgangskonzentrationen des Batchversuchs mit Stüwatherm Z festgelegt. Bei dieser Versuchsreihe wurden Ausgangskonzentrationen von 2,98 g/l, 2,48 g/l, 2,067 g/l, 1,703 g/l, 1,421 g/l, 1,241 g/l, 0,934 g/l, 0,61 g/l, 0,499 g/l, 0,267 g/l und 1,66 g/l eingesetzt.

Das Feststoff-Fluidverhältnis betrug 15g Feststoff zu 90 ml Kaliumkarbonatlösung. Nach einer Batchzeit von 24 Stunden wurde das Eluat auf Kalium-, Natrium-, Magnesium und Kalziumionen untersucht außerdem wurde der pH-Wert und die el. Leitfähigkeit gemessen.

Trotz der vorbestimmten KAK konnte keine Sorption gegenüber Kalium festgestellt werden (Abb. 4-16). Die gemessenen negativen Konzentrationen deuten darauf hin, dass teilweise zusätzliches Kalium durch den Batchvorgang aus dem Material herausgelöst wurde.

Das Eluat hat bei geringen Ausgangskonzentrationen pH-Werte deutlich über 12. Dieser Wert bleibt konstant bei der Erhöhung der Ausgangskonzentration. Im Vergleich zum Versuch mit Stüwatherm Z liegt er in den niederen Konzentrationsbereichen etwa um 1 höher und das bei gleichen Bedingungen. Im Bereich der höheren Konzentrationen liegen die pH-Werte der beiden Versuche aber wieder in gleichen Bereichen.

Bei der el. Leitfähigkeit zeigen sich noch deutlichere Unterschiede. Im Versuch mit EWM beträgt bei der Ausgangskonzentration von 0,166g/l die el. Leitfähigkeit 6,99 mS/cm im Eluat. Demgegenüber zeigt sich im Versuch mit Stüwatherm Z eine gemessene Leitfähigkeit von „nur“ 1,48 mS/cm. Der Kurvenverlauf der initialen el. Leitfähigkeit ist nahezu parallel zu dem Verlauf nach dem Batch, nur um einige Größenordnungen geringer. Dies deutet darauf hin, dass wenig sorptive Ereignisse stattfinden.

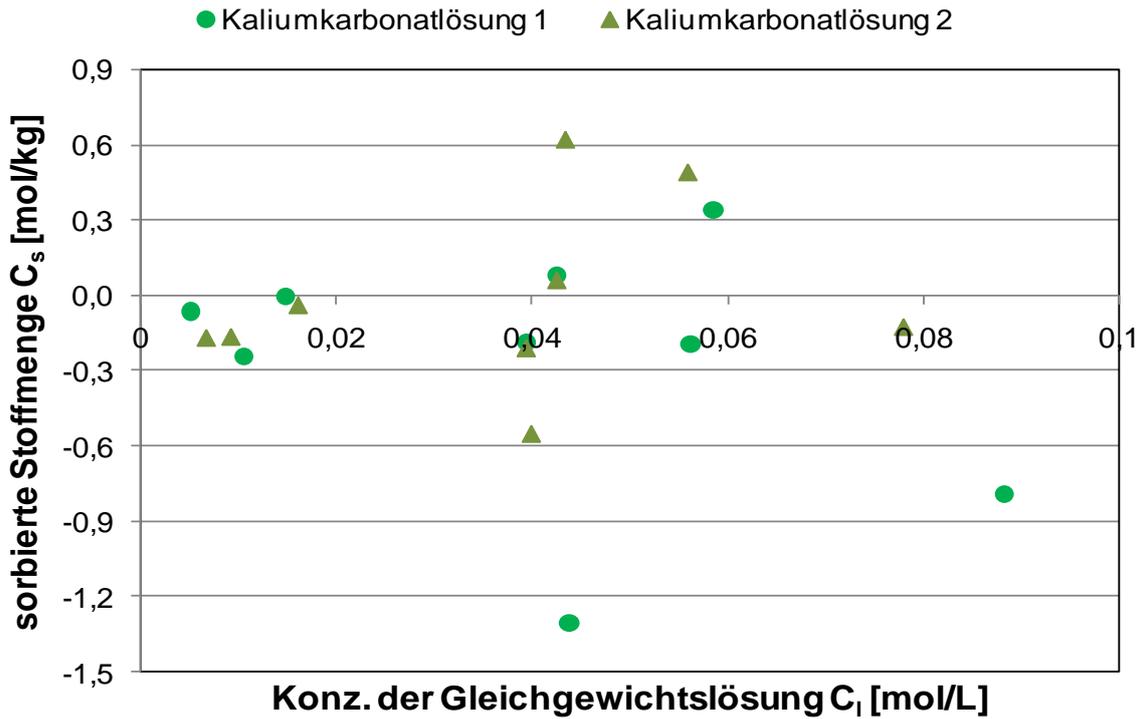


Abb. 4-16: Batchversuch mit EWM und Kaliumkarbonatlösung 1 und 2; keine Sorption

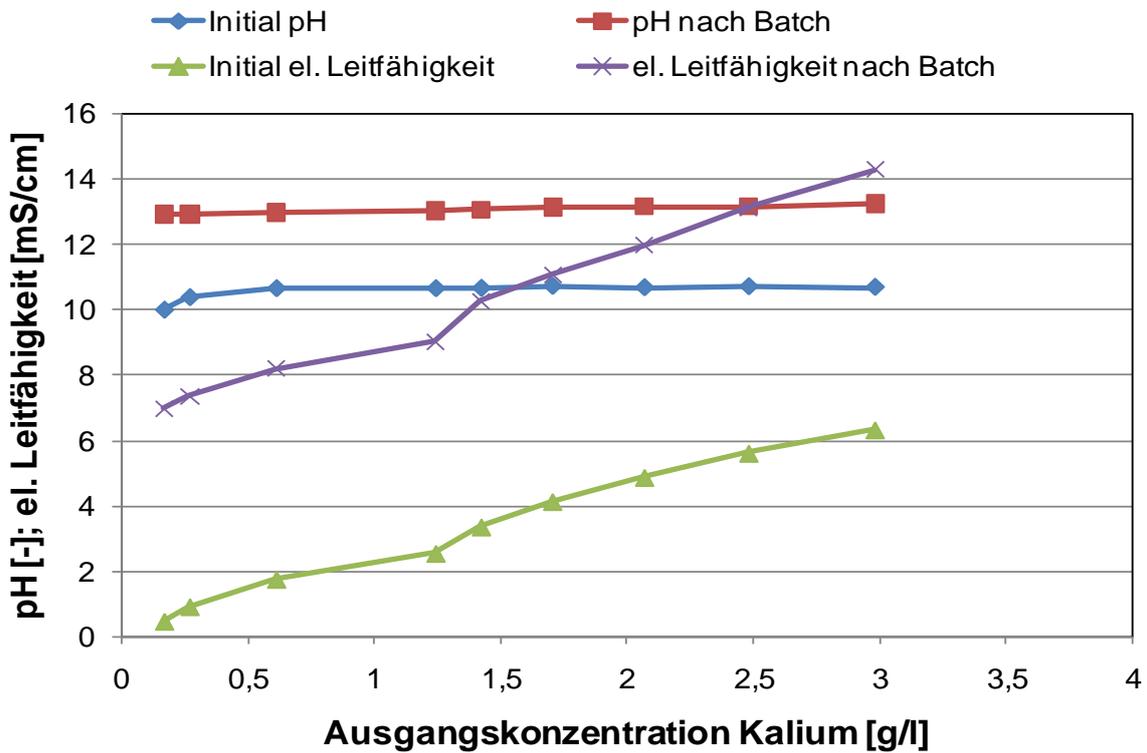


Abb. 4-17: p-Wert und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit EWM (Kaliumkarbonatlösung 1)

4.1.1.6. Mikolit-Thermoseal

Auch in diesem Versuch betrug das Feststoff-Fluidverhältnis 15g / 90ml. Für die Lösungen wurden als Konzentrationen 5,315 g/l, 4,88 g/l, 4,59 g/l, 4,51 g/l, 3,69 g/l, 2,80 g/l, 2,62 g/l, 2,28 g/l, 2,09 g/l, 1,76 g/l, 1,34 g/l, 0,9 g/l gewählt. Somit ergaben sich 13 Versuche für die wie bei allen Batchversuchen noch Parallelproben angesetzt wurden. Abb. 4-18 bis Abb. 4-20 zeigen die Ergebnisse der Versuche.

Zusätzlich zu dem Batchversuch mit konstanter Versuchsdauer und variabler Ausgangskonzentration (= Ermittlung der Sorptionsparameter/-isotherme) wurde noch ein Versuch durchgeführt, der die Reaktionskinetik aufzeigt.

Die Versuche wurden ausschließlich mit der Kaliumkarbonatlösung 2 durchgeführt.

Für den Henry-Isotherm ergibt sich ein K_d -Wert von 48,82 l/kg. Der hohe Wert ist aber infolge der schlechten Anpassung an den Henry-Isotherm nur untergeordnet zu beachten.

Für den Freundlich-Isotherm ergibt sich eine Freundlichkonstante (K_F) von $6,01 (l/kg)^{N_F}$ und ein Freundlichexponent (N_F) von 0,279. Für den Sonderfall, dass N_F gleich 1 ist, ergibt sich aus der Freundlich-Gleichung wiederum die lineare Henry-Isotherme. Dies erklärt warum in diesem Fall beide Isothermen fast deckungsgleich sind.

Der Langmuir-Isotherme zeigt neben dem Freundlich-Isotherm die beste Anpassung.

Die Entwicklung der el. Leitfähigkeit zeigt eine interessante Entwicklung. Im Vergleich zu den weiteren Hinterfüllmassen sinkt bei diesem Versuch die el. Leitfähigkeit nach dem Batchen deutlich. Das belegt wiederum auch die hohe sorptive Affinität des Mikolit-Thermoseals gegenüber Kalium. Die Kaliumkonzentrationen nehmen zwar deutlich ab, jedoch erhöht sich die Na-Konzentrationen drastisch. In Abb.4-22 ist die prozentuale Steigerung der Na-Konzentration gegen die Ausgangskonzentration aufgetragen. Die in Kapitel 2.3.2.5. erläuterte lyotrope Reihe kommt hier zum Tragen. Laut dieser Reihe wird wie gemessen, die K/Na-Konzentration im Belag erhöht und im Eluat erniedrigt.

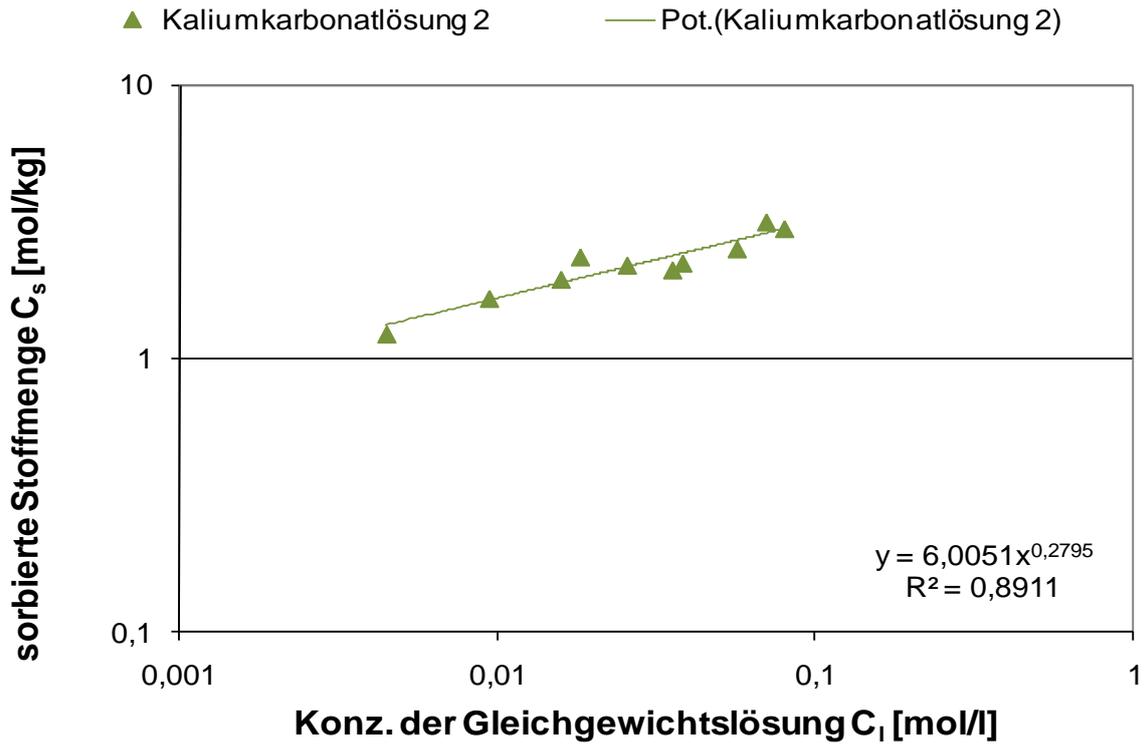


Abb. 4-18: Freundlich-Adsorptionsisotherm für Kalium an Mikolit-Thermoseal für Kaliumkarbonatlösung 2

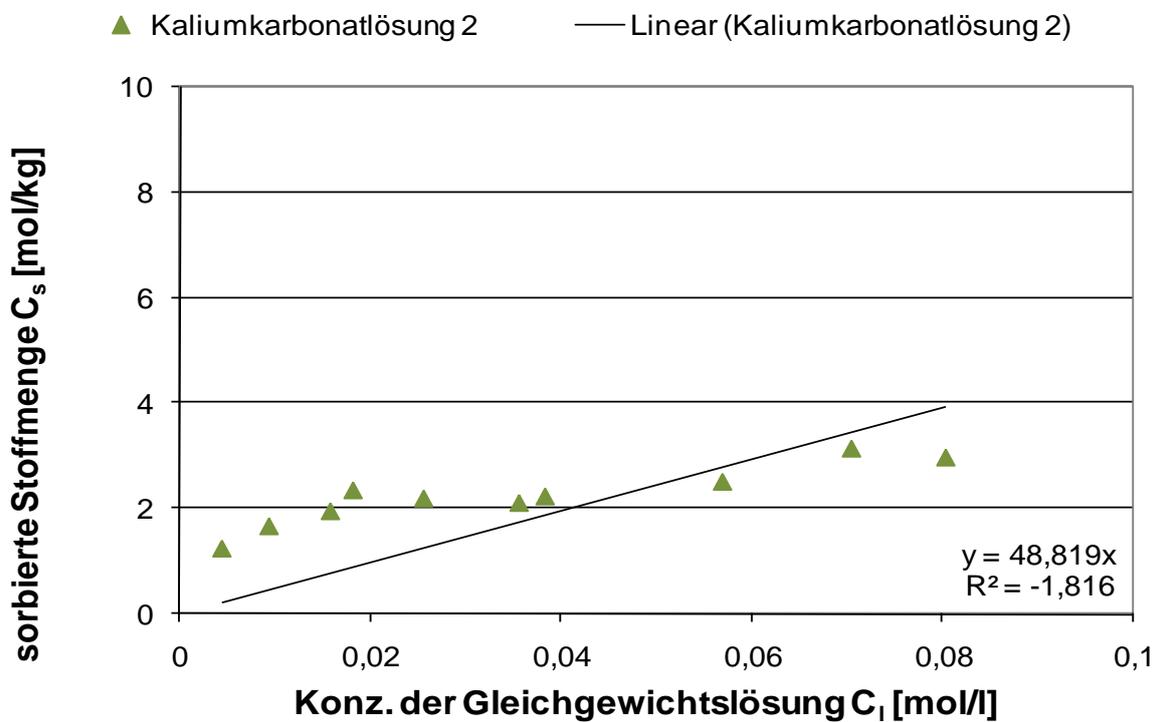


Abb. 4-19: Henry-Adsorptionsisotherm für Kalium an Mikolit-Thermoseal für Kaliumkarbonatlösung 2

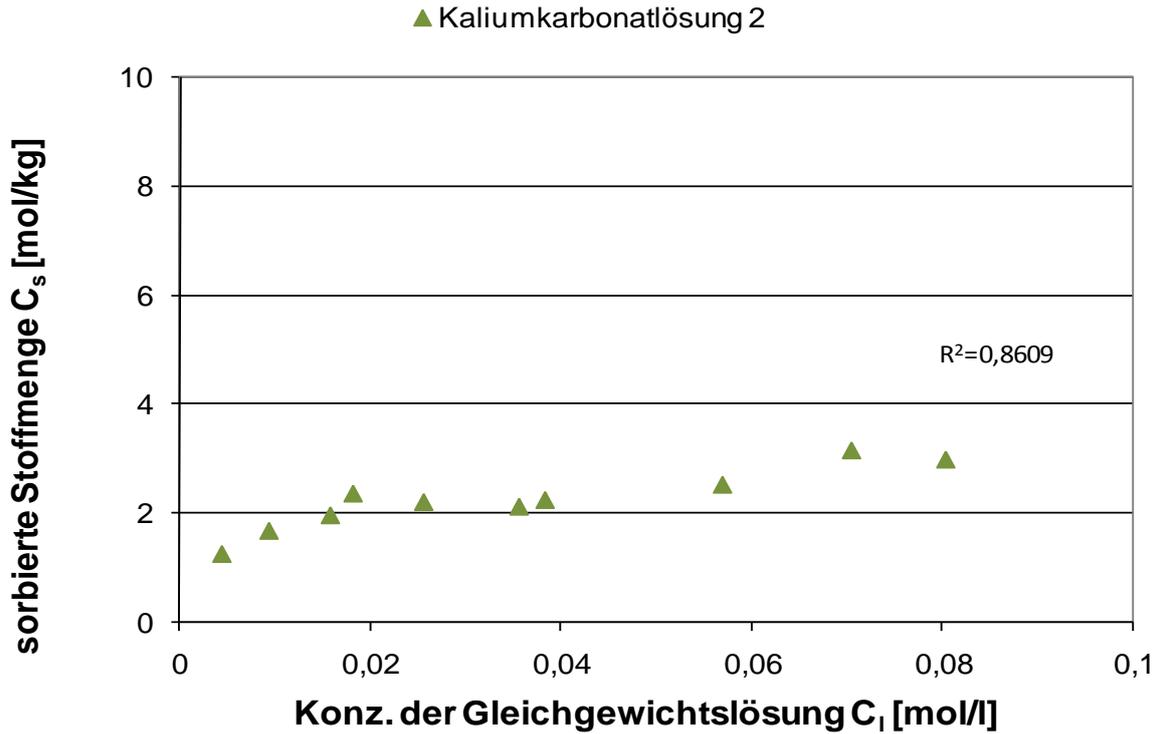


Abb. 4-20: Langmuir-Adsorptionsisotherm für Kalium an Mikolit-Thermoseal für Kaliumkarbonatlösung 2

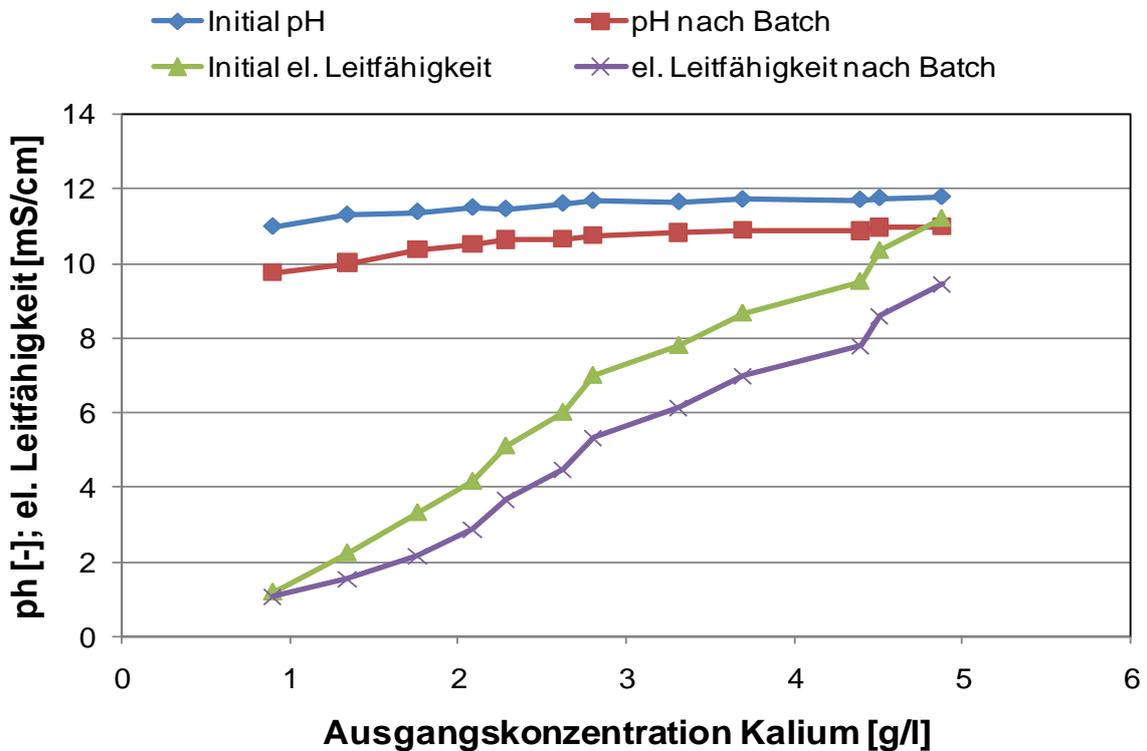


Abb. 4-21: pH-Wert und el. Leitfähigkeit des Batchversuchs mit Mikolit-Thermoseal (Kaliumkarbonatlösung 2)

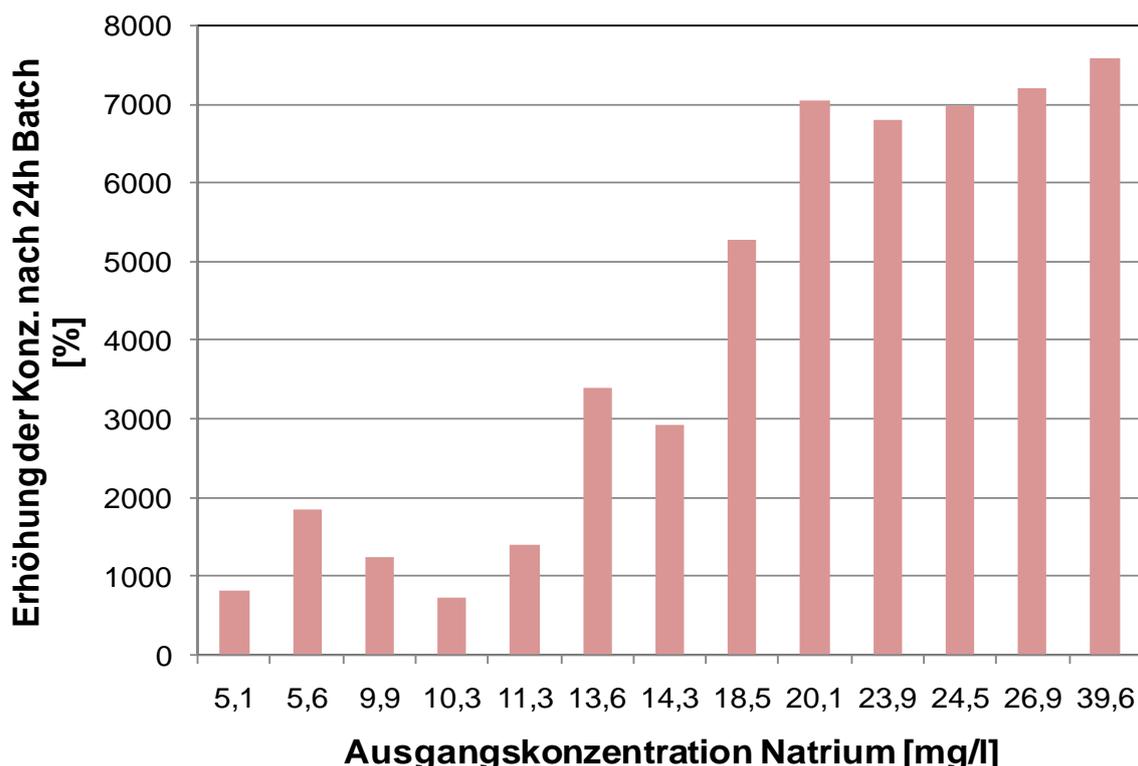


Abb.4-22: Konzentrationserhöhung von Natrium nach 24h Batchversuch

Tab. 4-6: Ermittelte Sorptionsparameter für Kalium im Batchversuch mit Mikolite-Thermoseal

	Kaliumkarbonatlösung 1	Kaliumkarbonatlösung 2
Henrykonstante K_d	-	48,82
Freundlichkonstante K_f	-	6,01
Freundlichexponent N_f	-	0,28
Langmuir Sättigungswert q_0 [mol/kg]	-	3,2
Langmuir Adsorptionskonstante b [l/mol]	-	120

4.1.2. Kaliumformiat

4.1.2.1. Sand

Bei den Batchversuchen mit Formiat lag das Hauptaugenmerk auf die mögliche Sorption von Formiat. Dennoch wurden auch hier die Ionen K, Na, Mg und Ca im Eluat gemessen. Die Batchdauer betrug wie bei den Versuchen mit Kaliumkarbonat 24 h. Um Erkenntnis zu erhalten, ob überhaupt eine sorptive Reaktion stattfinden würde, wurden in der ersten Versuchsreihe nur vier Batchversuche gestartet. Die dazugehörigen Formiat Ausgangskonzentrationen wurden mit 1,97 g/l, 0,95 g/l, 0,48 g/l und 0,093 g/l festgelegt. Demgegenüber standen Kaliumkonzentrationen von 1,36 g/l, 0,65 g/l, 0,23 g/l und 0,06 g/l. Wie in Abb. 4-23 zu sehen ist findet keine Sorption statt. Tendenziell nehmen die Konzentrationen im Eluat etwas zu. Das spricht dafür, dass der Sand etwas Wasser gebunden hat und entsprechend dadurch die Formiatkonzentration im Eluat erhöht wird. Der Versuch der Kaliumsorption mit Kaliumkarbonat als Flüssigmedium zeigt eine Sorption. Kalium in der Kaliumformiat-Lösung dagegen zeigt

keine sorptiven Tendenzen gegenüber dem Sand (Abb. 4-24). Die Natriumkonzentrationen im Eluat dagegen sinken, ähnlich wie das Formiat. Dadurch, dass die Fluide hochkonzentriert sind, wirken sie auf die Salzkristalle an den Kornoberflächen lösungsverstärkend aus, wodurch die erhöhten Na-Konzentrationen zu erklären sind.

Da die Umlösung zu Beginn soweit herunter verdünnt wurde, sind die Konzentrationen an Kalzium und Magnesium sehr gering. Der Vollständigkeit halber sind die Konzentrationsentwicklung der beiden Elemente Mg und Ca in Abb. 4-25 abgebildet. In den weiteren Batchversuchen zu Kaliumformiat wird auf diese Elemente nicht weiter eingegangen.

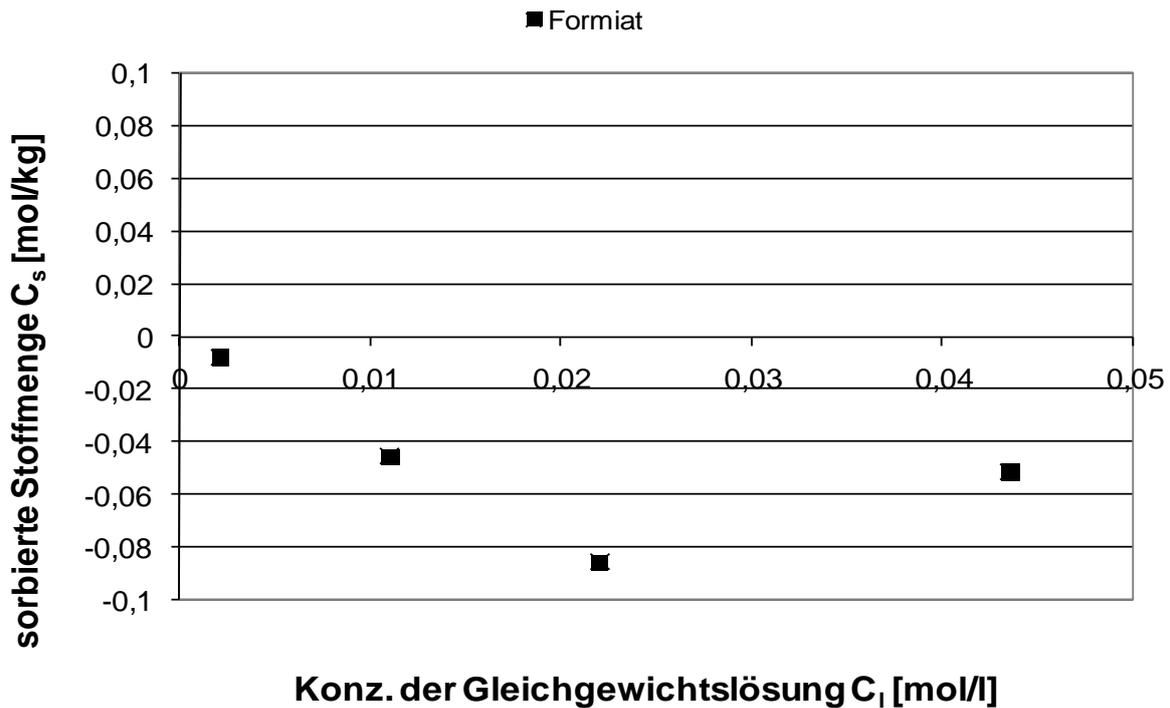


Abb. 4-23: Sorptionsverhalten von Formiat an Sand im Batchversuch mit Kaliumformiat

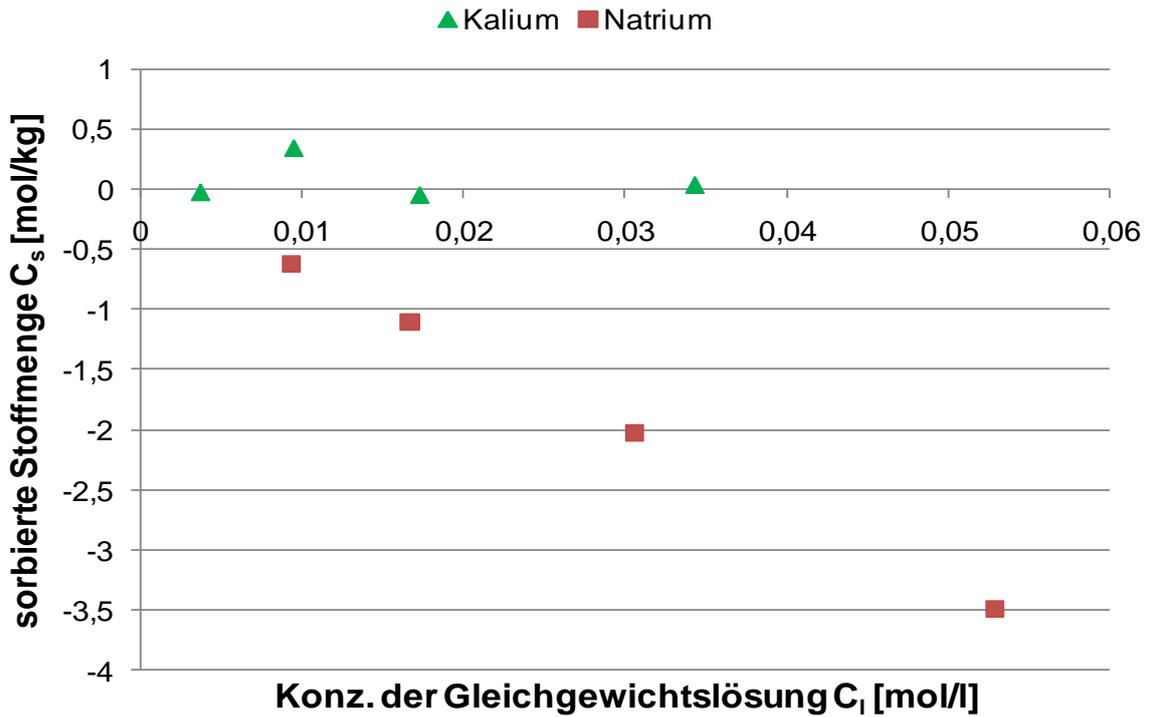


Abb. 4-24: Sorptionsverhalten von Kalium und Natrium an Sand im Batchversuch mit Kaliumformiat

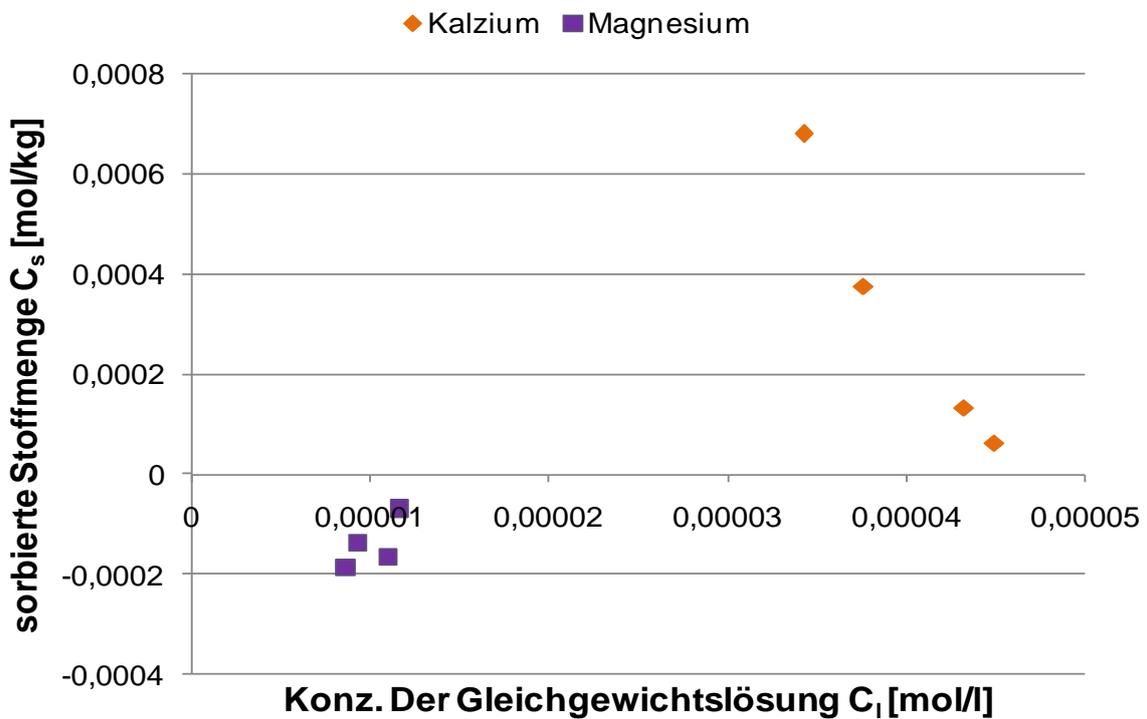


Abb. 4-25: Sorptionsverhalten von Kalzium und Magnesium an Sand im Batchversuch mit Kaliumformiat

4.1.2.2. Kaolinit

Bei diesem Batchansatz wurden fünf Versuche angesetzt mit folgenden Formiatkonzentrationen: 7,66 g/l, 6,25 g/l, 4,27 g/l, 0,96 g/l, 0,093 g/l. Demgegenüber stehen Kaliumkonzentrationen von 5,89 g/l, 4,46 g/l, 3,40 g/l, 0,65 g/l, 0,136 g/l. Die Eluatkonzentrationen zeigen sowohl für das Formiat, wie auch für Kalium keine sorptiven Tendenzen (Abb. 4-26 und Abb. 4-27). Für Natrium und Kalzium und Magnesium konnten keine Konzentrationserniedrigungen im Eluat gemessen werden.

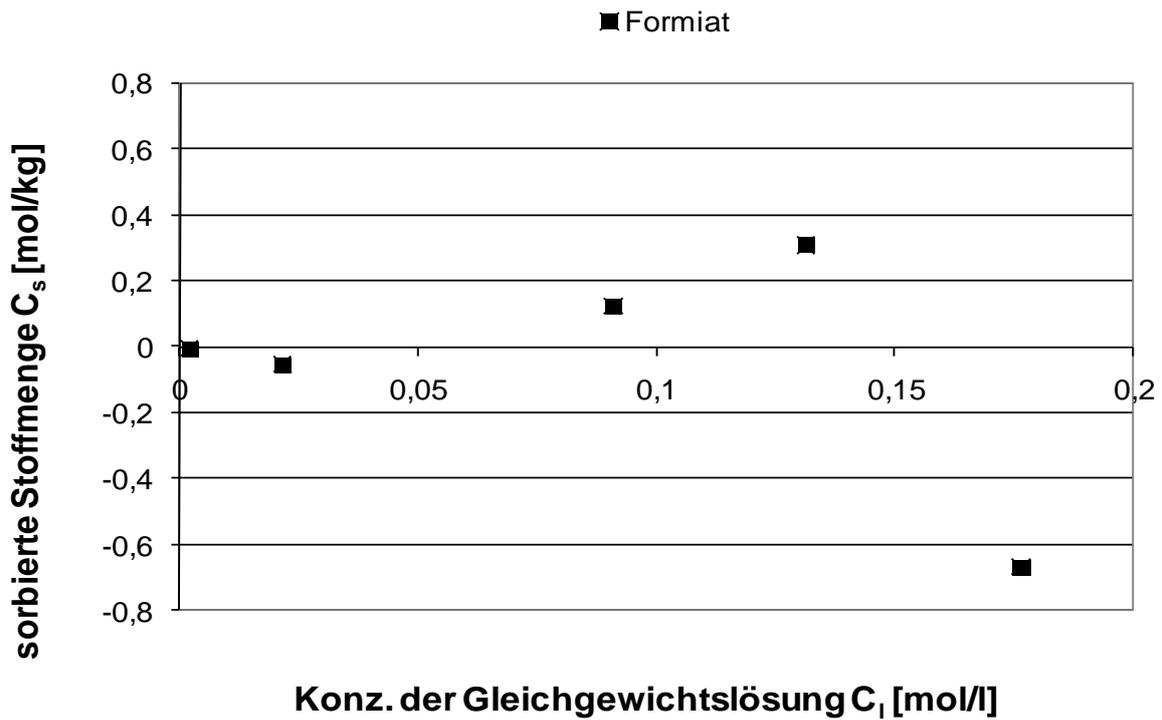


Abb. 4-26: Sorptionsverhalten von Formiat an Kaolinit im Batchversuch mit Kaliumformiat

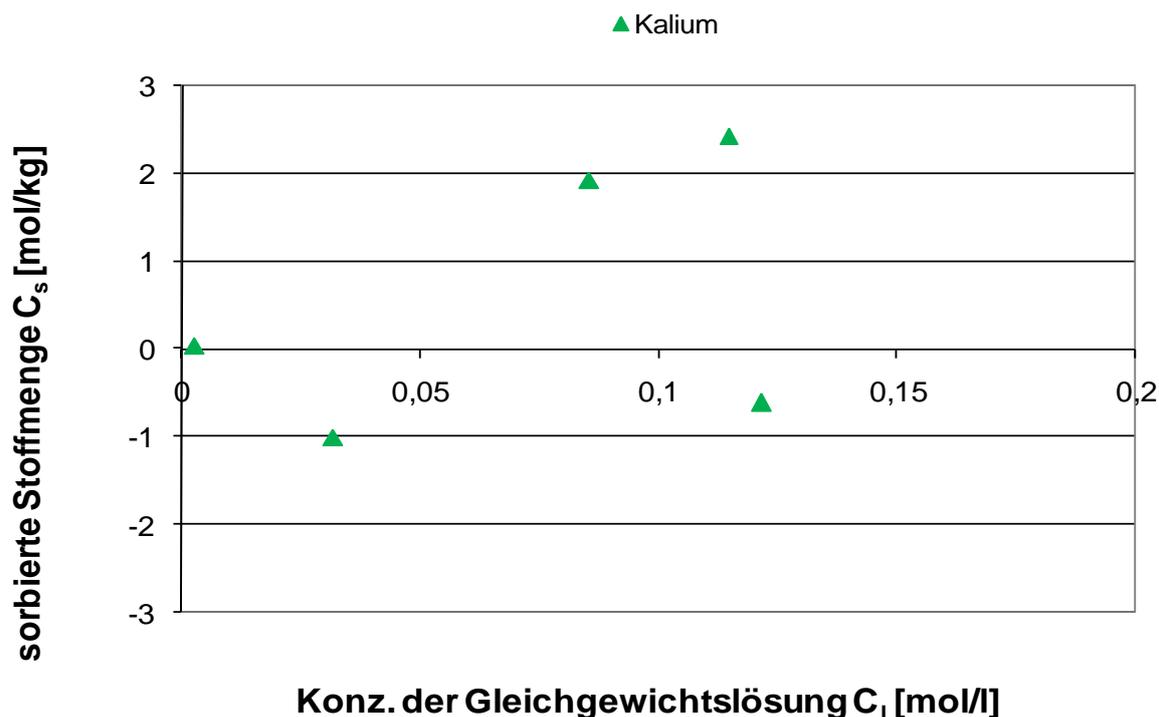


Abb. 4-27: Sorptionsverhalten von Kalium an Kaolinit im Batchversuch mit Kaliumformiat

4.1.2.3. Talauenlehm

Für den Batchversuch mit dem natürlichen Boden wurden vier Ansätze vorbereitet. Die Formiatkonzentrationen betragen 7,66 g/l, 0,86 g/l, 0,48 g/l und 0,10. Demgegenüber stehen Kaliumkonzentrationen von 5,89 g/l, 0,45 g/l, 0,23 g/l und 0,133 g/l. Drei der vier gemessenen Formiatkonzentrationen waren nach dem 24h-Batch im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen geringer (Abb. 4-28). Dies spricht wiederum für eine Wasserbindung durch den Boden, wodurch sich die Konzentration im Eluat erhöht. Eine Sorption von Kalium konnte auch bei diesem Versuch nicht festgestellt werden (Abb. 4-29).

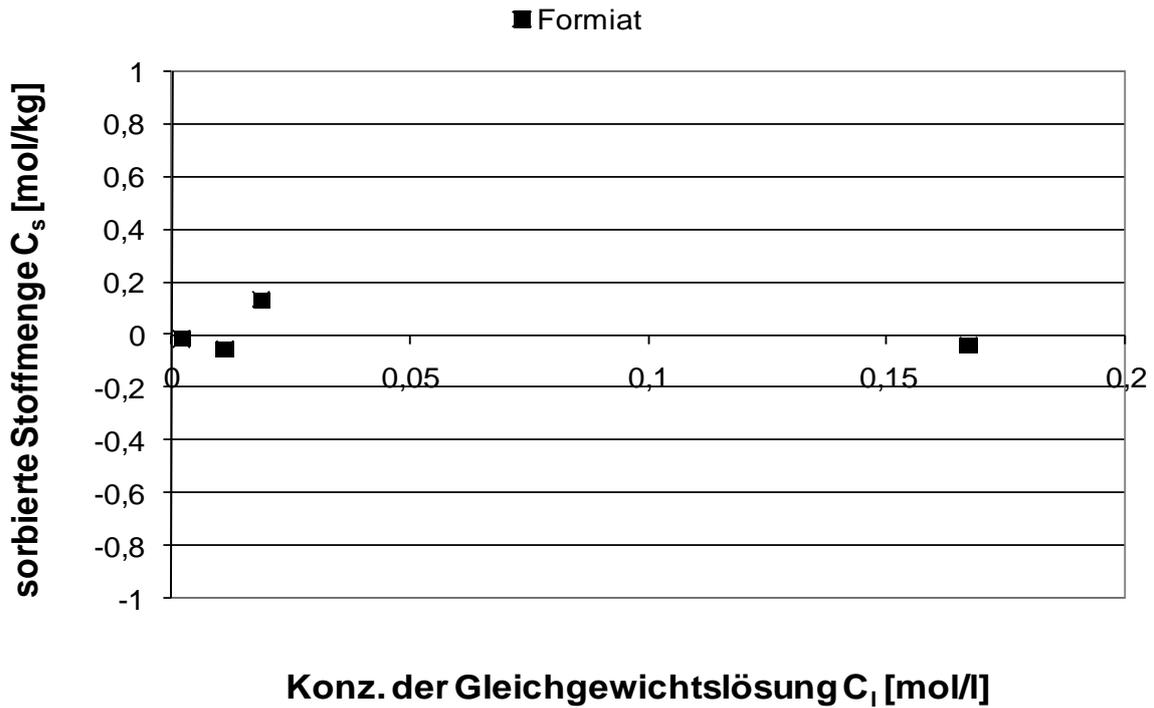


Abb. 4-28: Sorptionsverhalten von Formiat an Talauenlehm im Batchversuch mit Kaliumformiat

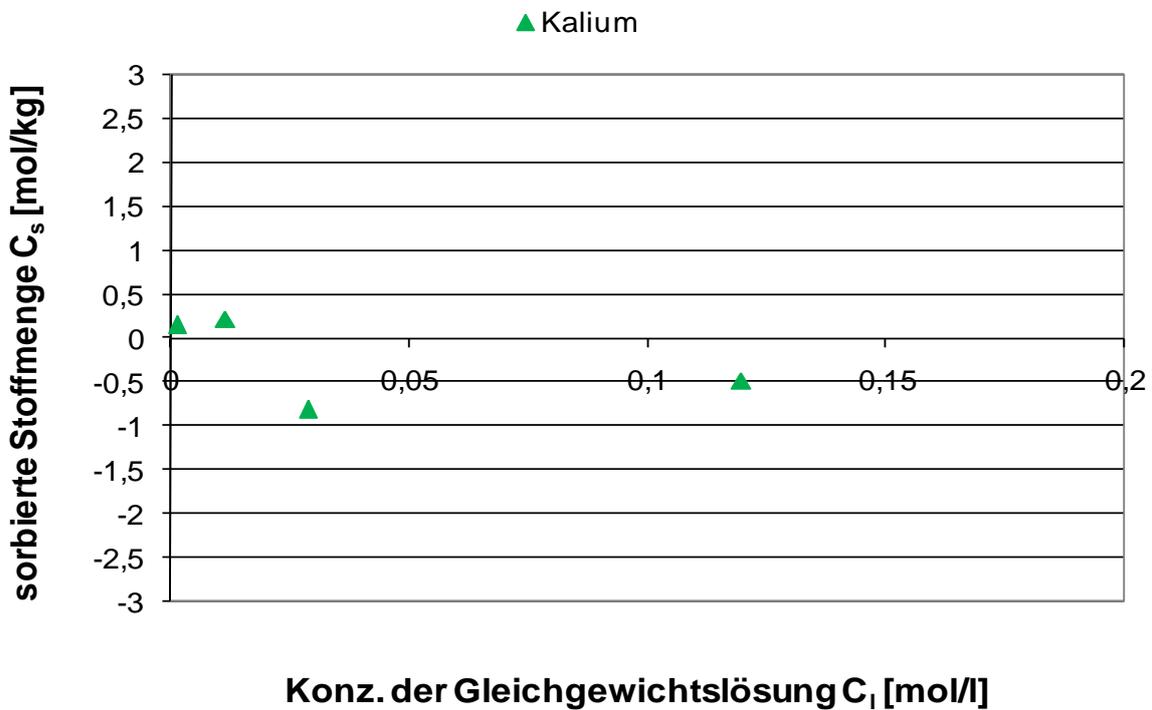


Abb. 4-29: Sorptionsverhalten von Kalium an Talauenlehm im Batchversuch mit Kaliumformiat

4.1.2.4. Thermisch verbessert Stüwatherm Z

Bei diesem Batchansatz wurde in fünf Versuchen überprüft, ob eine sorptive Reaktion stattfindet. Die Formiatkonzentrationen betragen 7,66 g/l, 6,26 g/l, 4,27 g/l, 1,97 g/l, 0,48 g/l. Demgegenüber stehen gemessene Kaliumkonzentrationen von 5,98 g/l, 4,46 g/l, 3,40 g/l, 1,36 g/l und 0,23 g/l. Für Stüwatherm Z kann keine Sorption gegenüber Formiat festgestellt werden (Abb. 4-30).

Im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen sind die Kaliumkonzentrationen im Eluat geringer, jedoch war aufgrund der diffusen Punktwolke keine Ermittlung einer Isotherme möglich (Abb. 4-31).

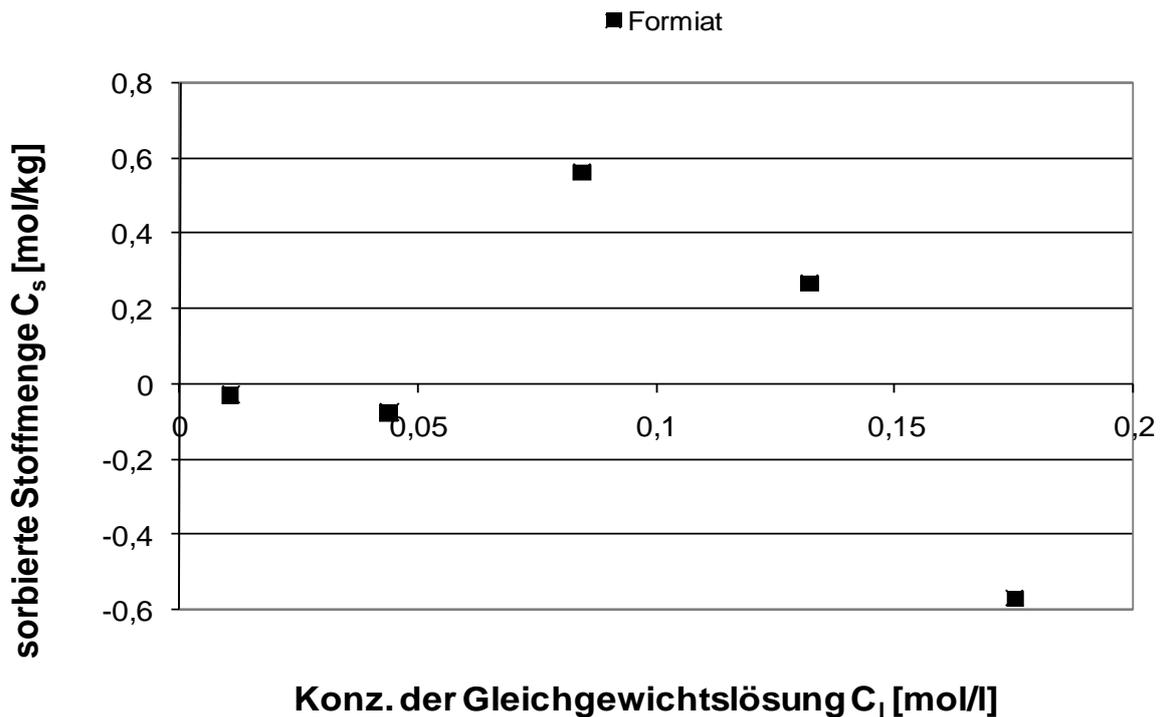


Abb. 4-30: Sorptionsverhalten von Formiat an Stüwatherm Z im Batchversuch mit Kaliumformiat

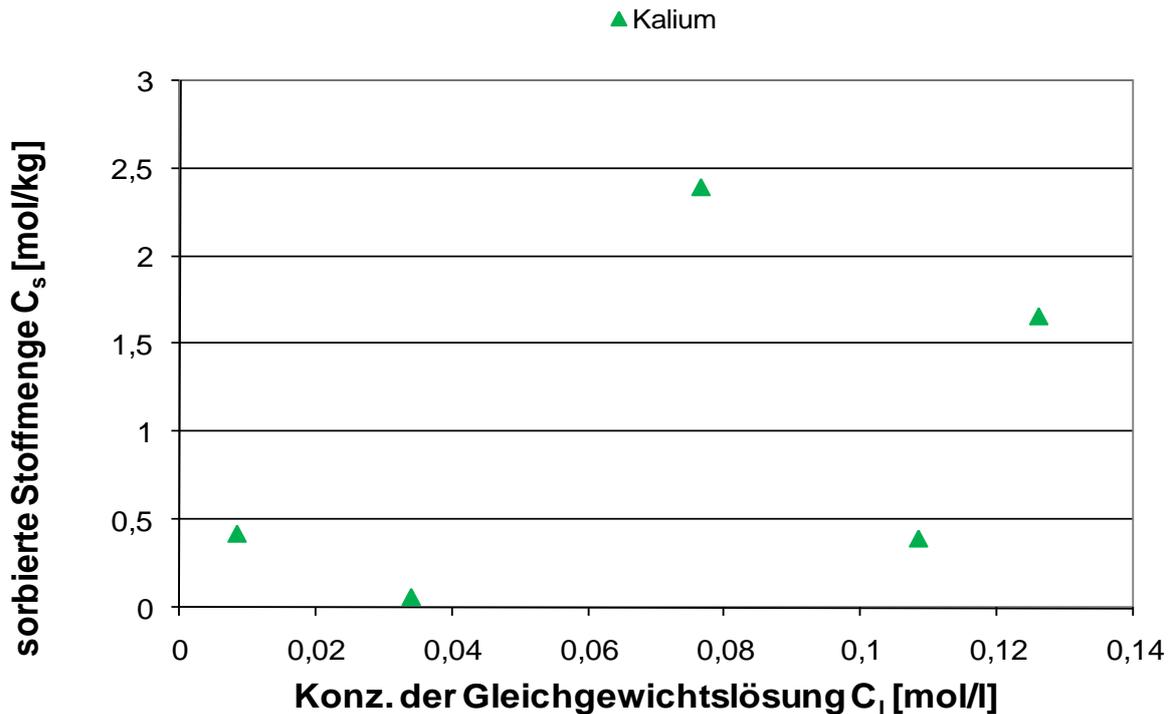


Abb. 4-31: Sorptionsverhalten von Kalium an Stüwatherm Z im Batchversuch mit Kaliumformiat

4.1.2.5. Füllbinder EWM

Bei diesem Batchansatz wurde in fünf Versuchen überprüft, ob eine sorptive Reaktion stattfindet. Um eine Vergleichbarkeit mit der Hinterfüllung Stüwatherm Z zu erhalten, wurden die identischen Ausgangskonzentrationen gewählt. Wie die Formiatergebnisse zeigen, sind die Ergebnisse der beiden Versuche sehr ähnlich. Warum sowohl bei Stüwatherm Z als auch bei EWM bei den gleichen Ausgangskonzentrationen eine Sorption gemessen wurde, aber bei den anderen drei Messpunkten keine, konnte nicht erklärt werden. Aus der Abbildung geht aber hervor, dass auch bei dem Versuch mit EWM tendenziell keine Sorption stattfindet. Die Kurven der Kaliummessreihen zeigen aber Unterschiede. Eindeutige Tendenzen zur Kaliumsorption konnte in diesem Versuch nicht nachgewiesen werden.

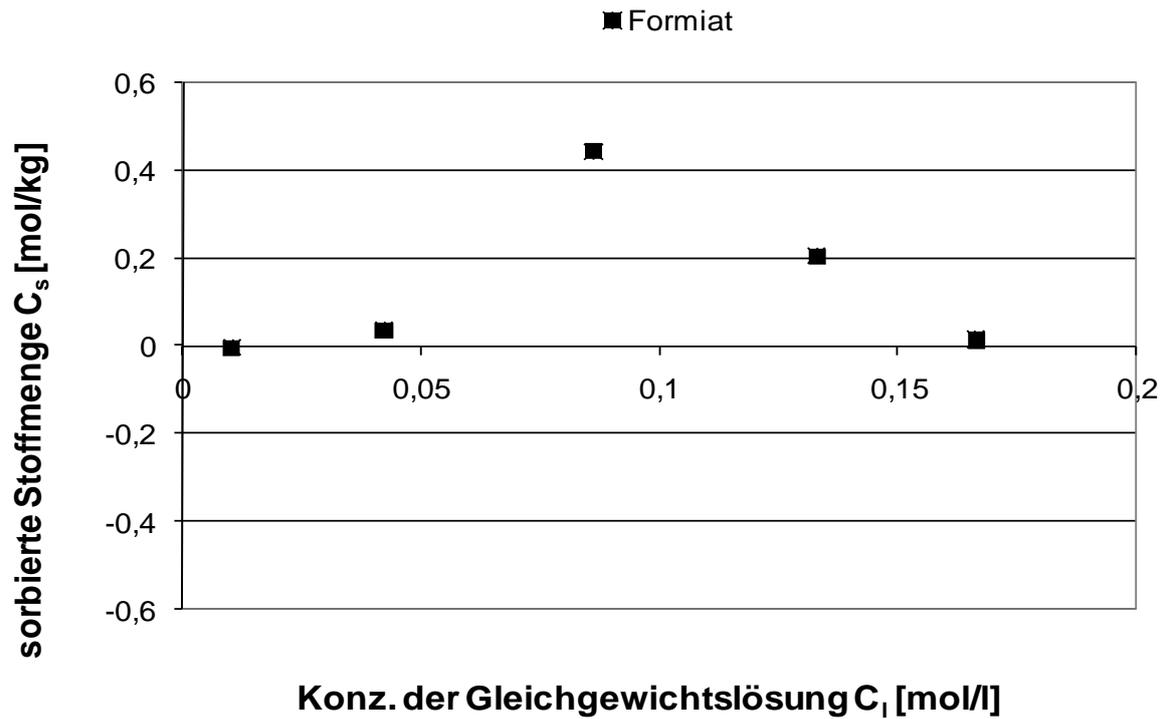


Abb. 4-32: Sorptionsverhalten von Formiat an EWM im Batchversuch mit Kaliumformiat

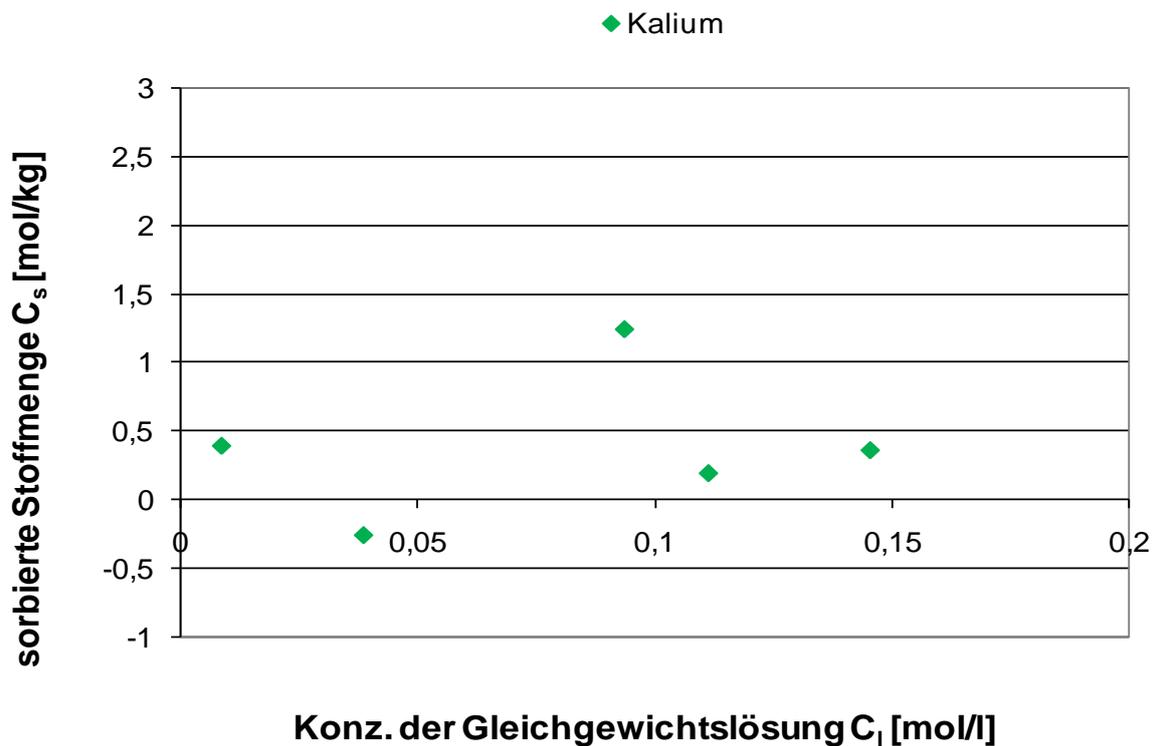


Abb. 4-33: Sorptionsverhalten von Kalium an EWM im Batchversuch mit Kaliumformiat

4.1.2.6. Mikolit-Thermoseal

Da das Material zu einem Großteil aus quellfähigen Drei-Schichttonmineralen besteht, ist seine hohes Wasseraufnahmevermögen als auch die ermittelte Sorption gegenüber Kalium zu erklären. Aufgrund der hohen reaktiven Eigenschaften wurden neun Formiatkonzentrationen angesetzt (13,57 g/l, 9,82 g/l, 7,65 g/l, 6,26 g/l, 4,27 g/l, 1,97 g/l, 0,95 g/l, 0,48 g/l und 0,093 g/l). Das hohe Wasseraufnahmevermögen zeigt sich in den Messergebnissen. Die Formiatkonzentration nimmt in acht der neun Batchversuchen zu (Abb. 4-34).

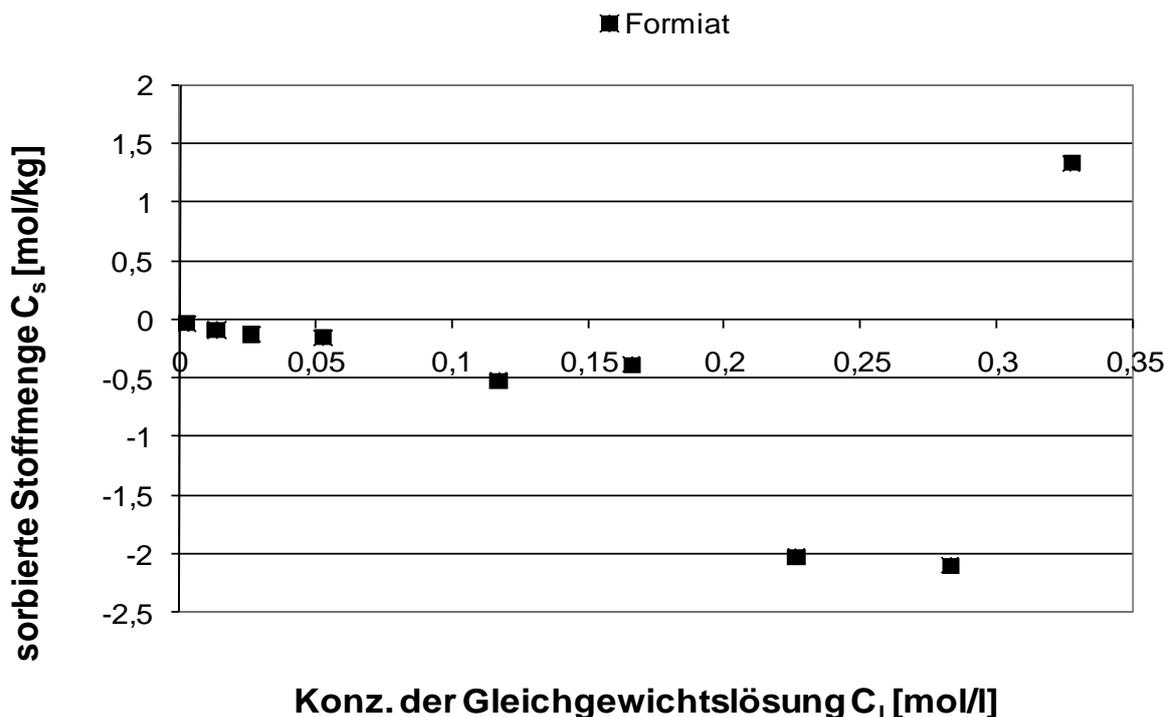


Abb. 4-34: Sorptionsverhalten von Formiat an Mikolit-Thermoseal im Batchversuch mit Kaliumformiat

4.1.3. Ethylenglykol

4.1.3.5. Sand, Kaolinit, Talauenlehm, Stüwatherm Z und EWM

Sowohl bei den Böden und den Hinterfüllmaterialien wurden die gleichen Ausgangskonzentrationen mit 200 g/l, 100 g/l, 10g/l 1g/l und 0,1 g/l gewählt. Da der Talauenlehm einen geringen Anteil an Organik aufweist und dieser ein potentieller Sorbent für organische Verbindungen ist, wurde bei diesem Versuch noch eine weitere Verdünnung mit einer Konzentration von 0,01 g/l angesetzt. In allen Batchversuchen mit den 3 Böden und den Hinterfüllungen Stüwatherm Z und EWM kommt es nach der Batchzeit von 24 h zu einer Konzentrationserhöhung. In den Abb. 4-35 bis Abb. 4-39 ist die Konzentrationszunahme nach 24 h normiert dargestellt. Diese Erhöhung ist damit zu erklären, dass die Feststoffe durch ihre Fähigkeit Wasser aufzunehmen, die Ethylenglykolkonzentrationen im Eluat erhöhen.

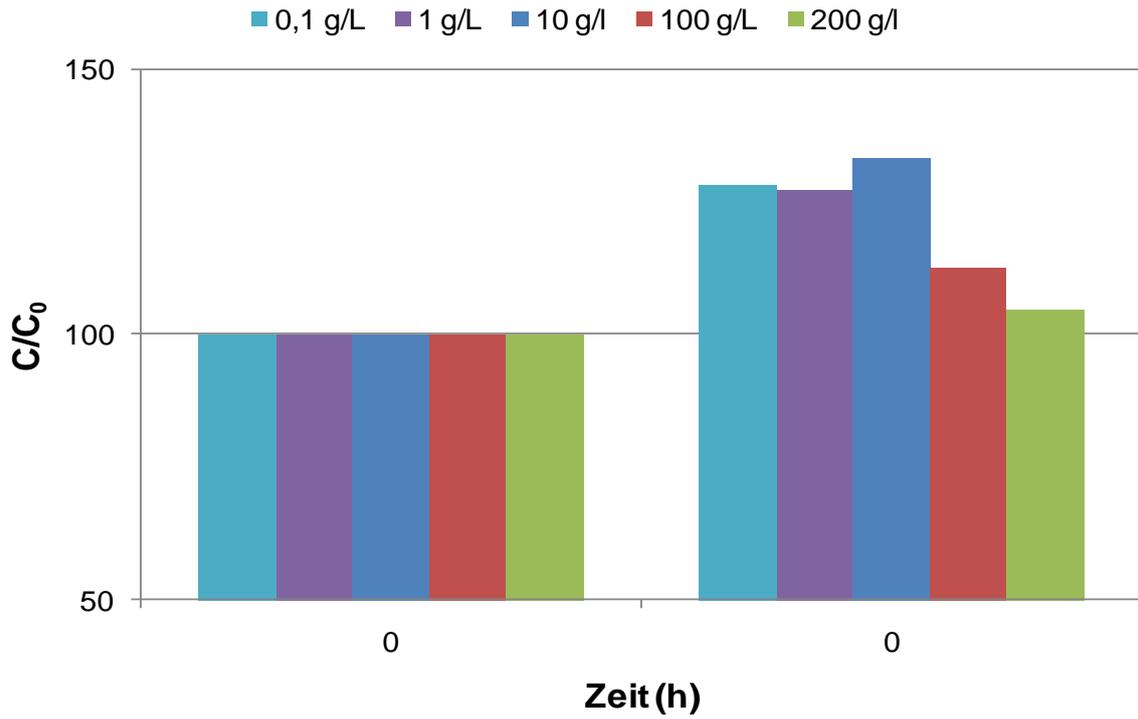


Abb. 4-35: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Sand

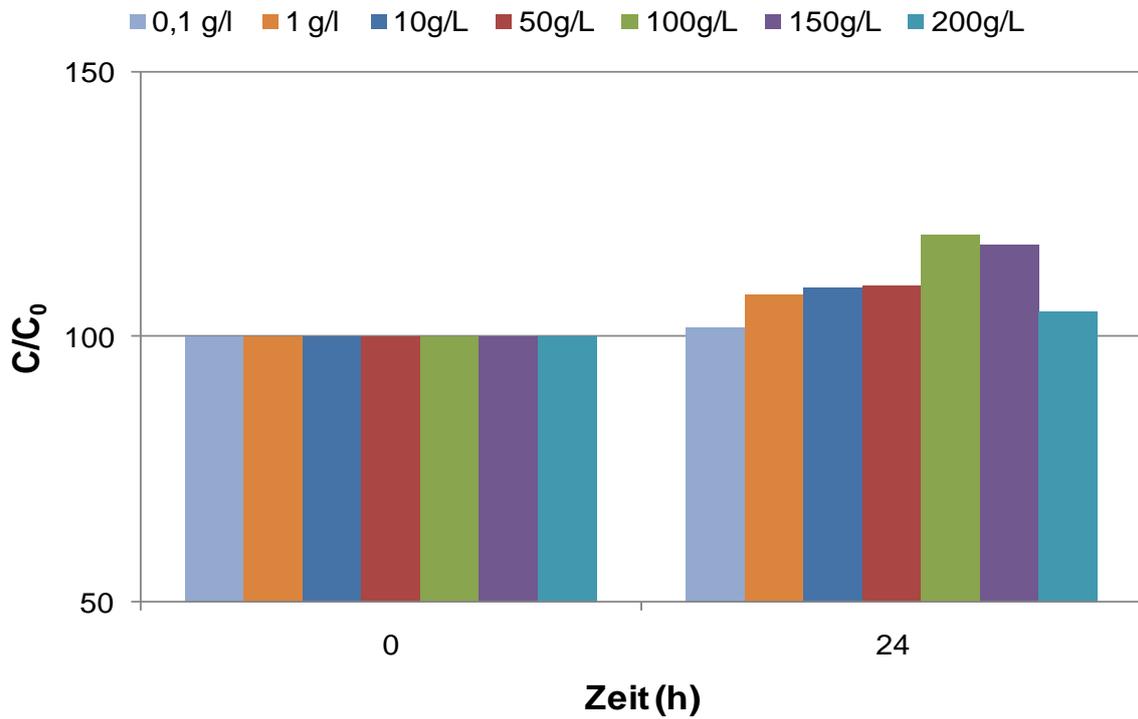


Abb. 4-36: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Kaolinit

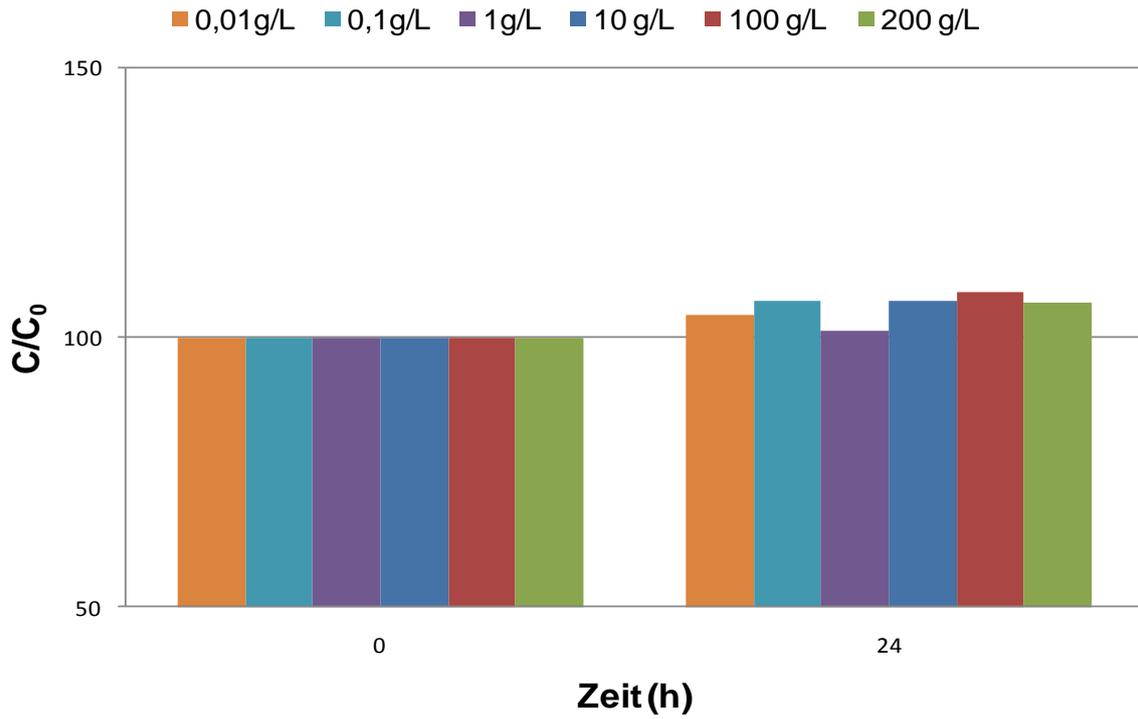


Abb. 4-37: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Talauenlehm

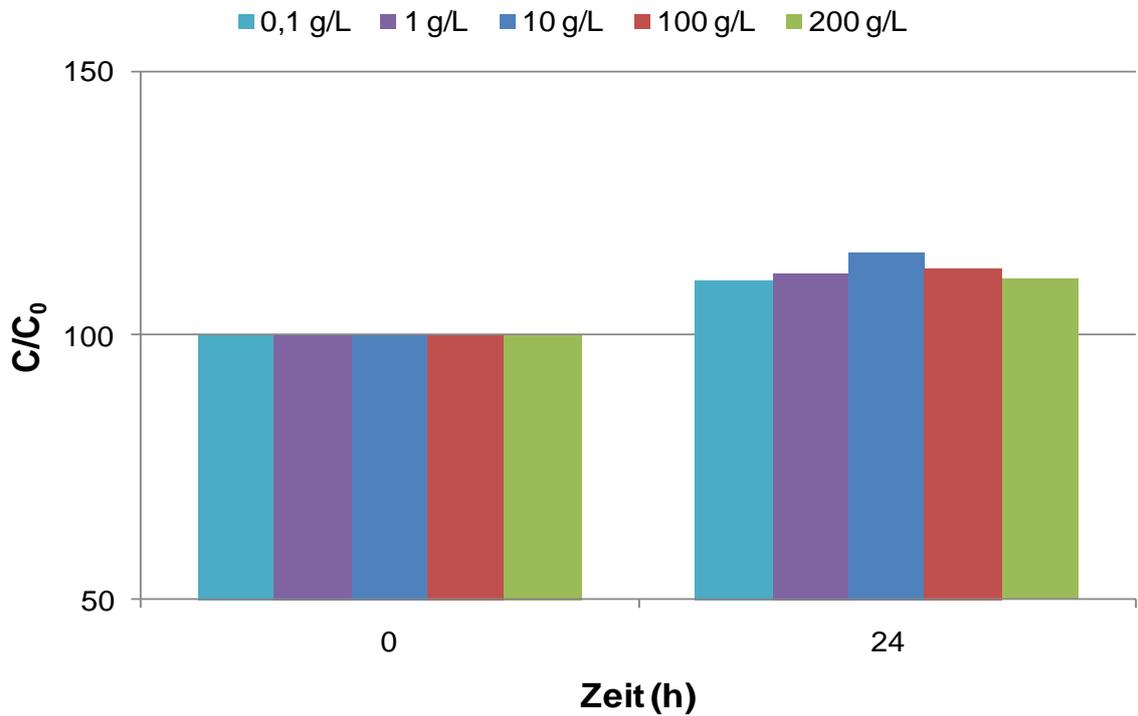


Abb. 4-38: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an Stüwatherm Z

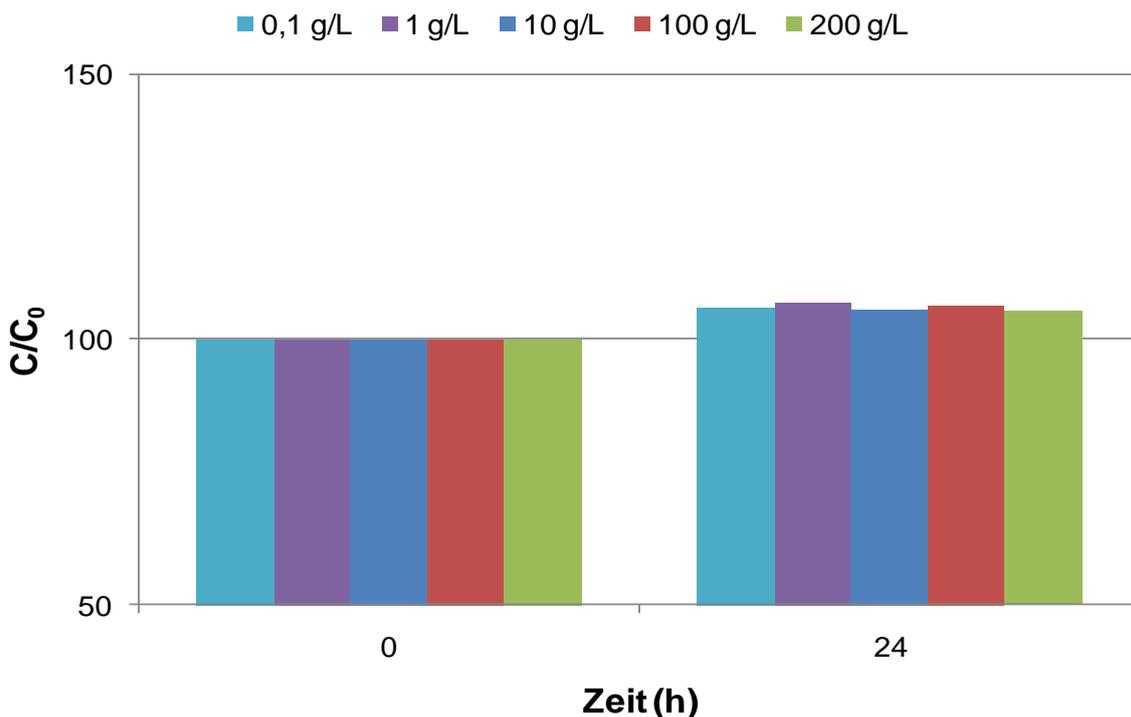


Abb. 4-39: Sorptionsverhalten von Ethylenglykol an EWM

4.1.3.2. Mikolit-Thermoseal

In Vorversuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Mikolit-Thermoseal-Hinterfüllung sorptive Eigenschaften gegenüber Ethylenglykol hat. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zur Ermittlung der Sorptionsisotherme auch die Sorptionskinetik bestimmt.

Sorptionskinetik

Dazu wurden 10gr Mikolit-Thermoseal Material eingewogen und mit 90 ml Ethylenglykollösung mit einer Konzentration von 200 g/l versetzt. Die Versuchsdauer wurde auf 48 h festgelegt. Nach 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h und 48 h wurden Zwischenmessungen durchgeführt. Somit musste für jeden Zeitpunkt jeweils ein Fläschchen mit dem o.g. Material/Fluid- Verhältnis angesetzt werden und über den entsprechenden Zeitraum auf einem Schütteltisch geschüttelt werden. Zusätzlich wurde für jeden Zeitschritt noch eine Parallelprobe angesetzt.

Abb. 4-40 zeigt die Ergebnisse dieses Batchversuchs. Deutlich ist ein abnehmender Trend der Ethylenglykolkonzentration über die Zeit zu erkennen, wobei sich der Hauptteil der Reaktion in den ersten vier bis acht Stunden vollzieht. Die Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts ist nicht zu erkennen, da die Konzentration auch noch nach 48 Stunden abfällt. Insgesamt erfolgt in diesen 48 h eine Abnahme der Konzentration um 11,5 %.

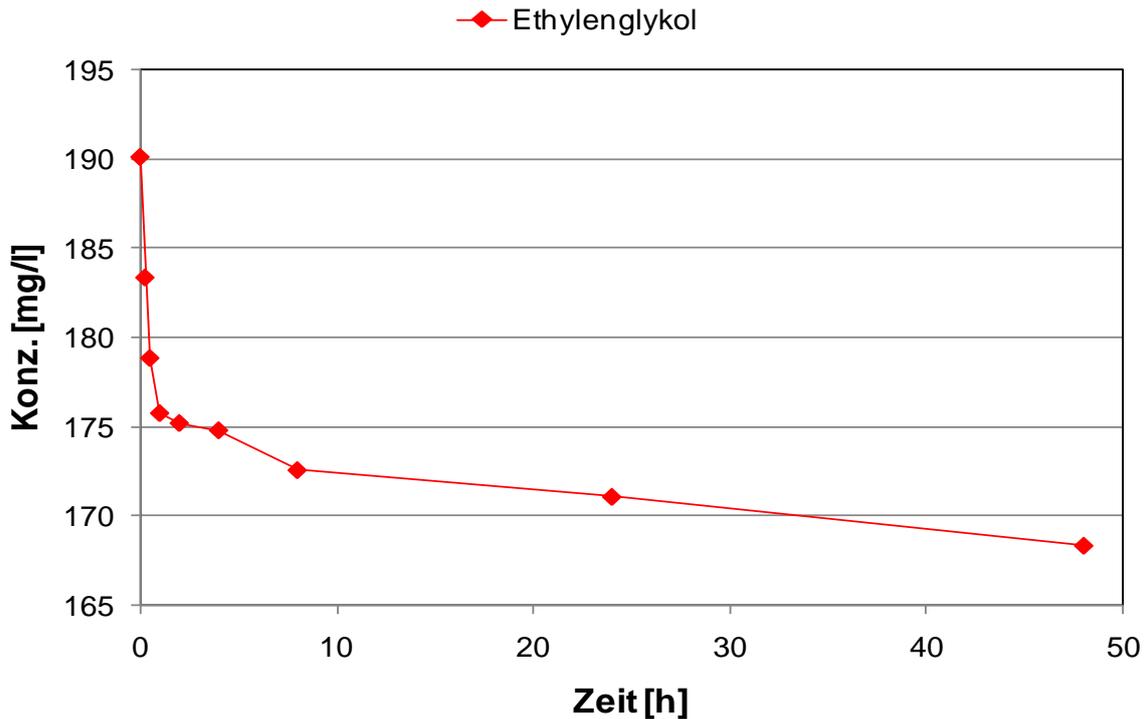


Abb. 4-40: Reaktionskinetik von Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal

Abb. 4-41 zeigt die Ergebnisse der pH-Messungen. Die Messungen zeigen keinen Trend, der eine Veränderung der pH-Werte über die Zeit beschreibt.

Neben den pH-Werten sind auch die Redoxpotentialmessungen aufgetragen. Die Messungen zeigen keinen Trend, der eine Veränderung des Redoxpotentials über die Zeit beschreibt. Da Redoxpotential und pH-Wert direkt miteinander zusammenhängen, decken sich diese Messungen mit denen des pH-Wertes, der auch keine deutliche Veränderung über die Zeit aufweist. Die Fluidtemperaturen zum Zeitpunkt der Messungen betragen 20 °C.

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt schon nach 0,25 h eine Erhöhung von 2,87 auf 2,97 mS/cm. Zu den späteren Zeitpunkten pendeln sich die Werte bei 3 mS/cm ein.

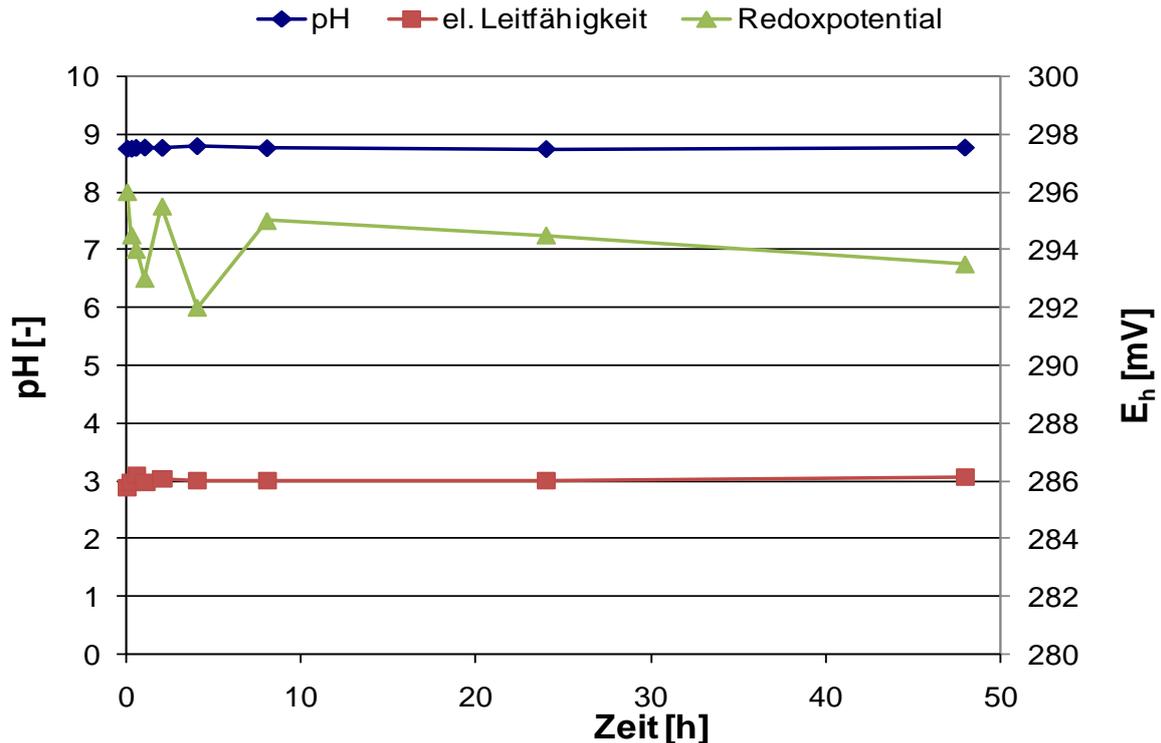


Abb. 4-41: pH-, el. Leitfähigkeit- und Redoxpotentialentwicklung im Batchversuch:
 Reaktionskinetik von Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal

Adsorptionsisotherme

Die Ermittlung der Adsorptionsisotherme erfolgte in 24 h-Batchversuchen mit fünf unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen. Abb. 4-42 zeigt die Ergebnisse für den Adsorptionsisotherm. Ein solcher Verlauf der Isotherme deutet eine mehrlagige Sorption an, die am besten mit der BET-Isotherme beschrieben werden kann. Zur Auswertung wird eine linearisierte Form der in Abb. 4-42 dargestellten Isotherme verwendet, deren Erstellung und die daran anschließende Auswertung werden im Folgenden erläutert.

Zur Erstellung der linearisierten Form der BET-Isotherme wurden die Formeln für x und y aus Gl. 2-9 verwendet. x und y definieren die dimensionslosen Koordinaten eines Punktes in einem Koordinatensystem, in Abhängigkeit von der Konzentration der Gleichgewichtslösung C_l , der sorbierten Stoffmenge C_s und der Sättigungskonzentration C_{sat} . C_l und C_s sind bekannte Größen, die aus den Batchversuchen für die Isotherme ermittelt wurden, wobei aus jedem der fünf Versuche, mit unterschiedlicher Konzentration, ein zusammengehöriges Wertepaar für C_l und C_s hervorgeht und in Abb. 4-42 durch die blauen Datenpunkten dargestellt ist. Jedes dieser Wertepaare wurde nun jeweils in die Formel für x und y eingesetzt, so dass insgesamt zehn Gleichungen aufgestellt werden mussten, wobei C_{sat} eine unbekannte Variable darstellte. Für die Variable C_{sat} wurde nun ein beliebiger Startwert eingesetzt, wobei zu beachten ist, dass C_{sat} letztlich eine Konstante darstellt, die die Sättigungskonzentration beschreibt, so dass in allen zehn Gleichungen der gleiche Wert eingesetzt werden musste. Die erhaltenen Werte x und y für die jeweiligen Wertepaare C_l und C_s wurden nun in ein entsprechendes xy -Diagramm eingesetzt, so dass sich fünf Datenpunkte ergaben, für deren Beschreibung eine lineare Trendlinie eingesetzt wurde (Abb.4-43).

Je nach der Güte des Startwerts für C_{sat} , zeigte die Trendlinie eine mehr oder weniger gute Anpassung an die Datenpunkte, die aus dem Bestimmtheitsmaß (R^2) abzuleiten war. Um eine optimale Anpassung der Datenpunkte an die Trendlinie zu erhalten wurde im Folgenden der Wert für C_{sat} solange variiert, bis sich ein best möglicher Wert für das Bestimmtheitsmaß einstellte und somit die best mögliche Anpassung gegeben war. In diesem Fall betrug der Wert für das Bestimmtheitsmaß 0,9911. Die erhaltene Gerade beschreibt nun die linearisierte Form der BET-Isotherme, aus deren Steigung und Ordinatenachsenabschnitt der Wert für K_{BET} (BET-Sorptionskoeffizient) nach Gl. 2-9 berechnet wurde. C_{sat} entspricht dem Wert der die best mögliche Anpassung der Datenpunkte an die lineare Trendlinie bietet.

Im nächsten Schritt musste nun noch der Wert für q_0 (Adsorptionsmaximum) bestimmt werden. Dies erfolgte über Gl. 2-8, wobei hier die ermittelten Werte für K_{BET} und C_{sat} eingesetzt wurden. Für C_1 konnte ein beliebiger Wert eingesetzt werden, der sich aber im dargestellten Wertebereich in Abb. 4-42 befinden sollte. Für eine korrekte Kalkulation wurden hier mehrere dieser Gleichungen mit unterschiedlichen Werten für C_1 aufgestellt. Als Variable in den einzelnen Gleichungen findet sich q_0 , für das nun ein beliebiger Startwert eingesetzt wurde, der aber wie C_{sat} letztlich eine Konstante darstellt und somit in jede Gleichung der gleiche Wert eingegeben wurde. Die so errechneten Werte für C_s wurden mit den entsprechenden Werten für C_1 in das Versuchsdiagramm Abb. 4-42 eingegeben. Die erhaltenen Datenpunkte haben eine rosa Signatur. Abb. 4-42 zeigt das Endergebnis der Anpassung dieser Datenpunkte an die aus den Versuchen ermittelte exponentiell verlaufende BET-Isotherme. Je nach der Güte des gewählten Startwerts für q_0 , hatten die Datenpunkte eine mehr oder weniger gute Anpassung an die Exponentialfunktion und mussten über die Variation von q_0 angepasst werden.

Tab. 4-7 zeigt die für die Adsorptionsisotherme ermittelten Parameter.

Tab. 4-7: Ermittelte BET-Sorptionsparameter für Ethylenglykol im Batchversuch mit Mikolit-Thermoseal

C_{sat}	3,5 mol/l
K_{BET}	0,592 l/mol
q_0	0,75 mol/kg

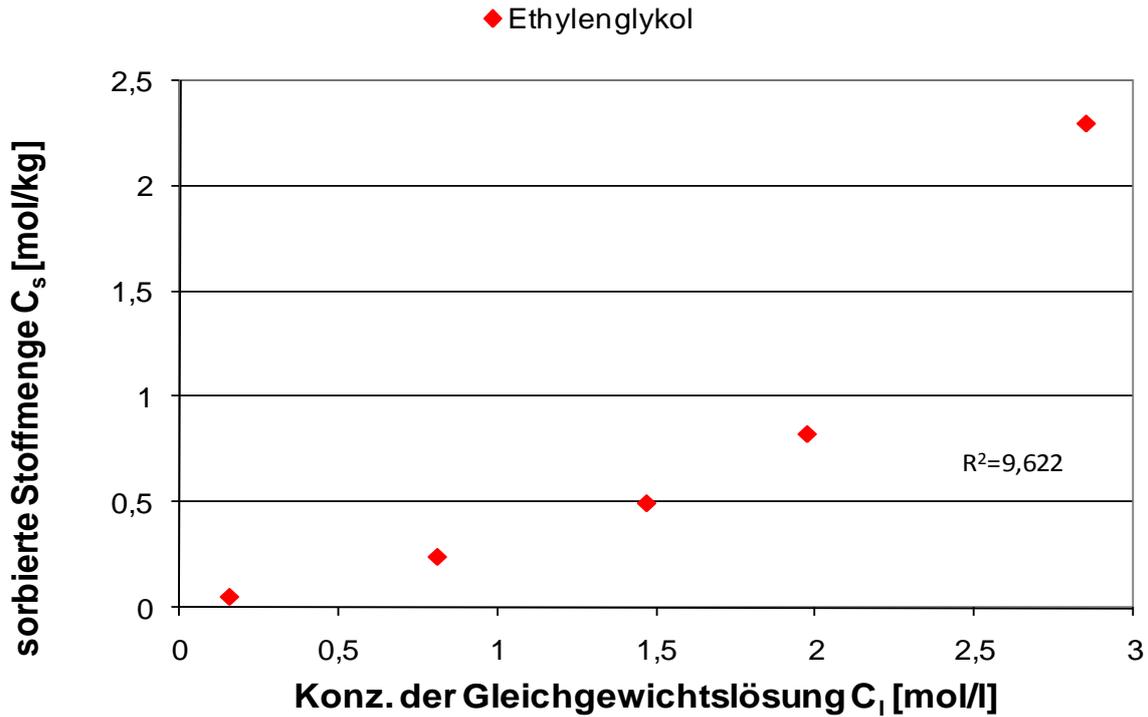


Abb. 4-42: BET-Adsorptionsisotherm für Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal

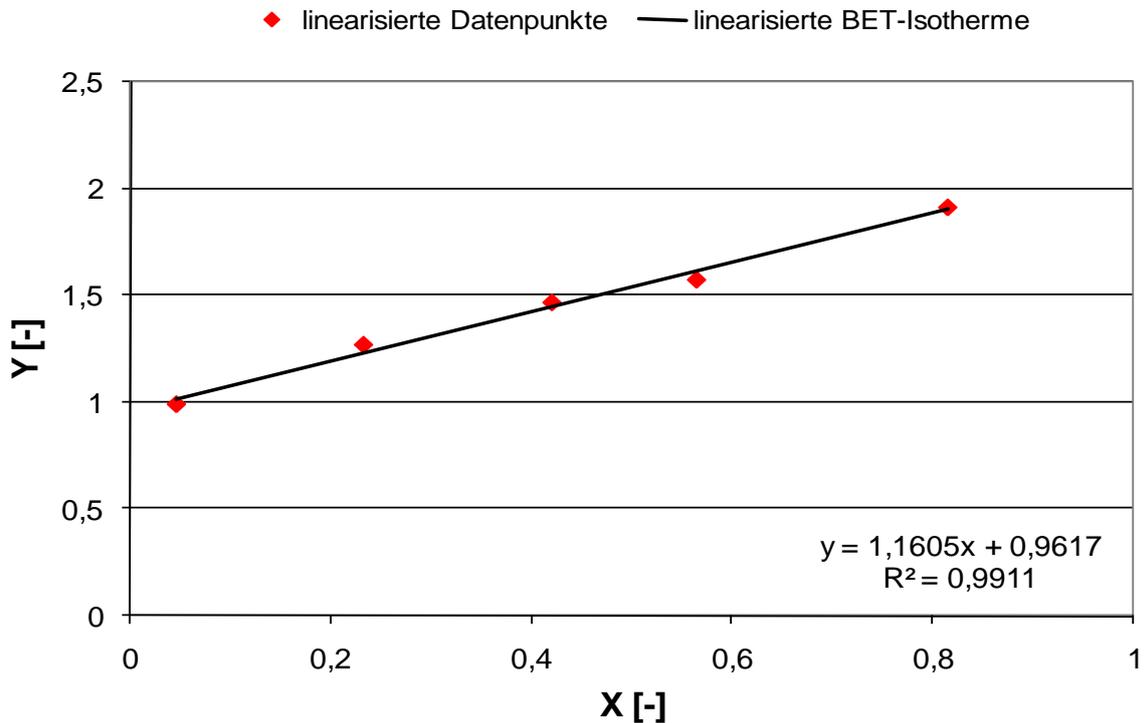


Abb.4-43: Linearisierte Form der BET-Isotherme

Neben der BET-Auswertung können die Messergebnisse auch mit den bereits bei den Böden und Hinterfüllmassen angewandten Sorptionsisothermen dargestellt werden (Abb. 4-44 und Abb. 4-45). Jedoch ist hier die Anpassung nicht so genau als beim BET-Isotherm.

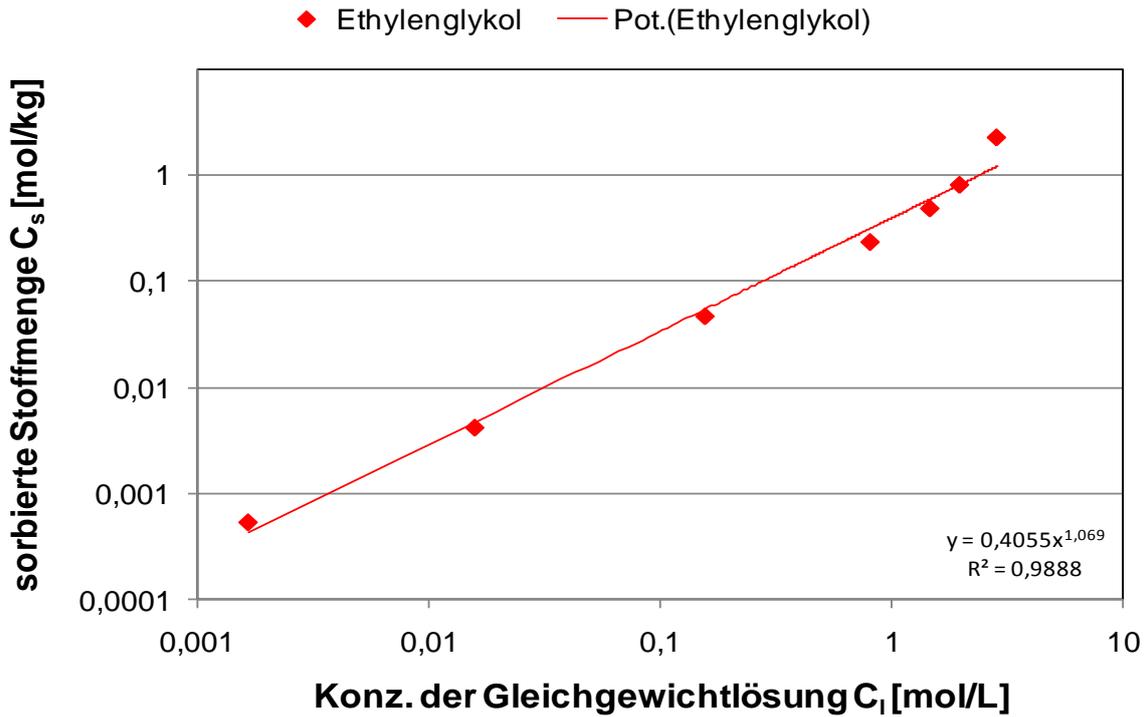


Abb. 4-44: Freundlich-Adsorptionsisotherm für Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal

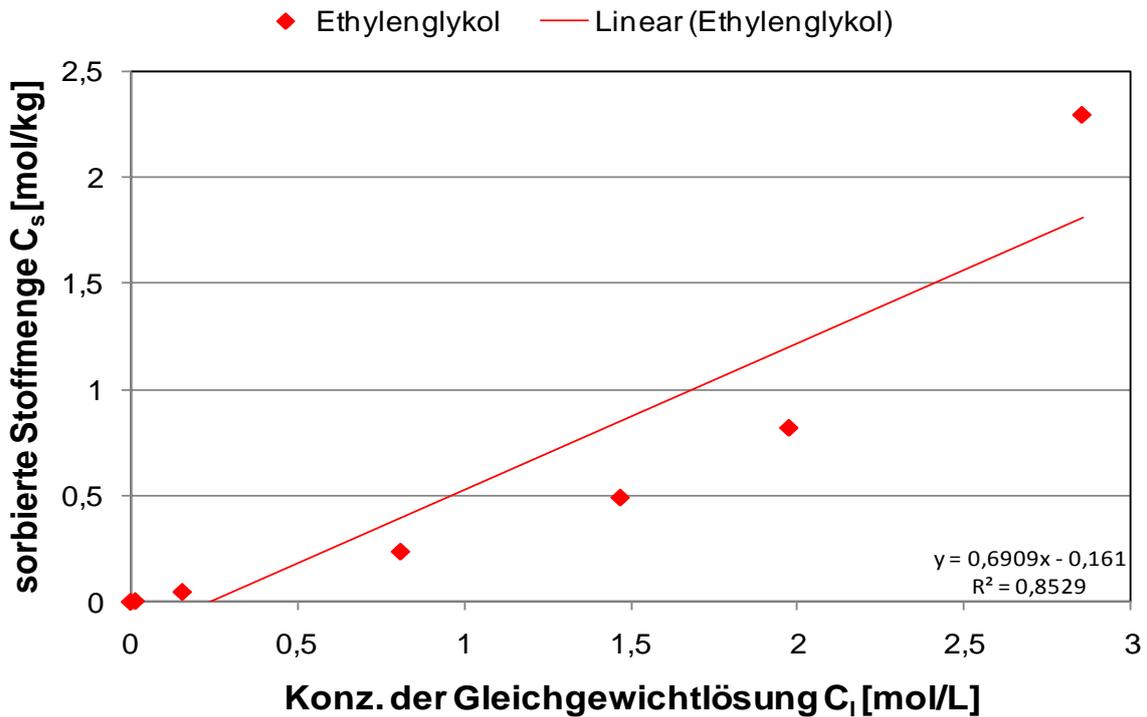


Abb. 4-45: Henry-Adsorptionsisotherm für Ethylenglykol an Mikolit-Thermoseal

4.1.4. Interpretation der Batchergebnisse

Mit Ausnahme des Hinterfüllmaterials EWM wurde bei allen Böden und Hinterfüllungen eine Sorption von Kalium festgestellt. Das gute Sorptionsverhalten ist mit der mineralogischen Zusammensetzung der Böden und Hinterfüllmassen zu erklären. So ist beim Mikolit-Thermoseal-Material vor allem

der Gehalt an quellfähigen Drei-Schichttonmineralen für die Adsorption von Kaliumionen und somit für die Konzentrationsabnahme in den Kaliumkarbonat-Lösungen verantwortlich. Als wichtigster Sorbent ist hier das Tonmineral Smectit zu nennen, das nach dem Kaolinit mit einem Anteil von 24,9 % an der Gesamtmasse, das zweithäufigste Tonmineral in dieser Hinterfüllmasse darstellt. Neben dem relativ hohen Gehalt sind auch die Eigenschaften des Smectits hervorzuheben. Dieser hat unter allen Tonmineralen mit 600-800 m²/g die größte spezifische Oberfläche, wobei 80-90 % davon innere Oberfläche zwischen den Silikatschichten darstellt und der Rest den Anteil der äußeren Silikatschichten ausmacht. Des Weiteren hat der Smectit durch den hohen isomorphen Ersatz eine hohe negative permanente Ladung. Die Gesamtladung wird zudem durch die hohen pH-Werte (10,2-10,5) der Kaliumkarbonat-Lösungen erhöht, da mit zunehmendem pH-Wert die variable Ladung, wenn auch nur geringfügig, ansteigt. Diese beiden Eigenschaften heben den Smectit als wichtigsten Sorbenten für die K⁺-Ionen gegenüber dem Kaolinit und Illit, die beide ebenfalls im Mikolit-Thermoseal-Material vorhanden sind, hervor.

Der Kaolinit macht zwar einen etwas größeren Anteil von 29,1 % an den Mineralen der Hinterfüllmasse aus, hat jedoch als Zwei-Schichttonmineral eine wesentlich geringere spez. Oberfläche, die je nach Kristallgröße (0,1 -2 µm) zwischen 10 und 150 m²/g variiert. Dies liegt daran, dass hier keine innere Oberfläche, im Vergleich zu den Dreischichttonmineralen, vorliegt. Des Weiteren hat der Kaolinit aufgrund eines geringen isomorphen Ersatzes eine geringere permanente Ladung als der Smectit, wobei die Gesamtladung auch hier durch den hohen pH-Wert der Kaliumkarbonat-Lösungen erhöht wird.

Durch einen deutlich höheren isomorphen Ersatz als der Smectit, zeichnet sich das Dreischichttonmineral Illit aus, das einen Anteil von 8,6 % an den Mineralen in der Hinterfüllmasse ausmacht. Dieser isomorphe Ersatz wird jedoch durch den Einbau von strukturellem Kalium in die Zwischenschichten größtenteils ausgeglichen, so dass nur der Anteil der äußeren Silikatschichten des Illits, die eine spez. Oberfläche von 50-200 m²/g ausmachen, für die Sorption wirksam sind. Neben den Tonmineralen spielt für die Kaliumadsorption auch der Gehalt an organischem Material, der 5,3 % an der Gesamtmasse des Hinterfüllmaterials ausmacht, eine Rolle. Organische Stoffe haben in der Regel eine wesentlich höhere Oberflächenladung als Tonminerale und auch eine größere spez. Oberfläche (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).

Diese Eigenschaften sind jedoch abhängig von der Art des organischen Materials, die hier nicht bekannt ist. Aus diesem Grund ist schwer abschätzbar, wie stark die Organika an der Kaliumadsorption beteiligt sind.

Die naheliegendste Erklärung für den stark Zunahme an Natrium nach den Batchversuchen erschließt sich aus der Tatsache, dass Mikolit-Thermoseal mit Soda (Na₂CO₃) aktiviert ist und dieses im Kontakt mit der Kaliumkarbonat-Lösung gelöst werden was zu einem Anstieg der Konzentration führt. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass in der Struktur der vorhandenen Tonminerale bereits eintauschbare Natriumionen vorhanden sind. Das Natrium besitzt gegenüber dem Kalium nach der lyotropen Reihe eine geringere Haftfestigkeit und eine höhere Austauschbarkeit, so dass es bevorzugt in Lösung übergehen und durch Kaliumionen der Kaliumkarbonat-Lösung ausgetauscht werden kann.

Die über den Versuchsverlauf leicht abnehmende Basizität der Kaliumkarbonat-Lösung (Abb. 4-21) ist durch die Dissoziation von H⁺-Ionen von der OH⁻-besetzten Oberfläche der Tonminerale zu erklären. Dadurch wird eine negativ geladene Oberfläche erzeugt, die durch Kaliumkationen abgesättigt wird. Je höher die H⁺-Konzentration in der Lösung, desto saurer ist diese.

Zusätzlich zur Ermittlung der Sorptionsparameter wurde beim Versuch mit Mikolit-Thermoseal auch die Sorptionskinetik ermittelt. Nach vier bis acht Stunden ist die Hauptreaktion bereits vollzogen, danach nimmt die Konzentration im Eluat nur noch langsam ab. Die Erklärung für den schnellen Konzentrationsabbau in den ersten Stunden, sowie die langsame Entwicklung nach acht Stunden im Eluat wird durch KÜMMEL & WORCH (1990) erklärt. Danach wird der zeitliche Ablauf des Adsorptionsprozesses durch vier aufeinanderfolgende Teilschritte beschrieben:

- Transport des gelösten Stoffes an den Rand des Grenzfilmes des Sorbenten
- Transport durch den Grenzfilm an den äußeren Rand des Sorbenten
- Diffusion in das Innere des Sorbenten (Intrapartikeldiffusion) und/oder Diffusion im adsorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Intrasorbentendiffusion)
- Energetische Wechselwirkung der zu sorbierenden Stoffe mit den Adsorptionsplätzen des Sorbenten

Die Teilschritte eins und vier laufen vergleichsweise schnell ab, weshalb die Schritte 2 und 3 die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren darstellen (KÜMMEL & WORCH 1990). Zwar ist diese Beschreibung auf eine Realsituation bezogen, die Vorgänge jedoch mit denen im Batchversuch vergleichbar. Hier wird der Kontakt der zu sorbierenden Stoffe mit der festen Phase durch mechanische Wirkung (Rütteltisch) erzwungen und beeinflusst. Dennoch spielen die aufgeführten Punkte eine bedeutende Rolle.

Wie in diesem Versuch festgestellt, wurde auch von weiteren Autoren beobachtet, dass die Sorption von gelösten Stoffen an ein sorptives Material in zwei charakteristischen Schritten abläuft (WEBBER & MILLER 1988, BRUSSEUA et al. 1991, WAGNER 1992). Zu Beginn erfolgt eine schnelle Sorption an die feste Phase (im Zeitraum von Minuten bis Stunden), da zuerst leicht erreichbare Adsorptionsplätze an der Oberfläche belegt werden. Danach wird der Sorptionsprozess langsamer (diffusionsgesteuert) und kann über längere Zeiträume (Tage bis Monate) andauern.

Der Mineralbestand des Talauenlehms aus Tab. 3-6 zeigt, dass im Vergleich zum Mikolit-Thermoseal deutlich weniger Tonminerale beinhaltet. Da unter den Tonmineralen kein quellfähiges Drei-Schichttonmineral vorhanden ist, sind die geringeren Sorptionskapazitäten des Talauenlehms gegenüber Mikolit-Thermoseal damit zu erklären. Wie bereits beschrieben ist zwar Illit, der das Hauptmineral unter den Tonmineralen beim Talauenlehm ausmacht, ein Drei-Schichttonmineral, jedoch stehen bei ihm hauptsächlich die äußeren Oberflächen für die Sorption bereit. Auch der organische Anteil, der durch den geringen Glühverlust von 2 % wiedergegeben wird, ist niedriger. Da der Organikanteil bei der Sorption der neutralen, polaren, organischen Stoffe wie Ethylenglykol mitverantwortlich ist, lässt sich erklären warum beim Talauenlehm wie auch in den anderen Feststoffen mit ihren sehr geringen Organikanteilen keine Sorption gegenüber Ethylenglykol stattfindet.

Beim reinen Sand findet ebenfalls eine Sorption gegenüber Kalium statt. Zu 99 % besteht der reine Sand aber aus der Mineralphase Quarz. Dem Quarz stehen keine inneren Oberflächen für die Sorption zur Verfügung. Jedoch finden die Sorptionsprozesse auf den äußeren Mineraloberflächen bzw. an den gebrochenen Kanten und Flächen statt.

Auffällig ist, dass beim Hinterfüllmaterial EWM keine Sorption gegenüber Kalium festgestellt wurde. Bei Betrachtung des Ausgangsmineralbestandes zeigt sich,

dass auch in dieser Hinterfüllung keine Tonminerale vorhanden waren. Demgegenüber stand Stüwathern Z, das im Mineralbestand Illit aufweist. Wie oben beschrieben besitzt dieses Drei-Schichttonmineral sorptive Eigenschaften gegenüber Kalium.

Die beste Anpassung von Kalium an das Freundlich –Modell wurde bei allen Materialien festgestellt. Doch beim Mikolit-Thermoseal konnte auch eine gute Anpassung mit dem Langmuir-Isotherm erzielt werden. Das Modell nach Freundlich beruht auf der Annahme von ungleichwertigen Adsorptionsplätzen, die aufgrund einer heterogen aufgebauten Oberfläche auch unterschiedliche Adsorptionsenergien aufweisen können.

4.2. Durchlässigkeitsversuche

Neben der Bestimmung der Sorptionsparameter war die Bestimmung des k_f -Wertes für die Parameterfestlegung der Modellierung relevant.

Um eine Vergleichbarkeit zu erlangen, dienten die Ergebnisse aus den Durchströmungsversuchen mit Wasser als Vergleichswert sowohl für mögliche Gefügeänderungen durch Ausfällungen und Lösungen als auch durch mögliche Änderungen im k_f -Wert infolge der hochkonzentrierten alternativen Lösungen. Die Viskosität und Dichte der verschiedenen Stoffe deutet im vorhinein auf eine verringerte Abstandsgeschwindigkeit hin. Zusätzlich zur Bestimmung des k_f -Wertes wurden bei den Durchströmungsversuchen Rasterelektronenaufnahmen (REM) gemacht. Diese Aufnahmen können Gefügeänderungen im μm -Bereich aufzeigen. Mögliche Porenvergrößerungen, wie auch –verkleinerungen können mittels der Quecksilberporosimetrie gemessen werden. Für die Materialien EWM, Stüwathern Z, Talauenlehm und Mikolit-Thermoseal wurden aus diesem Grund REM-Aufnahmen gemacht und die Porenradien mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Zusätzlich wurden Röntgendiffraktometrische Analysen durchgeführt, um mögliche Mineralausfällungen, und –lösungen zu erfassen.

4.2.3. Ermittlung der hydraulischen Durchlässigkeit

Die Versuchsdauer der einzelnen Durchströmungsversuche hängt maßgeblich von den Durchlässigkeiten der Materialien ab. Grundsätzlich wurde darauf geachtet, dass sich die k_f -Werte auf einen stabilen Wert einpendelten. Bei den gering durchlässigen Materialien wurde außerdem auf eine einheitliche Versuchsdauer geachtet. Unter Laborbedingungen gab es geringe Temperaturschwankungen, die auch einen Einfluss auf die Fluideigenschaften haben (Dichte, Viskosität). Da aber die Temperatur bei allen Versuchen im Bereich von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ lagen, sind die Werte gut vergleichbar. Der Einfluss der Temperatur liegt damit unterhalb der Messgenauigkeit.

Die größte hydraulische Durchlässigkeit wurde beim Sand gemessen. Der Gradient bei diesem Durchströmungsversuch wurde mit 9,6 gering gehalten, dennoch war die Durchflussrate sehr hoch. Mit einem ermittelten k_f -Wert von $2,78 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ gilt der Sand nach DIN 18130 als stark durchlässig. Infolge der hohen Durchflussrate musste der Versuch nach 800 Sekunden abgebrochen werden. Eine längere Versuchsdauer war nicht möglich da das Volumen des Vorratszylinders für einen weiteren ungestörten Durchströmungsvorgang nicht ausreichte. Der k_f -Wert aus

Tab. 4-8 bildet den Mittelwert aus zwei voneinander separat ablaufenden Durchflusszellen. Die Ergebnisse der Durchströmungsversuche mit Sand als Boden und Wasser als Medium ist in Abb. 4-46 dargestellt.

Der Kaolinit hingegen zeigte im Vergleich zum Sand eine deutlich geringere Durchlässigkeit. Dies ist allein dadurch begründet, dass der Kaolinit zu einem Hauptteil aus Kaolin besteht. Der Durchmesser dieser Tonminerale ist um einiges geringer, als die Quarzmineralkörner des Sandes. Zwar ist der Gesamtporenanteil des Kaolinites deutlich höher, der durchflusswirksame Porenanteil ist jedoch geringer. Bei diesem Versuch mit Kaolinit wurde bei einem eingesetzten Gradienten von 40 ein k_f -Wert von $4,0 \cdot 10^{-9}$ m/s ermittelt. In Abb. 4-47 ist zu sehen, wie der k_f -Wert in den ersten Tagen noch etwas instabil ist. Erst ab einer Versuchsdauer von 10 Tagen pendelt sich der Kurvenverlauf auf ein stabiles Niveau ein (hellblaue Quadrate). Jeder Markierungspunkt auf der Kurve steht für einen Messpunkt. Aus den Messwerten dieser 25 Messpunkte wurde der k_f -Mittelwert gebildet.

Der Versuch mit Talauenlehm als Beispiel eines natürlichen Bodens zeigte bei den ersten vier Messpunkten stabile k_f -Werte, danach kam es jedoch zu einer Erhöhung der Durchlässigkeit (Abb. 4-47). Wodurch die vier geringen Messwerte verursacht wurden, konnte nicht erklärt werden. Nach 25 Tagen bis zum Ende des Versuchs wurde aber wieder eine stabile Durchlässigkeit ermittelt (Abb. 4-47, orangene Rauten). Aus den 35 Messwerten wurde der k_f -Wert mit $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s bei einem Gradienten von 20,5 errechnet. Der geringe k_f -Wert erklärt sich mit der schlechten Sortierung des Bodens, und dem Gehalt an Tonmineralen.

Da die Tonpellets der Mikolit-Thermoseal-Hinterfüllung eine gewisse Quelldauer haben, wurden diese erst mit Wasser aufgesättigt. Nach einer Quelldauer von zwei Tagen wurden sie an die Durchströmungsanlage angeschlossen. Aufgrund der sehr geringen Durchlässigkeit musste ein sehr hoher Gradient mit 134,7 veranschlagt werden, um überhaupt einen Durchfluss zu erhalten. Der aus 23 Messpunkten gemittelte k_f -Wert von $1,8 \cdot 10^{-12}$ m/s zeigt, wie gering durchlässig dieses Material ist (Abb. 4-47, lila Dreiecke). Durch seinen hohen Gehalt an Na-aktivierten Bentoniten zeigt der Boden zum einen eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit und zum anderen daraus bedingt auch eine hohe Quellfähigkeit. Durch die Quellung der Drei-Schichttonminerale werden die Wasserwegsamkeiten drastisch reduziert. Nach 76 Tagen wurde der Versuch beendet.

Stüwatherm zeigte ebenfalls in den ersten 20 Tagen nicht konstante Durchlässigkeitsbeiwerte. Ab 20 Tagen pendelte sich die Durchlässigkeit auf ein stabiles Niveau ein (Abb. 4-47, grüne Quadrate). Ab diesem Zeitpunkt wurde aus den 21 Messwerten ein k_f -Wert von $1,4 \cdot 10^{-9}$ m/s ermittelt. In diesem Versuch wurde ein Gradient von 67 angesetzt.

EWM als weiteres Hinterfüllmaterial, wies ebenfalls sehr geringe Durchlässigkeiten auf. Die zu Beginn gemessenen niedrigen Werte konnten mit der fehlenden Wassersättigung begründet werden. Ab 14 Tagen konnte aus den stabilen Messwerten der k_f -Wert bestimmt werden (Abb. 4-47, rote Punkte). Mit einem Gradienten von 60, wurde aus den 17 Messwerten eine Durchlässigkeit von $6,4 \cdot 10^{-10}$ m/s errechnet.

In

Tab. 4-8 sind sowohl alle berechneten $k_{f\ 10}$ -Werte sowie die gemessenen k_f -Werte aufgelistet.

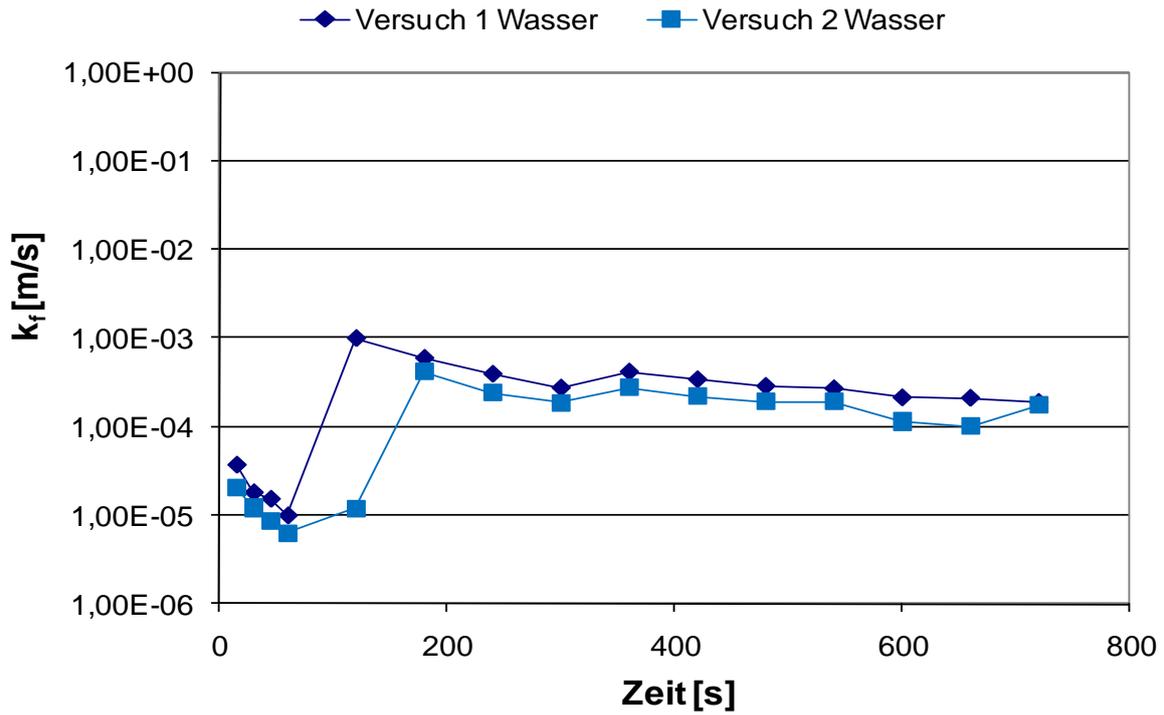


Abb. 4-46: Darstellung des k_f -Wertes von Sand

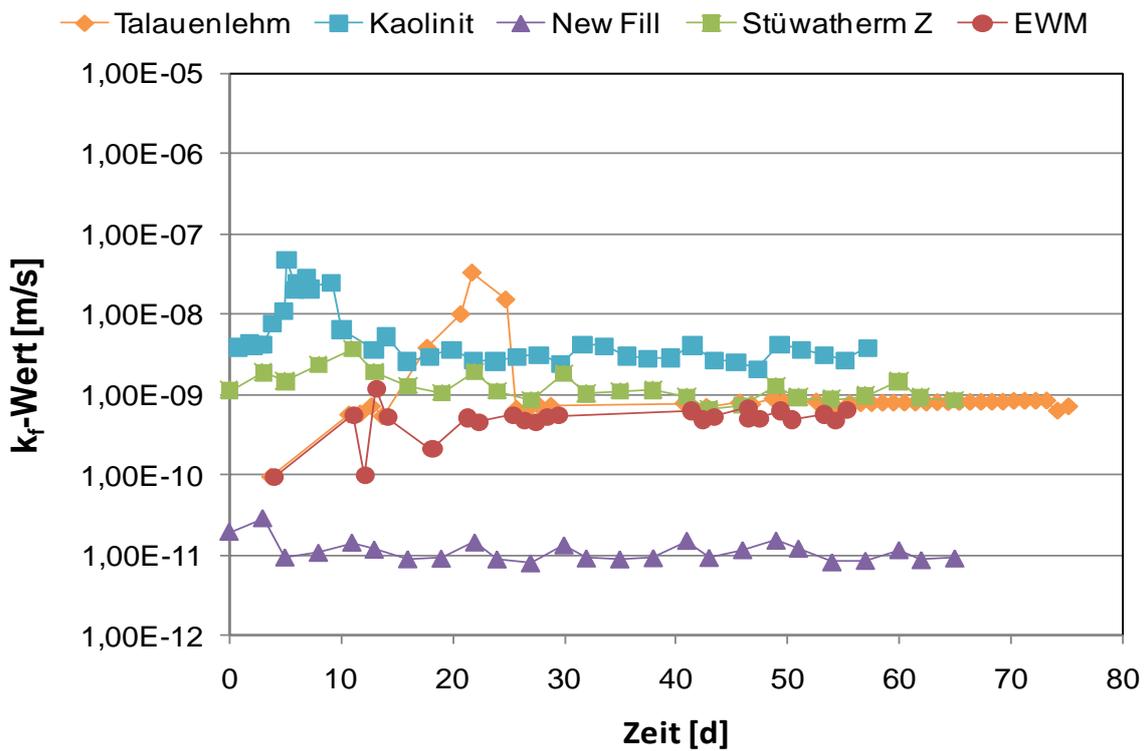


Abb. 4-47: Darstellung der k_f -Werte der Böden und Hinterfüllmaterialien

Tab. 4-8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Durchströmungsversuchen mit Wasser

Boden	Medium	Hydraulischer Gradient [-]	k_{f10} -Wert [m/s]	k_f -Wert [m/s]
Sand	Leitungswasser	9,6	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$
Kaolinit	Leitungswasser	40	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Talauenlehm	Leitungswasser	20,5	$7,7 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Hinterfüllung				
Stüwatherm Z	Leitungswasser	67	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
EWM	Leitungswasser	60	$5,23 \cdot 10^{-10}$	$6,43 \cdot 10^{-10}$
Mikolite-Thermoseal	Leitungswasser	134,7	$9,4 \cdot 10^{-12}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$

4.2.4. Talauenlehm

Beim Durchströmen des Talauenlehms mit einer Kaliumkarbonat-Lösung wurde nach zwei Tagen und vier Stunden die Erstankunft der Kaliumionen gemessen. Anschließend steigt die Kurve steil an, bevor sie zwischen drei und vier Tagen abflacht. Der gemittelte k_f -Wert aus Abb. 4-48 zeigt mit $2,18 \cdot 10^{-8}$ m/s eine, im Vergleich zum gemessenen k_f -Wert mit Wasser, geringere Durchlässigkeit. Der Boden wurde nach der Probennahme in Söllingen mittels einer Proctorvorrichtung verdichtet. Für jeden Durchströmungsversuch wurde ein neuer Probenkörper angesetzt. Aus diesem Grund sind Gefügeunterschiede gerade beim Talauenlehm durchaus möglich und dadurch nicht dieselben Bedingungen gegeben.

In Abb. 4-48 rechts ist sowohl der zeitliche Verlauf des pH-Wertes, als auch der Verlauf der el. Leitfähigkeit dargestellt. In den ersten zwei Tagen wurde im Eluat ein pH-Wert von 7,9 gemessen. Dies liegt im Bereich des ermittelten Boden pH-Wertes. Nach zwei Tagen kommt es zu einer Erhöhung des pH-Wertes, die nach vier Tagen ein Maximum von 10 erreicht. Analog zu dieser Erhöhung verhält sich die Kurve der el. Leitfähigkeit. Ab zwei Tagen steigt die el. Leitfähigkeit stark an. Nach vier Tagen wurde ein Wert von über 200 mS/cm gemessen. Dieser hohe Wert zeigt ein hohes Lösungsvolumen an. Im Vergleich zu dem Konzentrationskurvenverlauf ist auch hier ein deutlicher Zusammenhang zu erkennen. Der hohe Leitfähigkeitswert ist durch den hohen Gehalt an gelöstem Kalium (80 g/l nach vier Tagen), sowie den zusätzlichen Nebeneinhaltsstoffen der Additive zu erklären. Bei der Durchströmung mit Kaliumformiat zeigt der Talauenlehm eine ähnliche Durchlässigkeit wie beim Versuch mit Kaliumkarbonat. Es wurde ein k_f -Wert von $8 \cdot 10^{-9}$ m/s ermittelt (Abb. 4-49, links). Nach einem Tag konnten bereits die ersten Formationen gemessen werden. Die Konzentrationsmessungen im Eluat ergaben eine Erstankunft nach einem Tag. Danach war der Anstieg nicht so gravierend im Vergleich zum Kaliumversuch. Eine frühere Ankunft kann die Ursache eines verminderten Rückhaltevermögens sein, oder auch die Ursache möglicher Ausbildungen diskreter Wasserwegsamkeiten. Bei diesem Versuch ist ein scharfer Anstieg der el. Leitfähigkeit nach einem Tag gemessen worden (Abb. 4-49, rechts). Diese Erhöhung korreliert mit dem Anstieg der Formiatkonzentration aber auch mit dem des pH-Wertes. Der pH-Wert steigt auf einen Wert von über 12, bleibt bei diesem aber stabil. Der Boden kann den hohen Ausgangs-pH-Wert nicht abpuffern.

Der Konzentrationsverlauf beim Versuch mit Ethylenglykol als Durchströmungsmedium sieht im Vergleich zum Versuch mit Kaliumformiat nahezu identisch aus (Abb. 4-50). Auch hier zeigt sich ein langsamerer Konzentrationsanstieg nachdem die ersten Ethylenglykolionen nach einem Tag im Eluat gemessen

werden konnten. Die Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes ergab einen Durchschnittswert von $9 \cdot 10^{-9}$ m/s.

Die Ethylenglykol-Lösungen liegen mit einem pH-Wert von $\sim 7,5$ (Tab. 3-9) im neutralen Bereich. Wie in Abb. 4-50 rechts dargestellt, bleibt der pH-Wert über die Versuchsdauer im Bereich von $\sim 7,8$ stabil. Im Gegensatz zum pH-Wert steigt die el. Leitfähigkeit auf einen Wert von 2,8 mS/cm. Dadurch, dass Ethylenglykol keine Ionen bildet liegt die el. Leitfähigkeit deutlich unter dem Wert, der bei den Versuchen mit Kaliumformiat und Kaliumkarbonat gemessen wurde. Die Ausgangs-Ethylenglykol-Lösung hat eine el. Leitfähigkeit von 2,79 mS/cm wodurch auch das Abflachen der Kurve zu erklären wäre.

Mögliche Gefügeänderungen während und nach der Durchströmung können durch Messung der Porenöffnungsweiten und der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen belegt werden. Die Porenöffnungsweiten werden mit der Quecksilberporosimetrie gemessen. In Abb.4-51 sind die Porenöffnungsweiten des Talauenlehms, nach der Durchströmung mit den unterschiedlichen Fluiden, dargestellt. Ausgehend vom Versuch mit Wasser als Durchströmungsmedium, sind Unterschiede festzustellen. Der Talauenlehm zeigt nach dem Versuch zwei deutliche Peaks. Die meisten Poren haben eine Porenöffnungsweite von etwa 15 μm . Ein kleineres Spektrum wurde bei 200 μm gemessen. Die Versuche mit Kaliumkarbonat und Kaliumformiat zeigen nach dem Versuch größere Porendurchmesser, was sich auch an den höheren Durchlässigkeiten in den Durchströmungsversuchen zeigte. Die Porendurchmesserverteilung ist ein Indiz für die hydraulische Durchlässigkeit. Für eine gute Durchlässigkeit müssen die Poren aber auch in hydraulischem Kontakt zueinander stehen. Weiter oben wurde beschrieben, dass der Talauenlehm bei jedem Versuch neu angesetzt und verdichtet wurde. Dies kann dazu führen, dass vor Beginn des Versuchs schon unterschiedliche Porenverteilungen vorherrschen. Dennoch soll der Versuch mit Wasser als Referenz dienen. Nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat wurde im Vergleich zum Versuch mit Wasser ein größeres Spektrum an Porendurchmessern gemessen (Abb.4-51, ausgeweitete grüne Kurve). Im Fall von Kaliumkarbonat wurde ein Maximum im Bereich von 50 μm bestimmt. Der Talauenlehm zeigte nach der Durchströmung mit Kaliumformiat zeigte ein Maximum bei 80 μm . Die rote Kurve zeigt die Verteilung der Porendurchmesser nach der Durchströmung mit Ethylenglykol an. Auffallend hierbei ist ein deutlich abgeflachter Peak. Insgesamt deutet der Peak auf ein reduziertes Porenvolumen hin.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der geringe k_f -Wert beim Versuch mit Wasser auch direkt mit den geringen Porenöffnungsweiten zusammenhängt. Höhere Durchlässigkeiten in Verbindung mit größeren Porenöffnungsweiten sind nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat und -formiat gemessen worden. Ein direkter Zusammenhang zwischen der geringen Porosität und dem höheren k_f -Wert wie beim Versuchs mit Wasser, ist bei der Durchströmung mit Ethylenglykol nicht gegeben. Möglicherweise haben die Poren eine bessere hydraulische Anbindung, oder es gibt wenig effektive Wasserwegsamkeiten.

Mögliche Änderungen im Gefüge, ausgelöst durch Ausfällungs-, Lösungs- oder Umbildungserscheinungen sollten durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM-Aufnahmen) gezeigt werden. Hierbei wurden jeweils pro Versuch zwei Vergrößerungen (300-fach und 1500fach) gemacht. Die Aufnahmen aller Versuche sind in Abb. 4-52 bis Abb. 4-55 mit der 1500-fachen Vergrößerung jeweils auf der rechten Seite dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Boden schlecht sortiert ist und eine hohe effektive Porosität aufweist.

Die Porosität des Bodens nach der Durchströmung mit Ethylenglykol zeigte eine Reduzierung des Porenvolumens. Somit könnte es während der Durchströmung

zu Fällungs- oder Quellungserscheinungen gekommen sein. Die REM-Aufnahme aus Abb. 4-55 verdeutlicht, dass auch bei diesem Versuch die Porosität relativ zum Versuch mit Wasser abgenommen hat (Abb. 4-52). Die REM-Aufnahmen des Talauenlehms nach Durchströmung mit Wasser und Kaliumkarbonat zeigen ein ähnliches Gefüge. Die Porosität nach der Durchströmung mit Formiat scheint anhand der REM-Aufnahme vermindert. Dies wiederum wird auch durch eine Reduzierung der Porenöffnungsweiten aus Abb.4-51 ersichtlich.

In Tab.4-9 sind die Karbonatgehalte nach den Durchströmungsversuchen dargestellt. Der Talauenlehm hat in seinem natürlichen Zustand einen Karbonatgehalt von 3,6 %. Die Unterschiede in den Karbonatgehalten sind zu gering, um Aussagen über eventuelle Ausfällungs- und Lösungsprozesse bei den verschiedenen Stoffen machen zu können.

Insgesamt sind die unterschiedlichen Durchströmungsbeiwerte am ehesten darauf zurückzuführen, dass für jeden Versuch andere proctorverdichteter Körper verwendet werden mussten, die nicht exakt gleich verdichtet werden konnten. Trotzdem lassen sich beim mit Ethylenglykol durchströmten Probenkörper signifikant Gefügeänderungen nachweisen.

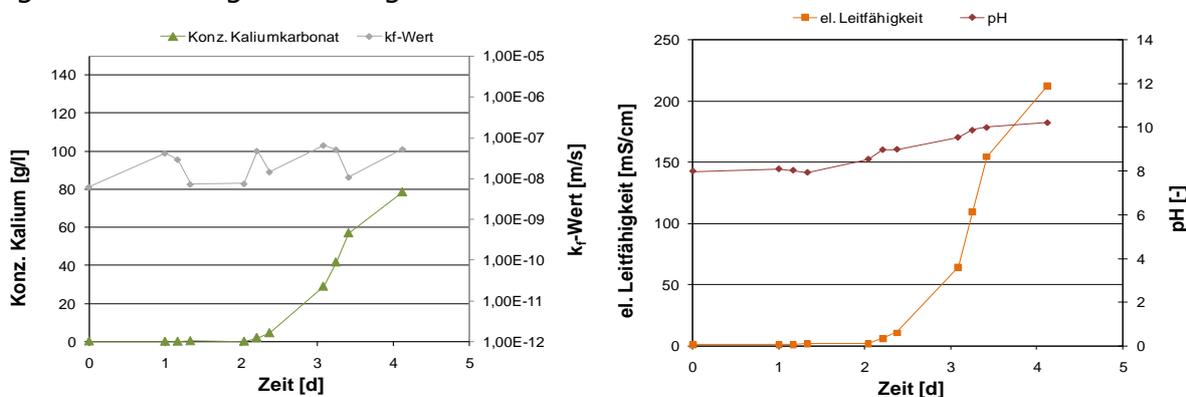


Abb. 4-48: Hydraulische Durchlässigkeit des Talauenlehms bei Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

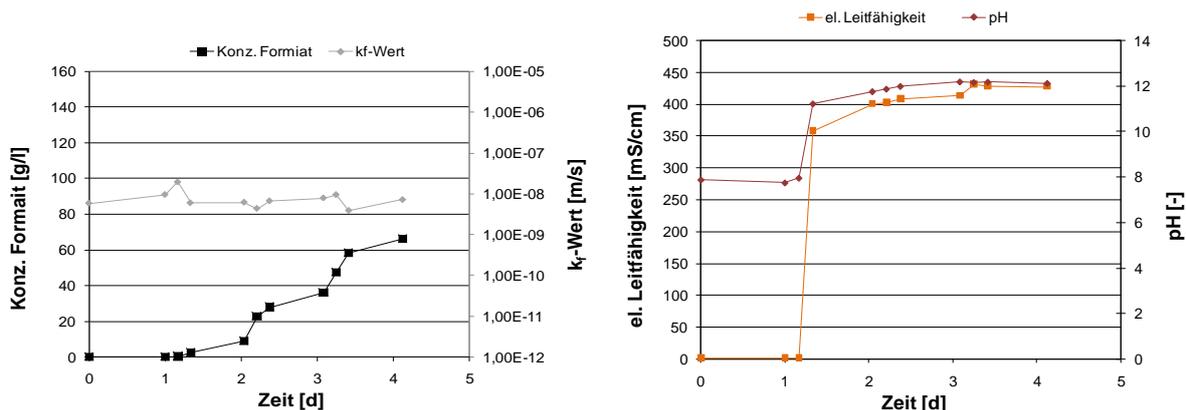


Abb. 4-49: Hydraulische Durchlässigkeit des Talauenlehms bei Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

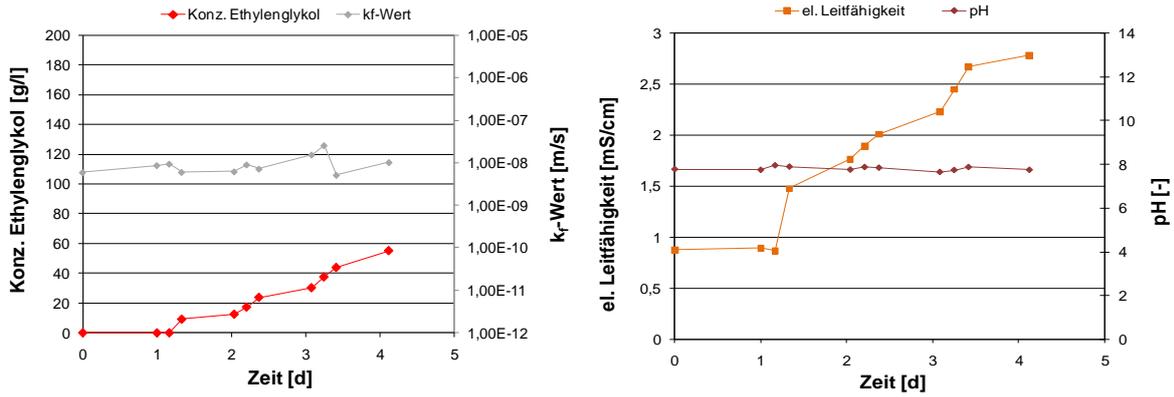


Abb. 4-50: Hydraulische Durchlässigkeit des Talauenlehms bei Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

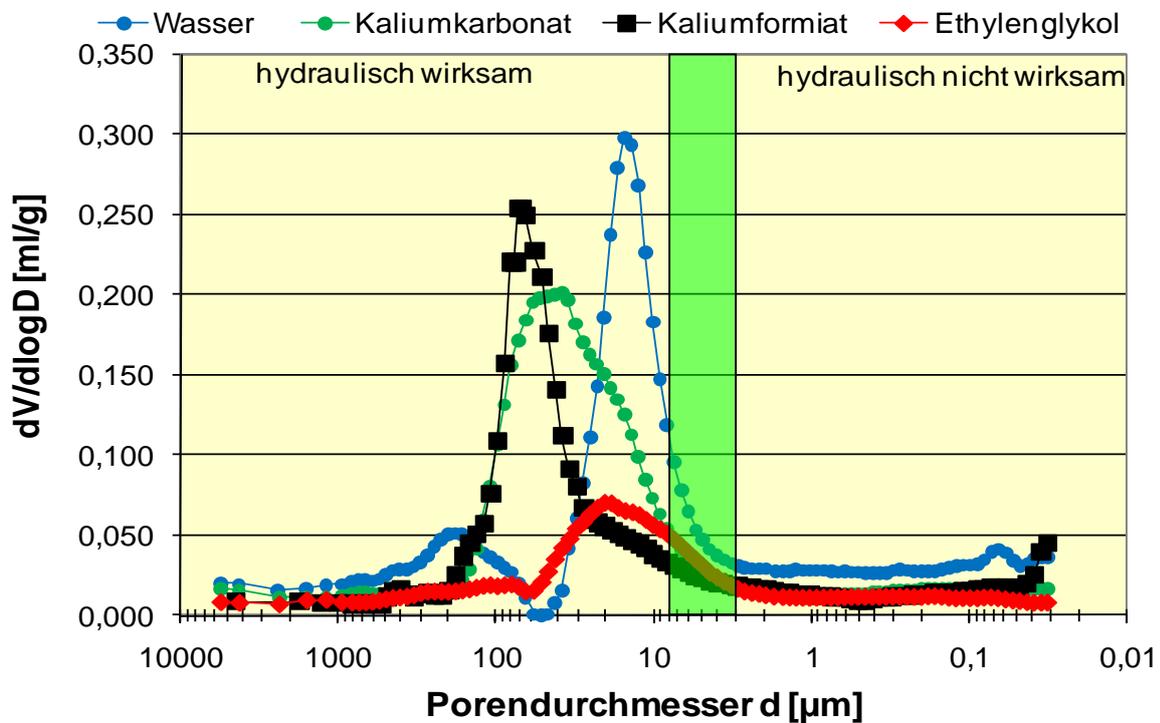


Abb.4-51: Porenöffnungsweiten von Talauenlehm nach Durchströmung mit unterschiedlichen Wärmeträgermedien

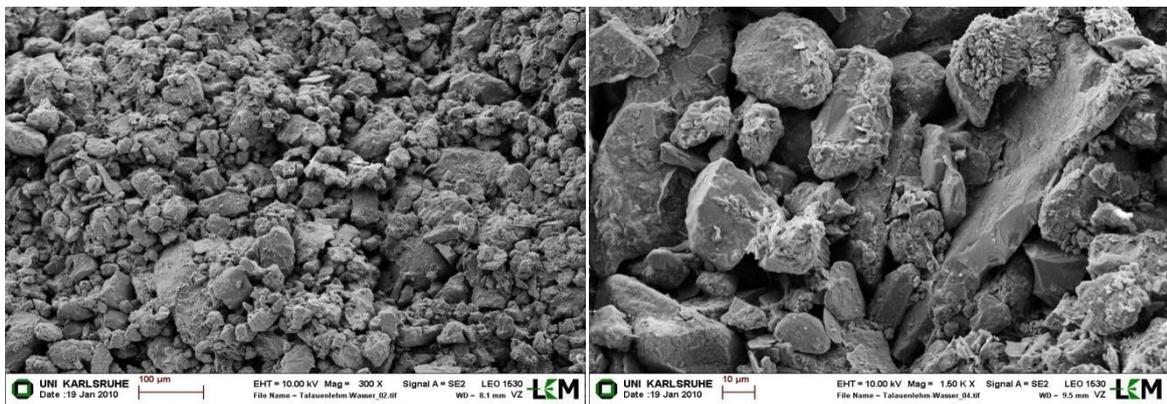


Abb. 4-52: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Wasser

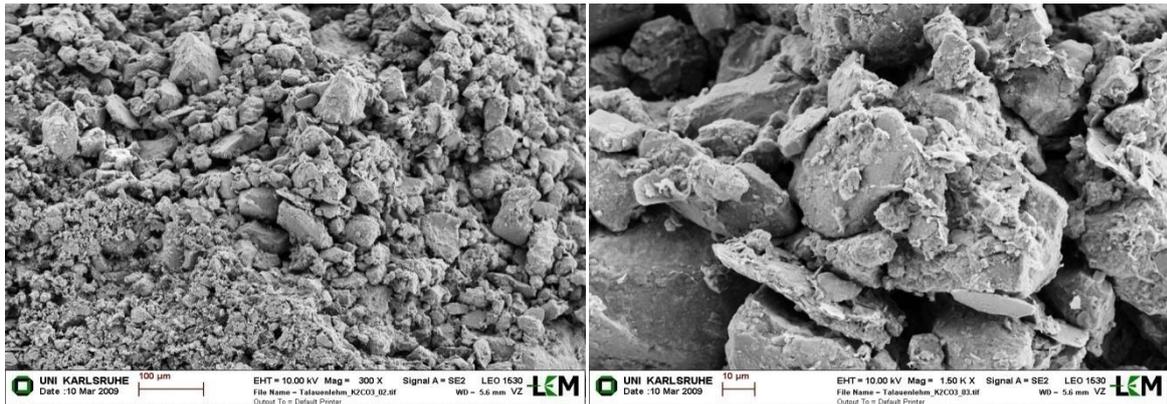


Abb. 4-53: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat

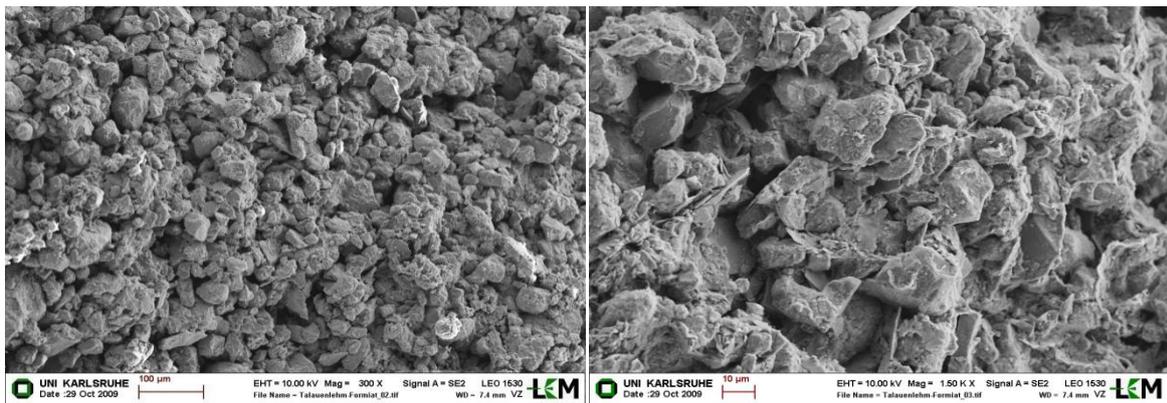


Abb. 4-54: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Kaliumformiat

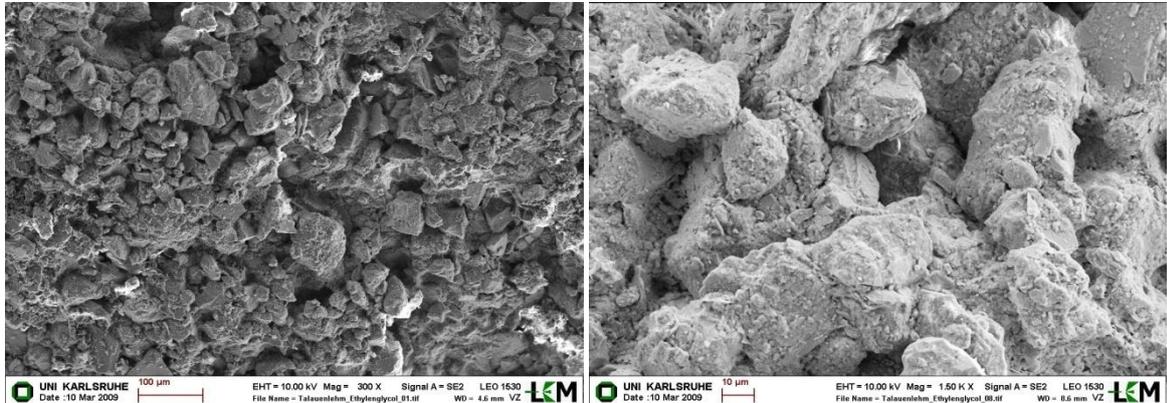


Abb. 4-55: REM Aufnahme des Talauenlehms nach Durchströmung mit Ethylenglykol

Tab.4-9: Karbonatgehalt des Talauenlehms nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden

	Kalkgehalt	Kalzitgehalt	Dolomitgehalt
	[%]	[%]	[%]
Wasser	5,3	3,3	2,0
Kalium	3,6	2,1	1,5
Formiat	6,2	5,5	0,7
Ethylenglykol	4,5	2,7	1,8

4.2.5. Kaolinit

In der Versuchsreihe mit Kaolinit und den verschiedenen Wärmeträgerflüssigkeiten wurde neben der Bestimmung der Durchlässigkeit auch der Konzentrationsanstieg, die Entwicklung der el. Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen. Die Hydraulische Durchlässigkeit bei Wasser betrug beim Versuch mit Wasser als Durchströmungsmedium $4 \cdot 10^{-9}$ m/s. In den Versuchen mit den Durchströmungsmedien auf Kaliumkarbonat, Kaliumformiat und Ethylenglykolbasis wurden geringere k_f -Werte bestimmt (Abb. 4-56 bis Abb. 4-58). Dieser Unterschied kann zum einen durch eine geringere Verdichtung bei der Probenvorbereitung entstanden sein, aber auch durch mögliche Gefügeänderungen während der Durchströmung.

Sowohl bei der Durchströmung mit Kaliumkarbonat als auch mit Ethylenglykol kam es bereits innerhalb eines halben Tages zu einem Durchbruch. Das Konzentrationsmaximum wurde hier schon nach knapp 1 ½ Tagen erreicht. Die Konzentration an Ethylenglykol stieg ebenfalls sehr schnell an, erreicht aber bis zum Versuchsende nach 1,3 Tagen noch nicht das Konzentrationsmaximum. Anders verhält sich dagegen das Kaliumformiat. In diesem Versuch wurde die Erstankunft erst nach einem Tag gemessen. Im Vergleich zum Ethylenglykol und Kalium vollzog sich der Anstieg auch langsamer. Da bei den Batchversuchen keine Sorption von Kaolinit gegenüber Formiat beobachtet wurde, kommt dieser Prozess hier nicht in Frage. Die Kurven der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes passen überein mit der jeweiligen Erstankunft der Lösung. Auch bei diesem Versuch wurden bei der Durchströmung mit Kaliumformiat die höchsten el. Leitfähigkeiten mit knapp 700 mS/cm gemessen.

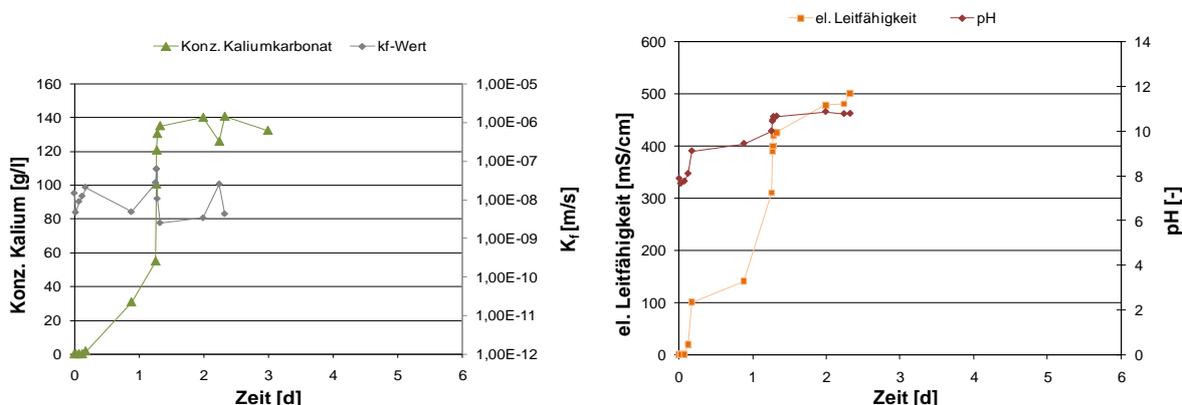


Abb. 4-56: Hydraulische Durchlässigkeit von Kaolinit bei Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

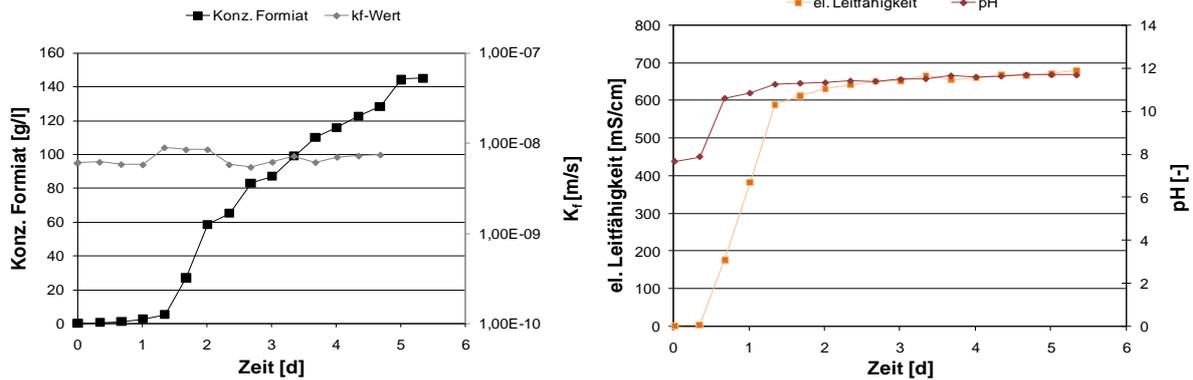


Abb. 4-57: Hydraulische Durchlässigkeit von Kaolinit bei Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

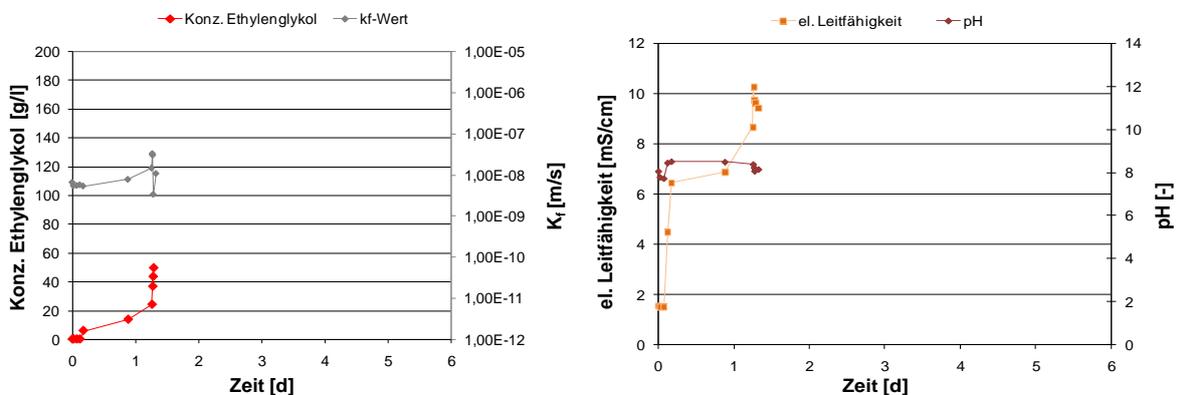


Abb. 4-58: Hydraulische Durchlässigkeit von Kaolinit bei Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

Als Ursache für den späteren Durchbruch können die Größe der Formationen und deren verminderte Mobilität (geringer Diffusionskoeffizient) herangezogen werden. Die Porenräume im Kaolinit vermindern einen physikalischen Transport und täuschen somit ein Adsorption von Formiat vor.

4.2.6. Mikolite-Thermoseal (Tonpellets)

Die Herstellung der Probekörper bei den Tonpellets gestaltete sich einfacher als beim Talauenlehm und Kaolinit. Die Tonpellets wurden in einen Ring eingefüllt und in die Triaxialzelle eingebaut. Es wurde vor Versuchsbeginn darauf geachtet, dass pro Versuch die gleiche Menge an Tonpellets in den Ring eingebracht wurde. Nach einer Wassersättigungsdauer von zwei Tagen wurde der Versuch gestartet. Bei allen Versuchen mit den Durchströmungsmedien wurden einheitliche k_f -Werte im Bereich von $2 \cdot 10^{-11}$ m/s gemessen. Diese Werte liegen nahe an dem gemessenen k_f -Wert von $9,8 \cdot 10^{-12}$ m/s beim Versuch mit Wasser als Durchströmungsmedium.

Im Versuch mit Kaliumkarbonat wurde die Erstankunft des Kaliums nach 43 Tagen gemessen. Danach kam es zu einem raschen Anstieg bis auf knapp 40 g/l Kalium nach 63 Tagen. Die el. Leitfähigkeit verhält sich simultan gegenüber der Konzentrationskurve. Auffällig ist der verspätete Eintritt des pH-Wert-Anstieges. Dies ist ein Ausdruck der guten Puffereigenschaft. Nach 49 Tagen war die Pufferkapazität erschöpft, wodurch der pH-Wert bis zum Ende des Versuchs auf einen Wert von über 10 anstieg.

Die Erstankunft von Formiat konnte nach 38 Tagen gemessen werden. Auch hier konnten wiederum die guten Puffereigenschaften der Tonpellets belegt werden. Diese gute Puffereigenschaft zeigt sich in Abb. 4-60 (rechts) durch einen verspäteten pH-Wert-Anstieg gegenüber der el. Leitfähigkeit und der Erstankunft der Formationen. Der k_f -Wert bleibt über die Zeit stabil und ist höher als beim Versuch mit Wasser. Dennoch zeigen die Porenöffnungsweiten sehr geringe Werte. Wodurch die drastische Verringerung der Porenöffnungsweiten zustande kam, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Wie die Batchversuche gezeigt haben, wird Ethylenglykol gut von den Tonpellets, die hauptsächlich aus quellfähigen Drei-Schichttonmineralen aufgebaut ist, sorbiert. Neben diesem Rückhalteprozess hat auch der Bentonit gegenüber Ethylenglykol die Eigenschaft, dass er die Zwischenschichten aufweitet. Dadurch wird die geringe effektive Porosität des Tonmaterials nochmals reduziert. Bei genauer Betrachtung der Durchlässigkeitskurve ist zu erkennen, dass die Durchlässigkeit vom Beginn des Versuchs bis zum Ende eine langsame Verminderung erfährt (Abb. 4-61). Dieser Prozess konnte durch die Messung der Porenöffnungsweiten belegt werden. In Abb. 4-62 zeigt die rote Kurve einen deutlich flacheren Verlauf im Vergleich zum Versuch mit Wasser als Durchströmungsmedium. Der ausgeprägte rote Peak bei 1000 μm zeigt nicht die tatsächlichen Öffnungsweiten, sondern ist während der Quecksilbereinpressung entstanden. Bei dieser Methode wird Quecksilber in verschiedenen Druckstufen in die Probe eingepresst. Das bentonithaltige Material neigt bei dem Einpressvorgang dazu, dass es zum Kollabieren der Poren kommen kann. Dadurch werden die Poren aufgeweitet. Dies zeigt sich auch in der blauen und grünen Kurve zwischen 100 und 300 μm . Prinzipiell verursacht das Durchströmen mit Ethylenglykol-Lösungen eine Aufweitung der Tonminerale und damit zu einer Volumenvergrößerung des gesamten Körpers.

Die Durchlässigkeit ist bei allen Versuchen sehr ähnlich. Um einen Durchfluss zu erzwingen, mussten bei allen Versuchen mit Tonpellets sehr hohe hydraulische Gradienten von über 100 angesetzt werden. Durch diese hohen hydraulischen Gradienten war kein laminarer Durchfluss nach Darcy mehr möglich (DIN 18130 Teil 1).

Mögliche Gefügeänderungen wurden in REM-Aufnahmen gezeigt. In den Abb. 4-63 bis Abb. 4-66 sind die Tonpellets nach der Durchströmung mit den unterschiedlichen Medien abgebildet. In Abb. 4-63 sind Aufnahmen aus dem Versuch mit Wasser dargestellt. Die Tonminerale wie auch der blättrige Graphit sind gut zu erkennen. Es wurde oben beschrieben, dass es bei der Auswertung der Porenöffnungsweiten zum Kollabieren der Poren durch den Einpressvorgang des Quecksilbers kommen kann. Wie in Abb. 4-63 ersichtlich ist, gibt es jedoch durchaus Poren bzw. Risse die auch vor dem Durchströmungsversuch vorhanden waren. In Anbetracht des Maßstabes, hatten diese Poren/Risse Größen im dreistelligen μm -Bereich.

Gegenüber der Durchströmung mit Wasser verursachen die stark elektrolythaltigen Kaliumkarbonat- und Kaliumformiatlösungen insgesamt eine Aggregation von den quellfähigen Tonmineralen. Wie aus den REM Aufnahmen ersichtlich (Abb. 4-63 und Abb. 4-66) hat sich dementsprechend das Gefüge geändert und es sind keine offene Poren erkennbar. Die Einregelungen der Tonplättchen und das Reduzieren der Schichtabstände in den Tonmineralen verursachen insgesamt ein flächiges Gefüge und es kommt zu einer gesamten Volumenreduzierung des Probenkörpers. Die Folge sind Schrumpfungsrisse und somit können neue Wegsamkeiten entstehen.

Prinzipiell verursacht das Durchströmen mit Ethylenglykollösung eine Aufweitung der Tonminerale und damit zu einer Volumenvergrößerung des gesamten

Körpers. Auch hier zeigt die REM Aufnahme (Abb. 4-66) eine Einregelung der Tonminerale. Im Gegensatz zu den mit Kaliumkarbonat und -formiat durchströmten Probenkörper kommt es hierbei aber nicht zu eine Aggregation der Tonminerale, sondern es findet ein sich verstärkender Quellvorgang der Tonminerale statt. Ursprünglich vorhandene Poren werden geschlossen und neue Wegsamkeiten im innern der Tonminerale entstehen.

Durch die REM-Aufnahmen wurde deutlich, dass die hochkonzentrierten Wärmeträgermedien einen Einfluss auf das Gefüge haben (Abb. 4-52 bis Abb. 4-55). Auch die röntgendifraktometrischen Untersuchungen zeigen Veränderungen in Abhängigkeit zum eingesetzten Wärmeträgerfluids (Abb. 4-76). Deutlich erkennbar ist die Kaliumfixierung, die vorwiegend daraufhin zurückzuführen ist, dass das Kaliumion ideal in die bitrigonalen Lücken der vorhandenen Smektitminerale passt. Die Kaliumfixierung führt schließlich zu einer Illitisierung dieser quellfähigen Tonminerale. Dagegen zeigt Ethylenglykol keine Illitisierung und die Quellfähigkeit der Drei-Schichttonminerale bleibt erhalten.

Bei den gemessenen Karbonatgehalt konnten geringe Veränderungen gemessen werden werden (Tab.4-10).

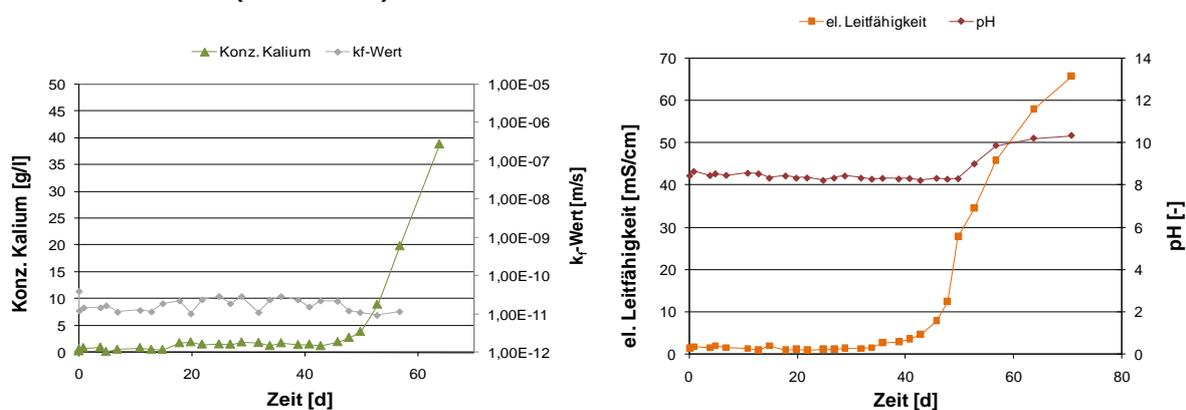


Abb. 4-59: Hydraulische Durchlässigkeit der Tonpellets bei Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

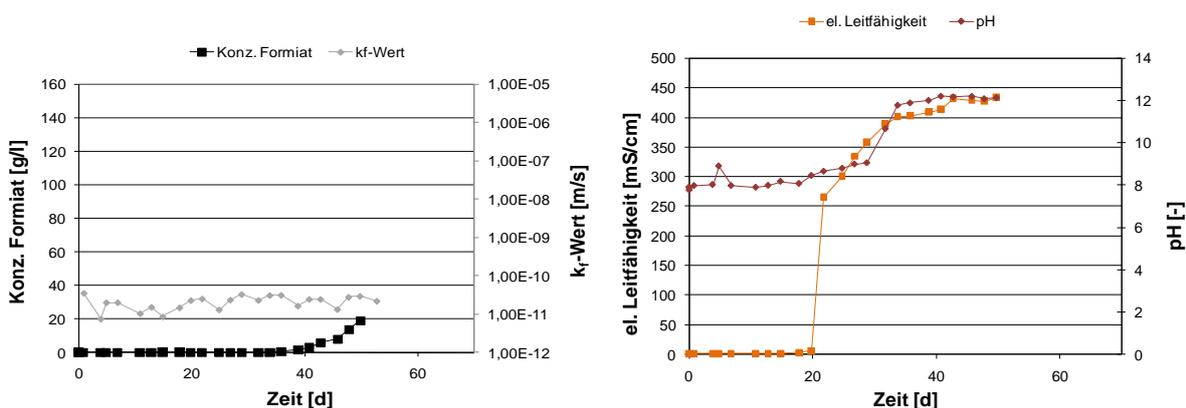


Abb. 4-60: Hydraulische Durchlässigkeit der Tonpellets bei Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

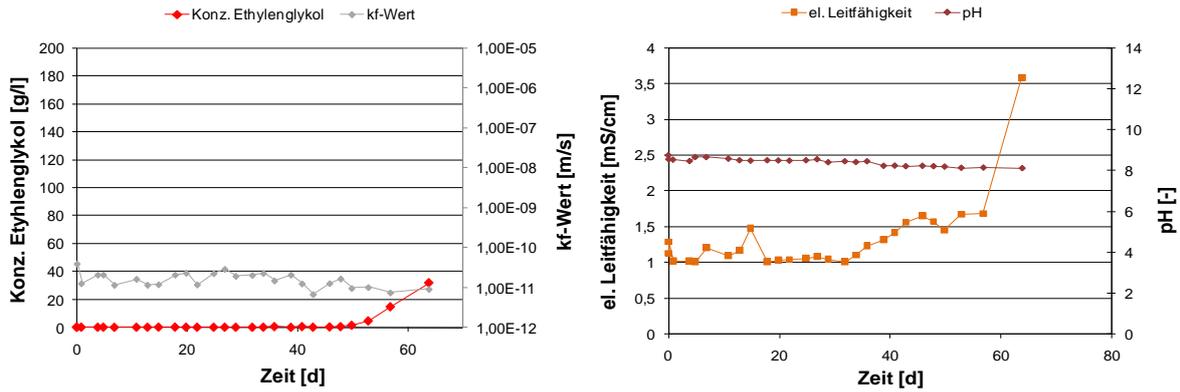


Abb. 4-61: Hydraulische Durchlässigkeit der Tonpellets bei Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

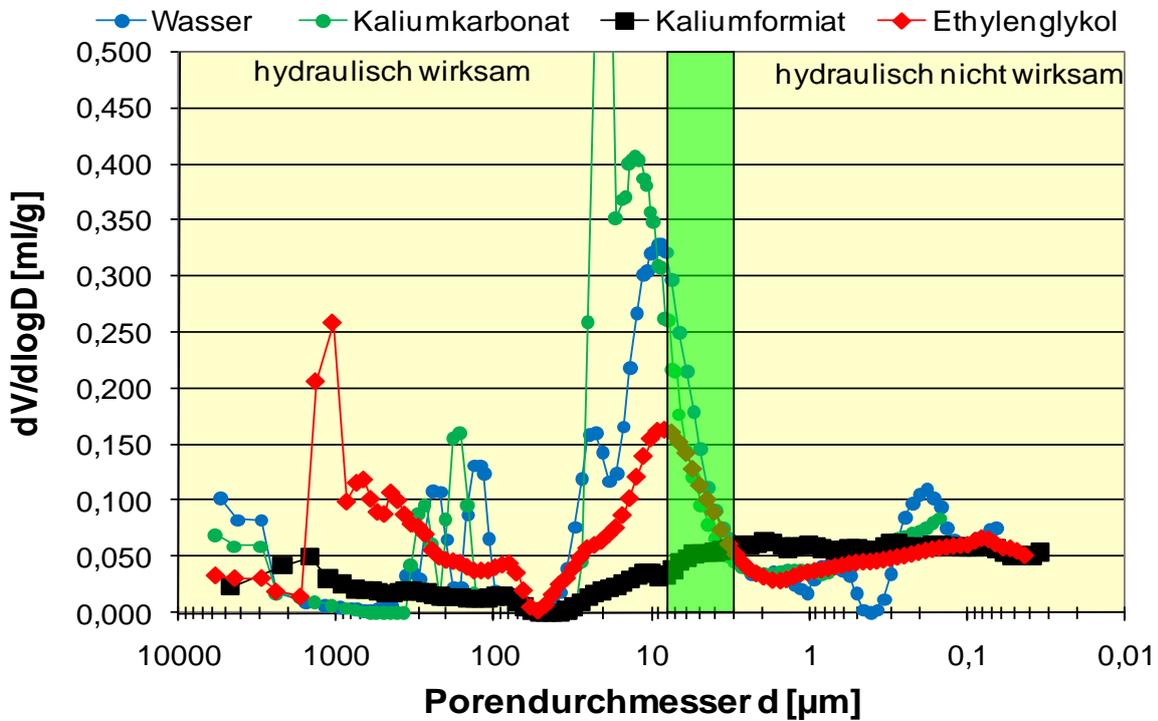


Abb. 4-62: Porenöffnungsweiten der Tonpellets nach Durchströmung mit unterschiedlichen Wärmeträgermedien

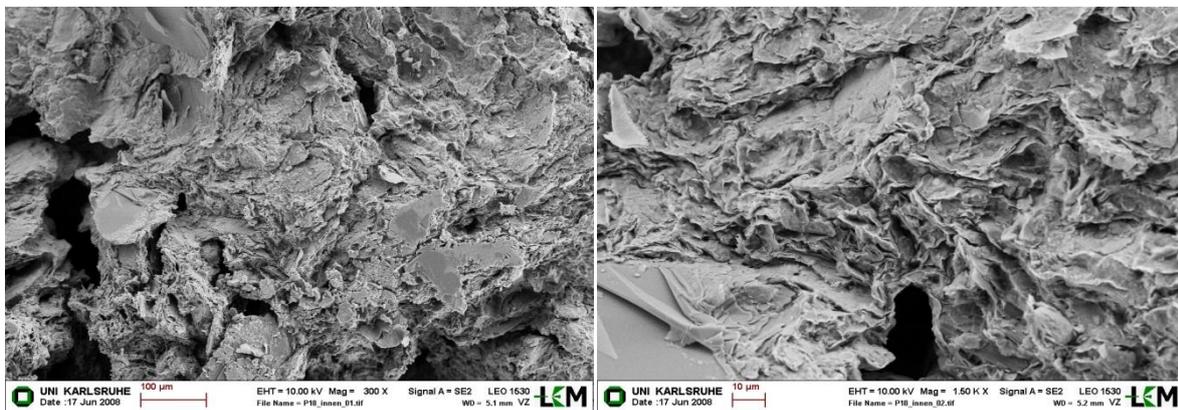


Abb. 4-63: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Wasser

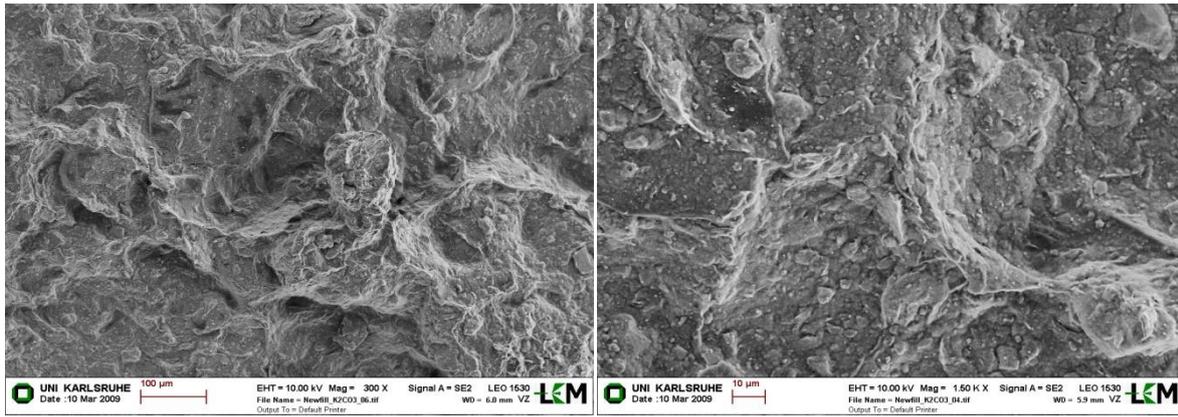


Abb. 4-64: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat

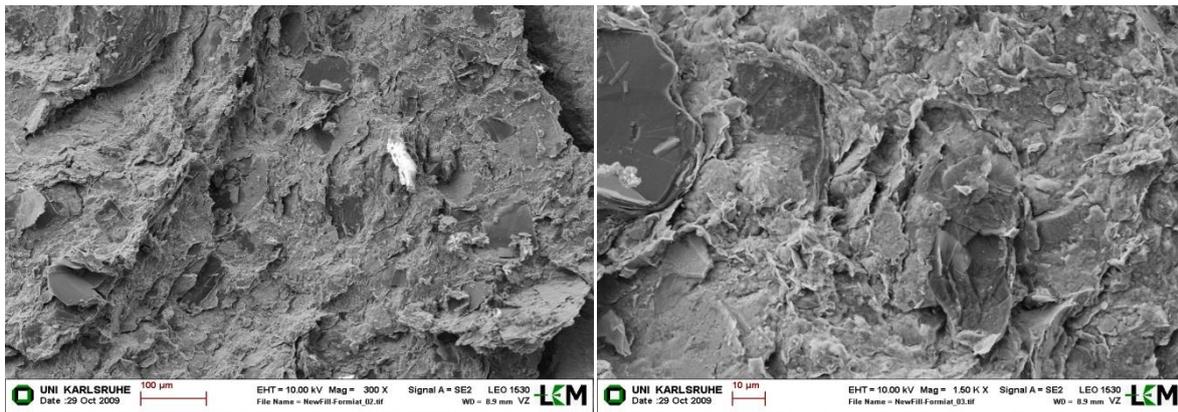


Abb. 4-65: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Kaliumformiat

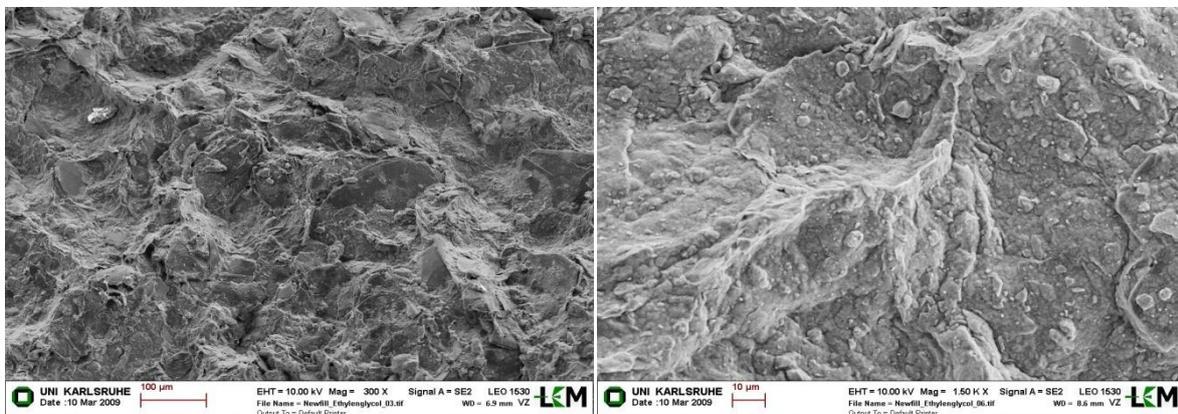


Abb. 4-66: REM Aufnahme der Tonpellets nach Durchströmung mit Ethylenglykol

Tab.4-10: Karbonatgehalt der Tonpellets nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden

	Kalkgehalt	Kalzitgehalt	Dolomitgehalt
	[%]	[%]	[%]
Wasser	0,61	0,50	0,11
Karbonat	2,3	1,6	0,6
Formiat	2,5	2,3	0,2
Ethylenglykol	1,3	1,1	0,2

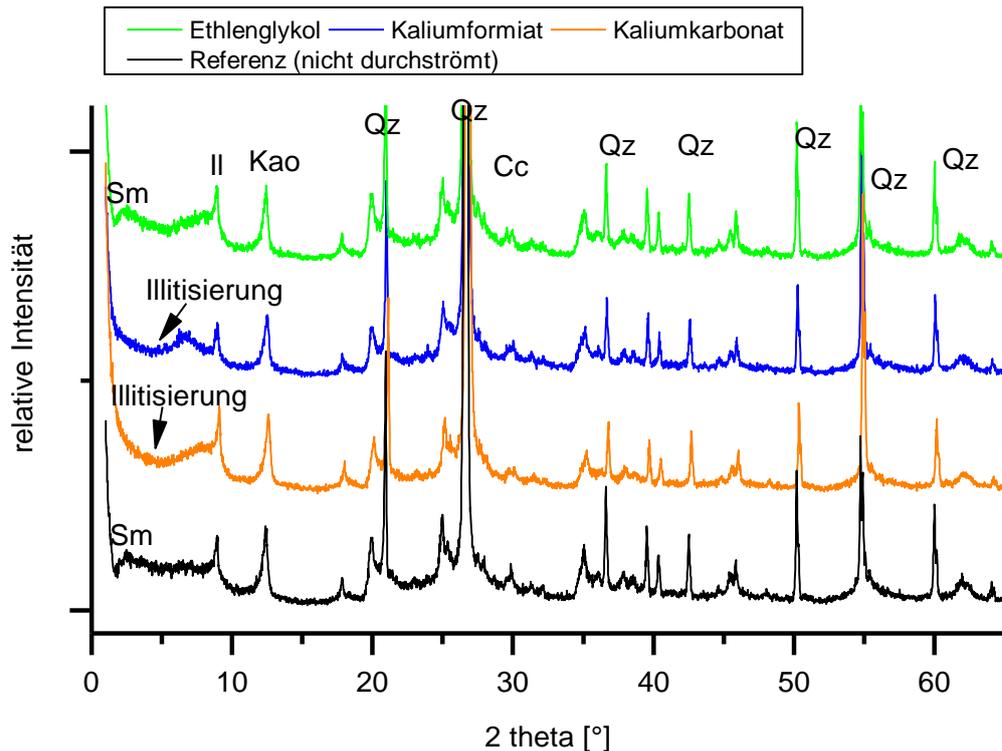


Abb. 4-67: Röntgendiffraktogramme von Mikolit-Thermoseal vor und nach der Durchströmung (Cc: Kalzit, Qz: Quarz, Kao: Kaolinit, Il: Illit, Sm: Smectit).

4.2.7. Stüwatherm Z

Stüwatherm Z als klassisches Hinterfüllmaterial wies sowohl in den Versuchen mit Wasser, als auch in den Versuchen mit den weiteren Durchflussmedien geringe Durchlässigkeiten von $1 \cdot 10^{-9}$ m/s auf (Abb. 4-47 und Abb. 4-68 bis Abb. 4-70).

Bei den Durchströmungsversuchen mit Kaliumkarbonat wurde eine Erstankunft nach etwa 19 Tagen ermittelt. Kaliumformiat erreichte das Eluatgefäß nach 23 Tagen, wohingegen Ethylenglykol noch früher wie Kalium gemessen werden konnte. Mit einer Ankunft nach 17 Tagen hatte es die höchste Abstandsgeschwindigkeit.

Während des Versuchs mit Kaliumkarbonat kam es zu einer kontinuierlichen Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ m/s auf $6 \cdot 10^{-10}$ m/s. Der Hauptanteil der Porenöffnungsweiten liegt im hydraulisch durchflusswirksamen Bereich (Abb.4-71), allerdings haben sich die Porendurchmesser etwas vergrößert, was durch eine leichte Peakverschiebung im Vergleich mit dem Versuch mit Wasser als Durchströmungsmedium verdeutlicht wird.

Der pH-Wert bleibt im Versuch sehr konstant auf einem stabilen Niveau im Bereich von 11. Dieser hohe pH-Wert resultiert zum Einen aus dem hohen Boden pH-Wert von Stüwatherm Z und dem pH-Wert des Kaliumkarbonatfluids. Die Leitfähigkeitskurve fällt von 325 mS/cm auf 240 mS/cm am Ende des Versuchs ab. Dies deutet auf einen geringeren Lösungsgehalt nach Beendigung des Versuchs hin. Allerdings liegen die Werte der el. Leitfähigkeit deutlich unterhalb der Ausgangsleitfähigkeit (Tab. 3-9). In Tab.4-11 zeigt sich, dass beim Versuch mit Wasser der Karbonatgehalt am Höchsten ist, jedoch noch unterhalb des Wertes der Ausgangssubstanz (16,5) liegt.

Der Konzentrationsanstieg von Kaliumformiat ist nicht so deutlich ausgeprägt, wie beim Versuch mit Kaliumkarbonat. Auch ist die Erstankunft verzögert. Sorptive Eigenschaften wurden gegenüber Formiat im Batchversuch ausge-

geschlossen. Dennoch deuten die verringerten Porositäten (Abb.4-71) nach dem Versuch mit Formiat auf eine Gefügeänderung hin. Der Peak verschiebt sich relativ zum Versuch mit Wasser zunehmend in Richtung des nicht hydraulisch wirksamen Bereichs. Neben der Verringerung der Porenöffnungsweiten kommt es auch zu einem Abfallen der el. Leitfähigkeit. Diese fällt von 350 mS/cm auf 190 mS/cm ab. Der pH-Wert zeigt dagegen einen initialen Wert von 11,6. Danach kommt es zu einem Absinken des pH-Wertes, der sein Minimum mit 10,4 nach 15 Tagen erreicht. Zum Ende des Versuchs wurde ein pH-Wert von 12,1 gemessen. In Abb. 4-74 ist die REM-Aufnahme des Kaliumformiats zu sehen. Auch hier ist eine Schließung der Poren im Vergleich zu den REM-Aufnahmen aus Abb. 4-72, Abb. 4-73 und Abb. 4-75 zu erkennen.

Der Kalkgehalt mit 11,1 % (Tab.4-11) liegt unter dem des initialen Wertes. Beim Versuch mit Ethylenglykol ist der Verlauf der el. Leitfähigkeit signifikant. In den ersten Tagen kommt es von einem hohen Ausgangswert zu einem raschen Abfall. Diese hohe Leitfähigkeit zu Beginn deutet auf einen hohen Lösungsgehalt hin, der durch Auswaschung verursacht wird. Nach der Erstankunft des Ethylenglykols erhöht sich auch die el. Leitfähigkeit. Auch der pH-Wert fällt während des Versuches ab. Dies ist aber damit zu begründen, dass der Boden-pH-Wert von Stüwathern mit 12,88 im oberen basischen Bereich liegt. Ethylenglykol mit seinem pH-Wert von 7,3 wirkt dementsprechend neutralisierend was zu einem Abfallen des pH-Wertes während der Versuchsdauer führt.

Auch die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigen Veränderungen in Abhängigkeit zum eingesetzten Wärmeträgerfluids (Abb. 4-76). Tendenziell ist weniger Zementphase in der Reihenfolge Ethylenglykol, Kaliumformiat, Kaliumkarbonat und Wasser durchströmten Probenkörper vorhanden. Scheinbar unterdrücken organische Lösungsmittel wie Ethylenglykol und Kaliumformiat die Bildung von Zementphasen und/oder bringen diese Verbindungen in Lösung. Besonders deutlich erkennbar ist das bei Ethylenglykol. Auch in den Röntgendiffraktogrammen spiegeln sich die unterschiedlichen Karbonatgehalte, die in Tab.4-11 aufgeführt sind, wieder.

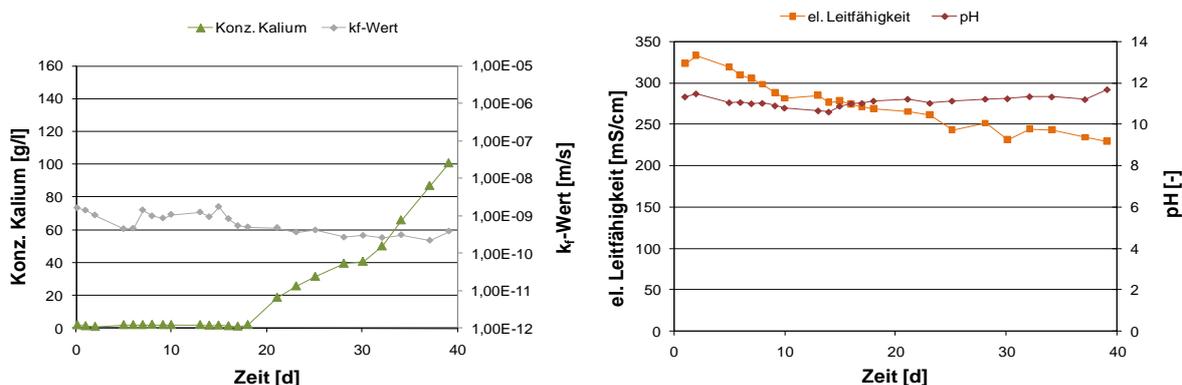


Abb. 4-68: Hydraulische Durchlässigkeit von Stüwathern Z nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

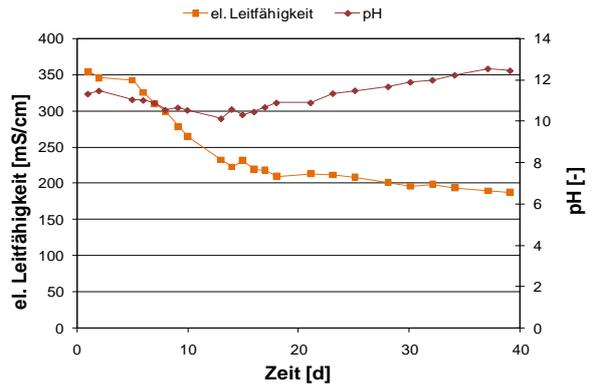
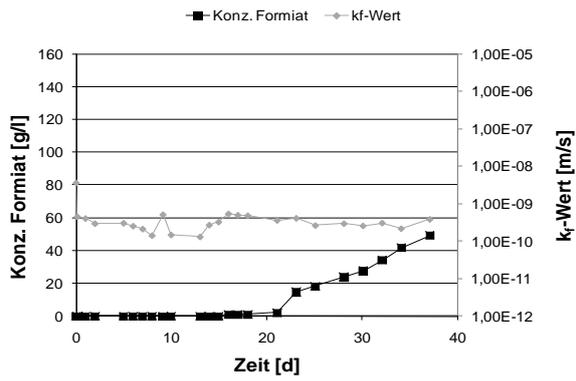


Abb. 4-69: Hydraulische Durchlässigkeit von Stüwatherm Z nach der Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

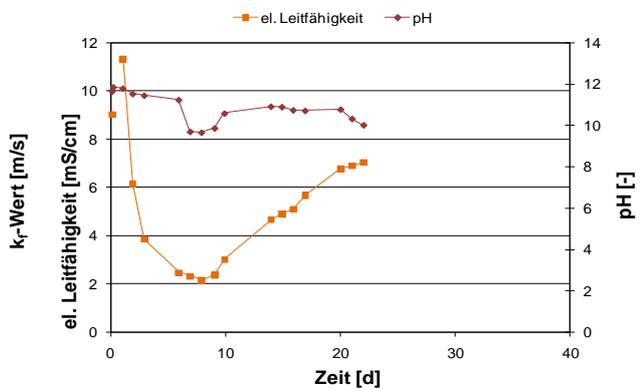
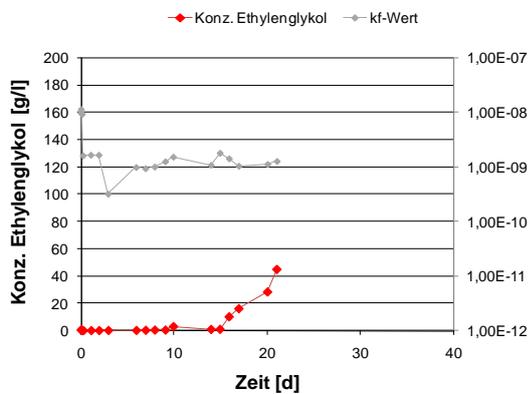


Abb. 4-70: Hydraulische Durchlässigkeit von Stüwatherm Z nach der Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

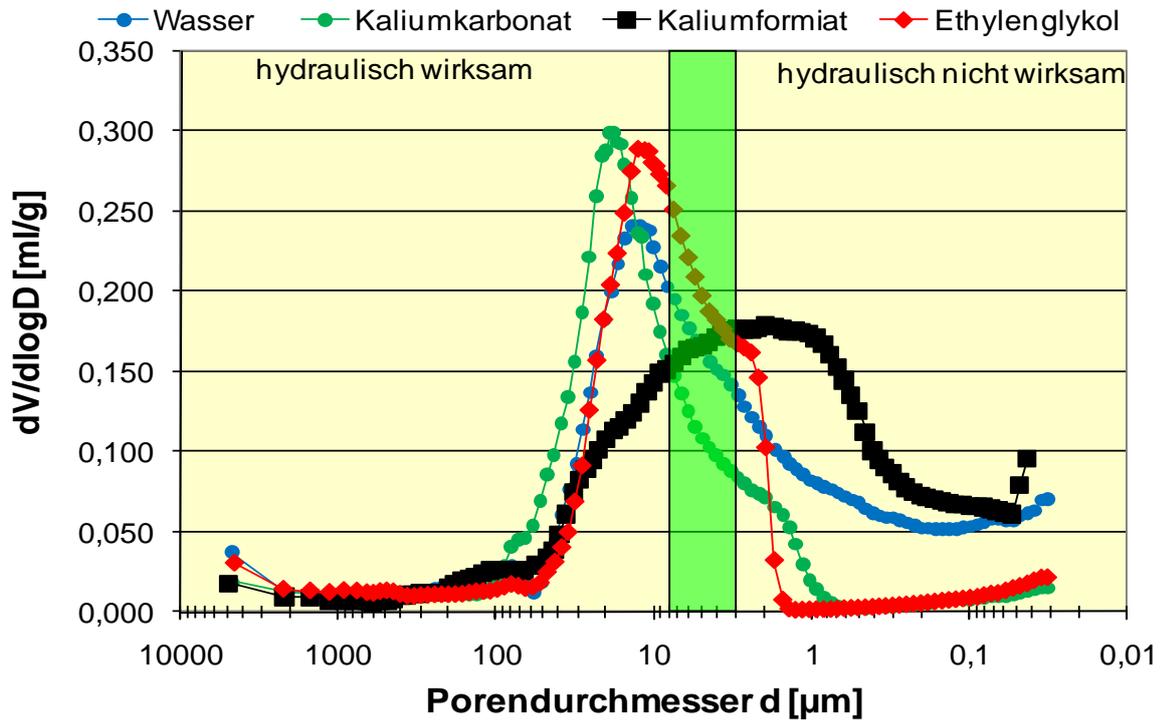


Abb.4-71: Porenöffnungsweiten von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit unterschiedlichen Wärmeträgermedien

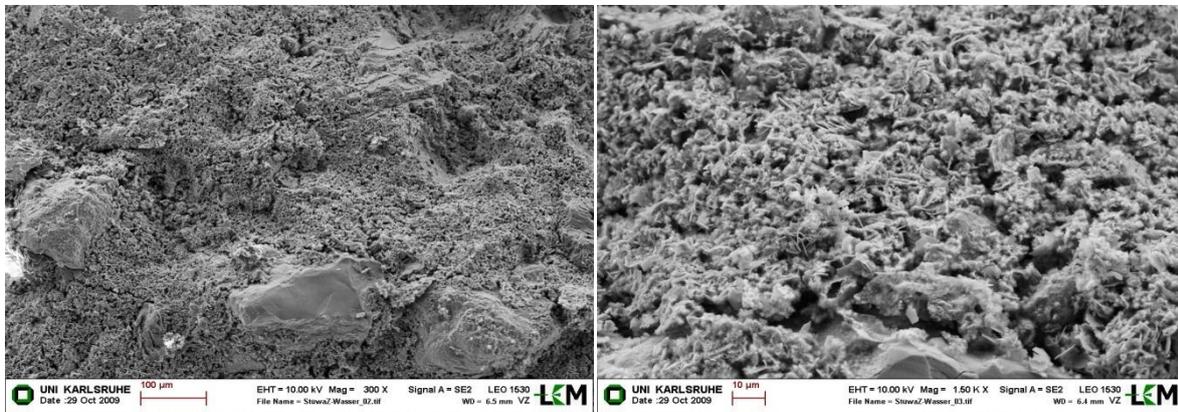


Abb. 4-72: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Wasser

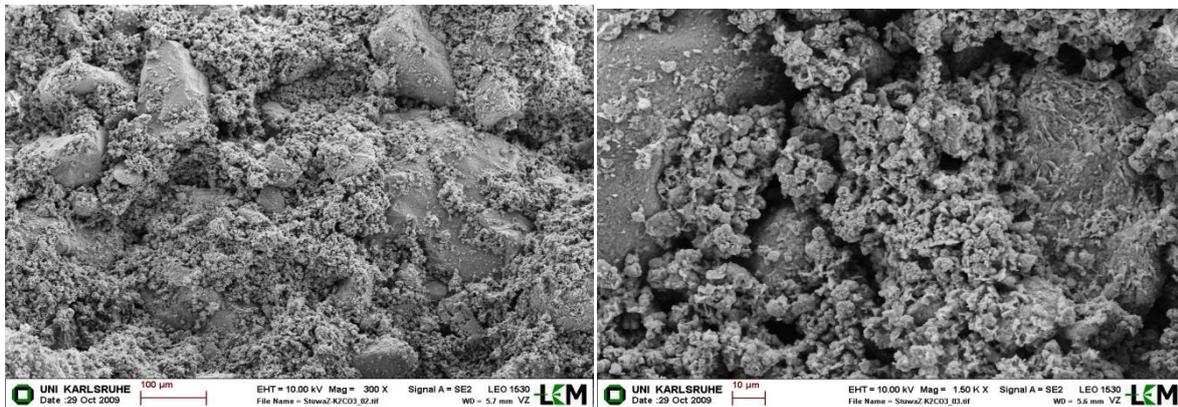


Abb. 4-73: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat

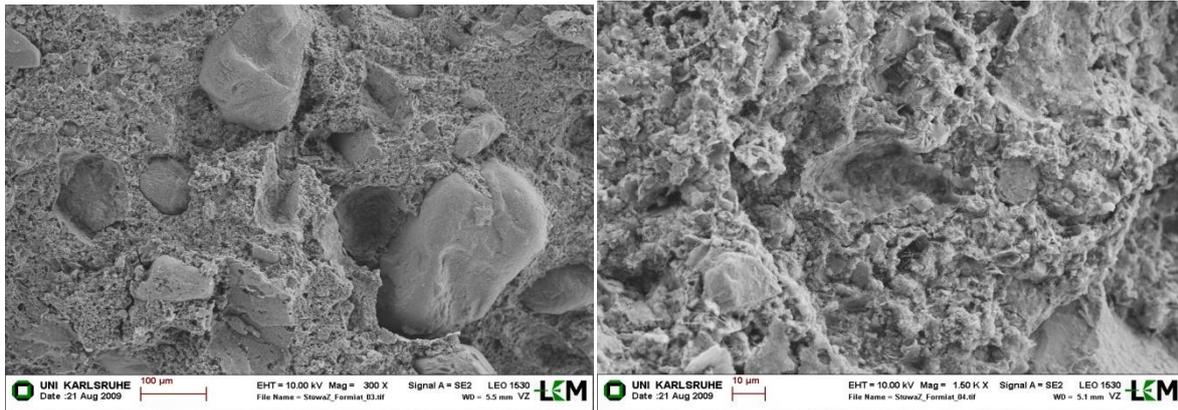


Abb. 4-74: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Kaliumformiat

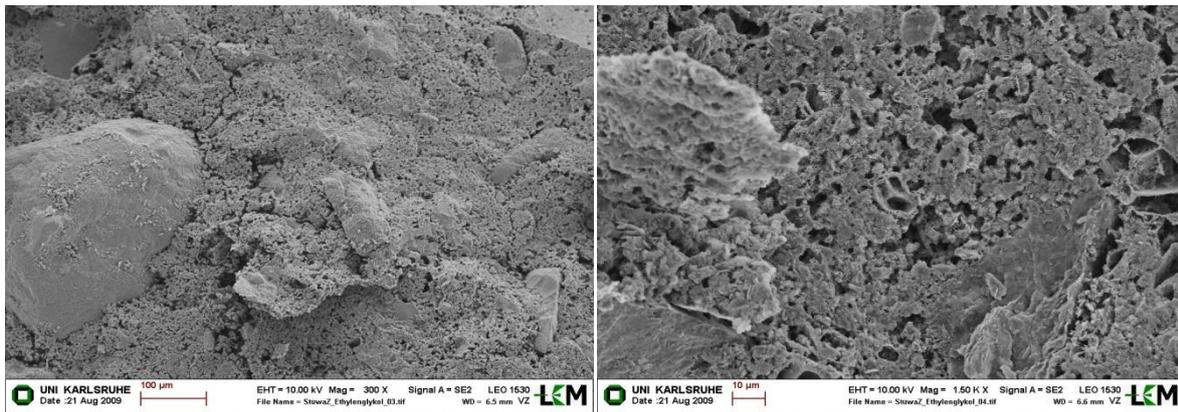


Abb. 4-75: REM Aufnahme von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit Ethylenglykol

Tab.4-11: Karbonatgehalt von Stüwatherm Z nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden

	Kalkgehalt	Kalzitgehalt	Dolomitgehalt
	[%]	[%]	[%]
Wasser	14,7	14,6	0,1
Kalium	10,4	10,1	0,3
Formiat	11,1	10,0	1,0
Ethylenglykol	11,2	11,2	0,0

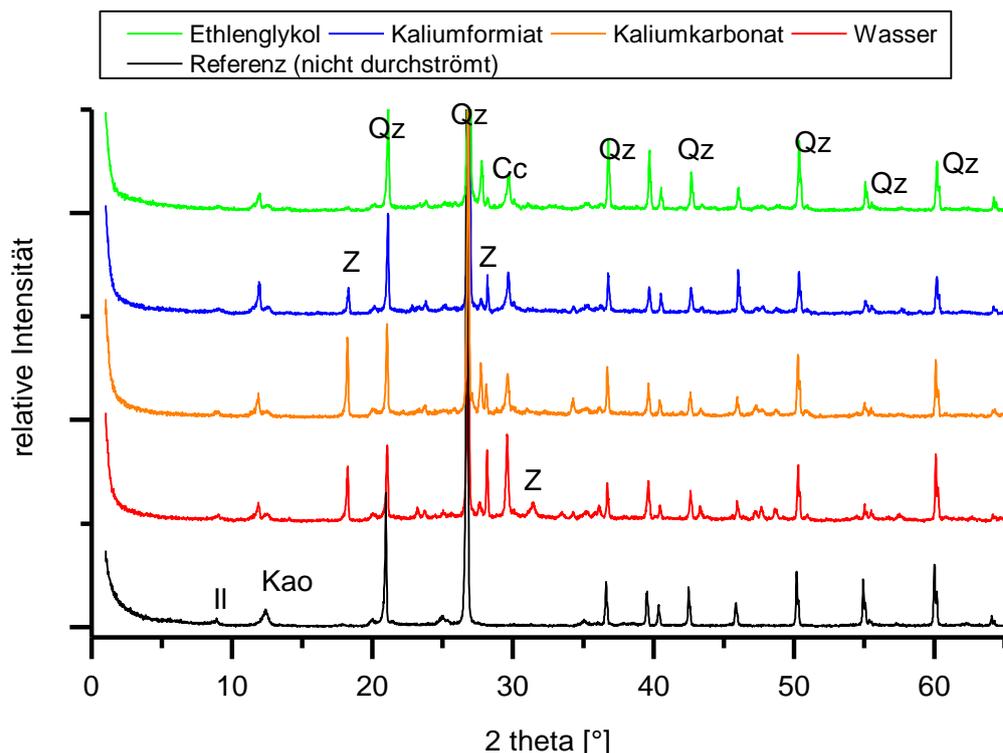


Abb. 4-76: Röntgendiffraktogramme von Stüwatherm Z vor und nach der Durchströmung (Z: Zementphase, Cc: Kalzit, Qz: Quarz, Kao: Kaolinit, Il: Illit).

4.2.8. EWM

EWM als thermisch verbessertes Hinterfüllmaterial wies in allen Durchströmungsversuchen sehr geringe k_f -Werte von $< 1 \cdot 10^{-9}$ m/s auf.

Die Erstankunft bei dem Durchströmungsversuch mit Kaliumkarbonat konnte nach 20 Tagen gemessen werden (Abb. 4-77). Nach Beendigung des Versuchs wird eine Konzentration von 138 g/l Kalium im Eluat gemessen. Der pH-Wert ist von Beginn über 10 und steigt während des Versuchs auf einen Wert von 12,5 an. Unter Anbetracht der Tatsache, dass die Zementhinterfüllung einen hohen Boden-pH aufweist ist der hohe Anfangs-pH nicht verwunderlich. Die el. Leitfähigkeit fällt während des Versuchs von 400 mS/cm auf 130 mS/cm ab.

Eine Ankunft nach 30 Tagen wurde bei Formiat gemessen (Abb. 4-78). Die Kurve steigt rascher an im Vergleich zur Durchströmung mit Kalium. Nach 51 Tagen sind sowohl 100 g/l Formiat wie auch Kalium angekommen. Die Ausgangskonzentrationen lassen sich gut miteinander vergleichen. Der pH-Wert steigt in diesem Versuch schnell auf einen stabilen Wert von 12,5 an. Die el. Leitfähigkeit fällt in den ersten 10 Tagen rasch auf einen Wert von 220 mS/cm ab. Danach zeigt sich nur noch ein leichter Abfall auf 200 mS/cm nach 60 Tagen.

Ethylenglykol als Durchströmungsmedium hat die spätesten Ankunftszeiten (Abb. 4-79). Nach 32 Tagen durchbrachen die ersten Ethylenglykole-Moleküle die Hinterfüllung. Die el. Leitfähigkeit fällt leicht ab, während der pH-Wert einen stabilen Wert einnimmt.

In Abb.4-80 zeigt sich, dass es nach der Durchströmung mit Ethylenglykol zu einer Verengung der Porenöffnungsweiten kommt. Der Anstieg der Ethylenglykolkurve befindet sich vollständig im Bereich, der hydraulisch nicht wirksam ist. Die schlechte Durchlässigkeit wurde auch im Durchlässigkeitsversuch mit Ethylenglykol nachgewiesen. Hier wurde eine Durchlässigkeit von $5 \cdot 10^{-10}$ m/s gemessen.

Die zugehörigen REM-Aufnahmen aus wiesen keine signifikanten Unterschiede auf (Abb. 4-81 bis Abb. 4-84).

Auch die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigen Veränderungen in Abhängigkeit zum eingesetzten Wärmeträgerfluids (Abb. 4-85). Diese mit Wasser und Ethylenglykol zeigen praktisch die gleichen Diffraktogramme. Es bilden sich eine dominierende Zementphase, Kalzit und Gips, d. h. Ethylenglykol verhält sich ähnlich wie Leitungswasser. Bei den kaliumhaltigen Fluiden bilden sich zudem Kaliumkarbonatphasen. Die mit Kaliumkarbonat durchströmte Probe zeigt zudem, dass die Bildung der ansonsten dominierenden Zementphase völlig auf Kosten der Kaliumkarbonatbildung zurückgedrängt wird. Die vermehrte Bildung von Karbonaten ergibt sich auch aus der separaten Bestimmung mit dem Calcimeter (Tab.4-12).

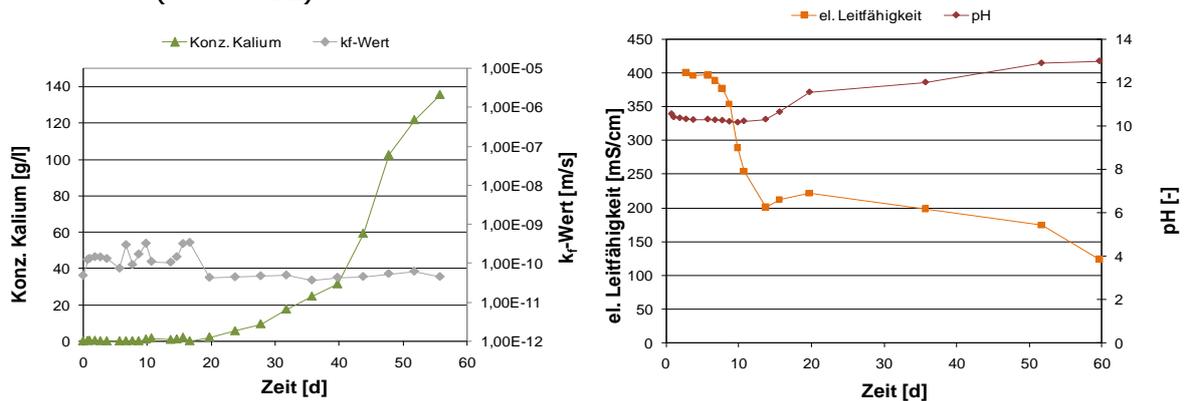


Abb. 4-77: Hydraulische Durchlässigkeit von EWM nach der Durchströmung mit Kaliumkarbonat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

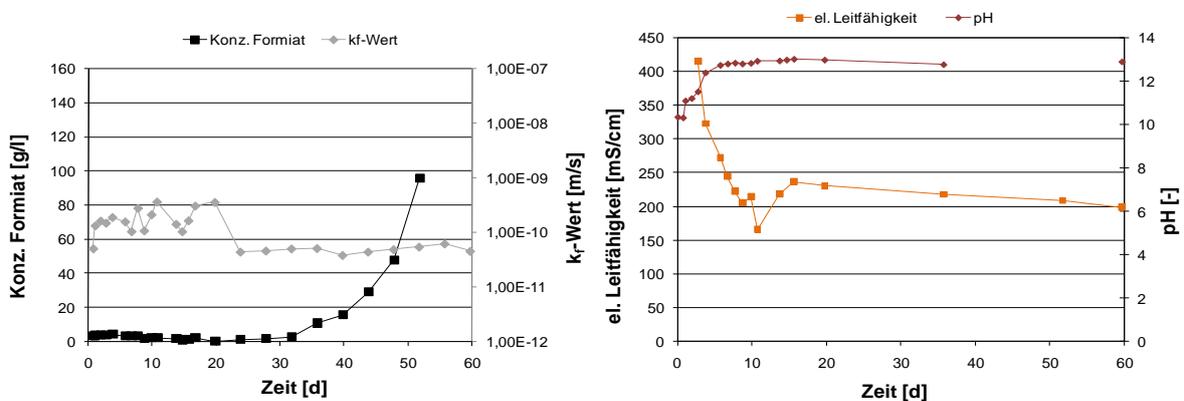


Abb. 4-78: Hydraulische Durchlässigkeit von EWM nach der Durchströmung mit Kaliumformiat-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

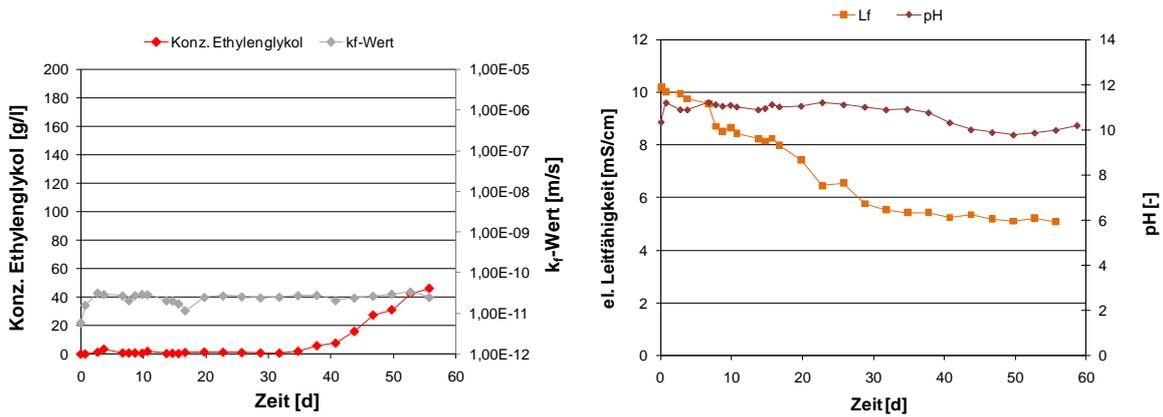


Abb. 4-79: Hydraulische Durchlässigkeit von EWM nach der Durchströmung mit Ethylenglykol-Lösung (links). Zeitliche Entwicklung der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (rechts).

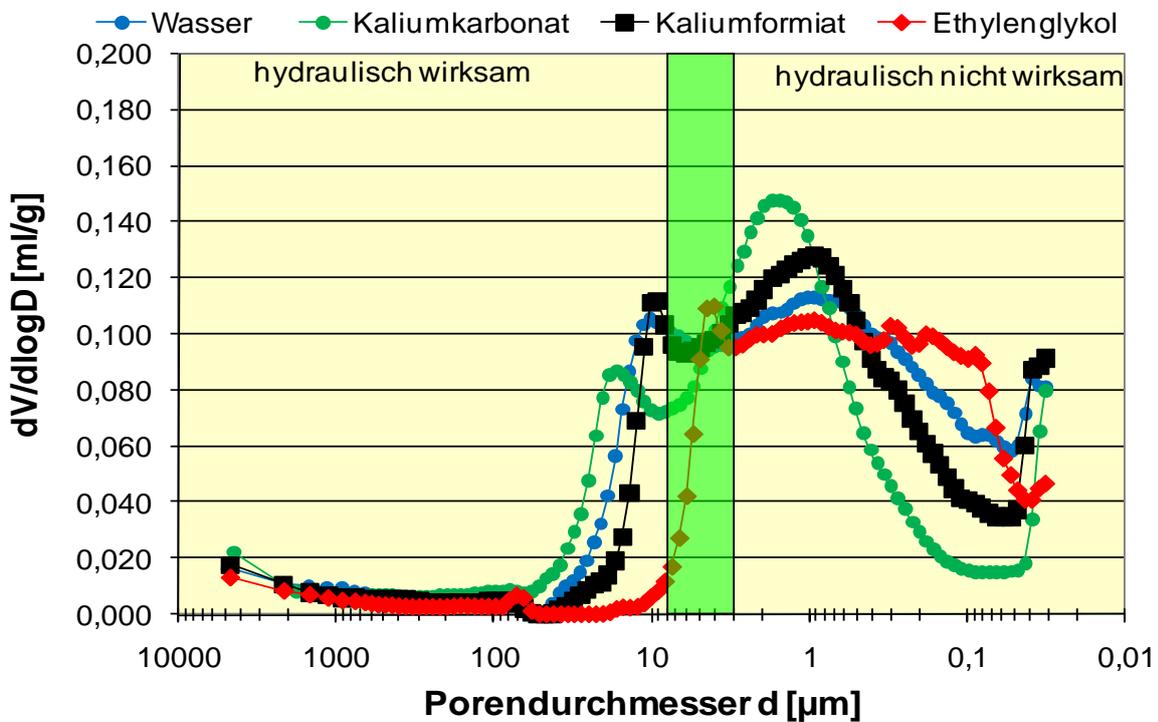


Abb.4-80: Porenöffnungsweiten von EWM nach Durchströmung mit unterschiedlichen Wärmeträgermedien

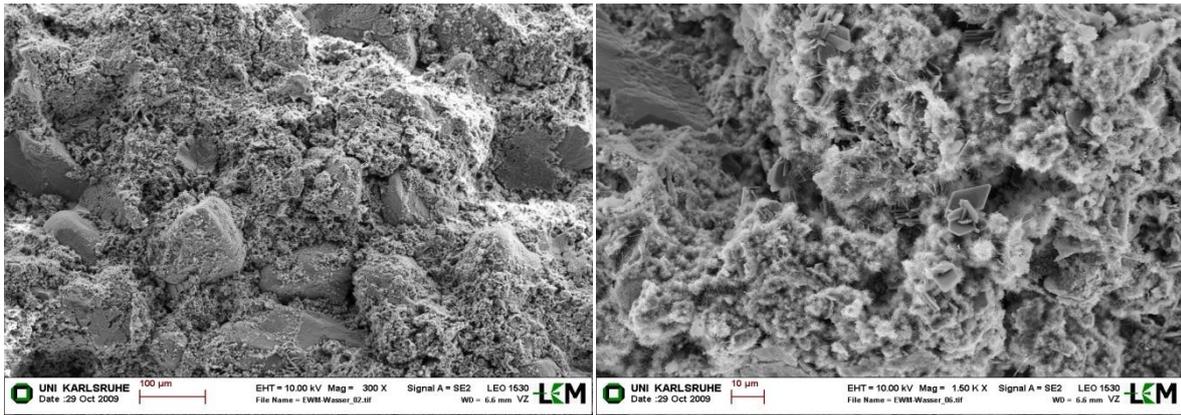


Abb. 4-81: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Wasser

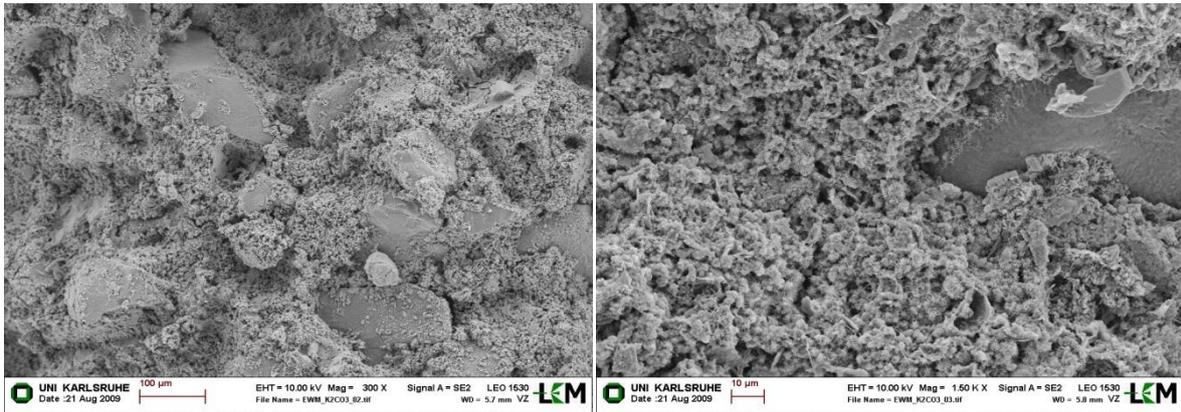


Abb. 4-82: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Kaliumkarbonat

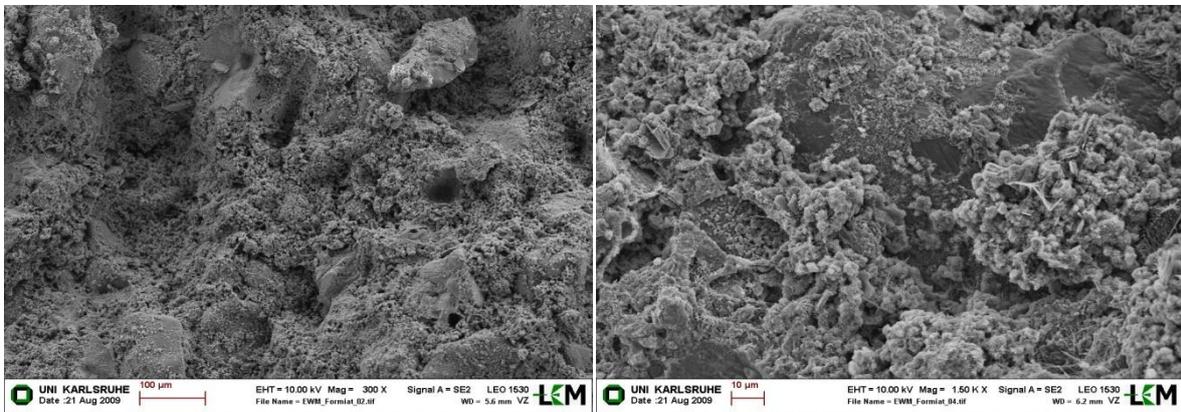


Abb. 4-83: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Kaliumformiat

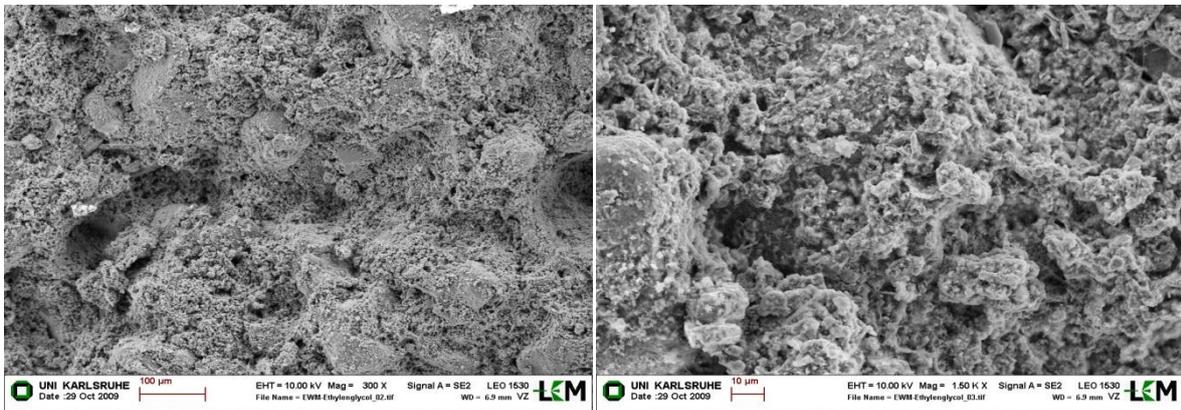


Abb. 4-84: REM Aufnahme von EWM nach Durchströmung mit Ethylenglykol

Tab.4-12: Karbonatgehalt von EWM nach Durchströmung mit unterschiedlichen Fluiden

	Kalkgehalt	Kalzitgehalt	Dolomitgehalt
	[%]	[%]	[%]
Wasser	23,3	23,1	0,1
Kalium	30,1	30,1	0,0
Formiat	23,0	22,6	0,4
Ethylenglykol	17,8	17,4	0,3

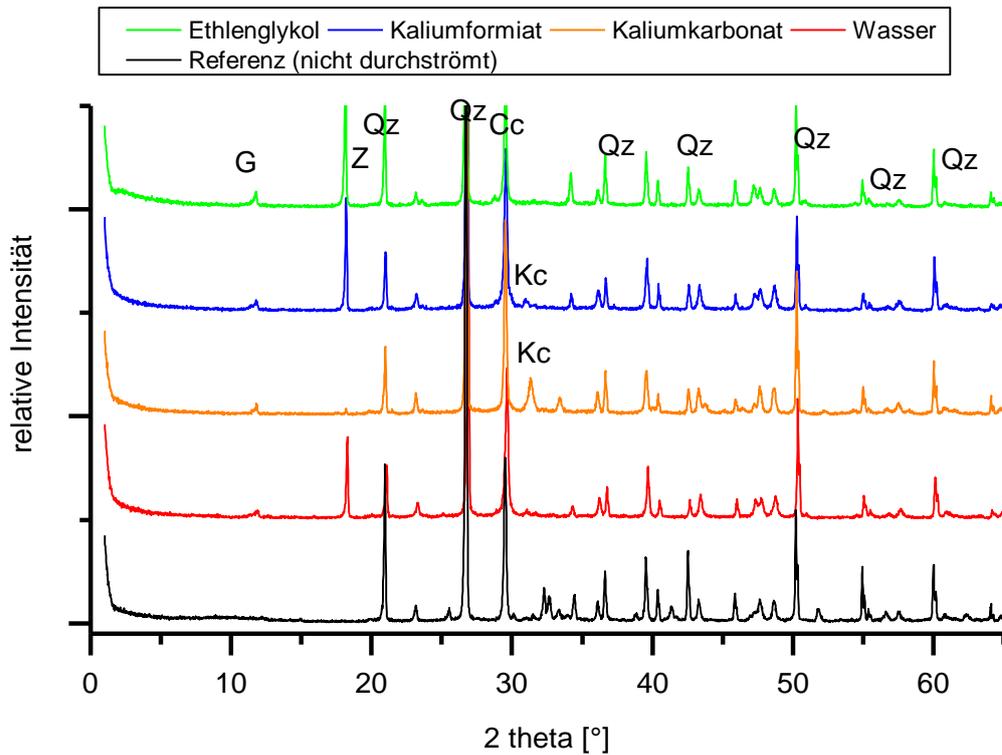


Abb. 4-85: Röntgendiffraktogramme von EWM vor und nach der Durchströmung (Z: Zementphase, Cc: Kalzit, Qz: Quartz, G: Gips, Kc: Kaliumkarbonatphase).

5. Modellierung

5.1. Sensitivitätsanalyse

5.1.1. Modellbeschreibung – Boxmodell

Um alle wichtigen Parameter zu charakterisieren und gegeneinander aufzustellen wurde ein künstliches Modell in Feflow erstellt. Das Modell hat eine N-S Ausdehnung von 3.000 Metern und eine W-E Ausdehnung von 2.160 Metern. Ausgehend von der Erdwärmesonde an der Hochschule Biberach wurde eine 99m Tiefe Sonde angenommen. Es wurde nur eine Bodenschicht angenommen und ein Hinterfüllmaterial. Um den Einfluss des Grundwassers zu simulieren, wurde an dem Nord- und Südrand ein Festpotentialrand (Randbedingung 1.Art) angelegt. Das Gefälle zwischen den beiden Rändern entspricht ungefähr dem Gefälle aus dem Realmodell des Standortes Biberach an der Riss um eine gewissen Übertragbarkeit zu gewährleisten. Die Boxmaße des Modells wurden so gewählt, dass ein sinnvoller Kompromiss zwischen maximaler möglicher zeitlicher Darstellung der Schadstofffahne im Abstrom und der benötigten Rechenzeit für einen Modelllauf gewährleistet ist. Die Schichtmächtigkeit wurde mit 100 Metern angenommen.

Die Darstellungen in den folgenden Kapiteln zeigen jeweils eine 2-dimensionale Konzentrationsverteilung.

5.1.1.1. Erläuterung zu den verwendeten Böden und Hinterfüllmaterialien

Zur Charakterisierung des Abstromverhaltens der einzelnen Fluide in Hinblick auf die unterschiedliche Böden und Hinterfüllungen mussten verschiedene Kombinationen aus Hinterfüllung-Boden-Fluid simuliert und berechnet werden. Um eine bessere Aussage über den Einfluss der Sorption zu ermitteln, wurden außerdem bestimmte Kombinationen mit und ohne Sorption berechnet. Es wurden nur Freundlich-Isothermen, mit den zugehörigen Sorptionsparametern verwendet. Diese Parameter wurden in den vorangegangenen Laborversuchen (Batchversuche) ermittelt. Um entsprechende Aussagen bei einer echten Erdwärmesonde treffen zu können, wurde angenommen, dass die Erdwärmesonde ein Maximalvolumen von 250 Liter Wärmeträgerfluid aufweist und diese Menge über fünf Tage über die Sonde in die Hinterfüllung infiltriert.

Folgende Bodenarten wurden verwendet:

- Synthetischer Sand mit einem k_f -Wert von $2,73 \cdot 10^{-4}$ m/s
- Talauenlehm mit einem k_f -Wert von $7,70 \cdot 10^{-10}$ m/s
- Kaolonit mit einem k_f -Wert von $3,90 \cdot 10^{-9}$ m/s

Folgende Hinterfüllmaterialien wurden verwendet:

- EWM mit einem k_f -Wert von $5,23 \cdot 10^{-10}$ m/s
- Stüwatherm Z mit einem k_f -Wert von $1,00 \cdot 10^{-9}$ m/s
- Mikolit-Thermoseal mit einem k_f -Wert von $1,40 \cdot 10^{-12}$ m/s

Die vertikalen k_f -Werte lagen bei 80 % der oben genannten Werte und wurden entsprechend berechnet und in das Modell übernommen.

Folgende Wärmeträgerfluide mit den zugehörigen Konzentrationen wurden für die Simulationen verwendet:

- Kaliumkarbonat mit einer Kaliumkonzentration von 180000,22 mg/l
- Kaliumformiat mit einer Formiatkonzentration von 151000 mg/l
- Ethylenglykol mit einer Ethylenglykolkonzentration von 200000 mg/l

5.1.2. Exemplarische Berechnung der Ausbreitungsfahnen

In allen Abbildungen wird der Eingabepunkt durch ein „a“ symbolisiert.

Es wurde bei der Berechnung der Ausbreitungsfahnen alle Sorptionseffekte berücksichtigt.

Es wurden drei Kombinationen berechnet, um die Ausbreitung des Stoffes bei zwei verschiedenen Zeitschritten darstellen zu können. Die Zeitschritte betrug 1 Jahr und 10 Jahre.

In Abb. 5-2 ist die Ausbreitungsfahne nach einer Zeit von einem Jahr zu sehen. Die geringen Unterschiede in der Ausbreitungslänge sind auf die unterschiedlichen Durchlässigkeitsbeiwerte der Hinterfüllmaterialien zurückzuführen. Die zugehörige Legende ist in Abb. 5-1 dargestellt. Ein Jahr nach Eingabe ist zu sehen, dass die Fahne nicht kreisförmig verläuft, wie ohne Grundwasserstrom zu erwarten wäre, jedoch noch keine Wegdrift stattfindet. 10 Jahren nach der Leckage (Abb. 5-3) wurden der Konzentrationsschwerpunkte durch den Grundwasserfluss vom Eingabeort wegtransportiert und es kommt zu einer Verbreiterung der Fahne. Allgemein kommt es zu einer deutlichen Reduzierung der Konzentration. Die Ausbreitung des Kaliums entgegen des Grundwasserstromes hat seine Ursache in den numerischen Berechnungen.

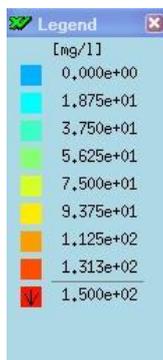


Abb. 5-1: Legende zu den in Kapitel 5 dargestellten Ausbreitungsfahnen

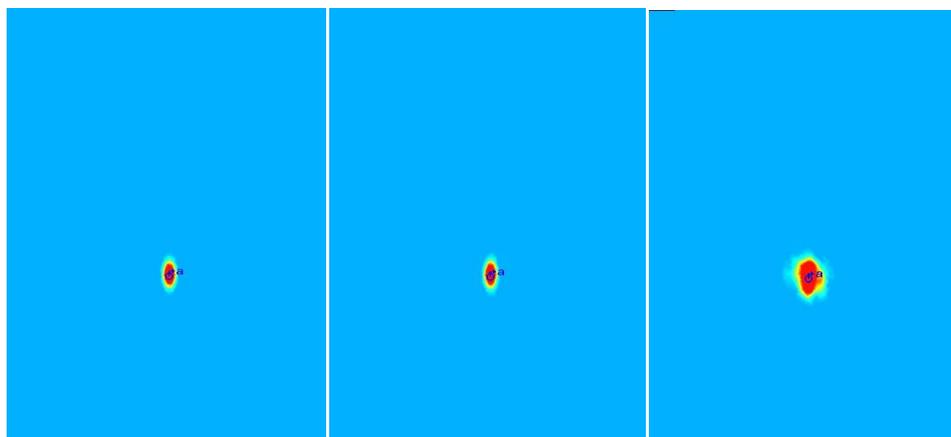


Abb. 5-2: Kombination EWM - Sand - Kalium (links); Kombination Mikolite-Thermoseal-Sand-Kalium (mitte) und Kombination Stüwatherm Z-Sand-Kalium (rechts) bei einer Laufzeit von einem Jahr

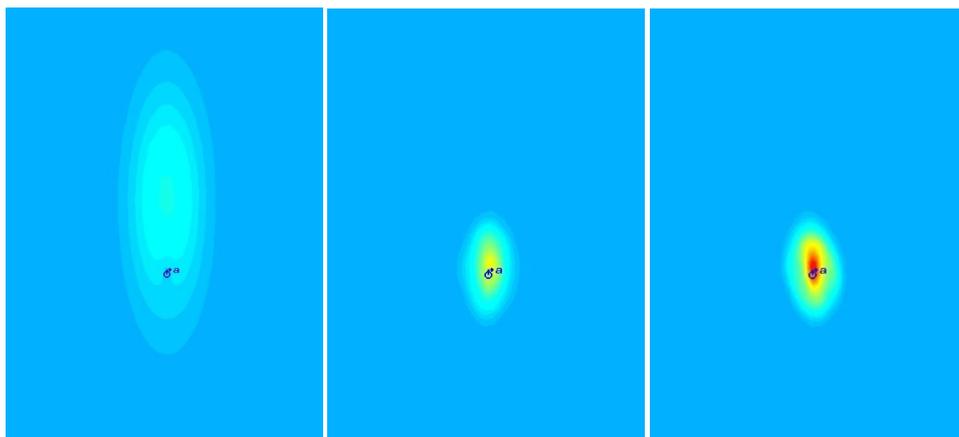


Abb. 5-3: Kombination EWM - Sand - Kalium (links); Kombination Mikolit-Thermoseal-Sand-Kalium (mitte) und Kombination Stüwatherm Z-Sand-Kalium (rechts) bei einer Laufzeit von 10 Jahren

5.1.3. Bewertung der Bohrlochhinterfüllungen

Bei der Bewertung der Bohrlochhinterfüllungen wurden die Sorptionseffekte dieser mit berücksichtigt.

In Abb. 5-4 sind die Ausbreitungsfahnen für konstante Hinterfüllungen (EWM) und Böden (Sand) dargestellt. Die Wärmeträgerfluide wurden in dieser Studie variiert. Der Berechnungszeitraum betrug jeweils ein Monat. Dieser wurde in diesem Falle bewusst gering gehalten, da Ethylenglykol nachweislich biologisch abbaubar ist. Aufgrund des kurzen Berechnungszeitraumes wurde die Abbaurrate vernachlässigt. Die Ausbreitung von Ethylenglykol und Formiat sind nahezu identisch, aufgrund der nicht sorptiven Affinitäten gegenüber EWM und Sand. Im Falle von Kalium allerdings ist eine deutliche Verzögerung zu erkennen. In den Batchversuchen wurden sorptive Eigenschaften für den im Modell eingesetzten Sand ermittelt. Aus diesem Grund ist die Ausbreitung des Kaliums gegenüber Formiat und Ethylenglykol verzögert. Jedoch ist an dieser Stelle anzumerken, dass ein Quarzsand in der Regel geringe bis keine sorptive Eigenschaften gegenüber Kalium aufweist. Einzig durch vorhandene Kantenladungen können diese Eigenschaften entstehen.

Nach einem Berechnungszeitraum von 10 Jahren (Abb. 5-5) ist die Ausbreitung deutlich vorangeschritten. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit des Ethylenglykols und des Formiats wurde sowohl in diesem Falle, als auch in den weiteren Modellen auf Beispielsberechnungen nach einer Laufzeit > einem Monat verzichtet.

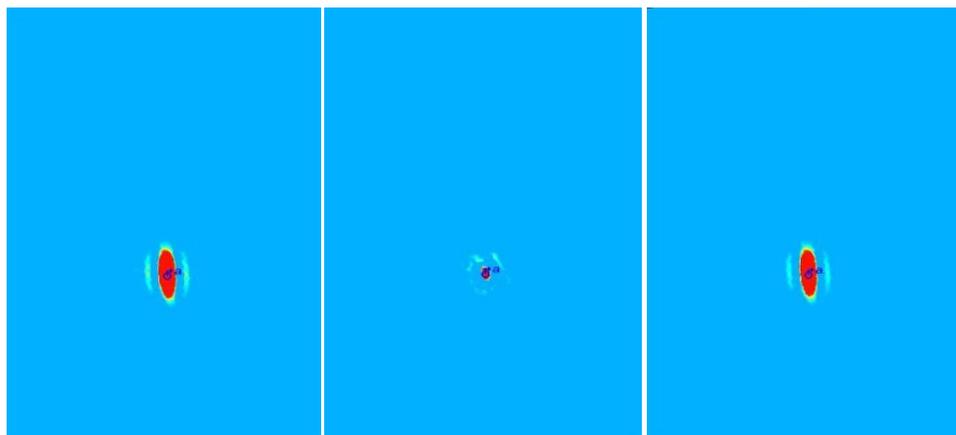


Abb. 5-4: Kombination EWM - Sand – Ethylenglykol (links); Kombination EWM - Sand – Kalium(mitte) und Kombination EWM – Sand- Formiat (rechts) bei einer Laufzeit von einem Monat



Abb. 5-5: Kombination EWM Sand – Kalium(links) bei einer Laufzeit von 10 Jahren

In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 5-6 bis Abb. 5-9) weisen die Ausbreitungsfahnen ähnliche Dimensionen auf wie in den vorangegangenen Abbildung. Zwar hat das Mikolit-Thermoseal-Material sorptive Reaktionen gegenüber Ethylenglykol. Dennoch vermag die Hinterfüllung nicht die ganzen Stoffmenge zu sorbieren. Es kommt zu einer ungehinderten Ausbreitung des Ethylenglykols nach einem Monat ohne Berücksichtigung der guten biologischen Abbaubarkeit. Kalium dagegen wird vom Sand sorbiert, was zu einer langsameren Ausbreitung führt. Formiat dagegen wird zwar in seiner Ausbreitung durch die hydraulische Durchlässigkeit gestört, aber nicht durch sorptive Prozesse.

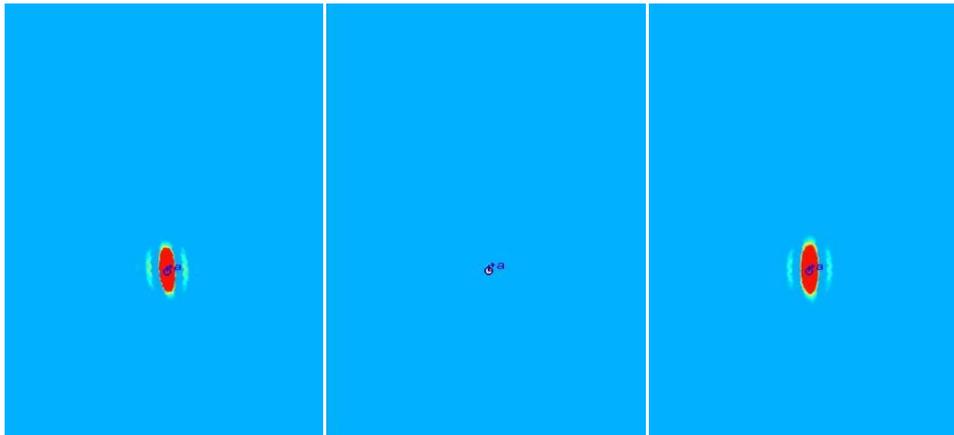


Abb. 5-6: Kombination Mikolit-Thermoseal - Sand bei einer Laufzeit von einem Monat mit Ethylenglykol als Fluid(links), mit Kaliumkarbonat (mitte) und Kaliumformiat (rechts)

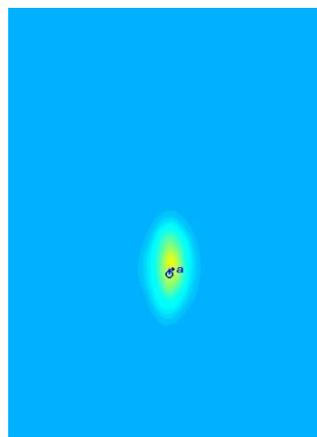


Abb. 5-7: Kombination Mikolit-Thermoseal - Sand bei einer Laufzeit von 10 Jahren (Kalium)

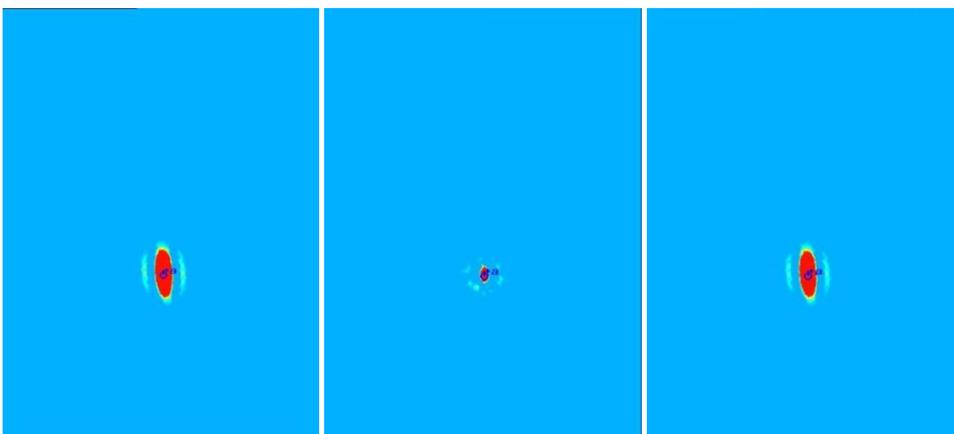


Abb. 5-8: Kombination Stüwatherm Z – Sand – und Ethylenglykol als Fluid bei einer Laufzeit von 1 Monat(links); mit Kaliumkarbonat als Fluid (mitte); mit Kaliumformiat als Fluid (rechts)

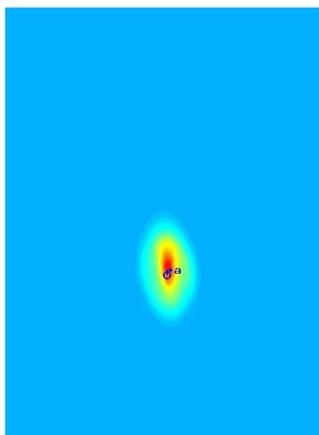


Abb. 5-9: Kombination Stüwatherm Z - Sand bei einer Laufzeit von 10 Jahren (Kalium)

5.1.4. Bewertung der Böden

Für den Einfluss des Bodens und damit vor allem zusammenhängend der Einfluss der Durchlässigkeit wurde Kalium (als Basis des Kaliumkarbonatfluids) als exemplarisches Beispiel bei der Simulation herangezogen. Als Hinterfüllmaterial wurde Stüwatherm Z in das Modell integriert. Deutlich sind in Abb. 5-10 die nicht vorhandene Ausbreitungsfahne zu sehen. Sowohl Stüwatherm Z als auch die Modellböden weisen alle sorptive Eigenschaften gegenüber Kalium auf. Aus diesem Grund ist nach der kurzen Berechnungszeit von nur einem Monat auch noch kein erheblicher Austrag des Kaliums zu erkennen. Erst nach durchbrechen der Hinterfüllung und einer längeren Berechnungszeit ist eine Ausbreitung im Falle von Kalium bei Sand als Boden deutlich auszumachen (Abb. 5-11). Talauenlehm und Kaolinit haben die ähnlichen Durchlässigkeitsbeiwerte und können als gering Durchlässig eingestuft werden. Aus diesem Grunde kommt es zu keinem bemerkenswerten Abtransport des Kaliums. Dies macht deutlich welchen großen Einfluss der k_f -Wert auf die Ausbreitung der Fluide hat.

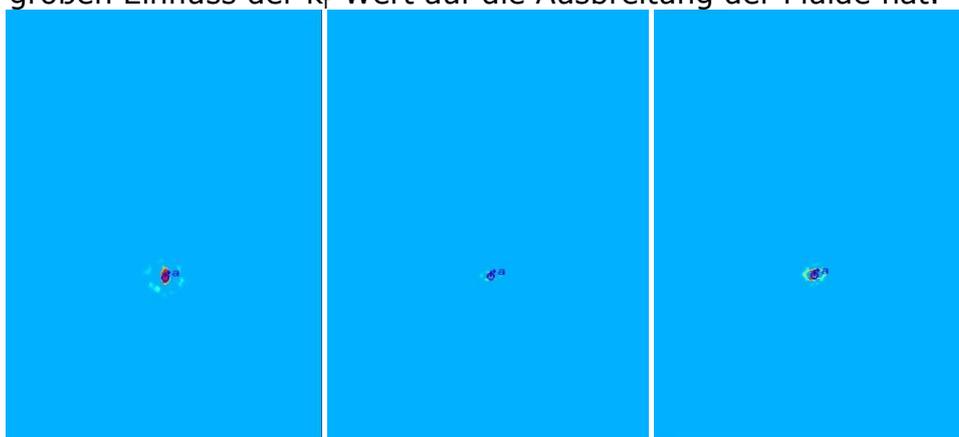


Abb. 5-10: Kombination Stüwatherm Z - Kaliumkarbonat – bei einer Laufzeit von einem Monat mit Sand (links), mit Kaolinit (mitte) und mit Talauenlehm (rechts)

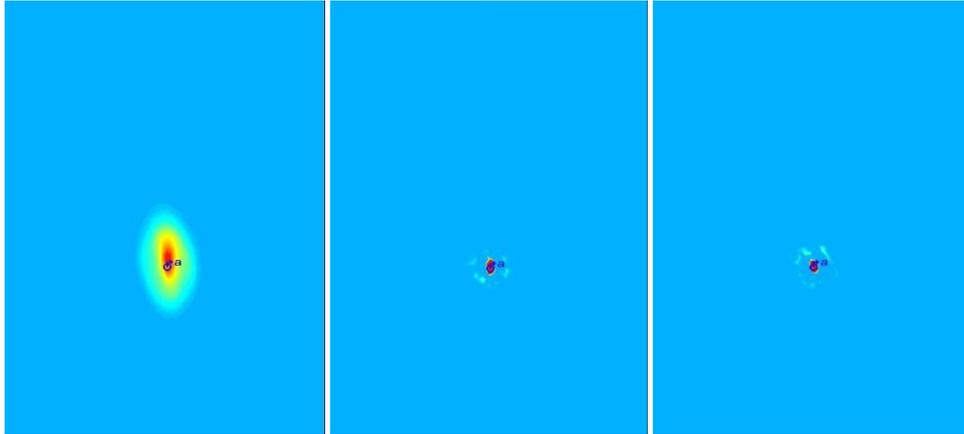


Abb. 5-11: Kombination Stuwatherm Z – Kaliumkarbonat(links) bei einer Laufzeit von 10 Jahren mit Sand (links), mit Kaolinit (mitte) und mit Talauenlehm (rechts)

5.1.5. Bewertung des Gefälles und der Sorption

Um den Einfluss des Gefälles des Grundwasserstromes und auch die Sorption zu charakterisieren, wurden Simulationen mit einem Gefälle von 4 m, 8 m und 12 m auf die S-N-Erstreckung gerechnet. Diese Berechnungen wurden zum einen mit Sorption von Sand gegenüber Kalium (Abb. 5-12) als auch ohne Sorption berechnet (Abb. 5-13).

Als Hinterfüllmaterial wurde Stuwatherm Z und als Boden Sand angenommen. Der Einfluss des angenommenen Gefälles zeigt sich deutlicher im Falle, wo die Sorptionsprozesse vernachlässigt wurden (Abb. 5-13). Der Rückhalteprozess durch Sorption mindert den Einfluss des Gefälles erheblich. Durch die Sorption werden höhere Konzentrationen auf engerem Raum erzielt, während bei einer Ausbreitung ohne Sorptionsprozesse, die dominanten Faktoren die Durchlässigkeit, die effektive Porosität und der Gradient darstellen. In diesem Falle breitet sich die Fahne sowohl longitudinal wie auch transversal unter einer Konzentrationsminimierung weiter aus (Abb. 5-13).

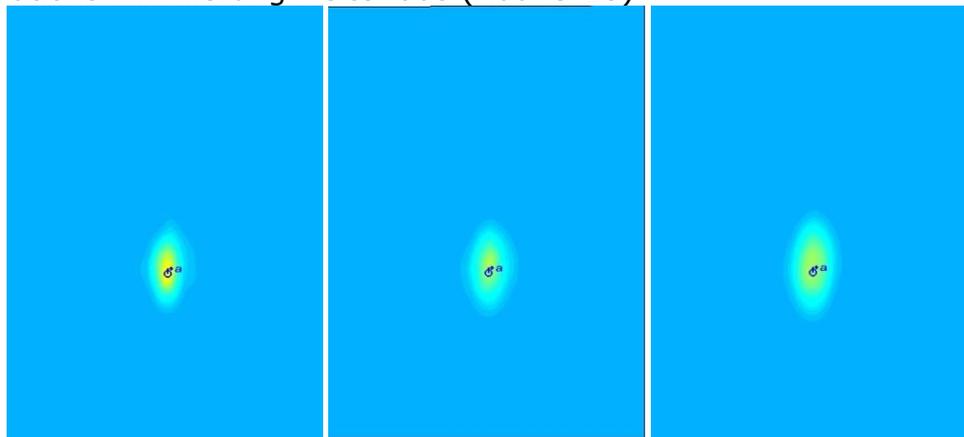


Abb. 5-12: Kombination Stuwatherm Z - Sand - Kalium - Gefälle von 4 m, 8 m und 12 m(von links nach rechts) - mit Sorption gerechnet bei einer Laufzeit von 10 Jahren

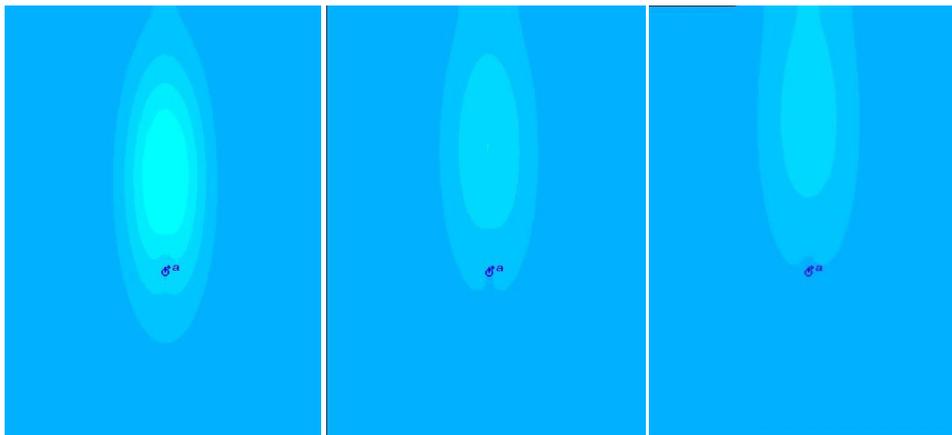


Abb. 5-13: Kombination Stüwatherm Z - Sand - Kalium - Gefälle von 4 m, 8 m und 12 m - ohne Sorption gerechnet bei einer Laufzeit von 10 Jahren

5.2. Realmodell – Biberach an der Riss

Um ein hydrogeologisches Modell des Gebietes um die Erdwärmesonde in Biberach an der Riß zu entwickeln, wurde zuerst eine Datenrecherche hinsichtlich der in der Umgebung vorkommenden Bohrungen und Grundwasserpegel durchgeführt. Es wurde ein Grundwassergleichenplan der Umgebung aus den vorhandenen Stichtagsmessungen der Pegeldata erstellt. Der Grundwassergleichenplan ist in Abb. 5-14 dargestellt. Die Pegeldata stammen von der LUBW und dem RP Tübingen aus den Messreihen der Grundwasserüberwachung. Die allgemeinen Bohrdaten wurden uns vom LGRB zur Verfügung gestellt.



Abb. 5-14: Grundwassergleichenplan; Grüne Punkte stellen Grundwasserpegel dar, der rote Punkt die Erdwärmesonde

Um ein möglichst reales Modell zu erstellen wurde im Zuge des Projektes eine geologische Karte des Standortes erhoben (Abb. 5-15). Die gewonnen

geologischen Daten wurden in das Modell mit eingearbeitet. In der Abbildung befinden sich unten 2 Profilschnitte. Der obere Schnitt stellt den WE-Schnitt dar, der untere NS- Schnitt.

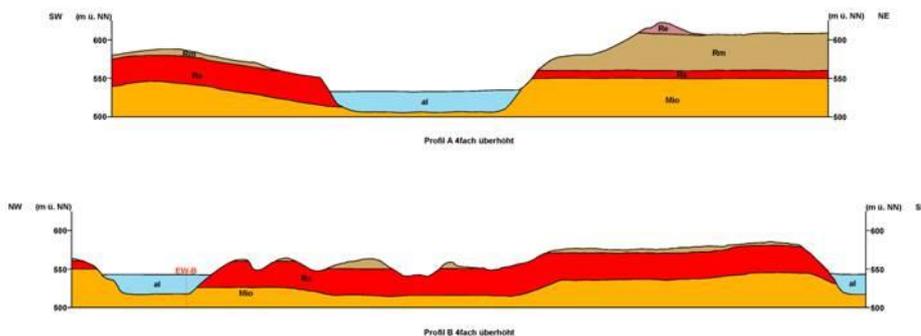
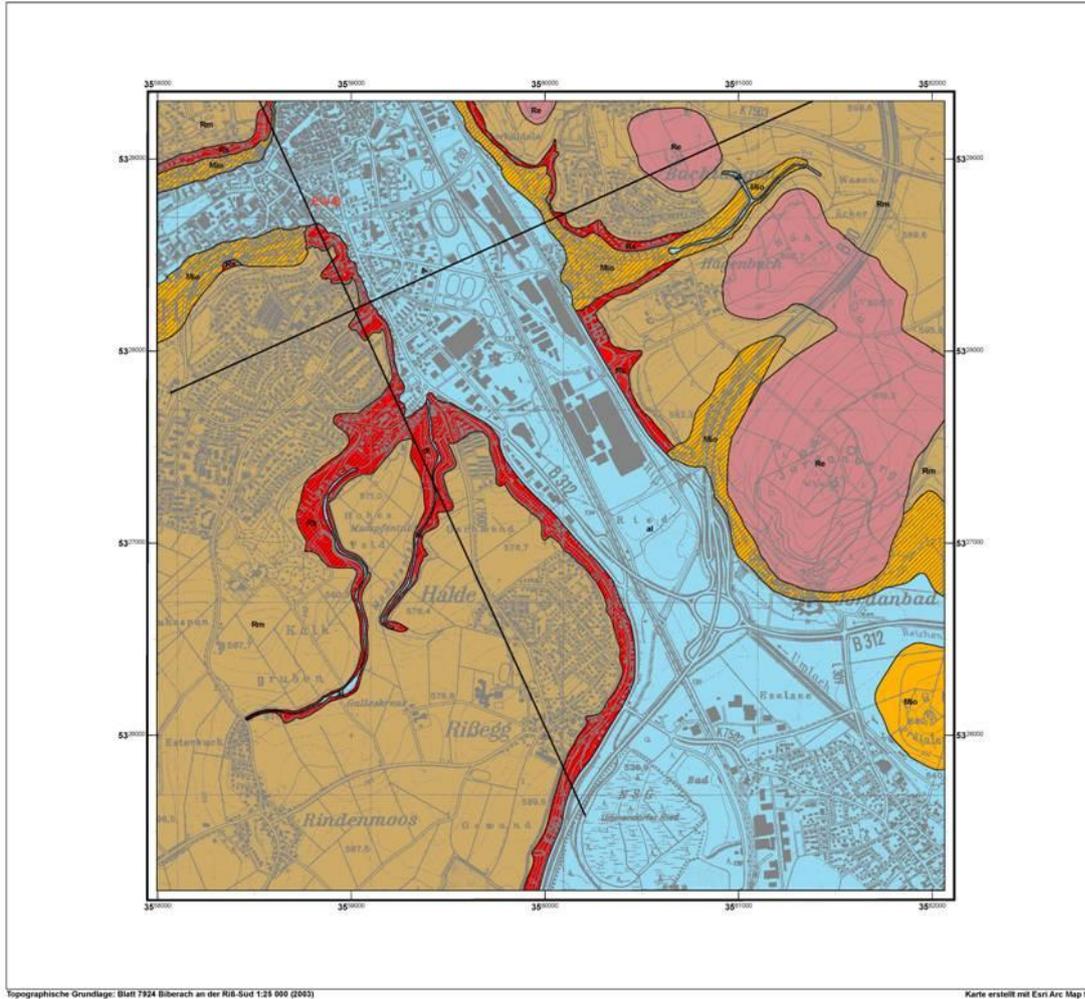


Abb. 5-15: Geologische Karte des Standortes Biberach an der Riss

Das numerische Grundwassermodell wurde mittels FeFlow der Firma WASY ausgeführt. Um eine entsprechende Aussagekraft zu erhalten, wurde das Modell vollständig als 3D-Modell aufgesetzt. Hierfür wurden die Bohrdaten ausgewertet und in ein 4-Schichtmodell übertragen. Die Geländeoberfläche wurde mittels eines Digitalen Geländemodells des Landesvermessungsamtes Baden-Württemberg interpoliert.

Die 4 Schichten des Modells sind in der nachstehenden Aufzählung von der Oberfläche zur Tiefe hin sortiert dargestellt:

- Anthropogene Auffüllung
- Bachablagerungen der Riß
- Schmelzwasserkiese
- Obere Süßwassermolasse

Tiefer liegende Schichten wurden nicht dargestellt, da die Erdwärmesonde flacher ausgelegt wurde.

Das Modellgebiet wurde so gelegt, das am Nord- und Südrand die Gebietsränder auf den Grundwassergleichen des Grundwassergleichenplans verlaufen. Die West- und Ostränder verlaufen orthogonal zu den Grundwassergleichen. Die Nord- und Südränder wurden im Modell als Randbedingung 1.Art bzw. Festpotentialbedingung ausgeführt. Somit ist die Grundwasserhöhe an diesen Rändern mit dem entsprechenden Wert aus dem Grundwassergleichenplan festgelegt. Die festgelegte Grundwasserhöhe am Nordrand beträgt 527 müNN und am Südrand 531 müNN. Der West- und Ostrand sind sogenannte Nullpotentialränder, an diesen passiert kein Grundwasseraustausch (Abb. 5-16).



Abb. 5-16: Modellgebiet ist in grau dargestellt, die Flüsse im Modellgebiet stellen die Randbedingung 3.Art dar.

Die Riß und der Rotbach wurden als die beiden Flüsse im Gebiet als Randbedingung 3.Art bzw. Transferbedingung in das Gebiet eingepflegt. Der östliche Modellrand wurde so gewählt, dass der Modellrand nicht mit der Riß zusammenfällt und somit genügend Raum zur Interaktion mit den Grundwasser zur Verfügung steht, da die Riß in diesem Gebiet nicht den Grundwasserspiegel repräsentiert.

Die Infiltration des Wärmeträgerfluids an der Erdwärmesonde wurde als Randbedingung 4.Art bzw. Brunnen/Quelle ausgeführt und hat eine

zeitveränderliche Eingabe, um die Infiltration des Wärmeträgerfluids in das Hinterfüllmaterial so realistisch als möglich zu simulieren.

Die Infiltration, also die die Leakage, erfolgte an der Schichtgrenze des Kiesaquifers/Obere Süwassermolasse.

Die entsprechenden hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwerte der einzelnen Schichten wurden aus entsprechender Literatur/Geologischer Karte übernommen bzw. realistisch abgeschätzt. So wurde der Kiesaquifer mit einem k_f -Wert von $1 \cdot 10^{-2}$ m/s als sehr gut durchlässig angenommen. Für die Modellkalibrierung mussten gebietsweise die Durchlässigkeitsbeiwerte variiert werden. Der Leakagefaktor als bestimmender Parameter der Randbedingung 3.Art wurde entsprechend abgeschätzt und angepasst. Die Durchlässigkeitsbeiwerte der Hinterfüllmaterialien wurden aus den Laborversuchen übernommen und entsprechend der Größe des Bohrloches in das Modell eingepflegt.

In diesem Modell wurde das alternative Fluid Kaliumkarbonat als Wärmeträgermedium eingesetzt. Kalium als Basisstoff von Kaliumkarbonat zeigt gegenüber dem Hinterfüllmaterial Stuwathern Z, das als Hinterfüllung diente, sorptive Reaktionen, die im Modell berücksichtigt wurden.

In Abb. 5-17 ist die Ausbreitungsfahne nach 180 Tage dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass das Konzentrationsmaxima im Bereich der Hinterfüllung ist. Die maximale Ausdehnung nach dieser Zeit betrug ca. 130 m. Langzeitentwicklungen werden in der Diplomarbeit von cand. Dipl. Geol. Björn Menberg zum aktuellen Zeitpunkt untersucht und simuliert.

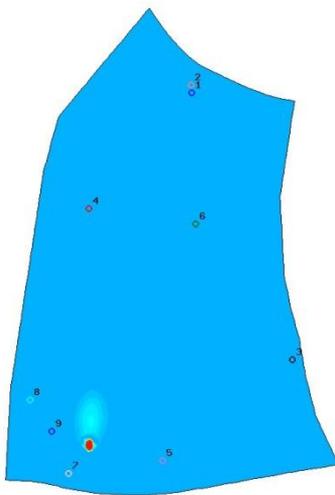


Abb. 5-17: Ausbreitungsfahne nach 180 Tagen im Kiesaquifer

6. Bewertungsmatrix

Ziel des Projektes war es eine Bewertungsmatrix zu erstellen. Seitens der Universität Karlsruhe sollten dabei die Fluide auf ihre Durchgang und ihr Gefahrenpotential bewertet werden. In der eingefügten Matrix wurden die Fluide gegen unterschiedliche Hinterfüllungen und Geologien aufgetragen/bewertet. Neben den im Projekt untersuchten Fluiden wurden auch alternative Fluide betrachtet. Bei diesen alternativen Fluiden erfolgte die Bewertung ausschließlich auf die Hauptinhaltsstoffe.

In der Matrix befindet sich auf der senkrechten Achse die Kategorie „Geologie“. Es wurden durch die Kategorisierung der unterschiedliche Fest-, wie auch Lockergesteinsarten versucht ein möglichst großes geologisches Spektrum abzudecken. Neben dieser Überkategorisierung wurden auch die durch

mechanische wie auch chemische-physikalische Beanspruchung entstanden Kluft- und Karsterscheinungen mit einbezogen. Dennoch ist bei der Matrix zu beachten, dass die geologischen Verhältnisse an jedem Standort sehr komplex sind und in einer Matrix nur schwer zu erfassen sind. Von daher soll diese Bewertungsmatrix als Hilfe dienen aber nicht als Entscheidungsmaßstab.

Die Bewertung beruht auf vier Reaktionen: - die Retardation, - die Durchlässigkeit, - die Dispersion und der chemisch-physikalische Stabilität. Die Retardation wird in der Matrix mit eine 1 aus Platzgründen abgekürzt. Die Legende befindet sich auch am Ende der Matrix. Unter der Retardation wird die Verzögerung des Stofftransportes verstanden. Eine Verzögerung kann durch Sorptionsprozesse ausgelöst werden. Diese Sorptionsprozesse können mit mathematischen Modellen beschrieben werden. Diese sind mit dem Kürzel „4“ in der Matrix eingefügt. Die Durchlässigkeit des Untergrundes hängt sowohl von den Fluideigenschaften, wie auch von den geologischen Verhältnissen ab (Bsp. effektive Porosität). Bei der Wasserausbreitung in Lockergesteinen, ist die effektiven Porosität bzw. bei der Gebirgsdurchlässigkeit, die Kluft-, Karstwege von großer Bedeutung. In der Matrix wird die Durchlässigkeit mit dem Kürzel „2“ ersetzt. Unter der chemisch-physikalischen Stabilität werden allgemein Gefügeänderungen verstanden, die aufgrund des durchströmenden Mediums entstehen können. Gute Stabilität bedeutet, dass es zu keinen Veränderungen kommt. Die chemisch-physikalische Stabilität wird mit der Zahl „5“ abgekürzt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Fluide auf Ethylenglykol, Kaliumkarbonat und Kaliumformiat können alle als hochkonzentriert angesehen werden. In diesem Projekt wurden die Hauptinhaltsstoffe der Fluide bewertet. Die möglichen Additive wie Korrosionsschutzmittel, Biozide, Farbzusatzstoffe etc. wurden in diesem Projekt nicht betrachtet. Da es sich bei diesen Stoffen möglicherweise um grundwassergefährdende Stoffe handelt, wäre es zu empfehlen in weiteren Untersuchungen diese Stoffe gezielt zu untersuchen und zu bewerten.

Die jeweilige Ethylenglykolkonzentration im Fluid hängt von dem zu erzielenden Taupunkt ab. Es wurde eine Verdünnung von 1/5 angenommen, welche einer Konzentration von etwa 200 g/l Ethylenglykol entspricht. Der Frostschutz bei dieser Verdünnung lag im Bereich von -10°C. Die pH-Werte der Ethylenglykol-Lösungen liegen im Bereich von 7,3-7,6.

Im Falle der Kaliumkarbonat-Lösungen wurden Kalium-Konzentrationen im Bereich von 140- 180 g/l gemessen. Diese Lösungen weisen hohe basische pH-Werte von 10,8 und 12,5 auf.

Die Kaliumformiat-Lösung weist eine Formiatkonzentration von 150 g/l auf und zählt damit auch zu den hochkonzentrierten Lösungen. Auch der pH-Wert von 11,8 liegt deutlich im basischen Bereich.

Aufgrund der hohen Konzentrationen sollte ein Kontakt zum Grundwasser vermieden werden. Zum jetzigen Zeitpunkt werden die Erdwärmesonden mit zementhaltigen Hinterfüllungen abgedichtet. Diese zementhaltigen Hinterfüllungen beeinflussen aufgrund ihres hohen pH-Wertes das Grundwasser. Die in diesem Projekt verwendeten zementhaltigen Hinterfüllungen zeigten Boden-pH-Werte von 12,8. Nach einer Durchströmung dieser Hinterfüllung mit Wasser konnte gezeigt werden, dass das durchströmte Wasser ebenfalls stark basische Eigenschaften aufwies.

Das Rückhaltevermögen durch Sorption, Adsorption und Desorption wurde in Batchversuchen bewertet. Gegenüber Kalium zeigten alle untersuchten Materialien mit Ausnahme des EWM Füllbinders von Schwenk sorptive Eigenschaften in den Batchversuchen. Eine mathematische Beschreibung des Sorptionsprozesses erfolgt am Besten mit dem Freundlich-Isothermen. Die Freundlichkonstante ist dabei ein Maß für die Adsorbierbarkeit des Sorptivs an das Sorbens. Der Freundlichexponent dagegen ist ein Maß für die Heterogenität, also der Ungleichförmigkeit der Sorbensoberfläche. Stüwathern Z als weiteres zementhaltiges Hinterfüllmaterial konnte Kalium sorbieren. Diese Hinterfüllungen zeichnen sich durch mineralische Zementphasen aus. Daneben wurde bei der röntgendiffraktometrischen Mineralanalyse das Tonmineral Illit bei Stüwathern Z gefunden. Die Tonminerale sind hauptverantwortlich für die Sorption von Kalium. Quarz kann ebenso eventuell an seinen gebrochenen Kanten eine negative Oberflächenladung bilden und dadurch Kalium sorbieren.

Der Sorptionsprozess wird bei Tonmineralen durch den pH-Wert beeinflusst. Dadurch, dass die Kaliumkarbonatfluide hohe pH-Werte aufweisen, wird die Kationensorption infolge der Deprotonierung der Kanten bei den Tonmineralen verstärkt. Durch die Protonisierung werden negative Kanten erzeugt, die eine Anlagerung der Kationen ermöglicht. Der Hauptmineralbestand bei der Mikolit – Thermoseal-Hinterfüllung macht das Drei-Schichttonmineral Smectit aus. Potentiell hat dieses Mineral gegenüber Illit eine höhere sorptive Kapazität gegenüber Kalium, was in den Batchversuchen gezeigt werden konnte.

Nur an die äußeren geladenen Kantenoberflächen lagerte sich Kalium an den Quarz aus dem synthetischen Sand an. Da der Quarzsand bei der mechanischen

Herstellung gebrochen wurde, sind seine hohen sorptiven Eigenschaften zu erklären. Im natürlichen Zustand, ist aber nicht mit solch guten sorptiven Eigenschaften zu rechnen. Der Talauenlehm als natürlicher Boden hat in seinem Mineralbestand etwa 38 % Tonminerale, wobei davon 28 % Illit ausmacht. Diesem Boden fehlen aber die für die Sorption wichtigen Drei-Schichttonminerale. Die aus den Batchversuchen mit Kalium gewonnenen Sorptionsparameter sind Tab. 7-1 zu entnehmen.

Tab. 7-1: Ermittelte Freundlichparameter aus den Batchversuchen mit Kalium

	Sand	Kaolinit	Talauen- lehm	Mikolit- Thermoseal	EWM	Stüwathern Z
Freundlichkonstante K_f	9,13	5,58	1,22	6,01	-	8,5
Freundlichexponent n	0,98	0,70	0,69	0,28	-	0,77

In den Batchversuchen mit Formiat als Fluid konnten keine Sorption festgestellt werden. Ethylenglykol, als polare organische Substanz dagegen wurde von den quellfähigen Drei-Schichttonmineralen, in diesem Falle Smektit, sorbiert.

Die durchgeführten numerischen Sensitivitätsanalysen zeigten aber eindeutig, dass die Ausbreitung des Stoffes primär von der hydraulischen Durchlässigkeit abhängt und sekundär von dem Sorptionsverhalten der einzelnen Stoffe.

Um eine Ausbreitung der Stoffe zu erhalten muss erst die Hinterfüllung durchbrochen werden. Die im Projekt verwendeten Hinterfüllungen zeigen aber sehr geringe Durchlässigkeiten auf, wodurch im Falle einer Leckage das austretende Fluide sehr gut zurückgehalten wird. Mit einer weiträumigen Ausbreitung ist nur dann zu rechnen wenn das Umgebungsgestein gute hydraulische Durchlässigkeiten aufweist. Eine weiträumige Ausbreitung der „Kontaminationsfahne“ konnte im Falle eines Realmodells simuliert werden. Allerdings wurde hierbei das Worst-Case-Szenario beschrieben. Das bedeutet, dass es bei der simulierten Leckage zu einem vollständigen Fluidverlust kam. Mit solch einem Szenario ist aber in der Realität nicht zu rechnen, da aus anlagentechnischer Sicht bei einem Leck die Pumpleistung und damit auch die Effektivität der Anlage nachlassen. Außerdem kommt es zu einem Druckverlust in der Sonde. Diese Parameter sind ein Hinweis auf eine Undichtigkeit im Wärmerohr. Die Anlage sollte daraufhin abgeschaltet werden.

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Wärmeträgerfluide hochelektrolythaltige Lösungen mit einer vielfältigen Zusammensetzung darstellen, wäre es sinnvoll Grenzwerte bei einer Leckage im Abstrom insbesondere großer Erdwärmeeinheiten zu definieren, um einen Handlungsbedarf bei solchen Fällen regeln zu können. Beispielsweise können auch an sich harmlose Ionen wie z. B. Kalium oder Natrium bei hohen Konzentrationen die Grundwasserqualität erheblich beeinflussen. Bislang gibt es dazu keine Regelung im Falle einer Erdsondenleckage. Man könnte z. B. für solche Fälle in Anlehnung an Deponieverordnungen gezielte Konzentrationsbereiche definieren, die noch im Abstrom toleriert werden, z. B. steigt die Hintergrundkonzentration von Natrium auf einen Wert x g/l in x m Abstand zum Sondenfeld entsteht ein Handlungsbedarf.

Generell wäre es sinnvoll weiterführende Langzeituntersuchungen im Labor durchzuführen:

- Wie stabil verhält sich eine Hinterfüllung nach x Jahren (Betrieb einer Sonde ist meist auf >25 Jahre ausgelegt)
 - Zemente altern und verwittern im Untergrund
 - Langzeitfrostatverhalten
 - Mineralogische Veränderungen sind denkbar

- Wie und wann sollte ein Wärmeträgerfluid in einer Sonde ersetzt werden
- Temperatureinfluß auf Hinterfüllmaterial, umgebendes Gestein und Grundwasser
 - Erdsondenspeicherfelder (Temperaturen >60 °C)
 - Biologie im Untergrund
 - Physikalisch, chemische Beeinflussung im GW.

Insgesamt sollten gezielt, vorhandene und geplante Erdwärmesondentestfelder genutzt werden, um das Ausbreitungsverhalten von Wärmeträgerfluiden bei einer Leckage und die abströmige Temperaturbeeinflussung mit Hilfe definierter kombinierter Temperatur-Tracerversuche näher untersuchen zu können. Ein solches Erdsondentestfeld wird momentan von der Hochschule Biberach und dem Institut für Angewandte Geowissenschaften des KIT Karlsruhe an der Hochschule Biberach eingerichtet. Dieses Testfeld ist besonders geeignet, grundwasserrelevante Fragestellungen in Zusammenhang mit Erdsonden gezielt zu untersuchen.

Literatur

- Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdeter Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdeter Stoffe – VwVwS) (1999)
- ATKINS, P. W. (1996): Physikalische Chemie, 2., Auflage: 930-931. Weinheim, Basel: Verlag Chemie
- BARROW, G. M. (1973): Physikalische Chemie.- 344 S., Vieweg, Braunschweig
- BROOKFIELD (1997): Brookfield Digital-Viskosimeter - Modell DV-II+ Programmierbar, Bedienungsanleitung, Anleitung Nr. GM/97-164.- 52 S.; Lorch.
- BRUNAUER, S., & EMMET, P. H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers.- In: Fluid flow in sedimentary basins and aquifers, GOFF, J. C. & WILLIAMS, B. P. J. (eds.), S.201-218, Geol. Soc. Spec. Publ., 34, London
- DIN 4022 Teil 1 (1987): Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und im Fels. Berlin (Beuth).
- DIN 18121 Teil 1 (1976): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Wassergehalt: Bestimmung durch Ofentrocknung. Berlin (Beuth).
- DIN 18122 Teil 1 (1997): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen) Bestimmung der Fließ- und Ausrollgrenze. Berlin (Beuth).
- DIN 18122 Teil 2 (1997): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen) Bestimmung der Schrumpfgrenze. Berlin (Beuth).
- DIN 18123 (1983): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung. Berlin (Beuth).
- DIN 18124 (1989): Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte - Bestimmung der Korndichte Kapillarpiknometer - Weithalspiknometer. 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 19684 Teil 1 (1990): Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. Berlin (Beuth).
- DIN 38404 Teil 5 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung des pH-Wertes (C5). Berlin (Beuth).
- DIN 38404 Teil 6 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Redox-Spannung (C6). Berlin (Beuth).
- DIN 38407 Teil 5 (1991): Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen LHKW durch gaschromatographische Dampfraumanalyse (F5). Berlin (Beuth).

- DIN 38414 Teil 4 (1984): Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Berlin (Beuth).
- DIN 66133 (1993): Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Berlin (Beuth).
- DOHRMANN, R. & ECHLE, W. (1996): KAK-Bestimmung mit Ammoniumacetat und Silber-Thioharnstoff: Einfluß von Ca-Karbonat auf S-Wert und T-Wert.- In: WOLF, D., STARKE, R. & KLEEBERG, R. [Hrsg.], Beiträge zur Jahrestagung- DTTG, 4: 99-112 S.; Freiberg (Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg).
- DULLIEN, F. A. L. (1992): Porous media - Fluid transport and pore structure.- 2. Aufl., XX + 574 S.; San Diego (Academic Press, INC.).
- FETTER, C. W. (1999): Contaminant hydrology.- 2. Aufl., 500 S.; New-Jersey (Simon & Schuster).
- FREUNDLICH, H. (1926): Colloid and capillary chemistry.- 883 S., Methuen, London.
- HARDY, M. (1992): X-ray diffraction measurement of quartz content of clay and silt fractions in soils.- Clay Minerals, **27**: 47-55; London.
- HAUS, R. (1993): Mikrogefügeänderungen toniger Böden nach Kohlenwasserstoffkontamination und Tensideinsatz.- XV + 193 S.; Karlsruhe (Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe).
- HENRY, D. C. (1922): A kinetic theory of adsorption.- Phil. Mag. Ser.6, 44, S.689-705
- HÖLTING, B. & COLDEWEY, W.G. (2005): Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie.- 6., überarbeitete und erweiterte Auflage: 415 S.; München (Elsevier).
- HÖTZL, H. & BREH, W. & LIESCH, T. (1999): Hydrogeologie 3 Vorlesungsskript Version 1.1.- Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 27, 35, 37; Universität Karlsruhe (TH)
- HUTTENLOCH, P. (2002): Neue Sorptionsmedien für die Grundwassersanierung mit Reaktiven Wänden.- Dissertation an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, 36 S.; Universität Karlsruhe (TH)
- GREGG, S. J. & SING, K. S. W. (1982): Adsorption, surface area and porosity.- 303 S., Academic Press, London
- JONES, R. C. (1989): A computer technique for X-ray diffraction curve fitting/peak decomposition.- In: PEVEAR, D. R. & MUMPTON, F. A. [Hrsg.]: Quantitative mineral analysis of clays, CMS workshop lectures, 1: 51-101; Evergreen/Colorado (Clay Minerals Society).
- KRAUSS, H. (2000): Quecksilberporosimetrie toniger Sedimente und Einfluss der Porengröße auf die Elektrosmose.- 70 S.; Karlsruhe [unveröff. Dipl. Arb.].
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale.- In: JASMUND, J. & LAGALY, G. [Hrsg.]: Tonminerale und Tone: 89 - 167; Darmstadt (Steinkopff Verlag).
- LAGALY, G. & KÖSTER, H. M. (1993): Tone und Tonminerale.- In: JASMUND, J. & LAGALY, G. [Hrsg.]: Tonminerale und Tone: 1-32; Darmstadt (Steinkopff Verlag).
- LAGEMAN, R. (1993): Electroreclamation - Applications in the Netherlands.- J. Environ. Sci. Technol., 27(13): 2648-2650.
- LANGMUIR, I (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.- Jour. Am. Chem. Soc., 40, S.1361-1403, Washington.
- LIEBSCHER, K. (2005): Hinterfüllmassen für oberflächennahe Erdwärmesonden-Untersuchung: auf Frostbeständigkeit und Kationeneluation. – Diplomarbeit Teil 1 am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, III; Universität Karlsruhe (TH)

- MITCHELL, J. K. (1993): Fundamentals of Soil Behaviour, Second Edition: 128-129. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, Inc.
- MATTHES, S. (2001): Mineralogie, Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 6., völlig überarbeitet und erweiterte Auflage: 150. Berlin; Heidelberg: Springer
- Ministerium für Umwelt Verkehr Baden-Württemberg & Regierungspräsidium Freiburg Abt. 9 Ldesamt für Geologie Rohstoffe und Bergbau (1998): Leitfaden zur Nutzung von Erdwärme mit Erdwärmesonden: 8 S., 2 Abb.; Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg
- MORRISON, R. T. & BOYD R. N. (1973): Lehrbuch der organischen Chemie, 3., Auflage: 548 S.; Weinheim: Verlag Chemie
- MÜLLER-VONMOOS, M. & KAHR, G. (1982): Bereitstellung von Bentoniten für Laboruntersuchungen.- NAGRA Technischer Bericht 82-04: Zürich (Institut für Grundbau und Bodenmechanik)
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2000): Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Guideline for the testing of Chemicals: 1-2
- PEKTOR, D. (2008): Neue Hinterfülltechniken und- Materialien zur Abdichtung von Erdwärmesonden (Mikolit-Thermoseal)-Materialcharakterisierung, Frost-/Tauverhalten.- Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 23, 29, 43, 49, 54-56, 92, 98, 160-161; Universität Karlsruhe (TH)
- PIETSCHMANN, M. (1997): Bestimmung der Kationenaustauschkapazität als Basisparameter für Deponiebarrieren: Ein Methodenvergleich.-Diplomarbeit Teil 1 am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 1-2,35-39; Universität Karlsruhe (TH)
- REYNOLDS, R. C. (1989): Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction.- In: PEVEAR, D. R. & MUMPTON, F. A. [Hrsg]: Quantitative mineral analysis of clays, CMS workshop lectures, 1: 3-36; Evergreen/Colorado (Clay Minerals Society).
- RIEDEL, E. (1990): Anorganische Chemie.- 2. Aufl., XV + 849 S.; Berlin (Walter de Gruyter).
- ROEHL, K. E. (2002): Studienblätter zur Vorlesung und zu den Übungen Sedimentologie 2; Pelite; Bildung, Mineralogie, Analytik, Geotechnik, Lagerstätten.-Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 17; Universität Karlsruhe (TH)
- SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2002): Lehrbuch der Bodenkunde.- 15. Aufl., XIV + 593 S.;
- SCHNELL, K. (2001): Hydrogeochemische Prozesse bei Weichelinjektionen - Stoffbilanzierung, potentielle Langzeitfolgen und Grundwassergefährdungspotenziale.- 61; XX + 204 S.; Karlsruhe (Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe).
- SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis.- 422 S.; Stuttgart (Thieme).
- SCHWERTMANN & NIEDERBUDE (1993): Tonminerale in Böden.- In: JASMUND, J. & LAGALY, G. [Hrsg.]: Tonminerale und Tone: 1-32; Darmstadt (Steinkopff Verlag).
- SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. (1996): Instrumentelle Analytik.- 898 S.; Berlin (Springer).
- SPOSITO, G. (1982): On the use of Langmuir equation in the interpretation of “adsorption” phenomena: II. The “two-surface” Langmuir equation. –Soil Sci. Soc. Am. J., 46: 1147 – 1152; Madison.
- THOREZ, B.K.G. (1976): Practical identification of clay minerals.- 90 S.; Dison/Belgien (Lelotte).
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G. (1991): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen.- Ber. DTTG, 1: 163 S.; Gießen.

- USTRICH, E. (1991): Geochemische Untersuchungen zur Bewertung der Dauerbeständigkeit mineralischer Abdichtungen in Altlasten und Deponien: 31, 40, 52-55, 70, 90-91. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
- VDI 4640 BLATT 2 (2001): Thermische Nutzung des Untergrunds; Erdgekoppelte Wärmepumpenanlage
- WEBB, P. A. & ORR, C. (1997): Analytical methods in fine particle technology.- XVII + 301 S.; Norcross (Micromeretics Instrument Corporation).
- ZAE BAYERN (2006): Vorhabensbeschreibung zum Antrag „Qualitätssicherung bei Erdwärmesonden und Erdreichkollektoren“: 4, 5. ZAE Bayern

Internet-Zitate

- Homepage der Stüwa Konrad Stükerjürgen GmbH; Rietberg (besucht am: 05.09.08):
<http://www.stuewa.de/produkte/verpressmaterialien.shtml>
- Gestis-Stoffdatenbank-Homepage (besucht am: 15.09.08):
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>

Basis	Ethylenglykol		Ethylenglykol		Kaliumkarbonat		Kaliumkarbonat		Kaliumformiat		Wasser		Propylenglykol		Natriumchlorid		Magnesiumchlorid		Kalziumchlorid						
Produkt	Tyfocor		Glykosol N		Tyfo-Spezial		Karbosol W		Tyfoxit F15		-		-		-		-		-						
Lockergestein	Ton (sorptiv)	1	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	keine	keine	keine	keine	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch				
		2	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
		3	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
		4	BET	BET	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich				
		5	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	keine	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst				
	Silt	1	keine	keine	mittel	mittel	mittel	mittel	keine	keine	keine	keine	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel				
		2	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering				
		3	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering				
		4	-	-	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich				
		5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	Sand	1	keine	keine	gering	gering	gering	gering	keine	keine	keine	keine	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering				
		2	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel				
		3	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch				
		4	-	-	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich				
		5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Kies	1	-	-	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering					
	2	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch					
	3	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch					
	4	-	-	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich					
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
	Sandstein	ungesättigt	1	-	-	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering				
			2	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel				
			3	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel				
			4	-	-	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich				
			5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
		gesättigt	1	keine	keine	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	keine	keine	keine	keine	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
			2	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch				
			3	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch				
			4	-	-	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich	Henry und Freundlich				
			5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Kalkstein		ungesättigt	1	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
			2	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
			3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	gesättigt	1	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch					
		2	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch	gering - hoch					
		3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
	Grundgebirge	ungesättigt	1	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering				
			2	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
			3	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
			4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
gesättigt		1	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch	hoch-sehr hoch					
		2	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch	mittel-sehr hoch					
		3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Hinterfüllmaterial		Stützwand	1	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering				
			2	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel				
			3	-	-	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich	Freundlich				
			4	-	-	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst				
			5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	EWM Füllbinder	1	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering					
		2	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel					
		3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		5	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst					
	Lockermaterial	Mikroil-Thermoseal	1	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	-	-	-	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch	mittel-hoch					
			2	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering					
			3	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering					
			4	BET	BET	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir	Freundlich-Langmuir				
			5	gering	gering	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	wird beeinflusst	BET	wird beeinflusst									
Wärmeträgerfluid		pH	1	7,31	7,62	10,82	12,53	11,81	7,5	neutral	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
			2	2,79	2,28	806	790	672	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
		LF	1	1,052 kg/m³	1,032 kg/m³	1,26 kg/m³	1,26 kg/m³	1,222 kg/m³	997,07 kg/m³	1,1 kg/m³	1,0826 kg/m³	1,1198 kg/m³	-	-	-	-	-	-	-	-					
			2	dynamische	kinematische	dynamische	kinematische	dynamische	kinematische	dynamische	kinematische	dynamische	kinematische	dynamisch	kinematische	dynamisch	kinematische	dynamisch	kinematische	dynamisch	kinematische				
		ionenzusammensetzung	1	3,79 mPa*s	3,6 mm²/s	2,1 mPa*s	2,03 mm²/s	2,2 mPa*s	1,75 mm²/s	2,14 mPa*s	1,7 mm²/s	2,04 mPa*s	1,67 mm²/s	0,891 mPa*s	0,893 mm²/s	1,317 mPa*s	1,197 mm²/s	1,57 mPa*s	1,45 mm²/s	1,508 mPa*s	1,347 mm²/s				
			2	Anionen Formiat 185,65 mg/l Chlorid 24,89 mg/l Nitrat 475,88 mg/l	Kationen Kalium 6,157 g/l Natrium 1,696 g/l Magnesium 4,08 mg/l Eisen 4,55 mg/l Zink 5,95 mg/l Silizium 5,5 mg/l Strontium 0,4 mg/l Blei 0,4 mg/l Aluminium 16,63 mg/l Kupfer 0,7 mg/l Barium 0,59 mg/l Molybdän 0,59 mg/l Calcium 167,93 mg/l	Anionen Formiat 143,17 mg/l Bromat 941,19 mg/l Chlorid 4,04 mg/l Nitrat 941,19 mg/l	Kationen Kalium 373,27 mg/l Natrium 9,551 g/l Magnesium 43,68 mg/l Eisen 4,95 mg/l Zink 6,65 mg/l Silizium 288,3 mg/l Strontium 0,4 mg/l Blei 0,02 mg/l Aluminium 16,93 mg/l	Anionen Acetat 134,66 mg/l Formiat 221,76 mg/l Chlorid 119,96 mg/l Nitrat 51,55 mg/l Phosphat 315,94 mg/l Sulfat 346,56 mg/l	Kationen Kalium 160 g/l Natrium 986 mg/l Magnesium 7,08 mg/l Eisen 4,45 mg/l Zink 5,25 mg/l Silizium 30,6 mg/l Strontium 0,4 mg/l Blei 0,02 mg/l Aluminium 15,33 mg/l	Anionen Acetat 156,13 mg/l Formiat 234,52 mg/l Chlorid 107,15 mg/l Nitrat 205,18 mg/l Phosphat 715,17 mg/l Sulfat 65,2 mg/l	Kationen Kalium 155 g/l Natrium 731 mg/l Magnesium 8,38 mg/l Eisen 4,85 mg/l Zink 5,75 mg/l Silizium 36,7 mg/l Strontium 0,6 mg/l Blei 0,6 mg/l Aluminium 16,03 mg/l	Anionen Formiat 151,46 g/l Chlorid 123,42 mg/l Fluorid 160,06 mg/l Acetat 101,31 mg/l Nitrat 6,45 mg/l Sulfat 15,62 mg/l Phosphat 16,06 mg/l Oxalat 0,63 mg/l	Kationen Kalium 14,16 g/l Natrium 1540 mg/l Calcium 571,96 mg/l Silizium 249,53 mg/l Zink 43,09 mg/l Eisen 17,14 mg/l Magnesium 30,96 mg/l Aluminium 65,17 mg/l	Anionen Nitrat 16,9 mg/l Sulfat 76 mg/l Chlorid 25 mg/l Hydrogen-karbonat 316 mg/l	Kationen Kalium 2 mg/l Natrium 11,1 mg/l Magnesium 10,9 mg/l Calcium 116,7 mg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			3	gut	gut	schlecht	schlecht	gut	schlecht	gut	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht				
			4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

- 1 Retardation
- 2 Durchlässigkeit
- 3 Dispersion
- 4 Sorptionsverhalten
- 5 chemisch-Physikalische Stabilität