

Forschungsberichtsblatt

Förderkennzeichen: ZO4E 26006

Projektleiter: Prof. Dr. Heinz Hötzl

Institution: KIT-Campus Süd, Institut für Angewandte Geologie

1. Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Im Zuge des GEO-SOLE Projektes Teil 2 wurden Wärmeträgerfluide auf Kaliumkarbonat-, Kaliumformiat- und Ethylenglykolbasis sowie deren hydrogeologische Auswirkung auf das Ausbreitungsverhalten untersucht und bewertet. Hierfür wurden Sorptionsversuche sowie Durchströmungsversuche durchgeführt. Als Festmaterialien für die Untersuchungen dienten drei modellhafte Hinterfüllmaterialien sowie drei verschiedene Bodenarten/typen. Bei den Hinterfüllmaterialien handelte es sich um eine konventionelle, zementhaltige Hinterfüllung, eine thermisch verbesserte Hinterfüllung sowie eine Neuentwicklung, bestehend aus Tonpellets. Als beispielhafte Modellböden wurden ein natürlicher Boden, ein Talauenlehm aus dem Bereich Söllingen (Kreis Karlsruhe), sowie ein synthetischer Feinsand und Kaolinit ausgewählt. Vorab wurde bei den Böden eine physikalisch-chemische Untersuchung durchgeführt. Die Wärmeträgerfluide wurden auf ihrer ionischen Zusammensetzung untersucht. Nach Versuchsdurchführung zeigte sich, dass die Inhaltsstoffe, je nach Mineralbestand der Feststoffe, sorbiert werden können, und so eine Retention bewirken. Die verwendeten Fluide zeigten sehr hohe Konzentrationen an Kalium, Formiat und Ethylenglykol. Nach dem aktuellen Stand der Technik werden Erdwärmesonden mit zementhaltigen Suspensionen hinterfüllt. Diese zementhaltigen Hinterfüllungen beeinflussen aufgrund ihres hohen pH-Wertes das Grundwasser. Die in diesem Projekt verwendeten zementhaltigen Hinterfüllmassen 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. Grundsätzlich zeigen die untersuchten Hinterfüllungen gut abdichtende Eigenschaften, was in den Durchströmungsversuchen mit allen Fluiden gezeigt werden konnte. Nach dem Durchströmen der Feststoffe, wurde diese auf Gefügeänderungen untersucht. Mögliche Ausfällungen und Lösungserscheinungen wurden durch mineralogische Untersuchungen und Porositätsmessungen nachgewiesen. Veränderungen der Mikrostrukturen konnten durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen aufgezeigt werden.

Das Rückhaltevermögen der untersuchten Stoffe durch Sorption, Adsorption und Desorption wurde in Batchversuchen bewertet. Gegenüber Kalium zeigten alle

untersuchten Feststoffe mit Ausnahme des EWM Füllbinders von Schwenk sorptive Eigenschaften in den Batchversuchen. Eine mathematische Beschreibung des Sorptionsprozesses erfolgt am Besten mit Hilfe der Freundlich-Isothermen. Die enthaltene Freundlich-Konstante ist dabei ein Maß für die Adsorbierbarkeit des Sorptivs an das Sorbens. Der Freundlich-Exponent ist dagegen ein Maß für die Heterogenität, also der Ungleichförmigkeit der Sorbensoberfläche. Stüwatherm Z, ein weiteres zementhaltiges Hinterfüllmaterial, konnte Kalium sorbieren. Diese Hinterfüllmaterialien zeichnen sich durch mineralische Zementphasen aus. Daneben wurde bei der röntgendiffraktometrischen Mineralanalyse das Tonmineral Illit bei Stüwatherm Z gefunden. Tonminerale sind hauptverantwortlich für die Sorption von Kalium. Quarz kann ebenso eventuell an seinen gebrochenen Kanten eine negative Oberflächenladung bilden und dadurch Kalium sorbieren. So konnte auch die Sorption am synthetischen Quarzsand erklärt werden. Der Quarzsand wurde bei der mechanischen Herstellung gebrochen, wodurch seine hohen sorptiven Eigenschaften zu erklären sind. Im natürlichen Zustand kann mit derartig guten, sorptiven Eigenschaften von Quarz gegenüber Kalium jedoch nicht gerechnet werden. Der Talauenlehm weist als natürlicher Boden in seinem Mineralbestand etwa 38 % Tonminerale auf, von denen wiederum 28 % Illit enthalten sind. Diesem Boden fehlen allerdings die für die Sorption wichtigen Dreischichttonminerale. In den Batchversuchen mit Formiat konnte keine Sorption festgestellt werden. Ethylenglykol, als polare organische Substanz wurde dagegen von den quellfähigen Dreischichttonmineralen, in diesem Fall dem Smektit, sorbiert. Der Sorptionsprozess wird bei Tonmineralen durch den pH-Wert beeinflusst. Da 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 ermöglichen. Den Hauptmineralbestand der Mikolit-Thermoseal-Hinterfüllung macht das Dreischichttonmineral Smektit aus. Potentiell hat dieses Mineral gegenüber Kalium eine höhere sorptive Kapazität wie Illit gegenüber Kalium, was in den Batchversuchen gezeigt werden konnte. Auf Basis der Laboruntersuchungen wurde eine Bewertungsmatrix erstellt, mit deren Hilfe eine Bewertung, wie sich das Wärmeträgerfluid im Fall einer Leckage bei dem anzutreffenden Untergrund verhält, möglich ist.

2. Welche Fortschritte ergeben sich für die Wissenschaft und/oder Technik durch die Forschungsergebnisse?

Es konnte gezeigt werden, dass alle untersuchten Wärmeträgerfluide hochkonzentriert sind. Aufgrund dieser hohen Konzentrationen sollte ein Kontakt zum Grundwasser vermieden werden. Neben der hohen Konzentration zeigten die Fluide auf Kaliumkarbonat- und Kaliumformiatbasis stark basische Eigenschaften. Im Abstrombereich der zementhaltigen Hinterfüllungen bildet sich ein basisches Milieu, was gleichbedeutend ist mit einem Eingriff in das Grundwasser.

Alle untersuchten Hinterfüllungen zeigen im Hinblick auf die hydraulische Durchlässigkeit eine gute Schutzwirkung im Fall einer Leckage. Allerdings wird hierfür eine optimale Verpressung vorausgesetzt. Des Weiteren müssen/muss durch Langzeituntersuchungen die Systemdichtigkeit nachgewiesen werden.

Tonmineralreiche Böden bewirken im Allgemeinen eine Retention des Kaliums. Formiat zeigt keine sorptiven Affinitäten gegenüber den unterschiedlichen Feststoffen, während Ethylenglykol von quellfähigen Dreischichttonmineralen sorbiert werden kann.

3. Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen.

Die Durchlässigkeiten einiger gängiger Hinterfüllmassen weisen im Hinblick auf mögliche Leckagen gute Werte auf. Die Ergebnisse der Durchlässigkeitsprüfung beziehen sich nicht nur auf die Ergebnisse der im Projekt durchgeführten Experimente, sondern auch auf weiterführende Untersuchungen. Mit Hilfe der Bewertungsmatrix lässt sich vorab aufgrund der geologischen Verhältnisse eine Ausbreitungsbewertung machen.

4. Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen und Branchen.

Die Untersuchungen bezogen sich auf die Hauptinhaltsstoffe der gängigen und alternativen Fluide. Allerdings könnte in weiteren Untersuchungen das Verhalten von Additiven in Bezug auf die Sorption stattfinden.

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 Erdwärmearanlagen zu definieren, um einen Handlungsbedarf in solchen Fällen regeln zu können. Beispielsweise können auch an sich harmlose Ionen wie Kalium oder Natrium bei hohen Konzentrationen die Grundwasserqualität erheblich beeinflussen. Bisher gibt es hierzu keine Regelung für den Fall einer Erdsondenleckage. Es könnten z. B. für solche Fälle in Anlehnung an Deponieverordnungen gezielte Konzentrationsbereiche die im Abstrom tolerierbar sind, definiert werden. Steigt beispielsweise die Hintergrundkonzentration von Natrium auf einen Wert von x g/l in x m Abstand zum Sondenfeld, so besteht Handlungsbedarf.

Generell wären weiterführende Langzeituntersuchungen im Labor sinnvoll:

- Wie stabil verhält sich eine Hinterfüllung nach x Jahren (Betrieb einer Sonde ist meist auf >25 Jahre ausgelegt)
 - Zemente altern und verwittern im Untergrund
 - Langzeit-Frosttauverhalten
 - Mineralogische Veränderungen sind denkbar
 - Wie und wann sollte ein Wärmeträgerfluid in einer Sonde ersetzt werden

- Temperatureinfluss auf das Hinterfüllmaterial, das umgebende Gestein und Grundwasser
 - Erdsondenspeicherfelder (Temperaturen $>60\text{ °C}$)
 - Biologie im Untergrund
 - Physikalisch-chemische Beeinflussung des Grundwassers.