

Mineralogie der Inkrustierungen bei der Aquiferwärmespeicherung

*Untersuchungen in Rohrleitungen und Wärmeaustauschern bei der
Wärmespeicherung in petrographisch unterschiedlichen Sedimenten*

**Von der Universität Lüneburg genehmigte Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines Doktors (Dr. rer. nat.)**

vorgelegt von

Wolfgang Weber

aus Nufringen

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. W. Ruck

Mitberichter: Prof. Dr. H.-C. Flemming

Universität Lüneburg

2000

Inhaltsverzeichnis

	<i>Kurzfassung</i>	5
1	Einführung und Problemstellung	7
2	Überblick zum Kenntnis- und Entwicklungsstand der Aquiferwärmespeicherung	11
2.1	Deutsche ATES-Entwicklungen	11
2.2	Internationale ATES-Entwicklungen	13
2.3	Chemische und biologische Prozesse in Aquiferwärmespeichern	17
3	Untersuchungen zum künstlichen Aquiferwärmespeicher	27
3.1	Der künstliche Aquiferwärmespeicher Stuttgart als Simulationsobjekt	27
3.2	Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlage	33
3.2.1	Prinzip der Modellanlage	33
3.2.2	Dimensionierung der Modellanlage	36
3.2.3	Materialauswahl	36
3.2.4	Klassifizierung des eingesetzten Sediments	39
3.2.5	Chemische Zusammensetzung des verwendeten Speicherwassers	42
3.3	Untersuchungsprogramm	42
3.4	Ergebnisse	45
3.4.1	Erster Versuchslauf bei einem pH-Wert von 6,9	45
3.4.1.1	<i>Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers</i>	45
3.4.1.2	<i>Belagbildung in den Wärmeaustauschern</i>	48
3.4.1.2.1	<i>Optische und gravimetrische Befunde</i>	48
3.4.1.2.2	<i>Mineralogische Untersuchungen</i>	51
3.4.1.2.3	<i>Chemische Untersuchungen</i>	52
3.4.2	Zweiter Versuchslauf bei einem pH-Wert von 7,3	54
3.4.2.1	<i>Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers</i>	54
3.4.2.2	<i>Belagbildung in den Wärmeaustauschern</i>	56
3.4.2.2.1	<i>Optische und gravimetrische Befunde</i>	56
3.4.2.2.2	<i>Mineralogische Untersuchungen</i>	59
3.4.2.2.3	<i>Chemische Untersuchungen</i>	59

4	Untersuchungen zur Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen	61
4.1	Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlagen	61
4.1.1	Prinzip der Modellanlagen	61
4.1.2	Dimensionierung der Modellanlagen	64
4.1.3	Materialauswahl	64
4.1.4	Klassifizierung der eingesetzten Sedimente	65
4.1.4.1	<i>Sediment A (Neckarkies, Rottenburg)</i>	66
4.1.4.2	<i>Sediment B (Moränenschotter, Ostrach)</i>	67
4.1.4.3	<i>Sediment C (Rheinkies, Iffezheim)</i>	68
4.1.4.4	<i>Sediment D (Rheinkies, Rheinau)</i>	69
4.1.5	Chemische Zusammensetzung des verwendeten Speicherwassers	70
4.2	Untersuchungsprogramm	70
4.3	Ergebnisse	72
4.3.1	Erster Versuchslauf bei einem CO ₂ -Partialdruck von 0,05 bar	72
4.3.1.1	<i>Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers</i>	72
4.3.1.2	<i>Untersuchungen der Beläge in den Wärmeaustauschern</i>	74
4.3.1.2.1	<i>Optische und gravimetrische Befunde</i>	74
4.3.1.2.2	<i>Mineralogische Untersuchungen</i>	78
4.3.1.2.3	<i>Chemische Untersuchungen</i>	79
4.3.2	Zweiter Versuchslauf bei einem CO ₂ -Partialdruck von 0,02 bar	84
4.3.2.1	<i>Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers</i>	84
4.3.2.2	<i>Untersuchungen der Beläge in den Wärmeaustauschern</i>	85
4.3.2.2.1	<i>Optische und gravimetrische Befunde</i>	85
4.3.2.2.2	<i>Mineralogische Untersuchungen</i>	89
4.3.2.2.3	<i>Chemische Untersuchungen</i>	90
4.3.3	Kontrollversuch bei einem CO ₂ -Partialdruck von 0,03 bar	95
5	Interpretation der Untersuchungsergebnisse und Diskussion	96
5.1	Grundwasserchemismus	97
5.2	Belagbildung	98
5.2.1	Kenntnisse über Rohrnetz-Inkrustierungen in Wasserversorgungsanlagen	98
5.2.2	Inkrustierungen bei der Aquiferwärmespeicherung	101
5.2.2.1	<i>Mineralogische Beschaffenheit der Beläge</i>	101
5.2.2.2	<i>Aufbau der Inkrustierungen</i>	104
5.2.2.3	<i>Zuwachsen der Rohrleitungen und Calcitbildung</i>	107
5.2.2.4	<i>Qualität der Rost-Schutzschichten bei der Aquiferwärmespeicherung</i>	111

5.3	Konzept einer Wasserbehandlungsmethode	113
6	Empfehlungen zur Aquiferwärmespeicherung	120
6.1	Störungen durch Inkrustierungen	120
6.2	Auswahl des Füllmaterials für künstliche Aquiferwärmespeicher	122
6.3	Auswahl natürlicher Aquiferwärmespeicher	122
6.4	Hygienische und ökologische Aspekte	123
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
8	Analytische Methoden	130
8.1	Wasseruntersuchungen	130
8.2	Petrologische und chemische Untersuchungen des Kieses	130
8.3	Untersuchungen der Inkrustierungen	131
8.4	Mikrobiologische Verfahren	132
9	Literatur	133
	<i>Verzeichnis der Abkürzungen</i>	<i>148</i>
	<i>Verzeichnis der Abbildungen</i>	<i>149</i>
	<i>Verzeichnis der Tabellen</i>	<i>154</i>

Kurzfassung

Ein wesentlicher Beitrag zur rationellen Verwendung unserer Energieresourcen kann durch die konsequente Nutzung diskontinuierlich anfallender Wärmeenergie erbracht werden, was aufgrund der zeitlichen Verschiebung von Wärmeangebot und Wärmebedarf auf direktem Wege oft nicht möglich ist. Dies gilt sowohl für die Nutzung anfallender Abwärme aus Kühlprozessen als auch den ökonomischen Einsatz von Solarenergie. Dazu ist erforderlich, mit Hilfe eines effizienten Energiespeichers den überschüssigen Energieanfall zeitlich zu verlagern.

Als Speicherkonzept wurden bereits künstliche und auch natürliche Aquiferspeicher realisiert, da diese bei relativ geringen spezifischen Investitionen große absolute Wärmespeicherkapazitäten aufweisen. Die bisherigen Erfahrungen haben allerdings gezeigt, daß der Betrieb der Aquiferwärmespeicher oft durch massive Inkrustierungen, die sich in den Rohrleitungen und Wärmeaustauschern ausbilden, beeinträchtigt ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hydrogeochemischen Prozesse untersucht, die bei der Aquiferwärmespeicherung zur Bildung der unerwünschten Inkrustierungen führen. Dazu wurden verschiedene Modellanlagen zur Wärmespeicherung in künstlichen und natürlichen Aquiferen entwickelt und betrieben. In verschiedenen Versuchen wurden mehrere petrographisch unterschiedliche Speichersedimente getestet, wobei sich die Auswahl der Sedimente an potentiell möglichen Standorten für zukünftige Projekte zur Aquiferwärmespeicherung orientierte. So umfaßten die Testsedimente sowohl sehr reine und reife Quarzsande als auch kalkige Flußkiese und heterogene Moränenablagerungen. Zusätzlich wurden bei den Simulationen zur Wärmespeicherung auch die Betriebsbedingungen im Speicherbetrieb und die Werkstoffe der Betriebsanlagen variiert, um deren Effekte auf die Bildung von Inkrustierungen zu erkennen.

Die Ergebnisse der Simulationen ergaben, daß die Inkrustierungen in den Rohrwärmeaustauschern bei allen Versuchsanlagen trotz unterschiedlicher Speichersedimente und Versuchsbedingungen eine weitgehend identische mineralogische Zusammensetzung aufwiesen. Die Inkrustierungen bestanden im wesentlichen aus folgenden Mineralphasen: Calcit (CaCO_3), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) und Groutit ($\alpha\text{-MnOOH}$). Dolomit fand sich nur bei Verwendung magnesiumhaltiger Sedimente, und Zinkkarbonate fanden sich beim Einsatz verzinkter Bauelemente.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Aquiferwärmespeicherung führten zur Erkenntnis, daß die Bildung störender Inkrustierungen vor allem durch Calciumcarbonatausfällungen zu erwarten sind und durch Verschiebungen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes bedingt sind, welche mit der Erwärmung des Speicherwassers einhergehen.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen können im Hinblick auf eine weitgehend störungsfreie Praxisanwendung dieser Wärmespeichertechnik wichtige Folgerungen abgeleitet werden. So ist weniger der Kalkanteil im Sediment als vielmehr der CO_2 -Partialdruck in der ungesättigten Bodenzone über dem Speicher für die Aufhärtung des Wassers und damit für die Belagbildung entscheidend. Selbst die geringen Mengen an Calciumcarbonat, die in reifen und gut sortierten Quarzsedimenten enthalten sind, reichen aus, um die Bodenlösung gegenüber pH-Veränderungen zu puffern. Damit weisen die Speicherwässer aller Sedimenttypen bei gleichen CO_2 -Partialdrücken vergleichbare pH-Werte, Calcium- und Hydrogencarbonatgehalte auf und produzieren bei der Störung des Gleichgewichtes durch die Erwärmung auch vergleichbare Belagmassen.

Für den Praxiseinsatz bedeutet dies, daß ein Eintrag von überschüssigem Kohlenstoffdioxid ins Grundwasser über die ungesättigte Zone möglichst verhindert werden sollte. Künstliche Aquifere sind daher mit einer luftdichten Schicht gegen die Atmosphäre, beziehungsweise gegen die biologisch aktive Bodenzone abzudichten. Bei der Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen sollte nach Möglichkeit ein tiefer Grundwasserleiter genutzt werden, da hier der Wasseraustausch und damit die CO_2 -Zufuhr mit den Infiltrationswässern eingeschränkt ist.

Bei der Wärmespeicherung von höheren Temperaturen ($> 50\text{ °C}$) sollte dennoch auf jeden Fall eine Wasserbehandlung berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Grundlagen für eine neuartige Wasserbehandlungsmethode, die speziell auf die Problematik der Aquiferwärmespeicherung zugeschnitten ist, entwickelt werden. Das Konzept basiert dabei auf der gezielten Kontrolle der im System vorhandenen Kohlensäure. Dabei muß der Zustand des Speicherwassers durch Zugabe oder Entfernung von CO_2 so manipuliert werden, daß sich das Speicherwasser unter den jeweiligen Betriebsbedingungen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet. Die gezielte Kontrolle der im System vorhandenen Kohlensäure verhindert dabei sowohl Korrosion durch aggressive Kohlensäure als auch Belagbildung durch Calciumcarbonatausfällungen. So ist sie gegenüber konventionellen Wasserbehandlungsmethoden ökonomisch als auch ökologisch vorteilhaft.

1 Einführung und Problemstellung

Die zunehmende Verknappung der Primärenergieträger und die steigenden Belastungen der Umwelt durch die Verbrennung fossiler Energieträger fordern neue energiewirtschaftliche Konzepte, die auf eine rationelle Energieverwendung, sowie die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energiequellen ausgerichtet ist.

Vor allem bei der Bereitstellung von Niedertemperaturwärme zur Beheizung von Gebäuden und zur Warmwasserbereitung – dies macht in der Bundesrepublik Deutschland ca. 40 % des gesamten Energieverbrauchs aus – werden derzeit thermische Solarenergie und Abwärmeenergie (z.B. aus Klimaanlageanlagen) fast nicht genutzt. Der Grund hierfür liegt vor allem in der jahreszeitlichen Verschiebung des Angebotes an Solar- und Abwärmeenergie mit dem Heizwärmebedarf (Hornberger, 1990). Um die saisonale Verschiebung von thermischem Energieangebot und Energiebedarf zu überbrücken, sind Techniken erforderlich, die eine langfristige und saisongebundene Speicherung der Wärme ermöglichen. Dabei müssen in Zeiten, in denen Überschußenergie anfällt, spezielle Wärmespeicher geladen werden, um sie in Zeiten des Wärmebedarfs bereitzustellen. Ein solarer Beitrag von 50 bis 70 % am Gesamtwärmebedarf und damit ein großer Deckungsbeitrag zur Raumheizung kann nur durch den Einsatz von Langzeitwärmespeichern erzielt werden (Fisch und Kübler, 1998).

Aus wirtschaftlichen Gründen sollten die Speichersysteme möglichst nahe am Wärmeerzeuger und Wärmeverbraucher errichtet werden. Dies bedeutet, daß die Speicher in der Regel in Ballungsgebieten zu errichten sind, wo eine dichte Bebauung, verbunden mit einem geringen Flächenangebot vorherrschen. Damit die freien Flächen in den besiedelten Gebieten weiterhin als Freizeit- und Erholungsflächen nutzbar bleiben, müssen die Wärmespeicher unterhalb der Geländeoberfläche angeordnet werden (Giebe, 1989). Die wichtigsten bisher realisierten Speicherkonzepte sind in Abb. 1 dargestellt.

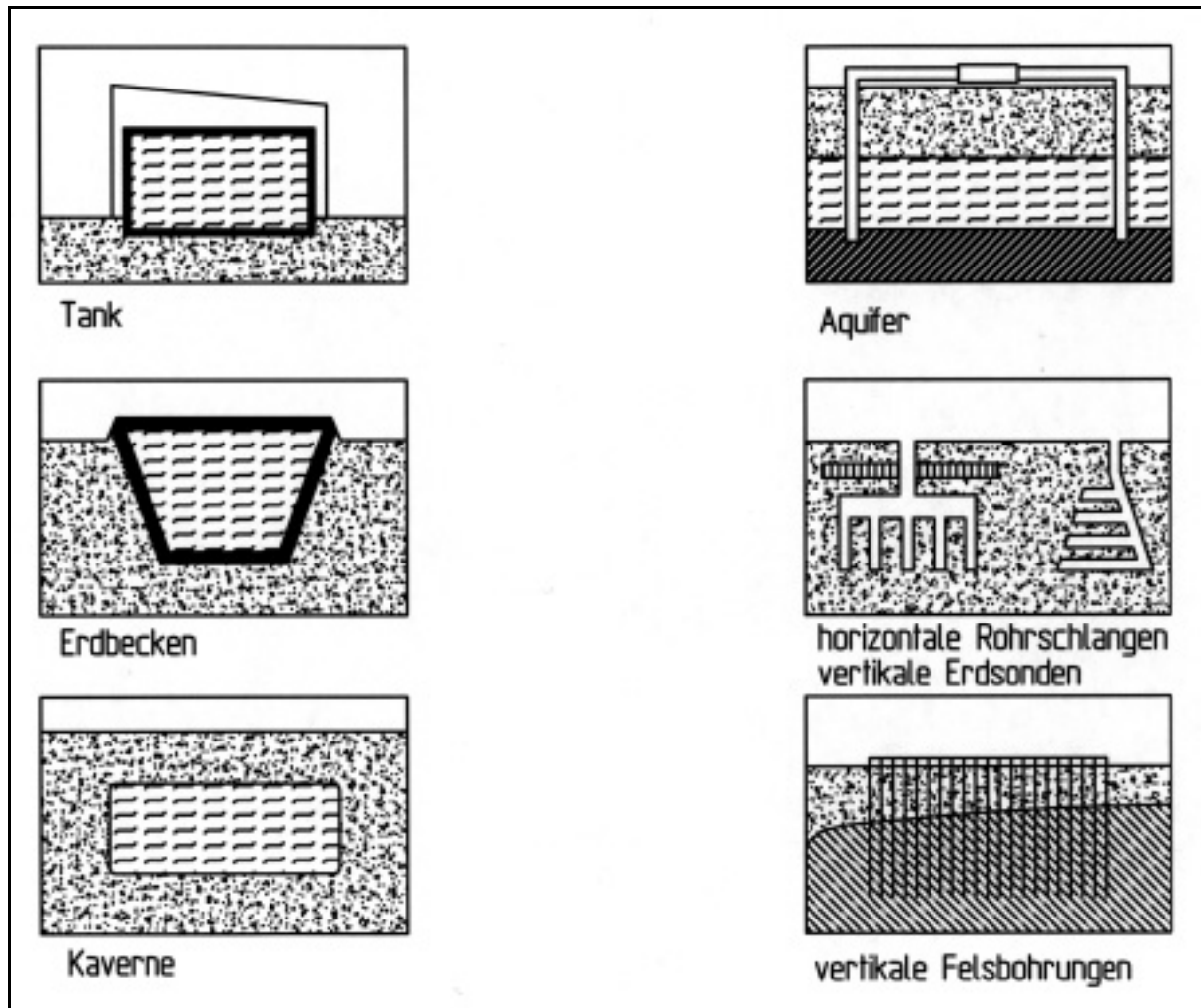


Abbildung 1: *Verschiedene Speicherkonzepte zur Wärmespeicherung*

Seit den Achtziger Jahren war die Wärmespeicherung in Aquiferen Gegenstand vielseitiger Forschung (vgl. Kap. 2). Unter anderem widmete die „International Energy Agency“ IEA ein Forschungsprogramm, den Annex III, dieser Thematik. Dabei wurden in verschiedenen Ländern Pilotspeicher erprobt. Zum Einsatz kamen dabei sowohl natürliche, als auch „künstliche“ Aquiferspeichersysteme. Für diese Techniken wurde international der Begriff ATES als Abkürzung für AQUIFER THERMAL ENERGY STORAGE eingeführt.

Unter Aquifer versteht man nach Hölting, 1996, den Teil einer Schichtenfolge, der ausreichend durchlässiges Bodenmaterial enthält, um signifikante Wassermengen an Brunnen und Quellen abzugeben.

Während bei den natürlichen Aquiferspeichern der Grundwasserleiter als Wärmespeicher genutzt wird, handelt es sich bei den künstlichen Aquiferspeichern um Erdbecken, die mit einem Kies/Sandgemisch verfüllt und gegen die Umgebung abgedichtet sind.

Wie die Erfahrungen aus den bestehenden Aquiferwärmespeichern zeigen (Morofsky, 1994, Seppänen, 1994), ist der wirtschaftliche Betrieb der Anlagen derzeit durch zahlreiche Störfälle gefährdet, die auf hydrogeochemische und/oder mikrobiologische Prozesse zurückzuführen sind. Neben Korrosionserscheinungen an den relevanten Anlagenteilen und Verstopfungen des Speichers, verursacht durch mikrobiologische Prozesse, stellt dabei die Belagbildung in den Leitungssystemen und Wärmeaustauschern der Betriebsanlagen das gravierendste technische Problem dar (vgl. Abb. 2).

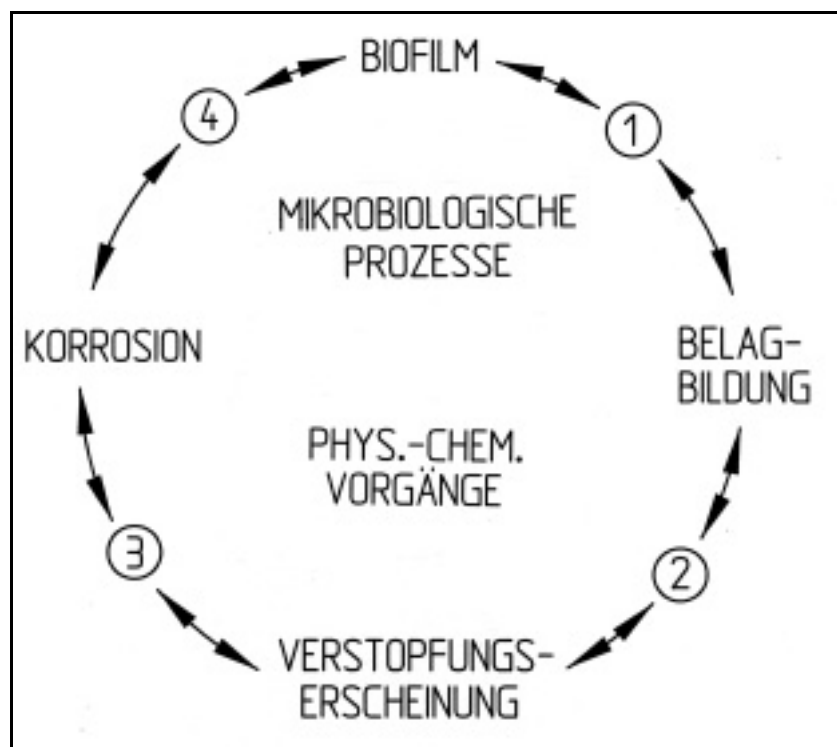


Abbildung 2: *Bio- und geochemische Wechselwirkungen in Aquiferwärmespeichersystemen*

- (1) Konditionierung der Oberflächen durch Mikroorganismen für die Belagbildung**
- (2) Verstopfungserscheinungen durch Ablagerungen von anorganischen Belägen im Aquifer, Brunnenbereich und im Rohrleitungsnetz**
- (3) Verstopfungserscheinungen durch Korrosionsprodukte in Rohrleitungen und im Brunnenbereich**
- (4) Mikrobiell induzierte Korrosion**

Die Belagbildung ist durch die Verschiebung der Löslichkeitsgleichgewichte bei der Temperaturänderung bedingt, wobei das Ausmaß und die Art der Belagbildung von den Betriebsbedingungen des Aquiferspeichers und der chemischen Zusammensetzung des Wassers abhängig ist.

Die geochemischen Wechselwirkungen, die zur Belagbildung führen, sind äußerst komplex und können derzeit noch nicht befriedigend modelliert werden. Aus diesem Grund wurde 1987 das IEA Forschungsprogramm Annex VI „Environmental and Chemical Aspects of Thermal Energy Storage in Aquifers“ gestartet. Im Rahmen dieses Forschungsprogrammes wurden auch die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, einen tieferen Einblick in die chemisch- und mineralogischen Prozesse von Aquiferwärmespeichersystemen zu erhalten. Dadurch sollte die technische Zuverlässigkeit der Systeme vor allem im Hinblick auf Belagbildung gesteigert, und gegebenenfalls die Grundlagen für die Entwicklung einer geeigneten Wasserbehandlungsmethode geschaffen werden.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden mit Hilfe von verschiedenen Modellanlagen durchgeführt, wobei die Aquiferwärmespeicherung mit verschiedenen Speicherkonzepten (offenes und geschlossenes System) und mit unterschiedlichen standortspezifischen Sedimenten simuliert wurde.

2 Überblick zum Kenntnis- und Entwicklungsstand der Aquiferwärmespeicherung

2.1 Deutsche ATES-Entwicklungen

In der Bundesrepublik Deutschland wurden seit Ende der siebziger Jahre verschiedene Konzepte zur Langzeitwärmespeicherung verfolgt. 1980 wurde in einer vom BMFT geförderten Studie das Konzept eines künstlich angelegten Aquiferwärmespeichers entwickelt (Harasim und Weissenbach).

Dieses System des künstlich angelegten Aquiferwärmespeichers wurde 1985 am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart realisiert. Dabei wurde ein mit Kies und Wasser gefülltes ca. 1.050 m³ großes Erdbecken in das Niedertemperaturheizsystem der Universität eingebunden. Bei der Untersuchung des Systems wurden auch saisonale Heizzyklen erprobt, wobei der Speicher über Solarkollektoren beladen wurde und die Entladung über eine elektrisch angetriebene Wärmepumpe erfolgte. Dabei konnten über 80 % der eingespeisten Energie wieder genutzt werden. Begleitend zu den Systemuntersuchungen erfolgte auch ein umfassendes chemisches und mikrobiologisches Monitoring zur zeitlichen Entwicklung der Wasserqualität im Aquiferspeicher (vgl. Kap. 3.1).

Ermutigt von den überaus positiven Betriebserfahrungen des künstlichen Wärmespeichers der Universität Stuttgart, wurde das dabei gewonnene Wissen auf die Planung eines größeren künstlichen Aquiferwärmespeichers mit ca. 8.000 m³ Volumen für das solar unterstützte Nahwärmesystem im Chemnitzer Technologie- und Gewerbepark SOLARIS übertragen. Die Erwartungen in bezug auf eine einfache Technologie zum Bau von saisonalen Speichern und in bezug auf die Einhaltung des Kostenrahmens wurden erfüllt. Seit Inbetriebnahme im Sommer 1998 überwacht ein zweijähriges Meßprogramm die Funktion des solar unterstützten Nahwärmesystems (Urbaneck und Schirmer, 1998).

Verglichen mit der Wärmespeicherung in künstlichen Aquiferen birgt die energetische Nutzung des natürlichen Grundwassers ein wesentlich größeres Gefahrenpotential für die Umwelt, sodaß in Deutschland die Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen bisher nur mit größter Zurückhaltung vorangetrieben wurde. Die wasserwirtschaftlichen und vor allem auch

wasserrechtlichen Aspekte der Wärmespeicherung in Aquiferen wurden von Mund, 1994, dargelegt.

In einer im Auftrag der Länder Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg durchgeführten Studie zur Bewertung der Möglichkeiten der Wärmespeicherung in Aquiferen konnte ein großes Potential möglicher Speicherhorizonte in diesen Bundesländern nachgewiesen werden (Kabus und Seibt, 1994).

Neben einem Feldversuch in Dresden (Seibt, 1990) wurden auch anhand zweier potentieller ATES-Standorte, nämlich im Bereich einer Zuckerfabrik und eines Heizkraftwerks, Machbarkeitsstudien durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, daß der Bau und Betrieb an diesen Standorten technisch machbar und ökonomisch vorteilhaft ist. Die technische Umsetzung der Konzepte steht allerdings noch aus. Die grundlegenden hydrogeologischen und geotechnischen Aspekte der Wärmespeicherung im Aquifer sind bei Sanner und Knoblich, 1994, beschrieben.

Für das Parlamentsgebäude im Berliner Spreebogen, respektive dem neuen Reichstagsgebäude, wurde ein umweltpolitisch richtungsweisendes und zukunftsorientiertes Energiekonzept entwickelt. Ein Hauptelement des Konzeptes ist die kombinierte Wärme- und Kältespeicherung in zwei Aquiferenergiespeichern. Im Sommer wird dabei die augenblicklich überschüssige Abwärme der Motorheizkraftwerke in den Wärmespeicher geleitet und parallel dazu der Kältespeicher mit Kühlungsabwärme beladen. Im Winter reicht die Abwärme der Motorheizkraftwerke nicht zur Deckung des Bedarfes aus. Jetzt wird der Wärmespeicher entladen und ebenfalls der Kältespeicher durch die Wärmepumpen und Umgebungskälte für den nächsten Sommer abgekühlt (Seibt und Kabus, 1997; Kabus, 1997; Lützke, 1996). Es besteht die Chance, daß durch dieses hervorgehobenen Projekt auch in Deutschland die Akzeptanz für die innovative ATES-Technologie verbessert wird und diese Techniken an weiteren Standorten Anwendung finden können.

2.2 Internationale ATES-Entwicklungen

International wurden seit der ersten Ölkrise im Jahr 1973 umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsprogramme begonnen, um die Techniken der rationellen Energieverwendung zu erproben und Verfahren zur Nutzung erneuerbarer Energiequellen weiterzuentwickeln. Aufgrund von Lastspitzen und der häufigen zeitlichen Verschiebung von Wärmeangebot und Wärmebedarf fiel der Wärmespeicherung eine entscheidende Rolle zu. Die gilt speziell auch im Hinblick auf die Nutzung der Sonnenenergie.

Neben zahlreichen Speicherkonzepten die in Schulz, 1995, umfassend dargestellt sind (vgl. Abb. 1), wurde seit Beginn der achtziger Jahre die Wärmespeicherung in künstlichen und auch natürlichen Aquiferen konzipiert und in zahlreichen Fällen, vor allem in Nordamerika und Mitteleuropa, auch umgesetzt. Eine maßgebliche Rolle spielte dabei das Forschungs- und Entwicklungsprogramm „ECES –ENERGY CONSERVATION THROUGH ENERGY STORAGE“ der Internationale Energie Agentur IEA, dessen Ziel die Entwicklung von Energiespeichertechniken ist. Im Nachfolgenden werden exemplarisch einige bedeutende Projekte skizziert, wobei die Auflistung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Schweden belegt in Europa im Hinblick auf die Umsetzung der ATES-Technologie eine Spitzenposition. So wurden in Schweden bis dato ca. 30 ATES-Projekte realisiert (Andersson, 2000), wobei die meisten Standorte sowohl zur Speicherung von Wärme als auch von Kälte genutzt werden. Mit Ausnahme eines Pilotprojektes in Lomma handelt es sich dabei ausschließlich um saisonale Niedertemperaturanwendungen zwischen 12 und 25 °C, wobei die Hochtemperaturspeicherung in Lomma experimentellen Charakter hatte und nicht mehr in Betrieb ist (Banck, 1989).

In Schweden wurden verschiedene ATES-Konzepte entwickelt, wobei sich in Abhängigkeit von lokaler Geologie, klimatischen Bedingungen und sonstigen Randbedingungen folgende drei Konzepte durchgesetzt haben:

- Speicherung von warmem Oberflächenwasser
- Wärmespeicherung in Kombination mit Prozeßkühlung
- Kombinierte Wärme- und Kältespeicherung zur Raumheizung bzw. -kühlung

Die Speicherung von warmem Oberflächenwasser wurde zuerst in Klippan, später in Falun und Lomma angewandt. In Klippan und Lomma wird das Wasser eines Flusses als Energie-

quelle genutzt und dem im Sommer erwärmten Wasser die Wärme über einen Wärmeaustauscher entzogen und in einem Aquifer gespeichert. Die mittlere Speichertemperatur liegt dabei bei ca. 15 °C, Höchstwerte liegen im Hochsommer bei ca. 25 °C. Im Winter wird das Speicherwasser entnommen und die Wärme über Wärmepumpen zum Heizen genutzt. Allerdings wurde der Betrieb und die Wirtschaftlichkeit dieser Systeme durch technische Probleme beeinträchtigt. In Klippan war dies vor allem Biofouling in den Wärmeaustauschern, in Lomma Belagbildungen in den Entnahmebrunnen und Wärmeaustauschern.

In Falun, wo zwischen einem See und einem flachen Esker-Aquifer eine hydraulische Verbindung besteht, wurde eine andere Speichertechnik angewandt. Im Sommer wurde eine permanente Grundwasserentnahme mit verschiedenen Brunnen betrieben und so eine Infiltration des warmen Seewassers in den Esker-Aquifer, der als Wärmespeicher diente, induziert. Im Winter wurde das Wasser aus dem Esker-Aquifer über einen zentralen Brunnen entnommen und die Wärme über Wärmepumpen zurückgewonnen. Das System wurde jedoch bereits 1989 außer Betrieb genommen, da es zu Eisenausfällungen im System kam, für die das Mischen der verschiedenen Wasserqualitäten verantwortlich gemacht wird (Andersson, 1992).

Das Konzept der Wärmespeicherung in Kombination mit Prozeßkühlung wird industriell in Kristianstad genutzt, des weiteren bei 5 Fernsehstationen und in einem Filmstudio in Malmö. In allen Fällen wird das natürliche Grundwasser zur Kühlung entnommen und die dabei gewonnene Wärme in einem Aquifer gespeichert, bis sie zur Raumheizung genutzt wird. Alle Anlagen laufen sehr erfolgreich, wobei die Anlage in Kristianstad nunmehr seit nahezu fünfzehn Jahren im Betrieb ist.

Beispiele für die kombinierte Wärme- und Kältespeicherung sind die Projekte der Fluglinie SAS in Solna und des Triangle Trade Centers in Malmö. Im Gegensatz zu den Systemen zur Prozeßkühlung, wo der Fluß des Wärmeträgers nur in eine Richtung erfolgt (Entnahme oder Injektion) und sich die Temperaturen im Aquifer ausgleichen, sind beim Konzept der SAS und des Triangle Trade Centers separate Wärme- und Kältebereiche im Aquifer angelegt (Entnahme und Injektion).

Die Systeme der SAS und des Triangle Trade Centers wurden für eine optimale Kühlung der Gebäude dimensioniert, wobei der Heizprozeß nur eine untergeordnete Rolle spielte und

sowohl durch Feuerung als auch durch Einsatz von Wärmepumpen erfolgt. Die Wärmepumpen arbeiten typischerweise im Winter und produzieren die Kälte, die für den Kühlprozeß im Sommer gespeichert wird. Nach anfänglichen Schwierigkeiten, die vor allem durch die Diskrepanz zwischen tatsächlichem Energiebedarf und der Strategie für den Anlagenbetrieb hervorgerufen wurden, konnten die Betriebsabläufe sukzessive verbessert werden, sodaß die ATES-Anlagen jetzt nach Plan laufen (Johansson, 1992; Landberg et al., 1994).

In den Niederlanden gibt es Erfahrungen mit der Aquiferwärmespeicherung und Aquiferkältespeicherung seit Mitte der achtziger Jahre. Detaillierte Untersuchungen zu dieser Technik werden seither an der Universität Utrecht durchgeführt. Dabei wird die Abwärme zweier Blockheizkraftwerke in einen ca. 200 m tiefen Aquifer eingespeist, um im Winter die Raumheizung zu unterstützen. Die Speichertemperatur beträgt dabei ca. 90 °C. Das System funktioniert generell gut, und ein intensives Meßprogramm belegt die erhebliche Reduzierung des Primärenergieverbrauches, die mit Hilfe des Systems erzielt wurde. Basierend auf diesen Messungen wird für das ATES-System in Utrecht ein Amortisationszeitraum von ca. 7,1 Jahren berechnet (Heidemij Adviesbureau, 1992).

Seit Beginn der neunziger Jahre begann sich der kommerzielle Einsatz der Aquiferwärmespeicherung zunehmend durchzusetzen, sodaß gegenwärtig in den Niederlanden über 100 Aquiferwärmespeicheranlagen in Betrieb sind, wobei einige ATES-Projekte bei Willemsen et al., 1994 und Zandijk, 1998, ausführlich dargestellt sind. Auf Grund dieser umfassenden Erfahrungen geht man in den Niederlanden davon aus, daß sich mit der Wärme- und Kältespeicherung in Aquiferen gegenüber der konventionellen Klimatisierung und Beheizung ca. 40-80 % der elektrischen Energie, und zusätzlich ca. 40 % der Heizwärme einsparen lassen (Dirven et al., 1998).

In Frankreich wurde im Rahmen des IEA Programmes „CSHPSS – CENTRAL SOLAR HEATING PLANT WITH SEASONAL STORAGE“ ein Aquiferspeicher in Aulnay-sous-Bois errichtet. Die Wärme stammt aus einem zentralen Solarkollektorfeld. Eine weitere ATES-Anlage wurde zu Versuchszwecken in Thiverval-Grignon aufgebaut. Als Speicher diente ein ca. 500 m tief liegender Sandsteinkomplex. Nach erfolgreichem Betrieb bis zu Temperaturen von 120 °C erlitt die Anlage im Versuchsbetrieb bei Einspeisetemperaturen von ca. 180 °C einen Defekt und wurde stillgelegt.

Ein interessantes ATES-Projekt in der Schweiz ist die Pilotanlage SPEOS in Lausanne. Bei diesem Projekt wurde von der ersten Phase an ein intensives chemisches und mikrobiologisches Monitoringprogramm durchgeführt, um die Prozesse zu identifizieren, die den Standort und die technische Ausrüstung beschädigen können. Dabei wurden Inkrustierungen und Verstopfungen durch Ausfällungen von Calciumcarbonat als vordringlichstes Problem erkannt. Innerhalb des Annex VI wurden von verschiedenen IEA-Partnern Untersuchungen durchgeführt, um eine ökonomisch und ökologisch vertretbare Lösung für dieses Problem zu finden. Dabei wurden technische Anlagenkomponenten, wie Röhren-, Platten- und Schwebewärmeaustauscher getestet und als Wasserbehandlung die elektromagnetische Konditionierung des Wassers, sowie die Dosierung von Chemikalien auf ihre Effizienz überprüft (Miserez, 1994). Dabei erschien die von der deutschen Gruppe des IEA Annex VI entwickelte Methode, wonach der CO₂-Gehalt des Speicherwassers kontrolliert wird (vgl. Kap. 5.3), am erfolgversprechendsten zu sein, um diese Problematik in den Griff zu bekommen (Koch und Ruck, 1992).

Auch in Nordamerika sind seit Ende der siebziger Jahre verschiedene Techniken zur Wärme- und Kältegewinnung aus dem Grundwasser in Betrieb. So wird geschätzt, daß derzeit allein in Kanada ca. 35.000 Anlagen laufen, die Wärme und/oder Kälte aus dem Grundwasser gewinnen, wobei sich allerdings der ökonomische und ökologische Vorteil durch eine bessere Nutzung der kombinierten Wärme- und Kältespeicherung in ATES-Systemen verbessern ließe (Cruickshanks, 1994). In der Literatur sind verschiedene nordamerikanische ATES Systeme beschrieben, wobei das bereits seit 1983 arbeitende ATES-System der Universität Alabama, die 1987 in Betrieb genommene Versuchsanlage in St. Paul, Minnesota, USA, und das 1994 konzipierte ATES-System des Gesundheitszentrums in Sussex, Kanada, in der Literatur ausführlich beschrieben sind (Lance et al., 1994; Midkiff et al., 1994; Wilke, 1994). Einen umfassenden Überblick über bestehende Anlagen in den USA sind bei Sanner, 1997, und Sanner et al., 1998, aufgelistet.

Erwähnenswert sind auch die chinesischen ATES-Entwicklungen. So kann China auf eine über dreißigjährige Erfahrung verweisen. Aufgrund drängender Umweltprobleme, wie Bodensetzungen durch Grundwasserentnahmen, Grundwasserkontaminationen und der fehlenden Kühlung in Fabriken, wurde in Schanghai bereits 1965 mit ATES Anlagen experimentiert. Allein in Schanghai beträgt die jährlich gespeicherte Kühlenergie ca. 1.100 TJ, die Wärmeenergie, die vornehmlich aus Abwärme gewonnen wird, liegt bei ca. 350 TJ pro Jahr (Morofsky, 1994).

2.3 Chemische und biologische Prozesse in Aquiferwärmespeichern

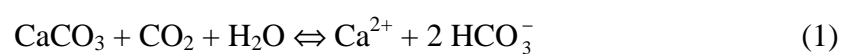
Im Rahmen des Annex VI „Environmental and Chemical Aspects of Thermal Energy Storage in Aquifers and Research and Development of Water Treatment Methods“ in der International Energy Agency (IEA) wurde der Stand des Wissens über die chemischen und biologischen Prozesse bei der Aquiferwärmespeicherung ermittelt und in einer Studie dokumentiert (Wagner et al., 1988).

Für die Phänomene der Belagbildung und Verstopfung (clogging), die auch den störungsfreien Betrieb der oben beschriebenen Pilot-ATES-Anlagen maßgeblich beeinträchtigten (vgl. Kap. 2.2), sind vor allem hydrogeochemische Reaktionen von Bedeutung, die im Zusammenhang mit der Erwärmung und Abkühlung des Untergrundes eine Auflösung bzw. Abscheidung von Mineralien bewirken können. Die Löslichkeit von Ionen aus verschiedenen Mineralien wurde von Claesson (1983) beschrieben. Dabei ist die Lösewirkung des Wassers neben Druck und Temperatur vor allem von der Anwesenheit von anorganischen und organischen Säuren, dem Redox-Potential und weiteren gelösten Stoffen abhängig.

Schüttelversuche in hydrothermalen Bomben – das sind geschlossene, mit Aquifermaterial und zugehörigem Grundwasser ggf. unter Druck gefüllte Gefäße – ergaben, daß Calciumcarbonat, Silikate und Sulfide die reaktivsten Mineralien darstellen (Willemsen und Appelo, 1985). Auf Grund des Vorkommens von kalkhaltigen Komponenten in nahezu allen Aquiferen, sind im Zusammenhang mit der Wärmespeicherung, die Gleichgewichte der Kohlensäure in Verbindung mit dem Lösungsgleichgewicht des Calciumcarbonats (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) von größter Bedeutung.

Lösungsgleichgewicht der Kalke

Das Wissen um das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht geht auf Tillmanns zurück (Tillmanns und Heublein, 1912, Tillmanns, Hirsch und Weintraud, 1927, und Tillmanns, 1929,) und bezeichnet den Zustand eines natürlichen Mineralstoffs enthaltenden Wassers. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird durch nachfolgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Das Gleichgewicht wird nur dann erreicht, wenn in der Lösung die der enthaltenen Calcium- und Hydrogencarbonationen äquivalente Menge an freiem Kohlenstoffdioxid gelöst ist.

Ist mehr Kohlenstoffdioxid gelöst, wird das Wasser kalkaggressiv; ist weniger Kohlenstoffdioxid gelöst, wird das Wasser kalkabscheidend. Das Gleichgewicht wird vor allem auch durch Temperaturveränderungen beeinflusst, da die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid stark von der Temperatur der Lösung abhängig ist. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt demnach eine Kalkabscheidung, weil Kohlenstoffdioxid entgast. Die Vorgänge, die mit diesem Gleichgewicht verbunden sind, sind bei Wagner et al., 1987, dargestellt.

In der Erdgeschichte ist dieses Reaktionssystem für die größten geochemischen Stofftransporte verantwortlich, die auch zu den massigen Ablagerungen der Jura- und Kreidekalke geführt haben. Die Kalkmobilisierung erfolgte dabei durch CO₂-Zugabe, die mit biochemischen Prozessen in der belebten Bodenzone verbunden waren, oder durch postvulkanische Exhalationen (vgl. Kap.3.2.1). Für einen CO₂-Entzug war das Ausgasen und die CO₂-Assimilation von Wasserpflanzen wie zum Beispiel den Kalkalgen, verantwortlich.

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht setzt sich aus folgenden drei Grundreaktionen zusammen:

1) Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumcarbonats



Dieses Gleichgewicht wird durch das Löslichkeitsprodukt beschrieben:

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

2) Erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure



mit der ersten Dissoziationskonstante:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad (5)$$

3) Zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure



mit der zweiten Dissoziationskonstante:

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

Tillmanns setzte 1912 oben aufgeführte Gleichungen in Beziehung. Durch Addition der Gleichungen (2), (4) und (6) erhält man die Grundgleichung (1). Ihre Gleichgewichtskonstante ergibt sich durch Multiplikation der Gleichungen (3), (5) und (7):

$$K_{\text{Tillmanns}} = \frac{K_1 \cdot K_L}{K_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_2]} \quad (8)$$

Die Temperatur hat auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht vor allem durch die temperaturabhängige Löslichkeit des Kohlenstoffdioxids einen großen Einfluß.

Das System, freie Kohlensäure – in Hydrogencarbonationen gebundene Kohlensäure im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, entsprechend der Tillmannschen Gleichung für reine Wässer, zeigt – in Abhängigkeit der Temperatur – parabolische Kurven (Abb. 3), die die sogenannten Gleichgewichtswässer darstellen. Ein Gleichgewichtswasser wird bei einem Temperaturanstieg kalkabscheidend, bei Temperaturniedrigung kalkaggressiv.

Dabei ist unterhalb der jeweiligen Temperaturkurve der Bereich der in Hydrogencarbonat gebundenen Kohlensäure vorzufinden. Oberhalb dieser Kurve liegt der Bereich der freien, aggressiven Kohlensäure. Im Gleichgewicht stehen solche Wässer, deren CO_2 und HCO_3^- -Ionenkonzentrationen auf der Kurve liegen.

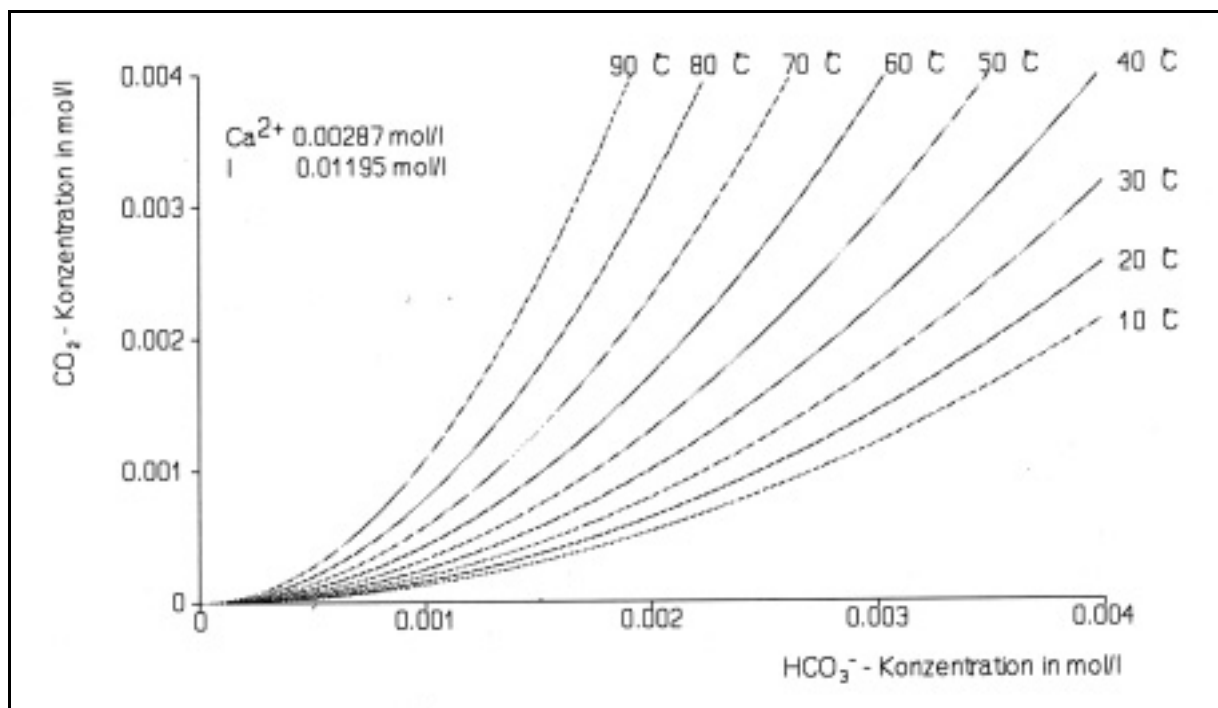


Abbildung 3: Gleichgewichtswässer für ein bestimmtes Wasser bei verschiedenen Temperaturen (nach Ruck, 1995)

Lösungsgleichgewichte mit anderen anorganischen Verbindungen

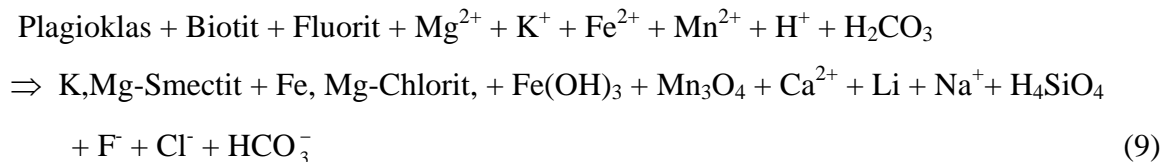
Die Mehrheit der Gesteine und Sedimente enthält neben Karbonaten vorwiegend Quarz, Alumosilikate (Tonminerale) und Oxide. Die Reaktionen von Grundwässern mit diesen Mineralien bei einem Temperaturanstieg sind in zahlreichen Publikationen beschrieben (Garrels und Howard, 1959; Petrowich, 1986; Zellmer und White, 1986; McKinley et al., 1988; Sanner und Knoblich, 1990).

Danach steigt mit der Temperatur generell die Löslichkeit dieser Minerale. Silikate werden dabei zersetzt; speziell die Feldspäte, Muskovite und Olivine verlieren Silikat und werden im Hinblick auf Aluminium angereichert.

Das in Olivin, Pyroxen und Granat gebundene Eisen kann mobilisiert und z.B. als α -Goethit gefällt werden. Und das aus Feldspäten gelöste Aluminium, Kalium, und Natrium wird als Gibbsit und Kaolinit abgeschieden.

Als wichtigste Reaktionen sind dabei zu nennen:

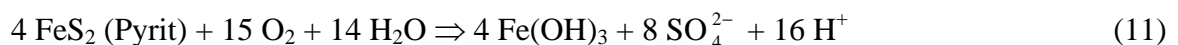
Zersetzung von Plagioklas, Biotit und Fluorit zu Smektit und Chlorit:



Zersetzung von Orthoklas in Kaolinit:



Oxidation von Pyrit (vgl. Kap. 3.1):



Inzwischen gibt es zahlreiche Computerprogramme, die auf thermodynamischen Gleichgewichtsmodellen basieren, und mit denen sich Zustände und Prozesse in aquatischen Systemen modellieren und interpretieren lassen. Ein Vergleich der bis dahin existierenden Programme findet sich in Nordstrom et al. (1979). In der Praxis haben sich dabei die drei Programme WATEC, PHREEQUE und SOLMINEQ durchgesetzt (DVWK, 1992).

Die verschiedenen Programme weisen jedoch erhebliche Differenzen in den thermodynamischen Basisdaten auf (z.B. Gleichgewichtskonstanten, Löslichkeitsprodukte). Des Weiteren werden mikrobiologische Prozesse, die sowohl im Wärmespeicher als auch in den Anlagen bei der Belagbildung potentiell eine wichtige Rolle spielen, nicht berücksichtigt, so daß oben erwähnte Rechenprogramme die experimentellen Untersuchungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben sind, nicht ersetzen können.

Biologische Prozesse

Zahlreiche geochemische Umsetzungen verlaufen nicht rein anorganisch, sondern sind mit der Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen verbunden. Durch sie werden chemische Reaktionen induziert und beschleunigt, die für sich allein oft nicht so rasch verlaufen würden, daß Reaktionsprodukte mengenmäßig in Erscheinung treten und ggf. zu Störungen führen könnten (Wagner et al., 1988). Die bekanntesten Elementzyklen, bei denen Bakterien im Boden und Grundwasser beteiligt sind, und die bei der Aquiferwärmespeicherung sicherlich eine Rolle spielen, betreffen die des Schwefels, Eisens und möglicherweise auch des Mangans.

Im Grundwasser erfolgt eine mikrobielle Sulfatreduktion (Desulfurikation) durch die nur im anaeroben Milieu lebende Bakteriengattung *Desulfovibrio*, die die lebensnotwendige Energie aus der Zerlegung des Sulfats gewinnt. Das Nebenprodukt dieser „Sulfatatmung“ ist Schwefelwasserstoff. Gewisse Subspezies dieser Bakteriengattung kommen auch in Thermalwässern vor und sind auch bei hohen Temperaturen bis zu ca. 80° C lebensfähig. Indizien für den Nachweis mikrobieller Prozesse in Thermalwässern, ist vor allem die H₂S-Entwicklung im gefördertem Wasser, verbunden mit einem erhöhten Feststoffanteil. Im aeroben Milieu kommen andere Schwefelbakterien vor, wie die farblose Gattung *Thiobacillus*, die Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfide und andere reduzierte Schwefelverbindungen oxidieren.

Das Vorkommen von Eisen- und Manganionen im Grundwasser hängt von deren Oxidationsstufe (Redoxpotential) und dem pH-Wert des Wassers ab. Bei den Oxidations- und Reduktionsprozessen sind häufig Bakterien, gelegentlich auch Pilze, Protozoen und Algen beteiligt, die als Katalysatoren wirken. Das Eisen liegt im aeroben Milieu als nahezu wasserunlösliche Fe-III-Verbindung vor. In Gegenwart von organischen Substanzen, die den Bakterien als Nahrungs- und Energiequelle dienen, vollzieht sich die Reduktion des III-

wertigen Eisens in die wasserlösliche II-wertige Form. Die Sauerstoffzehrung durch Bakterien sorgt für das in diesem Prozeß notwendige anaerobe Milieu. Umgekehrt gibt es Bakterien wie z.B. der Gattungen Thiobacillus, Gallionella und Sphaerotilus, die in eisenhaltigen Lösungen die Oxidation des Eisens beschleunigen. Diese Eisenbakterien können durch Oxidation von Eisen-II-Verbindungen zur Ausfällung von Eisenoxihydraten beitragen. Ungünstige Bedingungen wie Redox-Potentiale über -10 mV durch Eisen-II-Gehalte über $0,2-0,5$ mg/l sowie erhöhte Anströmungsgeschwindigkeiten im Bereich von Brunnenfiltern können eine Massenentwicklung dieser Eisenbakterien bewirken. Bei der Wasserversorgung sind auf diesen Prozeß oft die gefürchteten Brunnenverockerungen zurückzuführen. Auch im schweizerischen Aquiferwärmespeicher SPEOS wurden Massenentwicklungen von Gallionella beobachtet (Aragno, 1983).

Köhler und Völsgen, 1997, führten Keimzahlbestimmungen von Thermalwässern durch, die Hinweise auf die zu erwartende Mikroflora bei der Wärmespeicherung im Untergrund geben können. Dabei wurden nur die kultivierbaren Keime erfaßt, die im Grundwasser suspendiert sind, während die an den Oberflächen der Festphase im Aquifer absorbierten Keime beziehungsweise Sporen wesentlich höher sein können. Aus Modellversuchen mit Bohrkernen geht hervor, daß nur ein relativ geringer Anteil von Zellen (ca. $0,1$ %) einer definierten Keimsuspension den Bohrkern durchläuft. Die Zahl der physiologisch aktiven Bakterien im Aquifer ist wahrscheinlich wesentlich höher als durch Keimzahlbestimmungen von Thermalwässern nach dem Plattengußverfahren bestimmt werden kann. Es ist daher davon auszugehen, daß auch bei der Aquiferwärmespeicherung Mikroorganismen, die an der Sedimentoberfläche akkumuliert und immobilisiert in sogenannten Biofilmen vorkommen, eine entscheidende Rolle spielen. Dabei ist charakteristisch, daß sich die im Biofilm immobilisierten Mikroorganismen anders verhalten, als wenn sie suspendiert sind. Die Biofilme können dabei die chemische und physikalische Eigenschaften des Wassers ebenso beeinflussen wie die ihrer Unterlage. Wenn die Dicke des Biofilms bestimmte Ausmaße erreicht, können in aeroben Systemen infolge des Sauerstoffverbrauchs durch aerobe Keime reduktive Bedingungen innerhalb des Biofilms entstehen. Die Entwicklung und Eigenschaften von Biofilmen sind bei Flemming, 1994, und Herb, 1999, detailliert dargestellt.

Generell ist bei der Aquiferwärmespeicherung damit zu rechnen, daß sich die Bakterienflora mit der Erwärmung des Untergrundes verändert. Bei normalen Grundwassertemperaturen von ca. $10-15$ °C findet man Bakterien, die an diese Temperaturverhältnisse adaptiert sind und diese bevorzugen. Solche Organismen werden als psychrophil bezeichnet. Erwärmt man nun

das Milieu auf über 30 °C, so werden sogenannte mesophile Keime bevorzugt, die im Allgemeinen eine höhere Aktivität aufweisen. Bei einer weiteren Erwärmung über 50 °C finden dann die thermophilen Bakterien ihr Optimum. Bei der Aquiferwärmespeicherung wird sich demnach im Einflußbereich des Speichers entsprechend der Temperaturzonierung eine psychrophile, mesophile und gegebenenfalls im Speicherzentrum thermophile Mikroflora finden. Obwohl die an die erwärmten Speicherbedingungen angepaßten Mikroorganismen eine weit höhere Aktivität aufweisen als die ursprünglich psychrophile Population, ist für eine Massenentwicklung das Vorhandensein ausreichender Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphor und genügender Kohlenstoffquellen erforderlich (Adinolfi, Koch und Ruck, 1994).

Eine mögliche Biomassenentwicklung durch Temperaturerhöhung ist vor allem dann zu erwarten, wenn das Grundwasser mit organischen Stoffen belastet ist. Durch die mit der Erwärmung des Aquifers einhergehende mikrobiologische Aktivitätssteigerung kann es dann zu einer völligen Aufzehrung des Sauerstoffes kommen. Ein weiterer Abbau von organischen Stoffen oder von Biomasse ist dann unter aeroben Bedingungen nicht mehr möglich. An Stelle der aerob arbeitenden Bakterien treten nun anaerobe, das heißt ohne Sauerstoffumsetzung arbeitende Bakterien, auf. Es kommt – soweit vorhanden – zu einer Reduktion der Nitrationen und später zur Reduktion der Sulfationen. Bei der Zersetzung von abgestorbener Biomasse werden neben Methan auch toxische Stoffwechselprodukte wie Ammoniak produziert. Unter diesen reduzierenden Bedingungen können auch die Eisen(III)- und Mangan(IV)-oxihydrate im Aquifermaterial reduziert und in Form ihrer zweiwertigen Ionen mobilisiert werden. Es ist dabei mit der Entwicklung von Schleimmassen aus Eisen- und Manganbakterien zu rechnen.

Selbst in hoch mineralisierten Thermalwässern, die extreme Biotope darstellen, wurden zahlreiche Mikroorganismen nachgewiesen, die unter bestimmten Bedingungen zur Massenentwicklung gelangen können. Der Anlaß für mikrobiologische Untersuchungen der geothermisch genutzten Tiefenwässer waren zumeist Betriebsstörungen in Heizanlagen, die offensichtlich auf die Tätigkeit von Mikroorganismen, insbesondere Desulfurizierern zurückzuführen sind. Die Aktivität sulfatreduzierender Bakterien verursacht dabei Permeabilitätsverringerungen im Förder- und Injektionshorizont vor allem durch die Bildung von Fällungsprodukten, insbesondere Eisensulfid, sowie durch Fällung von Calcit infolge Alkalisierung des Mediums. Aufgrund der vorliegenden Erfahrungen der geothermischen Anlagen sind vor allem Kontaminationen des Untergrundes durch Betriebswässer und

Spülungschemikalien, die beim Brunnenbohren verwendet werden, für die Betriebsstörungen durch mikrobielle Prozesse verantwortlich (Köhler und Völsger, 1998).

Die bisher durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen im realen Aquiferwärmespeicher Stuttgart oder in entsprechenden Versuchsanlagen, die allerdings nicht durch organische Stoffe belastet waren, ergaben keine Hinweise auf Störungen durch Biomasse (clogging) oder Biofouling:

- Künstlicher Aquiferwärmespeicher der Universität Stuttgart

Der künstliche Aquiferwärmespeicher der Universität Stuttgart, der in Kap. 3.1 detailliert beschrieben ist, wurde über sieben Jahre lang chemisch und mikrobiologisch überwacht. Dazu wurden in regelmäßigen Abständen Wasserproben aus dem Speicher entnommen und untersucht. Die Untersuchungen schlossen alle möglichen Betriebszustände des Speichers ein, da die Probenahmen bei Be- und –Entladezyklen sowie unter stationären Zuständen erfolgten. Auf diese Weise waren mit dem Monitoring sowohl konstante Speichertemperaturen als auch dynamische Temperaturcharakteristika abgedeckt. Das mikrobiologische Untersuchungsprogramm umfaßte dabei Bestimmungen zur Zahl der koloniebildenden Einheiten (KBE), zur Zahl der sporenbildenden Keime und zu humanpathogenen Bakterien, wie Coliforme und Enterobakteriaceen.

Die Untersuchungen der Wasserproben ergaben, daß die ermittelten Zahlen der koloniebildenden Einheiten mit einer Ausnahme (bei hoher Speichertemperatur von über 50 °C) relativ stabil zwischen ca. 10^2 und 10^3 liegen. Es scheint dabei, daß die Bakterienpopulation nach einem Temperaturwechsel, der zu einer Keimzahlverminderung führte, nur einige Tage bis höchstens zwei Wochen brauchte, um ihre ursprünglichen Keimzahlen wieder zu erreichen. Bei einem Versuchszyklus mit hoher Speichertemperatur von über 50 °C wurde die niedrigste KBE ermittelt. Es kam bei der erhöhten Temperatur auch zu keiner Adaption der Mikroorganismen mit wieder ansteigenden KBE.

Die durchgeführten Florenanalysen zur Identifikation der Bakterienpopulation ergab, daß innerhalb der gramnegativen Flora Pseudomonaden und die Flavobacter/Cytophagales-Gruppe dominieren. Coryneforme Bakterien bilden die häufigste grampositive Gruppe. Spirillum/Azospirillum, Kurthia und Micrococcus

erreichen in manchen Proben über 10 % der heterotrophen Flora. Alle anderen Gruppen haben nur geringe Bedeutung.

Durch das Monitoring des Speichers konnten somit die am Anfang des Projektes von verschiedenen Seiten aufgestellten Befürchtungen widerlegt werden, daß in einem solchen Speicher anaerobe Zonen auftreten und es dort zu Faulungsprozessen kommt. Das Konzept des geschlossenen Speichers stellte sich vielmehr betreffend der mikrobiologischen und biochemischen Aspekte als relativ problemlos dar. Dies liegt insbesondere daran, daß in dem geschlossenen System die Nährstoffe und C-Quellen festgelegt sind und nur in einem sehr begrenzten Maß zur Verfügung stehen und so eine Massenentwicklung von Mikroorganismen ausgeschlossen ist. Die geringe Biomasse im Speicher und die luftdurchlässige Abdeckung des Speichers sorgten dafür, daß während der Betriebszeit immer mindestens ein geringer Sauerstoffgehalt im Wasser vorlag und das befürchtete „Umkippen“ nicht stattfand.

- Modellanlagen zur Simulation eines künstlichen Aquiferwärmespeichers.

Die mikrobiologischen Untersuchungen am künstlichen Aquiferwärmespeicher der Universität Stuttgart wurden durch weitere Untersuchungen mit einer Modellanlage ergänzt. Hier konnten flexibler weitere Speicherbedingungen untersucht werden. Im Gegensatz zum realen Aquiferwärmespeicher bestand bei den Modellanlagen die Möglichkeit zur Entnahme von ungestörtem Speichermaterial (Kies) für weitere mikrobiologische Untersuchungen. Dies ist wichtiger Gesichtspunkt, da bekannt ist, daß in natürlichen Habitaten die bakterielle Aktivität (Reproduktion, Metabolismus) in der sessilen Biomasse weit höher ist als in der suspendierten. Auch hat die Biofilmmasse ein wesentlich erhöhtes Volumen als die suspendierte, und die Keimzahlen liegen um mehrere Zehner-Potenzen höher.

Die Modellanlage bestand aus einer ca. 4 m hohen Sedimentsäule, die mit demselben Wasser und Sediment befüllt wurde, wie der oben erwähnte künstliche Aquiferwärmespeicher der Universität Stuttgart (vgl. Kap. 3.1). Der Modellspeicher wurde im Kreislauf durchströmt und in der Säule eine vertikale Temperaturschichtung aufgebaut, die von 18 ° C (unterer Bereich der Sedimentsäule) bis 75 °C (oberer Bereich der Sedimentsäule) reichte.

Die Säulenexperimente zeigten im wesentlichen dieselbe Florenzusammensetzung wie im realen Aquiferwärmespeicher. Temperaturveränderungen im Bereich unter 50 °C führten zunächst zu einem Abfall der koloniebildenden Einheiten. Nach einer Adaptionszeit von bis zu 1-2 Wochen wurden die vor der Temperaturveränderung herrschenden Zahlen wieder erreicht. Bei höheren Temperaturen kam es zu einer KBE-Verminderung, die mit einer Florenverschiebung zu mehr thermophilen Arten einherging. In der Versuchsanlage waren gramnegative Keime, die als typische Vertreter von Frischwasser gelten, dominierend. Bei Erwärmung des Sedimentes erfolgte ein Anstieg der grampositiven Flora, die eher typisch für Boden sind. Gleichzeitig kam es auch zu einem verstärkten Auftreten von pathogenen oder fakultativ pathogenen Vertretern. Diese Aussagen gelten sowohl für die Untersuchungen des Speicherwassers als auch des Sedimentes (Biofilm). Massives Biofouling oder clogging durch Biomasse wurde in der Versuchsanlage nicht beobachtet.

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen des künstlichen Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart und der entsprechenden Modellanlage sind bei Adinolfi, Koch und Ruck, 1993, umfassend dargestellt.

3 Untersuchungen zum künstlichen Aquiferwärmespeicher

Unter einem „künstlichen“ oder geschlossenen Aquiferwärmespeicher versteht man einen bautechnisch angelegten Speicher, der – einem natürlichen Aquifer entsprechend – mit Kies gefüllt und gegen die Umgebung im Untergrund mit einer Kunststoffolie oder Betondecke abgedichtet ist.

Ein solch geschlossenes System ist gegenüber einem offenen System leichter zu verstehen und zu beherrschen, da der Stoffbestand des Systems mit der Befüllung des Speichers festgelegt ist und nicht – wie beim offenen System – mit dem zufließenden Grundwasser stets neue gelöste Substanzen in das Speichersystem eingetragen werden.

Bei den Untersuchungen zum geschlossenen System lehnte man sich bei den Modellanlagen bezüglich Design, Auslegung, und Materialwahl an den Pilotspeicher an, der am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart errichtet wurde. Für diesen Speicher wurden die energetisch und wirtschaftlich zweckmäßigen Betriebsbedingungen erarbeitet und – soweit bekannt und technisch möglich – die hydrogeochemischen Anforderungen des Speichersystems berücksichtigt. Durch ein langjähriges chemisches und mikrobiologisches Monitoring des Pilotspeichers konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen und beim Aufbau der Modellanlage berücksichtigt werden.

3.1 Der künstliche Aquiferwärmespeicher Stuttgart als Simulationsobjekt

Im Rahmen des Forschungsauftrages „Aquiferwärmespeicher Pilotprojekt“ des Bundesministers für Forschung und Technik wurde vom Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) der Universität Stuttgart ein Pilotspeicher projektiert und erprobt. Untersuchungsschwerpunkt war das thermische Verhalten des Speichers, um die Wärmetransportgrößen für die Be- und Entladung über direkten Wasseraustausch und für den indirekten Wärmeaustausch über Rohrspiralen zu ermitteln. Der künstliche Aquiferwärmespeicher war in das Heizsystem des Gebäudes der Energietechnischen Institute der Universität Stuttgart eingebunden. Die Beladung des Speichers erfolgte bei den Versuchen zur saisonalen Wärmespeicherung über Solaradsorber und bei den Versuchen zur Kurzzeitspeicherung über die Wärme des Universitätsheizkraftwerkes.

Der künstliche Aquiferwärmespeicher der Universität Stuttgart wurde 1985 auf dem Universitätsgelände in Stuttgart-Vaihingen errichtet. Das Speicherbecken hat ein Volumen von 1.050 m³ und ist in Form eines Kegelstumpfes ausgeführt, da dies bautechnisch einfach und kostengünstig zu realisieren war.

Die Speicherfüllung besteht aus gewaschenem Rheinkies mit zwei unterschiedlichen Korndurchmessern von 8–16 mm beziehungsweise 16–32 mm. Dabei befinden sich die groben Korndurchmesser in der oberen und unteren Ebene des Speichers, wo die direkte Be- und Entladung über ein Wasseraustauschersystem vorgenommen wird. Beim Ladevorgang wird dabei das warme Wasser in den oberen Bereich des Speichers eingeleitet und das verdrängte kalte Wasser im unteren Bereich abgezogen. Der Entladevorgang erfolgt entsprechend in umgekehrter Richtung (siehe Abb. 4). Alternativ zum direkten Wasseraustausch kann das Wärmespeichersystem auch über indirekten Wärmeaustausch betrieben werden. Dazu wurden im Speicher spiralförmig vernetzte Polyethylenrohre verlegt. Das Wärmeträgermedium in den Rohraustauschern ist eine Äthylenglycol-Wassermischung.

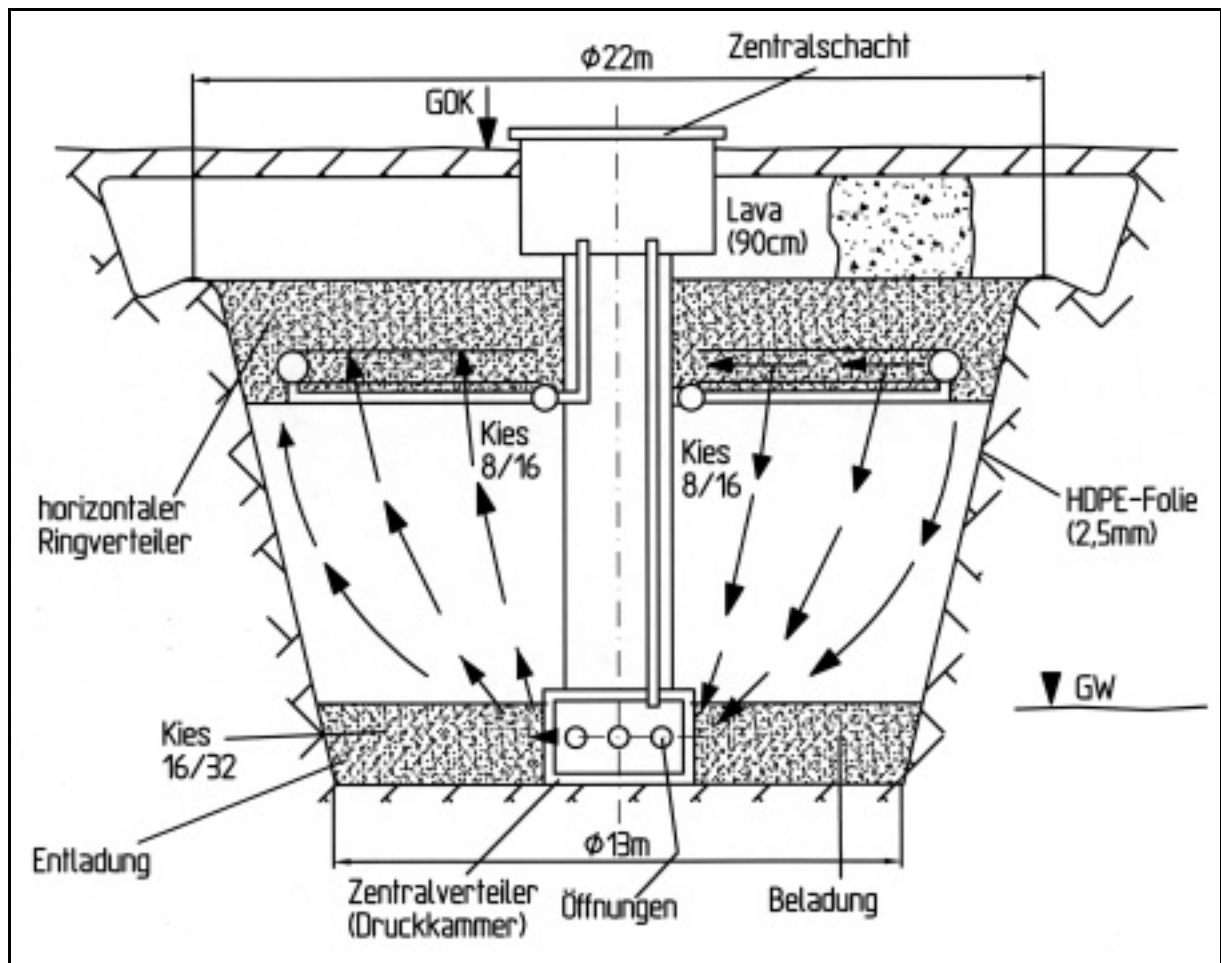


Abbildung 4: Radialschnitt durch den Aquiferwärmespeicher am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart (nach Giebe)

Zum physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Monitoring des Speichers wurden langfristig in ca. 3 bis 4 wöchigem Zyklus Wasserproben aus dem Wärmespeichersystem entnommen. Die Probenahme erfolgte im Speicher selbst über eine Meßstelle im Zentralschacht, sowie über eine weitere Meßstelle außerhalb des Speichers im Kreislaufsystem zwischen Speicher und Wärmeaustauscher. Bei den Wasserproben wurden alle wichtigen Wasserinhaltsstoffe bestimmt und die für Trinkwasser üblichen Untersuchungen vorgenommen (vgl. Kap. 8.1). Zum mikrobiologischen Untersuchungsplan gehörten die Bestimmungen der Zahl koloniebildender Einheiten, Analysen zur Florenzusammensetzung, sowie hygienische Parameter.

Während der gesamten Überwachungsdauer von ca. 250 Wochen blieben die Verhältnisse im Speicher aerob, der Sauerstoffgehalt des Wassers schwankte zwischen 0,3 und 2,0 mg/l O₂

und der pH-Wert bewegte sich im Bereich zwischen 6,6 und 7,6. Die Entwicklung der Si-, K-, und Na-Konzentrationen war von der Betriebsdauer praktisch unabhängig und zeigte eine klare Abhängigkeit von der Temperatur, was auf die temperaturabhängige Löslichkeit der Silikate – im besonderen Quarz und Feldspäte – zurückzuführen ist (vgl. Abb. 5) und was bei anderen ATEs-Projekten ebenfalls beobachtet wurde (McKinley et al., 1988; van de Weiden, 1994).

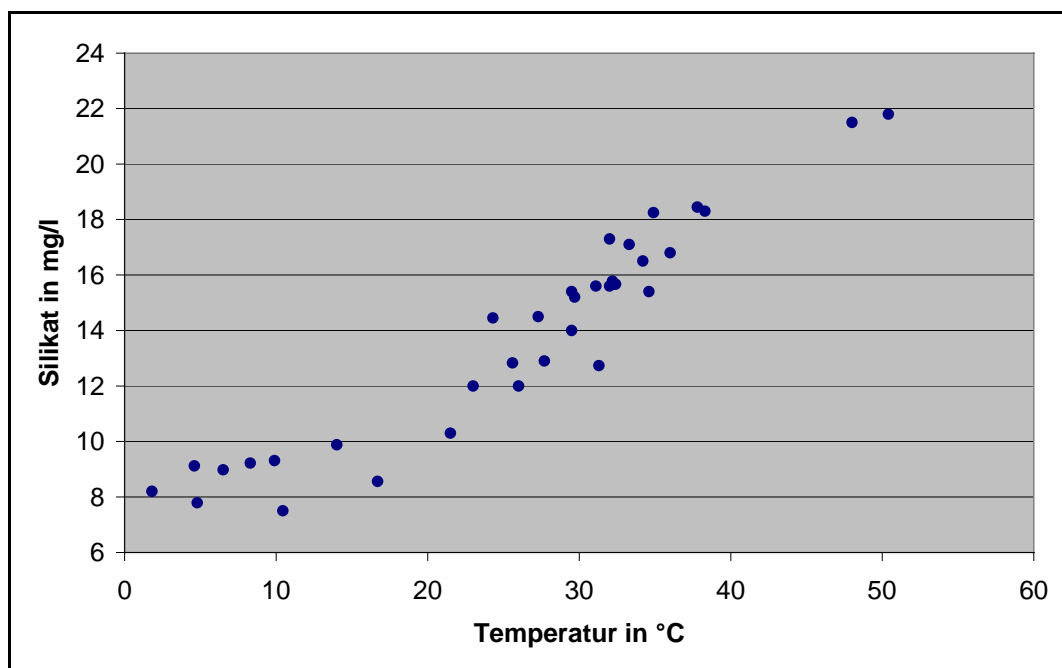


Abbildung 5: *Silikatgehalte (als SiO₂) in Abhängigkeit von der Speichertemperatur im Prozeßwasser des Wärmespeichers der Universität Stuttgart*

Die auffallendste Veränderung des Speicherwassers ist der zunehmende Sulfatgehalt des Speicherwassers, der während des Untersuchungszeitraums von 83,3 auf 275 mg/l anstieg (vgl. Abb. 6).

Dieser Trend zeigte keine Abhängigkeit von der Temperatur. Da der Kies frei von Sulfatgestein war, könnte das Sulfat – wie in Kap. 2.3 dargestellt – aus der Oxidation von im Kies enthaltenen Pyrit stammen, oder auch aus Lösungsvorgängen an den Betoneinbauten. Der zeitlich zunehmende Sulfatgehalt des Speicherwassers wurde auch in den Untersuchungen zur Belagbildung mittels der Modellanlagen gefunden (vgl. Kap. 3.4.1.1).

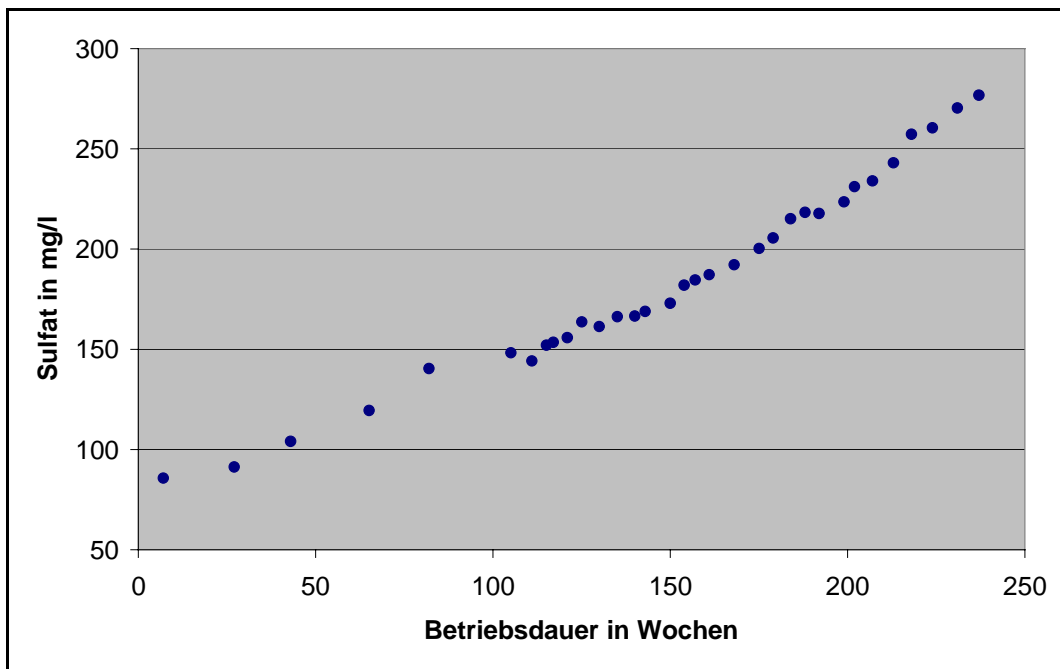


Abbildung 6: *Sulfatgehalte in Abhängigkeit von der Speichertemperatur im Prozeßwasser des Wärmespeichers der Universität Stuttgart*

Die Calciumgehalte des Speicherwassers (Abb. 7) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Sulfatgehalte. Der zeitabhängige Anstieg ist jedoch von Vorgängen überlagert, die durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bedingt sind.

Einen wichtigen Einfluß auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht hat dabei vor allem die Temperatur des Speichers und die damit verbundene Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid im Speicherwasser (vgl. Kap. 2.3). Relevant sind allerdings sicherlich auch biochemische Prozesse in der den Speicher überlagernden belebten Bodenzone, die in Abhängigkeit von der Jahreszeit für einen zusätzlichen Eintrag von Kohlenstoffdioxid ins Speicherwasser verantwortlich sind.

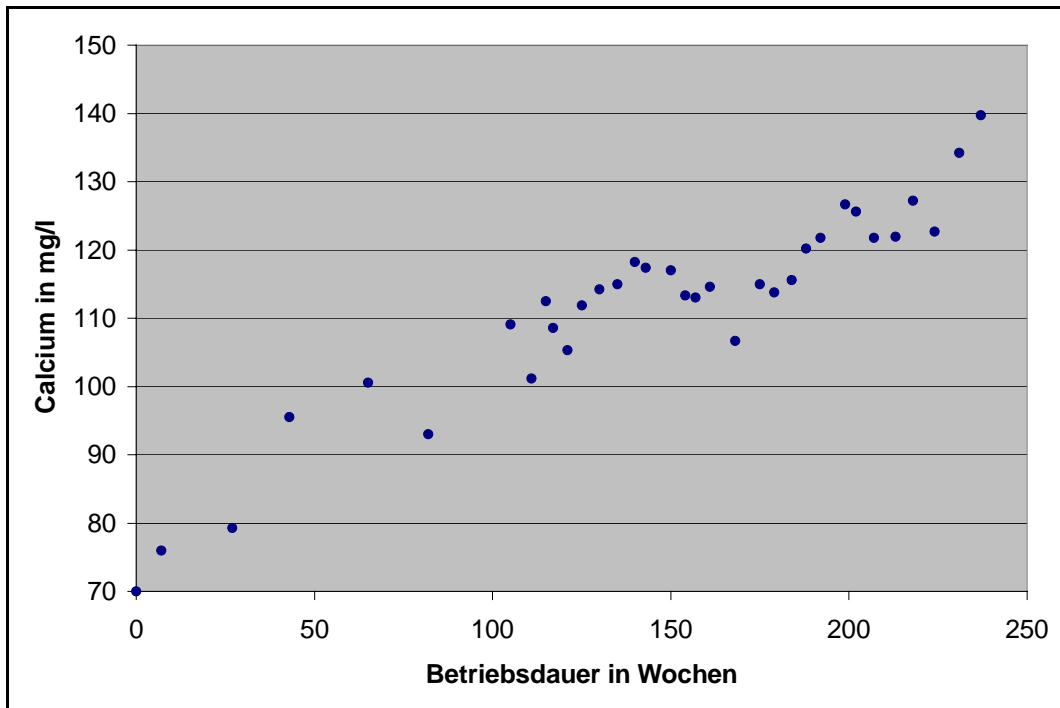


Abbildung 7: *Calciumgehalte in Abhängigkeit von der Speichertemperatur im Prozeßwasser des Wärmespeichers der Universität Stuttgart*

Beim Betrieb des Aquiferwärmespeichers wurden keine technischen Störfälle festgestellt, die auf hydrochemische Reaktionen zurückzuführen sind, wie z.B. das Zuwachsen der Leitungsquerschnitte durch Belagbildung oder das Auftreten von Leckagen durch übermäßige Korrosion (Hahne, 1992). Auch die bakteriologische Überwachung des Speichers ergab keine Anhaltspunkte für eine hygienisch bedenkliche Veränderung des Prozeßwassers oder für eine zu erwartende Störung des Systems durch Verschleimung oder mikrobiologische Verstopfung des Speichers (clogging). Näheres über das chemische und mikrobiologische Monitoring des Speichers ist bei Adinolfi et al., 1990, aufgeführt.

Das Konzept des künstlichen Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart kann im Hinblick auf seinen wärmetechnischen Wirkungsgrad als sehr effizient bezeichnet werden. So konnten z.B. bei den Versuchen zur saisonalen Wärmespeicherung über 80 % der eingespeicherten Wärme zur Gebäudeheizung wieder genutzt werden (Giebe, 1989).

Auf Grund der oben aufgeführten sehr guten Betriebsergebnisse bietet sich das an der Universität Stuttgart realisierte System für weitere Anwendungen an. Um das System jedoch

speziell im Hinblick auf stattfindende geochemische Reaktionen besser zu verstehen, wurden in der nachfolgend beschriebenen halbtechnischen Anlage weitere mineralogische und chemische Untersuchungen zum Stofftransport und zur Belagbildung vorgenommen.

3.2 Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlage

Mit der konzipierten Versuchsanlage sollten in Analogie zu oben dargestellten Aquiferwärmespeicher (vgl. Kap. 3.1) weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die Bedingungen für einen störungsfreien Betrieb solcher Systeme näher definieren zu können.

Dabei mußten mit Hilfe der Anlage typische Betriebsparameter (Be- und Entladungszyklus, Temperaturniveaus), wasserchemische Veränderungen (v.a. pH-Wert, Härte etc.), und eingesetzte Werkstoffe überprüfbar sein. Außerdem mußte die Anlage im Hinblick auf ihr hydraulisches Verhalten dem realen System weitgehend entsprechen, und es mußte bei der Konzeption der Anlage darauf geachtet werden, daß durch das verwendete Baumaterial die Versuchsergebnisse nicht durch mikrobiologische Aktivität oder durch Adsorptionsprozesse gestört werden.

3.2.1 Prinzip der Modellanlage

In der Versuchsanlage sollte gleichzeitig sowohl der Lade- als auch der Entladevorgang simuliert werden. Der Ladevorgang entspricht dabei der Erwärmung, und der Entladevorgang der Abkühlung des Wassers im Wärmeaustauscher. Mit diesen Temperaturveränderungen sind jeweils massive Störungen des chemischen Gleichgewichts verbunden, die bei der Aquiferwärmespeicherung für hohe Störraten verantwortlich sind.

Dazu wurde die Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab aufgebaut und bestand aus zwei Säulen, die mit dem zu untersuchenden Aquifersediment gefüllt wurden. Die Säulen wurden in zwei Wasserbecken untergebracht und auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert.

In der einen Säule wurde mit 15 °C eine grundwasserähnliche Temperatur eingestellt. Dazu wurde das Wasserbad der Versuchsanlage permanent mit Brauchwasser durchspült, das aus einem Absenkbrunnen des Universitätsgeländes entnommen wurde. Das Wasserbad der zweiten Säule wurde mit einem 7,5 KW Heizstab auf 40 °C erwärmt und die Sedimentsäule somit auf der Speichertemperatur eines Mitteltemperaturspeichers eingestellt (Fisch et

al., 1990). Um zu verhindern, daß in den thermostatisierten Wasserbädern Temperaturschichtungsphänomene auftreten, wurde das Wasser in den Becken kontinuierlich mittels Pumpen und einem Durchsatz von ca. 5 m³/h durchströmt. Somit waren in den Sedimentsäulen absolut homogene Temperaturverhältnisse ermöglicht.

Die beiden Sedimentsäulen wurden im Kreislauf von unten nach oben durchströmt. Dabei wurde das Wasser nach dem Passieren der Säulen mittels eines Rohrwärmeaustauschers auf die Temperatur der nachfolgenden Säule gebracht. Befand sich das Wasser beim Verlassen der Sedimentsäule praktisch im chemischen Gleichgewicht mit dem „geladenen“ beziehungsweise „entladenen“ Aquiferspeicher, wurde in den Wärmeaustauschern beim Abkühlen oder Erwärmen des Wassers ein Ungleichgewichtszustand herbeigeführt, der die zu untersuchenden mineralischen Ausfällungen bewirken sollte.

Die Rohrwärmeaustauscher, in denen das Prozeßwasser auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, waren insgesamt 24 m lang und im Abstand von jeweils zwei Metern mit Temperaturfühlern bestückt. Dadurch war es möglich, über den Ort und die Temperatur der Belagbildung Aussagen zu gewinnen und die Kinetik dieser Prozesse abzuschätzen.

Um schwankende pH-Werte der Grundwässer zu simulieren, wurde der pH-Wert des Speicherwassers durch eine CO₂- Dosierung und CO₂- Strippung variiert und so der kontrollierenden Wirkung des CO₂-Partialdruckes in der ungesättigten Zone Rechnung getragen (vgl. Kap. 4.2). In der Versuchsanlage wurde für die CO₂- Dosierung technisches Kohlenstoffdioxid verwendet; die Strippung erfolgte mit atmosphärischer Luft. Der Einbeziehungsweise Austrag des Kohlenstoffdioxids erfolgte dabei im Ausgleichsbehälter unmittelbar nach der kalten Sedimentsäule.

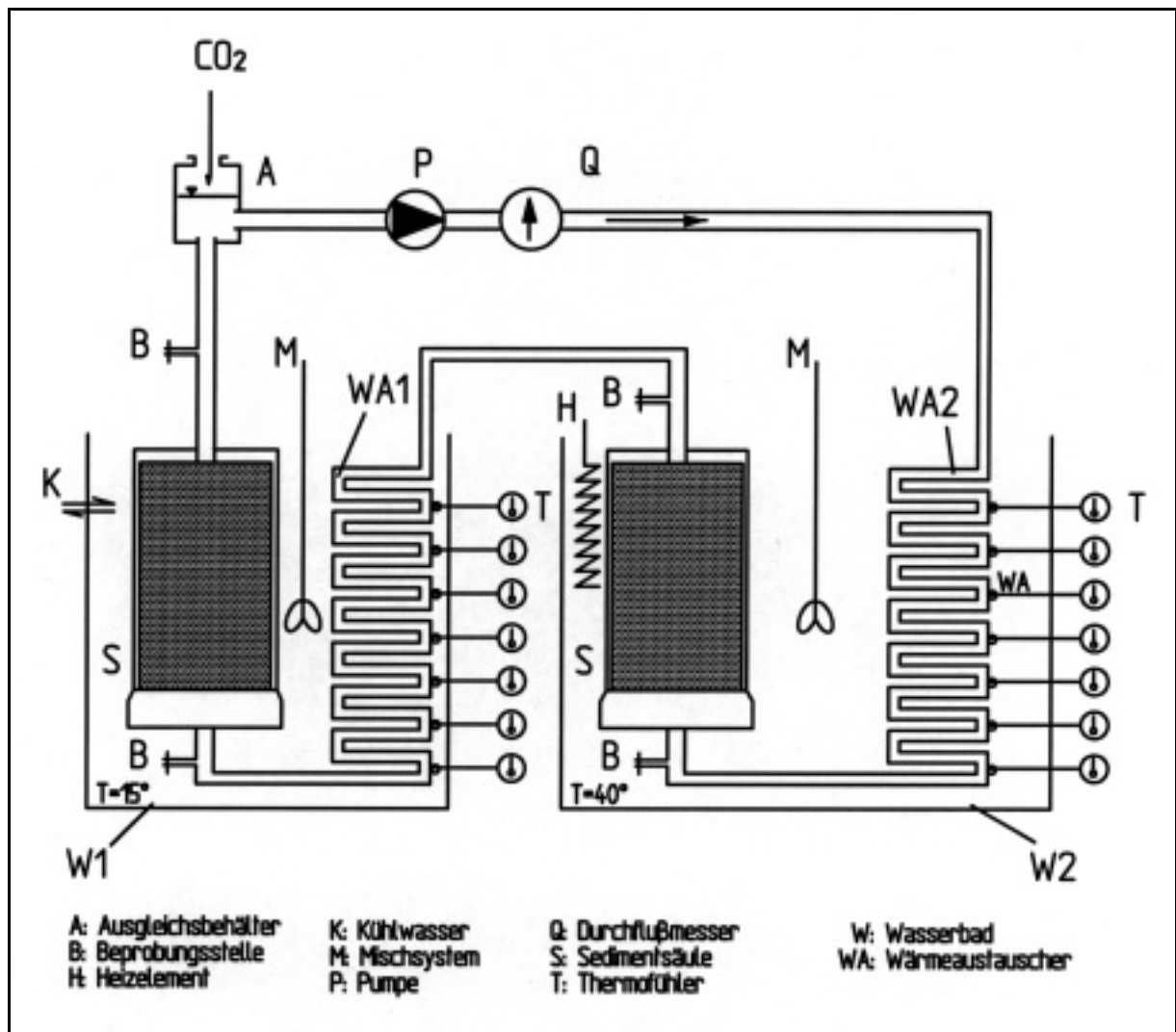


Abbildung 8: Vereinfachtes Funktionsschema der Versuchsanlage zur Simulation des Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart

3.2.2 Dimensionierung der Modellanlage

Die Modellanlage wurde hinsichtlich ihrer Größe so konzipiert, daß die Fließgeschwindigkeit in den Sedimentsäulen möglichst gering war und mit 10 m/d in etwa den Strömungsverhältnissen des Grundwassers entsprach, während die Fließgeschwindigkeit in den Wärmeaustauschern einen, für Wärmeaustauscher typischen, turbulenten Fluß ergab (Reynolds' Zahl > 2300).

Diese hydraulischen Vorgaben werden durch einen Säulendurchmesser von 80 cm und eine Säulenlänge von 200 cm verwirklicht. Das Gesamtvolumen der Anlage betrug somit ca. 2000 Liter. Der Volumenstrom des Prozeßwassers wurde auf 80 l/h eingestellt und mit einem kalibrierten Schwebekörper-Durchflußmesser kontrolliert. Die tatsächliche Verweildauer des Wassers in der Säule betrug somit 4h 25 min. Eine Überprüfung der chemischen Gleichgewichte ergab, daß diese Verweildauer für eine weitgehende Gleichgewichtseinstellung zwischen Aquifersediment und wäßriger Lösung ausreichend war.

Die Rohrwärmeaustauscher bestanden aus handelsüblichen 1/4 Zoll, nahtlos geschweißten Rohren nach DIN 2440, die nach DIN 2444 verzinkt waren. Der Innendurchmesser der Rohre betrug 8,5 mm. Daraus resultierte in den Wärmeaustauschern eine Fließgeschwindigkeit von 40 cm/s und führte zu einem turbulenten Fließen, was für eine effiziente Wärmeübertragung erforderlich ist.

3.2.3 Materialauswahl

Bei der Materialauswahl für den Versuchsaufbau wurde größter Wert darauf gelegt, die Versuchsanlagen weitgehend frei von organischem Material zu halten um eine ungewollte und für ATEs-Systeme atypische mikrobiologische Aktivität innerhalb der Säule zu vermeiden. Es ist bekannt, daß die meisten organischen Materialien solche Mikroorganismen anziehen, die diese als Kohlenstoffquelle nutzen können. Vor allem Polyvinylchloridprodukten sind oft bis zu 50 % ihres Gewichtes an Weichmachern zugesetzt. Es handelt sich dabei fast ausschließlich um Phthalsäureester, die auch in geringeren Konzentrationen mikrobiologisch als auch toxikologisch durchaus relevant sind (Heintz und Reinhardt, 1991).

Mikroorganismen sind auch in Korrosionsprozesse involviert. Um solche Aktivitäten innerhalb der Versuchssäule auszuschließen wurden mit Ausnahme der Wärmeaustauscher in keinem Bereich metallische Werkstoffe verwendet.

Weiterhin wurde bei der Konzeption der Anlagen streng darauf geachtet, daß die verwendeten Materialien weitgehend inert waren, um die Versuchsergebnisse nicht durch eluierbare Störstoffe zu verfälschen. Daher wurde eine Auswahl verschiedener Materialien, die auf Grund ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften geeignet erschienen, auf ihre Auslaugungsbeständigkeit überprüft.

Dazu wurden jeweils 100 mg des zu untersuchenden Materials gemahlen und mit 50 ml destilliertem Wasser 30 Minuten gekocht, membranfiltriert (0,45 µm), mit 3 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Kationengehalte dieser Lösungen wurden mit der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) bestimmt. Die von den untersuchten Materialien abgegebene Elementmenge sind in Tab 1 dargestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Auslaugungsversuche (Angaben in mg/g)

Material	Al	B	Ca	Cd	Fe	K	Mg	Na	Pb	Si
Portlandzement	0,67	0,11	59,25	n.n.	0,01	5,87	0,03	0,43	0,03	1,54
Tonerdezement	166,38	0,14	138,30	n.n.	0,08	n.n.	0,05	0,56	0,06	0,14
Hochofenzement	0,47	0,10	26,06	n.n.	0,03	0,72	0,03	0,52	n.n.	n.n.
Quarzmehl	0,09	0,03	0,52	n.n.	0,01	n.n.	0,01	0,07	n.n.	0,45
Steinzeugrohr	0,14	0,05	0,26	n.n.	n.n.	n.n.	0,02	0,16	n.n.	0,18
Fliese Nr. 1	0,21	0,05	0,25	n.n.	0,01	n.n.	0,03	0,41	n.n.	0,62
Fliese Nr. 2	1,01	0,43	1,64	n.n.	0,02	3,25	0,13	0,35	0,02	3,39
Fliese Nr. 3	0,49	0,06	0,49	0,09	0,02	0,71	0,07	0,65	0,02	4,02
Fliese Nr. 4	1,03	0,04	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04	0,46	0,08	0,61
Fliese Nr. 5	1,46	0,07	0,36	n.n.	0,45	0,45	0,07	1,18	0,01	1,04

Nach oben beschriebener Untersuchung der Eluierbarkeit wurde als Säulenmaterial Steinzeug ausgewählt, das gegenüber Glas eine höhere mechanische Belastbarkeit aufweist und zudem wesentlich kostengünstiger ist. Die Fugen der Anlagen (Säule/Säulendeckel) wurden mit einem Zement-Quarzmehlgemisch abgedichtet. Diese Materialien sind rein mineralisch und kommen auch bei künstlichen Aquiferwärmespeichersystemen zum Einsatz. Bei der Auswahl

unter verschiedenen Zementsorten wurde auf Hochofenzement zurückgegriffen, da sich dieser als äußerst auslaugungsbeständig erwies. Das untersuchte Fliesenmaterial wurde auf Grund der hohen Schwermetallgehalte verworfen.

Alle Rohrleitungen und die Wärmeaustauscher wurden in verzinkten Rohren ausgeführt. Diese Materialien sind nach Giebe (1988) bei Warmwasserleitungssystemen bis 40 °C üblich.

Die Temperaturmeßfühler, die in den Wärmeaustauschern eingelassen wurden, waren NiCr-Ni-Thermoelemente, die aus abgeschirmtem Thermodraht gefertigt wurden. Zum Schutz vor Korrosion und anderen Reaktionen mit dem Aquiferwasser wurden die Thermofühler mit einer Teflonummantelung überzogen.

Weiterhin kam Teflon als einziges organisches Material in sehr begrenztem Umfang auch bei den Pumpen und den Abdichtungen der Rohrleitungen und Anschlüsse zum Einsatz.



Abbildung 9: *Versuchsanlage zur Simulation des Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart*

3.2.4 Klassifizierung des eingesetzten Sediments

Bei der Kiesfüllung des künstlichen Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart, der bei diesen Untersuchungen simuliert werden sollte, handelte es sich um würmeiszeitliche Terrassenablagerungen aus dem Rheintal bei Karlsruhe, von denen nur die Kornfraktionen 8/16 mm verwendet wurden. Diese Kiessorte ist sehr reich an Silikaten und verhältnismäßig arm an kalkigen Komponenten.

Um in der Modellanlage eine raschere Reaktion zu erzielen, wurden diesem Sediment 20 Volumenprozent kalkreichen Neckarkieses der Körnung 8/16 mm zugesetzt.

Nach Andersson (1989) sind beide Sedimente hinsichtlich der Wärmespeicherung als hochreaktiv zu bezeichnen, da es sich um glaziale oder postglaziale Sedimente handelt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die besonders reaktionsfähige Tonfraktion beim Waschen und Klassieren des Sediments entfernt wurde.



Abbildung 10: *Blick auf das in der Versuchsanlage eingebaute Speichersediment*

Der Glühverlust des Kiesgemisches betrug 12,1 Masseprozent. Es wurden 11,8 Masseprozent gebundene Kohlensäure ermittelt. Wäre die gesamte Kohlensäure als CaCO_3 gebunden, hätte der Kalkgehalt des Kiesgemisches 26,9 Masseprozent ausgemacht.

Der nach dem Einbau des Kieses gemessene, nutzbare Porenraum betrug 38 %.

Um das Sediment mineralogisch und chemisch zu charakterisieren, wurden von dem Kiesgemisch eine Röntgenfluoreszenzanalyse, eine Röntgendiffraktometrieanalyse und eine petrographische Bestimmung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 2 bis Tab. 4 dargestellt sind.

Tabelle 2: *Ergebnis der petrographischen Untersuchung des Kiesgemisches (in Masseprozent)*

Sedimentgestein	
Flint	15,0
Sandsteine, z.T. Arkosen	13,0
Kalke und Dolomite, z.T. mergelig	21,0
Metamorphite	
Quarzite	17,0
Kieselschiefer	10,5
Gneis	6,5
Magmatite	
Granite	15,5
Vulkanite	1,3

Tabelle 3: *Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Kiesgemisches (Angabe in Massenprozent)*

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
0,6	3,3	0,7	70,9	< 0,1	< 0,1	1,0	21,5	< 0,1	< 0,1	1,2

Tabelle 4: *Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Kiesgemisches*

Quarz Plagioklas Orthoklas Calcit Dolomit	Reihenfolge der Auflistung nach abnehmender Häufigkeit (keine quantitative Aussage)
Illit Muskovit Kaolinit	Vorkommen wurden nur in Spuren nachgewiesen

3.2.5 Chemische Zusammensetzung des verwendeten Speicherwassers

Analog dem Wärmespeicher der Universität Stuttgart, wurde die Modellanlage mit Trinkwasser der Bodenseewasserversorgung gefüllt. Vor dem Befüllen der Anlage wurde eine umfassende Wasseranalyse durchgeführt, die folgendes Ergebnis lieferte:

Tabelle 5: *Analyse des eingefüllten Leitungswassers*

Allgemeine Parameter		Elemente	Anionen		
pH-Wert	7,6	Na	4,94 mg/l	Cl ⁻	5,96 mg/l
m-Wert	2,44 mval/l	K	1,34 mg/l	NO ₃ ⁻	4,55 mg/l
-p-Wert	0,83 mval/l	Ca	48,85 mg/l	SO ₄ ²⁻	37,40 mg/l
Temperatur	12,0 °C	Mg	8,73 mg/l		
Sauerstoff	13,60 mg/l	Al	0,057 mg/l		
		Fe	0,056 mg/l		
		Zn	0,245 mg/l		
		Si	0,84 mg/l		

3.3 Untersuchungsprogramm

Um Aussagen über den Einfluß des pH-Wertes auf die Quantität und Qualität der gebildeten Beläge sowie über die Kinetik der Ausfällung zu erhalten, wurde je ein Untersuchungszyklus mit leicht saurem und leicht alkalischem Wasser gefahren. Die dabei mittels CO₂-Dosierung und Strippung eingestellten pH-Werte bildeten auch im künstlichen Aquifer der Universität Stuttgart näherungsweise den Rahmen für den normalen pH-Schwankungsbereich.

Die Untersuchungszyklen dauerten jeweils acht Wochen, wobei außer dem pH-Wert des Prozeßwassers keine der physikalischen Bedingungen wie Temperatur oder Fließgeschwindigkeiten verändert wurden.

Während der Versuchsdauer wurde die Veränderung der chemischen Parameter überwacht. Dazu wurde im Abstand von zwei bis drei Wochen je eine Wasserprobe an folgenden Beprobungsstellen entnommen (zur Lage der Beprobungsstellen vgl. Abb. 8):

- nach dem Passieren der kalten Säule (dies entspricht dem Zustand des Wassers bei entladener Aquiferspeicher),
- nach dem Erwärmen im Wärmeaustauscher (dies entspricht dem Zustand des Wassers beim Ladevorgang),
- nach dem Passieren der warmen Säule (dies entspricht dem Zustand des Wassers bei geladener Aquiferspeicher),
- nach dem Abkühlen des Wassers im Wärmeaustauscher (dies entspricht dem Zustand des Wassers beim Entladevorgang).

Im Rahmen der chemischen Untersuchung wurde das entnommene Wasser auf folgende Parameter hin untersucht und ausgewertet:

Tabelle 6: Im Rahmen der Probenahme untersuchte chemische Parameter

Allgemeine Parameter	Elemente	Anionen
pH-Wert	Calcium (Ca)	Hydrogencarbonat (HCO_3^-)
m-Wert	Magnesium (Mg)	Sulfat (SO_4^{2-})
-p-Wert	Natrium (Na)	Chlorid (Cl^-)
Temperatur	Silizium (Si)	
Sättigungsindex (SI)	Eisen (Fe)	
Sauerstoffgehalt	Mangan (Mn)	
Redoxspannung	Zink (Zn)	
Gel. org. Kohlenstoff (DOC)		
Freie Kohlensäure		
Gesamt- und Karbonathärte		
Leitfähigkeit		
Ionenstärke		

Bei den Untersuchungsparametern kommt der Ermittlung des Sättigungsindex (SI) besondere Bedeutung zu. Er definiert sich als die Differenz des gemessenen pH-Wertes und des, bei der gegebenen Calcium- und Magnesiumhärte, sowie des Gehaltes an Hydrogencarbonat, Sulfat- und Chloridionen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zu erwartenden „Gleichgewichts-pH“. Im Gleichgewicht befindliche Wässer haben einen Sättigungsindex von 0. Bei Anwesenheit überschüssiger und kalkaggressiver Kohlensäure

erhält man negative Werte des Sättigungsindex. Wässer deren Gehalt an freier Kohlensäure kleiner ist als die Gleichgewichtskonzentration und die somit zur Kalkausfällung tendieren, zeigen positive Sättigungsindices (Höll, 1989).

Nach Beendigung jedes Versuchslaufs wurden die Wärmeaustauscher demontiert und auf Beläge und Korrosionserscheinungen untersucht. Dazu wurde die gesamte Länge der Rohrleitungen mit einem Endoskop kontrolliert. Mit Hilfe des Endoskops wurden zur Dokumentation Photographien angefertigt.

Die Masse der gebildeten Beläge wurde gravimetrisch ermittelt. Dazu wurden die Wärmeaustauscher vor und nach dem Versuchslauf gewogen.

Anschließend wurden die Beläge mechanisch entfernt, wozu die Rohre mit einem scharfen Edelstahlwerkzeug durchstoßen, anschließend ausgeschabt und mit einer harten Bürste nachgereinigt wurden. Der Erfolg der Belagentfernung wurde mit dem Endoskop kontrolliert. An allen Rohren wurde die Effizienz der Methode dadurch überprüft, daß die Rohre nach der mechanischen Entfernung mit fünfprozentiger Ameisensäure durchspült wurden, um so die verbleibenden Rückstände chemisch zu entfernen.

Die so gewonnenen Beläge wurden nach 24 stündiger Trocknung bei 105 °C gewogen. Die pulverisierten Beläge wurden mit Hilfe der monochromatischen Röntgendiffraktometrie untersucht; dabei wurden zur Vermeidung von Untergrundstrahlung Präparatträger verwendet, die aus Bergkristall-Einkristallen geschnitten waren.

Zur chemischen Analyse wurden die Inkrustierungen mit Königswasser aufgeschlossen und der Elementgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) bestimmt.

3.4 Ergebnisse

Bevor der erste Versuchszyklus begonnen wurde, lief die Versuchsanlage sechs Wochen, ohne daß die chemischen Bedingungen in der Anlage manipuliert wurden. Während dieses Zeitraumes konnte sich das chemische Gleichgewicht zwischen dem Speicherwasser und dem Kies weitgehend einstellen. In der Literatur wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen einer wäßrigen Lösung und Calcit mit einer Dauer von ca. 21 bis 31 Tagen beschrieben (Strachov, 1951). Außerdem konnte während dieser Einlaufphase die Anlage technisch soweit verbessert werden, daß die folgenden Untersuchungen durch keine nennenswerten Störungen beeinträchtigt wurden.

3.4.1 Erster Versuchslauf bei einem pH-Wert von 6,9

3.4.1.1 Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers

Für den ersten Versuch wurde der pH-Wert des Prozeßwassers durch die Dosierung von CO_2 auf 6,9 eingestellt, wobei ein Schwankungsbereich von 0,2 pH-Einheiten nicht zu vermeiden war. Sonst war die chemische Zusammensetzung der Wasserproben während des Versuchslaufes weitgehend stabil; die beobachteten geringen Konzentrationsschwankungen von Ca, Mg, HCO_3^- und freiem CO_2 sind auf die CO_2 -Dosierung zurückzuführen.

Anhand der Zinkkonzentrationen war ein Transportphänomen zu beobachten. Das Prozeßwasser hatte nach dem Durchströmen der Wärmeaustauscher Zinkkonzentrationen von bis zu 2,1 mg/l aufgenommen. Das Zink fiel anschließend beim Passieren der Sedimentsäulen wieder aus oder wurde adsorbiert, so daß sich die Zinkkonzentrationen im Prozeßwasser mit dem Durchfließen der Säule um durchschnittlich ca. 30% verringerten (vgl. Tab. 7). Die aus den Wärmeaustauschern gelösten Zinkmengen deuten darauf hin, daß sich während der Versuchsdauer keine ausreichende Schutzschicht in den Rohrleitungen ausbilden konnte, die vor einem Lösen der Verzinkung Schutz bot.

Einen weiteren Hinweis auf den Stofftransport des Systems konnte anhand des Sättigungsindex (SI) festgestellt werden. Mit dem Erwärmen des kalten Wassers im Wärmeaustauscher trat eine Übersättigung an Kohlenstoffdioxid auf, da die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid

mit steigender Temperatur abnimmt (vgl. Abb. 3). Kohlenstoffdioxid gaste daher im Wärmeaustauscher aus, und es fehlte damit zugehörige freie Kohlensäure, um die vorhandenen Karbonate in Lösung zu halten. Infolgedessen kam es zur Abscheidung von petrographisch signifikanten Massen von Calcit in den Wärmeaustauschern und in der warmen Sedimentsäule.

Nach der warmen Säule wurde das Wasser beim anschließenden Abkühlen bezüglich Calciumcarbonat wieder untersättigt, sodaß es in diesem Wärmeaustauscher – entsprechend dem Gleichgewichtszustand des Wassers – zu keiner Kalkabscheidung kommen konnte. Das kalte, an Karbonat und Kohlenstoffdioxid untersättigte Wasser nahm beim nachfolgenden Durchfließen der kalten Säule Kohlenstoffdioxid aus dem Gasraum der Anlage auf (entsprechend der ungesättigten Zone eines Aquiferspeichers) und löste wieder Kalksediment. Auf diese Weise kam es zu einem chemischen Stofftransport von Calciumcarbonat aus der kalten Säule in die Wärmeaustauscher und in die warme Säule.

Die Konzentrationsunterschiede dieses Transportprozesses waren allerdings so gering, daß sie durch die in der Analyse üblichen Ungenauigkeiten verdeckt wurden und der Transportmechanismus lediglich anhand der Sättigungsindizes zu verfolgen war.

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der Modellanlage mit dem künstlichen Wärmespeicher der Universität Stuttgart unter vergleichbaren pH- und Temperaturbedingungen, so fallen die hohen Magnesiumkonzentrationen des Wassers der Modellanlage auf. Dies ist vor allem auf den Dolomitanteil des Neckarkieses zurückzuführen. Das karbonatische Neckarsediment war dem Aquifermaterial beigemischt worden, um bei der zeitlichen Beschränkung der Versuchsdurchführung durch den erhöhten Kalkgehalt eine schnellere Reaktion zu erzielen.

Die Sulfat- und Siliziumkonzentrationen der Modellanlage liegen deutlich unter denen des künstlichen Aquiferspeichers, der diese hohen Konzentrationen allerdings erst nach mehrmonatigem Betrieb erreicht hat, sodaß anzunehmen ist, daß das Wasser der Modellanlage bezüglich Sulfat und Silikat noch nicht vollkommen im Gleichgewicht mit dem Speicherkies war.

Tabelle 7: *Physikalisch-chemische Daten bei Beendigung des Versuchslaufes bei einem pH-Wert von 6,9 und des Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart unter vergleichbaren pH- und Temperaturbedingungen*

Beprobungsstelle (siehe Abb. 7)	Nach der kalten Säule	Vor der warmen Säule	Nach der warmen Säule	Vor der kalten Säule	Künstlicher Aquifer Stuttgart
Datum	26.06.89	26.06.89	26.06.89	26.06.89	19.12.88
Allg. Parameter					
Fr. CO ₂ (mg/l)	40,5	37,0	46,4	40,5	22,4
O ₂ (mg/l)	0,46	0,24	0,66	0,23	0,98
DOC (mg/l)	3,6	3,6	3,7	3,5	2,2
pH	6,9	6,9	6,9	7,0	6,9
SI	-0,26	0,30	0,17	-0,12	-0,05
Temp. °C	15	39,9	40,0	16,0	38,6
Redox-Sp (mV)	458,0	355,0	358,0	381,0	419,0
Elemente					
Ca (mg/l)	122,8	123,9	121,8	122,6	117,4
Mg (mg/l)	18,3	18,4	18,5	18,5	9,7
Na (mg/l)	8,5	8,5	8,4	8,4	12,6
K (mg/l)	5,6	5,6	5,8	5,8	4,6
Si (mg/l)	10,1	10,1	10,1	10,2	18,21
Fe (mg/l)	0,12	0,05	0,06	0,05	0,05
Mn (mg/l)	0,63	0,63	0,62	0,61	0,01
Zn (mg/l)	1,79	2,11	1,52	2,19	0,27
Anionen					
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	420,9	422,1	421,5	415,4	181,8
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	44,4	44,5	44,6	45,9	184,6
Cl ⁻ (mg/l)	8,23	8,18	8,39	8,16	8,43

3.4.1.2 Belagbildung in den Wärmeaustauschern

3.4.1.2.1 Optische und gravimetrische Befunde

Nach Beendigung des Versuchslaufs wurden die Rohrwärmeaustauscher in Meterstücke zerlegt und über die gesamte Länge mit einem Endoskop inspiziert. Das Endoskop war mit verschiedenen Objektiven ausgestattet, so daß mit Blickrichtung parallel zur Rohrleitung eingesehen werden konnte, oder mittels einem 45-Grad Winkelobjektiv direkt auf die Wandungen der Rohrleitungen. Eine Halogenlichtquelle sorgte dabei für eine optimale Beleuchtung der Rohre, wobei das Licht mit einem Glasfaserlichtleiter vor die Endoskoplinsse geleitet wurde. Mit Hilfe des Endoskops ließen sich Photographien vom Inneren der Wärmeaustauscher anfertigen.

Nach Versuchsende waren die Wandungen aller Leitungen und Wärmeaustauscher mit einem äußerst dünn-schichtigen Belag überzogen. Dabei waren keine Verdickungen des Belages festzustellen, die zu einer nennenswerten Querschnittsverengung führten.

Im Hinblick auf die Belagfarbe und den korrosiven Angriff der Rohrleitungen war jedoch ein klarer visueller Unterschied zwischen den verschiedenen Wärmeaustauschern zu erkennen.

Der Belag der Erwärmungs-Wärmeaustauscher hatte eine gelblich-weiße bis hellgraue Färbung und wies stellenweise einige kleine ($< 0,5$ mm), unregelmäßig verteilte, rostbraune Verfärbungen auf, die auf einen korrosiven Angriff des Eisenwerkstoffes hindeuteten. Demgegenüber hatten die Wärmeaustauscher, die zur Abkühlung dienten, insgesamt einen eher ockergelben Farbton und waren auffallend stärker von Korrosionserscheinungen betroffen. Hier waren die rostbraunen Verfärbungen nicht nur vereinzelt und als isolierte Inseln zu finden, sondern traten meist linear zusammenhängend in Fließrichtung des Wassers auf (vgl. Abb. 11 und Abb. 12).

Der visuelle Befund der stärkeren Korrosion in den Abkühlungs-Wärmeaustauschern war auch in der chemischen Analyse der Beläge wiedergegeben (vgl. Tab. 9). So war der Eisen-gehalt in diesen Belägen um durchschnittlich 35 % höher als in den Belägen, die sich beim Erwärmungsprozeß bildeten.

Die Ursache für den stärkeren Korrosionsprozeß in den Wärmeaustauschern zur Abkühlung ist in der Kalkaggressivität dieses Wassers zu suchen und spiegelt sich im negativen

Sättigungsindex wider (vgl. Tab. 7). Gegenüber den nachfolgenden Versuchen hatte das Wasser einen niedrigeren pH-Wert und der freie Kohlenstoffdioxidgehalt war erhöht. Unter diesen Bedingungen war die Verzinkung in bezug auf Loch und Spaltkorrosion nicht ausreichend stabil und wurde stellenweise abgelöst. Das freie Eisenmaterial konnte offensichtlich keine wirksame Kalk-Rost-Schutzschicht ausbilden, sodaß es zu den vorgefundenen Korrosionserscheinungen kommen konnte. Nach Höll, 1986, lösen kohlenensäurehaltige Wässer Zink aus den Rohrwandungen; dies gilt vor allem für weiche Wässer und pH-Werte unter 6,5.



Abbildung 11: Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Segment des Temperaturbereiches von 32-40 °C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 6,9

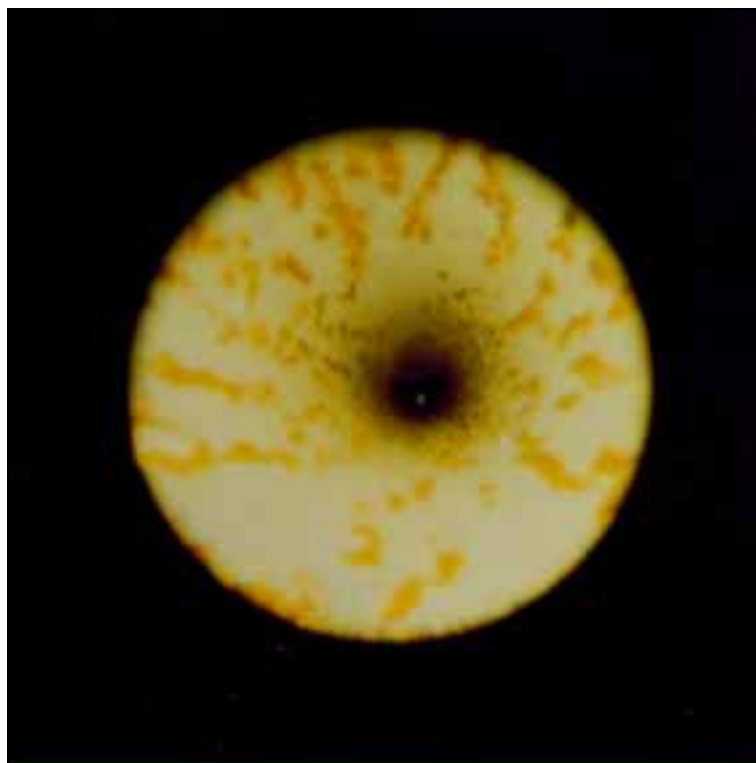


Abbildung 12: Blick in Richtung des Abkühlungs-Wärmeaustauschers im Segment des Temperaturbereiches von 40-32 °C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 6,9

Die Menge an gebildeten Belägen war in diesem ersten Versuchslauf gering. Das Gewicht der mechanisch entfernbaren Beläge lag nach acht Wochen Versuchsdauer zwischen ca. 20 und 50 g pro m² Wärmeaustauscherfläche. Es war keine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur oder vom Ort der Abscheidung festzustellen. In Abb. 13 sind die ermittelten Belagmassen der einzelnen Wärmeaustauschersegmente über der jeweiligen Einlauftemperatur des Segmentes dargestellt.

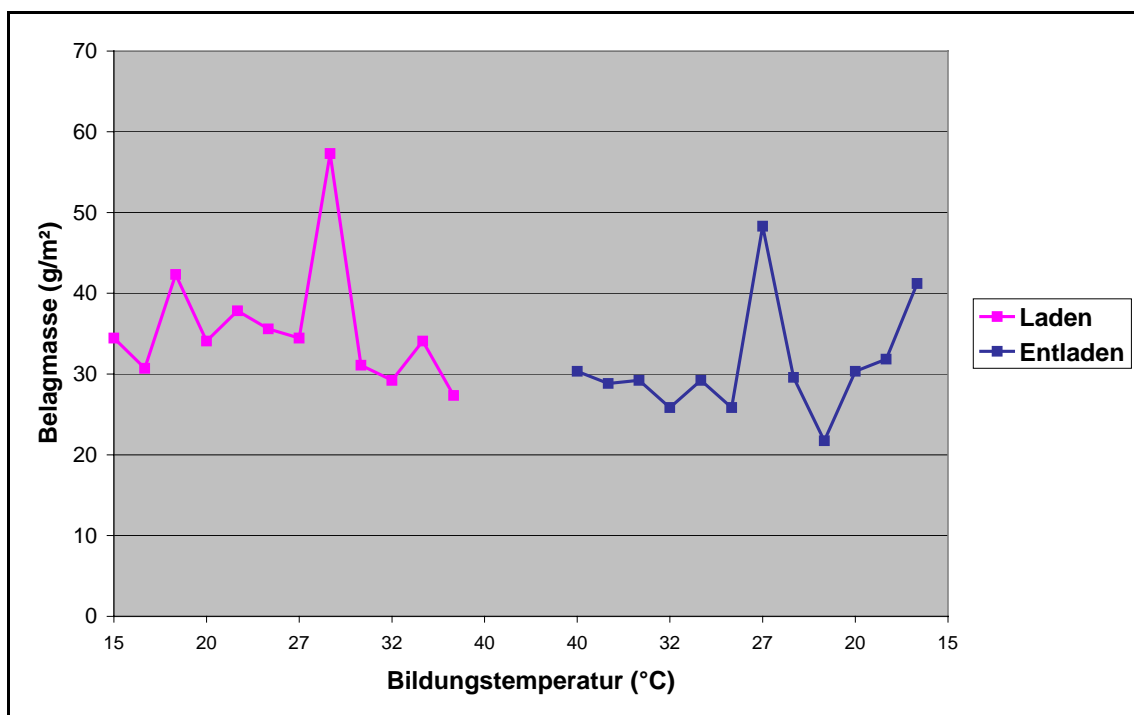


Abbildung 13: *Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach dem ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 6,9*

3.4.1.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Von den aus den Wärmeaustauschern entfernten und pulverisierten Belägen wurden monochromatische röntgendiffraktometrische Analysen durchgeführt. Dabei wurden in allen Wärmeaustauschern unabhängig von der Bildungstemperatur Zinkkarbonat, Calcit, Dolomit und Magnesit vorgefunden (siehe Tab. 8). Während Calcit, Dolomit und Magnesit natürliche Karbonate darstellen, die entsprechend ihren Löslichkeitsgleichgewichten direkt aus den wässrigen Lösungen ausgeschieden wurden, kommt als Zinkkarbonat sowohl die natürliche

Form Hydrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), als auch die aus der Natur nicht bekannte Variante ($\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$) vor.

Des Weiteren konnte in den Wärmeaustauschern, die zum Entladen (Abkühlen) genutzt wurden – zusätzlich zu den kristallin definierten Phasen – noch eine amorphe Phase nachgewiesen werden, die in den Wärmeaustauschern zum Laden (Erwärmen) nicht vorhanden war.

Die Menge der kristallinen Phasen und des Amorphen konnte mit der Röntgendiffraktometrieanalyse nicht quantifiziert werden.

Tabelle 8: *Mineralogische Zusammensetzung der gebildeten Beläge im ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 6,9*

Hydrozinkit, nicht natürliches Zinkkarbonat, Calcit	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ CaCO_3	Reihenfolge der Auflistung nach der Häufigkeit des Vorkommens
Dolomit, Magnesit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ MgCO_3	Vorkommen nur in Spuren
Amorphe Phase		Vorkommen nur beim Abkühlungsprozeß

3.4.1.2.3 Chemische Untersuchungen

Zur chemischen Analyse wurden die Beläge mit Königswasser aufgeschlossen und der Elementgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) bestimmt.

Es zeigte sich dabei, daß das Element Zink den Hauptanteil der Beläge ausmacht, was bei der mineralogischen Untersuchung durch die vorgefundene Dominanz der Zinkkarbonate bestätigt wurde.

Als weitere Elemente kommen vor allem Calcium und Eisen vor, die auf Calcitablagerungen und die makroskopisch festgestellten Rostbildungen zurückzuführen sind. In den Wärmeaustauschern, die zum Entladen genutzt wurden, fanden sich außerdem höhere Konzentrationen an Silizium und untergeordnet auch Natrium. Diese Elemente kommen in keiner der identifi-

zierten Mineralphasen vor, sodaß davon auszugehen ist, daß Silizium in Form einer amorphen natriumhaltigen Abscheidung (Kieselsäure) vorliegt.

Tabelle 9 stellt die chemische Zusammensetzung der Inkrustierungen der einzelnen Rohrsegmente der Wärmeaustauscher dar, sowie die Eingangs- und Ausgangstemperaturen der entsprechenden Segmente. Dabei wird vor allem der relativ hohe Siliziumanteil in der Abkühlungs-Wärmeaustauschern deutlich, der auf eine silikatische Abscheidung hinweist.

Tabelle 9: *Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 6,9 (in mg/g)*

Prozeß	Ladevorgang				Entladevorgang			
	15/20	20/27	27/32	32/40	40/32	32/27	27/20	20/15
Temperatur*								
Calcium	18,0	30,2	17,7	40,6	15,3	42,5	45,6	83,9
Magnesium	0,2	0,5	0,3	0,6	0,5	0,9	0,8	1,6
Mangan	0,4	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Kalium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Natrium	0,2	0,3	0,5	0,2	1,2	1,7	3,0	3,6
Silizium	0,1	n.n.	0,1	n.n.	6,6	7,9	7,5	7,0
Zink	569,1	567,2	562,8	547,7	507,7	292,1	92,9	265,9
Eisen	7,1	4,1	6,3	5,3	11,1	8,2	5,4	6,1

* Temperatur in °C bei Eingang/Ausgang der Wärmeaustauschersegmente

3.4.2 Zweiter Versuchslauf bei einem pH-Wert von 7,3

3.4.2.1 Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers

Für den zweiten Versuchslauf wurde der pH-Wert des Speicherwassers auf 7,3 erhöht, wobei in diesem Versuchslauf keine Schwankungen des pH-Wertes festgestellt wurden. Nach dem Erhöhen des pH-Wertes durch CO₂-Strippung nahmen, auf Grund der neuen Gleichgewichtseinstellung (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht), die Konzentrationen an Calcium um ca. 22 % und an Hydrogencarbonat um ca. 29 % ab. Weiterhin verringerten sich die Magnesiumgehalte um ca. 17 % und die Mangangehalte um ca. 63 %.

Der Rückgang der oben genannten Kationen ist dabei auf Abscheidungen von Karbonaten, im Speziellen von Calcit, Dolomit und Magnesit in den Wärmeaustauschern und in der warmen Säule zurückzuführen (vgl. Kap. 3.4.2.2). Der Stofftransport ließ sich jedoch im Gegensatz zum ersten Versuch nicht klar über die ermittelten Sättigungsindices verfolgen.

Gegenüber dem ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert von 6,9, verringerten sich die Zinkkonzentrationen des Speicherwassers um über 30 %, was durch die starke pH-Abhängigkeit des Zinkabtrags erklärbar ist (Rückert, 1979). Die Zinkkonzentrationen im Wasser nahmen auch beim zweiten Versuch nach dem Passieren der Sedimentsäulen um ca. ein Drittel ab.

Die anderen untersuchten Parameter änderten sich gegenüber dem ersten Versuchslauf bei pH 6,8 nicht, oder nur geringfügig.

Tabelle 10: *Physikalisch-chemische Daten bei Beendigung des Versuchslaufes bei einem pH-Wert von 7,3*

Beprobungsstelle (siehe Abb. 7)	Nach der kalten Säule	Vor der warmen Säule	Nach der warmen Säule	Vor der kalten Säule
Datum:	12.12.89	12.12.89	12.12.89	12.12.89
Allgemeine Parameter				
Fr. CO ₂ (mg/l)	26,4	22,1	22,8	24,2
O ₂ (mg/l)	0,92	1,62	0,52	1,22
DOC (mg/l)	4,70	4,70	4,60	4,70
pH	7,3	7,3	7,3	7,3
SI	-0,02	-0,09	-0,08	0,01
Temp. °C	15,0	40,0	40,0	15,0
Redox-Sp.(mV)	257,0	308,0	230,0	230,0
Elemente				
Ca (mg/l)	94,6	95,2	95,3	95,6
Mg (mg/l)	15,2	15,3	15,1	15,2
Na (mg/l)	10,0	9,38	9,26	9,26
K (mg/l)	5,62	5,58	5,90	5,56
Si (mg/l)	12,0	12,1	12,2	12,1
Fe (mg/l)	0,05	0,07	0,04	0,07
Mn (mg/l)	0,24	0,23	0,23	0,23
Zn (mg/l)	0,75	0,90	0,54	0,88
Anionen				
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	297,7	297,1	294,0	296,5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	67,1	66,6	66,8	66,1
Cl ⁻ (mg/l)	9,15	9,12	9,20	9,03

3.4.2.2 Belagbildung in den Wärmeaustauschern

3.4.2.2.1 Optische und gravimetrische Befunde

Die optische Inspektion der Wärmeaustauscher zeigte, daß die Beläge etwas dickschichtiger ausgebildet waren als im ersten Versuchslauf (vgl. Abb. 11, 12 und 15, 16), so daß die Ausbeute der entfernbaren Beläge um ca. 30 % höher lag.

Abb. 14 zeigt die ermittelten Belagmassen der einzelnen Wärmeaustauschersegmente über der jeweiligen Einlauftemperatur des Segmentes. Dabei wird ersichtlich, daß sich in den Erwärmungs-Wärmeaustauschern mit steigender Temperatur eine zunehmende Belagmasse abschied, wobei dieser Trend jedoch nicht sehr prägnant erschien. Die Belagmassen in den Abkühlungs-Wärmeaustauschern ließen dagegen keinen Trend erkennen, sondern wiesen unabhängig von der Bildungstemperatur ausgewogene Belagmassen auf, was auch optisch durch das homogene Erscheinungsbild zum Ausdruck kam.

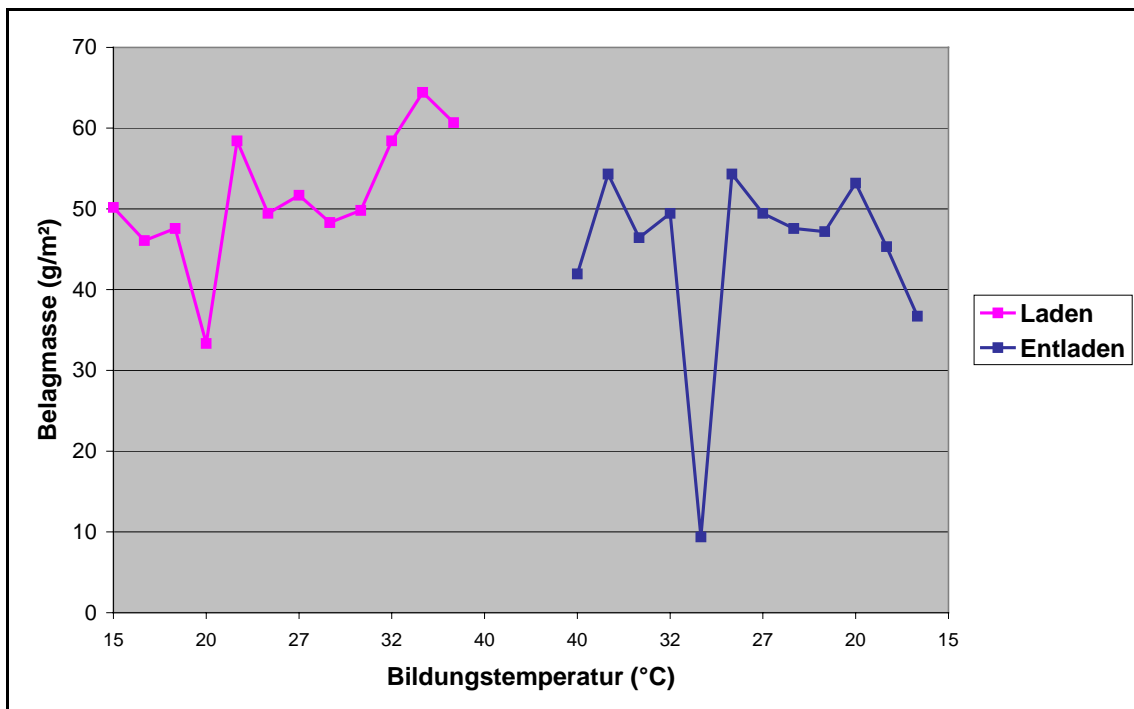


Abbildung 14: *Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach dem zweiten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 7,3*

Die Beläge aller Wärmeaustauscher (zur Abkühlung und Erwärmung genutzt) waren gelblich-weiß, wiesen jedoch mit zunehmender Bildungstemperatur eine hellere Farbe auf. Dieser Befund läßt sich auf Grund der mineralogischen und chemischen Untersuchungen der Beläge nicht erklären.

Wie im ersten Versuch waren keine Verdickungen des Belages mit einhergehenden Querschnittsverengungen festzustellen. Im Gegensatz zum ersten Versuchslauf waren jedoch keine rostbraunen Verfärbungen oder Korrosionserscheinungen erkennbar. Hier war die Menge an überschüssigem korrosiv wirkendem Kohlenstoffdioxid weit geringer, sodaß sich offensichtlich eine wirkungsvolle Kalk-Schutzschicht ausgebildet hatte.



Abbildung 15: Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers, Segment des Temperaturbereiches 32-40 °C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 7,3

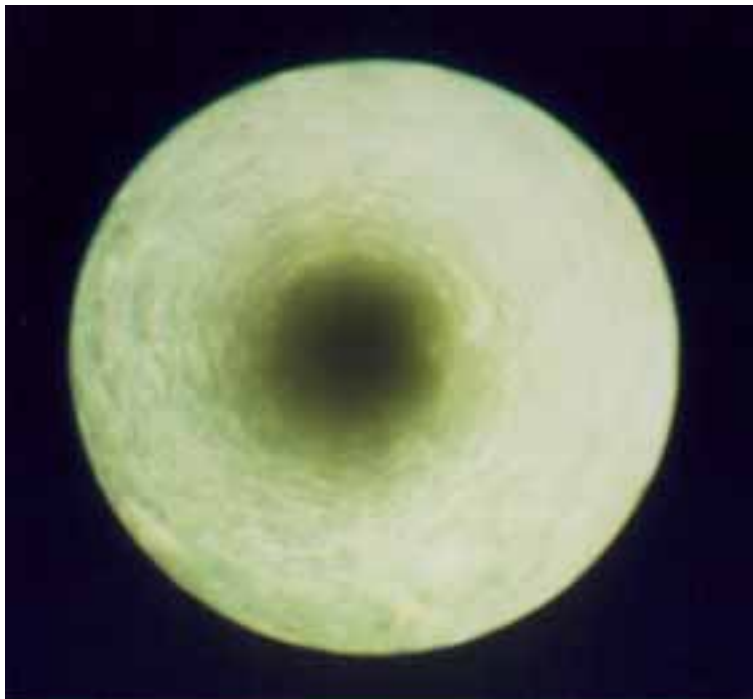


Abbildung 16: Blick in Richtung des Abkühlungs-Wärmeaustauschers, Segment des Temperaturbereiches 40-32 °C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 7,3

3.4.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Die qualitative mineralogische Zusammensetzung der bei pH 7,3 gebildeten Beläge unterschied sich nicht von den bei pH 6,9 gebildeten Belägen, wobei jedoch der Anteil an Dolomit gegenüber dem ersten Versuchslauf wesentlich anstieg. Auch der Anteil der amorphen Phase an den Belägen nahm leicht zu, wobei die amorphe Phase wiederum ausschließlich in den Entlade-Wärmeaustauschern vorkam.

Tabelle 11: *Mineralogische Zusammensetzung der gebildeten Beläge im zweiten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 7,3*

Hydrozinkit, nicht natürliches Zinkkarbonat, Calcit, Dolomit	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ $Zn_4(CO_3)(OH)_6 \cdot H_2O$ $CaCO_3$ $CaMg(CO_3)_2$	Reihenfolge der Auflistung nach der Häufigkeit des Vorkommens
Magnesit	$MgCO_3$	Vorkommen nur in Spuren
Amorphe Phase		Vorkommen nur beim Abkühlungsprozeß

Unter der Annahme, daß der Calciumanteil der Beläge ausschließlich der Mineralphase Calcit zuzuordnen ist, bildete sich in den verzinkten Wärmeaustauschern im Untersuchungszeitraum von acht Wochen eine Schichtdicke an Calcit von max. 22 µm. Hochgerechnet bedeutet dies, daß eine Schichtdicke von 1 mm erst nach ca. 7 Jahren erreicht würde. Es ist allerdings damit zu rechnen, daß die Belagbildung schneller abläuft, nachdem die Nukleierung auf den Oberflächen der Wärmeaustauscher stattgefunden hat.

3.4.2.3 Chemische Untersuchungen

Entsprechend der weitgehenden Übereinstimmung bei den vorgefundenen Mineralphasen des ersten und des zweiten Versuchslaufes, zeigte auch die chemische Zusammensetzung der untersuchten Beläge eine deutliche Übereinstimmung.

Unterschiede gegenüber dem ersten Versuchslauf stellten vor allem die geringeren Zinkanteile und die erhöhten Calcium-, Magnesium- und Mangananteile dar, die auf eine allgemein stärkere Belagbildung zurückzuführen sind. Tabelle 12 gibt die chemische

Zusammensetzung der Inkrustierungen der einzelnen Rohrsegmente der Wärmeaustauschersegmente wieder.

Tabelle 12: *Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem zweiten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 7,3 (in mg/g)*

Prozeß	Ladevorgang				Entladevorgang			
	15/20	20/27	27/32	32/40	40/32	32/27	27/20	20/15
Temperatur*	15/20	20/27	27/32	32/40	40/32	32/27	27/20	20/15
Calcium	41,9	37,6	42,9	37,4	36,6	19,9	23,8	55,9
Magnesium	0,8	0,9	1,0	1,5	1,1	1,1	0,7	1,1
Mangan	0,2	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
Kalium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Natrium	1,1	3,7	1,6	3,0	2,0	2,1	2,4	1,5
Silizium	1,6	7,5	1,7	12,5	12,2	7,4	7,3	17,5
Zink	292,6	373,7	267,4	331,2	296,3	418,0	344,2	327,0
Eisen	24,7	18,6	23,0	36,6	43,8	14,0	8,4	9,9

* Temperatur in °C bei Eingang/Ausgang der Wärmeaustauschersegmente

4 Untersuchungen zur Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen

Die Aquiferwärmespeicherung im natürlichen Grundwasserleiter stellt ein offenes System dar. Dieses System ist im Hinblick auf geochemische Reaktionen gegenüber dem geschlossenen System wesentlich komplizierter, da alle Kornfraktionen des Sediments zu berücksichtigen sind, während in der Regel im geschlossenen System nur eine definierte grobkörnige Kornfraktionen eingebracht ist. Die feinkörnige Fraktion ($< 2 \mu\text{m}$) ist jedoch für die hydraulischen, aber vor allem auch für die geochemischen Prozesse relevant, da sie vorwiegend aus hochreaktiven Tonmineralien besteht. Für viele dieser Mineralien sind derzeit weder die Reaktionen, die mit einer Temperaturerhöhung einhergehen, ausreichend erforscht, noch liegen gesicherte thermodynamische Daten für eine Modellierung der geochemischen Prozesse des Systems vor (Miserez, 1989).

Weiterhin wird in diesem komplexen Mehrstoffsystem eine Prognose über stattfindende Prozesse dadurch erschwert, daß mit dem Grundwasserstrom permanent gelöste Substanzen ins System eingetragen werden und ein dauernder Gasaustausch mit der ungesättigten Zone stattfinden kann.

Bei den Untersuchungen zum offenen System wurde das Verhalten von vier standortspezifischen Sedimenten ermittelt. Dabei wurde bei den Versuchen durch die Variation des CO_2 -Partialdruckes auch der Gasaustausch mit der ungesättigten Zone simuliert. Ein eventueller Stoffeintrag und -austrag ins Speichersystem mit dem Grundwasserstrom konnte jedoch wegen der Komplexität dieses Vorganges bei den Untersuchungen nicht berücksichtigt werden.

4.1 Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlagen

4.1.1 Prinzip der Modellanlagen

Es wurden insgesamt vier Anlagen im Labormaßstab errichtet, um verschiedene Sedimente bezüglich ihrer Eignung für die Wärmespeicherung zu ermitteln. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen richtete sich dabei auf eine potentielle Belagbildung, das heißt auf die Prozesse, die beim Erwärmen der kalten Aquiferwässer in den Wärmeaustauschern stattfin-

den. Die Anlagen simulieren somit den Ladevorgang des Wärmespeicherbetriebs, wobei das Wasser in den Wärmeaustauschern von 18 °C auf 75 °C erwärmt wird.

Die vier Versuchsanlagen bestehen aus sedimentgefüllten Säulen, die sich in einem thermostatisierten Wasserbad befinden und im Kreislauf durchströmt werden. Nach dem Durchströmen der Sedimentsäulen wird das Wasser in einem Wärmeaustauscher erwärmt. Dort kommt es, in Abhängigkeit von der Wasserqualität und Temperaturerhöhung, zu Abscheidungen.

Die Rohrwärmeaustauscher sind im Abstand von jeweils 70 cm mit Temperaturfühlern bestückt, sodaß es möglich ist, über den Ort und die Temperatur der Belagbildung Aussagen zu gewinnen.

Um in den Versuchsanlagen den Gasaustausch mit der ungesättigten Zone zu simulieren, wurde der CO₂-Partialdruck im Gasraum des Ausgleichsbehälters variiert. Dazu wurde mittels einer Gasmischpumpe das erwünschte Luft/CO₂-Gemisch erzeugt und in den Gasraum der Versuchsanlagen gefördert, um hier einen entsprechenden Gasaustausch zu ermöglichen.

Die vier Anlagen, die mit unterschiedlichen Sedimenten gefüllt waren, wurden unter den gleichen Betriebsbedingungen betrieben, sodaß die Reaktionen in den verschiedenen Anlagen unmittelbar miteinander vergleichbar waren.

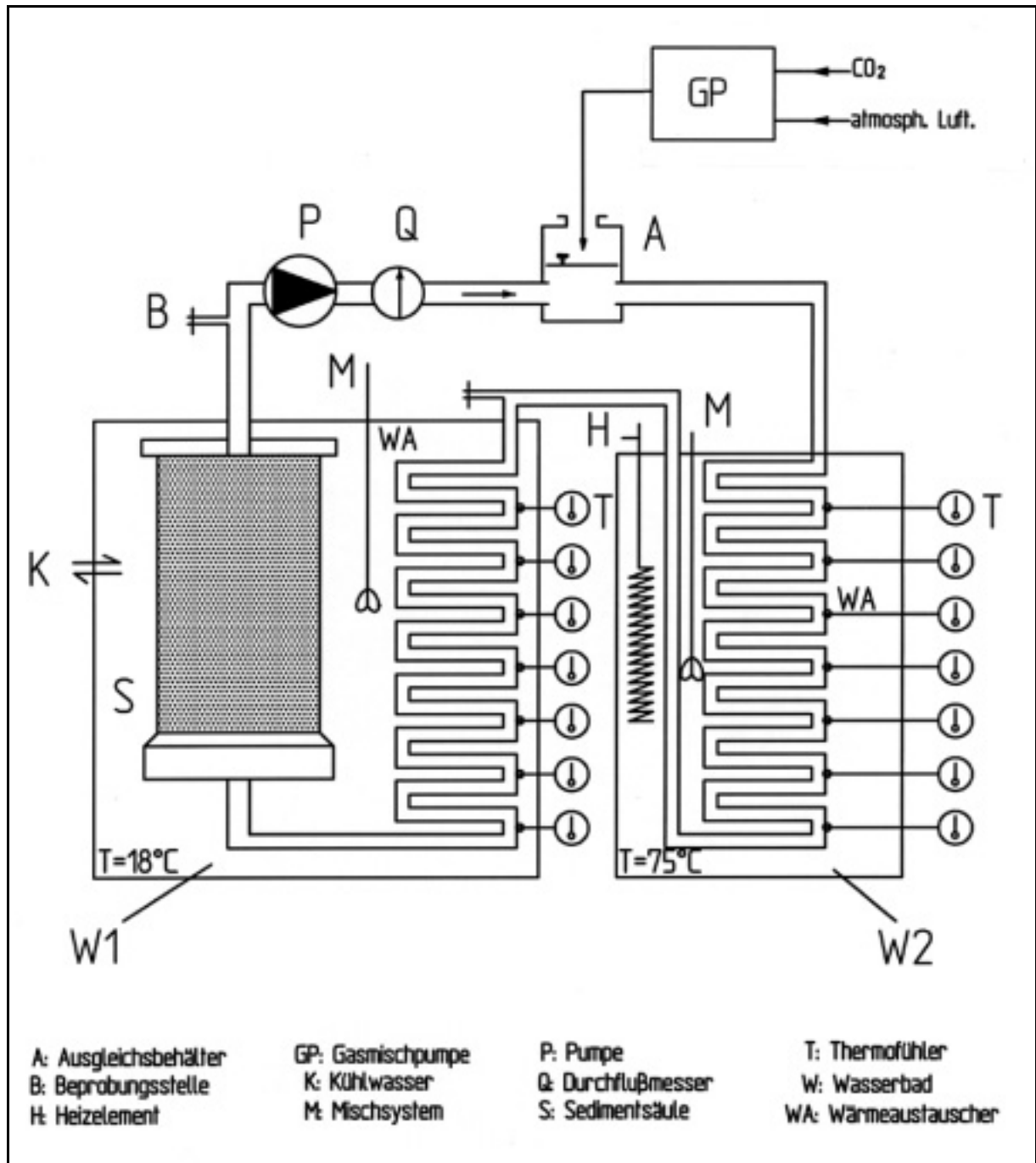


Abbildung 17: Vereinfachtes Funktionsschema der Versuchsanlagen zur Untersuchung von Belagbildungen bei der Wärmespeicherung mit unterschiedlichen Sedimenten

4.1.2 Dimensionierung der Modellanlagen

Die vier Modellanlagen wurden im Labormaßstab aufgebaut. Die Sedimentsäulen hatten einen Durchmesser von 15 cm und eine Länge von 65 cm, was einem Nettovolumen von ca. 11,5 l entspricht. Für die Rohrleitungen und Rohrwärmeaustauscher wurden 1/4 Zoll Rohre aus Schwarzeisen verwendet, die einen Durchmesser von 8,5 mm aufwiesen. Der eingestellte Volumenstrom wurde auf ein turbulentes Fließen in den Wärmeaustauschern ausgerichtet, um realistische Strömungsverhältnisse bei der Belagbildung in diesen Bauteilen zu gewährleisten. Diese Vorgabe führte zu einem Volumenstrom von 15 ml/s, was einem Fluß in den Wärmeaustauschern von ca. 25 cm/s entsprach und zu einer Verweildauer des Wassers in der Säule von ca. fünf Minuten führte.



Abbildung 18: Versuchsanlagen zur Simulation der Wärmespeicherung in verschiedenen natürlichen Aquiferen

4.1.3 Materialauswahl

Für die Materialauswahl beim Aufbau der Versuchsanlagen galten dieselben Kriterien, wie beim Aufbau der Anlage zum Simulieren des künstlichen Wärmespeichers der Universität

Stuttgart (vgl. Kap. 3.2.3). So wurden die Säulen aus Steinzeug errichtet und mit einem Steinzeugdeckel verschlossen, der mit einer Mischung aus Hochofenzement und Quarzmehl auf der Säule befestigt wurde.

Für die Rohrwärmeaustauscher wurden 1/4 Zoll nahtlose Rohre aus Schwarzeisen (nach DIN 2440, 2441, 2444) gewählt, die einen Durchmesser von 8,5 mm aufwiesen. Diese Schwarzeisenrohre werden im Heizungsbau für Warmwasserleitungen verwendet und eignen sich daher in besonderem Maß für die Verwendung beim Bau von Hochtemperaturwärmespeichern.

Beim Anlagenbau wurden keine organischen Materialien eingesetzt. Eine Ausnahme war die Verwendung von Teflon, das in sehr begrenztem Umfang bei den Pumpen und den Abdichtungen der Rohrleitungen sowie der Ummantelung der NiCr-Ni-Thermoelemente (vgl. Kap 3.2.3) verarbeitet wurde.

4.1.4 Klassifizierung der eingesetzten Sedimente

Die Auswahl der Sedimente richtete sich nach möglichen, zukünftigen ATEs-Standorten. Nach einer Studie der geologischen Landesämter der Bundesrepublik Deutschland käme dabei z.B. die norddeutsche Tiefebene, die niederrheinische Bucht, der Oberrheintalgraben und der alpine Molassetrog in Frage (Schmitt, 1982).

Für die Untersuchungen wurden daher zwei quarzreiche Rheinsedimente, ein kalkreiches Neckarsediment und ein mineralogisch sehr heterogener Moränenschotter gewählt. Die Sedimente stammten allesamt aus dem Grundwasserbereich und wurden naß gebaggert, sodaß auch die feinen Kornfraktionen erhalten blieben.

Für den Einbau in die Versuchsanlagen wurden alle Kornfraktionen genutzt, die kleiner als 35 mm waren und die bei allen Sedimenten über 85 Masseprozent des gesamten Kiesel ausmachten.

Die abgetrennte und nicht in die Säulen eingebaute Kornfraktion ist, auf Grund der kleinen spezifischen Oberfläche, nicht maßgebend für die geochemischen Reaktionen in den Anlagen. Außerdem würden die groben Komponenten das homogene Durchströmen der Sedimentsäulen stören.

4.1.4.1 Sediment A (Neckarkies, Rottenburg)

Das Sediment stammte vom Neckarkieswerk Bischoff aus der Kiesgrube Rottenburg und kann als sandiger, schluffiger Kies bezeichnet werden. Die einzelnen Komponenten sind schlecht gerundet und stammen überwiegend aus dem Oberen Muschelkalk. Mit einem Tonanteil von 1,3 Masseprozent hatte das Sediment die größte Tonfraktion der untersuchten Sedimente. Die mineralogische Zusammensetzung wurde mit einer Röntgendiffraktometrieanalyse bestimmt und ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: *Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments A*

Calcit, Dolomit, Quarz,	Reihenfolge der Auflistung nach abnehmender Häufigkeit des Vorkommens
Illit, Muskovit	Vorkommen nur in Spuren

Der Glühverlust des Sediments betrug 37,5 Masseprozent. Das Sediment zeichnete sich durch einen hohen Kalkanteil aus. Der ermittelte Kohlensäuregehalt des Kieses lag bei 31,1 Masseprozent, was einem Kalkgehalt von 84,35 Masseprozent entspricht. Die chemische Zusammensetzung des Kieses wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt und spiegelte den hohen Kalkanteil wider.

Tabelle 14: *Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments A (Angabe in Massenprozent)*

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
< 0,1	2,2	1,8	18,9	0,2	0,2	0,4	73,4	0,1	0,1	2,5

Das Porenvolumen des Testsediments betrug 25,4 %; der in Permeabilitätsversuchen ermittelte Kf-Wert lag bei 15 °C ca. bei $3,1 \cdot 10^{-3}$ m/s.

4.1.4.2 Sediment B (Moränenschotter, Ostrach)

Das Testsediment B stammte aus dem Moränenabbau Jettkofen bei Sigmaringen. Das Sediment war unreif und schlecht sortiert. Es enthielt sowohl grobe Gesteinsblöcke als auch hohe Anteile an verfestigtem Geschiebelehm. Die petrologischen Bestandteile waren Kalkgestein, Gneis, Granit und Flint; die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchung sind in Tab. 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: *Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments B*

Calcit, Dolomit, Quarz, Plagioklas, Orthoklas	Reihenfolge der Auflistung nach abnehmender Häufigkeit des Vorkommens
Illit, Muskovit, Chlorid	Vorkommen nur sehr untergeordnet

Die untersuchte Moränenablagerung hatte einen Kohlensäuregehalt von 18,6 Masseprozent, der Glühverlust wurde mit 17,6 Masseprozent ermittelt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergab die in Tab. 16 dargestellte Zusammensetzung des Kieses.

Tabelle 16: *Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments B (Angabe in Massenprozent)*

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
0,8	2,4	5,1	63,1	0,1	< 0,1	0,9	25,1	0,3	0,1	2,4

Nach dem Einbau in die Versuchsanlage hatte das Sediment ein Porenvolumen von 20,1 %; der Kf-Wert betrug bei 15 °C ca. $6,9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

4.1.4.3 Sediment C (Rheinkies, Iffezheim)

Das Testsediment C kam von der Kiesgrube Iffezheim bei Baden-Baden. Es handelte sich um einen kiesigen Mittelsand, der sehr quarzreich war. Das Sediment hatte mit 0,5 Masseprozent einen sehr geringen Schluff- und Tonanteil. Die einzelnen Sand- und Kiespartikel bestanden nach makroskopischem Befund aus Quarz und Feldspat, untergeordnet wurden auch angewitterte Sandsteinkomponenten vorgefunden.

Tabelle 17: *Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments C*

Quarz, Plagioklas, Orthoklas, Calcit	Reihenfolge der Auflistung nach abnehmender Häufigkeit des Vorkommens
Illit, Muskovit, Chlorid	Vorkommen nur sehr untergeordnet
Kaolinit	Vorkommen in Spuren

Der Kies hatte folgende elementare Zusammensetzung

Tabelle 18: *Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments C (Angabe in Massenprozent)*

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
0,7	0,3	4,7	85,4	< 0,1	< 0,1	1,6	5,8	0,1	< 0,1	1,4

Der Glühverlust des Sediments machte 4,6 Masseprozent aus, der Gehalt an gebundener Kohlensäure betrug 4,4 Masseprozent. Bei einem Porenvolumen von 17,9 % betrug der Kf-Wert des Testsediments bei 15 °C ca. $1,9 \cdot 10^{-4}$ m/s.

4.1.4.4 Sediment D (Rheinkies, Rheinau)

Das Testsediment D kam vom Kieswerk Greffern bei Rheinau. Es handelte sich um einen sehr reinen, gleichförmigen Feinsand, der praktisch tonfrei war. Makroskopisch konnte außer Quarz keine Mineralphase erkannt werden. Die Röntgendiffraktometrieanalyse ergab dagegen ein differenzierteres Bild:

Tabelle 19: *Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments D*

Quarz, Plagioklas, Orthoklas, Calcit	Reihenfolge der Auflistung nach abnehmender Häufigkeit des Vorkommens
Illit, Muskovit,	Vorkommen nur sehr untergeordnet
Kaolinit	Vorkommen in Spuren

Der Glühverlust des Kieses betrug 4,6 Masseprozent. Das Sediment hat mit 4,7 Masseprozent mineralisch gebundener Kohlensäure den geringsten Anteil an Kalk, der allerdings auf Grund der geringen Korngröße eine große Reaktionsoberfläche bot. Die Röntgenfluoreszenzanalyse des Kieses ergab folgende Zusammensetzung:

Tabelle 20: *Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments D (Angabe in Massenprozent)*

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
0,8	0,4	4,4	85,9	< 0,1	0,1	1,5	5,8	0,1	< 0,1	1,1

In der Versuchsanlage wurde ein Porenvolumen von 26,2 % gemessen. Der Kf-Wert betrug bei 15 °C ca. $5,3 \cdot 10^{-5}$ m/s.

4.1.5 Chemische Zusammensetzung des verwendeten Speicherwassers

Als Speicherwasser wurde, analog zum Wärmespeicher der Universität Stuttgart und zu der großen Modellanlage, Trinkwasser der Bodenseewasserversorgung verwendet. Die Ergebnisse der chemischen Analyse des Wassers sind unter Kap. 3.2.5 aufgelistet.

4.2 Untersuchungsprogramm

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in einem direkten Vergleich von verschiedenen potentiellen Aquifersedimenten und ihres Mineralbestandes. Dabei sollte auch der Einfluß des Gasaustausches vom Speicherwasser mit der ungesättigten Zone berücksichtigt werden.

Auf Grund der biochemischen Prozesse im Boden ist der Gehalt an CO₂ im Boden und im Porenwasser stark angereichert und um den Faktor 10 bis 100 höher gegenüber der Atmosphäre und dem Oberflächenwasser (vgl. Tab. 21). Die erhöhte CO₂-Konzentration in der ungesättigten Zone beeinflusst die Mineralisation des Grundwassers besonders hinsichtlich der Karbonathärte und wirkt somit unmittelbar auf die Belagbildung.

Tabelle 21: *Partialdrücke und Gehalte von CO₂ und O₂ in der Atmosphäre und in der Bodenluft mit den entsprechenden Gleichgewichtswässern (nach Matheß)*

K_T (10⁻⁵ Pa)	Partialdruck bei 10⁻⁵ Pa		Konzentration im Wasser (mg/l)	
	Atmosphäre	Bodenluft	Atmosphäre	Bodenluft
O ₂ 0,0384	0,21	0 - 0,21	11,9	0 - 11,9
CO ₂ 1,1944	0,0003	0,003 - 0,03	0,7	7 - 70

K_T = thermodynamischer Gleichgewichtskoeffizient bei 10°C

Vor allem bei flachen Aquiferen ist eine ständige Zufuhr von CO₂ über den Gasaustausch mit der Bodenluft gegeben. Bei tiefer liegenden Teilen des Grundwasserleiterkomplexes ist dagegen der Wasseraustausch und damit die CO₂-Zufuhr mit den Infiltrationswässern eingeschränkt und nähert sich den Bedingungen eines geschlossenen Grundwassersystems immer mehr an, für das ein geringes Kalklösungsvermögen charakteristisch ist (Kanz et al., 1978).

Um in den Versuchsanlagen die stark schwankenden CO₂-Gehalte der Bodenluft des offenen Systems zu simulieren, wurde im Ausgleichsgefäß der Versuchsanlagen – wo das Anlagenwasser mit der Atmosphäre in Kontakt trat – ein definierter CO₂-Partialdruck erzeugt, der in drei Versuchsreihen variiert wurde. Bei der Auswahl der CO₂-Partialdrücke orientierte man sich an den in der Natur vorgefundenen Bedingungen (vgl. Tab. 21). So wurde in den Versuchsreihen der CO₂-Partialdruck auf 0,02 bar, 0,03 bar und 0,05 bar eingestellt.

Um eine vergleichende Untersuchung durchzuführen wurden die vier Versuchsanlagen bei jedem Versuchszyklus über einen Zeitraum von jeweils sechs Wochen unter gleichen physikalischen Bedingungen wie Temperatur, Fließgeschwindigkeit und CO₂-Partialdruck betrieben.

Während der Betriebsdauer der Anlage wurde die Entwicklung der chemischen Parameter durch eine zwei- bis dreiwöchige Beprobung des Speicherwassers überwacht. Im ersten Versuchslauf wurden dazu die Wasserproben nach dem Passieren der Sedimentsäule entnommen; ab dem zweiten Versuchslauf wurden weitere Probenahmestellen nach dem Passieren des Wärmeaustauschers eingerichtet (vgl. Abb. 17). Die Wasserproben wurden analog den Versuchsreihen zum geschlossenen System untersucht (vgl. Kap. 3.3).

Nach Beendigung jedes Versuchslaufs wurden die Wärmeaustauscher demontiert und auf Beläge und Korrosionserscheinungen untersucht. Dazu wurde die gesamte Länge der Rohrleitungen mit einem Endoskop kontrolliert und die Befunde fotografisch dokumentiert.

Die Masse der gebildeten Beläge wurde gravimetrisch ermittelt. Anschließend wurden die Beläge mechanisch entfernt (vgl. Kap. 8.3). Die so gewonnenen Beläge wurden nach 24 stündiger Trocknung bei 105 °C gewogen, pulverisiert und mit Hilfe der monochromatischen Röntgendiffraktometrie untersucht

Die chemischen Analyse der Inkrustierungen erfolgte nach einem Aufschluß mit Königswasser mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES).

Für jeden Versuchslauf wurden neue Rohre für den Wärmeaustauscher verwendet.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Erster Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar

4.3.1.1 Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers

Bei dem vorgegebenen CO₂-Partialdruck von 0,05 bar stellte sich in allen Anlagen ein pH-Wert von 6,8 ein, so daß die Versuche im leicht sauren Bereich erfolgten.

Nach einer Woche Betriebsdauer waren die Speicherwässer weitgehend im Gleichgewicht mit den Sedimenten, und die chemischen Parameter waren konstant.

Die Wässer, die mit den karbonatreichen Sedimenten A und B in Kontakt waren, wiesen gegenüber den Wässern der quarzvorherrschenden Ablagerungen C und D um nahezu 100 % höhere Magnesiumgehalte auf. Dies ist auf den hohen Dolomitgehalt der Sedimente A und B zurückzuführen.

Obwohl die untersuchten Sedimente stark unterschiedliche Karbonatanteile aufwiesen, lag der Calciumgehalt der verschiedenen Wässer in der gleichen Größenordnung zwischen ca. 85 und 105 mg /l. Dies ist damit zu erklären, daß selbst die kalkarmen Sedimente immerhin noch ca. fünf Masseprozent gebundene Kohlensäure enthielten. Somit standen ausreichend Karbonate zur Auflösung zur Verfügung, um bei den vorgegebenen CO₂-Partialdrücken das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht einzustellen. Der Kalkgehalt der Sedimente war somit nicht der limitierende Faktor für die Aufhärtung des Wassers.

Das Wasser in der Anlage D hatte mit 63,3 mg/l den höchsten Sulfatgehalt, wofür die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Sediments keine Erklärung bot. Sulfationen sind geochemisch sehr beweglich und stellen in nahezu allen Grundwässern einen geogenen Hauptbestandteil dar (Ausnahme: Grundwässer in stark reduzierenden Verhältnissen), so daß selbst der erhöhte Sulfatgehalt der Anlage D nach Schleyer und Kerndorff, 1992, noch im geogenen Normalbereich eines Lockersedimentes liegt.

Tabelle 22: Chemische Wasserzusammensetzung nach dem Durchströmen des Ausgleichsgefäßes vor Beendigung des ersten Versuchslaufs bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar (in mg/l)

	Anlage A	Anlage B	Anlage C	Anlage D
Allg. Parameter				
Fr. CO ₂ (mg/l)	45,3	46,1	54,7	39,9
DOC (mg/l)	2,4	2,3	1,3	1,6
pH	6,8	6,8	6,8	6,8
Elemente				
Ca (mg/l)	87,6	89,0	103,6	97,5
Mg (mg/l)	14,4	14,2	8,7	8,5
Na (mg/l)	6,1	6,5	5,6	6,0
K (mg/l)	2,7	3,0	3,7	4,3
Si (mg/l)	3,3	3,2	1,9	2,0
Fe (mg/l)	0,3	0,3	0,1	0,1
Mn (mg/l)	3,3	0,2	0,2	0,1
Anionen				
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	300,7	292,8	311,1	274,5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	41,4	41,0	37,6	63,3
Cl ⁻ (mg/l)	6,5	6,7	6,2	6,2

4.3.1.2 Untersuchungen der Beläge in den Wärmeaustauschern

4.3.1.2.1 Optische und gravimetrische Befunde

Die Beläge in den Wärmeaustauschern der verschiedenen Testsedimente waren optisch weitgehend einheitlich ausgebildet. So trat auch in allen Wärmeaustauschern bei einer Bildungstemperatur von ca. 50 °C unvermittelt ein scharfer Übergang im Aussehen der Beläge ein, der sich über eine Rohrlänge von ca. 30 bis 80 cm, beziehungsweise über einen Temperaturbereich von ca. 10 bis 15 °C, vollzog.

Die gebildeten Beläge waren bis zu einem Temperaturbereich von 50 °C, gelblich-braun, stellenweise rötlich ausgebildet (vgl. Abb. 19). Im Gegensatz zu den Untersuchungen zum geschlossenen Speichertyp waren die Oberflächen dieser Inkrustierungen bei gleicher Bildungstemperatur eher porös und schalig aufgebaut.

Wie in Abb. 19 zu sehen ist, wiesen die Oberflächen teilweise Strukturen auf, die an sedimentäre Strömungsmarken (Reading, 1981) erinnerten. Dies deutet darauf hin, daß die Beläge nicht ausschließlich durch eine Reaktion mit der Rohrwandung entstanden sind, wie es bei der Ausbildung von Kalk-Rost-Schutzschichten der Fall ist (vgl. Kap. 5.2.1). Wahrscheinlich fällt ein nicht unerheblicher Teil der Belagmasse direkt im Prozeßwasser aus und wird in Suspension transportiert, bis die Strömung eine Sedimentation unter Ausbildung dieser charakteristischen Strömungsmerkmale zuläßt. Nach der Sedimentation erfolgt möglicherweise eine diagenetische Verfestigung der Beläge.

Für die Aquiferwärmespeicherung bedeutet das in der Praxis, daß nicht sedimentierte Ausfällungen in Suspension zur Injektionsstelle transportiert werden können und dort zu Verstopfungen (clogging) führen. Tatsächlich ist das clogging beziehungsweise die kontinuierliche Verminderung der Permeabilität im Bereich der Injektionsbrunnen ein bekanntes Problem der Aquiferwärmespeicherung (Probert et al., 1994).

Die Inkrustierungen, die sich bei einer Temperatur von über 50 °C bildeten (vgl. Abb. 20), waren hellgrau bis stahlgrau. Der rötliche bzw. braune Farbton fehlte hier vollständig. Die Beläge zeigten insgesamt eine glattere Oberfläche und wiesen keine Ähnlichkeiten zu den

oben beschriebenen Strömungsphänomenen auf. Die Inkrustierungen hafteten den Rohrwandungen eher lose an und neigten zum Abblättern und Abbröckeln.

Die lose Anhaftung der Beläge zeigte sich auch bei deren Entfernung durch Abschaben mit einem scharfen Edelstahlwerkzeug und mit Bürsten, was sehr einfach und ohne wesentliche Kraftanstrengung gelang. Die Überprüfung der Effizienz der mechanischen Entfernung der Beläge durch eine chemische Behandlung der Rohre mit Ameisensäure zur Beseitigung eventueller Rückstände (vgl. Kap. 8.3) ergab, daß die Beläge zu über 95 % mechanisch entfernbar waren. Bereits die Untersuchungen von Snijders, 1994, deuteten auf eine lose Anhaftung der Beläge hin. Dies gilt zumindest für die Beläge der frühen Bildungsphase. Bei Snijders's Untersuchungen wurden in den Wärmeaustauschern mit gutem Erfolg Schwebekörper aus Quarz- und Calcitpellets integriert, um so gebildete Beläge von den Oberflächen der Wärmeaustauscher zu erodieren beziehungsweise bevorzugt auf den Calcitpellets aufwachsen zu lassen.



Abbildung 19: *Testanlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 48 °C*



Abbildung 20: *Testanlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 53 °C*

Die Gewichtsmenge der nach der beschriebenen Methode entfernbaren Inkrustierungen (vgl. Kap. 8.3) schwankte im Bereich zwischen 50 und 320 g/m² Wärmeaustauscherfläche.

Im Hinblick auf die optisch festgestellten Veränderungen der Farbe und der Morphologie der Beläge kam jedoch gravimetrisch im ersten Versuchslauf bei keiner Anlage die erwartete Abhängigkeit der Belagmasse von der Temperatur oder vom Ort der Belagbildung klar zum Ausdruck (vgl. Abb. 21). Dies lag sicherlich daran, daß die Versuchsdauer von ca. 8 Wochen für die zu beobachtenden Prozesse der Belagbildung relativ kurz war und sich somit nur geringe Belagmassen ausbilden konnten. Mengenmäßige Divergenzen der Inkrustierungen in den einzelnen Wärmeaustauschersegmenten waren somit nicht signifikant oder wurden von Meßungenauigkeiten bei der gravimetrischen Ermittlung der Belagmassen überdeckt.

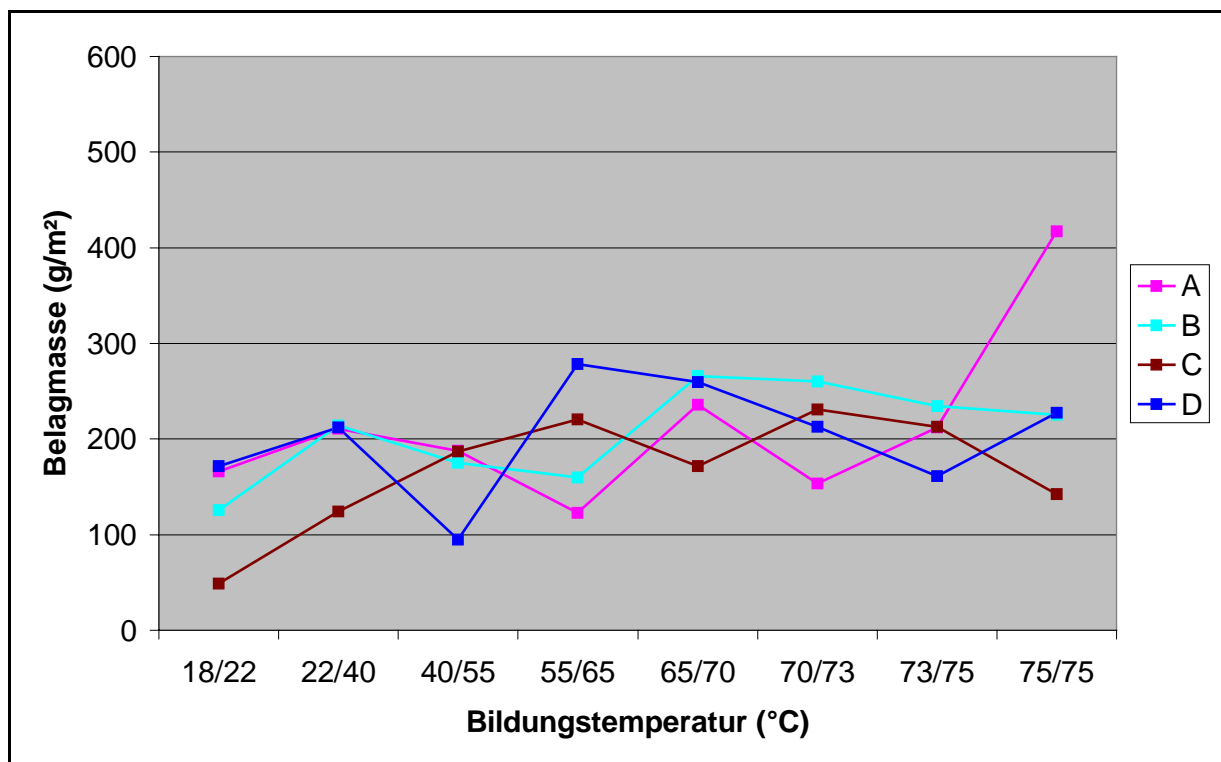


Abbildung 21: *Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar*

4.3.1.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Die mineralogische Zusammensetzung der in den vier Anlagen entstandenen Beläge zeigte sich qualitativ weitgehend identisch. In allen Anlagen bildete sich Calcit, Goethit zusammen mit Groutit und Maghemit.

Das Maximum der Calcit-Belagbildung war in allen Anlagen nach einer Fließstrecke im Wärmeaustauscher von ca. fünf Metern erreicht, wobei das Wasser die maximale Temperatur von 75 °C erlangt hatte. Dabei waren die Anlagen mit dem Neckarsediment (A) und mit der Moränenablagerung (B) von der Calcitbildung am stärksten betroffen, und es war in diesen Anlagen bei Temperaturen über 50 °C auch Dolomit nachzuweisen. Für die stärkere Calcitbildung in den Anlagen A und B gibt es im Hinblick auf den Wasserchemismus keine Begründung, da die für die Calciumcarbonatabscheidung relevanten Wasserinhaltsstoffe (Calcium, Hydrogencarbonat, freie Kohlensäure) in vergleichbarer Konzentration zu den anderen Anlagen vorlagen. Es ist allerdings denkbar, daß die erhöhten Calcitmassen in den Wärmeaustauschern dieser Anlagen auf das Einspülen und Sedimentieren von kalkiger Suspension aus den Sedimentsäulen zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zur Calcitbildung nahm der Goethitgehalt mit der Temperatur ab. Goethit dominierte in den Inkrustierungen bis zu Temperaturen von 40 °C und war ab 50 °C Bildungstemperatur nur noch in Spuren zu finden. Dieser Wechsel der vorherrschenden Mineralphasen ist sicherlich auch der Grund für den oben beschriebenen farblichen Übergang der Beläge im Temperaturbereich von ca. 50 °C von gelblich-braunen Tönen hin zu hellgrauen Farben.

Goethit kam in der Regel zusammen mit Groutit vor. Auf Grund der Isomorphie ist zu vermuten, daß diese Minerale nicht als Einzelkomponenten vorlagen, sondern Mischkristalle bildeten, was aber mit der angewandten Methode nicht nachzuweisen war.

Während sich Calcit und Dolomit unmittelbar aus den Inhaltsstoffen der Wässer abgeschieden haben und durch das Verschieben des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts mit der Erwärmung des Wassers bedingt sind, ist Goethit ein Korrosionsprodukt des Eisenwerkstoffes und gilt in der Literatur als eine wichtige Komponente der Deckschichten. Siehe Kölle und Rösch (1980); Kölle und Sontheimer (1977); Sontheimer, Kölle, und Rudek (1979).

Das Fehlen von Goethit in den Wärmeaustauschersegmenten mit Temperaturen > 50 °C läßt vermuten, daß hier eine rasche Abscheidung von Calcit stattfand, die eine Sauerstoffkorrosion des Werkstoffes und damit die Bildung einer homogenen Kalk-Rost-Schutzschicht weitgehend ausschloß.

Der Anteil an Maghemit blieb über die gesamte Strecke der Wärmeaustauscher in etwa konstant.

In keiner Anlage war Magnesit, oder ein Mn-Ca-Karbonat nachzuweisen, wie es bei Untersuchungen zum geschlossenen Wärmespeichersystem der Fall war.

Tabelle 23: *Mineralogische Zusammensetzung der im ersten Versuchslauf gebildeten Beläge bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar*

Calcit,	CaCO ₃	Häufigkeit mit steigender Temperatur zunehmend
Goethit, Maghemit,	FeOOH Fe ₂ O ₃	Häufigkeit mit steigender Temperatur abnehmend
Dolomit,	CaMg(CO ₃) ₂	Vorkommen in Spuren in Anlage A und B bei Temperaturen über 50°C
Groutit	MnOOH	Vorkommen in Spuren bei Temperaturen unter 50°C

4.3.1.2.3 Chemische Untersuchungen

Auch die chemische Zusammensetzung der Inkrustierungen zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. So stieg am auffälligsten der Calciumgehalt der Beläge mit der Bildungstemperatur an, wogegen der Eisengehalt mit der Bildungstemperatur stark abnahm. Herrschte Eisen in den Belägen, die sich bei niedrigen Temperaturen bildeten vor, gewann Calcium im oberen Temperaturbereich zunehmend an Bedeutung und machte ab einer Temperatur von 65-70 °C Bildungstemperatur den Hauptbestandteil der Inkrustierung aus.

Dies stimmte sehr gut mit dem visuellen Befund (Übergang im Aussehen der Beläge) und der mineralogischen Beobachtung überein. So ist zu vermuten, daß sich erst ab Temperaturen

über 50 °C rasch eine dichte Calcitschicht ausbildete, die die Eisenleitungen vor starker Korrosion beziehungsweise Goethitbildung schützte.

Die Magnesium- und Mangangehalte der Beläge nahmen mit steigender Bildungstemperatur ebenfalls zu, jedoch nicht in demselben Umfang wie der Calciumgehalt. Stieg der Calciumgehalt der Beläge bei Erhöhung der Bildungstemperatur von 40 auf 75 °C um durchschnittlich ca. 350% an, stieg der Magnesiumgehalt dabei lediglich um ca. 150 %. Dolomit ist in etwa um den Faktor vier löslicher als Calcit, so daß diese Mineralphase bei der Belagbildung unter den typischen Bedingungen der Aquiferwärmespeicherung im Vergleich zu Calcit kaum relevant ist. Nur in den Belägen der Anlagen mit dolomithaligen Sedimenten (Anlage A und B) kam es zur Abscheidung geringer Mengen an Dolomit. Die geringeren Mengen an Magnesium und Mangan in den Inkrustierungen der dolomitfreien Anlagen C und D sind sicherlich auf den Einbau dieser Elemente ins Calcitgitter (Mischkristallbildung) zurückzuführen.

Tab. 23 stellt die chemische Zusammensetzung der Inkrustierungen der einzelnen Rohrsegmente des Wärmeaustauschers sowie die Eingangs- und Ausgangstemperaturen der entsprechenden Segmente dar.

Tabelle 24: Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem ersten Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar (in mg/g)

Anlage A									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	n.b.	13,5	113,0	212,6	189,3	n.b.	245,0	258,0	305,9
Magnesium	n.b.	2,9	3,1	5,4	4,9	n.b.	5,3	5,8	5,6
Mangan	n.b.	3,2	3,6	4,1	5,1	n.b.	3,3	9,9	6,2
Kalium	n.b.	1,0	0,7	1,2	0,9	n.b.	0,8	1,0	0,4
Natrium	n.b.	0,4	0,4	0,3	0,4	n.b.	0,5	0,7	0,8
Silizium	n.b.	3,4	0,5	5,2	0,1	n.b.	0,7	0,1	5,5
Eisen	n.b.	621,9	351,2	292,5	226,0	n.b.	150,0	128,5	14,8

Anlage B									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	54,3	46,6	55,1	108,9	180,0	208,8	262,0	287,0	295,7
Magnesium	3,9	3,1	4,0	5,6	4,6	4,0	5,2	5,3	5,3
Mangan	2,2	2,6	3,0	2,9	5,1	4,6	5,1	5,5	8,3
Kalium	n.n.	0,5	0,5	0,5	0,8	0,2	0,3	0,2	0,1
Natrium	0,6	0,6	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4	0,4	0,1
Silizium	7,7	6,6	n.b.	4,0	n.b.	3,0	n.b.	n.b.	1,6
Eisen	472,5	565,9	456,0	465,5	279,0	137,4	151,0	96,8	140,9

Anlage C									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	n.b.	158,3	198,4	302,7	197,0	n.b.	175,3	255,3	n.b.
Magnesium	n.b.	1,9	2,4	2,8	2,2	n.b.	2,3	2,8	n.b.
Mangan	n.b.	3,0	2,8	3,9	3,2	n.b.	3,0	6,6	n.b.
Kalium	n.b.	0,4	0,6	0,4	0,4	n.b.	0,6	0,5	n.b.
Natrium	n.b.	0,6	0,4	0,6	0,4	n.b.	0,7	0,4	n.b.
Silizium	n.b.	0,3	0,1	3,1	0,6	n.b.	0,2	0,5	n.b.
Eisen	n.b.	383,2	246,0	169,7	238,6	n.b.	231,7	156,5	n.b.

Anlage D									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	n.b.	123,3	124,2	186,7	193,0	289,4	239,5	256,6	289,4
Magnesium	n.b.	2,0	1,8	2,1	2,5	2,7	2,7	2,7	2,8
Mangan	n.b.	2,2	2,7	3,2	3,2	3,2	2,7	3,3	3,4
Kalium	n.b.	0,5	0,6	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,3
Natrium	n.b.	0,8	0,6	0,6	0,4	0,5	0,3	0,4	0,3
Silizium	n.b.	5,3	n.b.	0,4	0,3	2,4	0,6	1,3	0,3
Eisen	n.b.	401,2	361,3	327,5	251,2	160,0	188,9	136,9	165,2

* Temperatur in °C bei Eingang/Ausgang der Wärmeaustauschersegmente

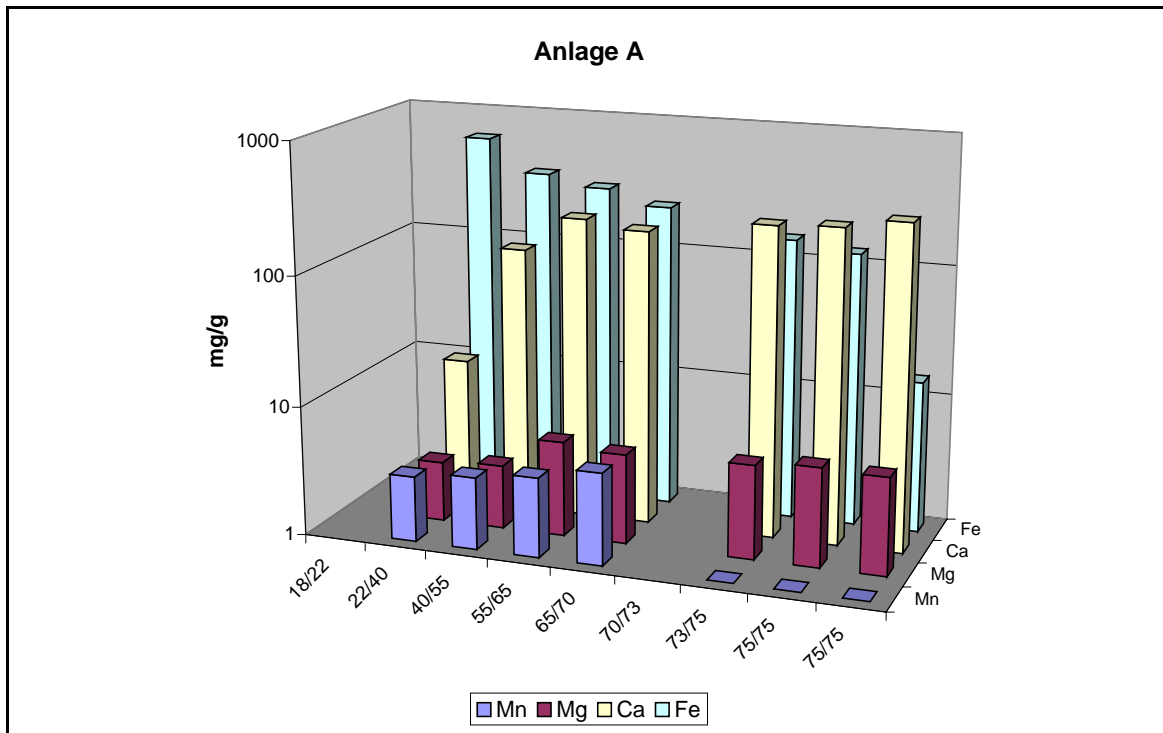


Abbildung 22: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

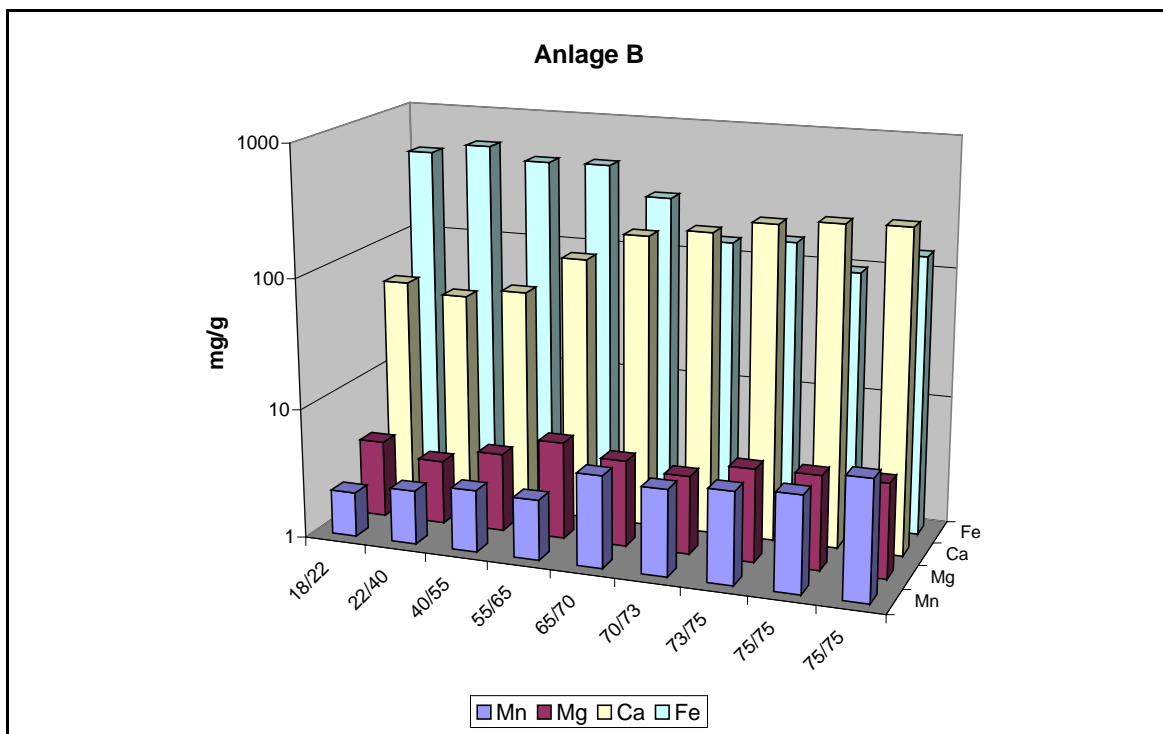


Abbildung 23: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

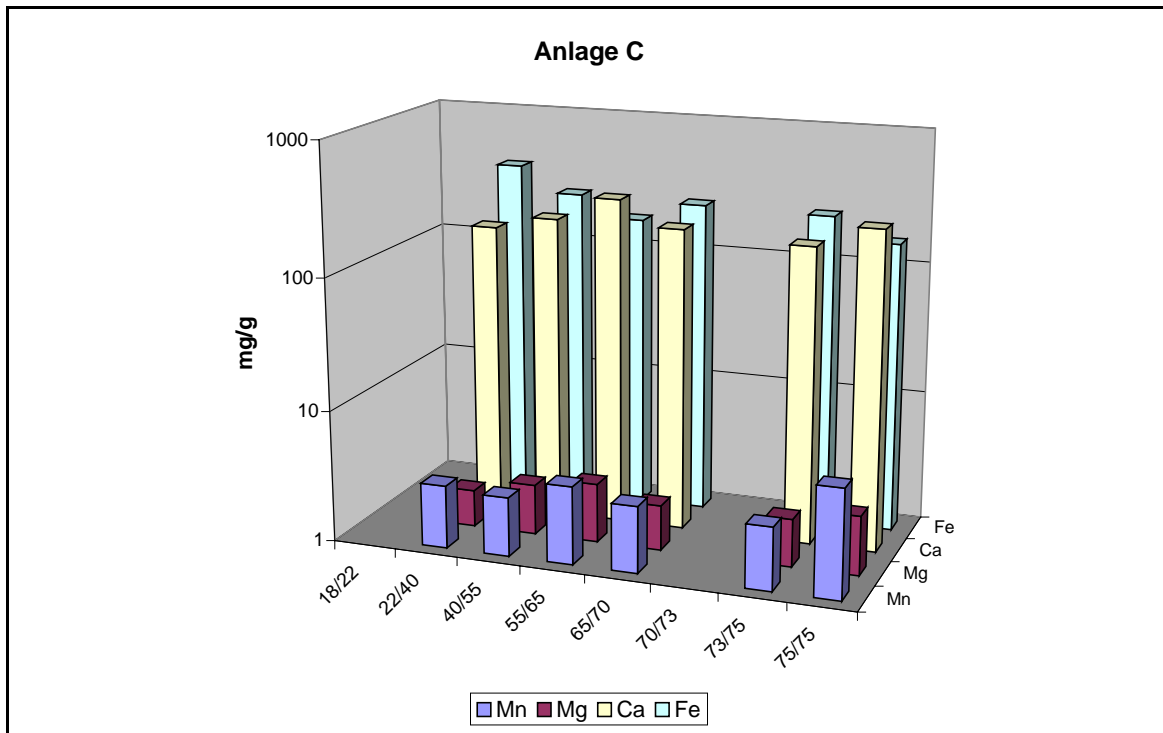


Abbildung 24: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage C nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur

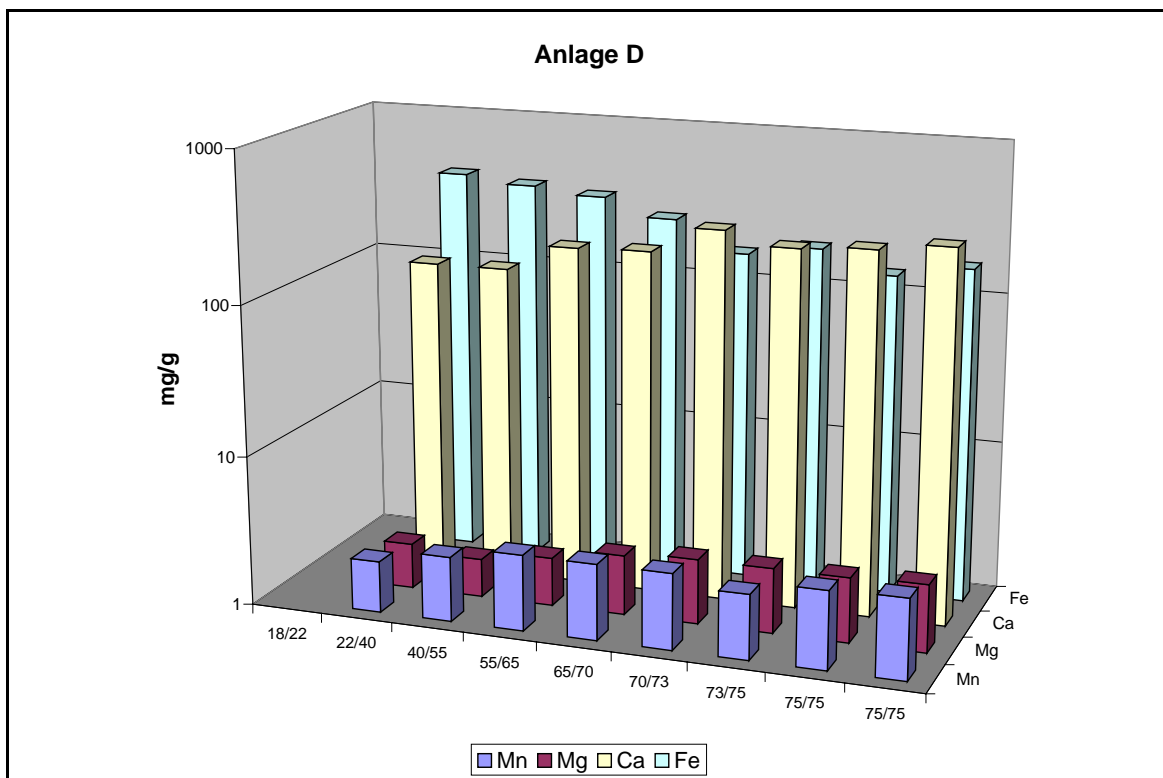


Abbildung 25: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage D nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur

4.3.2 Zweiter Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar

4.3.2.1 Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers

Mit der Absenkung des CO₂-Partialdrucks von 0,05 auf 0,02 bar vom ersten zum zweiten Versuchslauf stieg der pH-Wert aller Anlagen (gemessen am Auslauf der Säulen) nach wenigen Tagen von 6,8 auf einen Wert von 7,35 bis 7,40 an und blieb über die Versuchsdauer konstant.

Im Vergleich zum ersten Versuchslauf nahmen die Calciumkonzentrationen der Anlagen A, B und C um ca. ein Drittel ab, während die Calciumkonzentration in der Anlage D nahezu konstant blieb.

Waren die Magnesiumgehalte der Prozeßwässer, die mit dolomithaltigen Sedimenten in Kontakt standen beim ersten Versuchslauf gegenüber den Prozeßwässern der dolomitfreien Anlagen um nahezu 100 % erhöht, gingen im zweiten Versuch mit der Absenkung des CO₂-Partialdrucks die Magnesiumgehalte aller Anlagen auf ein vergleichbar niedriges Niveau zurück. Die Löslichkeit der Magnesiumcarbonate ist im Allgemeinen höher als die der Calciumcarbonate. Die Prozesse sind dabei allerdings komplizierter, da verschiedene Formen von Magnesiumcarbonaten und Hydroxocarbonaten auftreten und inkongruente Lösungsvorgänge vorherrschen. Zudem sind nach Merkel et al., 1996, einige Gleichgewichtsreaktionen nicht reversibel beziehungsweise laufen nur sehr langsam ab. Bei der Veränderung des CO₂-Partialdrucks kommt es daher bezüglich der Magnesiumkonzentrationen nicht zu einer so schnellen und direkten Reaktion wie bei den Calciumkonzentrationen.

Das Ansteigen des Sulfatgehaltes in der Anlage D um über 100% auf 142,4 mg/l erschien ungewöhnlich, da die Sulfatgehalte in den Vergleichsanlagen um bis zu 50 % abnahmen und daraufhin lediglich im Bereich zwischen 15 und 21 mg/l SO₄²⁻ lagen. Grund für dieses Phänomen könnte eventuell die Präsenz von geringen Anteilen an gips- oder anhydrithaltigen Gesteinspartikeln sein, die bei der Röntgendiffraktometrieanalyse nicht erfaßt wurden. Steht ein Wasser in Kontakt mit solchen Mineralien, so wird der Calciumgehalt des Wassers vom Gipslöslichkeitsprodukt bestimmt. Auf diese Weise können Calciumkonzentrationen bis 600 mg/l erreicht werden (Hem, 1985).

Tabelle 25: Chemische Wasserzusammensetzung nach dem Durchströmen des Ausgleichsgefäßes vor Beendigung des zweiten Versuchslaufs bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar (in mg/l)

	Anlage A	Anlage B	Anlage C	Anlage D
Allg. Parameter				
Fr. CO ₂ (mg/l)	10,6	10,1	10,1	8,4
DOC (mg/l)	1,5	1,5	0,6	1,1
pH	7,4	7,4	7,4	7,4
Elemente				
Ca (mg/l)	59,9	58,8	57,6	91,7
Mg (mg/l)	6,9	8,1	7,2	7,5
Na (mg/l)	6,4	6,7	6,0	5,8
K (mg/l)	3,0	2,8	3,1	3,9
Si (mg/l)	1,4	1,6	1,4	1,2
Fe (mg/l)	n.n.	n.n.	0,03	0,08
Mn (mg/l)	0,005	0,009	0,02	n.n.
Anionen				
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	195,2	205,6	175,7	144,6
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	20,1	16,2	19,6	142,4
Cl ⁻ (mg/l)	5,4	5,6	6,6	6,2

4.3.2.2 Untersuchungen der Beläge in den Wärmeaustauschern

4.3.2.2.1 Optische und gravimetrische Befunde

Die Wärmeaustauscher waren nach dem Versuchslauf wesentlich stärker durch die Belagbildung betroffen als im ersten Versuchszyklus. Es konnten ca. 30 bis 50 Masseprozent mehr Inkrustierungen aus den Wärmeaustauschern entfernt werden. Speziell in der Anlage A kam es stellenweise zu einer Einengung des Rohrquerschnittes durch Inkrustierungen.

Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar kam es jedoch zu einer klaren Temperaturabhängigkeit der Belagmassen. So stieg die Ausbeute der entfernbaren Beläge ab der Bildungstemperatur von ca. 50 °C sprunghaft an und nahm bis zum Erreichen des Temperaturmaximums von 75 °C noch zu (vgl. Abb. 26). Dieser Trend war in allen Anlagen unabhängig vom Testsediment zu beobachten.

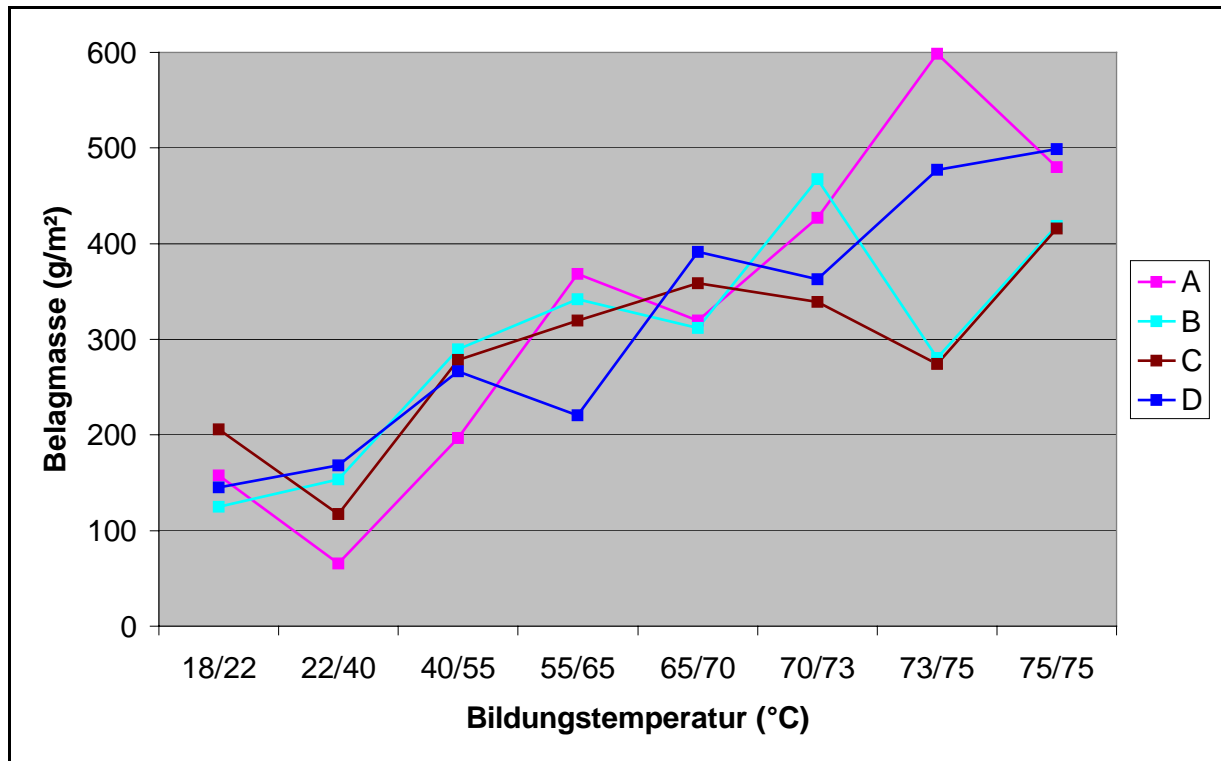


Abbildung 26: *Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar*

Auch im zweiten Versuchszyklus war in allen Wärmeaustauschern bei einer Bildungstemperatur von ca. 50 °C ein Übergang im Aussehen der Beläge zu beobachten, der allerdings nicht so abrupt und schroff ausfiel wie beim ersten Versuchszyklus und sich auch über eine längere Rohrstrecke (ca. 70 bis 120 cm) vollzog.

Wie in Abb. 27 zu sehen ist, waren die gebildeten Inkrustierungen bis zu einem Temperaturbereich von 50 °C gelblich-braun, stellenweise rötlich ausgebildet, wobei die Oberflächen körniger und grobstrukturierter ausfielen als im ersten Versuchszyklus. Oberhalb des Temperaturbereiches von ca. 50 °C hatten die Beläge eine hellgraue bis stahlgraue Farbe

und wiesen eine relativ glatte Oberfläche auf. In Abbildung 28 sind die Inkrustierungen der Anlage A bei Bildungstemperaturen von 60 °C gezeigt.

Die Photographien der Beläge, die in den Wärmeaustauschersegmenten mit einem Endoskop aufgenommen wurden (Abb. 27 und Abb. 28), bringen sehr deutlich den farblichen Unterschied zwischen den bei niedrigerer und höherer Temperatur gebildeten Belägen zum Ausdruck. Allerdings erscheint es auf den Photos, daß der Wärmeaustauscher mit den niedrigeren Betriebstemperaturen von einer stärkeren Belagbildung betroffen ist. Dieser optische Befund widerspricht jedoch ganz klar den Ergebnissen der gravimetrischen Belagmassenermittlung. Ursache für die optische Täuschung ist sicherlich die rauhere und lockere Struktur des Belages, der sich bei der niedrigen Temperatur bildete. Die Inkrustierung mit höherer Bildungstemperatur wies dagegen eine wesentlich kompaktere und dichtere Struktur mit einer glatteren Oberfläche auf. Auch der farbliche Unterschied der Beläge könnte den oben beschriebenen Eindruck mit hervorrufen.

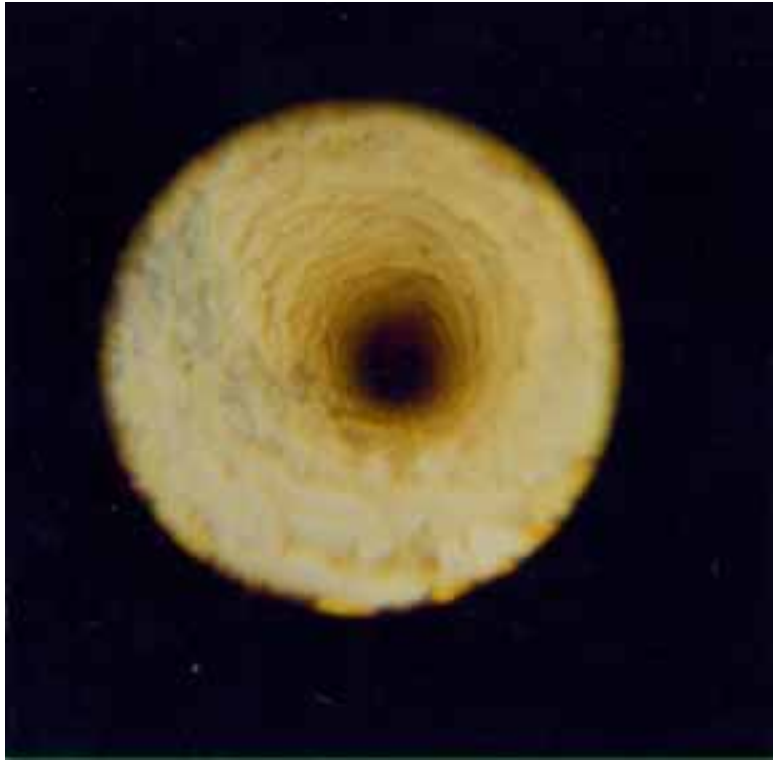


Abbildung 27: Testanlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 35 °C



Abbildung 28: Testanlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 60 °C

4.3.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Gegenüber den Inkrustierungen aus dem ersten Versuchszyklus zeigten die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Inkrustierungen nur geringe Unterschiede in der mineralogischen Beschaffenheit. So waren die dominierenden Mineralphasen in allen Anlagen ebenfalls Calcit, Goethit zusammen mit Groutit und Maghemit. Als zusätzliches Mineral trat in den Wärmeaustauschern der Anlagen A und B auch bei diesem Versuchszyklus Dolomit auf und konnte im Gegensatz zum ersten Versuchszyklus über die gesamte Wärmeaustauscherlänge nachgewiesen werden, und bei Temperaturen über 70 °C sogar in größerem Umfang.

Tabelle 26: *Mineralogische Zusammensetzung der im zweiten Versuchslauf gebildeten Beläge bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar*

Calcit,	CaCO ₃	Häufigkeit mit steigender Temperatur zunehmend
Goethit, Maghemit,	FeOOH Fe ₂ O ₃	Häufigkeit mit steigender Temperatur abnehmend
Dolomit,	CaMg(CO ₃) ₂	Vorkommen in Spuren in Anlage A und B bei Temperaturen unter 70°C. Bei Temperaturen über 70 °C massiveres Auftreten
Groutit	MnOOH	Vorkommen in Spuren bei Temperaturen unter 50°C

An einem Wärmeaustauscher der Anlage A (40 °C bis 55 °C) wurde der Schichtaufbau der Inkrustierungen untersucht, da in diesem Rohr alle optisch unterscheidbaren Komponenten getrennt entfernenbar waren. Dazu wurde der Wärmeaustauscher der Länge nach aufgetrennt.

Die oberste Schicht, die in Abb. 29 dargestellt ist, bildete eine blaßgelbe knollige Kruste, die sich mit einer harten Bürste abkratzen ließ. Die mineralogische Untersuchung ergab, daß diese Schicht vorwiegend aus Calcit mit geringen Beimengungen an Goethit und Spuren von Dolomit bestand. Die Schicht war relativ grobkörnig aufgebaut und zeigte deutliche, unregelmäßige Erhebungen, die den Rohrquerschnitt des Wärmeaustauschers bereichsweise um einige mm verengten.

Darunter befand sich eine gelblich-braune, poröse Schicht aus nahezu reinem Goethit.

Die unterste Schicht war dunkelgrau und bestand aus Maghemit, untergeordnet war auch Goethit zu identifizieren. Diese Schicht wies eine dichtere und glattere Struktur als die darüberliegende Goethit- und Calcitschicht auf.

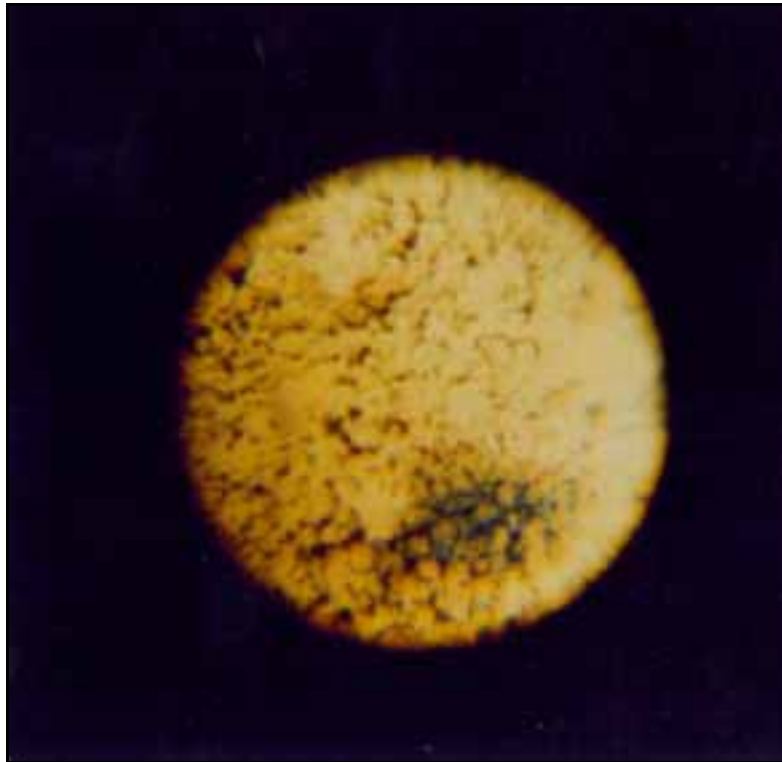


Abbildung 29: Testanlage A nach Beendigung Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Blick direkt auf die Calcit-Abscheidungen der äußersten Schicht der Inkrustierung des Wärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 40-55° C

4.3.2.2.3 Chemische Untersuchungen

Wie beim ersten Versuch wies die chemische Zusammensetzung der Beläge mit steigender Bildungstemperatur zunehmende Calcium- und abnehmende Eisengehalte auf. Die in den Belägen gemessenen Konzentrationen an Calcium und Eisen wichen dabei, von den im ersten Versuch ermittelten Konzentrationen dieser Elemente nicht signifikant ab (vgl. Abb. 22 bis 25 und Abb. 30 bis 33).

Eine Ausnahme bildeten jedoch die Mangangehalte der Beläge. Die Werte lagen im ersten Versuchslauf gegenüber den Werten des zweiten Versuchslaufs in der Regel durchschnittlich um den Faktor 4 höher. Dies ist vermutlich auf die erhöhten Mangangehalte der Speicherwässer während des ersten Versuchslaufs zurückzuführen, und lassen sich wohl von der höheren Löslichkeit der Manganphasen im sauren Milieu ableiten.

Die Mangangehalte der Inkrustierungen gehen sicherlich zum größten Teil aus der vorgefundenen Mineralphase Groutit (α -MnOOH) hervor. Es ist allerdings auch anzunehmen, daß Manganionen ins Kristallgitter der abgeschiedenen Calciumcarbonate eingebaut wurden. Die Kinetik der Abscheidung und des Wachstums solcher Mischkristalle weicht im allgemeinen stark von der Kinetik der reinen Endglieder des Mischkristalls ab. Bei den von Griffioen und Appelo, 1993, beschriebenen Säulenversuchen mit erwärmtem Grundwasser kam es ebenfalls zu einer raschen Ausfällung von magnesium- und manganhaltigen Karbonaten. Eine Abscheidung der reinen Calcitphase wurde dabei trotz 12-facher Übersättigung der Lösung bezüglich Calcit nur in geringem Umfang und extrem zeitverzögert erreicht. Dies zeigt, daß die Mischkristallbildung von entscheidender Bedeutung bei der Entstehung von Belägen ist. Da über solche Mischkristalle bisher kaum thermodynamische Daten vorliegen, lassen sich die Prozesse der Belagbildung bisher nur unzureichend prognostizieren.

Tabelle 27: Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem zweiten Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar (in mg/g)

Anlage A									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	17,0	156,4	177,9	208,8	257,5	n.b.	320,3	339,1	318,0
Magnesium	1,1	2,5	2,5	3,2	4,2	n.b.	5,5	5,0	5,8
Mangan	1,4	1,0	1,1	0,9	1,1	n.b.	0,6	0,7	0,6
Kalium	n.n.	n.n.	2,5	n.n.	4,2	n.b.	5,5	5,0	n.n.
Natrium	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	n.b.	0,3	0,5	0,4
Silizium	n.n.	0,3	n.n.	0,4	0,6	n.b.	0,3	1,2	0,8
Eisen	553,5	341,3	314,7	235,1	181,8	n.b.	64,0	27,1	60,2

Anlage B									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	41,0	224,7	266,1	n.b.	324,2	n.b.	332,3	304,3	291,6
Magnesium	1,0	4,2	4,7	n.b.	5,7	n.b.	5,4	4,9	5,2
Mangan	1,4	1,3	1,4	n.b.	1,2	n.b.	1,1	1,3	1,0
Kalium	n.n.	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.
Natrium	0,3	0,4	0,4	n.b.	0,4	n.b.	0,3	0,5	0,6
Silizium	n.n.	0,2	1,2	n.b.	0,7	n.b.	0,6	0,8	0,8
Eisen	507,2	221,7	170,3	n.b.	65,0	n.b.	52,1	73,3	97,8

Anlage C									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	28,8	173,0	242,2	227,8	255,5	212,7	285,3	302,5	250,9
Magnesium	0,5	2,0	2,2	2,7	2,2	2,5	2,5	3,1	3,4
Mangan	1,7	1,4	1,6	1,3	1,3	1,2	1,2	1,0	0,9
Kalium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Natrium	0,9	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,8
Silizium	0,4	0,2	1,3	0,4	n.n.	0,3	0,4	1,0	1,0
Eisen	468,9	236,3	212,8	133,3	200,4	140,5	150,1	69,2	72,2

Anlage D									
Temp.*	18/22	22/40	40/55	55/65	65/70	70/73	73/75	75/75	75/75
Calcium	n.b.	121,1	200,1	172,0	231,2	n.b.	238,0	268,2	208,1
Magnesium	n.b.	1,4	1,8	2,3	2,0	n.b.	2,2	2,5	2,4
Mangan	n.b.	1,8	1,4	1,3	1,3	n.b.	1,1	0,8	1,1
Kalium	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.
Natrium	n.b.	0,4	0,3	0,3	0,3	n.b.	0,3	0,5	0,3
Silizium	n.b.	0,1	n.n.	0,2	0,8	n.b.	1,3	1,3	0,2
Eisen	n.b.	308,9	286,6	213,7	213,7	n.b.	194,5	135,9	165,4

* Temperatur in °C bei Eingang/Ausgang der Wärmeaustauschersegmente

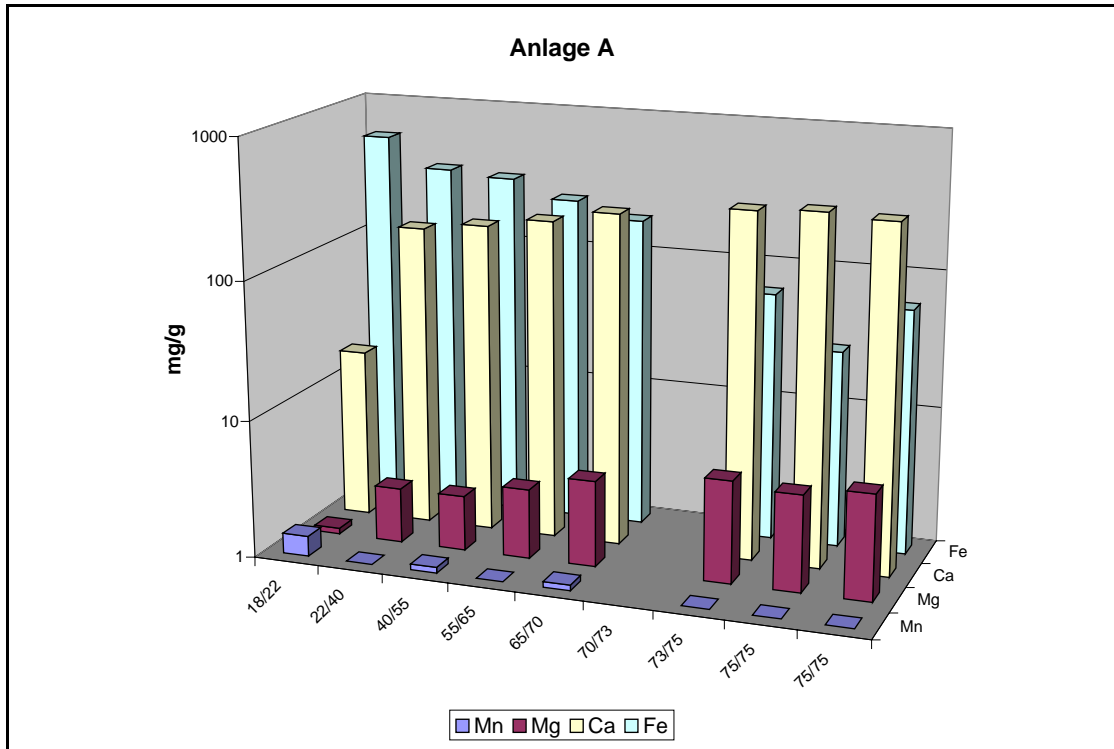


Abbildung 30: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

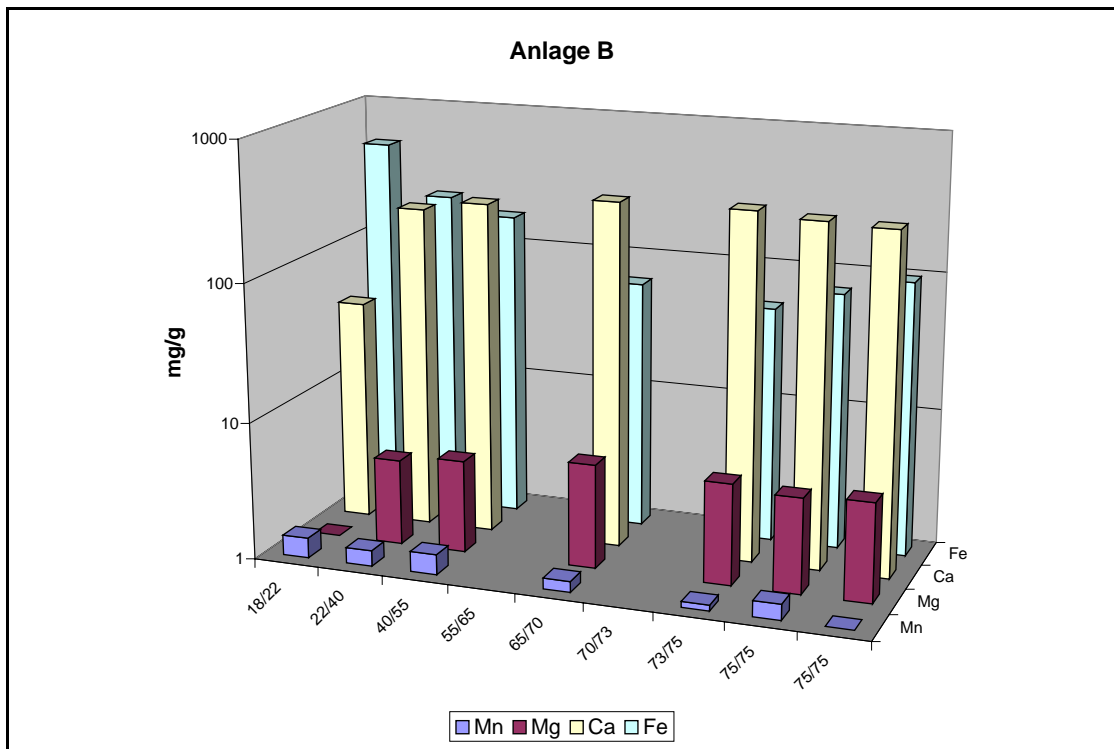


Abbildung 31: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

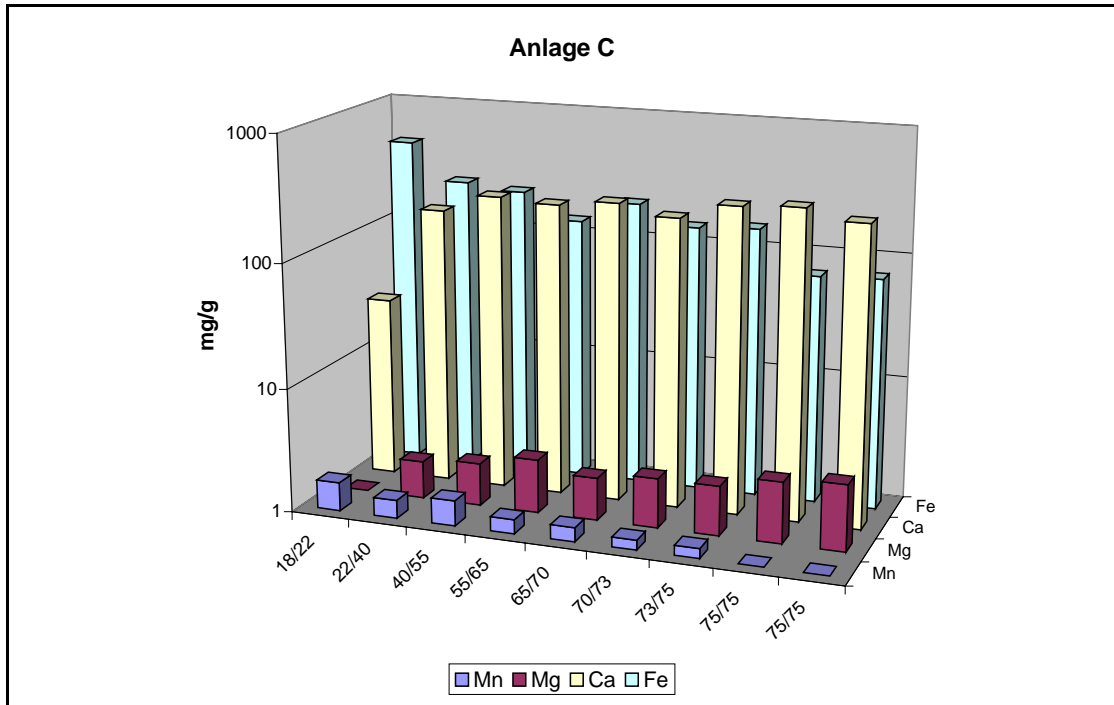


Abbildung 32: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage C nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

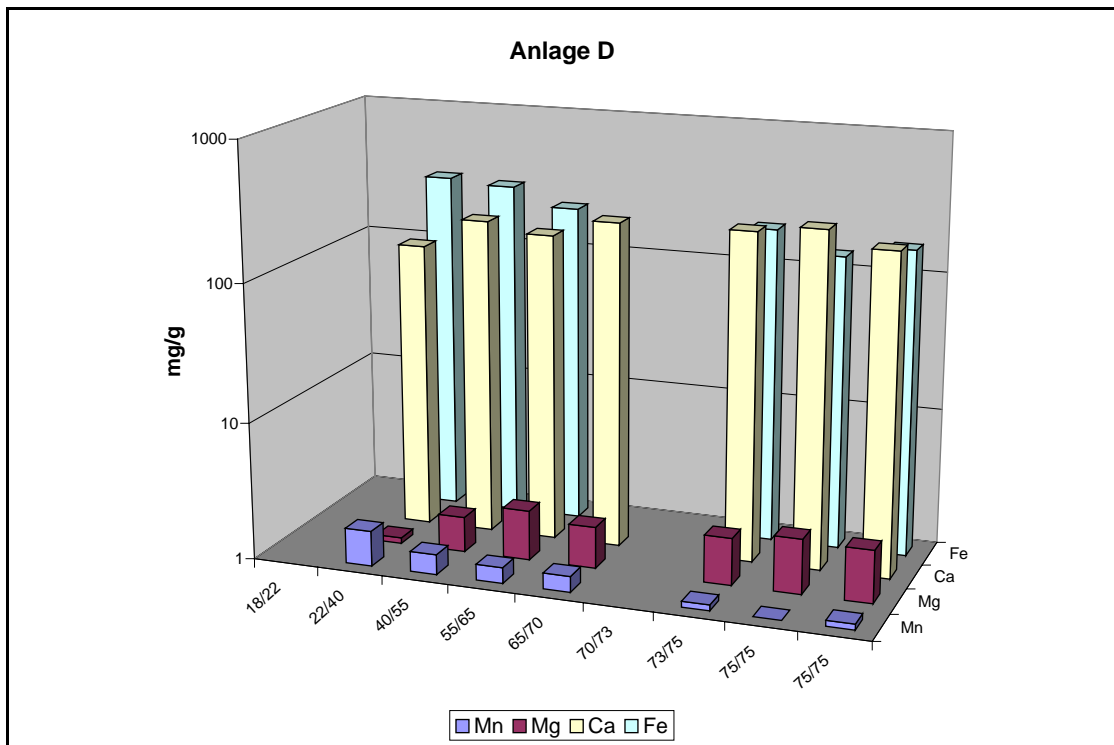


Abbildung 33: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage D nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

4.3.3 Kontrollversuch bei einem CO₂-Partialdruck von 0,03 bar

Um die in den ersten Versuchsläufen gewonnenen Ergebnisse abzusichern, wurde ein dritter Versuchslauf durchgeführt, bei dem der CO₂-Partialdruck gegenüber dem zweiten Versuchslauf nur geringfügig verändert wurde und nun 0,03 bar betrug. Dabei wurden bei diesem dritten Versuch die Ergebnisse der ersten beiden Versuche vollständig bestätigt.

Entwicklung der chemischen Parameter des Speicherwassers

Mit der Anhebung des CO₂-Partialdruckes um 0,01 bar stieg der Gehalt an freier Kohlensäure im Speicherwasser um über 150 %, und der pH-Wert der Anlagen senkte sich um ca. 0,2 Einheiten. Alle Wasserinhaltsstoffe, die mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Zusammenhang stehen, reagierten auf diese Veränderung, so daß es zu einem deutlichen Anstieg der Calcium-, Magnesium- und Hydrogencarbonatkonzentrationen kam. Die anderen Wasserinhaltsstoffe sprachen nicht oder nicht signifikant auf die atmosphärische Veränderung im Gasraum der Anlagen an.

Beläge in den Wärmeaustauschern

Die Untersuchung der Wärmeaustauscher ergab ein vergleichbares Resultat zu den Untersuchungen aus den vorhergehenden Untersuchungszyklen. Die Masse der gebildeten Beläge lag geringfügig unterhalb den Belagsmassen, die im zweiten Versuchslauf erzielt wurden, und es ließ sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Belagsmassen zur Bildungstemperatur beobachten.

Es gab keine mineralogischen Unterschiede in der Zusammensetzung der Inkrustierungen gegenüber den, bei der vorhergehenden Testreihe unter einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar gebildeten Inkrustierungen. So waren die dominierenden Mineralphasen in allen Anlagen in Abhängigkeit zur Bildungstemperatur gleichermaßen wieder Calcit, Goethit zusammen mit Groutit und Maghemit (vgl. Tabelle 26).

Die Gleichheit der Beläge zu den vorher durchgeführten Versuchen kam auch klar im Erscheinungsbild der Inkrustierungen zum Ausdruck, speziell im optisch auffälligen Übergang im Aussehen der Beläge im Temperaturbereich von ca. 50 °C, aber ebenso in deren chemischen Zusammensetzung.

5 Interpretation der Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Bei den Untersuchungen zur Belagbildung bei der Aquiferwärmespeicherung wurde sowohl der künstliche oder geschlossenen Speichertyp als auch die Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen getestet.

Die Verwendung einer künstlichen mineralischen Speicherfüllung zur Wärmespeicherung wurde dabei unter den weitgehend realen Betriebsbedingungen eines Niedertemperaturspeichers bis 40 °C im halbtechnischen Maßstab untersucht. Bei dem Speichermaterial handelte es sich um ein grobkörniges, silikat- und kalkreiches Kiesgemisch, von dem die Ton-, Silt- und Sandfraktionen abgetrennt wurden. Dieser Sedimenttyp wurde entsprechend in allen bisher errichteten künstlichen Wärmespeichern eingebaut. Bei diesen Versuchsreihen kamen verzinkte Wärmeaustauscher und verzinkte Rohrleitungen zum Einsatz.

Die Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen wurde in vier Laboranlagen, die mit unterschiedlichen Sedimenten gefüllt waren, unter den gleichen Betriebsbedingungen getestet. Die Reaktionen in den verschiedenen Anlagen waren somit unmittelbar miteinander vergleichbar. Die zur Wärmespeicherung verwendeten Sedimente richteten sich dabei nach möglichen Standorten für die Wärmespeicherung in Deutschland und decken ein großes Spektrum der in Frage kommenden Aquifertypen ab. Bei den Untersuchungen zur Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen wurden Beladungstemperaturen von 75 °C getestet, wobei unverzinktes Eisenrohr (Schwarzeisen) für die Leitungen und Wärmeaustauscher verwendet wurde.

Um den Einfluß des hydrochemischen Speichermilieus auf die Belagbildung zu erfassen, wurde bei allen Versuchen der pH-Wert des Speicherwassers variiert. Der pH-Wert wurde dabei durch die Zugabe und Entfernung von CO₂ kontrolliert und so der Effekt der variierenden CO₂-Partialdrücke der ungesättigten Bodenzone, die den pH-Wert des Grundwassers maßgeblich bedingen, simuliert (vgl. Kap. 4.2).

Die Versuche ergaben folgende Erkenntnisse:

5.1 Grundwasserchemismus

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß die hydrochemischen Veränderungen des Grundwassers bei einer Erwärmung vor allem durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (vgl. Kap. 2.3) bestimmt werden. Konzentrationsänderungen der Wasserinhaltsstoffe, die nicht unmittelbar mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Beziehung stehen, sind nur geringfügig. Anhand der Sättigungsindices ließ sich jedoch klar ein Stofftransport verfolgen:

Die Erwärmung des kalten Wassers führte zu einem Ausgasen von Kohlenstoffdioxid, so daß damit die zugehörige freie Kohlensäure fehlte, um die vorhandenen Karbonate in Lösung zu halten. Calcit und Magnesiummischkarbonate wurden in den Wärmeaustauschern abgeschieden. Beim anschließenden Abkühlen wurde das Speicherwasser bezüglich Calciumcarbonat wieder untersättigt. In den Abkühlungs-Wärmeaustauschern kam es dagegen zu keiner Kalkabscheidung, die auf eine Übersättigung entsprechend dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zurückzuführen ist, sondern zur Abscheidung einer amorphen Silikatphase.

Dieselben hydrochemischen Reaktionen wie bei der Erwärmung wurden auch bei der pH-Erhöpfung durch CO₂-Strippung, die zwischen den verschiedenen Versuchsdurchgängen durchgeführt wurde, erzielt. Auch hier kam es infolge der neuen Gleichgewichtseinstellung zur Abscheidungen von Karbonaten, die mit einer Konzentrationsabnahme von Calcium, Magnesium, Mangan und Hydrogencarbonat im Speicherwasser einherging.

Alle Parameter, die nicht direkt mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Zusammenhang stehen, waren bei der Temperaturerhöhung wie auch bei der pH-Erhöpfung im Verlauf der Versuche weitgehend stabil und änderten sich nicht oder nur so geringfügig, daß mögliche Veränderungen von der Analysenungenauigkeit kaschiert wurden. Als Ausnahme ist hierbei lediglich der Parameter Zink bei der Verwendung von verzinken Anlagenteilen zu nennen. In diesem Fall zeigten die Zinkkonzentrationen im Speicherwasser eine starke pH-Abhängigkeit, was durch die pH-Abhängigkeit des Zinkabtrags erklärbar ist. So verringerten sich die Zinkgehalte im Wasser bei der pH-Erhöpfung von 6,9 auf 7,3 um über 30 %.

Generell stellten sich die überprüften Systeme im Hinblick auf die hydrochemischen und biochemischen Aspekte stabil dar. Unter den überprüften Bedingungen, das heißt aerobe Verhältnisse, kein schadstoffbelastetes Speicherwasser, beschränktes C-Quellen- und Nährstoffangebot, sind beim Speicherbetrieb keine Komplikationen durch hydrochemische Veränderungen des Wassers oder durch eine Massenentwicklung von Mikroorganismen zu

erwarten. Es empfiehlt sich daher, das Konzept der Versuchsanlagen bei der Konzeption künftiger ATES-Projekte zu berücksichtigen (vgl. Kap 6).

Technische Probleme können sich allerdings durch die beobachteten Stofftransporte im Zusammenhang mit der Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes ergeben, die zu Belagbildungen in den Anlagen oder zu Ausfällungen im Speicher führen. Hier bieten sich Maßnahmen an, die dem beschriebenen Phänomen entgegenwirken und in Kap. 5.3 dargestellt sind.

5.2 Belagbildung

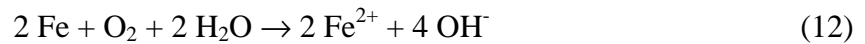
Bei den dargestellten Untersuchungen zur Aquiferwärmespeicherung wurden Inkrustierungen gebildet, die sich in Mineralogie und Ausbildung von den bekannten Rohrnetz-Inkrustierungen, die sich in Trinkwasserversorgungsleitungen vorfinden, erheblich unterscheiden. Bei der Gegenüberstellung dieser Inkrustierungen kann nur auf die durchgeführten Versuche mit Schwarzeisenrohren zurückgegriffen werden, da für den Wasserversorgungsbereich keine vergleichbaren Untersuchungen zu Inkrustierungen in verzinkten Leitungen vorliegen.

5.2.1 Kenntnisse über Rohrnetz-Inkrustierungen in Wasserversorgungsanlagen

Die Entwicklung und Ausbildung von Rohrnetz-Inkrustierungen in Leitungen der Wasserversorgung sind aus zahlreichen Untersuchungen bekannt. Besonders erwähnenswert sind die Arbeiten von Kölle und Sontheimer (1977), Kölle und Rösch (1978), Sontheimer, Kölle und Rudek (1979), Weidmann (1970) und Olson und Twardowski (1975). Diese Untersuchungen haben zu einem profunden Verständnis der Mechanismen geführt, die die Bildung von Inkrustierungen in den Rohrnetzen der Wasserversorgung steuern.

So wies bereits vor über 100 Jahren C. Heyer auf die Bedeutung der Kalk-Rost-Schutzschicht in Metallrohren und das damit in Zusammenhang gebrachte Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht hin. Als Kalk-Rost-Schutzschicht werden Inkrustierungen an der Innenwandung von Stahlrohren bezeichnet, die durch Reaktion mit einem Wasser entstehen, das sich annähernd im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, und die das Eisen vor einem weiteren Angriff durch das Wasser schützen.

Nach Wagner (1981) erfolgt bei der Entstehung der Kalk-Rost-Schutzschicht als erster Schritt im Wesentlichen eine Sauerstoffkorrosion des Eisenwerkstoffes nach Gleichung (Gl. 12) , wobei bei Wässern mit niedrigem pH-Wert eine anfängliche Beteiligung der Säurekorrosion (Gl. 13) nicht auszuschließen ist.



Befindet sich das Wasser annähernd im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, bewirkt die örtliche Alkalisierung, die durch den Korrosionsvorgang hervorgerufen wird, eine Übersättigung des Wasser an Calciumcarbonat und führt somit zur Abscheidung von Calcit. Da Calcit (CaCO_3) und Siderit (FeCO_3) isomorph sind, können unter diesen Bedingungen die freien Eisen(II)-Ionen abgefangen und ins Mischkristallgitter eingebaut werden.



Wirksame Schutzschichten enthalten daher einen deutlichen Anteil von Eisen in zweiwertiger Form, das vor allem in den Schichten, die unmittelbar an der Eisenunterlage anhaften, zu finden sind. Die oberflächennahen Schichten zum sauerstoffhaltigen Wasser hin enthalten in zunehmendem Maße als Oxidationsprodukte des Siderits (Gl. 15, 16) auch Magnetit und Goethit.



Kölle und Rösch (1980) beschreiben den Aufbau der Rohrnetz-Inkrustierungen wie in Abb. 34 dargestellt. Demnach dringt der Korrosionsprozeß von der ursprünglichen Innenoberfläche des Rohres in das Rohrmaterial vor und hinterläßt eine an Eisen verarmte topotaktische Zone. Das Eisen, das diese Zone verläßt, baut die Inkrustierungen beziehungsweise die epitaktische Zone auf.

Innerhalb der Inkrustierungen lassen sich dabei drei Bereiche deutlich unterscheiden. Die einhüllende Deckschicht sowie diejenigen Anteile der Inkrustierungen, die durch diese Deckschicht eingeschlossen werden („endogene Zone“), und die Ablagerungen auf der Deckschicht („exogene Zone“).

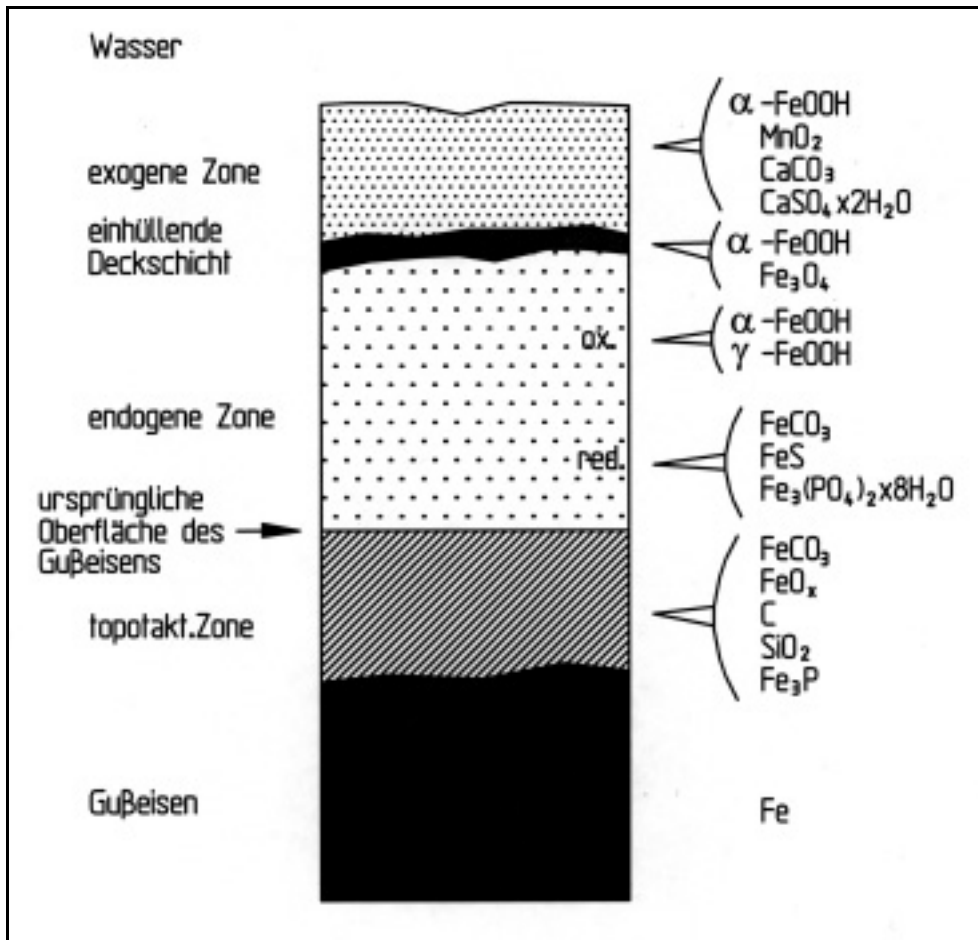


Abbildung 34: Schema des Schichtaufbaus der Inkrustierungen in Graugußleitungen (Querschnitt) nach Kölle und Rösch (1980)

Der einhüllenden Deckschicht kommt dabei für den Korrosionsprozeß eine maßgebliche Bedeutung zu. Diese Schicht ist in aller Regel dünnwandig, hart und spröde und weist an den glasartigen, glatten Bruchflächen eine dunkel-braunrote bis schwarze Farbe auf. Die Schicht besteht im Allgemeinen aus gleitenden Übergängen zwischen Goethit und Magnetit. Derzeit geht man davon aus, daß die einhüllende Deckschicht eine gewisse Barriere zwischen der endogenen und exogenen Zone darstellt, die den Korrosionsprozeß maßgeblich hemmt. Sontheimer, H., sowie Kölle, W. und Snoeyink, V.L. (1981) zeigten die besondere Bedeutung der Sideritphase für die Schutzschichtqualität auf.

5.2.2 Inkrustierungen bei der Aquiferwärmespeicherung

ATES-Inkrustierungen entstehen im Gegensatz zu den oben beschriebenen Rohrnetz-Inkrustierungen durch Reaktionen mit Wässern, die sich auf Grund der Temperaturänderungen beim Laden oder Entladen der Speicher nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden, so daß die Bildungsbedingungen dieser Beläge stark von den Bildungsbedingungen der Rohrnetz-Inkrustierungen in Wasserversorgungsanlagen abweichen.

Die Belagbildung in Aquiferwärmespeicheranlagen findet auf Grund der jähen Temperaturveränderungen beim Lade- und Entladeprozeß jeweils aus einem calcitübersättigten (Erwärmung) oder calcituntersättigten (Wärmeentzug) Prozeßwasser statt. Die oben beschriebenen Reaktionen eines Wassers, das sich annähernd im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet und zur Ausbildung einer Kalk-Rost-Schutzschicht führen (vgl. 5.2.1), können somit nicht – oder nicht vollständig – ablaufen. Dementsprechend unterscheiden sich die bekannten Inkrustierungen der Wasserversorgungsanlagen von den hier untersuchten Inkrustierungen bei der Aquiferwärmespeicherung. Die Unterschiede sind sowohl in den ausgebildeten Mineralphasen, als auch in deren Aufbau und deren Anteilen an der Inkrustierung zu finden.

5.2.2.1 Mineralogische Beschaffenheit der Beläge

Bei Verwendung von verzinkten Leitungen bestanden die in den Wärmeaustauschern gebildeten Inkrustierungen unabhängig vom Speichersediment vorwiegend aus Calcit und Hydrozinkit. Untergeordnet trat auch Dolomit und Magnesit, sowie beim Abkühlungsprozeß eine amorphe Silikatphase auf.

Calcit, Dolomit und Magnesit stellen dabei natürliche Karbonate dar, die entsprechend ihren Löslichkeitsgleichgewichten direkt aus den wäßrigen Lösungen ausgeschieden wurden. Das gebildete Zinkkarbonat, das in einer in der Natur nicht bekannten Variante ($\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$) vorliegt, ist wohl durch eine Oberflächenreaktion in den Wärmeaustauschern entstanden und nicht direkt aus dem Prozeßwasser abgeschieden. Dieses Mineral hat daher eher Bedeutung für den Zinkabtrag und nicht für die Bildung von störenden Belägen.

Die amorphe Siliziumabscheidung (Kieselsäure) in den Abkühlungs-Wärmeaustauschern ist ebenfalls auf die Störung des Löslichkeitsgleichgewichtes zurückzuführen. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung unterstützt, daß die Siliziumkonzentrationen in bestehenden Aquiferwärmespeichersystemen stark abhängig von der Temperatur sind und durch rasche Lösung bzw. Abscheidung von Silikaten auf eine Temperaturveränderungen reagieren. Auch zeigte die chemische Untersuchung der Beläge einen hohen Siliziumgehalt in den Abkühlungs-Wärmeaustauschern, während der Siliziumgehalt in den Erwärmungs-Wärmeaustauschern im Spurenbereich oder gar unter der Nachweisgrenze lag (vgl. Kap. 3.4.1.2.3).

Bei der Verwendung von Schwarzeisenrohren waren in den Belagbildungen der Aquiferwärmespeicherung Calcit, Goethit und Maghemit die dominierenden Mineralphasen, wobei Goethit Beimengungen an Groutit enthielt. Bei Bildungstemperaturen $> 50\text{ °C}$ schied sich außerdem bei der Verwendung von magnesiumreichen Sedimenten Dolomit ab.

Mit steigender Temperatur bildete sich dabei in allen Anlagen zunehmend Calcit aus, wobei eine massivere Abscheidung des Minerals, die vor allem auch optisch auffällig wurde, erst ab einer Bildungstemperatur von ca. 50 °C erfolgte. Konträr war die Ausbildung von Goethit, dessen Auftreten mit steigender Temperatur abnahm.

Bei allen ATES-Inkrustierungen fehlte die Ausbildung der Sideritphase, die bei Rohrnetz-Inkrustierungen einen elementaren Bestandteil darstellt, vollkommen. Auch die abgeschiedenen Calcitphasen der ATES-Inkrustierungen weisen eine hohe Reinheit auf, wogegen die calcitischen Ablagerungen in Kalk-Rost-Schutzschichten einen deutlichen Anteil von zweiwertigem Eisen aufweisen.

Die Ursache für das Fehlen der Sideritphase und den eisenhaltigen Calcit-Abscheidungen ist in der mit der Wassererwärmung einhergehende Calciumcarbonat-Übersättigung des Prozeßwassers zu suchen. Bei einem positiven Sättigungsindex des Wassers, der im Prinzip mit höheren pH-Werten verbunden ist, kommt es zu einer relativ raschen Abscheidung von Calciumcarbonat aus dem Prozeßwasser, das in Suspension transportiert wird, bis es auf den Rohrwandungen sedimentiert. Dieser Bildungsmechanismus erklärt auch die auffallenden sedimentären Strukturen, die an Rippelmarken erinnern und in Abb. 19 deutlich zu sehen sind.

Die chemischen Reaktionen an der Rohroberfläche, wonach die Korrosion des Eisens (vgl. Gl. 12, 13) und die damit verbundene örtliche Alkalisierung zur Abscheidung von Calcit führt und den isomorphen Einbau von Eisen(II)-Ionen ermöglicht, spielt somit bei der schnell herbeigeführten Calcit-Ausfällung in den Wärmeaustauschern keine Rolle. Die Bildung einer Sideritphase oder eines eisenhaltigen Calcit-Mischkristalls bleibt aus. Enthalten wirksame Kalk-Rost-Schutzschichten in der Regel über 25 % Eisen und einen relativ geringen Calciumanteil von < 5 Masseprozent, macht Abb. 35 die klare Dominanz der Calciumgehalte der ATES-Inkrustierungen ersichtlich, die mit steigender Temperaturzunahme exponentiell ansteigt. In Abb. 35 ist das Verhältnis der mittleren Eisen- und Calciumgehalte (Mittelwerte aus Anlage A, B, C und D) der Inkrustierungen in Abhängigkeit zur Bildungstemperatur für die verschiedenen Versuchsläufe dargestellt.

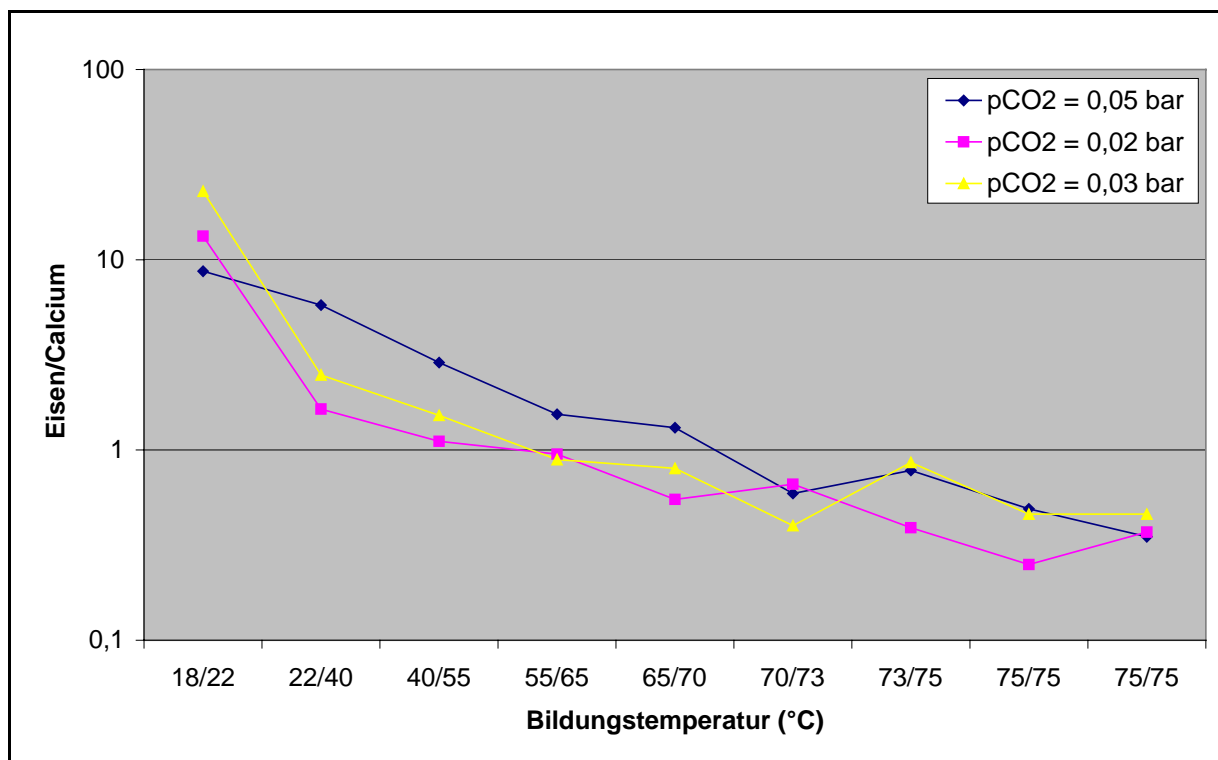


Abbildung 35: *Eisen/Calcium-Verhältnis der gebildeten Inkrustierungen bei den Versuchen zur Wärmespeicherung in natürlichen Sedimenten bei unterschiedlichem CO₂-Partialdruck*

Das Fehlen von Siderit, verbunden mit dem lockeren Aufbau der Goethitschicht, läßt auch darauf schließen, daß sich Goethit und Maghemit nicht wie bei herkömmlichen Rohrnetz-

Inkrustierungen durch eine teilweise pseudomorphe Umwandlung der Sideritdeckschicht gebildet haben, sondern durch schnelle Oxidation und Fällung.

5.2.2.2 Aufbau der Inkrustierungen

Verzinkte Oberflächen / Niedertemperaturspeicherung

Bei den ATES-Inkrustierungen, die sich auf verzinkten Wärmeaustauscher-Oberflächen bildeten, wiesen im Gegensatz zu den Inkrustierungen auf den eisernen Wärmeaustauscher-Oberflächen (siehe unten) grundlegende Unterschiede im Schichtenaufbau auf.

So war auf verzinkten Wärmeaustauscher-Oberflächen kein mehrschichtiger Aufbau der Inkrustierungen zu erkennen, bei dem die Schichten vornehmlich einer oder mehreren Mineralphasen zuzuordnen sind. Die gebildeten Beläge legten sich vielmehr sehr homogen und gleichmäßig über die Rohroberflächen, ohne dickere Krusten auszubilden. Auch hatten die Beläge, mit Ausnahme einiger klein-fleckigen rostbraunen Verfärbungen, die vor allem in den Abkühlungs-Wärmeaustauschern im ersten Versuchslauf (bei niedrigem pH-Wert) auftraten und auf den korrosiven Angriff der Rohre zurückzuführen sind, keine farblichen Veränderungen.

Die gefundenen Mineralphasen Hydrozinkit, Calcit, Dolomit und Magnesit, sowie die amorphe Silikatphase in den Abkühlungs-Wärmeaustauschern, scheinen Bestandteil eines hauchdünnen homogenen Überzugs zu sein, der sich auf der Zinkoberfläche gebildet hat.

In Abb. 36 sind die bei der Aquiferwärmespeicherung gebildeten Inkrustierungen für Niedertemperaturanlagen mit verzinkten Oberflächen schematisch dargestellt.

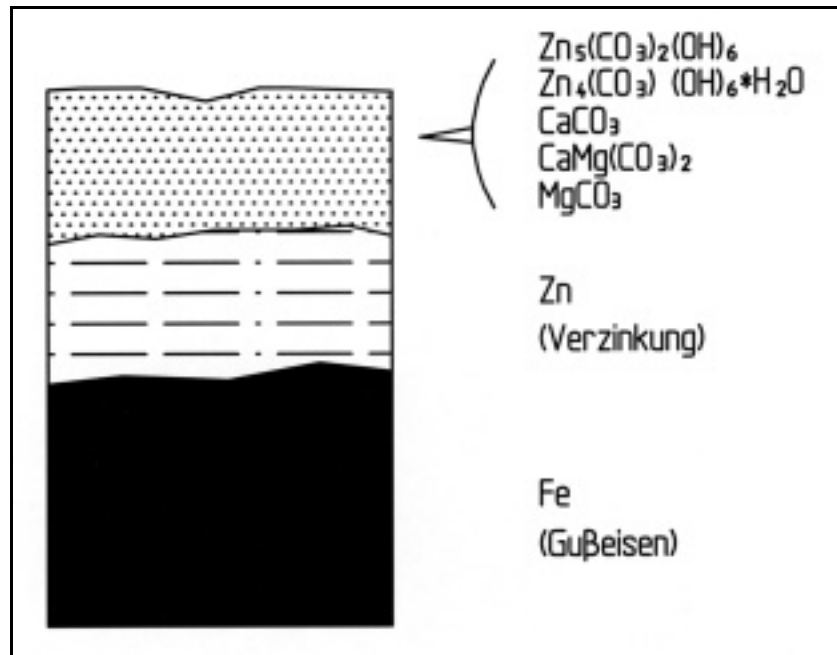


Abbildung 36: *Schema des Schichtaufbaus bei Inkrustierungen in den verzinkten Wärmeaustauschern von Aquiferwärmespeichersystemen*

Schwarzeiserne Oberflächen / Hochtemperaturspeicherung

Generell war bei den ATEs-Inkrustierungen, die sich auf den Schwarzeisen-Wärmeaustauschern bildeten, analog zu oben beschriebenen Untersuchungen von Kölle und Rösch (1980), ein dreischichtiger Aufbau zu beobachten. Dabei waren die Beläge unabhängig vom Speichersediment mineralogisch und chemisch weitgehend gleichartig.

Der Schichtaufbau der Beläge wurde exemplarisch am Wärmeaustauscher der Anlage A im Temperaturbereich von 40 °C bis 55 °C untersucht und dargestellt (vgl. Kap. 4.3.2.2.2). Temperaturabhängige Variationen der Schichtendicke und der Färbung wurden beobachtet, wogegen der generelle Aufbau nicht zu variieren schien.

Die oberste Schicht bildete eine blaßgelbe bis graue, knollige Kruste, die sich mit einer harten Bürste entfernen ließ. Diese Schicht war grobkörnig, bereichsweise schalig aufgebaut, und zeigte deutliche, unregelmäßige Erhebungen, die den Rohrquerschnitt des Wärmeaustauschers zum Teil um einige mm verengten. Die mineralogische Untersuchung ergab, daß diese Schicht vorwiegend aus Calcit bestand und geringe Beimengungen an Goethit und teilweise auch Dolomit aufwies. Das Vorkommen des Dolomits war jedoch auf die Wässer mit hohen Magnesiumkonzentrationen (>14 mg/l) beschränkt und nur bei Bildungstemperaturen über 50 °C zu finden.

Diese oberste Calcitschicht ist entsprechend dem Schichtenaufbau nach Kölle (1980) der exogenen Zone der Inkrustierung zuzuordnen. Die calcitischen Komponenten der Inkrustierungen haben sich dabei unmittelbar aus den Inhaltsstoffen der Wässer abgeschieden und sind durch das Verschieben des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts mit der Erwärmung des Wassers bedingt.

Die darunterliegende *mittlere Schicht* war nur sehr dünnwandig und wies eine gelblich-braune, teilweise ins Graue übergehende Farbe auf, die sich klar von den über- und unterliegenden Schichten abhob. Die Schicht hatte eine inhomogene, porös und locker erscheinende Oberfläche und bestand aus nahezu reinem Goethit. Spurenweise war auch Groutit zu identifizieren. Auf Grund der Isomorphie von Goethit und Groutit ist zu vermuten, daß diese Minerale nicht als Einzelkomponenten vorlagen, sondern ein Mischkristall bildeten.

Die *unterste Schicht* war grau bis dunkelgrau und wies eine dichtere und glattere Struktur auf als die darüberliegende Goethit- und Calcitschicht. Diese Schicht bestand aus Maghemit mit geringen Anteilen an Goethit. Maghemit ist ebenfalls ein Korrosionsprodukt des Eisenwerkstoffes und bildet unter oxidierenden Bedingungen eine einigermaßen dichte und homogene Schicht. Maghemit ist in etwa zu den gleichen Anteilen in allen Versuchsanlagen und bei allen Temperaturbereichen vertreten.

In den Inkrustierungen von gebräuchlichen Rohrnetzleitungen wurde Maghemit bisher nicht identifiziert, wogegen das Vorkommen von Magnetit beschrieben ist. Da Maghemit in der Natur meist durch Oxidation von Magnetit entsteht (Correns, 1968), könnte unter Umständen auch bei der Trocknung der Inkrustierungen die oxidative Genese von Maghemit aus Magnetit erfolgt sein.

In Abb. 37 sind schematisch die bei der Aquiferwärmespeicherung gebildeten Inkrustierungen für Hochtemperaturanlagen mit schwarzeisernen Wärmeaustauschern gezeigt.

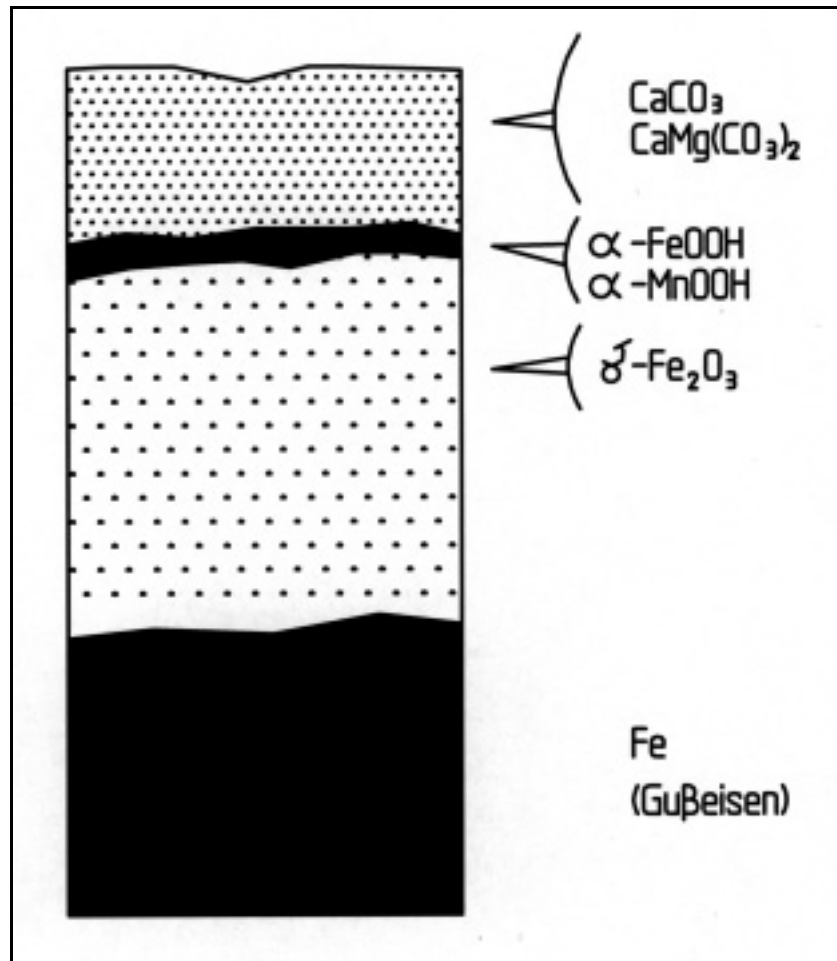


Abbildung 37: Schema des Schichtaufbaus bei Inkrustierungen in den Eisen-Wärmeaustauschern von Aquiferwärmespeichersystemen

5.2.2.3 Zuwachsen der Rohrleitungen und Calcitbildung

Belagmassen

Wie Abb. 38 verdeutlicht, waren die Massen der jeweils gebildeten Beläge in allen Versuchsdurchführungen abhängig von der Temperatur. War bis zu einer Temperatur von ca. 40°C nur ein geringer Zuwachs in der Belagmasse zu verzeichnen, nahmen die Beläge in den Wärmeaustauschern ab einer Temperatur von ca. 50°C deutlich zu.

Dies ist vor allem auch optisch durch den beobachteten schroffen farblichen und morphologischen Umschlag von gelblich-braunen porösen Oberflächen zu grauen, glatteren

Inkrustierungen zu erkennen und ist durch einen Wechsel der vorherrschenden Mineralphasen zu erklären.

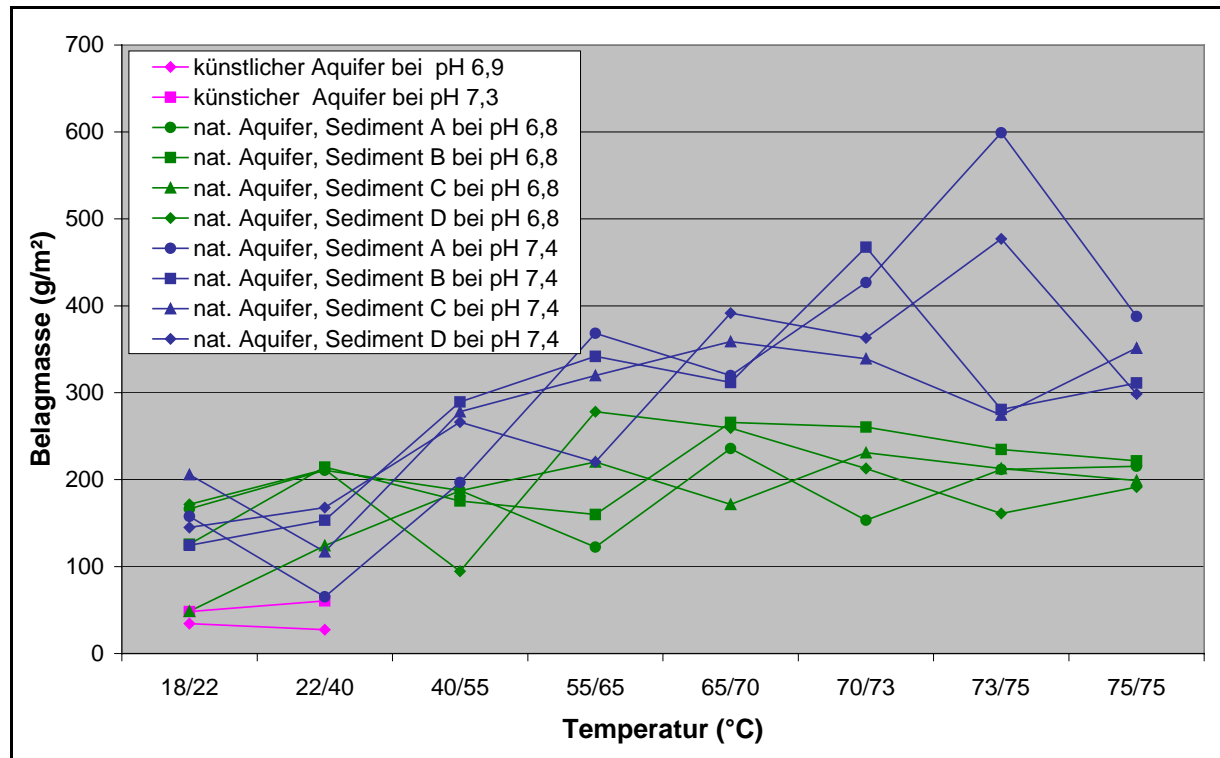


Abbildung 38: Darstellung der im Verlauf aller Versuchsdurchgänge gebildeten Belagmassen in den Wärmeaustauschern

Ab Temperaturen von ca. 50 °C fehlten die Mineralphasen Goethit und Groudit in den Wärmeaustauschersegmenten. Statt dessen dominierten nun die karbonatischen Ablagerungen, insbesondere Calcit, was auch in den chemischen Analysen der Beläge zum Ausdruck kommt (vgl. Tab.23, 26 und Abb. 35).

Auch war Dolomit, der nach Mattheß, 1990, bei Temperaturen bis ca. 55 °C eine höhere Löslichkeit aufweist als Calcit, erstmals bei Bildungstemperaturen von über 50 °C, und nur bei Verwendung von dolomithaltigem Speichersediment nachzuweisen.

Aus dem visuellen Befund, wie auch der chemischen und mineralogischen Analyse der Beläge, ging hervor, daß bis zu Temperaturen von ca. 50 °C bei den eisernen Wärmeaustauschern die Korrosionsprodukte die Zusammensetzung der Inkrustierungen dominierten. Ab Temperaturen von über 50 °C herrschten die karbonatischen Ablagerungen vor. Es ist zu

vermuten, daß ab diesem Temperaturniveau die rasche Abscheidung von Calcit eine Sauerstoffkorrosion des Werkstoffes verhinderte, was auch die Bildung einer homogenen und wirksamen Kalk-Rost-Schutzschicht (Goethit) weitgehend ausschloß.

Aus der Abb. 38 wird auch ersichtlich, daß der Werkstoff des Wärmeaustauschers auf die abgeschiedenen Belagmassen einen deutlichen Einfluß hat. Ausschlag dafür sind einerseits sicher die oben beschriebenen eisenhaltigen Mineralphasen, die durch Korrosionsprozeß an den Eisenrohrwandungen entstanden sind und ebenfalls die Inkrustierungen aufbauen, wogegen die verzinkten Rohrwandungen im Hinblick auf Korrosion weitgehend stabil waren. Andererseits ist auch bei vergleichbaren Temperaturen die Calcitmasse an den eisernen Wärmeaustauschern um bis zu Faktor 15 höher als an den verzinkten Wärmeaustauschern (in Abb. 39 der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Der Grund dafür ist womöglich der Korrosionsprozeß an den Eisen-Rohroberflächen (vgl. Gl. 12, 13), wonach es zu einer örtliche Alkalisierung kommt, die eine Abscheidung von Calcit begünstigt.

Calcitbildung

Im Hinblick auf das Zuwachsen der Rohrleitungen ist jedoch vor allem die Abscheidung von Calciumcarbonat in der exogenen Zone der Inkrustierungen relevant. Der beschriebene Stofftransport von Calciumcarbonat kann bei der Aquiferwärmespeicherung bei allen getesteten Sedimenten zu massiven Beläge führen. Die anderen oben beschriebenen Komponenten der Inkrustierungen sind entweder dem Aufbau der gewünschten Rost-Schutzschicht zuzuordnen und beeinflussen so das Zuwachsen der Leitungen nur sekundär, oder sie sind auf Grund des spärlichen Vorkommens irrelevant.

Die Calcitabscheidung ist als zeitabhängige Reaktion von einer Vielzahl von Gesetzmäßigkeiten, wie Art und Ausmaß der festen Oberfläche, Übersättigung, pH-Wert, etc., abhängig, und nicht wie Gleichgewichtsbetrachtungen mittels mathematischer Beziehungen berechenbar (Kunz, 1993; Kunz und Stumm, 1994). In Abb. 39 sind die Calcit-Belagmassen aller Versuche dargestellt. Daraus lassen sich nachstehend Aussagen über das Ausmaß und die Kinetik der Calciumcarbonatabscheidung machen.

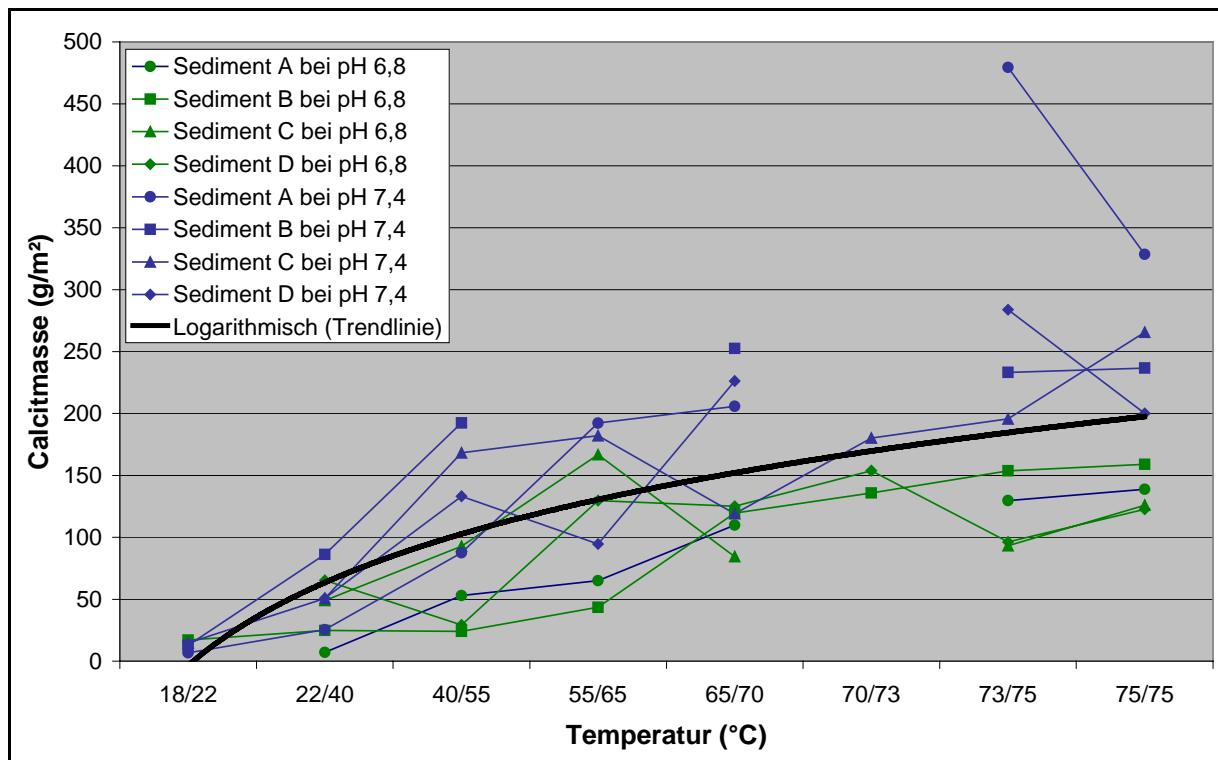


Abbildung 39: Darstellung der im Verlauf der Versuche zur Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen gebildeten Calcitmassen in den Wärmeaustauschern

Abb. 39 zeigt die deutliche pH-Abhängigkeit der Calcitbildung, die sich auch in den Gesamtmassen der gebildeten Beläge (Abb. 38) widerspiegelt. Der Grund dafür ist natürlich in den CO_2 -Gehalten des Speicherwassers zu suchen. Ein Rückgang der CO_2 -Gehalte senkt den pH-Wert und verschiebt gleichzeitig das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Richtung einer Calciumcarbonatabscheidung (vgl. dazu Kap. 2.3).

Die Calcitabscheidung in den Wärmeaustauschern tritt bereits bei einer minimalen Erwärmung des Wassers auf. So waren in allen Anlagen – unabhängig vom Speichersediment und den verwendeten Werkstoffen – Calcitablagerungen zu beobachten.

Die Calcitabscheidungen nahmen dabei bei einer Temperatur von ca. 40 bis 50 °C zu, wobei die maximale Calcitabscheidung erst eine Strecke nach dem Erreichen der maximalen Temperatur von 75 °C (in den Schwarzeisen-Wärmeaustauschern) erfolgte. Dieser Sachverhalt – wie auch das Phänomen der Rippelmarken (vgl. Kap. 4.3.1.2) – deutet darauf hin, daß die Calcitabscheidungen nicht ausschließlich direkt auf der Rohroberfläche „aufwuchsen“, sondern teilweise direkt im Prozeßwasser gefällt und in Suspension

transportiert wurden. Die Sedimentation auf den Rohrwandungen erfolgte somit erst eine gewisse Strecke nach dem Erreichen der Maximaltemperatur.

Obgleich zwei der untersuchten Sedimente überwiegend aus Karbonatgeröllen bestanden (Sediment A und B), während die zwei anderen Sedimente sehr kalkarme Quarzablagerungen waren (Sediment C und D), hatte der Sedimenttyp im Hinblick auf die Bildung von Calciumcarbonat-Belägen keine signifikante Bedeutung.

Dies ist damit zu erklären, daß selbst die kalkarmen Sedimente immerhin noch ca. 5 % Masseprozent gebundene Kohlensäure enthielten. Somit standen ausreichend Karbonate zur Auflösung zur Verfügung, um bei den vorgegebenen CO₂-Partialdrücken von maximal 0,05 bar das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht einzustellen. Der Kalkgehalt der Sedimente war somit nicht der limitierende Faktor für die Aufhärtung des Wassers.

Wie Rozema et al., 1985, aufzeigten, ist ein sehr geringer Calciumcarbonatanteil im Sediment ausreichend, um die Bodenlösung gegenüber pH-Veränderungen zu puffern. Diese Pufferkapazität verhindert einen pH-Abfall offensichtlich bis zur Unterschreitung des Calciumcarbonatanteils von ca. 0,3 Masseprozent. Dies erklärt, daß die Speicherwässer aller Sedimenttypen bei gleichen CO₂-Partialdrücken vergleichbare pH-Werte, Calcium- und Hydrogencarbonatgehalte aufwiesen und bei der Störung des Gleichgewichtes durch die Erwärmung Belagmassen produzierten, die sich in der gleichen Größenordnung bewegten.

5.2.2.4 Qualität der Rost-Schutzschichten bei der Aquiferwärmespeicherung

Nach bisherigen Erkenntnissen ist zu vermuten, daß sich unter den Versuchsbedingungen bzw. beim massiven Stören der chemischen Gleichgewichte keine guten Schutzschichten in Eisenleitungen ausbilden können. Dies wurde durch die dargestellten Untersuchungen bestätigt.

So war in den Erwärmungs-Wärmeaustauschern in keiner der untersuchten Inkrustierungen eine Sideritphase ausgebildet, die nach aktuellen Erkenntnissen die Schutzschichtqualität der Inkrustierungen wesentlich bestimmt. Wie oben bereits beschrieben, wird für das Fehlen der Sideritphase die rasche Abscheidung von Calcit verantwortlich gemacht. Die rasche Abscheidung von Calcit führt zu krustigen und porösen Schichten, die nur eine geringe

Schutzwirkung zeigen und überdies zum Abplatzen neigen (Wagner, 1981). Auch die darunterliegende Goetitschicht erschien inhomogen und porös.

Beim Abkühlungsprozeß dagegen wird das Wasser kalkaggressiv da im Hinblick auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht der Kohlenstoffdioxidgehalt der Lösung zu hoch ist. Es kann somit zu keiner Calciumcarbonatabscheidung kommen, die die Grundlage für die Bildung einer Kalk-Rost-Schutzschicht darstellt (vgl. Kap. 5.2.1). Selbst in den verzinkten Wärmeaustauschern waren Korrosionsphänomene zu erkennen, die auf das aggressive kohlendioxidreiche Wasser zurückzuführen sind.

Die durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Schutzwirkung der ATES-Inkrustierungen im Hinblick auf einen korrosiven Angriff des Eisenwerkstoffes von geringer Qualität ist. Dies erklärt auch die zahlreichen korrosionsbedingten Schwierigkeiten beim Betrieb von ATES-Anlagen (Lehtmets et al. 1994).

5.3 Konzept einer Wasserbehandlungsmethode

Die durchgeführten Untersuchungen zur Aquiferwärmespeicherung haben neue Erkenntnisse zur Bildung von Inkrustierungen im ATES-Speichersystem erbracht und zeigen, daß Störungen durch chemische Ausfällungen in Wärmeaustauschern und Rohrleitungssystemen in erster Linie durch die Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zu erwarten sind.

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird nur dann erreicht, wenn zu den im Prozeßwasser enthaltenen Calcium- und Hydrogencarbonationen die äquivalente Menge an freiem CO₂ gelöst ist. Der Sättigungsindex, der ein Maß für die Kalksättigung des Wassers darstellt, ist dabei Null. Ist mehr CO₂ gelöst, wird das Wasser kalkaggressiv und fördert die Korrosion. Dieser Zustand entspricht einem negativen Sättigungsindex. Ist weniger CO₂ gelöst, wird das Wasser kalkabscheidend, und der Sättigungsindex hat einen positiven Wert. Die Vorgänge, die mit diesem Gleichgewicht verbunden sind, werden innerhalb dieser Arbeit in Kap. 2.3 ausgiebig diskutiert.

Das Konzept für eine neuartige Wasserbehandlungsmethode, die speziell auf die Problematik der Aquiferwärmespeicherung zugeschnitten ist, basiert auf der gezielten Kontrolle der im System vorhandenen Kohlensäure. Dabei muß der Zustand des Speicherwassers durch Zugabe oder Entfernung von CO₂ so manipuliert werden, daß sich das Speicherwasser unter den jeweiligen Betriebsbedingungen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet.

Die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts wird bei der Trinkwasserversorgung seit langem mit Erfolg praktiziert, um die Bildung einer Kalk-Rost-Schutzschicht zu fördern (vgl. Kap. 5.2.1). Die Übertragung dieser Methoden auf die Aquiferwärmespeichersysteme erfordert die Berücksichtigung der demgegenüber relativ schnell wechselnden unterschiedlichen Bedingungen des Systems durch eine kontinuierliche Meßwerterfassung und Datenverarbeitung.

Die CO₂-Steuerung muß sowohl die chemischen als auch die physikalischen Parameter des Systems berücksichtigen. Dazu müssen die Daten des Prozeßwassers mit den Daten desselben Wassers, das sich jedoch im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, unter gleichen Bedingungen verglichen werden.

Bei der Methode ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von CO_2 in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Die Grenzen der Methode werden durch die Löslichkeit des CO_2 in der Lösung gesetzt. Die Löslichkeit des CO_2 bestimmt somit die maximale mit CO_2 stabilisierbare Härte. Aus diesem Grund muß bei harten Wässern und hohen Ladetemperaturen die CO_2 -Dosierung unter erhöhtem Druck erfolgen, oder es ist vor dem Ladevorgang eine Teilentkarbonisierung vorzunehmen.

Die automatische Steuerung der Wasseraufbereitung setzt die permanente exakte Überprüfung der Calciumcarbonatsättigung des Wassers voraus. Diese Überprüfung kann nur im praktischen Versuch erfolgen, der alle Eigenheiten des Wassers erfaßt. Dazu kann das von Axt, 1965, entwickelte Verfahren zur kontinuierlichen Messung der Kalkaggressivität benutzt werden (vgl. Abb. 40). Es wird dabei ein Teilstrom des zu untersuchenden bzw. zu behandelnden Wassers über eine Säule geleitet, die mit Marmorpulver (kristallines Calciumcarbonat) gefüllt ist. Der intensive Kontakt mit dem Marmorpulver fördert die Gleichgewichtseinstellung des Wassers, wobei sich nach dem Passieren der Marmorsäule – je nach dem Ausgangszustand des Wassers – folgende Möglichkeiten ergeben:

- Das Wasser ist im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. In diesem Fall ändert sich am System nichts. Die Hydrogencarbonatkonzentration und der pH-Wert bleiben unverändert.
- Das Wasser ist kalkaggressiv. In diesem Fall reagiert die im Überschuß vorhandene Kohlensäure mit dem Marmorpulver, bis das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eingestellt ist. Dies führt zu einer Erhöhung der Hydrogencarbonatkonzentration und des pH-Wertes.
- Das Wasser ist kalkübersättigt. Durch den Kontakt mit dem Marmorpulver, das als Kristallisationskeim wirkt, wird die Übersättigung aufgehoben. Aus dem Wasser scheidet sich Calciumcarbonat ab, wobei sich die Hydrogencarbonatkonzentration und der pH-Wert des Wassers verringern.

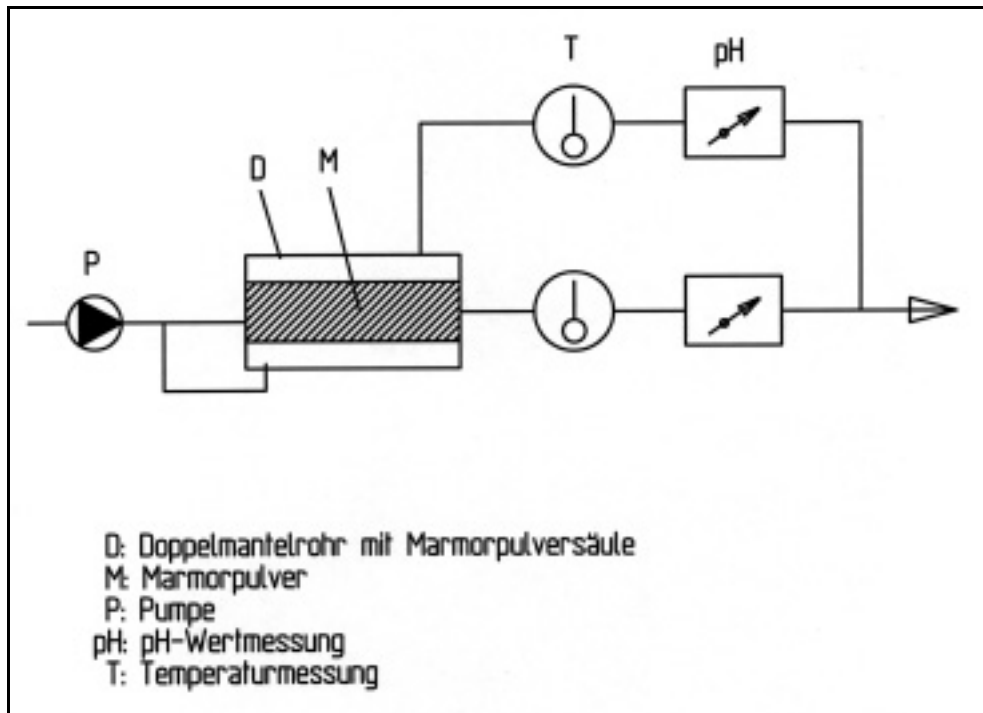


Abbildung 40: *Schema einer On-line-Meßeinrichtung für die Kalksättigung*

Zur Kontrolle des Gleichgewichtszustandes des Speicherwassers können somit mittels einer On-line-Meßeinrichtung die Veränderungen des Wasser-Teilstromes, der die Marmorsäule passiert hat, gemessen werden, um sie mit den Meßwerten des nicht behandelten Wasserstromes zu vergleichen. Der Einfachheit halber bietet sich für die Kontrolle der im System vorhandenen Kohlensäure eine Messung der pH-Werte und eine Steuerung über die gemessenen pH-Differenzen an. Alle Meßwerte müssen mit Hilfe einer Controller-Einheit erfaßt und verarbeitet werden, um die vorgegebene Calciumcarbonatsättigung im ATES-System durch CO₂-Injektion bzw. -Stripfung einzuregeln.

Die weiteren Komponenten der konzipierten Wasserbehandlungsanlage sind ein Injektor und ein CO₂-Stripper, mit denen die erforderliche Zugabe und Entfernung des Kohlenstoffdioxids erfolgt. Diese Techniken zur CO₂-Injektion und -Entfernung sind aus der Getränkeindustrie und der Wasseraufbereitung bestens bekannt und werden daher an dieser Stelle nicht näher erläutert.

Die technische Entwicklung der Wasseraufbereitung, insbesondere der Regel- und Steuereinheit wurde im Anschluß an die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen

vorgenommen und die neuentwickelte Wasserbehandlung am ATES-Projekt in Lausanne getestet.

In Abb. 41 ist das Schema einer Wasserbehandlung durch CO₂-Steuerung dargestellt. In das aus den Brunnen entnommene kalte Wasser wird CO₂ injiziert. Danach passiert das Wasser eine Meßzelle (M 1) in der der pH-Wert und die Temperatur erfaßt wird. Nachfolgend wird das Wasser in einem Wärmeaustauscher erwärmt (Ladevorgang) und durchfließt eine zweite Meßzelle (M2), die der oben beschriebenen On-line-Meßeinrichtung für die Kalksättigung (vgl. Abb. 40) entspricht. Das erwärmte Wasser wird anschließend in den Untergrund zurückgeführt. Eine Steuereinheit verarbeitet die Meßsignale der beiden Meßzellen und steuert in Relation zum ermittelten Sättigungszustand des Wassers den Massezufluß an CO₂ zum Injektor.

Beim Entladen des Speichers wird mit dem Wärmeentzug überschüssiges Kohlenstoffdioxid freigesetzt (vgl. Abb. 3). Dieses überschüssige Kohlenstoffdioxid muß während des Entladevorgangs entfernt werden, da es einerseits in der Anlage korrosiv wirkt, und andererseits nach der Rückführung in den Aquifer Calciumcarbonat löst und so das Wasser aufhärtet, was im Hinblick auf den nächsten Ladezyklus nicht erwünscht ist.

Die Entfernung des überschüssigen Kohlenstoffdioxids kann durch eine Strippung erfolgen, wobei bei diesem Verfahrensschritt wegen der Gefahr erhöhter Korrosion und der Ausfällung von Eisen- und Manganhydroxiden kein Sauerstoff ins System eingetragen werden sollte. Es bietet sich daher die Vakuum-Strippung oder die Strippung mit Inertgas an.

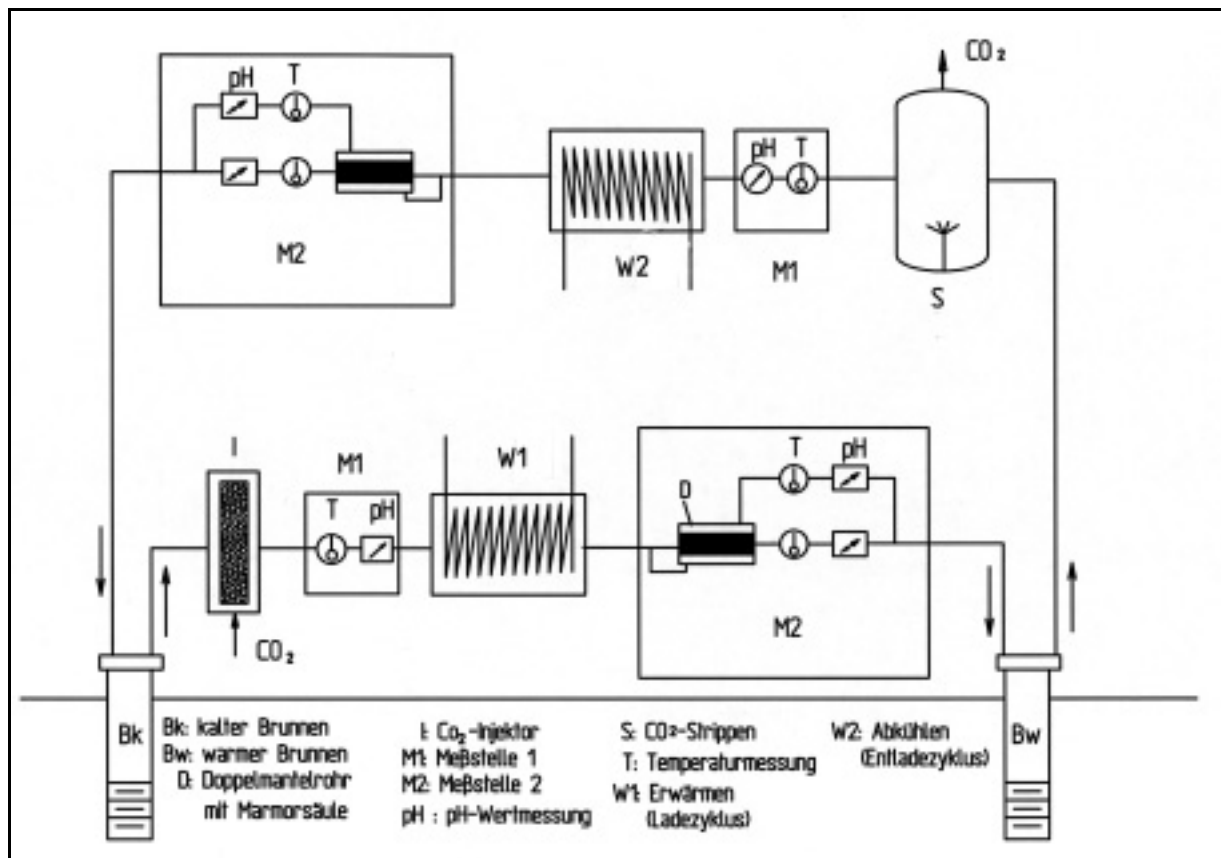


Abbildung 41: Vereinfachtes Schema der entwickelten Wasserbehandlung bei der Aquiferwärmespeicherung

Die Erprobung der hier dargestellten Methode erfolgte im April 1992 am ATES-Testprojekt SPEOS in Lausanne, Schweiz (Koch, Adinolfi und Ruck, 1993). Dabei wurde das Aquiferwasser mit Hilfe der Fernwarmerversorgung von 25°C auf 75°C erhitzt. Die Rohrbundelwarmeaustauscher bestanden dabei aus Edelstahlrohren mit Glasauenwand, so daß die Bildung der Beläge visuell verfolgt werden konnte. Die Wärmeaustauscher wurden zur weiteren Bestimmung der Calciumcarbonatabscheidungen mit Ameisensäure gespült, so daß sich auf der Basis der Calciumgehalte dieser Reinigungslösung die Masse der ausgefällten Mineralien berechnen ließ.

Nach oben beschriebenem System wurde der pH-Wert durch CO₂-Injektion auf den ermittelten pH-Wert des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes des erwärmten Wassers eingestellt. Zu diesem berechneten Wert konnte ein additiver pH-Term (pH_{add.}) hinzuaddiert werden, um unterschiedliche Grade der Calciumcarbonatsättigung zu testen. Ein positiver Wert von pH_{add.} bedeutet, daß die Menge an injiziertem CO₂ geringer als im Kalk-Kohlen-

säure-Gleichgewicht ist und der Sättigungsindex am Auslaß des Wärmeaustauschers daher steigt. Umgekehrt zeigt ein negativer pH_{add} einen Überschuß an injiziertem CO_2 an und damit einen sinkenden Sättigungsindex.

Das Experiment wurde bei einem Überdruck von 0,5 bar in den Wärmeaustauschern gestartet, wobei viele Gasblasen in den Wärmeaustauschern und im nachfolgenden Sandfilter zu beobachten waren. Eine Analyse des Gases ergab, daß nur ca. 20% dieses Gases CO_2 war. Nahezu 80% waren Stickstoff und Sauerstoff. Diese Gase waren zuvor im Grundwasser gelöst und durch die Erwärmung freigesetzt worden. Bei der zweiten Phase der Untersuchungen wurde der Druck im System auf 2,0 bar erhöht. Dabei verschwanden alle Gasblasen, so daß die gelösten Gase in der Lösung gehalten wurden.

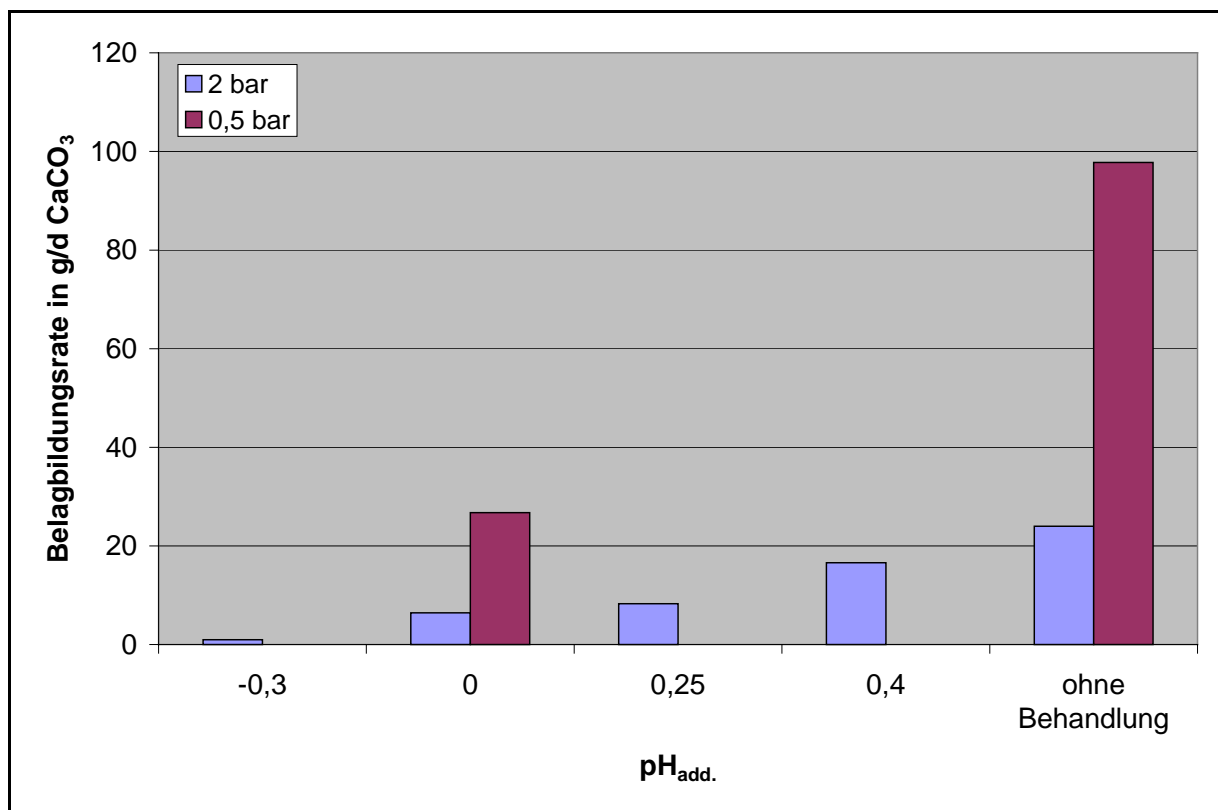


Abbildung 42: *Belagbildungsrate in Abhängigkeit von pH_{add} während verschiedener Testperioden in SPEOS, Lausanne (nach Koch, 1993)*

In Abb. 42 sind die Belagbildungsraten der Versuchsreihen dargestellt. Es ist deutlich ersichtlich, daß die Belagbildungsraten bei niedrigeren Drücken deutlich höher ausfallen. Ein

Grund hierfür war sicherlich, daß der Wasserdurchfluß bei 0,5 bar Überdruck ca. 1.000 l/h betrug, während er beim höheren Druck nur bei ca. 550 l/h lag. Ein anderer Grund ist der, daß beim niedrigeren Druck ein Teil des CO₂ im Wärmeaustauscher gestrippt wird und somit die Übersättigung an Calciumcarbonat höher war. Die Abbildung zeigt auch klar die Abhängigkeit der Belagbildung vom gewählten additiven Term pH_{add}. Bei den Versuchen konnte trotz pH_{add}-Wert = 0 Belagbildung festgestellt werden. Dies ist auf die hohen Wandtemperaturen des Wärmeaustauschers von 105°C zurückzuführen, während das Grundwasser nur auf 75 °C erwärmt wurde. Der notwendige pH-Wert wurde aber auf die Austrittstemperatur des Wassers von 75 °C berechnet.

Die Testversuche an der ATEs-Anlage SPEOS in Lausanne zeigten deutlich die hohe Effizienz dieser Technik im Hinblick auf die Vermeidung von Belägen. Darüber hinaus ist die Methode gegenüber konventionellen Wasserbehandlungsverfahren die Salzsäure, Natronlauge oder Ionenaustauscher nutzen, sehr umweltverträglich (Greulich, 1991, Saugy, 1994). Während bei den konventionellen Methoden der Untergrund oder die Oberflächengewässer (Regeneration von Ionenaustauschern) kontaminiert bzw. aufgesalzen werden, wird dies bei der Methode der CO₂-Steuerung vermieden.

Im Hinblick auf den Treibhauseffekt, für den CO₂-Emissionen maßgeblich verantwortlich sind, hat die Anwendung dieser Technik keine Relevanz. Einerseits wäre es nicht erforderlich, das benötigte CO₂ exklusiv für diesen Einsatz zu produzieren, da technisch genutztes CO₂ ein Nebenprodukt chemischer Prozesse (z.B. Ammoniaksynthese) darstellt, andererseits ist der CO₂-Verbrauch beim Einsatz der Methode sehr gering.

6 Empfehlungen zur Aquiferwärmespeicherung

Die durchgeführten Untersuchungen zur Aquiferwärmespeicherung haben neue Erkenntnisse zur Bildung von Inkrustierungen im ATES-Speichersystem erbracht und lassen folgende Empfehlungen für den Bau und Betrieb künftiger ATES-Anlagen zu:

6.1 Störungen durch Inkrustierungen

Es hat sich gezeigt, daß Störungen durch chemische Ausfällungen in Wärmeaustauschern und Rohrleitungssystemen in erster Linie durch die Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts bei der Erwärmung des Wassers zu erwarten sind. Bei den problematischen Belagskomponenten handelt es sich primär um Karbonate; im Speziellen um Calcit, untergeordnet auch um Dolomit. Zur Vermeidung störender **Calciumcarbonatausfällungen** sollten folgende Aspekte berücksichtigt werden:

- bei der Auswahl des Füllmaterials für künstliche Aquiferwärmespeicher bzw. der Standortwahl für eine natürlichen Aquiferwärmespeicher sollte darauf geachtet werden, daß möglichst geringe Anteile von Karbonaten im Speichersediment vorhanden sind (vgl. Kap. 6.2 und 6.3).
- ein Eintrag von überschüssigem Kohlenstoffdioxid ins Grundwasser über die ungesättigte Zone sollte verhindert werden, da es sonst zu einem zusätzlichen Anstieg der Karbonathärte des Wassers kommt. Künstliche Aquifere sind daher mit einer luftdichten Schicht gegen die Atmosphäre, beziehungsweise gegen die biologisch aktive Bodenzone abzudichten. Bei der Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen sollte nach Möglichkeit ein tiefer Grundwasserleiter genutzt werden, da hier der Wasseraustausch und damit die CO₂-Zufuhr mit den Infiltrationswässern eingeschränkt ist (vgl. Kap 4.2).
- wird eine ATES-Anlage für die Speicherung höherer Temperaturen (> 50 °C konzipiert, sollte auf jeden Fall eine Wasserbehandlung berücksichtigt werden. Hier bietet sich der Einsatz, der oben beschriebenen Methode der gezielten Kontrolle der im System vorhandenen Kohlensäure an (vgl. Kap. 5.3). Dies ist bisher ökonomisch als auch ökologisch die wohl beste Möglichkeit, um Inkrustierungen durch Calciumcarbonatausfällungen wirkungsvoll zu verhindern.

Die **eisenhaltigen Komponenten** der Inkrustierungen sind bei den Versuchsanlagen auf Korrosionsprozesse in den Leitungen und Wärmeaustauschern zurückzuführen, und nicht auf eine direkte Abscheidung aus dem Wasser. Bei einer Anwendung der Wärmespeicherung in reduzierten Grundwasserleitern ist jedoch mit erhöhten Eisen(II)- und Mangan(II)-Gehalten zu rechnen, sodaß es zur Bildung von Eisen- und Manganoxidhydraten durch Oxidation kommen kann. In diesem Fall ist dringend angeraten, bei den technischen Anlagen (Brunnen, Leitungssysteme etc.) den Luftzutritt zu unterbinden. Je nach Eisen- und Mangangehalt wird eine Wasserbehandlung zur Entfernung dieser störenden Wasserinhaltsstoffe erforderlich, was jedoch in jedem Fall technisch aufwendig und teuer ist.

Die Bildungen **silikatischer Ausfällungen** stehen, im Gegensatz zu den karbonatischen Belagsprodukten, nicht im Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und können vor allem in den Wärmeaustauschern zum Entladen des Aquiferspeichers (Abkühlung) auftreten. Die durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß zumindest bei der Niedertemperaturspeicherung und unter der Verwendung von tonarmen Sedimenten die positiven Effekte der silikatischen Abscheidungen überwiegen. Da diese Abscheidungen sehr dünn-schichtig auftreten, ist eher von einer korrosionshemmenden Wirkung der Silikate auszugehen, als von einer Störung des Betriebs durch massive Inkrustierungen.

Sulfatische Belagsprodukte konnten bei den durchgeführten Untersuchungen nicht festgestellt werden. Es fehlen hier noch Untersuchungen mit sulfatreichen Speichermedien. Dennoch sollten sulfat- und sulfidhaltige Sedimente zum Zweck der Wärmespeicherung vermieden werden, da sulfathaltige Wässer korrosive Eigenschaften aufweisen.

Wurden in den Versuchsanlagen auch keine **Biofilme bzw. Biofouling** festgestellt, sind in der Literatur die davon ausgehenden Risiken für eine Schädigung der Werkstoffe hinreichend beschrieben (Flemming, 1994; Schmidt, 1999; Sand, 1997; Bolivar und Sanchez-Castillo, 1997). Die für die Aquiferwärmespeicherung relevanten Schädigungsmechanismen sind vielfältig und umfassen sowohl die mikrobielle Korrosion als auch den Effektivitätsverlust von Wärmeaustauschern durch die gel-ähnlichen Schichten (Biofouling) und dadurch induzierte Ablagerungen von anorganischen Stoffen und Partikeln. Die größten Probleme sind bei reduzierten und/oder organisch belasteten Grundwässern zu erwarten (vgl Kap.2.3).

Falls am projektierten Standort keine besser geeigneten Aquifere zur Verfügung stehen, ist eine in-situ-Behandlung (z.B. Belüftung) des Untergrundes zu erwägen. Beim Anlagenbau sollten Materialien genutzt werden, die gegenüber einer mikrobiellen Schädigung unempfindlich sind und keine Nährstoffquelle für Bakterien darstellen (viele Kunststoffe und Schutzschichten). Darüber hinaus empfiehlt sich beim Betrieb eines Aquiferwärmespeichers eine laufende mikrobiologische Überwachung des Systems, um frühzeitig einer mikrobiellen Schädigung des Systems, z.B. durch den Einsatz von Bioziden oder anderen Maßnahmen, entgegen zu wirken.

6.2 Auswahl des Füllmaterials für künstlich Aquiferwärmespeicher

Als Füllmaterial für künstliche Aquiferwärmespeicher ist ein kalkarmes, sulfat- und sulfidarmes Sediment zu empfehlen. Es bietet sich hier ein reifer Quarzkies an. Das Entfernen der Ton- und Siltfractionen minimiert dabei die Reaktionsfähigkeit des Speichermaterials sehr stark und verbessert gleichzeitig das nutzbare Porenvolumen und die Permeabilität des Speichers. Dieser Sedimenttyp steht im allgemeinen überall in Deutschland als kostengünstiger Mineralstoff für den Straßenbau oder als Zuschlagsstoff für Beton zur Verfügung. Dieser Sedimenttyp wurde in den hier beschriebenen Untersuchungen zur Wärmespeicherung in künstlichen Aquiferspeichern erfolgreich getestet und hat sich auch im Praxiseinsatz im künstlichen Aquiferwärmespeicher der Universität Stuttgart bewährt.

6.3 Auswahl natürlicher Aquiferwärmespeicher

Auch bei der Wärmespeicherung in natürlichen Grundwasserleiter gilt, daß die Speichermedien vorzugsweise geringe Anteile an karbonatischen Komponenten führen und ein relativ weiches Wasser aufweisen sollten. Dies sind in der Regel reife und silikatreiche Sand- und Kiesablagerungen oder auch Quarzit- und Sandsteinkomplexe. Wie oben dargestellt, sind dabei tiefer lagernde Grundwasserleiter vorteilhaft, da der Eintrag von CO₂ mit den Infiltrationswässern eingeschränkt ist. Außerdem liegen dort gewöhnlich geringere Grundwasserfließgeschwindigkeiten vor, sodaß die Wärmeverluste durch den Grundwasserfluß niedrig sind (Werner,1990).

Als natürliche Aquiferwärmespeicher kommen in erster Linie Porengrundwasserleiter in Frage, da dieser Aquifertyp hydraulisch besser berechenbar und beherrschbar ist, wobei

allerdings auch positive Erfahrungen mit der Wärmespeicherung in Klufftgrundwasserleitern (Landberg und Hallén, 1994) sowie Granit- und Tonformationen (Suokas et al., 1998) gemacht wurden.

6.4 Hygienische und ökologische Aspekte

Die Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen hat generell so zu erfolgen, daß schädliche Verunreinigungen des Grundwassers oder eine nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften sicher verhindert wird. Rein technisch sollte aus hygienischer Sicht der Primärkreislauf mit dem Grundwasser und der Sekundärkreislauf zum Verbraucher über einen Wärmeaustauscher getrennt sein, und chemische Wasserzusätze, wie Korrosionsinhibitoren, Biozide oder Gefrierschutzmittel, nicht im Primärkreislauf zur Anwendung kommen.

Untersuchungen durch eine internationale Forschungsgruppe (IEA Annex VI) haben gezeigt, daß das Gefahrenpotential durch pathogene Keime, das mit der Erwärmung des Untergrundes einhergeht, als gering einzustufen ist (Adinolfi, Koch und Ruck, 1994). Bei den untersuchten Wärmespeichern wurden bis dato keine für die Umwelt nachteilige Effekte beobachtet, die durch Mikroorganismen verursacht wurden (Winters et al., 1994; Winters, 1992).

Trotz dieser positiven Erkenntnisse ist beim Bau und Betrieb von ATES-Anlagen äußerste Sorgfalt geboten. Insbesondere bei offenen Systemen ist zu beachten, daß ein Aquiferwärmespeicher immer auch die natürlichen Verhältnisse in der Bodenzone und im Grundwasser verändert. Eine Beurteilung der Veränderungen kann jedoch nur am konkreten Einzelfall erfolgen. In der Anfangsphase sollte daher vor allem bei natürlichen Aquiferwärmespeichern in regelmäßigen Abständen ein Monitoring durchgeführt werden, bis sich das Wärmespeichersystem sowohl nach chemischen, als auch bakteriologischen Gesichtspunkten auf einen stabilen Zustand eingependelt hat.

Bis abgesicherte Erkenntnisse über nachteilige Beeinträchtigungen des Grundwassers durch seine thermische Beeinflussung vorliegen, sollte diese Technik ausschließlich an Standorten angewandt werden, die bereits anthropogene Belastungen aufweisen und keine Trinkwasserresource darstellen.

Ruck (1994) empfiehlt gar die Verbindung der Altlastensanierung mit der Wärmespeicherung und zeigt zahlreiche geeignete Standorte für solche Vorhaben auf. Durch Temperaturerhö-

hung laufen die mikrobiellen und abiotischen Abbauvorgänge im Untergrund wesentlich rascher und besser ab. So findet z.B. die anaerobe Dechlorierung (Nordsieck, 1993) erst bei Temperaturen von 50 °C mit nennenswerter Geschwindigkeit statt. Die Kombination der Altlastensanierung mit der Wärmespeicherung im Aquifer stellt auf jeden Fall ein ökologisch als auch ökonomisch zweckmäßiges Verfahren dar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen der geo- und hydrochemischen Prozesse bei der Aquiferwärmespeicherung wurde in verschiedenen Modellanlagen zur Nieder- und Hochtemperaturspeicherung durchgeführt, wobei die Betriebsbedingungen und die Werkstoffe der Betriebsanlagen variiert wurden. Jeder Versuchszyklus dauerte acht Wochen. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen richtete sich auf die Belagbildung in den Wärmeaustauschern und in den Leitungssystemen der Aquiferwärmespeicheranlagen.

Versuchsergebnisse zur Niedertemperaturspeicherung mit verzinkten Anlageelementen

Die Niedertemperaturspeicherung (bis 40°C) wurde in einer Anlage im halbtechnischen Maßstab mit verzinkten Wärmeaustauschern und verzinkten Leitungssystemen simuliert. In dieser Anlage konnte gleichzeitig der Lade- und der Entladevorgang gefahren werden. Die Untersuchungen wurden mit einem künstlichen Aquifersediment (gewaschener Rheinkies) bei verschiedenen pH-Werten des Speicherwassers durchgeführt.

Es zeigte sich, daß die chemischen Parameter des Speicherwassers während der gesamten Betriebsdauer stabil blieben. Der Speicher blieb aerob, der Sauerstoffgehalt des Speicherwassers schwankte zwischen 0,3 und 2,0 mg/l O₂. Dieses Ergebnis ist auch auf Großanlagen übertragbar, falls ähnliche Gegebenheiten für den Luftzutritt gegeben sind, und wurde auch durch das Monitoring des künstlichen Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart bestätigt.

Anhand der chemischen Parameter waren chemische Transportvorgänge festzustellen. So wurde Calcit bei den untersuchten Bedingungen im kalten Speicher gelöst und im Wärmeaustauscher und warmen Speicher wieder abgeschieden. Unter der Voraussetzung, daß das Wasser während der Speicherung das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht erreichte, werden bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar, dies entspricht in etwa den Bedingungen des zweiten Testzyklus, ca. 8 kg Calciumcarbonat aus dem kalten Speicher gelöst und im warmen Speicher abgeschieden. Desweiteren wurde Zink aus den Rohrleitungen – speziell bei niedrigen pH-Werten – gelöst und in den Sedimentsäulen wieder abgeschieden.

Die mineralogische Zusammensetzung der gebildeten Inkrustierungen unterschied sich bei den untersuchten pH-Werten (6,9 u. 7,3) nicht. In den Wärmeaustauschern bildeten sich folgende Mineralphasen aus:

Hydrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$): Dieses Mineral machte bei den untersuchten pH-Werten (6,9 u. 7,3) den größten Anteil der Inkrustierungen aus. Daneben kam ein weiteres *basisches Zinkkarbonat* ($Zn_4(CO_3)(OH)_6 \cdot H_2O$) vor, das aus der Natur nicht bekannt ist. Diese Minerale bildeten in den verzinkten Wärmeaustauschern eine dünne, aber sehr homogene Schutzschicht aus, die nach Pisigan und Singley ,1985, eine korrosionshemmenden Wirkung hat und somit durchaus erwünscht ist.

Calcit ($CaCO_3$): Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Inkrustierung ist Calcit, in Spuren kommt auch *Dolomit* ($CaMg(CO_3)_2$) und *Magnesit* ($MgCO_3$) vor.

Amorphe silikatische Phasen: Beim Entladen der Wärmeaustauscher schied sich zusätzlich eine amorphe Phase ab, die vermutlich silikatisch ist, und die den Wärmeaustauscher vor korrosivem Angriff schützt.

Versuchsergebnisse zur Hochtemperaturspeicherung mit eisernen Anlageelementen

Die Simulation des Ladevorgangs bei der Hochtemperaturwärmespeicherung ($> 40 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde mit vier Anlagen im Labormaßstab untersucht. Der Werkstoff der Rohrwärmeaustauscher war unverzinktes Eisenrohr (Schwarzeisen). Bei den Untersuchungen wurde der CO_2 -Partialdruck über dem Speicher ($p = 0,05$ bis $0,02$ bar) sowie das Speichersediment selbst (natürliches Aquifermaterial: Neckarkies, Moränenschotter und zwei Rheinkiese) variiert.

Die Ergebnisse der Simulationen ergaben, daß die Inkrustierungen in den Rohrwärmeaustauschern bei allen Versuchsanlagen trotz unterschiedlicher Speichersedimente und Versuchsbedingungen eine weitgehend identische mineralogische Zusammensetzung aufwiesen. Dabei stellte die Dolomitbildung eine Ausnahme dar, die nur bei Versuchen mit dolomithaltigen Speichersedimenten festzustellen war. Die Inkrustierungen der Wärmeaustauscher bestanden aus folgenden Mineralphasen:

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Maghemit ist ein Korrosionsprodukt des Eisenwerkstoffes und bildet unter oxidierenden Bedingungen eine einigermaßen dichte, homogene Deckschicht. Maghemit ist in etwa zu gleichen Anteilen in allen Versuchsanlagen und bei allen Temperaturbereichen vertreten.

Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$): Goethit ist ebenfalls ein Korrosionsprodukt des Eisenwerkstoffes und gilt in der Literatur als eine wichtige Komponente der Deckschichten. Das Vorkommen an Goethit ist sehr stark temperaturabhängig. Goethit dominierte in den Inkrustierungen bis zu Temperaturen von 40 °C, und war ab 50 °C Bildungstemperatur nur noch in Spuren zu finden. Das Mineral bildete einen lockeren, unregelmäßigen Schichtaufbau mit ungünstigen Deckschichteigenschaften. In den untersuchten Wärmeaustauschern lagerte die Goethitschicht über der Maghemitzone.

Groutit ($\alpha\text{-MnOOH}$): kommt nur zusammen mit Goethit vor; auf Grund der Isomorphie ist zu vermuten, daß diese Minerale nicht als Einzelkomponenten vorliegen, sondern ein Mischkristall bilden. Dies ist aber mit der angewandten Methode nicht nachzuweisen.

Calcit (CaCO_3): die calcitischen Komponenten der Inkrustierungen haben sich unmittelbar aus den Inhaltsstoffen der Wässer abgeschieden und sind durch das Verschieben des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts mit der Erwärmung des Wassers bedingt. Der Calcitanteil der Inkrustierungen steigt mit der Temperatur der Erwärmung stark an. Massives Auftreten von Calcit wurde in allen Anlagen ab Bildungstemperaturen von > 50° C beobachtet.

Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$): das Vorkommen des Dolomits war auf die Wässer mit hohen Magnesiumkonzentrationen (>14 mg/l) beschränkt, und nur bei Bildungstemperaturen über 50 °C zu finden.

Resümee der durchgeführten Untersuchungen zur Aquiferwärmespeicherung

Die durchgeführten Untersuchungen zur Aquiferwärmespeicherung haben neue Erkenntnisse zur Bildung von Inkrustierungen im ATES-Speichersystem erbracht und zeigen, daß Störungen durch chemische Ausfällungen in Wärmeaustauschern und Rohrleitungssystemen in erster Linie durch die Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zu erwarten sind. Es kommt dabei – unabhängig vom Werkstoff – zu Abscheidungen von Karbonaten, im speziellen von Calcit, untergeordnet auch von Dolomit und Magnesit. Eine signifikante Zunahme der calcitischen Abscheidungen ist dabei ab einer Temperatur von ca. 50 °C festzustellen. Die anderen vorgefundenen Belagsprodukte gehören den Gruppen der Eisen/Manganoxiden und –oxihydraten, sowie der Silikate an. Diese Belagsprodukte sind in der Hauptsache auf Korrosionsprozesse zurückzuführen (Ausnahme: Silikate) und erwiesen sich im Hinblick auf die Belagsproblematik bei der Aquiferwärmespeicherung als irrelevant.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Grundlagen für eine neuartige Wasserbehandlungsmethode, die speziell auf die Problematik der Aquiferwärmespeicherung zugeschnitten ist, entwickelt werden. Das Konzept basiert dabei auf der gezielten Kontrolle der im System vorhandenen Kohlensäure. Dabei muß der Zustand des Speicherwassers durch Zugabe oder Entfernung von CO_2 so manipuliert werden, daß sich das Speicherwasser unter den jeweiligen Betriebsbedingungen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet.

Die Entwicklung und Erprobung dieses Konzeptes zur Wasserbehandlung konnte im Anschluß an die hier vorgestellten Untersuchungen an der ATES-Anlage SPEOS in Lausanne durchgeführt werden (Koch, Adinolfi und Ruck, 1993). Es zeigte sich dabei deutlich die hohe Effizienz dieser Technik im Hinblick auf die Vermeidung von Belägen, sowie die ökonomische und ökologische Überlegenheit gegenüber konventionellen Wasserbehandlungsverfahren.

Ausblick

Die Bedeutung der rationellen Energieverwendung und der Nutzung erneuerbarer Energiequellen hat in den letzten Jahren unter dem Eindruck der CO_2 -Problematik stark zugenommen. Während früher die Versorgungssicherheit des Landes entscheidend war, muß heute berücksichtigt werden, daß durch die Verbrennung fossiler Primärenergieträger zur Wärme- und Energieerzeugung die CO_2 -Emissionen in der Erdatmosphäre weltweit ständig zunehmen und dies längerfristig zu dramatischen Klimaveränderungen führen kann. Die Bundesregierung hat daher bereits 1990 beschlossen, die CO_2 -Emissionen in die Erdatmosphäre bis zum Jahr 2005 um 25 bis 30 % zu reduzieren (Lottner, 1993).

Andersson, 1993, untersuchte die Umweltrelevanz der Aquiferwärmespeicherung in einer Studie für das schwedische „Council for Building Research“. Er zeigte dabei für verschiedene konkrete ATES-Projekte eine beachtliche Energieeinsparung von nahezu 50 % auf (bei Nahwärmeversorgungssystemen), sowie eine ca. 50 %-ige Reduktion der schadhaften Emissionen wie CO_2 , SO_x und NO_x .

Während in der Bundesrepublik Deutschland die Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen aus wasserwirtschaftlichen und wasserrechtlichen Aspekten bisher nur mit größter Zurückhaltung vorangetrieben wurde, konnte diese Technik im Ausland bereits beachtliche Verbreitung finden. Dies gilt vor allem für Anlagen mit kombinierter Wärme- und Kältespeicherung, wobei die Anwendung sich inzwischen nicht mehr ausschließlich auf die

Beheizung und Klimatisierung von Wohngebäuden ausgerichtet ist, sondern zunehmend auch für den Betrieb von Treibhäusern (De Lang et al. 1998) und zur Klimatisierung von Verkehrswegen eingesetzt wird, um im Sommer die Spurrillenbildung in den warmen und weichen Asphaltbeläge zu verhindern und Straßen und Brücken im Winter zu enteisen (Genath, 1999).

Mit dem umweltpolitisch richtungsweisenden und zukunftsorientierten Energiekonzept für das neue Reichstagsgebäude in Berlin, wo ebenfalls eine kombinierte Wärme- und Kältespeicherung in zwei Aquiferenergiespeichern eingesetzt wird, besteht möglicherweise die Chance, daß auch in Deutschland die Akzeptanz für die innovative ATES-Technologie verbessert wird.

Neben den gesetzlichen Vorgaben ist letztendlich der ökonomische Vorteil einer neuen Technik entscheidend für deren Markteinführung und das Marktpotential. Bei den bisher installierten sieben ersten ATES-Anlagen in Schweden wurde auf der Basis der dadurch erzielten Energieeinsparungen ein Amortisationszeitraum für Anlagen mit kombinierter Wärme- und Kältespeicherung von 3 bis 4 Jahren bzw. von 5 bis 10 Jahren für Anlagen, die ausschließlich der Wärmespeicherung dienen, errechnet (Andersson, 1994). Es muß dabei allerdings berücksichtigt werden, daß diese Anlagen einen experimentellen Status hatten, wobei begleitende Forschungsprogramme hohe Investitionskosten verursachten und anfängliche Betriebsstörungen die Kosten für diese Technik in die Höhe trieben.

Vorausgesetzt, daß die gesetzlichen Grundlagen für eine unkomplizierte Genehmigung und Anwendung der Aquiferwärmespeicherung geschaffen werden, ist aus ökonomischer Sicht das Marktpotential dieser neuen Technologie für die Zukunft sehr vielversprechend. Dies gilt vor allem in Hinblick auf eine Verteuerung der fossilen Primärenergieträger durch eine zunehmende Verknappung und durch eine ökologische Besteuerung dieser Ressourcen.

Gegenwärtig werden durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie verschiedene Pilot- und Demonstrationsprojekte im Rahmen des Programms Solarthermie-2000 gefördert. Somit kann durch beispielhafte Demonstrationsanlagen gezeigt werden, daß auch große solarthermische Anlagen in Verbindung mit der konventionellen Heiztechnik sicher und zuverlässig arbeiten. Diese Ergebnisse können dazu beitragen, das Vertrauen in die Solartechnik zu erhöhen und die bei den Bauherren und Betreibern noch bestehenden Unsicherheiten zu beseitigen (Lottner, 1998).

8 Analytische Methoden

8.1 Wasseruntersuchungen

Bei der Untersuchung der Wasserproben wurden folgende Elemente nach der DIN 38 406 Teil 22, März 1988, mit der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) bestimmt:

Al, B, Ca, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Va, W und Zn.

Die Anionen wurden mittels Ionenchromatographie nach DIN 38 405 Teil 19, Februar 1988, bestimmt. Dabei wurden folgende Ionen erfaßt:

Chlorid, Sulfat, Nitrat, Nitrit.

m- und -p-Wert wurden nach DIN 38409 Teil 7, Mai 1979, durch potentiographische Titration mit 0,1 normalen Reagenzien ermittelt. Die Bestimmung des pH-Wertes der Proben erfolgte mit einer Einstabmeßkette.

Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffgehaltes der Proben erfolgte mit dem jodometrischen Verfahren nach Winkler DIN 38 408 Teil 21, November 1986. Die Bestimmung der Redox-Spannung erfolgte im Labor bei 20 °C nach DIN 38 404 Teil 6, 1984.

Die Berechnung der Sättigungsindizes für Calciumcarbonat erfolgte nach DIN 38 404 Teil 10, 1979.

8.2 Petrologische und chemische Untersuchungen des Kieses

Zur genauen petrographischen und mineralogischen Klassifikation des Kieses wurden röntgendiffraktometrische Methoden angewandt. Diese Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Stenger, Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg, durchgeführt.

Die elementare Zusammensetzung des Kieses wurde durch röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen bestimmt; dazu wurden die glühverlustfreien Proben mit einem Lithiumborat aufgeschlossen.

Zur Bestimmung der mineralisch gebundenen Kohlensäure wurden die Kiesproben pulverisiert und die darin enthaltenen Karbonate mit einer gemessenen Menge 0,1 n HCl gelöst. Die nicht verbrauchte Säure wurde mit 0,5 n NaOH rüchtitriert und aus der verbrauchten Säuremenge der CO₂-Gehalt der Proben errechnet.

Die Glühverluste wurden nach zehnminütigem Erhitzen bei 1000 °C ermittelt.

Die Korngrößenverteilung der verschiedenen Kiese wurde durch eine Sieb- und Schlämmanalyse nach DIN 18 123 ermittelt.

Die Bestimmung der Permeabilitäten erfolgte im Laboratorium nach DIN 18 123 Teil 1; das Porenvolumen wurde gravimetrisch durch das Trocknen des wassergesättigten Kiesel bei 105 °C ermittelt.

8.3 Untersuchungen der Inkrustierungen

Nach Beendigung jedes Versuchslaufs wurden die Wärmeaustauscher demontiert und auf Beläge und Korrosionserscheinungen untersucht. Dazu wurde die gesamte Länge der Rohrleitungen mit einem Endoskop kontrolliert. Mit Hilfe des Endoskops wurden Photographien angefertigt.

Die Beläge wurden mechanisch entfernt, wozu die Rohre mit einem scharfen Werkzeug durchstoßen und ausgeschabt wurden. Anschließend wurden die Rohre mit einer harten Bürste nachgereinigt. Der Erfolg der Belagentfernung wurde mit dem Endoskop kontrolliert. An einigen Rohren wurde die Effizienz der Methode dadurch überprüft, daß die Rohre nach der mechanischen Entfernung mit fünfprozentiger Ameisensäure durchspült wurden, um so die verbleibenden Rückstände chemisch zu entfernen. Die Differenzwägung zeigte, daß die Beläge in allen Fällen zu über 95 % mechanisch entfernbar waren. Mit der beschriebenen Methode kann allerdings der Schichtaufbau der Inkrustierung nicht differenziert werden.

Die so gewonnenen Beläge wurden nach 24 stündiger Trocknung bei 105 °C gewogen. Die pulverisierten Beläge wurden mit Hilfe der monochromatischen Röntgendiffraktometrie untersucht; dabei wurden zur Vermeidung von Untergrundstrahlung Präparatträger verwendet, die aus Bergkristall-Einkristallen geschnitten wurden.

Zur chemischen Analyse wurden die Inkrustierungen mit Königswasser aufgeschlossen, und der Elementgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) bestimmt.

8.4 Mikrobiologische Verfahren

Die Wasserproben zur mikrobiologischen Untersuchung wurden, wenn nötig, in steriler physiologischen Kochsalzlösung verdünnt. Die koloniebildenden Einheiten wurden aus CPS-Agar (Collins und Willoughby, 1962; Jones 1970) im Plattenstapelverfahren ermittelt. Die Platten wurden bei 20 °C, und sofern notwendig, parallel auch bei 30 °C und/oder 37 °C für zwei Wochen inkubiert. Die höheren Bebrütungstemperaturen fanden Anwendung, wenn Proben aus wärmeren Temperaturbereichen bearbeitet wurden. Die meisten Organismen wuchsen sehr langsam zunächst nur als „pin points“. Daher wurde eine Bebrütungsdauer von zwei Wochen notwendig.

Die Standard-Identifikationsmethoden wurden, wie in Süßmuth et al., 1987, oder Austin, 1980, beschrieben, angewandt. Weiterführende Methoden wurden nach Bergey's Manual of Systematic Bacteriology (Krieg und Holt, 1984) oder nach Starr et al., 1981, eingesetzt.

Für Biofilmproben wurden Sedimentproben mit Ultraschall (Einwirkzeit 1 min) behandelt, um die Biofilmbakterien vom Untergrund abzulösen. Die lebenden abgelösten Bakterien wurden wie bei den Wasserproben weiterbehandelt.

9 Literatur

- Adinolfi, M., Koch, M. und Ruck, W. (1994): Ökologische und mikrobielle Folgen der Wärmespeicherung im Aquifer. In: Saisonale Wärmespeicher im Aquifer - Chancen und Risiken für die Umwelt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 124, S. 89-106. Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München
- Adinolfi, M., Koch, M., Ruck, W., Stein, M., Weber, W. und Wagner, R. (1990): Hydrochemische und hydrobiologische Aspekte bei der Wärmespeicherung im Untergrund. In: Wagner, R. (Hrsg.): Wasserkalender 1991. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Andersson, O. (2000): Persönliche Mitteilung zum Stand der ATES-Technologie in Skandinavien
- Andersson, O. (1994): Aquifer thermal energy storage in Sweden. Experiences so far and market potential. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. II, S. 831-842. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Andersson, O. Johansson, S. und Nordell, B. (1993): IEA, Annex 7. Innovative and Cost-Effective Cold Storage Applications in Sweden. Swedish Council for Building Research, Stockholm, Sweden
- Andersson, O. (1992): Scaling and corrosion. Annex 6 – Environmental and chemical aspects of ATES. Swedish Council for Building Research D13, Stockholm, Schweden
- Andersson, O. (1988): Persönliche Mitteilung. 6th. IEA-Annex VI Expert Meeting, Zermatt
- Aragno, M. (1983): Annex 10, Impacts Microbiologiques. In: Premier cycle d'exploitation de l'installation pilote SPEOS, Rapport
- Aragno, M. (1983): Bacteriology, First Results. In: IEA Summary of Presentations, Third Experts Meeting IEA, Annex III, Lausanne

- Austin, B. (1988): *Methods in aquatic bacteriology*. John Wiley & Sons, New York
- Axt, G. (1965): Über ein neues Verfahren und Gerät zur kontinuierlichen Messung der Kalkaggressivität. *Vom Wasser* 31, 311-327
- Banck, A. (1989): Lomma pilot ATES-plant. Experiences and results. Lund. Inst. Of Techn. Dept. Engineering Geology. LUTVDG (TVTGD-3023)/S. 1-81, Lund, Schweden
- Barcelona, M. J., Helfrich, J. A. und Garske, E. E. (1985): Sampling tubing effects on groundwater samples. *Anal. Chem.* 1985, 57, S. 460 – 464
- Bolivar, F.C. und Sanchez-Castillo, P.M. (1997): Biomineralization processes in the Fountains of the Alhambra, Granada, Spain. *Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 40, No. 2–4, S. 205-215
- Brett, C.E. und Midkiff, K.C. (1994): Impediments to the Commercialization of ATES-Technology in the United States. . In: *Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings*, S. 137-149. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Brockhoff, U., Küppers, P., Kübler, R., Fisch, N. und Hahne, E. (1993) Pilotvorhaben Erdbeckenwärmespeicher im Ämtergebäude in Rottweil. In: *Statusbericht Thermische Energiespeicherung*, S. 51-56. Akademischer Verlag, München
- Claesson, T. (1983): *Water-Rock Interaction at Elevated Temperatures, Chemical Changes in Water Composition*. Geologiska Institutionen, Publ. 44, Dissertation, Göteborg/Schweden
- Collins, V.G., Willoughby, L.G. (1962): The distribution of bacteria and fungal spores in Blelham Tarn with particular reference to an experimental overturn. *Arch. Microbiol.* 43, 294-307
- Correns, C.W. (1968): *Einführung in die Mineralogie*. 2. Aufl., S. 229, Springer-Verlag, Berlin

- Cruickshanks, F. (1994): Aquifer thermal energy storage in Atlantic Canada. In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 83-137. . University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- De Lange, T.J. und Van Dril, A.W.N. (1998): Options for the application of renewable energy in greenhouses in the Netherlands, 1995-2010. ECN Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten, Netherlands
- DIN 4 049 Teil 3, 1994: Hydrologie – Begriffe zur quantitativen Hydrologie; darin Abschnitt 3: Unterirdisches Wasser
- DIN 18 123, April 1983: Ermittlung der Korngrößenverteilung
- DIN 38 404 Teil 6, Mai 1984: Bestimmung der Redox-Spannung
- DIN 38 404 Teil 10, Mai 1979: Calciumcarbonatsättigung eines Wassers
- DIN 38 405 Teil 19, Februar 1988: Bestimmung der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Phosphat (ortho-), Bromid, Nitrat und Sulfat in wenig belasteten Wässern mit der Ionenchromatographie
- DIN 38 406 Teil 22, März 1988: Bestimmung der 33 Elemente Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, und Zr durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- DIN 38 408 Teil 21, November 1986: Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs, iodometrisches Verfahren nach Winkler
- DIN 38 409 Teil 7, Mai 1979: Bestimmung der Säure- und Basekapazität
- DIN 80 123 Teil 1, 1981: Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit im Laboratorium
- Driven, P.; Gysen, B. und Vandekerckhove, P. (1998): Cold/heat storage in aquifers. Koude-warmteopslag in watervoerende lagen voor klimaatregeling in gebouwen en industriele proceskoeling. Energie en Milieu, Sep.-Oct. 1998, S. 226-231

- DVWK (1992): Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wassertechnik und Kulturbau e.V.. Heft 100, Anwendung hydrogeochemischer Modelle, Parey-Verlag Hamburg, Berlin
- Fisch, N. und Kübler, R. (1998): Solarunterstützte Nahwärmeversorgung – Stand der Technik und Wirtschaftlichkeit. In: Statusbericht 1998 - Solarunterstützte Nahwärmeversorgung und saisonale Wärmespeicherung. Steinbeis-Transferzentrum Energie, Gebäude- und Solartechnik, Stuttgart
- Fisch, N.; Hahne, E.; Hornberger, M.; Lottner, V.; Reuss, M. und Sanner, B. (1990): Summary and Conclusions of the Workshop on Thermal Energy Storage in Duct Systems. Z. angew. Geowiss., Heft 9, S. 13-20
- Flemming, H.-C. (1994): Biofilme, Biofouling und mikrobielle Schädigung von Werkstoffen. Habilitationsschrift. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 129, Kommissionsverlag R. Oldenburg, München
- Garrels, R.M. und Howard, O. (1959): Reactions of Feldspar and Mica with Water at low Temperature and Pressure. Clay and Clay Min. Monograph. No. 2, S. 66-88, Oxford
- Genath, B. (1999): No wheel groove dilemma on Dutch roads. Open-air cooling system frees the Haringvliet bridge of rail grooves. Sanitaer- und Heiztechnik (Apr. 1999), 64. S 111-112
- Giebe, R. (1990): Persönliche Mitteilung
- Giebe, R. (1989): Ein Kies/Wasser-Wärmespeicher in Praxis und Theorie. Diss. Univ. Stuttgart
- Giebe, R. (1988): Persönliche Mitteilung
- Greulich, R. (1991): Environmental aspects and feasibility of water treatment techniques against chemical precipitates. IEA Annex VI Subtask C report, Doc. Nr. 37-C (IEA restricted)

- Griffioen, J. und Appelo, C.A.J. (1993): Nature and extent of carbonate Precipitation during thermal heat storage. Applied Geochemistry, Heft 8, S. 161-176
- Hahne, E. und Hornberger, M.F. (1994): Combined heat and cold storage in a gravel/water pit. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. I, S. 365-373. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Hahne, E. und Kübler, R. (1992): Einsatz von solar unterstützten Nahwärmeversorgungssystemen mit saisonalem Wärmespeicher. Forschungsbericht zum BMFT-Vorhaben, Universität Stuttgart
- Harasim, W. und Weissenbach, B. (1982): Entwicklung eines Aquifer-Wärmespeichers – Phase I. BMFT-Forschungsbericht T 82-032
- Heidemij Adviesbureau (1992): Underground heat storage for the University of Utrecht, Netherlands. The 4th and final report of the measuring program with regard to the high temperature heat storage aquifer system. Bredero Energy Systems, Bunnik, Niederlande
- Heintz, A. und Reinhardt, G. (1991): Chemie und Umwelt. Vieweg Verlag, 2. Auflage, Heidelberg, S. 302
- Hem, J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geol. Survey Water Supply Pap., 2254, 3. Aufl., 263 S, Washington D.C.
- Herb, S. (1999): Biofilmbildung auf mineralischen Oberflächen in Trinkwasserbehältern. Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft Nr. 149, Technische Universität München
- Heyer, C. (1888): Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Chemische Untersuchungen aus Anlaß der Dessauer Bleivergiftungen im Jahre 1886. Verlagsbuchhandlung von Paul Baumann, Dessau
- Höll, K. (1986): Wasser. Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie. Walter de Gruyter Verlag, 7. Auflage, Berlin / New York, S. 132

- Hölting, B. (1996): Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Ferdinand Enke Verlag, 5. Auflage, S. 93
- IEA (1989): Long-term environmental effects of geochemical reactions and water treatment techniques at existing heat storage projects with a special evaluation of clogging problems at the Hørsholm ATES site. IEA Annex VI Doc. No. 24C
- Johannson (1992): An office heated and cooled by groundwater. Swedish Council for Building Research D5, Stockholm, Schweden
- Jones, J.G. (1970): Studies on freshwater bacteria: effect of medium composition and method on estimation of bacterial population. J. Appl. Bact. 33, 679-686
- Kabus, F. (1997): Der Reichstag. Innovatives Energiekonzept mit Erdwärme zur Klimatisierung, Wärme- und Kältespeicherung. In: Praktische Anwendungen der Geothermie im Wohn- und Gewerbebau, Tagungsband S. 59-73. Hrsg.: Geothermische Vereinigung e.V., Hamm
- Kabus, F. und Seibt, P. (1994): Die Wärmespeicherung in Aquiferen und deren Integration in Wärmeversorgungssysteme. Im Tagungsband: Geothermische Energie. Nutzung, Erfahrung, Perspektive. Schriftenreihe für Zukunftsenergien, S. 196-209, Bonn
- Kanz, W. et al. (1978): Karst und Grundwasser im Malm der Nördlichen Frankenalb. In: Das Mainprojekt, SR. Bayr LA f. Wasserw. München, H. 7, S. 219-239
- Koch, M., Adinolfi, M. und Ruck, W. (1993): Wasserbehandlungsmethoden bei der Wärmespeicherung in Aquiferen. Deutscher Beitrag zum IEA Annex VI. Statusbericht Thermische Energiespeicherung, S. 121-144. Akademischer Verlag, München
- Koch, M. und Ruck, W. (1992): Injection of CO₂ for the inhibition of scaling in ATES-Systems. Proceedings of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 4.89-4.93. Warrendale, USA
- Köhler, M. und Völsgen, F. (1998): Geomikrobiologie – Grundlagen und Anwendung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim

- Kölle, W. und Rösch, H. (1980): Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter mineralogischen Gesichtspunkten. *Vom Wasser* 55, 159-177
- Kölle, W. und Sontheimer, H.(1977): Untersuchungen zur Schutzschichtbildung in Gußrohren. *Vom Wasser* 49, 277-294
- Krieg, N.R. und Holt, J.G. (1984): *Bergey`s manual of systematic bacteriology*, Vol. 1, Williams & Wilkins Co., Baltimore, London
- Kübler, R. und Fisch, N. (1998): *Wärmespeicher: ein Informationspaket*. Hrsg.: Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH. 3. Aufl., Verlag TÜV-Rheinland, Köln
- Kunz, B. und Stumm, W. (1984): Kinetik der Bildung und des Wachstums von Calciumcarbonat. *Vom Wasser* 62, S. 279-293
- Kunz, B. (1983): *Heterogene Nukleierung und Kristallwachstum von CaCO₃ (Calcit) in natürlichen Wässern*. Dissertation ETH Zürich
- Landberg, J. und Hallén, Th. (1994): The triangle-trade center. An ATEs-project in Malmö, Sweden. In: *Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology*, Vol. I, S. 113-121. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Langelier, W.F. (1936): The analytical control of anti-corrosion water treatment. *J. AWWA* 28, 1500-1521
- Lehtmetts, M. und Gabiellsson, A. (1994): Design and energy performance of a test field for high temperature storage in clay. In: *Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology*, Vol. I, S. 381-389. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Lottner, V. (1998): *Solarunterstützte Nahwärmeversorgung: Programm Solarthermie-2000*. In: *Statusbericht 1998 - Solarunterstützte Nahwärmeversorgung und saisonale Wärmespeicherung*. Steinbeis-Transferzentrum Energie, Gebäude- und Solartechnik, Stuttgart

- Lottner, V. (1993): Vorwort zum Statusseminar Thermische Energiespeicherung. In: Statusbericht Thermische Energiespeicherung, S. 7-9. Akademischer Verlag, München
- Lütke, B. (1996): Zur Energieversorgung der Gebäude des Deutschen Bundestages in Berlin. - Zweiter Aquifer-Speicher im Gespräch. Sanitär- und Heiztechnik 12/1996, S 62-70
- Mattheß, G. (1987): Die natürliche Grundwasserbeschaffenheit als Ergebnis physikalischer und geochemischer Wechselbeziehungen Wasser-Gestein. Wasserkalender 1987, S. 23-47
- Mattheß, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2, 2. Aufl., S. 69, Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin – Stuttgart
- McKinley, J.P., Jenne, E.A. und Smith, R.W. (1988): Experimental investigation of interaction between heated ground water and sandstone. In: Proc. Jigastock 88, Versailles, S 687-691, AFME, Paris
- Merkel, B. und Sperling, B. (1998): Hydrochemische Stoffsysteme – Teil II. DVWK Schriften, Heft 117, Wirtschafts- und Verl.- Ges. Gas und Wasser, Bonn
- Merkel, B. und Sperling, B. (1995): Hydrochemische Stoffsysteme – Teil I. DVWK Schriften, Heft 110, Wirtschafts- und Verl.- Ges. Gas und Wasser, Bonn
- Midkiff, K.C. und Brett, C.E. (1994): Longterm Experience with an ATEs-based Air Conditioning System. . In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 29-41. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Miserez, J.-J. (1994): Water treatment methods at SPEOS. Chemical and microbiological aspects and problems. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. I, S. 571-582. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Miserez, J.-J. (1989): Phase I – Final Report. Researches performed in Switzerland. IEA Annex VI, Bern

- Morofsky, E. (1994): ATES-energy efficiency, economics and environment. In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 1-9. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Morofsky, E. (1994): International Energy Agency Implementing Agreement. Energy conservation through energy storage: review of activities and future plans. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. I, S. 303-311. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Mund, J. (1994): Wasserwirtschaftliche und wasserrechtliche Aspekte der Wärmespeicherung im Aquifer. In: Saisonale Wärmespeicher im Aquifer - Chancen und Risiken für die Umwelt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 124, S. 127-136. Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München
- Nordsieck, H. (1993): Biologische Behandlung von mit schwerflüchtigen halogenorganischen Verbindungen kontaminierten Böden unter anaeroben Bedingungen. Abschlußbericht für das Kernforschungszentrum Karlsruhe. Projektverbund Wasser Abfall Boden PWAB, Projektnummer PW89086, Stuttgart
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Wolery, T.J., Ball, J.W., Jenne, E.A., Basset, R.L., Crerar, D.A., Florence, T.M. und Fritz, B. (1979): A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, S. 857 – 892, Washington D.C.
- Olson, L. L. und Twardowski, C. J. (1975): FeCO_3 and Fe(OH)_3 . Precipitation in water treatment plants. J. AWWA 67, S.150
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. und Plummer, L.N. (1990): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. Conversion and upgrade of the prime version of PHREEQE to IBM PC-compatible systems by J.V. Tirisanni & P.D. Glynn. U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 80-96, Washington D.C.

- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. und Plummer, L.N. (1980): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 80-96, Washington D.C.
- Petrovich, R. (1986): Mechanism and Kinetics of Dissolution and Growth of Silica and Silicates in Aqueous Solutions. Abstr. WIR 5, S. 428-431, Reykjavik
- Pisigan, A.R. und Singley, J.E. (1982): Effects of water quality parameters on the corrosion of galvanized steel, *Research Technology* 77, S. 76-82
- Probert, T., Hellström, G. und Claesson, J. (1994): Thermohydraulic evaluation of two ATES-projects in southern Sweden. In: *Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings*, S. 73-83. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Reading, H.G. (1981): *Sedimentary environment and facies*. Blackwell Scientific Publications, Oxford
- Rozema, J., Laan, P., Broekman, R., Ernst, W.H.O. und Appelo, C.A.J. (1985): On the Lime Transition and the Decalcification in the Coastal Dunes of the Province of North Holland and the Island of Schiermonnikook. *Acta Bot. Neerl.* 34(4), S. 393-411
- Ruck, W. (1995): *Wasserchemische Aspekte bei der Wärmespeicherung im Aquifer*. Habilitation, Stuttgart
- Ruck, W., Koch, M. und Adinolfi, M. (1994): Die Kombination von Wärmespeicherung und Altlastensanierung. In: *Saisonale Wärmespeicher im Aquifer - Chancen und Risiken für die Umwelt*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 124, S. 89-106. Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München
- Rückert, J. (1979): Einfluß des pH-Wertes, des Sauerstoffgehaltes und der Strömungsgeschwindigkeit von kaltem Trinkwasser auf das Korrosionsverhalten und die Schutzschichtbildung bei feuerverzinkten Stahlrohren. *Werkstoffe Korrosion* 30, S. 9-34

- Sand, W. (1997): Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates. A general mechanistic overview. *Internat. Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 40, No. 2–4, S. 183-190
- Sanner, B.; Knoblich, K.; Koch, M. und Adinolfi, M. (1998): IEA ECES Annex 12: Hochtemperatur- Erdwärmesonden- und Aquiferwärmespeicher. In: Statusbericht 1998 - Solarunterstützte Nahwärmeversorgung und saisonale Wärmespeicherung. Steinbeis-Transferzentrum Energie, Gebäude- und Solartechnik, Stuttgart
- Sanner, B. (1997): Oberflächennahe Geothermie: Dezentrale Nutzung der Erdwärme im Wohn-, Gewerbe- und Industriebau. In: *Praktische Anwendungen der Geothermie im Wohn- und Gewerbebau*, Tagungsband S. 21-47. Hrsg.: Geothermische Vereinigung e.V., Hamm
- Sanner, B. und Knoblich, K. (1994): Hydrogeologische und geotechnische Aspekte der Wärmespeicherung im Aquifer. In: *Saisonale Wärmespeicher im Aquifer - Chancen und Risiken für die Umwelt*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 124, S. 79-89. Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München
- Sanner, B. und Knoblich, K. (1990): Geochemical and Geotechnical Aspects of high Temperature Energy Storage in the Ground. *Z. für angew. Geowissenschaften*, 9, S. 93 – 108
- Saugy, B. (1994): SPEOS. Pilot project for the storage of heat energy underground. -- In: *Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology*, Vol. II, S. 607-614. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Schleyer, R. und Kerndorff, H. (1992): *Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen*. VHC-Verlag, Wienheim
- Schmitt, P. (1982): Probenahme und Beurteilung von typischen Lockersedimenten im Hinblick auf den Betrieb von Aquiferspeichern. In: *Entwicklung eines Aquifer-Wärmespeichers, Phase 1*, BMFT-Forschungsbericht T82-032, Vol.2, A1-A14

- Schmidt, R. (1999): Werkstoffverhalten in biologischen Systemen. Grundlagen, Anwendungen, Schädigungsmechanismen, Werkstoffprüfung. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin
- Schulz, H.(1995): Wärme aus Sonne und Erde. Energiesparende Heizsysteme mit Erdwärmespeicher, Solarabsorber und Wärmepumpe. 3. Aufl. , Ökobuch-Verlag, Staufen bei Freiburg
- Seibt, P. und Kabus, F. (1997): A large scale heat and cold aquifer storage system right in the middle of Berlin. Proc. 7th int. Conf. Energy Storage Megastock 97, Sapporro
- Seibt, P. (1990): Langzeitwärmespeicherung in Aquiferen. Freiburger Forschungshefte A 782, Leipzig
- Seppänen, H.T. (1994): Microbes and ATES, illusion and facts. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. II, S. 615-623. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Snijders, A.L. (1994): ATES: Water treatment and environmental impacts. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. I, S. 317-326. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Sontheimer, H., Kölle, W. und Rudek, R. (1979): Aufgaben und Methoden der Wasserchemie - dargestellt an der Entwicklung der Erkenntnisse zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Metallen. Vom Wasser 52, S. 1-18
- Sontheimer, H.; Kölle, W. und Snoeyink, V.L. (1981): The Siderite Model of the Formation of Corrosion-resistant Scales. J. Am. Soc. Water Works Ass. 73, S. 572-579
- Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A. und Schlegel, H.G. (1981): The prokaryotes. Springer-Verlag, Berlin
- Strachov, N.M (1957): Izvestkovo-dolomitovye facii sovermennykh i drevnich vodoemov. Tr. In-ta geol. Nauk AN SSSr, vyp. 124, Moskwa

- Stein, M. (1990): Untersuchungen für das IEA-Projekt "Environmental and Chemical Aspects of Thermal Energy Storage in Aquifers", Elektrochemical Corrosion Measurements. IEA Annex VI Doc. No. 32E
- Stumm, W. (1956): Calcium carbonate deposition at iron surfaces. J. AWWA 48, S. 300-310
- Süßmuth, R., Eberspächer, J., Haag, R. und Springer, W. (1987): Biochemisch-mikrobiologisches Praktikum. Thieme-Verlag, Stuttgart
- Suokas, M.; Heinonen, J.; Karola, A.; Laine, T. und Siren, K. (1998): The utilization of the storage of thermal energy in buildings. Underground heat storage – thermic simulation and profitability. Helsinki University of Technology, Otaniemi, Finland
- Tillmanns, J., Hirsch, P. und Heckmann, W.R. (1931): Der Einfluß der höheren Temperaturen und Salzzusätze auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Wasser und die Kalk-Rost-Schutzschicht. Gas Wasserfach 74, 1-9
- Tillmanns, J. (1929): Über die kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure der natürlichen Wässer. Z. Unters. Lebensm. 58, 33-52
- Tillmanns, J., Hirsch, P. und Weintraud, W. (1927): Die Korrosion von Eisen unter Wasserleitungswasser. Gas Wasserfach 38,919-925
- Tillmanns, J. und Heublein, O. (1912): Über die kohlensauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Ges. Ing. 34, 669-677
- Urbaneck, T. und Sommer, U. (1998): Solar unterstützte Nahwärmeversorgung – Pilotanlage SOLARIS. In: Statusbericht 1998 - Solarunterstützte Nahwärmeversorgung und saisonale Wärmespeicherung. Steinbeis-Transferzentrum Energie, Gebäude- und Solartechnik, Stuttgart
- Vail, W.L und Jenne, E.A. (1994): Optimizing the Design and Operation of ATES-Systems. . In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 9-12. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States

- Voigt, H-J. (1990): Hydrogeochemie. Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. Springer Verlag; S. 150ff
- Wagner, R., Koch, M. und Adinolfi, M. (1988): Chemische und biologische Prozesse in Aquiferwärmespeichern. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 101, Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München
- Wagner, R. (1981): Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, Kalk-Rost-Schutzschicht, Marmorlöseversuch. Wasserkalender 1982, Glossarium, S. 162-168 und 172-175. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Weber, W. und Ruck, W. (1990): Scaling experiments with different sediments in large-scale experimental plants. IEA Annex VI, Doc. 39-E, Stuttgart
- Weiden, van de, M. (1994): ATES-projects at the University of Utrecht. Recent Experiences and consequences for water treatment. In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 149-153. . University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Weidmann, G. (1970): Aufbau und chemische Zusammensetzung von Rosten in eisernen Rohrleitungen. Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser 111, S. 713-715
- Werner, J. (1990): geological aspects and application potential for high temperature duct storage in South Germany. Z. angew. Geowiss., Heft 9,S. 109-117
- Wilke, D. (1994): Aquifer Thermal Storage. A Building Block in Integrated Energy Systems. . In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 159-171. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Willemsen, G., Bakema, G. und Snijders, A.L. (1994): Status of Cold Storage in Aquifers in the Netherlands in 1994. In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 41-59. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States

- Willemsen, A. und Appelo, C.A.J. (1985): Chemical Reactions during Heat Storage in Shallow Aquifers in Netherlands. Laboratory Experiments and Geochemical Modelling. Hydrogeology in the Service of man, Memoires of the 18th Cong. Int. Assoc. Hydrogeol., S. 121-131, Cambridge
- Williams, H.R., Cruickshanks, F.B., Hansen, D. and Pupek, D.A. (1994): Aquifer thermal energy storage in a fractured siltstone aquifer. In: Calorstock'94. Thermal energy storage. Better economy, environment, technology, Vol. II, S. 81-88. Hrsg.: Kangas, M.T und Lund, P.D., Technische Universität Helsinki, Finnland
- Winters, A.L., Alison, F.S., Neville, J.A., Shea, C. und Brett, C.E. (1994): Microbiology of a Chilled-Water Aquifer Thermal Energy Storage System (ATES) Operating at the University of Alabama Student Recreation Center. In: Aquifer thermal energy storage. International Symposium, Proceedings, S. 171-181. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, United States
- Winters, A.L. (1992): Summary of research on microbiological processes. IEA Annex VI subtask D final report, PNL-7980, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, USA
- Zandijk, C.B. and Van Woerkom, A.A.F. (1998): Light and heat for Hooge Burch in Zwammerdam, Netherlands. Cogeneration and high temperature heat storage for institutes for the handicapped people. *Klimaatbeheersing* 27 (Oct. 1998), S. 44-47
- Zellmer, L.A. und White, W.B. (1986): The comparative Dissolution Kinetics of Albite Crystals and Albite Glass in aqueous Solutions at 70 °C. *Abstr. WIR* 5, S. 652-655, Reykjavik

Verzeichnis der Abkürzungen

AAS	Atomadsorptions-Spektrometrie
ATES	Aquifer Thermal Energy Storage
BMFT	Bundesministerium für Forschung und Technik
CSHPSS	Central Solar Heating Plants with Seasonal Storage
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, Herausgeber der Deutschen Normen
DEV	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verlag Chemie Weinheim
DOC	Organisch gebundener Kohlenstoff
ICP-OES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEA	Internationale Energieagentur
KBE	Zahl der koloniebildenden Einheiten
K_f	Durchlässigkeitsbeiwert
K_T	Thermodynamischer Gleichgewichtskoeffizient bei 10°C
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	unter der Nachweisgrenze
SI	Sättigungsindex
TS	Trockensubstanz
UTES	Underground Thermal Energy Storage

Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 1: Verschiedene Speicherkonzepte zur Wärmespeicherung
- Abbildung 2: Bio- und geochemische Wechselwirkungen in Aquiferwärmespeichersystemen
- Abbildung 3: Gleichgewichtswässer für ein bestimmtes Wasser bei verschiedenen Temperaturen
- Abbildung 4: Radialschnitt durch den Aquiferwärmespeicher am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart
- Abbildung 5: Silikatgehalte (als SiO_2) in Abhängigkeit von der Speichertemperatur im Prozeßwasser des Wärmespeichers der Universität Stuttgart
- Abbildung 6: Sulfatgehalte in Abhängigkeit von der Speichertemperatur im Prozeßwasser des Wärmespeichers der Universität Stuttgart
- Abbildung 7: Calciumgehalte in Abhängigkeit von der Speichertemperatur im Prozeßwasser des Wärmespeichers der Universität Stuttgart
- Abbildung 8: Vereinfachtes Funktionsschema der Versuchsanlage zur Simulation des Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart
- Abbildung 9: Versuchsanlage zur Simulation des Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart
- Abbildung 10: Blick auf das in der Versuchsanlage eingebaute Speichersediment
- Abbildung 11: Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Segment des Temperaturbereiches von 32-40° C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 6,9
- Abbildung 12: Blick in Richtung des Abkühlungs-Wärmeaustauschers im Segment des Temperaturbereiches von 40-32° C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 6,9

- Abbildung 13: Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach dem ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 6,9
- Abbildung 14: Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach dem zweiten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 7,3
- Abbildung 15: Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers, Segment des Temperaturbereiches 32-40 °C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 7,3
- Abbildung 16: Blick in Richtung des Abkühlungs-Wärmeaustauschers, Segment des Temperaturbereiches 40-32°C nach Beendigung des Versuchslaufs bei pH 7,3
- Abbildung 17: Vereinfachtes Funktionsschema der Versuchsanlagen zur Untersuchung von Belagbildungen bei der Wärmespeicherung mit unterschiedlichen Sedimenten
- Abbildung: 18 Versuchsanlagen zur Simulation der Wärmespeicherung in verschiedenen natürlichen Aquiferen
- Abbildung 19: Testanlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 48° C
- Abbildung 20: Testanlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 53° C
- Abbildung 21: Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar
- Abbildung 22: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

- Abbildung 23: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur
- Abbildung 24: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage C nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur
- Abbildung 25: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage D nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur
- Abbildung 26: Belagmassen in den Wärmeaustauschern nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar
- Abbildung 27: Testanlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 35° C
- Abbildung 28: Testanlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Blick in Richtung des Ladewärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 60° C
- Abbildung 29: Testanlage A nach Beendigung Versuchslauf bei einem CO₂-Patialdruck von 0,02 bar. Blick direkt auf die Calcit-Abscheidungen der äußersten Schicht der Inkrustierung des Wärmeaustauschers im Temperaturbereich von ca. 40-55° C
- Abbildung 30: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage A nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur

- Abbildung 31: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage B nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur
- Abbildung 32: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage C nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. in Abhängigkeit zur Temperatur
- Abbildung 33: Chemische Analysen der gebildeten Inkrustierungen der Anlage D nach Beendigung des Versuchslaufes bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar. Dargestellt sind die Anteile von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen in Abhängigkeit zur Temperatur
- Abbildung 34: Schema des Schichtaufbaus der Inkrustierungen in Graugußleitungen (Querschnitt) nach Kölle und Rösch (1980)
- Abbildung 35: Eisen/Calcium-Verhältnis der gebildeten Inkrustierungen bei den Versuchen zur Wärmespeicherung in natürlichen Sedimenten bei unterschiedlichem CO₂-Partialdruck
- Abbildung 36: Schema des Schichtaufbaus bei Inkrustierungen in den verzinkten Wärmeaustauschern von Aquiferwärmespeichersystemen
- Abbildung 37: Schema des Schichtaufbaus bei Inkrustierungen in den Eisen-Wärmeaustauschern von Aquiferwärmespeichersystemen
- Abbildung 38: Darstellung der im Verlauf aller Versuchsdurchgänge gebildeten Belagmassen in den Wärmeaustauschern
- Abbildung 39: Darstellung der im Verlauf der Versuche zur Wärmespeicherung in natürlichen Aquiferen gebildeten Calcitmassen in den Wärmeaustauschern
- Abbildung 40: Schema einer On-line-Meßeinrichtung für die Kalksättigung
- Abbildung 41: Vereinfachtes Schema der entwickelten Wasserbehandlung bei der Aquiferwärmespeicherung

Abbildung 42: Belagbildungsrate in Abhängigkeit von pH_{add} während verschiedener Testperioden in SPEOS, Lausanne (nach Koch, 1993)

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Ergebnisse der Auslaugungsversuche
Tabelle 2:	Ergebnis der petrographischen Untersuchung des Kiesgemisches
Tabelle 3:	Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Kiesgemisches
Tabelle 4:	Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Kiesgemisches
Tabelle 5:	Analyse des eingefüllten Leitungswassers
Tabelle 6:	Im Rahmen der Probenahme untersuchte chemischen Parameter
Tabelle 7:	Physikalisch-chemische Daten bei Beendigung des Versuchslaufes bei einem pH-Wert von 6,9 und des Aquiferwärmespeichers der Universität Stuttgart unter vergleichbaren pH- und Temperaturbedingungen
Tabelle 8:	Mineralogische Zusammensetzung der gebildeten Beläge im ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 6,9
Tabelle 9:	Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem ersten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 6,9
Tabelle 10:	Physikalisch-chemische Daten bei Beendigung des Versuchslaufes bei einem pH-Wert von 7,3
Tabelle 11:	Mineralogische Zusammensetzung der gebildeten Beläge im zweiten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 7,3
Tabelle 12:	Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem zweiten Versuchslauf bei einem pH-Wert des Speichers von 7,3
Tabelle 13:	Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments A
Tabelle 14:	Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments A
Tabelle 15:	Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments B

- Tabelle 16: Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments B
- Tabelle 17: Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments C
- Tabelle 18: Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments C
- Tabelle 19: Ergebnis der Röntgendiffraktometrieanalyse des Testsediments D
- Tabelle 20: Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse des Testsediments D
- Tabelle 21: Partialdrücke und Gehalte von CO₂ und O₂ in der Atmosphäre und in der Bodenluft mit den entsprechenden Gleichgewichtswässern
- Tabelle 22: Chemische Wasserzusammensetzung nach dem Durchströmen des Ausgleichsgefäßes vor Beendigung des ersten Versuchslaufs bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar (in mg/l)
- Tabelle 23: Mineralogische Zusammensetzung der im ersten Versuchslauf gebildeten Beläge bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar
- Tabelle 24: Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem ersten Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,05 bar
- Tabelle 25: Chemische Wasserzusammensetzung nach dem Durchströmen des Ausgleichsgefäßes vor Beendigung des zweiten Versuchslaufs bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar
- Tabelle 26: Mineralogische Zusammensetzung der im zweiten Versuchslauf gebildeten Beläge bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar
- Tabelle 27: Ergebnisse der chemischen Analyse der Belagsprodukte aus dem zweiten Versuchslauf bei einem CO₂-Partialdruck von 0,02 bar