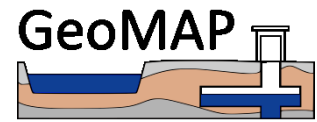




Europäische Union. Europäischer
Fonds für regionale Entwicklung.
Evropská unie. Evropský fond pro
regionální rozvoj.



2. Fachkonferenz des Projektes GeoMAP

„Geothermisches Potenzial von Grubenwässern und Herausforderungen der Anlagentechnik“

„Geotermický po-tenciál důlních vod a technologické výzvy“

Freiberg, 26. November 2019



technische
THERMO
DYNAMIK

Veranstalter

Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

TU Bergakademie Freiberg

Gustav-Zeuner-Straße 7

09599 Freiberg

Kontakt

Dr.-Ing. Thomas Grab

+49 3731 39-3004

Thomas.Grab@ttd.tu-freiberg.de



geothermie.iwtt.
tu-freiberg.de

Chemismus der Ablagerungsbildung an Wärmetauschern bei der Grubenwassernutzung

Nils Hoth; Marlies Grimmer; Janith Abeywickrama

TU Bergakademie Freiberg

nils.hoth@mabb.tu-freiberg.de ; marlies.grimmer@mabb.tu-freiberg.de; janith.abeywickrama@mabb.tu-freiberg.de

1. Einleitung

Im einem Projekt innerhalb des Vodamin II – Förderprogramms befasst sich mit der Frage der geothermalen Nutzung von Bergbauwässern aus dem Tiefbau. Hierbei sollen vor allem störende Einflüsse auf die Wärmeübertrageranlage (in Folge Ausfällungen) vermindert werden. An einigen Wärmeübertrageranlagen ist über einen längeren Zeitraum ein Leistungsabfall, welcher durch sogenanntes Fouling entsteht, zu verzeichnen. Fouling ist gekennzeichnet durch Ablagerungen auf den Wärmeübertragerplatten. Verantwortlich dafür sind Änderungen wesentlicher Umgebungsparameter (z. B. Druck, Temperatur, Redoxzustand) in der Anlage, die zur Verschiebung chemischer Gleichgewichte in den betrachteten Grubenwässern führen. Es ist zu untersuchen, zu welchen konkreten Veränderungen es kommt, also wie sich chemische Quasigleichgewichte ändern, mit resultierenden z. B. typischen Fe-Ausfällungen. Darauf basierend sind erfolversprechende Gegenmaßnahmen abzuleiten, die dieses Problem vermindern.

Diesbezüglich beschäftigt sich unser Teilprojekt, an unterschiedlichen Standorten, mit der Untersuchung der chemischen Beschaffenheit der Grubenwässer und der Ablagerungen an den Platten. Dies um das Potential zur Ablagerungsbildung zu ermitteln und für zukünftige Geothermieanlagen Gegenmaßnahmen zur Minderung der Problemstellung abzuschätzen.

Um die Wässer zu charakterisieren, wurden mehrere wiederholende Probenahmen an verschiedenen, aktiv betriebenen Anlagen unternommen und dabei eine umfangreiche Analytik durchgeführt. Neben der analytischen Datenerhebung ist es wichtig, das Redoxsystems des Standortes genau zu betrachten und zu verstehen, denn oftmals sind nicht hohe Elementkonzentrationen automatisch für die Ablagerungsneigung verantwortlich, sondern deutliche Redoxmilieu- und Druckänderungen.

2. Auswertung der Daten vom Standort Ehrenfriedersdorf

Für eine Betrachtung hier werden nur Messwerte des Standortes Ehrenfriedersdorf herangezogen, da es für die beiden Geothermieanlagen dort sowohl Wasser- als auch Feststoffanalysen gibt. Folglich kann für diese Anlagen eine Korrelation zwischen der Wasserbeschaffenheit und den sich daraus ergebenden Rückständen hergestellt werden.

2.1. Kurzzusammenfassung der Ergebnisse aus dem Besucherbergwerk und sich daraus ergebende Fragestellungen

In USSATH ET AL. (2019) sind für den Standort „Besucherbergwerk Ehrenfriedersdorf“ bereits umfangreiche Analysen ausgewertet worden. Die diesbezüglich wichtigsten Ergebnisse daraus sollen hier noch einmal zusammengefasst werden:

- Das Grubenwasser ist pH-neutral und eher gering mineralisiert (ELF max. 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$).
- Als Hauptionen wurden Kalzium, Kalium, Magnesium, Natrium sowie Sulfat, Chlorid und Silizium identifiziert. Es zeigen sich jedoch kaum gerichtete Änderungen der Konzentration zwischen Zu- und Ablauf.

- Bei den gelösten ($<0,45 \mu\text{m}$ filtriert) Elementgehalten für Eisen, Mangan, Aluminium kommt es hingegen zu gerichteten Konzentrationsänderungen, wenn die Differenzen auch klein sind ($c_{\text{diff}_{\text{max}}} = 0,15 \text{ mg/L}$). Diese Abnahmen zeigen sich auch für Arsen, Kupfer, Nickel und Zink.
- Weiterhin gibt es einen geringen Anteil dieser Elemente, der sich leicht abfiltrieren lässt und somit partikulär als „Schwebstoff“ vorliegt.
- Außerdem ist eine Reduzierung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC) zwischen Zu- und Ablauf ersichtlich.
- Es kann geschlussfolgert werden, dass verschiedene Foulingarten stattfinden. Zum einen Sedimentation von nicht echt gelösten, partikulären Inhaltsstoffen sowie Ausfällungen in Folge chemischer Oberflächenreaktionen, für die ein mikrobiologisches Fouling (also mit Einfluss von Bakterien) wahrscheinlich ist.
- Die Ausfällungen auf den Wärmetauschern lassen sich rein visuell durch zwei Arten unterscheiden: schwarze, schwer entfernbare Verkrustungen direkt auf den Wärmeüberträgerplatten sowie rötliche, frische (nasse) Ablagerungen.
- Anhand durchgeführter sequentiellen Extraktionen und gestützt auf hRFA-Messung an diesen Ausfällungsmaterialien ist festzuhalten, dass die schwarzen Ausfällungen Mangan dominiert sind und der „leicht-reduzierbaren“ Fraktion in der sequentiellen Extraktion zugeordnet sind.
- Die darüber abgelagerten roten Ausfällungen sind als amorphe und leicht kristalline Eisenhydroxide anzusprechen. Hierbei sind As und Mn als angelagert zu betrachten. Ein Teil des Fe wird auch in der „organisch gebundenen Fraktion“ extrahiert.

Aus diesen Ergebnissen/ Interpretationen ergaben sich für die Weiterführung des Projektes folgende Fragestellungen:

- Welchen Anteil des Fouling entsteht durch echte Ausfällungen und was ist auf reine Ablagerung von kolloidal gebundenen Elementen zurückzuführen?
- Wie groß sind diese Kolloide? Mit welchem Verfahren können diese ggf. vorher entfernt werden?
- Wie kann bakteriell induziertes Fouling nachgewiesen werden?

2.2. Weiterentwickeltes Vorgehen zur Optimierung der Datenerhebung

Um eine Verbesserung der Untersuchung zu erreichen wurde zunächst das Analysenspektrum erweitert.

Um eine Angabe zum Biofouling geben zu können, wurde ein MO-Bart-Test der Firma Hach genutzt. Damit kann eine schnelle Aussage zur mikrobiellen Aktivität von auf Eisen bezogenen (IRB) sowie sulfatreduzierenden (SRB) und schleimbildenden Bakterien getroffen werden.

Weiterhin ist es Ziel von jeder Wasserprobe verschiedene Filterstufen (unfiltriert; $1,2 \mu\text{m}$; $0,8 \mu\text{m}$; $0,45 \mu\text{m}$ und $0,2 \mu\text{m}$) zur Elementbestimmung mittels MPAES abzufüllen, um die Größe der Kolloide genauer zu kennzeichnen.

Aufgrund der Eigenschaften der Feststoffproben (frische Niederschläge, amorph statt kristallin) ist eine klassische Mineralphasenanalyse nicht möglich. Jedoch wurden eine genauere Charakterisierung durch REM-EDX- Untersuchungen durchgeführt. Hierzu bedurfte es nur einer geringen Mengen „ideal gewonnenen“ Ablagerungsmaterials. Diese Untersuchungsmethodik lässt eine orts aufgelöste Visualisierung mit Elementanalyse zu.

Weiterhin wurde auch an einer weiteren Anlage in der Oberschule Ehrenfriedersdorf Feststoffe beprobt, um eine Bestätigung bisher erhaltener Ergebnisse zu erhalten.

2.3. Generelles Verständnis zum pH-Redox-Zustand

Generell ist es wichtig, das Redoxsystem der Grubenwässer in Bezug auf pH-Wertverhältnisse und deren jeweilige Änderungen zu verstehen. Die genaue Einschätzung kann dann nur durch eine hydrogeochemische Modellierung – z. B. mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) erfolgen. Einen ersten generellen Blick erlauben aber die vereinfachten (weil ohne genaue Matrixeffekte) pH-Eh Diagramme in Abb. 1 für Fe, Mn (aus BROOKINS 1988).

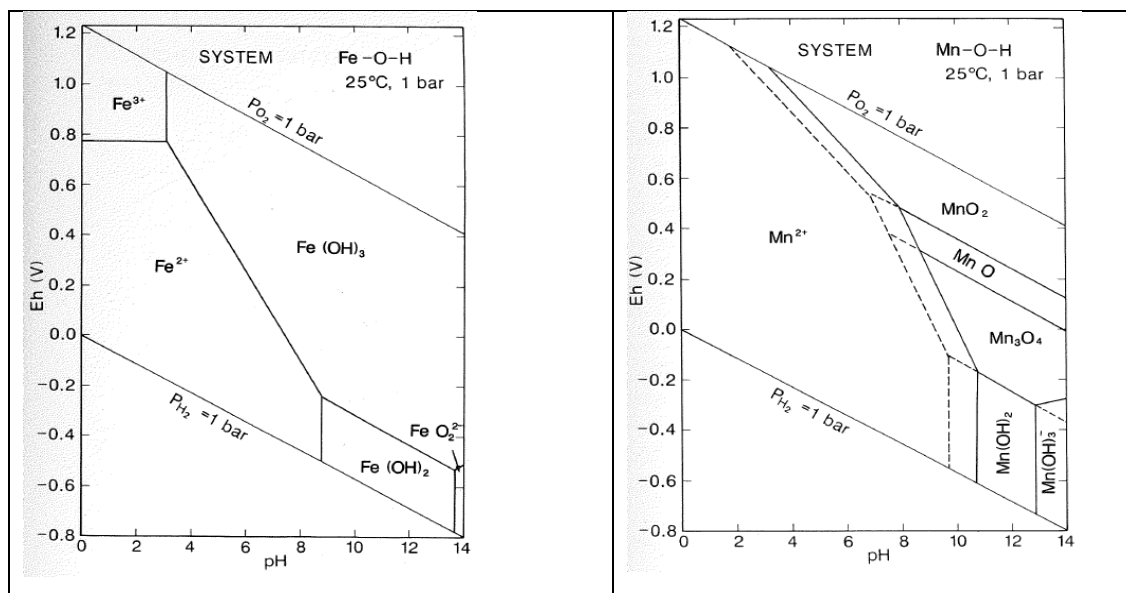


Abb. 1: pH-Eh Diagramm für das System Fe-O-H (links) und Mn-O-H (rechts) (aus Brookins [1988])

Aus Abb. 1 geht für Fe der wesentliche Übergangsbereich zwischen dem gelösten Fe^{2+} und festen, zunächst eher amorphen Fe-Hydroxidphasen hervor. Liegt man bei etwa pH-neutralen Werten mit Eh-Werten um 0 bis + 200 mV noch im Bereich des gelösten Fe^{2+} , so kommt es bei Anstieg der Eh-Werte (> 300 mV) schnell zum Übergang in Richtung Ausfällung der Fe-Hydroxide. Dies ist somit typisch bei steigendem oxidativen Einfluss (O_2 -Einfluss oder Vermischung von Wässern) im Zulaufbereich oder unmittelbar im Wärmetauscher.

Diesbezüglich ist zusammenzufassen, dass diese Problemstellung typisch durch zunehmende oxidativere Bedingungen im unmittelbaren Zulauf und im Wärmetauscher entstehen. Im ersten Blick sind die Verhältnisse für Mn eher in Richtung noch oxidativerer Verhältnisse verschoben. Dies heißt der Übergang von Mn^{2+} zu festen Mn-Ausfällung bedarf, bei pH-neutralen Verhältnissen, noch höheren Eh-Werten. Hier ist aber gleich darauf hinzuweisen, dass die genauen Umstände die zur Festphasenausfällung führen nur durch eine hydrogeochemische Modellierung, die die gesamte Grubenwasserbeschaffenheit einbezieht, verstanden werden kann.

3. Weiterführende ausgewählte Untersuchungsergebnisse zum Standort Ehrenfriedersdorf

3.1. Wasseruntersuchungen

Im April 2019 wurde eine Beprobung an der Wärmeträgeranlage in der Oberschule Ehrenfriedersdorf durchgeführt. Dabei wurden sowohl unfiltrierte, als auch 0,45 μm und 0,2 μm filtrierte Wasserproben genommen und analysiert.

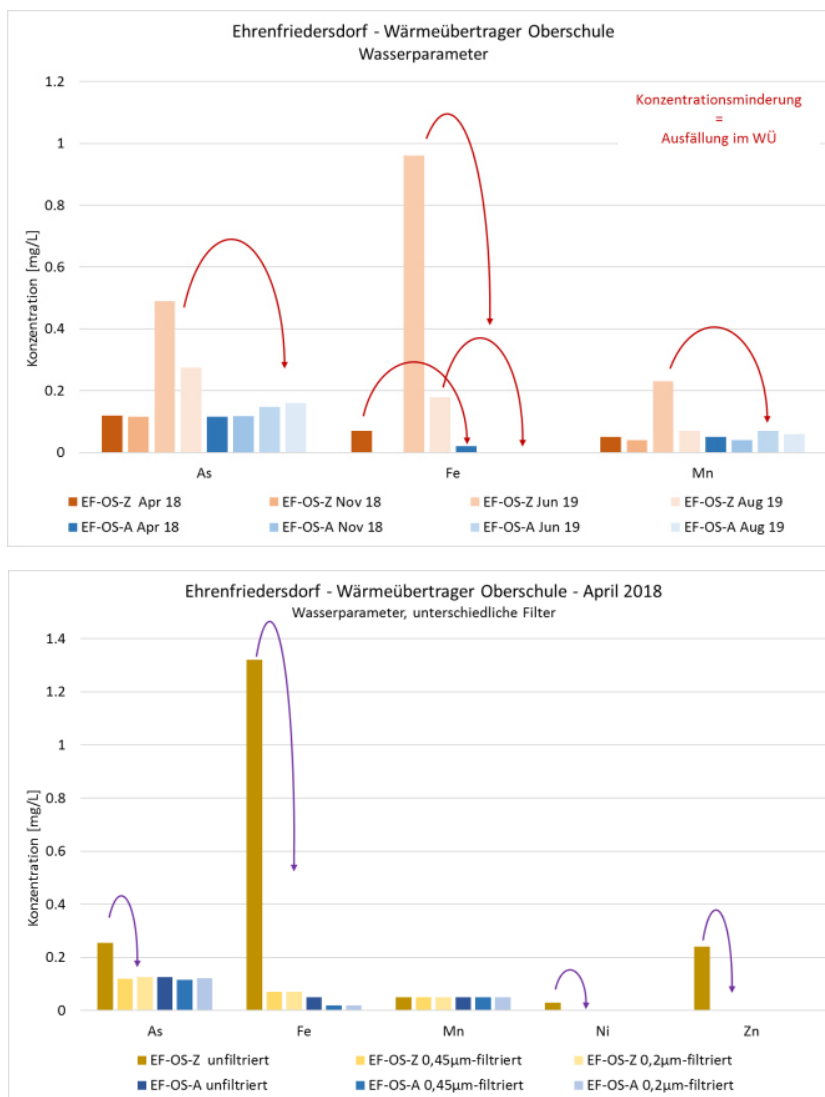


Abb. 2: Vergleich der Elementkonzentrationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten (oben) und in unterschiedlichen Filtrationsstufen der Probenahme im April 2018 (rechts)

In Abb. 2 ist oben ein Vergleich der gelösten Bestandteile Arsen, Eisen und Mangan der Zulaufwässer (rot) und Ablaufwässer (blau) zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt. Die roten Pfeile weisen aus, wo eine Minderung der Konzentration stattfand. Genauer gesagt, diese Elemente haben sich zu diesem Zeitraum an den Platten der Anlage abgelagert.

Das untere Diagramm zeigt ebenfalls den Vergleich zwischen Zulaufwässern (orange-gelbliche Farben) und Ablaufwässern (blaue Farben). Es wird aber vor allem deutlich das die wesentlichen Fe-Gehalte und auch der für As, Ni, Zn bei Einsatz eines 0,45 µm-Filters entfernt wird. Diese Bestandteile sind also nicht echt gelöst, sondern liegen kolloidal gebunden vor.

Weiterhin wurden am Standort Oberschule mittels Bakterientest am Zu- und Ablauf sowohl Eisenreduzierer, als auch schleimbildende Bakterien nachgewiesen.

Es ist folglich davon auszugehen, dass im Bergbauwasser relevante Bakterienkolonien vorhanden sind und Biofouling stattfindet. Die Identifizierung von Eisen bezogenen Bakterien deckt sich auch mit den Erkenntnissen aus den Feststoffanalysen. Da ein Teil des Eisens organisch gebunden ist und sowohl eine Minderung des TOC, als auch der Fe-Konzentration zwischen Zu- und Ablauf analysiert wurde.

3.2. Genauere Untersuchungen der Feststoffausfällungen

Weiterhin wurde versucht die Ablagerungen (Krusten) gezielt zu „gewinnen“ und mittels REM (gekoppelt mit EDX-Analyse) zu untersuchen. Abb. 3 zeigt Detailaufnahmen dazu auf. Im oberen Bereich der Abb. sind zunächst diese Ablagerungsbildungen generell dargestellt. Dies wird durch das REM-Foto unten links in Abb. 3 untersetzt. Es wird sehr gut die Zweiteilung der Ablagerung deutlich, die sich auch makroskopisch schon abzeichnete. Dabei zeigten die Messungen im gekennzeichneten Bereich 1 viel höhere Mn- Gehalte, verglichen mit Bereich 2. Der Bereich 2 ist klar als Fe-Hydroxide zu kennzeichnen, die vor allem auch As gebunden haben, untergeordnet auch Ca, Mg, Mn. Im Mn-reichen Messungsbereich 1 ist auch deutlich Fe enthalten und in geringerem Niveau werden Al, Ca, As und Zn nachgewiesen.

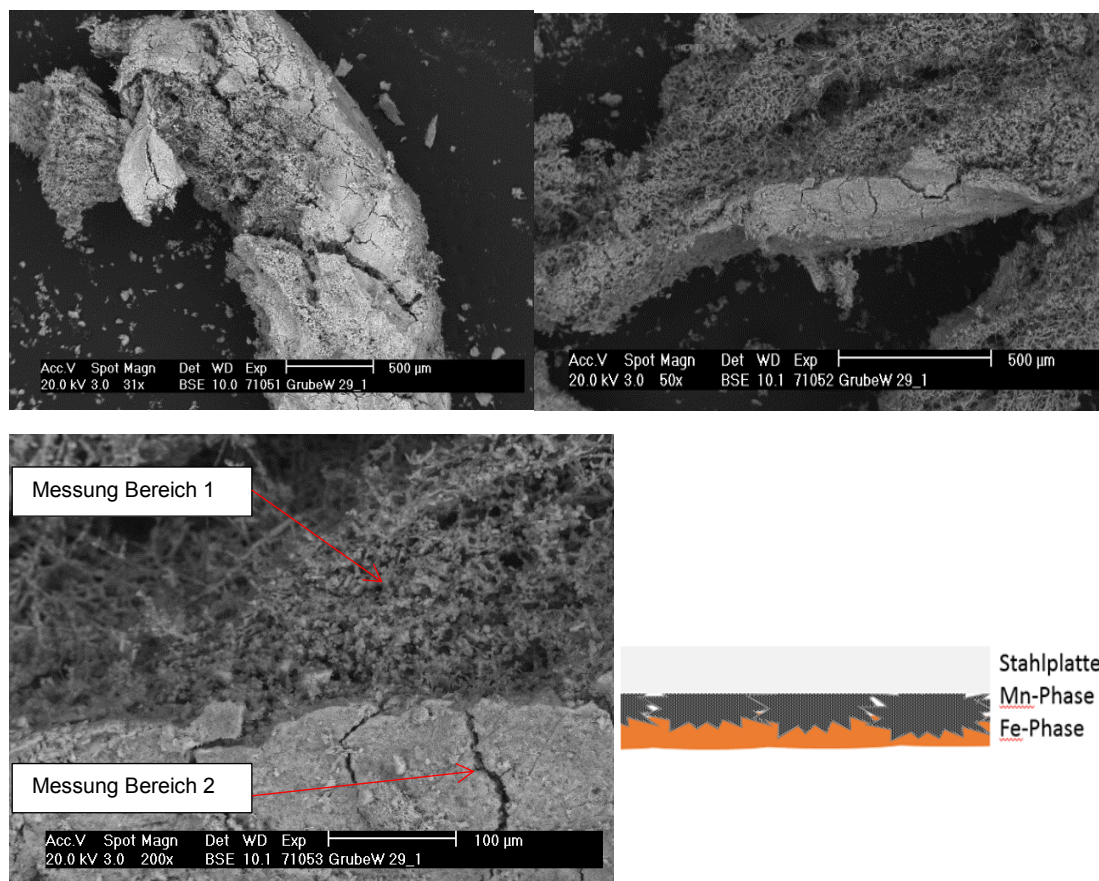


Abb. 3: REM Aufnahme zu separierten Ablagerungen (Probenahme 29.1.2019 Wärme-tauscher Besucherbergwerk Ehrenfriedersdorf) – (oben) Abbildung der „netzartigen“ Mn-reicheren Ausfällungen als Basisschicht und der eher glatteren, äußeren Fe-reicheren Ausfällungen – (unten, links) Detailaufnahme an der EDX-Messungen erfolgte - (unten, rechts) schematischer Aufbau der Ablagerungen

Der Teil der Probe mit den dunkelbraunen, schwärzlichen Ablagerungen, weist eine sehr raue stark verästelte (kristalline) Oberfläche auf und enthält laut Elementanalyse bis zu 43% Mn, 16% Fe, 4% As, 4% Ca und 2% Al. Der untere „glattere Bereich“ (rote Sedimentation) besteht zu etwa 47% aus Fe, 15,5% As, 2% Ca und 2% Mn. Eine ganz genaue Angabe zu den Kohlenstoff-Gehalten ist auf Grund der Messmethodik und Probenvorbereitung zwar schwierig, jedoch kann festgehalten werden, dass der C-Gehalt in den Fe-reichen-Bereichen deutlich höher (etwa doppelt so hoch) ist, verglichen mit den Mn- reichen Bereichen.

4. Zusammenfassende Schlussfolgerungen und Ausblick

Aus den bisherigen Untersuchungen können folgende Hauptaussagen getroffen werden:

- Hohe Elementkonzentrationen in den Bergbauwässern müssen nicht automatisch zu umfangreichen Ablagerungen führen.
- Die analysierten Wässer zeigten eine Verringerung der Konzentration von Fe, Mn und As beim Prozess des Wärmetausches aus.
- Die Verringerung der Konzentrationen von Fe, Mn aber auch Ni, Al, As, Cu und Zn durch Filtration, zeigt auf dass sich dies auf partikuläre Gehalte bezieht. Diese sind somit als Schwebstoffe zu verstehen.
- Bei den Schwebstoffen handelt es sich mind. teilweise um organische Bestandteile wie auch Bakterien, die z.B. Eisen zur Energiegewinnung für ihren Stoffwechsel nutzen.
- Das Fouling kann folglich in zwei Arten unterteilt werden. An der Stahloberfläche der Wärmeübertragerplatten finden chemische Reaktionen – echte Ausfällungen/ Kristallisation – statt, die als dunkelbraun-schwärzliche Ablagerungen identifiziert wurden. Diese sind Mangan-dominiert und als „leicht reduzierbare Phasen“ (Braunstein) gebunden. Zusätzlich findet, als darauf liegende Schicht eine Ausfällung von Eisenhydroxiden statt, welche als rote, amorphe Ablagerung erkennbar sind.
- Die weitere Foulingart ist das biologische Fouling, welches durch Bakterien induziert ist. Es wird sich hier nicht um eine klassische Bakterienbesiedlung handeln, sondern wohl eher um Sedimentation von Schwebanteilen/ Kolloiden bspw. unterstützt durch Strömungsänderungen zwischen den Wärmeübertragerplatten.

Die Konsequenz der Ergebnisse ist, dass eine Verminderung der Ablagerungen auf den Wärmetauschern durch eine Filterstufe erreicht werden kann. Ob es sich hierbei um eine Mikro- oder Nanofilterstufe handeln sollte, kann nach weiteren Analysen (mit dem erweiterten Filterset) festgelegt werden. Da echte Ausfällungen nicht verhindert werden können, sind in Zukunft Versuche zur Optimierung der Plattenreinigung angedacht, um Empfehlungen diesbezüglich geben zu können. Nach weiteren Wasserprobenahmen mit dem kompletten erweiterten Analysenset, werden diese Daten genutzt, um mittels PhreeqC die hydrogeochemischen Wechselwirkungen zu modellieren. Dabei wird der Fokus zunächst auf Eisen- und Manganphasen liegen und der Einfluss der Variierung von Temperatur und Druck untersucht werden. Die modellierten Daten müssen dann mit dem Realsystem abgeglichen werden. Erst wenn diese übereinstimmen, kann das Modellvorgehen auf andere Standorte angewandt werden.

5. Literatur

- [1] BROOKINS, D.G.: [1988] “Eh-PH diagrams for geochemistry.” Springer-Verlag, Berlin.
- [2] PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. [1999]: „User’s guide to PHREEQC 2“, U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report, 99-4259, Denver-Colorado., 1999
- [3] USSATH, M., GRIMMER, M. & HOTH, N. [2019]: Vodamin II - Untersuchungen zum Einfluss der Wasserchemie auf den Anlagenbetrieb – bisherige Untersuchungsergebnisse und Prognosen zur Ablagerungsbildung, Workshop „Möglichkeiten und Herausforderungen bei der Nutzung von Grubenwässern“, Freiberg 04.04.2019