

Die gesteuerte Kristallisation von schwerlöslichen Mineralen – eine neue Möglichkeit zur Permeabilitätsverringerung von klüftigen und porösen Gesteinsformationen sowie zur Schadstoffimmobilisierung

The use of directed crystallisation processes of slightly soluble minerals – a new possibility to reduce the permeability of porous and fracture rock formations and to immobilise contaminants

Gerald Ziegenbalg ¹

Zusammenfassung

Der Einsatz von übersättigten, zu einer gesteuerten Kristallisation von schwer löslichen Mineralen führender Lösungen ist eine neue Möglichkeit zur gezielten Permeabilitätsreduzierung von klüftigen oder porösen Gesteinsschichten. Die Herstellung der Lösungen basiert auf der Anwendung von Fällungsverzögerern. Diese ermöglichen das Vermischen von normalerweise inkompatiblen Lösungen ohne, dass spontane Fällprozesse auftreten. Es ist möglich Lösungen herzustellen, die bis zu 100 g/l gelöstes CaSO₄, 400 mg/l BaSO₄ oder 1,5 g/l CaCO₃ enthalten. Werden diese als Injektionsmittel eingesetzt, so erfolgt ein in den Fließwegen ablaufender Fällprozess der sowohl einen Verschluss als auch eine gezielte Schadstoffimmobilisierung bewirken kann. Der Artikel fasst die Grundlagen des Verfahrens zusammen und gibt einen Überblick über Feldtests und erste technische Anwendungen.

Keywords: Injektion, Abdichtung, Schadstoffimmobilisierung, Gips, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, übersättigte Lösungen

Abstract

Many natural crystallisation and precipitation phenomena are well known leading to the closure of flow paths as well as to the in-situ immobilisation of contaminants. These processes need, however, long times and only small amounts of mass are transported. Based on a study of natural precipitation processes, a new technology was developed using solutions supersaturated in slightly soluble minerals as grout. The solutions are prepared by mixing of normally incompatible solutions such as CaCl₂ and Na₂SO₄ in the presence of a precipitation inhibitor. The precipitation inhibitor prevents spontaneous gypsum precipitation which would occur in his absence. Temporary stable, clear solutions are obtained. In a similar manner it is possible to prepare supersaturated BaSO₄ and CaCO₃ solutions. If such supersaturated systems are used as grout precipitation takes place in the penetrated flow paths. Slightly growing gypsum, BaSO₄ or CaCO₃ layers as well as formed single crystals lead to a closure of flow paths. Apart for sealing it is possible to use supersaturated solutions for the in-situ immobilisation of contaminants, especially heavy metals. Both the formation of protective layers on reactive mineral surfaces and the precipitation of diluted contaminants present in the pore water can be achieved. The article summarizes the fundamentals of the technology and gives an overview about large scale field testing and first technical applications.

Keywords: grouting, supersaturated solutions, sealing, gypsum, barite, calcium carbonate, in-situ immobilisation

1 Einleitung

In der Natur laufen vielfältige Kristallisations- und Fällungsprozesse ab, die zu einer Veränderung der Porosität und damit der Permeabilität von Gesteinen oder Böden führen. Diese sind oftmals mit Löseprozessen gekoppelt und können sowohl zu einer Erhöhung von Wasserwegsamkeiten als auch zu einer drastischen Reduzierung dieser führen. Damit kann eine Schadstoff-freisetzung oder eine in-situ Immobilisierung von gelösten Komponenten einhergehen. Letztere Prozesse werden derzeit verstärkt untersucht und sind unter dem Begriff „Natural attenuation“ in der Literatur zu finden. Ausgehend von einer Analyse natürlicher Fällungsvorgänge wurde eine neuartige Technologie zur Abdich-

tung von Fließwegen sowie zur gezielten in-situ Immobilisierung von Schwermetallen entwickelt. Diese beruht auf der Anwendung von übersättigten Lösungen als Injektionsmittel. Es kommen klare, wässrige Lösungen zum Einsatz in denen an sich schwerlösliche Verbindungen in Konzentrationen vorhanden sind, die weit über ihrer normalen Löslichkeit liegen.

Derartige Systeme können durch den Einsatz von Fällungsverzögerern hergestellt werden. Dies sind Chemikalien, die bereits in sehr geringen Konzentrationen die Vermischung von Lösungen ermöglichen, welche normalerweise inkompatibel sind. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von Baryt in Wasser (ca. 2 mg/l) kommt es bei einem Kontakt von bariumhaltigen Lösungen mit

¹ PD Dr. Gerald Ziegenbalg, IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG, Gewerbegebiet Schwarze Kiefern, 09633 Halsbrücke/OT Tuttendorf info@ibz-freiberg.de ; www.ibz-freiberg.de

sulfathaltigen Wässern zu einer spontanen Fällungsreaktion. In Gegenwart eines geeigneten Fällungsverzögerers ist es jedoch möglich, Lösungen zusammenzusetzen, die bis zu 400 mg/l gelöstes BaSO₄ enthalten. Die Lösungen sind jedoch nur zeitlich begrenzt stabil und bei einem Einsatz als Injektionsmittel wird es in den durchflossenen Bereichen zu Kristallisationsprozessen kommen. Durch eine analoge Vorgehensweise, d.h. durch Vermischen von calciumhaltigen und Sulfat oder Carbonat enthaltenden Lösungen ist es möglich, an Gips bzw. CaCO₃ übersättigte Lösungen herzustellen.

2 Eigenschaften und Anwendungen von übersättigten Lösungen

2.1 Herstellung und Stabilität der Lösungen

Die Herstellung von übersättigten, zur Bildung von BaSO₄, CaCO₃ oder CaSO₄*2H₂O führender Lösungen ist durch ein Vermischen von Lösungen, die die entsprechenden leicht löslichen Komponenten enthalten, wie z.B. Ba(OH)₂ und H₂SO₄, CaCl₂ und MgSO₄ oder CaCl₂ und Na₂CO₃, möglich. Wesentlich ist dabei, dass ein entsprechender, für das jeweilige System spezifischer Fällungsverzögerer (Inhibitor) in ausreichender Konzentration anwesend ist. Die Stabilität der Lösungen wird von folgenden Faktoren bestimmt:

- Art und Konzentration des Fällungsverzögerers,
- Absolute Übersättigung,
- Art der zu stabilisierenden Komponente,
- pH-Wert, Temperatur und allgemeine Lösungszusammensetzung,
- Charakter und Konzentration von anwesenden Feststoffen.

Bild 1 zeigt den Verlauf der BaSO₄-Bildung aus übersättigten Lösungen. Bereits 0,8 mg/l Inhibitor sind ausreichend, um BaSO₄-Konzentrationen von 80 mg/l über einen Zeitraum von über 100 h zu stabilisieren. Im allgemeinen steigt die Stabilität der Lösungen mit zunehmender Konzentration an Inhibitor. Wird diese konstant gehalten, so führen zunehmende BaSO₄ Gehalte zu einem schneller einsetzenden Fällungsprozess.

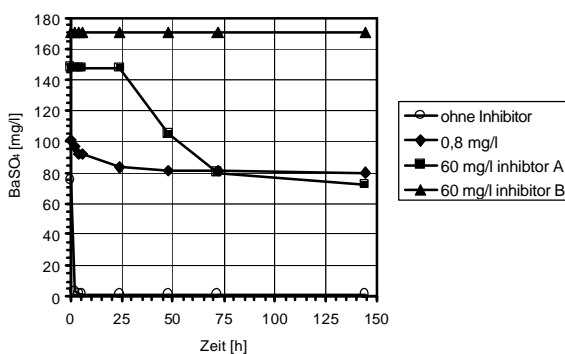


Bild 1: Verlauf der BaSO₄-Fällung aus übersättigten Lösungen

Fig.1: Course of BaSO₄ precipitation from supersaturated solutions.

Die Absolutkonzentrationen an CaSO₄, die derzeit stabilisiert werden können betragen 100 g/l. Damit können ca. 123 kg Gips per m³ Lösung gebildet werden. Bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration entspricht dies einer 40fachen Übersättigung.

Bei einem Kontakt der übersättigten Lösungen mit suspendierten Feststoffen kommt es zu Adsorptionsvorgängen, die zu einer Verringerung der Inhibitorkonzentration führen. Damit verbunden ist ein einsetzender Fällungsprozess. Bild 2 zeigt dies am Beispiel einer CaSO₄-Lösung von 35 g/l der unterschiedlichen Mengen an suspendiertem Sand zugesetzt wurden. Mit Zunahme des Feststoffanteils erfolgt eine schneller einsetzende Gipsbildung. Wenn ein derartiger Kristallisationsprozess in Poren oder Klüften abläuft kommt es zu einem schrittweisen Zuwachsen dieser. Bei Einsatz einer 50 g/l CaSO₄ enthaltenden Lösung können durch den Gipsbildungsprozess ca. 26 Liter Porenvolumen pro m³ eingesetzter Lösung verschlossen werden.

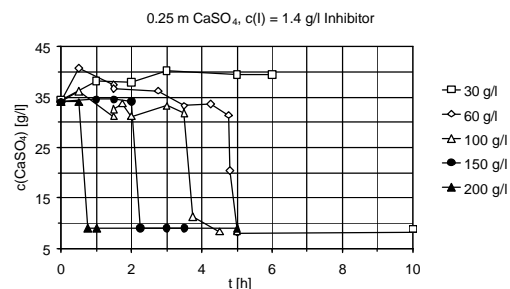


Bild 2: Verlauf der Gipsfällung aus übersättigten Lösungen in Gegenwart von unterschiedlichen Mengen an Sand

Fig. 2: Course of gypsum precipitation from supersaturated solutions in the presences of various amounts of suspended sand.

2.2 Permeabilitätsverringering beim Durchströmen von porösen/klüftigen Gesteinen

Zur Charakterisierung der abdichtenden Wirkung von Gips bildenden Lösungen wurden Durchströmungstests mit der in Bild 3 dargestellten Apparatur durchgeführt. Eingesetzt wurden Kolonnen mit einem Durchmesser von 5,3 cm und einer Länge von 97 cm. Das Porenvolumen betrug 810 ml. Der Eintritts- und Austrittsbereich war mit Kies gefüllt. Die Säule wurde kontinuierlich von unten nach oben mit einer 0,25 molaren CaSO₄-Lösung durchströmt. In Bild 4 sind der Verlauf der Eluatkonzentration sowie der Permeabilität, repräsentiert durch den k_f-Wert, dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass in der Anfangsphase Lösungen austreten, die hohe CaSO₄-Gehalte aufweisen. Die Verweilzeit der Lösung in der Kolonne war zu gering, um eine signifikante Gipsbildung zu bewirken. Der k_f-Wert bleibt unverändert. Wird die Durchströmung für einen Zeitraum von 12 Stunden unterbrochen, ohne dass die Säule entleert wird, so weisen die bei Wiederaufnahme des Durchströmungsvorganges austretenden Lösungen

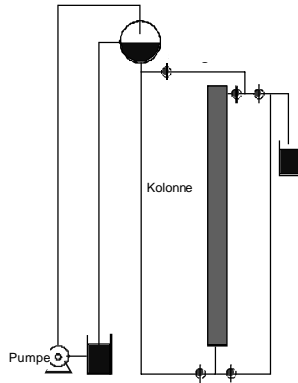


Bild 3: Durchströmungsapparatur
Fig. 3: Experimental setup

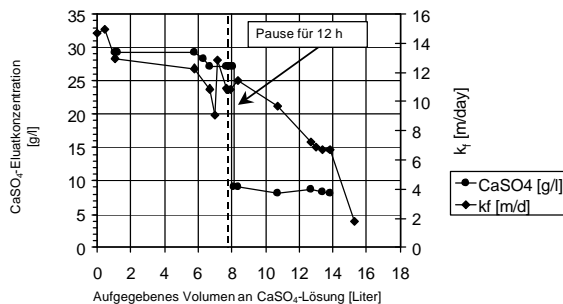


Bild 4: Eluatkonzentration und k_f -Wert beim Durchströmen einer mit Sand gefüllten Kolonne durch eine 0,25 molare CaSO_4 Lösung [GRAUPNER, 2005]
Fig. 4: Permeability change and eluate concentration during the penetration of a sand column with a 0.25 M CaSO_4 solution [GRAUPNER, 2005].

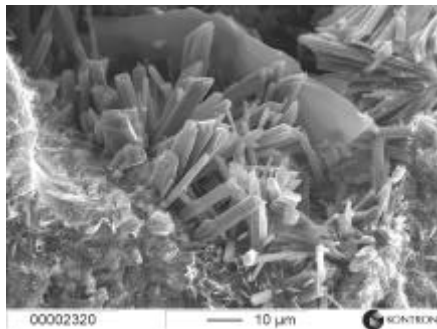


Fig. 5: REM-Aufnahme von, auf Gipskörnern aufgewachsenen, Gipskristallen
Fig. 5: SEM picture of gypsum needles protecting a mineral surface.

signifikant reduzierte CaSO_4 -Gehalte auf. Obwohl der gleiche Volumenstrom eingesetzt wurde bleiben nun die CaSO_4 -Eluatkonzentrationen niedrig. Dies ist wie folgt zu erklären. Während der 12stündigen Pause setzte die Gipsbildung ein, die gebildeten Kristalle wirken bei einem weiteren Durchströmen als Impfkristalle und führen zu einer forcierten Kristallisation. Damit verbunden ist eine signifikante Verringerung der Permeabilität. Eine vollständige Ausfüllung des Porenraumes mit Gips ist nicht notwendig, um eine deutliche Permeabilitätsreduzierung zu erreichen. Bereits relativ geringe Mengen führen zu einer Blockierung intensiv durchströmter

Bereiche an deren engsten Stellen. Damit wird eine Flüssigkeitsbewegung drastisch erschwert. Es werden sowohl langsam wachsende Schichten als auch Einzelkristallite gebildet. Bild 5 zeigt auf Sandkörnern aufgewachsene Gipskristallite.

2.3 Schadstoffimmobilisierung

Neben dem Einsatz zur Einkapselung von kontaminierten Bereichen durch eine gesteuerte Permeabilitätsverringerung können mineralbildende, übersättigte Lösungen zur gezielten Schadstoffimmobilisierung eingesetzt werden. Dabei ist zwischen zwei Prozessen zu unterscheiden:

- die Fixierung von gelösten Schadstoffen,
- die Verhinderung von Lauge-/Löseprozessen an leicht löslichen, schadstoffhaltigen Mineralen.

Die in-situ Fixierung von mobilen Schadstoffen ist entweder durch eine gezielte Fällung nach einem Vermischen mit den Porenlösungen oder durch die Errichtung von permeablen Barrieren, die z.B. als Sorptionsmedium wirken oder zur pH-Wert Einstellung genutzt werden, möglich. Die in-situ Fällung erfordert ein Vermischen der eingebrachten und der im zu behandelnden Bereich anwesenden Porenlösungen. Dies ist oftmals schwer zu erreichen, so dass gekoppelte Injektions- und Pumpprozesse anzuwenden sind.

Insbesondere in Halden des Erzbergbaus spielt die Verhinderung von Oxidationsprozessen an sulfidischen Erzen eine wesentliche Rolle. Eine diesbezügliche Möglichkeit ist das Übersichten von reaktiven Mineraloberflächen mit schwerlöslichen Verbindungen wie BaSO_4 . Bild 6 zeigt die Ergebnisse von Kolonnenversuchen in denen poröser, schwermetallhaltiger Sandstein zunächst mit einer BaSO_4 -bildenden Lösung und anschließend mit Wasser behandelt wurde. Im Vergleich dazu wurde eine Säule ausschließlich mit Wasser gespült. Es ist deutlich sichtbar, dass die BaSO_4 -

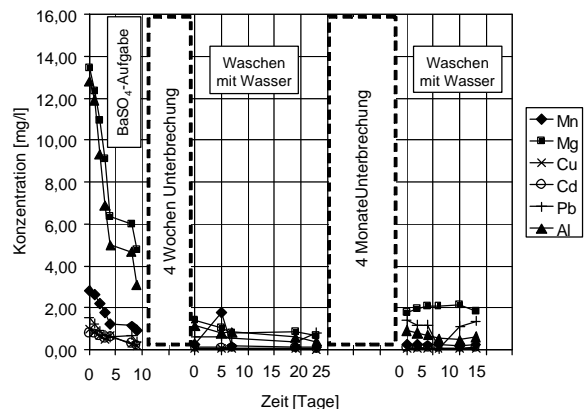


Bild 6: Eluatzusammensetzung beim Durchströmen eines Sandsteinhaufwerkes mit BaSO_4 -Lösung und anschließendem Waschen mit Wasser
Fig. 6: Eluate concentrations during the treatment of sandstone with BaSO_4 solution followed by flushing with water.

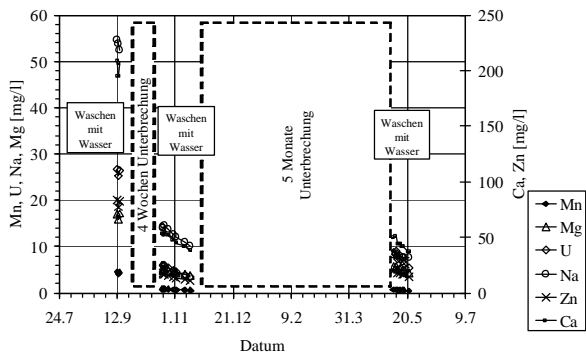


Bild 7: Eluatzusammensetzung beim ausschließlichen Waschen eines Sandsteinhaufwerkes mit Wasser

Fig. 7: Eluate concentrations during flushing of porous sandstone with water.

Behandlung zu einer „Versiegelung“ des Sandsteines führte, bei einem nachfolgenden Waschprozess werden nur noch geringe Löseprozesse beobachtet. Die ausschließliche Behandlung mit Wasser führt demgegenüber zu einem kontinuierlichen Schadstoffaustrag (Bild 7).

2.4 Ergebnisse von Feldversuchen und ersten Anwendungen

Die abdichtende Wirkung von Gips bildenden Lösungen konnte durch Feldversuche im Rahmen des EU-Projektes „CRYSTECHSALIN“ nachgewiesen werden. Über vier, in einem Quadrat mit der Seitenlänge von 2 m angeordnete, Bohrungen wurde eine 0,3 molare CaSO_4 Lösung in einen sandigen Boden eingebracht. Eine in der Mitte des Quadrats erstellte Bohrung diente als Entnahmehrungen, aus welchem kontinuierlich Wasser gepumpt wurde. Damit konnte eine gezielte Fließbewegung der Injektionslösung in Richtung des zentralen Bohrloches initiiert werden. Pumpversuche in diesem ergaben nach Abschluss der CaSO_4 -Injektion eine mehr als 50%ige Permeabilitätsverringerng.

Zur BaSO_4 -Bildung führende Lösungen, die durch ein Vermischen von Ba(OH)_2 - Na_2SO_3 -Wasserglas-Lösungen hergestellt werden, kommen in der ehemaligen Uranerzgrube Königstein der Wismut GmbH zum Einsatz. In dieser wurde Uran durch untertägige in-situ Laugung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Im Resultat dessen sind große Gebiete der Grube durch einen stark sauren Charakter gekennzeichnet. In Vorbereitung der vollständigen Flutung der Grube werden derzeit ausgewählte Feldesteile mit BaSO_4 bildenden Lösungen behandelt. Die kontinuierliche Herstellung der Lösung erfolgt in einer untertägigen Löse- und Mischstation. Bisher wurden über 200 000 m^3 Lösung problemlos verpresst (ZIEGENBALG 2003).

3 Diskussion

Die Anwendung von mineralbildenden, übersättigten Lösungen als Injektionsmittel eröffnet vielfältige, neue Möglichkeiten sowohl zur Abdichtung von Gesteinsformationen als auch zur Schadstoffimmobilisierung in

diesen. Es werden natürlich ablaufende Fällprozesse nachgebildet, wobei jedoch bedeutend höhere Stoffmengen transportiert werden. Im Gegensatz zu konventionellen Injektionsmitteln, bei denen der Verschluss von Fließwegen durch ein vollständiges Verfüllen des Poren- bzw. Klufttraumes erreicht wird, führt der Einsatz von übersättigten Lösungen zu einem schrittweisen Zuwachsen der durchströmten Bereiche. Es sind längere Injektionszeiten erforderlich, jedoch können auch Bereiche behandelt werden, in denen traditionelle Injektionsmittel nicht anwendbar sind. Es sind vielfältige Möglichkeiten gegeben, den Verlauf der Mineralbildung zeitlich zu steuern. Die Lösungen sind klar und entsprechen in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften natürlichen Porenwässern. Neben der Schadstoffimmobilisierung sind vielfältige Einsatzmöglichkeiten gegeben, z.B. zur Abdichtung von Lösungszuflüssen im Bergbau, bei der Schachtabdichtung sowie im Rahmen der Tiefbohrtechnik.

Literatur

GRAUPNER, U. [2005]: unveröff. Laborbericht; TU Bergakademie Freiberg

ZIEGENBALG, G., SCHREYER, J., JENK, U., PÄTZOLD, C., MÜLLER, E.(2003): In-situ Schadstoffimmobilisierung in der Grube Königstein der Wismut GmbH. Glückauf Forschungshefte 64(2003)2, 53- 59

ZIEGENBALG, G., SCHREYER, J., JENK, U. (2003): Feldversuche zur Schadstoffimmobilisierung in gelaugtem Quadersandstein. Glückauf Forschungshefte 64(2003)1, 18-23

Danksagung

Teile der vorgestellten Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Wismut GmbH bzw. im Rahmen des EU-Projektes CRYSTECHSALIN realisiert.