

Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern - Konsequenzen für den Anlagenbetrieb

Andrea Seibt, Dirk Naumann und Peer Hoth, GeoForschungsZentrum Potsdam

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	64
2	Grundlagen zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	65
2.1	Löslichkeit von reinen Gasen	65
2.2	Löslichkeit von Gasgemischen in Wasser	67
2.3	Einfluß der Salinität auf die Gaslöslichkeit	68
3	Bestimmung von Gasentlösungsdrücken	70
4	Geochemische Modellierung.....	74
4.1	Einführung	74
4.2	Programm SOLMINEQ.88 [Kharaka et al., 1988].....	75
4.3	Sättigungszustand des Thermalwassers im Thermalwasserkreislauf	76
4.3.1	Methodik.....	76
4.3.2	Ergebnisse der Modellierung.....	78
4.3.3	Bewertung und Diskussion der Modellierungsergebnisse.....	81
5	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	82
6	Literatur	83
7	Anhang: Nomenklatur der verwendeten Symbole	86

Abstract

The geothermal heating plant in Neustadt-Glewe extracts heat energy from formation water with a temperature of 99°C. This water is produced from a 50 to 100 m thick sandstone reservoir of Upper Triassic (Keuper) age, which is located between 2200 and 2300 m depth. Compared to other geothermal plants in Northern Germany, the site in Neustadt-Glewe is special with regard to the higher temperature, salinity (TDS =216 g/l) and the gas content of the water (10 vol.-% gas, dominated by CO₂). Another specific feature of the system is the existence of low injection pressures during the operation under low flow rates.

This study characterizes the importance of these specific conditions for the risk of degassing and precipitation within the geothermal loop of the geothermal plant in Neustadt-Glewe. The chemical analysis of the waters, a detailed geochemical study of the gas phase, and the mineralogical/chemical analysis of filter cakes and scaling precipitation were the base of the study. Geochemical modeling was done with the program SOLMINEQ.88 [Kharaka et al., 1988]. It was mainly focussed on the calculation of the water's saturation state in part of the geothermal loop between the production and the reinjection well.

Modeling results show that the cooling of the water and the drop in pressure will not lead to an oversaturation of the water as long as oxygen entry is avoided and pressure reduction will not cause water degassing. Starting from literature data on pressure and temperature dependent gas solubility in high saline waters, a gas dissolving point of around 2 bar was estimated for the specific conditions of the investigated site. A drop below this pressure will cause a CO₂-degassing and therefore an increase in the pH-value of the water. This change leads to the precipitation of carbonate and iron minerals within the loop system.

The detection of these minerals within the filter bags and at special parts of the tube system proves the modeled scenario of the precipitation risk. Due to the evaluated operating pressure of the geothermal plant [Rinke, 1998] it is obvious that the risk of carbonate and iron mineral precipitation exists especially for working conditions with low flow rates and localities between the heat exchanger and the reinjection well. In order to assess if the minimum system pressure which would avoid degassing has to exceed 2 bar, it is necessary to calculate how much pressure drop turbulent flow can cause.

The study shows that the knowledge of the gas content and its chemical behavior is of great importance for planning and operating geothermal heat plants.

1 Einleitung

Eine der Voraussetzung für den effizienten Betrieb einer geothermischen Anlage besteht darin, mögliche Ausfällungen von Feststoffen und daraus resultierende Blockierungen sowohl im Übertageteil der Anlage als auch im Aquifer selbst zu verhindern bzw. zu minimieren. Durch die Förderung der Thermalwässer werden Lösungsgleichgewichte bestimmende äußere Parameter wie Temperatur und Druck geändert. Diese Änderungen müssen jedoch nicht in jedem Fall zu Ausfällungen führen. So haben die von Kühn (1996) für den Standort Neustadt-Glewe durchgeführten geochemisch-thermodynamischen Berechnungen und kinetischen Untersuchungen zum Fällungsverhalten von Erdalkalisulfaten gezeigt, daß eine Abkühlung bis 20 °C und eine Druckentlastung bis 1 bar allein keine Feststoffbildung im Thermalwasserkreislauf verursachen kann.

Einfluß auf die Lösungsgleichgewichte besitzen aber auch Redoxpotential-, Konzentrations- und pH-Wert-Änderungen. Mit letzteren ist zu rechnen, wenn aus dem System Kohlendioxid entweicht. Mittels der sich über lange Zeiträume erstreckenden Analyse der Gase des Thermalwassers in Neustadt-Glewe konnte gezeigt werden, daß die Gaszusammensetzung zeitlich nahezu unverändert bleibt und Kohlendioxid das dominierende Gas ist [Naumann et al., 1998a]. Da mit einem Entlösen der unter Lagerstättenbedingungen im gelösten Zustand vorliegenden Gase bei bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen in der übertägigen Anlage in Neustadt-Glewe gerechnet werden muß, ist es notwendig, die Auswirkungen auf die

Lösungsgleichgewichte zu untersuchen.

2 Grundlagen zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

2.1 Löslichkeit von reinen Gasen

Im Rahmen dieser Arbeit können nur die allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten im Zusammenhang mit geothermiespezifischen Fragestellungen diskutiert werden.

Um die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten zu beschreiben, kann bei niedrigen Drücken die Gasphase als ideal angesehen werden. Bei nicht zu großen Werten für die Löslichkeit (Stoffmengengehalt in der Flüssigkeit $x_i < 0,01$) und bei Partialdrücken p_i bis 1 bar gilt das Gesetz von Henry:

$$p_i = H_i \cdot x_i \quad (1)$$

Dabei ist die Löslichkeit eines Gases in der Flüssigkeit proportional zum Partialdruck des Gases. Die *Henry-Konstante* H_i ist abhängig von der Gasart, dem Lösungsmittel und der Temperatur. In der Regel nimmt die Löslichkeit eines Gases mit steigender Temperatur ab, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an. Mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit zu. Durch gelöste Salze wird die Löslichkeit von Gasen herabgesetzt (siehe Abschnitt 2.3).

Als Maß für die Löslichkeit von Gasen werden verschiedene Koeffizienten verwendet: Der *Ostwald-Koeffizient* ist definiert als der Quotient aus dem Volumen des gelösten Gases und dem Volumen des reinen Lösungsmittels (bei gegebenem Druck und Temperatur). Beim *Bunsen-Koeffizienten* handelt es sich um das Volumen der gelösten Gasmenge im Normzustand ($T = 273,15 \text{ K}$, $P = 0,101325 \text{ MPa}$) pro Volumen des Lösungsmittels. Als *technischer Löslichkeitskoeffizient* wird das Volumen des gelösten Gases im Normzustand pro Masse Lösungsmittel und Partialdruck bezeichnet. Der *Kuenen'sche Absorptionskoeffizient* gibt das Volumen der gelösten Gasmenge im Normzustand ($T = 273,15 \text{ K}$, $P = 0,101325 \text{ MPa}$) pro Masse Lösungsmittel an. In den letzten Jahren wird die Angabe der Löslichkeit als *gelöste Molfraktion* immer häufiger benutzt.

Zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten gibt es eine Reihe von Arbeiten, die experimentell die Löslichkeit von einzelnen Gasen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bestimmt haben. Einen Überblick geben u. a. Fogg und Gerrard (1990). In der Reihe *Solubility Data Series* sind in einzelnen Ausgaben für die entsprechenden Gase die in der Literatur erschienenen experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten zusammengefaßt und bewertet. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Löslichkeitsverhalten der Gase CO_2 , CH_4 und N_2 betrachtet, da diese in den geothermisch genutzten Thermalwässern des Norddeutschen Beckens von besonderer Bedeutung sind [Naumann et al., 1998b].

In Tabelle 2-1 ist der *Ostwald-Koeffizient* für Kohlendioxid, Methan und Stickstoff im Temperaturbereich von 0 bis 70 °C bei einem Druck von 1,013 bar angegeben. Aus den Werten des *Ostwald-Koeffizienten* wird ersichtlich, daß Kohlendioxid in Wasser deutlich besser löslich ist als Methan und Stickstoff; Stickstoff ist am schlechtesten in Wasser löslich. Außerdem nimmt für alle drei betrachteten Gase die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab.

Gas	Temperatur t [°C] (p = 1,013 bar)							
	0	10	20	30	40	50	60	70
CO ₂	1,717	1,238	0,9368	0,7391	0,6053	0,5124	0,4468	0,3999
CH ₄	0,05729	0,04491	0,03668	0,03156	0,02800	0,02565	0,02417	0,02337
N ₂	0,02381	0,01959	0,01686	0,01510	0,01400	0,01340	0,01318	0,01329

Tab. 2-1: *Ostwald-Koeffizient* für die Gase Kohlendioxid, Methan und Stickstoff in Wasser bei einem Druck von 1 atm [Messer Griesheim, 1989].

Das CO₂-H₂O-System spielt für die Atmosphäre und die Hydrosphäre eine besonders große Rolle. Aufgrund dessen sind in der Literatur eine Vielzahl experimentell ermittelter Löslichkeitsdaten insbesondere bei Atmosphärendruck zu finden. CO₂ bildet im Gegensatz zu CH₄ und N₂ beim Lösen in Wasser eine schwache Säure. Die Dissoziation ist relativ klein und kann beim Betrachten der CO₂-Löslichkeit vernachlässigt werden [Carroll et al., 1991]. Carroll et al. (1991) werteten ca. 100 Literaturquellen aus und leiteten daraus folgende empirische Beziehung zur Berechnung der *Henry-Konstanten* von Kohlendioxid in Wasser ab:

$$\ln H_{CO_2} = -6,8346 + 1,2817 \cdot 10^4 / T - 3,7668 \cdot 10^6 / T^2 + 2,997 \cdot 10^8 / T^3 \quad (2)$$

gilt für T = 273 bis 433 K und P bis 1 MPa

Mit dem ermittelten Wert für H_{CO_2} kann nun die Löslichkeit nach

$$x_{CO_2} \cdot H_{CO_2} = y_{CO_2} \cdot \phi_{CO_2} \cdot P \quad (3)$$

berechnet werden. Dabei sind y_{CO_2} die CO₂-Molfraktion in der koexistierenden Gasphase, ϕ_{CO_2} der Fugazitätskoeffizient für CO₂ in der Mischung und P der Gesamtdruck in MPa.

Die in Abbildung 2-1 dargestellte Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß das *Henry'sche* Gesetz nur bei niedrigen Drücken Gültigkeit besitzt. Eine Linearität zwischen Löslichkeit und Druck besteht nur bis zu Drücken von ca. 50 bar. Bei t = 10, 20, 30 °C liegt CO₂ ab p = 35, 58 bzw. 73 bar im flüssigen Zustand vor.

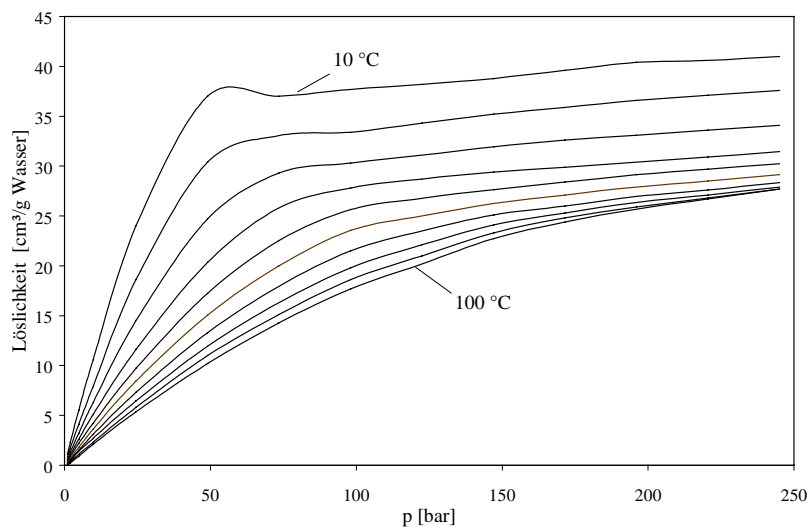


Abb. 2-1: Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser in Abhängigkeit vom Druck im Temperaturbereich von 10 bis 100 °C [nach May, 1991].

Für CH₄ und N₂ sind durch deren Bedeutung in der Kohlenwasserstoffexploration zahlreiche Untersuchungen vor allem in hohen Druckbereichen durchgeführt worden. Aus experimentell bestimmten Löslichkeiten für Stickstoff in Wasser fanden Battino et al. [1984, aus Fogg und Gerrard, 1990] folgende empirische Beziehung (x = gelöste Molfraktion Gas):

$$N_2: \quad \ln x = -107,176 + 4852,4 / T + 13,9321 \cdot \ln T + 0,97 \cdot \ln p - 0,000483 \cdot p \quad (4)$$

gilt für T = 298 bis 627 K und p = 6 bis 2000 bar

Für Methan ermittelten Clever und Young (1987) aus einer Reihe verschiedener Literaturquellen die empirische Gleichung:

$$\text{CH}_4: \ln x = -152,77 + 7478,8/T + 20,6794 \cdot \ln T + 0,753116 \cdot \ln p \quad (5)$$

gilt für $T = 350$ bis 503 K und $p = 25$ bis 1000 bar

Ein Vergleich mit Literaturdaten soll zeigen, inwieweit die Beziehungen (4) und (5) auch für niedrige Drücke anwendbar sind. Die berechneten Löslichkeitsdaten für 98°C (Fördersondenkopftemperatur Neustadt-Glewe) und Drücke von 1-10 bar sowie entsprechende Daten aus der Literatur sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

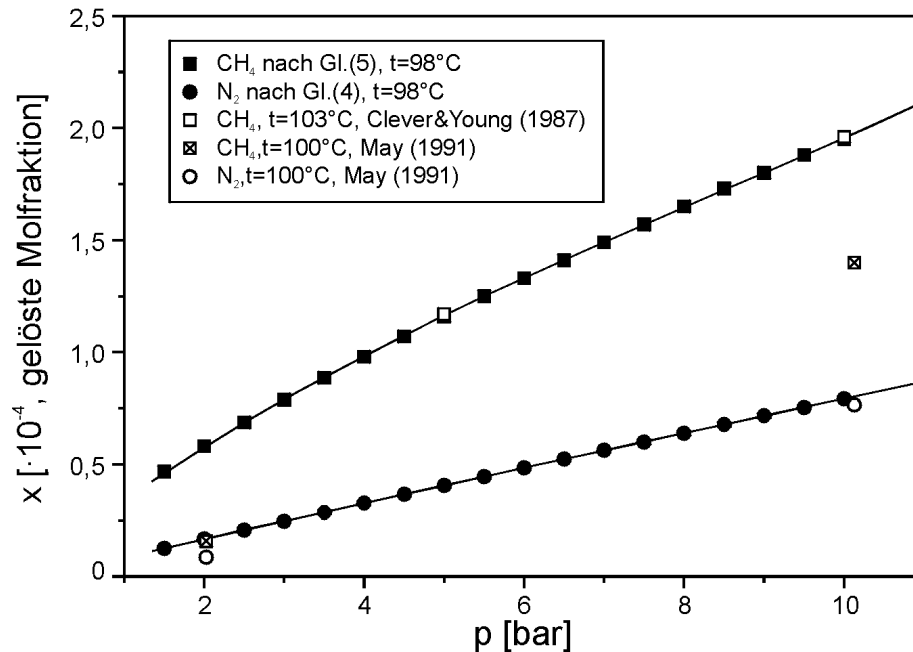


Abb. 2-2: Löslichkeit von CH_4 und N_2 bei $t = 98^\circ\text{C}$ in reinem Wasser als Funktion des Drucks. Für N_2 stimmen die berechneten Löslichkeiten mit den Literaturdaten gut überein, die CH_4 -Löslichkeiten dagegen differieren.

Die mittels der Gleichung (4) berechneten N_2 -Löslichkeiten stimmen mit den Daten von May (1991) sehr gut überein. Obwohl Gleichung (5) für Methan bis zu einem Druck von 6 bar gültig sein soll, sind hier Abweichungen zwischen berechneten Löslichkeiten und den Daten von May (1991) zu verzeichnen.

2.2 Löslichkeit von Gasgemischen in Wasser

Befindet sich eine Flüssigkeit mit einer Mischung von mehreren Gasen im Gleichgewicht, stellt sich für jedes Gas ein Lösungsgleichgewicht entsprechend seinem Partialdruck ein. Dalton beschreibt eine Beziehung, die den Gesamtdruck eines Gasgemisches als Summe der Teildampfdrücke (Partialdrücke) betrachtet:

$$p_{\text{Ges.}} = p_{T,A} + p_{T,B} + \dots \quad (6a)$$

p_{Ges} Gesamtdampfdruck [bar]
 $p_{T,A}$ Partialdruck des Gases A [bar]
 $p_{T,B}$ Partialdruck des Gases B [bar]

Die Partialdrücke können nach dem *Raoult'schen* Gesetz berechnet werden:

$$p_T = p_{0,A} \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} \quad (6b)$$

p_T	Partialdruck [bar]
$p_{0,A}$	Druck des reinen Stoffes A [bar]
n_A	Stoffmenge des Stoffes A
n_B	Stoffmenge des Stoffes B

Bewegt man sich im Gültigkeitsbereich der Gesetze von *Henry* und *Dalton*, ist die Löslichkeit eines Gases L_i unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches (X_i = Molfraktion eines Gases in der koexistierenden Gasphase):

$$L_{\text{Gemisch}} = L_A \cdot X_A + L_B \cdot X_B + \dots \quad (7)$$

Dies wird durch die Untersuchungen von Wilcock und Battino (1974) gestützt, die nachgewiesen haben, daß die experimentell bestimmte Löslichkeit eines Gasgemisches aus 49,5 Mol-% O₂ und 50,5 Mol-% N₂ (t = 25 °C, p = 1,013 bar) von dem aus den Löslichkeiten der reinen Gase berechneten Wert (Gleichung (7)) um lediglich 3 % abweicht. Für eine größere Präzision bedarf es nach Wilcock und Battino (1974) einer gesonderten Betrachtung und direkter Messung für den jeweils vorliegenden Fall. Bei relativ hohen Drücken und Gasgehalten ist diese Näherung so nicht mehr gegeben und der Fehler zwischen experimentell bestimmter und berechneter Löslichkeit wächst. Für das Gasgemisch Luft liegen z.B. eine Reihe von Daten vor, die bei Battino (1982) zusammengestellt sind.

Demgegenüber stehen die Untersuchungen von Harting et al. (1981) und May (1991): Danach nimmt bei CH₄-N₂-Gemischen die Löslichkeit der Unterschußkomponente im Vergleich zu den anteilig berechneten Werten der reinen Komponenten nach Gleichung (7) zu. Die Löslichkeit der Überschußkomponente stimmt weitgehend mit dem Produkt aus der Löslichkeit der reinen Komponente und deren Molenbruch in der koexistierenden Gasphase überein. Diese Zunahme der Löslichkeit ist bei N₂ geringer (ca. 3 %) als bei CH₄ (bis ca. 10 %). Weiterhin wurden von May (1991) Daten von Namiot und Bondarewa (1959) zur Löslichkeit von CH₄-CO₂-Gemischen ausgewertet. Ergebnis dieser Auswertung war eine bessere Löslichkeit von CO₂ als Unterschußkomponente bis zu 50 % und eine geringfügige Abnahme der Löslichkeit der Überschußkomponente CH₄ von weniger als 5 % gegenüber den nach Gleichung (7) berechneten Werten.

Liegt eine Komponente in der Gasphase im großen Überschuß vor (wie z. B. in Neustadt-Glewe Kohlendioxid mit 94 Vol.-%), wird davon ausgegangen, daß die berechnete Löslichkeit eines Gemisches aus den für die reinen Gase anteilig ermittelten Löslichkeiten hinreichend genau ist.

2.3 Einfluß der Salinität auf die Gaslöslichkeit

Die Löslichkeit von Gasen in wäßrigen Salzlösungen (wie z. B. Formationswässern) wird im Vergleich zur Löslichkeit in reinem Wasser bei gleichen p-T-Bedingungen durch die Anwesenheit der Elektrolyte herabgesetzt. In solchen Lösungen verringert sich durch die Bildung von Hydrathüllen um die gelösten Ionen das für den Lösungsprozeß zur Verfügung stehende Wasser, so daß effektiv weniger „Platz“ für Gasmoleküle und Gasatome vorhanden ist.

Nach der *Sechenov*-Beziehung, die bereits vor über 100 Jahren postuliert wurde [Sechenov, 1877a, 1877b, 1889], ist der Logarithmus der Löslichkeit bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Salzkonzentration. Die Gültigkeit dieses sog. „Aussalzeffekts“ ist für eine Reihe gasförmiger und nichtelektrolytischer Solvate in wäßrigen Salzlösungen nachgewiesen worden, auch bei extrem hohen Salzkonzentrationen [Shoor et al., 1969; Weiss und Price, 1989 und Verweise darin]. Der Aussalzeffekt kann nach *Sechenov* mit folgender Gleichung

beschrieben werden:

$$\lg \left[\frac{S_0^i(T)}{S^i(T)} \right] = C \cdot K^i(T) \quad (8)$$

Dabei sind C die Salzkonzentration in der Lösung, $S_0^i(T)$ die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten i in reinem Wasser bei der Temperatur T, $S^i(T)$ die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in der Salzlösung bei der Temperatur T und $K^i(T)$ der empirische Salzkoeffizient bei der Temperatur T. Sind der empirische Salzkoeffizient, die Löslichkeit in reinem Wasser und die Salzkonzentration bekannt, kann somit die Löslichkeit des Gases in der Salzlösung berechnet werden:

$$S^i(T) = \frac{S_0^i(T)}{10^{C \cdot K^i(T)}} \quad (9)$$

Die Löslichkeit verschiedener Gase verringert sich nach O'Sullivan et al. (1966) mit zunehmender Salzkonzentration in relativ gleichem Maße (unabhängig von den Eigenschaftsunterschieden der Gasmoleküle bzw. -atome). Auch bei verschiedenen Drücken und Temperaturen ist die prozentuale Abnahme der Gaslöslichkeit bei Salinitätserhöhung ähnlich.

Verschiedene experimentelle Arbeiten haben die Abnahme der Gaslöslichkeit durch die Salzkonzentration bestimmt. Zimmer (1993) stellte z. B. für das Fluid der KTB-VB (60 g/l Gesamtlösungsinhalt „TDS“) eine Minderung der Gaslöslichkeit im Vergleich zu reinem Wasser auf 63,5 % fest. Für das Tote Meer (315 g/l TDS, Bentor, 1961) wurde eine Reduzierung der Löslichkeit verschiedener atmosphärischer Gase gegenüber Wasser auf 15-25 % bestimmt [Weiss und Price, 1989]. Harting et al. (1981) fanden folgende Abhängigkeit in Auswertung ihrer experimentellen Ergebnisse zur Löslichkeit von N_2 und CH_4 in NaCl-Lösungen ($L_{rel.}$ = relative Löslichkeit in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Lösung, c = Molalität NaCl):

$$L_{rel.} = 100 \cdot e^{(-0,315 \cdot c + 0,01452 \cdot c^2)} \quad (10)$$

Kleine oder mehrfach geladene Ionen bewirken eine größere Löslichkeitserniedrigung als große oder einfach geladene Ionen. Für $CaCl_2$ -Lösungen bzw. Mischungen von NaCl und $CaCl_2$ wurde ein Faktor von 1,8 ermittelt, mit dem die $CaCl_2$ -Molalität zu multiplizieren ist, um die äquivalente NaCl-Konzentration zu erhalten, die die gleiche Löslichkeitserniedrigung hervorruft. Für Schichtwässer, deren Mineralisation sich vorwiegend aus NaCl und $CaCl_2$ zusammensetzt, wird vorgeschlagen, die Salze einwertiger Kationen wie NaCl und die Salze zweiwertiger Kationen wie $CaCl_2$ zu behandeln. Auf diese Weise erhält man die Konzentration $c_{\text{äq}}$ einer „NaCl-Lösung“, die eine gleiche Löslichkeitserniedrigung hervorruft wie das vorliegende Schichtwasser [Harting et al., 1981].

Inwieweit die für praktische Anwendungen einfach zu handhabende Gleichung (10) Gültigkeit hat, soll anhand eines Vergleichs mit Literaturdaten gezeigt werden. In Abbildung 2-3 sind $\lg \left[\frac{S_0^i(T)}{S^i(T)} \right]$ -Daten für verschiedene Gase ($t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck) bei unterschiedlicher Salinität aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, daß die reduzierte Löslichkeit nach Gleichung (10) mit den Literaturdaten für die Gase Ar, N_2 und CH_4 gut übereinstimmt. Bei CO_2 gibt es dagegen große Abweichungen. Die Steigung der in Abbildung 2-3 dargestellten Ausgleichsgeraden von 0,085 stellt nach Gleichung (8) den empirischen Salzkoeffizienten dar. Somit gilt für CO_2 bei $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Salzkonzentration der Lösung C geht in mol/l ein):

$$S^{CO_2}(T) = \frac{S_0^{CO_2}(T)}{10^{C \cdot 0,085}} \quad (11)$$

Die durch den Salzgehalt des Thermalwassers der Anlage in Neustadt-Glewe hervorgerufene relative Löslichkeitserniedrigung kann für Stickstoff und Methan nach Beziehung (10) ermittelt werden. Sie beträgt in Bezug auf reines Wasser 35 % („NaCl-Molalität“ $_{\text{äq}} = 4,18 \text{ mol/kg}$).

Zur Berechnung der Löslichkeitsreduzierung für Kohlendioxid wurde Gleichung (11) genutzt. Danach beträgt die Löslichkeit von CO_2 in diesem Thermalwasser nur 47 % derjenigen in reinem Wasser („NaCl-Molarität“_{aq} = 3,9 mol/l). Dies gilt auch für höhere Temperaturen, da sich der Salzkoeffizient mit steigender Temperatur wenig ändert [Gerecke, 1969].

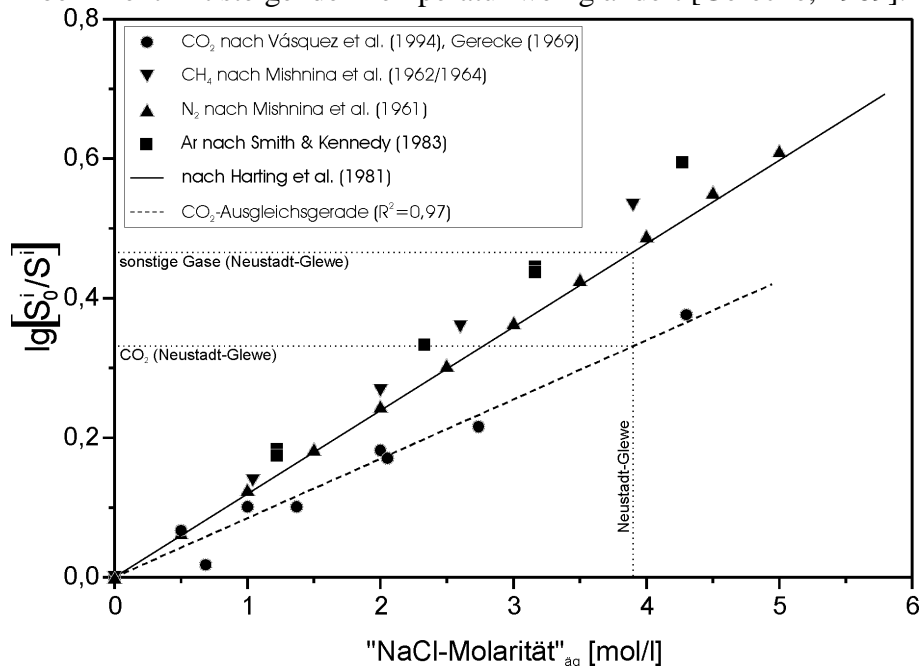


Abb. 2-3: Aufgetragen ist die Reduktion der Löslichkeit der Gase CH_4 , N_2 , CO_2 und Ar bei $t = 30\text{ °C}$ und Atmosphärendruck gegen die „NaCl-Molarität“_{aq}. Die Darstellung von $\lg[S_0^i/S^i]$ gegen die NaCl-Molarität ermöglicht eine Auswertung nach Gleichung (8). Die Steigung der Geraden entspricht dem empirischen Salzkoeffizienten. Für CO_2 ist $K = 0,085$, für die anderen Gase stellt Gleichung (10) eine Alternative zur Berechnung der relativen Löslichkeiten von Gasen in mineralisierten Wässern dar.

3 Bestimmung von Gasentlösungsdrücken

Das Thermalwasser von Neustadt-Glewe enthält nach Naumann et al. (1998a, dieser Report) 10 Vol.-% $\text{Gas}_{\text{gesamt}}$ im Wasser, das wiederum aus durchschnittlich 94 Vol.-% CO_2 , 3 Vol.-% N_2 und 3 Vol.-% CH_4 zusammengesetzt ist. Mit diesen Daten als Grundlage wird im folgenden anhand verschiedener Literaturdaten exemplarisch für die in Neustadt-Glewe herrschenden Gegebenheiten der Druck berechnet, bei dem alle Gase in Lösung bleiben.

(a) Berechnung der Gasentlösungsdrücke mittels Gleichung (4) für N_2 und (5) für CH_4 sowie nach Rumpf et al. (1994) und Carroll et al. (1991) für CO_2

Zunächst wurden die maximalen Löslichkeiten der reinen Gaskomponenten bei 98 °C (Fördersondenkopftemperatur) im zu erwartenden Druckbereich bis 10 bar ermittelt. Ausgehend von diesen Werten sind dann die Löslichkeit des Gasgemisches anteilig nach Gleichung (7) berechnet worden [Wilcock und Battino, 1974]. Die Berechnung der maximal löslichen Molfraktionen der reinen Komponenten Stickstoff und Methan resultieren aus den Gl. (4) und (5). Für CO_2 wurden sowohl die Daten von Carroll et al. (1991, $t = 100\text{ °C}$, siehe auch Gleichung (2)) als auch die Daten von Rumpf et al. (1994), die sich auf eine 4 molale NaCl-Lösung bei 80 und 120 °C beziehen, verwendet.

Um die Daten von Rumpf et al. (1994) für das Beispiel Neustadt-Glewe anwenden zu können, wurden diese in Abbildung 3-1 als Funktion des Drucks aufgetragen. Die Löslichkeiten für reines CO_2 im Thermalwasser von Neustadt-Glewe für Drücke bis 10 bar basieren auf den so ermittelten Regressionskurven und –gleichungen. Parallel dazu wurden die Daten von Carroll

et al. (1991) für reines Wasser und $t = 100\text{ °C}$ mit dem bereits ermittelten Faktor 0,47 multipliziert, um die Löslichkeitserniedrigung durch den Salzgehalt zu berücksichtigen. Zur Berechnung der Löslichkeiten von CH_4 und N_2 sind die Ergebnisse aus den Gleichungen (4) und (5) ($t = 98\text{ °C}$) mit dem Faktor 0,35 ($L_{\text{rel.}}$) multipliziert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Aus den so ermittelten Löslichkeiten der reinen Gase wurde anschließend die Löslichkeit des in Neustadt-Glewe vorliegenden Gasmischtes anteilig berechnet und aufsummiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-2 dargestellt. Die Werte für 100 °C [Carroll et al., 1994] liegen erwartungsgemäß zwischen den Daten für 80 und 120 °C .

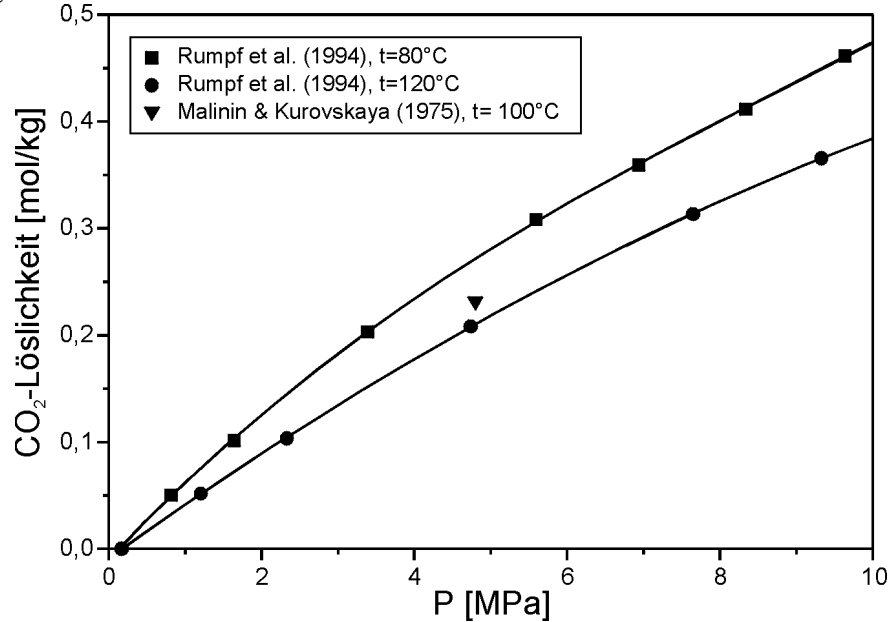


Abb. 3-1: CO_2 -Löslichkeit nach Rumpf et al. (1994) in einer 4 molalen NaCl -Lösung. Zum Vergleich ist die Löslichkeit bei 100 °C und einem Druck von $4,8\text{ MPa}$ nach Malinin und Kurovskaya (1975) angegeben.

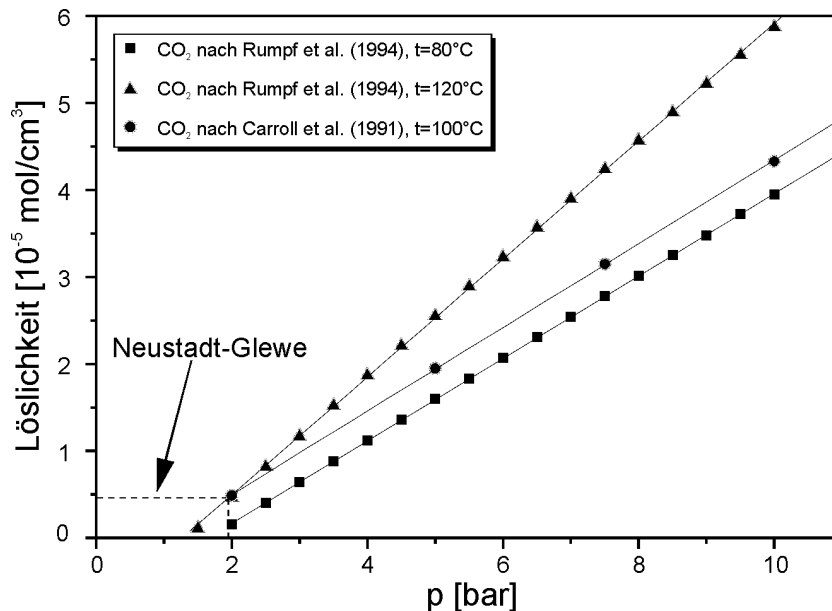


Abb. 3-2: Berechnete Löslichkeiten eines Gasmischtes mit einer Neustadt-Glewe entsprechenden Zusammensetzung als Funktion des Drucks. Bei den verschiedenen Datensätzen wurden CH_4 und N_2 jeweils nach den Gleichungen (4) und (5) berechnet, während die Werte für CO_2 verschiedenen Literaturquellen entstammen.

p	x CH ₄ (t=98°C)	x N ₂ (t=98°C)	x CO ₂ (t=120°C)	x CO ₂ (t=80°C)	x CO ₂ (t=100°C)
[bar]	Gl.(5), L _{rel.} =35%	Gl.(4), L _{rel.} =35%	berechnet nach Rumpf et al. (1994)		Carroll et al. (1991), L _{rel.} =47%
1,5	1,64·10 ⁻⁵	4,42·10 ⁻⁶	-	2,07·10 ⁻⁵	
2	2,03·10 ⁻⁵	5,85·10 ⁻⁶	2,94·10 ⁻⁵	8,77·10 ⁻⁵	9,17·10 ⁻⁵
2,5	2,41·10 ⁻⁵	7,26·10 ⁻⁶	7,49·10 ⁻⁵	1,54·10 ⁻⁴	
3	2,76·10 ⁻⁵	8,66·10 ⁻⁶	1,20·10 ⁻⁴	2,21·10 ⁻⁴	
3,5	3,10·10 ⁻⁵	1,01·10 ⁻⁵	1,66·10 ⁻⁴	2,87·10 ⁻⁴	
4	3,43·10 ⁻⁵	1,14·10 ⁻⁵	2,11·10 ⁻⁴	3,52·10 ⁻⁴	
4,5	3,75·10 ⁻⁵	1,28·10 ⁻⁵	2,56·10 ⁻⁴	4,17·10 ⁻⁴	
5	4,06·10 ⁻⁵	1,42·10 ⁻⁵	3,01·10 ⁻⁴	4,82·10 ⁻⁴	3,68·10 ⁻⁴
5,5	4,36·10 ⁻⁵	1,56·10 ⁻⁵	3,46·10 ⁻⁴	5,46·10 ⁻⁴	
6	4,65·10 ⁻⁵	1,69·10 ⁻⁵	3,91·10 ⁻⁴	6,10·10 ⁻⁴	
6,5	4,94·10 ⁻⁵	1,83·10 ⁻⁵	4,35·10 ⁻⁴	6,74·10 ⁻⁴	
7	5,23·10 ⁻⁵	1,97·10 ⁻⁵	4,80·10 ⁻⁴	7,37·10 ⁻⁴	
7,5	5,50·10 ⁻⁵	2,10·10 ⁻⁵	5,24·10 ⁻⁴	8,00·10 ⁻⁴	5,95·10 ⁻⁴
8	5,78·10 ⁻⁵	2,24·10 ⁻⁵	5,69·10 ⁻⁴	8,63·10 ⁻⁴	
8,5	6,05·10 ⁻⁵	2,37·10 ⁻⁵	6,13·10 ⁻⁴	9,25·10 ⁻⁴	
9	6,31·10 ⁻⁵	2,51·10 ⁻⁵	6,57·10 ⁻⁴	9,87·10 ⁻⁴	
9,5	6,58·10 ⁻⁵	2,64·10 ⁻⁵	7,01·10 ⁻⁴	1,05·10 ⁻³	
10	6,84·10 ⁻⁵	2,77·10 ⁻⁵	7,45·10 ⁻⁴	1,11·10 ⁻³	8,18·10 ⁻⁴

Tab. 3-1: Löslichkeiten der reinen Gase CH₄, N₂ und CO₂ in einem Thermalwasser, das der Zusammensetzung von Neustadt-Glewe entspricht. Die Werte für CH₄ und N₂ wurden mit den Gleichungen (4) und (5) unter Berücksichtigung der Löslichkeitserniedrigung durch den Salzgehalt (35%) ermittelt. Die Daten von Rumpf et al. (1994) beruhen auf den in Abbildung 3-1 dargestellten Kurven; die Originaldaten sind bereits für eine 4 molale NaCl-Lösung bestimmt worden. Bei den Daten von Carroll et al. (1991) wurde eine Löslichkeitserniedrigung für CO₂ von 47% berücksichtigt.

Im Thermalwasser von Neustadt-Glewe sind $4,5 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ Gas vorhanden. Nach Abbildung 3-2 ist ein Druck von mindestens 2 bar notwendig, damit die Gase gelöst bleiben.

(b) Gasentlösendrücke bestimmt nach dem Datensatz von Harting et al. (1981) und May (1991)

Ausgehend von den Analysendaten gilt für jede Gaskomponente:

$$R_{TDS} = R \cdot (\rho_{TDS} - TDS) \cdot L_{rel.} \quad (12)$$

R_{TDS} Gasgehalt im Thermalwasser [m³ Gas/ m³ Lösung]

R Gasgehalt im salzfreien Wasser [m³ Gas/ m³ Wasser]

TDS Salinität [kg/m³ Lösung]

ρ_{TDS} Dichte des Thermalwassers [kg/m³]

L_{rel.} relative Löslichkeit in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Lösung

Die aus der Literatur [Harting, 1981] entnommenen Löslichkeitsdaten für Kohlendioxid, Stickstoff und Methan in reinem Wasser wurden nach (12) für das Thermalwasser in Neustadt-Glewe umgerechnet. In Abbildung 3-3 ist für die Fördertemperatur von $t = 98\text{ °C}$ die Löslichkeit der reinen Gase in Abhängigkeit vom Druck dargestellt.

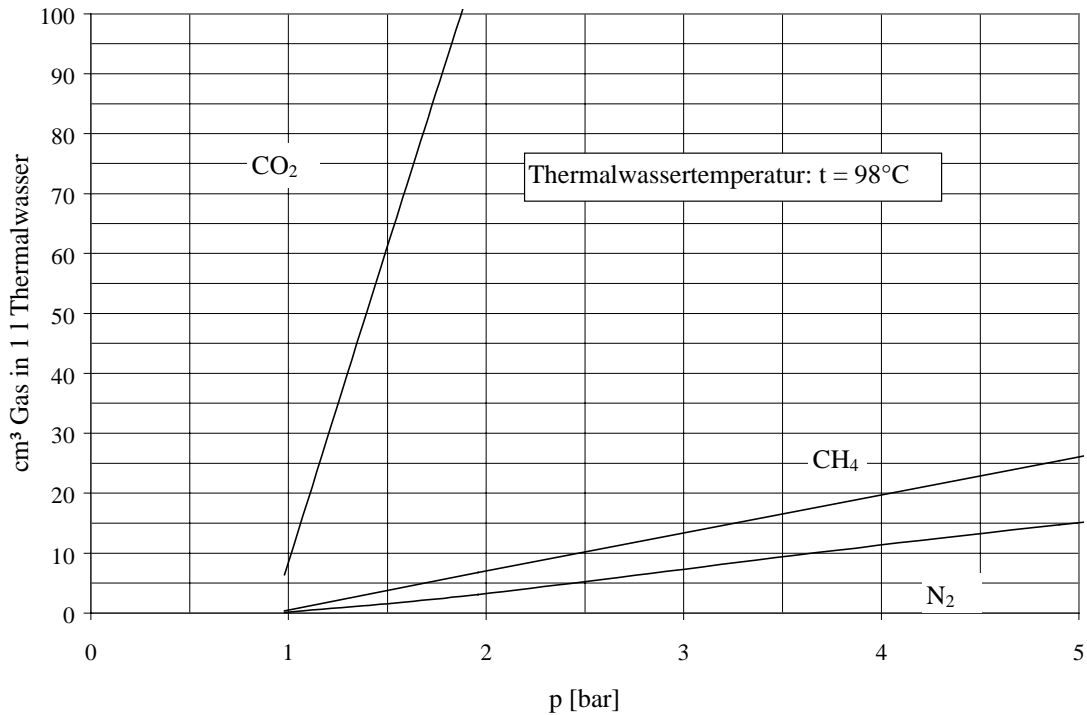


Abb. 3-3: Löslichkeiten der reinen Gase bei der Temperatur am Fördersondenkopf, $t = 98\text{ °C}$.

Entsprechend dem Stoffmengenanteil (x_i) der einzelnen Gase (Kohlendioxid x_{CO_2} , Methan x_{CH_4} , Stickstoff x_{N_2}) in der Mischung

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{N_2}} \quad (13)$$

wurden die Löslichkeiten in Abhängigkeit von den Drücken bestimmt.

Für den Fall in Neustadt-Glewe bei der Förderung des Gases bis zum Wärmetauscher ergibt sich nach Gleichung 14:

$$p_{Ges.} = x_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + x_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + x_{N_2} \cdot p_{N_2} \quad (14)$$

ein Gashaltungsdruck von ca. 2 bar, was dem Ergebnis aus Abschnitt 4 a) entspricht.

In Abbildung 3-4 ist die Löslichkeit des Gasmisches für verschiedene Temperaturen abgebildet. Durch Ablesen des Gesamtgasgehalts im Thermalwasser in Bezug zum Druck ergibt sich bei den entsprechenden Temperaturen der minimal notwendig einzuhaltende Druck, um die Gasentlösung zu verhindern.

Bei Einhaltung der berechneten absoluten Drücke in der Anlage sollte es zu keinen Entgasungserscheinungen kommen. Diese werden in Abhängigkeit vom Volumenstrom und von Strömungsvorgängen an einzelnen Anlagenabschnitten des Thermalwasserkreislaufs, insbesondere nach dem Regelventil im Filterhaus II unterschritten [Rinke, 1998 dieser Report].

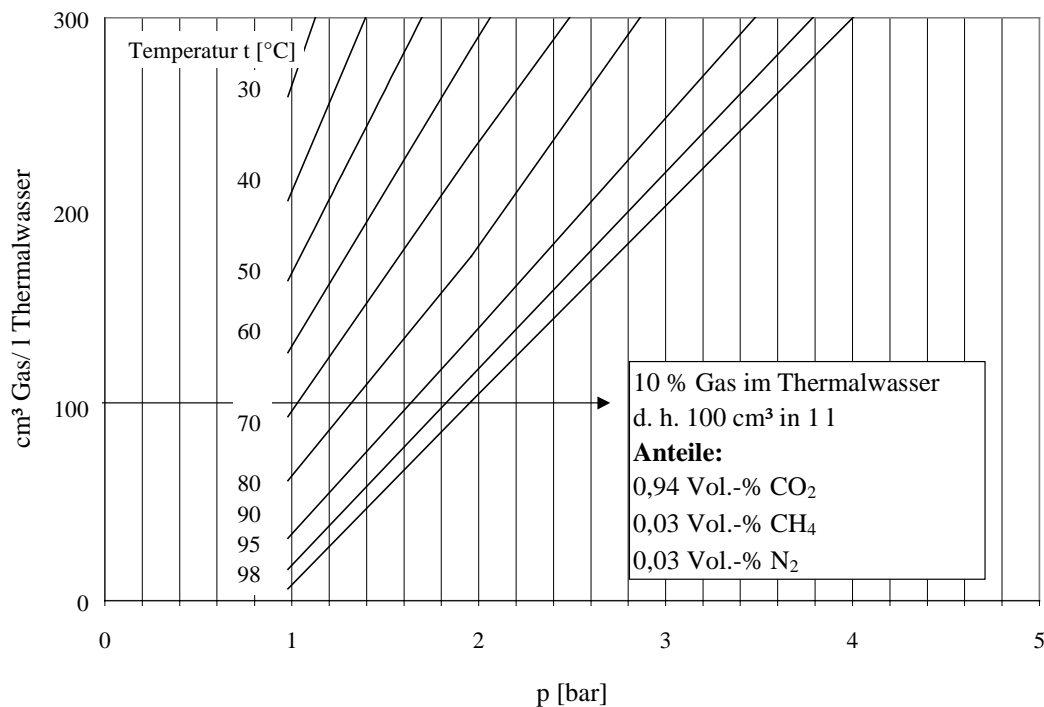


Abb. 3-4: Löslichkeiten des Gasmischtes in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen.

4 Geochemische Modellierung

4.1 Einführung

Die geologischen und technischen Bedingungen am Standort Neustadt-Glewe unterscheiden sich von denen anderer geothermischer Heizzentralen in Deutschland insbesondere durch:

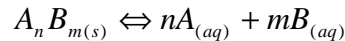
- die hohe Salinität der Wässer (216 g/l)
- die hohe Temperatur (99 °C)
- einen erhöhten CO₂-Anteil in der Gasphase
- sowie Injektionsdrücke von kleiner 2 bar in Abhängigkeit vom Volumenstrom und der Injektionstemperatur [Rinke, 1998].

Ziel der geochemischen Modellierungen ist es, den Zusammenhang zwischen unterschiedlich starken Veränderungen der oben aufgeführten Parameter und der Art und Intensität von möglichen Mineralausfällungen im Thermalwasserkreislauf der Anlage Neustadt-Glewe zu erkennen sowie daraus resultierende Konsequenzen für den Betrieb der Anlage aufzuzeigen.

Mineralausfällungen können durch Änderung der p-T Bedingungen im Thermalwasserkreislauf und den dadurch bedingten Verschiebungen der Löslichkeitsgleichgewichte verursacht werden. Eine besondere Bedeutung besitzt dabei das im Thermalwasser unter Lagerstättenbedingungen gelöste Kohlendioxid. Das Kohlensäuresystem wird von Wasser-Mineral-Reaktionen bestimmt, die selbst vom pH-Wert und von den gelösten Feststoffen abhängig sind. Folgende im Gleichgewicht stehende Spezies sind dabei zu betrachten: H⁺; HCO₃⁻; CO₃²⁻; OH⁻, H₂CO₃⁰ und CO₂(g).

Der Thermalwasserkreislauf kann in erster Näherung als ein geschlossenes System betrachtet werden, d. h. zwischen wäßriger und gasförmiger Phase kann ein Stoffaustausch stattfinden. Die Gesamtsumme an Kohlenstoff bleibt aber konstant.

Das Löslichkeitsprodukt L_p einer schwerlöslichen festen Phase



ist definitionsgemäß:

$$L_p = [A_{(aq)}]^n \cdot [B_{(aq)}]^m \quad (15)$$

Ob eine feste Phase in einem System über- oder untersättigt ist, zeigt der Vergleich des ermittelten Produktes der Ionenaktivitäten (IAP) mit dem Löslichkeitsprodukt. Der sogenannte Sättigungsindex (SI) des jeweils betrachteten Minerals errechnet sich nach (16):

$$SI = \log \frac{IAP}{L_p} \quad (16)$$

Während bei einem positiven SI-Wert mit Ausfällung des Minerals aus der Lösung gerechnet werden muß, ist die Lösung bei negativem Sättigungsindex untersättigt. Ein thermodynamisches Gleichgewicht besteht bei $SI = 0$, d. h. es wird ebensoviel Mineral gelöst wie gleichzeitig ausfällt. Zur Bestimmung der Sättigungsindizes für die relevanten Festphasen des Thermalwassers von Neustadt-Glewe wird im folgenden das geochemische Modellierungsprogramm SOLMINEQ.88 genutzt, da dieses sowohl die Druckvariationen als auch die Gasentlösung im Thermalwasserkreislauf berücksichtigt.

4.2 Programm SOLMINEQ.88 [Kharaka et al., 1988]

SOLMINEQ.88 [SOLution MINeral EQUilibrium, 1988] hat sich speziell bei der Modellierung geochemischer Wechselwirkungen zwischen Fluiden und Mineralen in Sedimenten und in Erdölreservoirs bewährt [Perkins et al., 1990 und 1995; Kharaka and Chudaev, 1995]. SOLMINEQ.88 basiert auf der Grundannahme, daß in der Lösung ein chemisches Gleichgewicht herrscht. Das Programm erlaubt es, eine Gleichgewichtseinstellung mit Mineralen über den pH-Wert oder den Kohlendioxidpartialdruck zu modellieren. Weiterhin ist es möglich, Konsequenzen des Entweichens von Gasen (CO_2 , CH_4 , H_2S) während des Förder- und Abkühlprozesses zu berücksichtigen, indem die entsprechenden Gasanteile hinzugefügt bzw. subtrahiert werden. Das Programm SOLMINEQ.88 liefert als Ergebnis neben der Verteilung der gelösten anorganischen Spezies mit ihren Aktivitäten auch die Sättigungszustände der Fluide bezüglich verschiedener Verbindungen.

Um die Gleichgewichtsverteilung der einzelnen Spezies berechnen und Mineralausfällungen vorhersagen zu können, müssen die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten bekannt sein. In idealen Lösungen, d. h. in sehr verdünnten Lösungen, entspricht die Aktivität einer Spezies seiner Konzentration in der Lösung. Das Programm SOLMINEQ.88 bietet zur Berechnung der Aktivitäten zwei die ionischen Wechselwirkungen berücksichtigende Gleichungen. Für Lösungen bis 0,5 mol/l ist die Debye-Hückel-Gleichung hinreichend genau. Für höher mineralisierte Wässer wie im Fall des Thermalwassers von Neustadt-Glewe, eignet sich das von Pitzer [Pitzer, 1973] entwickelte Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten besser. Allerdings sind Pitzer-Koeffizienten bislang nur für eine begrenzte Anzahl von Ionen bestimmt worden. Im Programm SOLMINEQ.88 wird deshalb im Falle fehlender Pitzer-Koeffizienten auf die Debye-Hückel-Theorie zurückgegriffen. Abbildung 4-1 zeigt einen Vergleich der nach Debye-Hückel und Pitzer ermittelten Sättigungsindizes ausgewählter Verbindungen bei 25 °C und einem Druck von 1 bar für die in Tabelle 4-1 angegebene Zusammensetzung des Thermalwassers. Für die im Beispiel betrachteten Verbindungen liegt der maximal berechnete Unterschied zwischen beiden Modellen bei 0,6 Sättigungsindexeinheiten. Mit Ausnahme des Zink- und Mangankarbonates sind dabei die mittels Pitzer-Gleichung ermittelten Sättigungsindizes kleiner als die mit der Debye-Hückel-Gleichung berechneten. Da für die vorgesehenen Modellierungen in Teilschritten hohe Drücke berücksichtigt werden mußten, sind die weiteren Berechnungen ausschließlich auf Basis der Debye-

Hückel-Theorie durchgeführt worden. Wie Abbildung 4-1 zeigt, muß deshalb bei der Interpretation der ermittelten SI-Werte berücksichtigt werden, daß letztere im Vergleich zur Pitzer-Berechnung mehr zum gesättigten Bereich tendieren.

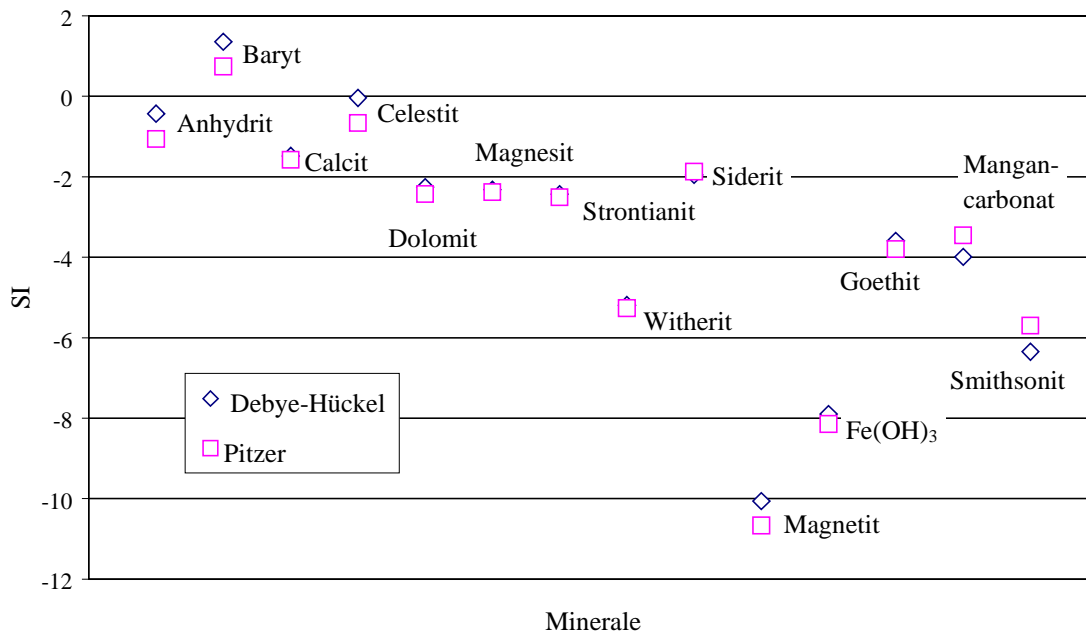


Abb. 4-1: Sättigungsindizes von Mineralen berechnet mit der Debye-Hückel- und der Pitzer-Gleichung (Basis: Wasseranalyse der Tabelle 4-1, $t = 25\text{ °C}$, $p = 1\text{ bar}$)

4.3 Sättigungszustand des Thermalwassers im Thermalwasserkreislauf

4.3.1 Methodik

Ausgangspunkt für die geochemischen Berechnungen sind die in Tabelle 4-1 aufgeführten Ergebnisse der Analyse des Thermalwassers von Neustadt-Glewe.

Die Beprobung des Thermalwassers erfolgte hinter dem Feinfilter nach der Förderbohrung. Bei einer Temperatur von $98\text{--}99\text{ °C}$ [Seibt et al., 1997] und Umgebungsdruck muß davon ausgegangen werden, daß die unter Lagerstättenbedingungen gelösten Gase nahezu vollständig entgast sind. Aus diesem Grund ist es notwendig, aus den Ergebnissen der Thermalwasseranalyse und der Gasanalytik die Bedingungen im Speicher an der Förderbohrung zu rekonstruieren. Dazu werden in das Programm SOLMINEQ.88 die Konzentration der Kationen und Anionen (in mol/l), die unter Umgebungsdruck und –temperatur gemessenen pH- und Eh-Werte ($5,3\text{--}10\text{ mV}$ gegen Normalwasserstoffelektrode) eingegeben und auf Lagerstättendruck ($p = 240\text{ bar}$) sowie die Speichertemperatur ($t = 99\text{ °C}$) eingestellt. Die daraus ermittelte Speziesverteilung bildet die Grundlage für den nächsten Schritt, in dem die entwichene Menge an CO_2 ($0,0045\text{ mol/kg}$ Wasser - resultierend aus den Gasanalysen) addiert wird. Daneben existieren aufgrund der langen Kontaktzeiten Gleichgewichte zu Mineralen. Die durch die beiden Bohrungen am Standort Neustadt-Glewe erschlossenen Speichersandsteine der Contortaschichten (ohne Berücksichtigung siltig-toniger Zwischenmittel) zeichnen sich mineralogisch durch mittlere Quarzgehalte von 95% , geringe Anteile eines karbonatisch-tonigen Bindemittels (Matrix + Porenzemente) und durchschnittliche Feldspatgehalte von etwa 3% aus [Seibt et al., 1997]. Quarz, Dolomit und Kaolinit bilden die wichtigsten Porenzemente dieser Sandsteine. Da der Dolomit insgesamt die bedeutendste Karbonatkomponente bildet ist bei der

weiteren Rekonstruktion der Speicherbedingungen davon ausgegangen worden, daß das Wasser mit dem Dolomit im Gleichgewicht steht. Die daraus folgende Zusammensetzung des Thermalwassers bildet die „Ausgangsanalyse“¹ (s. Tabelle 4-2) für die geochemische Modellierung der Lösungs-gleichgewichte der beteiligten Verbindungen im Thermalwasserkreislauf.

Kationen	Konzentration [mg/l]	Anionen	Konzentration [mg/l]
Kalium (K)	782	Chlor (Cl)	137000
Natrium (Na)	80010	Brom (Br)	390
Calcium (Ca)	8409	Sulfat (SO ₄)	470
Magnesium (Mg)	1410	Hydrogenkarbonat	40
Ammonium (NH ₄)	70		
Strontium (Sr)	440		
Eisen (Fe)	60		
Mangan (Mn)	8,3		
Lithium (Li)	10		
Barium (Ba)	5,3		
Blei (Pb)	0,5		
Kupfer (Cu)	0,053		
Gasgehalt	Vol.-%	Physikalisch-chemische Parameter	
Kohlendioxid (CO ₂)	94	pH = 5,3 (50 °C)	
Methan (CH ₄)	3	Eh = -10 mV	
Stickstoff (N ₂)	3	ρ = 1,147 g/cm ³	
10% Gasgehalt im Thermalwasser			

Tab. 4-1: Thermalwasseranalyse von Neustadt-Glewe [Seibt et al., 1997; Naumann et al., 1998]

In der Tabelle 4-2 sind die Randparameter für die weiteren Berechnungen dargestellt. Im 2. Schritt werden die Auswirkungen der Druck- und Temperaturänderung beim Förderprozeß berücksichtigt. Obwohl die Anlage übertägig unter einem über 2 bar liegenden Betriebsdruck arbeitet, wird dieser Druck in Abhängigkeit von der Fahrweise der Anlage zeitweise an einigen Stellen unterschritten. Die Auswertung der Betriebsdaten durch [Rinke, 1998] ergab, daß ein genereller Druckabfall im übertägigen Thermalwasserkreislauf stattfindet. Dem wird im Schritt 3 Rechnung getragen, indem über eine pH-Wert-Einstellung eine entsprechende Menge an Kohlendioxid dem System entnommen wird. Der nachfolgende Rechenschritt (4) modelliert den Abkühlungsprozeß. Die größte Druckreduzierung, die zur Unterschreitung von 2 bar führt, tritt nach dem Regelventil im Filterhaus II auf (Schritt 5). Die für die Schritte 1 bis 5 repräsentativen Lokationen sind in Abbildung 4-2 ersichtlich.

¹ Zu beachten ist, daß der bestimmte E_h-Wert mit einer maximalen Meßgenauigkeit von +/- 50 mV [Kölling, 1986] in die Berechnung der Gleichgewichte für die Eisenverbindungen eingeht. Somit sind die Ausgangs-SI-Werte der Eisenminerale mit diesem Fehler behaftet. Die tendenzielle Entwicklung der SI-Werte (Schritte 2-5) wird davon nicht beeinflusst.

Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4	Schritt 5
Ausgangsanalyse	Förderung	Entgasung von CO ₂ (0,00047 mol/kg Wasser)	Abkühlung (30 °C bzw. 70 °C)	Entgasung von CO ₂ (0,0037 mol/kg Wasser)
t = 99 °C	t = 98 °C	t = 98 °C	t = 30 °C / 70 °C	t = 30 °C / 70 °C
p = 240 bar	p = 2 bar	p = 2 bar	p = 2 bar	p < 1 bar
pH = 5,06	pH = 5,06	pH = 5,1	pH = 5,1	pH = 6,5

Tab. 4-2: Randbedingungen zur Ermittlung der Sättigungsindizes im Thermalwasser Neustadt-Glewe während einzelner Prozeßstufen (Schritte 1 bis 5 vgl. Abbildung 4-2).

4.3.2 Ergebnisse der Modellierung

In den Abbildungen 4-2 und 4-3 sind die mit den zugrunde gelegten Randparametern von Tabelle 4-2 berechneten Sättigungsindizes ausgewählter Minerale für die verschiedenen Lokationen im Thermalwasserkreislauf dargestellt. Die Abbildung 4-2 zeigt zusammenfassend alle betrachteten Karbonat- und Eisenverbindungen.

Obwohl sich die Löslichkeit der Minerale mit steigendem Druck erhöht, hat im betrachteten Fall die Druckabnahme (Schritt 2) bei der Förderung des Thermalwassers keinen wesentlichen Einfluß auf die Sättigungsindizes. Die Berechnungen weisen auch bei einer Druckdifferenz von über 200 bar auf ein thermodynamisches Gleichgewicht der Festphasen mit dem Wasser bzw. eine deutliche Untersättigung hin. Die Abkühlung des Thermalwassers auf 70 bzw. 30 °C führt zu einer deutlichen mineralspezifischen Abnahme der SI-Werte für die Karbonat- und Eisenverbindungen (Zunahme der Untersättigung). Deutlich 0,2 übersteigende Sättigungsindizes bei denen mit Ausfällung des Minerals aus der Lösung gerechnet werden muß sind nur für den 5. Berechnungsschritt charakteristisch. Aus der Abbildung 4-2 geht klar hervor, daß die Übersättigung für die Fällungsprodukte Dolomit, Calcit, Magnetit und amorphes Eisenhydroxid auf die Bereiche der Anlage beschränkt bleibt, in denen eine pH-Wert Erhöhung im Thermalwasser infolge von CO₂-Entgasung auftritt.

Abbildung 4-3 zeigt, daß eine stärkere Abkühlung die Übersättigung des Thermalwassers hinsichtlich der Karbonatverbindungen deutlich verringert. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Kühn (1997) wird mittels der Berechnungen weiterhin deutlich, daß die Möglichkeit einer Barytausfällung im Thermalwasserkreislauf nach der Abkühlung des Wassers im Wärmetauscher (Berechnungsschritt 4) in Betracht gezogen werden muß. Bei einer Abkühlung bis auf 30 °C ergibt sich ein in Abbildung 4-4 dargestellter SI-Wert von ca. 0.6. Die zum Vergleich in letzterer Abbildung angegebenen Sättigungsindizes der Calciumsulfate zeigen die Unterschiede im Verhalten der Sulfate bei der Abkühlung deutlich auf. Im Gegensatz zu den Berechnungen weisen Laborexperimente von Kühn (1997) mit Lagerstättenwässern aus Neustadt-Glewe jedoch darauf hin, daß die Ausfällung des Baryts in diesen hochsalinaren Wässern kinetisch stark gehemmt ist. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es trotz der berechneten SI-Werte kaum zu einer Ausfällung von Baryt kommen wird.

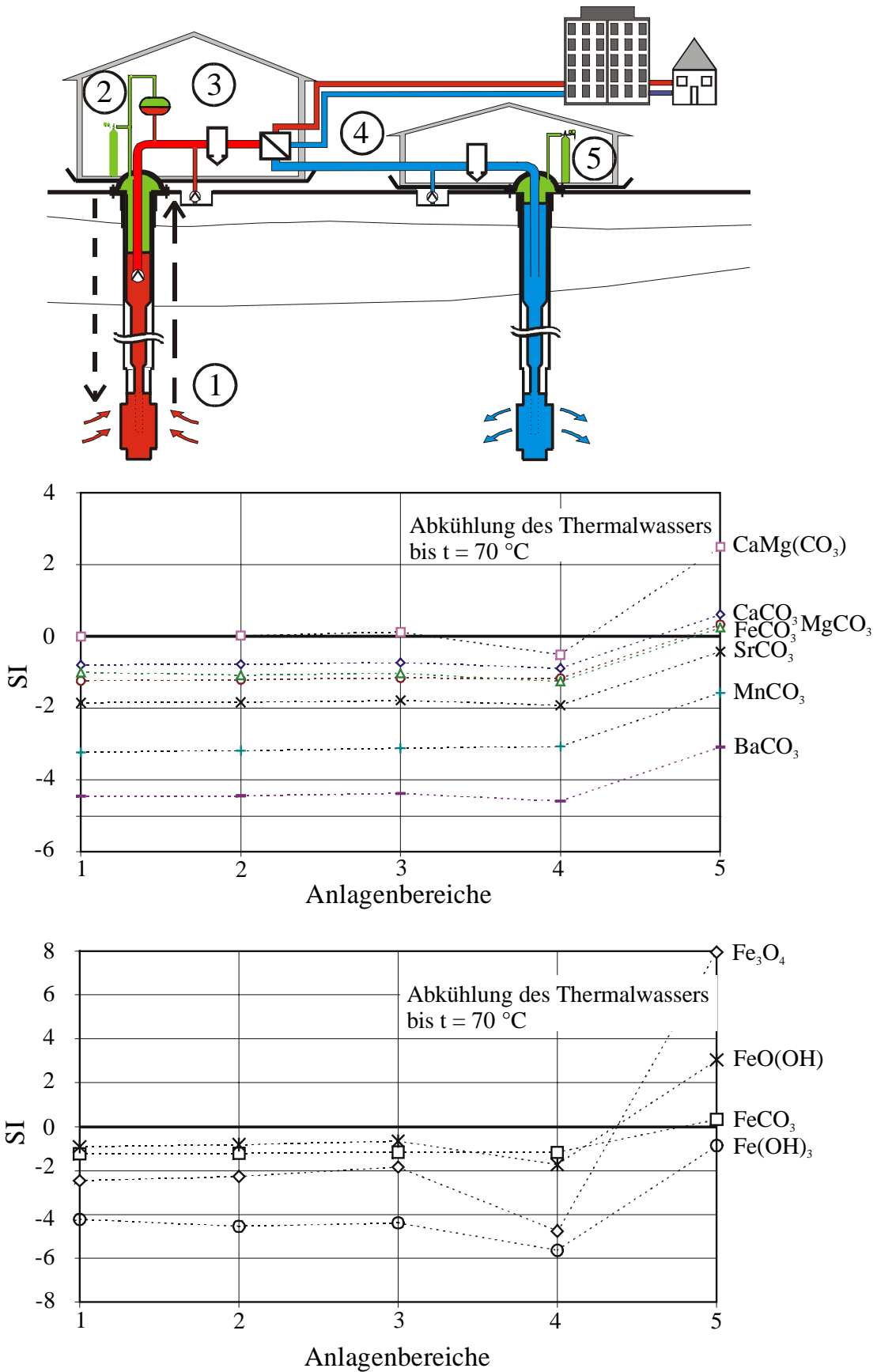


Abb. 4-2: Sättigungsindizes von Karbonat- und Eisenmineralen im Thermalwasserkreislauf [Seibt und Hoth, 1996] der Anlage Neustadt-Glewe entsprechend der in Tabelle 4-2 angegebenen Berechnungsschritte.

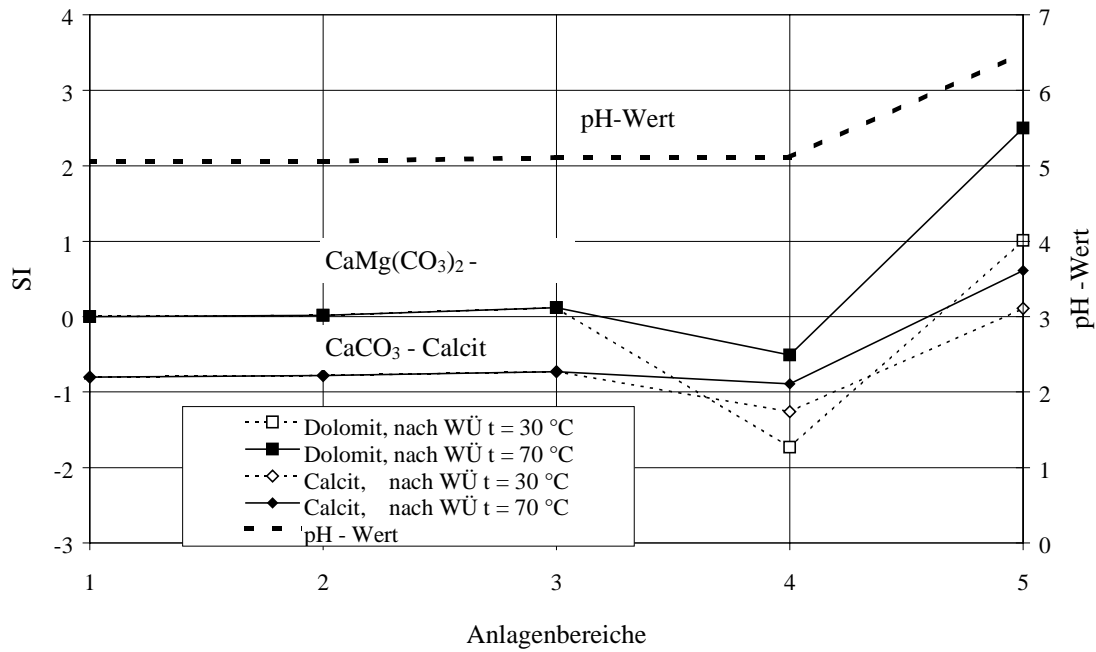


Abb. 4-3: Sättigungsindizes von Dolomit und Calcit im Thermalwasserkreislauf (Schritte 1 bis 5 siehe Tabelle 4-2 und entsprechend der Anlagenbereiche Abbildung 4-3) sowie Vergleich dieser bei unterschiedlicher Abkühlung im Wärmeübertrager (WÜ).

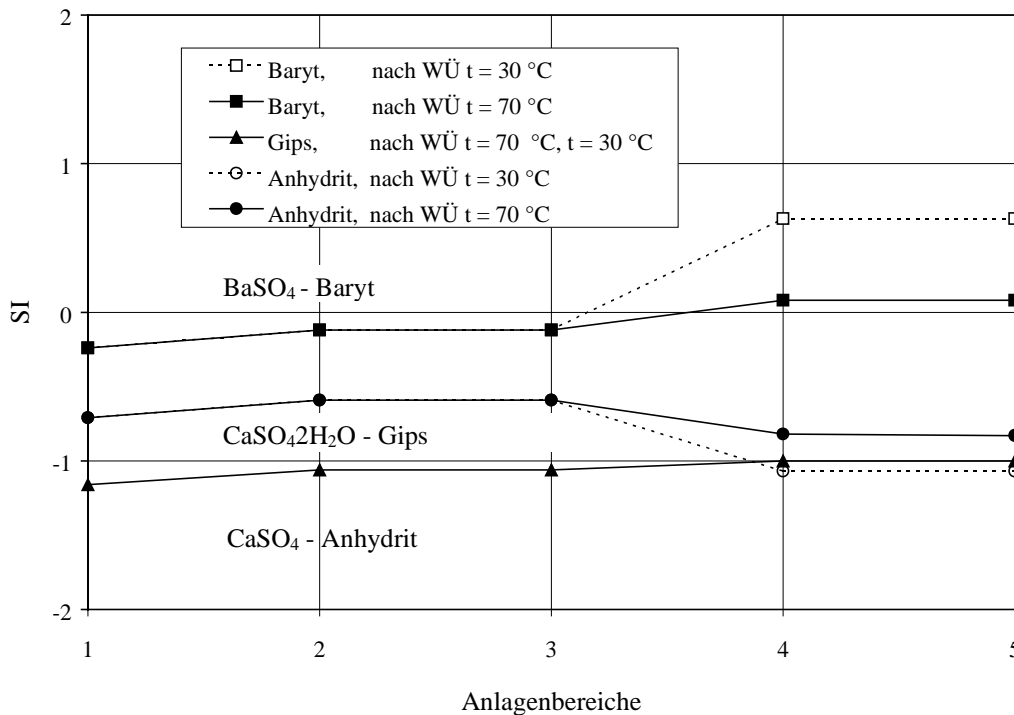


Abb. 4-4: Sättigungsindizes von Baryt, Gips und Anhydrit im Thermalwasserkreislauf (Schritte 1 bis 5 siehe Tabelle 4-2 und entsprechend der Anlagenbereiche Abbildung 4-3) sowie Vergleich dieser bei unterschiedlicher Abkühlung im Wärmeübertrager (WÜ).

4.3.3 Bewertung und Diskussion der Modellierungsergebnisse

Die Signifikanz der durch die Modellierungen gewonnenen Ergebnisse zur Übersättigung einzelner Verbindungen läßt sich nur durch direkte Beobachtungen von Ausfällungsprodukten im Thermalwasserkreislauf nachweisen. Entsprechende Möglichkeiten bieten sich durch die Analyse der Filterrückstände sowie die Inspektion übertägiger und untertägiger Anlagenteile bei Wartungsarbeiten (z. B. Inspektionen der Bohrungen mit Bohrlochkamera, Beprobung des Bohrungssumpfes). In Neustadt-Glewe sind die Filterrückstände seit dem Sommer 1996 mehrmals untersucht worden. Die Mineralanalytik erfolgte überwiegend mittels Röntgendiffraktometrie (Röntgendiffraktometer Siemens D 5000) und EDX-Analysen (Energy dispersive x-ray analysis) am Elektronenmikroskop (Zeiss DSM 962).

Im Verhältnis zum durchgesetzten Volumen an Thermalwasser ist die Menge der abgeschiedenen Feststoffpartikel in den Filtern zumindest während des Normalbetriebes sehr gering. Bei einem regelmäßigen ca. alle 3 Monate erfolgenden Filterwechsel lag der Anteil der nicht in destilliertem Wasser löslichen Feststoffe in den untersuchten Filtern überwiegend deutlich unter 200 g und maximal bei etwa 500 g.

In den Filterrückständen der nach der Förderbohrung angeordneten Beutelfilter (Porengröße 3 µm) sind neben trocknungsbedingten Rückständen folgende Feststoffe nachzuweisen: Quarz, Feldspat und Schichtsilikate als Mobilisate aus dem Speicher bzw. dem Filterbereich sowie Eisen- und Bleisulfide und Magnetit (Abbildung 4-5) als eigentliche Ausfällungsprodukte. Bei letzteren überwiegen die Sulfide deutlich; Magnetit tritt nur in Spuren auf. Die Sulfidabscheidung läßt sich vermutlich auf den Einfluß sulfatreduzierender Bakterien zurückführen [Köhler et al., 1997]. Als Besonderheit traten in den Filtern verschiedene weitere Bleiverbindungen (Bleikarbonate: z. B. $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$, Bleihydroxide: z. B. PbClOH) auf.

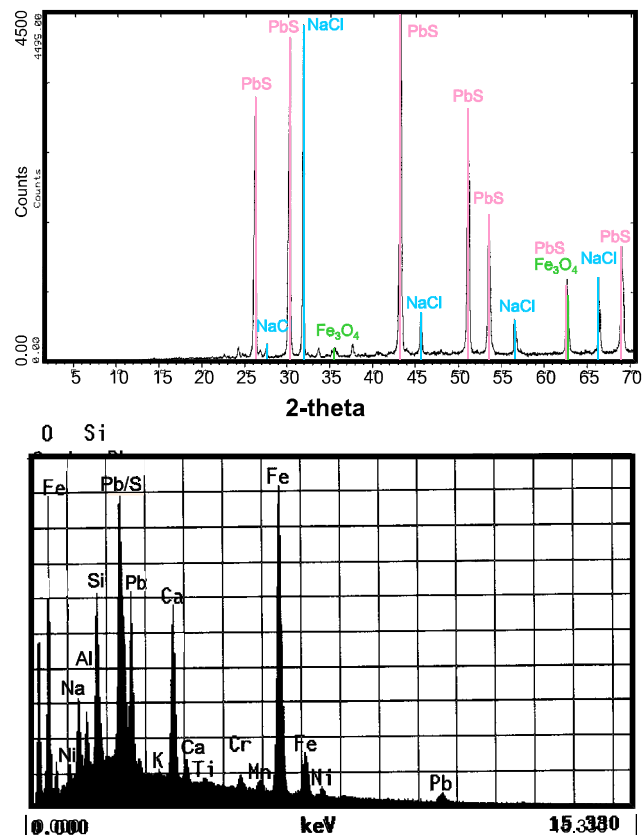


Abb. 4-5: Beispiel für den Nachweis von Eisen- und Bleisulfiden sowie Magnetit in Filterrückständen des Filters nach der Förderbohrung Neustadt-Glewe mittels Röntgen- und elektronenmikroskopischer EDX Analytik.

Im Vergleich zu den Rückständen in den förderseitig installierten Filtern sind die Gehalte der Filterrückstände im Feinfilter (Porengröße 1 µm) vor der Injektionsbohrung während des Normalbetriebes zumeist deutlich geringer. Eine Ausnahme stellten diejenigen Filter dar, die einen bedeutenden Anteil an mm bis cm großen Stücken enthalten, bei denen es sich vermutlich um abgeplatzte Scaling-Produkte aus der Anlage selbst handelt.

In den Filtern wurden wiederum Blei- und Eisensulfide und Magnetit nachgewiesen. Im Vergleich mit den Filterrückständen an der Förderbohrung ist der relative Magnetitanteil deutlich höher. Zusätzlich treten in den Filtern Spuren von Eisenhydroxiden, Calcit und Dolomit sowie Baryt auf. Deutliche Anstiege in der Masse der Filterrückstände wie z. B. im November 1996 sind vor allem auf eine Zunahme des Karbonatanteils und der bereits oben erwähnten speziellen Bleiverbindungen (bisher röntgenographisch sicher nachgewiesen: $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$, PbClOH , PbO) zurückzuführen. Die an den Bleirückständen durchgeführten chemischen Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf eine Beteiligung weiterer Schwermetalle.

Die tatsächlich auftretenden Ausfällungen zeigen, daß das durch die Modellierungen aufgezeigte Risiko der Ablagerung von Karbonaten (Dolomit, Calcit) sowie Fe-Verbindungen (Magnetit, amorphes Eisenhydroxid) in der Anlage real existiert. Da dies auf pH-Wert Änderungen infolge von Entgasungsprozessen zurückzuführen ist, sind die Teile der Anlage in denen eine Gasentlösung stattfindet, wie z. B. der Bereich zwischen dem zweiten Filterhaus und der Injektionssonde, betroffen. Die Gegenüberstellung der Gasentlösungsdrücke und der in der Anlage nach den Betriebsdaten modellierten Drücke [Rinke, 1998] zeigt, daß die rekonstruierten Gasentlösungsdrücke eigentlich nur in diesem Bereich bei geringen Förderraten (ca. bis ca. 40-50 m³) unterschritten werden. Somit wäre die förderseitig beobachtbare Gasfreisetzung überwiegend durch Entlösungsprozesse infolge instationärer Strömungsprozesse (Verwirbelungen u. ä.) bedingt.

Das Auftreten der speziellen Bleiverbindungen läßt sich mittels der bisherigen Berechnungen nicht erklären. Weitere Untersuchungen zu ihrer Genese erscheinen deshalb dringend angeraten. Dabei sollte berücksichtigt werden, daß erhöhte Schwermetallgehalte von Formationswässern bevorzugt an hochsalinare Fluide mit niedrigen pH-Werten gebunden sind. Hanor (1994) vermutet aus diesem Grund, daß unter diesen pH-Bedingungen Chlorid-Komplexe eine besondere Bedeutung für die Löslichkeit von Metallen in diesen Wässern bilden.

5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die GHZ Neustadt-Glewe unterscheidet sich durch spezielle Standortbedingungen, wie die hohe Temperatur (99 °C) und Salinität des Wassers (216 g/l), einen erhöhten CO₂-Anteil in der Gasphase sowie die z. T. auftretenden niedrigen Injektionsdrücke (<1 bar) von denen anderer geothermischer Anlagen in Norddeutschland. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, unter diesen spezifischen Standortbedingungen mögliche Konsequenzen einer Gasentlösung für den Anlagenbetrieb zu analysieren sowie Druck- und Temperaturparameter abzuleiten, bei denen die Gasfreisetzung verhindert werden kann.

Grundvoraussetzung für eine derartige Betrachtung sind Bestimmungen der im Thermalwasser gelösten Salze und Gase. Aus der Kombination dieser Daten mit experimentell bestimmten Gaslöslichkeiten aus der Literatur kann für die GHZ Neustadt-Glewe ein Mindestdruck von etwa 2 bar abgeleitet werden, der notwendig ist, um die Gase im Thermalwasserkreislauf in Lösung zu halten. Da diese Abschätzung unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens und ohne Berücksichtigung strömungstechnischer Einflüsse erfolgte, ist anlagenspezifisch zu klären, inwieweit der Gesamtdruck unter dem die Anlage gefahren wird, diesen berechneten Wert noch überschreiten muß. Die geochemischen Berechnungen mit dem Programm SOLMINQ.88 haben deutlich gemacht, daß bei Entweichen von Kohlendioxid aus der flüssigen Phase mit Karbonat- und Eisenausfällungen zu rechnen ist. Entsprechende Minerale sind in den Filtern nachgewiesen worden. Das Auftreten der besonderen Bleiverbindungen läßt sich mittels der bisherigen Berechnungen nicht erklären; weitere Untersuchungen zu ihrer

Genese erscheinen deshalb dringend angeraten.

Am Beispiel des untersuchten Standortes zeigt sich, daß die genaue Kenntnis des Gasgehaltes, des Thermalwassers und der Zusammensetzung der Gasphase wichtige Kriterien bei der Auslegung entsprechender geothermischer Anlagen sind. Da diese Parameter weitreichende Konsequenzen für den Betrieb dieser Anlagen haben, ist bei deren Planung auf eine exakte Gastiefenprobenahme und –analytik zu achten. Eine regelmäßige Kontrolle der Filterrückstände ist empfehlenswert, um mögliche Reaktionen im Thermalwasserkreislauf frühzeitig zu erkennen und darauf entsprechend zu reagieren.

Danksagung

Unser Dank gilt in erster Linie dem Betreiber der Geothermischen Heizzentrale, der Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH, für die generelle Unterstützung unseres Vorhabens, insbesondere bei den Probenahmen und Messungen. Für die Durchführung der Mineralanalytik möchten wir Herrn Rudolf Naumann (GFZ) unseren Dank aussprechen.

6 Literatur

- Battino, R., Nitrogen and air, Solubility Data Series, 10, 570 S., 1982.
- Battino, R., T.R. Rettich und T. Tominaga, The solubility of nitrogen and air in liquids, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13(2), 563-600, 1984.
- Bentor, Y.K., Some geochemical aspects of the Dead Sea and the question of its age, Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 239-260, 1961.
- Carroll, J.J., J.D. Slupsky und A.E. Mather, The solubility of carbon dioxide in water at low pressure, J. Phys. Chem. Ref. Data, 20 (6), 1201-1209, 1991.
- Clever, H.L. und C.L. Young, Methane, Solubility Data Series, 27/28, 783 S., 1987.
- Fogg, P.G.T. und W. Gerrard, Solubility of gases in liquids, Chichester - New York - Brisbane, John Wiley und Sons, 344 S., 1990.
- Gerecke, J., Ein Beitrag zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht am Beispiel der Löslichkeit von H₂, CO₂ und NH₃ in Wasser und wässrigen Salzlösungen, Dissertation, Hochsch. "Carl Schorlemmer", Leune-Merseburg, Germany, 1969.
- Gunter, W.D., B.K. Kadatz, R. Jonasson, G.J.J. Williams und N.C.C. Walklin, Fluid monitoring of calcite scaling in cyclic steam wells producing from a tar sands clearwater reservoir, cold lake, Alberta, Canada, copy from paper, 6th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Houston, Texas, 1995.
- Harting, P., F. May und H. Schütze, Tabellen und Diagramme zur Löslichkeit von Methan-Stickstoff-Gemischen in wäßrigen Natriumchloridlösung, ZfI-Mitteilungen, 42, 1-427, 1981.
- Hanor, J. S., Origin of saline fluids in sedimentary basins, In: Parnell, J. [ed.] Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins, Geol. Soc. Special Publication 78, 151-174.
- Kharaka, Y.K., W.D. Gunter, P.K. Aggarwal, E.H. Perkins and J.D. DeBraul, SOLMINEQ.88: a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions.- U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 88-4227; 207 p., Menlo Park, CA, 1988.
- Kölling, M., Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials natürlicher Wässer. Meyniana 38, 1-19, 1986.

- Kühn, M., Geochemische Folgereaktionen bei der hydrogeothermalen Energiegewinnung. Dissertation Universität Bremen, FB Geowissenschaften, Berichte Nr. 92, 129 S., 1997.
- Malinin, S.D. und N.A. Kurovskaja, Solubility of CO₂ in chloride solutions at elevated temperatures and CO₂ pressures.- *Geochem. Int.*, 12(2), 199-201, 1975
- May, F.: Die Löslichkeit von Gasen in Wasser als Grundlage für die Bearbeitung von Geothermieproblemen - Grundlagen für die Gaslöslichkeit, Bewertung von Analysendaten und Hinweise für die Anwendung, Interner Bericht, Geothermie Neubrandenburg GmbH, 1991.
- Messer Griesheim, Gase-Handbuch, Messer Griesheim GmbH, Frankfurt a.M., 341 S., 1989.
- Mishnina, T.A., O.I. Avdeeva und T.K. Bozhovskaya, *Materialy Vses. Nauchn-Issled. Geol. Inst.*, 46, 93-110, 1961.
- Mishnina, T.A., O.I. Avdeeva und T.K. Bozhovskaya, *Inf. Sb. Vses. Nauchn-Issled. Geol. Inst.*, 56, 137-145, 1962.
- Mishnina, T.A., O.I. Avdeeva und T.K. Boshovskaya, *Chem. Abstr.*, 60, 8705g, 1964.
- Namiot, A.Ju. und Bondarewa, M.M.: Wissenschaftlich-technisches Handbuch zur Erkundung von Erdöl, Gostoptechizdat, 1959.
- Naumann, D., Erzinger, J., Erbas, K. und Faber, E., Gasanalytik am Thermalwasser der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe - Ergebnisse und Rekonstruktion der Genese anhand der Isotopie, in *Geothermie Report 99-1*, K. Schallenberg, K. Erbas, E. Huenges und H. Menzel (eds.): *Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe: Zustands- und Stoffparameter, Prozeßmodellierungen, Betriebserfahrungen und Emissionsbilanzen*, Scientific Technical Report, STR99/xx, (dieses Heft), 1998a.
- Naumann, D., Erzinger, J., und Faber, E., Geochemical and isotopic characteristics of the sedimentary brines in NE-Germany as indicators for their origin and history. Tagungsband „Geo-Berlin `98“, *Terra Nostra* 98/3, 1998b, V241-V242.
- O'Sullivan, T.D., N.O. Smith und B. Nagy, Solubility of natural gases in aqueous salt solutions - III Nitrogen in aqueous NaCl at high pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 617-619, 1966.
- Perkins, E.H., Y.K. Kharaka, W.D. Gunter and J.D. DeBraal, Geochemical modeling of water-rock interactions using SOLMINEQ.88, In: *ACS Symposium Series, Chemical modeling of aqueous systems II*, Melchior, D.C. und R.L. Bassett (Eds.), No. 416, Chap. 9, American Chemical Society, Washington DC, 117-127, 1990.
- Perkins, E.H. und W.D. Gunter, Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Modelling of water-rock reaction paths in a siliciclastic aquifer, in: Kharaka, Y.K. und O.V. Chudayev (Eds.): *Water-Rock Interaction, proceedings of the 8th international symposium on water-rock interaction*, WIR-8, Vladivostok, Russia, 15.-19.08.95, 895-898, 1995.
- Rinke, M., Strömungsmechanische Betrachtung des Thermalwasserkreislaufes der Geothermieanlage Neustadt-Glewe, in *Geothermie Report 99-1*, K. Schallenberg, K. Erbas, E. Huenges und H. Menzel (eds.): *Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe: Zustands- und Stoffparameter, Prozeßmodellierungen, Betriebserfahrungen und Emissionsbilanzen*, Scientific Technical Reports, STR99/xx, (dieses Heft), 1998.
- Rumpf, B., H. Nicolaisen, C. Öcal und G. Maurer, Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: experimental results and correlation. *J. Solution Chem.*, 23, 431-448, 1994.
- Scharlin, P., Carbon dioxide in water and aqueous electrolyte solutions. o.O. Oxford University Press, Solubility Data Series, Vol. 62, 1996.

- Sechenov, J., Akad. Nauk SSSR Mem. Acad. Imp. Sci., 35, 1-59, 1877a.
- Sechenov, J., Akad. Nauk SSSR Bull. Acad. Imp. Sci., 22, 102-107, 1877b.
- Sechenov, J., Nouv. Mem. Soc. Imp. Nat. Moscow, 15, 203-274, 1889.
- Seibt, A., T. Kellner und P. Hoth, Charakteristik der geothermischen Heizzentralen (GHZ) in Mecklenburg-Vorpommern, in: Hoth, P., A. Seibt, T. Kellner und E. Huenges (eds.): Geothermie Report 97-1, Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland, Potsdam, Scientific Technical Reports STR97/15, 134-146, 1997.
- Shoor, S.K., R.D.Jr. Walker und K.E. Gubbins, Salting out of nonpolar gases in aqueous potassium hydroxid solutions, J. Phys. Chem., 73, 312-317, 1969.
- Smith, S.P. und B.M. Kennedy, The solubility of noble gases in water and in NaCl brine, Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 503-515, 1983.
- Vásquez, G., F. Chenlo, G. Pereira und J. Peaguda, Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride, copper(ii) sulfate, potassium iodide and sodium bromide, An. Quim., 90, 324-328, 1994.
- Weiss, R.F. und B.A. Price, Dead Sea gas solubilities, Earth and Planet. Sci. Lett., 92, 7-10, 1989.
- Wilcock, R.J. und R. Battino, Solubility of oxygen-nitrogen mixture in water, Nature, 252, 614-615, 1974.
- Zimmer, M.: Zur Geochemie von Gasen in Formationsfluiden, Bohrspülungen und Krustengesteinen - Ergebnisse aus der Kontinentalen Tiefbohrung, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.

7 Anhang: Nomenklatur der verwendeten Symbole

Parameter	Definition	Einheit
P	Gesamtdruck	MPa
p	Gesamtdruck	bar
P _i	Partialdruck eines Gases	MPa
p _i	Partialdruck eines Gases	bar
T	absolute Temperatur	K
t	Celsius-Temperatur	°C
x	Σ Molfraktionen der Gase im Lösungsmittel	mol/mol
X	Σ Molfraktion der Gase in der Gasphase	mol/mol
x _i	Molfraktion eines Gases im Lösungsmittel	mol/mol
X _i	Molfraktion eines Gases in der Gasphase	mol/mol
c	Molalität	mol/kg
C	Molarität	mol/l
H _i	Henry-Konstante eines Gases	MPa, bar
y _i	Molfraktion im Dampf	mol/mol
φ _i	Fugazitätskoeffizient eines Gases	-
n _i	Stoffmenge	mol
K	empirischer Salzkoeffizient	l/mol
S ₀ ⁱ	Löslichkeit eines Gases in reinem Wasser	verschieden
S ⁱ	Löslichkeit eines Gases in der Salzlösung	verschieden
L _i	Löslichkeit eines Gases	verschieden
L _{rel.}	relative Löslichkeit	%
R _{TDS}	Gasgehalt im Thermalwasser	cm ³ /cm ³
R	Gasgehalt in reinem Wasser	cm ³ /cm ³
TDS	Mineralisation	g/l
ρ _{TDS}	Dichte Thermalwasser	g/cm ³
SI	Sättigungsindex	-
L _P	Löslichkeitsprodukt	(mol/l) ^{m+n}
IAP	Ionenaktivitätsprodukt	(mol/l) ^{m+n}