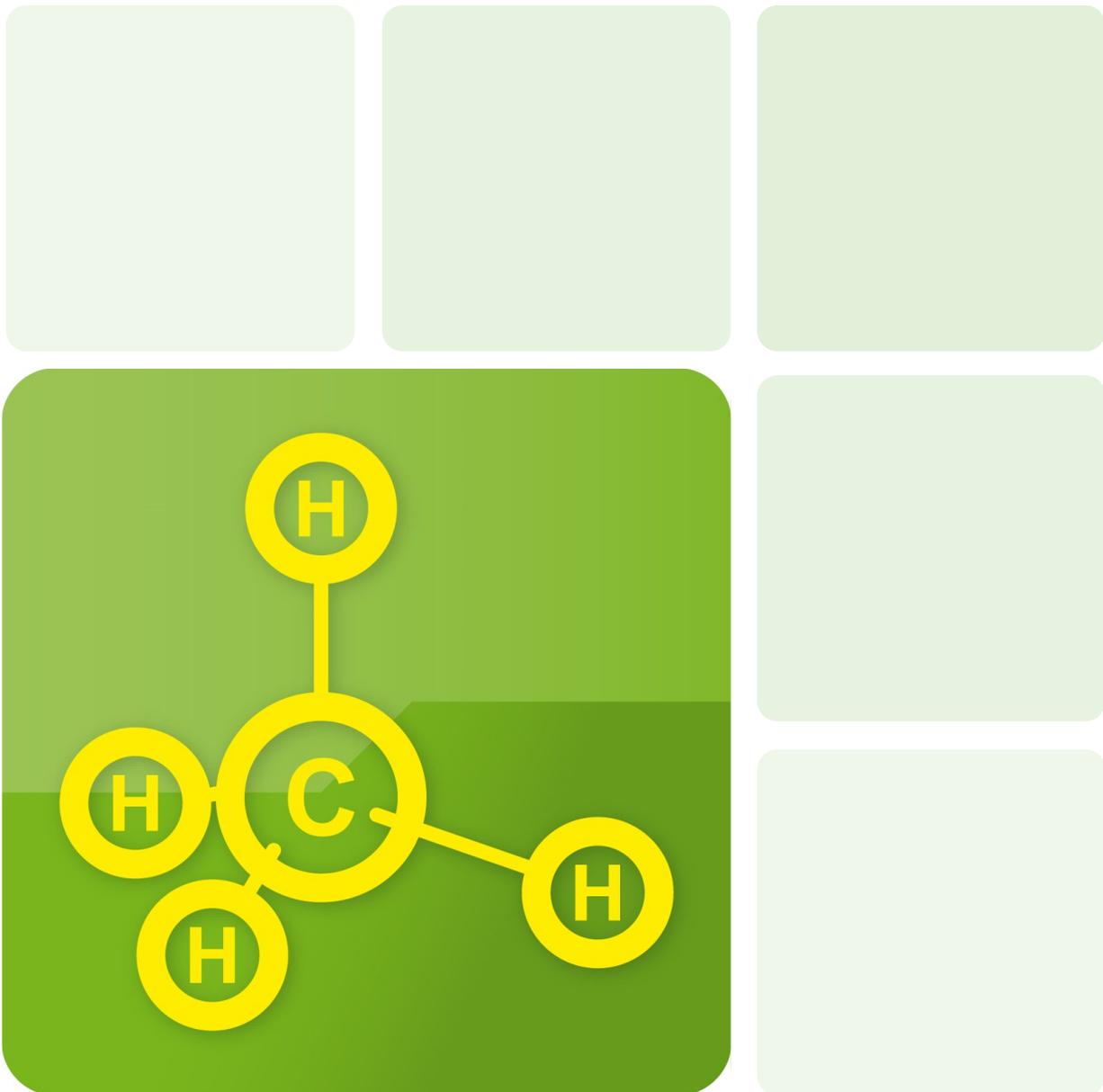


Untersuchungen zu Auswirkungen biochemischer Prozesse auf die Speicherung und Fließverhalten von Wasserstoff in Untergrundspeichern

Abschlussbericht



Impressum

Abschlussbericht

Untersuchungen zu Auswirkungen biochemischer Prozesse auf die Speicherung und Fließverhalten von Wasserstoff in Untergrundspeichern

Erstellt im Auftrag von

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1-3
53123 Bonn

Storengy Deutschland GmbH
Zimmerstraße 56
D-10117 Berlin

Storengy France
Immeuble Djinn
12 rue Raoul Nordling
CS 70001
92274 Bois-Colombes Cedex
France

VNG Gasspeicher GmbH
Maximilianallee 2
04129 Leipzig

Unter Kooperation mit:

RAG Austria AG
Schwarzenbergplatz 16,
1015 Wien
Austria

Durchführung

Projektleitung

Dr. Rico Rockmann
rico.rockmann@dbi-gruppe.de
T +49 341 2457-166

Udo Lubenau
udo.lubenau@dbi-gruppe.de
T +49 341 2457-160

Kontakt

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Karl-Heine-Straße 109/111
D-04229 Leipzig
www.dbi-gruppe.de

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
1 Einleitung	7
2 Experimentelles Vorgehen	8
3 Untersuchungen an Kernen	10
3.1 Übersicht und Charakterisierung der zur Verfügung gestellten Kerne	10
3.2 Rückbefeuchtung	13
3.3 Untersuchungen an Tonkernen	16
3.4 Auslaugung Speicherstruktur	18
4 Zementalteration	20
4.1 Einlagerungsversuche	20
4.2 Mikroskopische und röntgendiffraktometrische Untersuchungen	24
5 Thermodynamische Daten	31
5.1 Veränderung physikalischer Kennwerte im Gasgemisch	31
5.2 Löslichkeiten von Gasen	34
5.2.1 Löslichkeit von Methan	34
5.2.2 Löslichkeit von Wasserstoff	35
5.2.3 Gasgemische	37
6 Modellierung Methanisierungsprozess	38
6.1 Modellerstellung	38
6.2 Modellierung und Diskussion der Ergebnisse	41
7 Zusammenfassung	45
Literaturverzeichnis	47
Anhang	48

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kerneinspannung nach Rickmann	8
Abbildung 2:	Messplatz zur Bestimmung der Gaspermeabilität	8
Abbildung 3	Kernmaterial der Storengy France	10
Abbildung 4	Kernmaterial Storengy DE	11
Abbildung 5:	Kernmaterial RAG	12
Abbildung 6:	Wasser aus dem Permeationsversuch und zerbrochener Kern nach dem Ausbau	13
Abbildung 7:	links Kern in der Prü fzelle, rechts nach dem Ausbau	14
Abbildung 8:	Kerne nach der Messung und Ausbau aus der Messzelle.	15
Abbildung 9:	Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Kerne.	16
Abbildung 10:	Untersuchte Tonkerne RAG	17
Abbildung 11:	permeierten Wasser	18
Abbildung 12	Zementkerne vor der Einlagerung	20
Abbildung 13:	Mit Zementkernen gefüllter Autoklav nach sechs Monaten Einlagerung nach dem Öffnen	22
Abbildung 14:	Zementkern 2a nach einer Einlagerungsdauer von sechs Monaten	22
Abbildung 15:	Zementkern 5a nach einer Einlagerungsdauer von sechs Monaten	22
Abbildung 16:	Zementkern 3a nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten	23
Abbildung 17:	Zementkern 4a nach einer Einlagerungsdauer 12 Monaten	23
Abbildung 18:	Vergleich der Anschliffe der eingelagerten Zementproben links Kern 5a, nach 6 Monaten, rechts Kern 4a nach 12 Monaten	24
Abbildung 19:	Mikroskopische Aufnahme des Kerns 5b, Nullprobe	25
Abbildung 20:	Kern nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten	25
Abbildung 21:	Kern nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten	25
Abbildung 22:	Kern nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten	26
Abbildung 23:	Kern nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten	26
Abbildung 24:	Röntgendiffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Randbereich	27
Abbildung 25:	Röntgendiffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Kernbereich	28
Abbildung 26:	Zementkerne eingelagert in reinem überkritischem CO ₂	29
Abbildung 27:	Zementkern nach der Herstellung (links) und eingelagert in reinem überkritischem CO ₂ (rechts)	29
Abbildung 28:	Vergleich der Dichten und des Kompressibilitätsfaktors in Abhängigkeit der Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen	32
Abbildung 29:	Vergleich der Dichten und des Joule-Thomson-Koeffizienten in Abhängigkeit der Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen	33
Abbildung 30:	Löslichkeit von Methan in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [1,2,3]	34
Abbildung 31:	Löslichkeit von Methan in NaCl-Lösungen bei 50 °C in Abhängigkeit vom Druck und verschieden NaCl-Konzentrationen [4]	35

Abbildung 32:	Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [5,6]	35
Abbildung 33:	Einfluss der Temperatur bei verschiedenen Drücken auf die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser [7]	36
Abbildung 34:	Löslichkeit von Wasserstoff in NaCl-Lösungen bei 50 °C in Abhängigkeit vom Druck und verschiedenen NaCl-Konzentrationen [7]	36
Abbildung 35:	Löslichkeit von Wasserstoff in NaCl-Lösungen bei 100 °C in Abhängigkeit vom Druck und verschiedenen NaCl-Konzentrationen [7]	37
Abbildung 36:	Ansicht Reservoirmodell mit markierter Injektions- und Produktionsbohrung. Aufgetragen ist die Gassättigung im Initialzustand	39
Abbildung 37:	Produktionsmuster für den Fall 1: Links die im Ausspeichergas mitgeführte Komponenten (Rest ist Methan, s. Rechts)	42
Abbildung 38:	Anteil der im Methan mitgeführten Komponenten im Fall 4	43
Abbildung 39:	Mikrobielle Aktivität im Modell. Links: Anzahl Mikroorganismen im gesamten Grid, rechts: Menge an konsumierten Wasserstoff	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gemessene Gaspermeabilitäten an den Kernen 1 und 2 der Storengy France	10
Tabelle 2:	Gemessene Gaspermeabilitäten an Kernen der Storengy Deutschland	11
Tabelle 3:	Zusammenfassung der gemessenen Permeabilitäten an Kernen der RAG Austria	12
Tabelle 4:	Zusammenfassung der Permeationsmessungen am Kern 1 der Storengy FR	13
Tabelle 5:	Zusammenfassung der Permeationsmessungen am Kern 1 der Storengy DE	14
Tabelle 6:	Vergleich der gemessenen Permeabilitäten an Kernen der RAG	15
Tabelle 7:	Vergleich der gemessenen Ionenkonzentration bezogen auf g/Tonne Gestein an Kernen der RAG	18
Tabelle 8:	Vergleich der gemessenen Ionenkonzentration bezogen auf g/Tonne Gestein an Kernen der RAG und Storengy France	19
Tabelle 9:	Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen an den Zementkerne vor der Einlagerung	21
Tabelle 10:	Gaspermeabilitäten der Zementkerne vor und nach der Einlagerungsdauer im Vergleich	24
Tabelle 11:	Detektierte Mineralphasen an den untersuchten Zementkernen	27
Tabelle 12:	Chemische Analysen des Kerns 4a, eingelagert für 12 Monate am Randbereich	28
Tabelle 13:	Chemische Analysen des Kerns 4a, eingelagert für 12 Monate am Kernbereich	29
Tabelle 14:	Typische Erdgaszusammensetzung auf deren Basis die Gaseigenschaften für die unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen ermittelt wurden (Quelle: RAG)	31
Tabelle 15:	Input-Daten Reservoirmodell	38
Tabelle 16:	Relative Permeabilitäten. Links: Werte, Rechts: Messdaten und Kurven Corey-Modell (durchgezogene Linien)	38
Tabelle 17:	Parameter des mikrobiellen Wachstums.	40
Tabelle 18:	Speicherzyklus	41
Tabelle 19:	Initiale Gaszusammensetzung zur Berechnung	42

1 Einleitung

Erneuerbare Energiequellen sind in den meisten Fällen nur eingeschränkt steuerbar. Damit ergibt sich die Notwendigkeit, unabhängig vom Bedarf anfallende Energie zwischenzulagern. Als chemischer Energiespeicher bietet sich Wasserstoff an, welches großtechnisch in UGS gespeichert wird. Die Untersuchung der Wasserstoffverträglichkeit von Untergrundgasspeichern war deshalb Hauptgegenstand des Leitprojektes „Underground Sun Storage“ der RAG Austria AG. Es wurde in den vergangenen drei Jahren untersucht, welche Auswirkungen die Speicherung eines Gasgemisches mit bis zu 10 % Wasserstoff in einer ehemaligen Erdgaslagerstätte hat. An Hand von Laborversuchen, Simulationen und einem In-situ Versuch im industriellen Maßstab an einer existierenden Lagerstätte konnte die Eignung von porösen Strukturen für die Speicherung nachgewiesen werden. Die Integrität einer Lagerstätte dieses Typs wurde nachgewiesen

Mit Unterstützung der Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) Österreichs und des Klima- und Energiefonds der österreichischen Bundesregierung startete das Forschungsprojekts „Underground Sun Conversion“. Ein Konsortium unter Führung der RAG möchte an diesem Gasfeld die in-situ Methanisierung von Wasserstoff untersuchen.

Inhalt der Arbeiten dieses Projektes sind Teilfragen, die sich aus den chemischen Veränderungen im Untergrund ergeben. Konkret erfolgen Untersuchungen an Bohrkernen einschließlich Langzeit-Einlagerungsversuche, Untersuchungen zur Zementalterung und thermodynamischen Untersuchungen.

Das Ziel dieses Projektes ist es somit, Teilaspekte der Realisierbarkeit einer unterirdischen in-Situ Methanisierung zu untersuchen und Aussagen zur Realisierbarkeit einer solchen Vorgehensweise zu treffen. Inhalt des Gesamtprojektes „Underground Sun Conversion“ ist es auch, Aussagen zur Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf andere Speicher zu generieren.

Das Forschungsvorhaben gliedert sich in fünf Arbeitspakete (AP). Dies entspricht den Schwerpunkten dieses Projektes

AP 1: Beurteilung des Kernmaterials

AP 2: Untersuchung der Auslaugung der Speicherstruktur durch Wasserzufuhr

AP 3: Zementalteration

AP 4: Veränderung physikalischer Kennwerte im Gasgemisch

AP 5: Einfluss der thermodynamischen Eigenschaften bei Änderungen der Gaszusammensetzung auf das Bohrungsmodell

Die detaillierte Vorgehensweise (Versuchsparameter z.B. Gaszusammensetzung, Versuchsdrücke usw.) in den entsprechenden Arbeitspaketen wird im Verlauf des Gesamtprojektes „Underground Sun Conversion“ präzisiert bzw. angepasst.

2 Experimentelles Vorgehen

Die Bestimmung der Gaspermeabilitäten erfolgt im Regelfall mit Stickstoff als Messgas. Dazu werden die Kerne in eine Messzelle nach Rickmann (Fa. Westphal Präzisionstechnik) in eine Gummimanschette eingespannt und mit einem Seitendruck von ca. 100 bar beaufschlagt. Die Messzelle ist ausgelegt für zwei verschiedene Kerndurchmesser, 30 mm und 50 mm. Es können in beiden Fällen Kerne mit einer Länge bis zu 100 mm eingespannt werden. Abbildung 1 zeigt die Kerneinspannung.



Abbildung 1: Kerneinspannung nach Rickmann

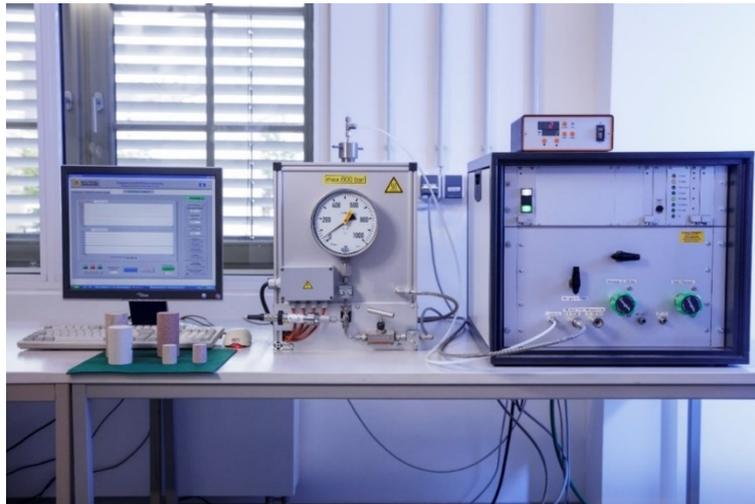


Abbildung 2: Messplatz zur Bestimmung der Gaspermeabilität

Für die Ermittlung der Gaspermeabilitäten wird der angelegte Druck des Messgases sowie das permeierte Gasvolumen aufgezeichnet. Aus dem Anstieg des permeierten Volumens gegen die Zeit wird der Volumenstrom ermittelt. In Abbildung 2 ist der Messplatz dargestellt.

Die Auswertung erfolgt auf Grundlage des gemessenen Volumenstroms, des Eingangsdrucks des Messgases und der Dimension des Kerns nach Gl. (1)

$$k = \frac{\eta \cdot l \cdot Q}{A \cdot \Delta p \cdot (1 + \Delta p / 2)} \quad \text{Gl. (1)}$$

k	-	Permeabilität	[m ²]
Q	-	Volumenstrom	[m ³ /s]
A	-	Querschnittsfläche des Kerns	[m ²]
Δp	-	Druckdifferenz	[Pa]
l	-	Kernlänge	[m]
η	-	dynamische Viskosität des Messgases ¹	[Pa s]

Die Messungen erfolgen unter vorgegebenen Eingangsdruck bis zur Konstanz des gemessenen Volumenstromes. Die für die Berechnung der Permeabilität erforderlichen temperatur- und druckabhängigen Gasviskositäten wird aus den vom National Institute of Standards and Technology (NIST) bereitgestellten Daten entnommen.

¹ Viskosität unter Messbedingungen (Druck, Temperatur)

Abbildung 4 zeigt die bereitgestellten Kerne der Storengy Deutschland. Diese Kerne sind im Vergleich sehr tonhaltig und zeigen eine deutliche Heterogenität mit verschiedenen Einschlüssen.

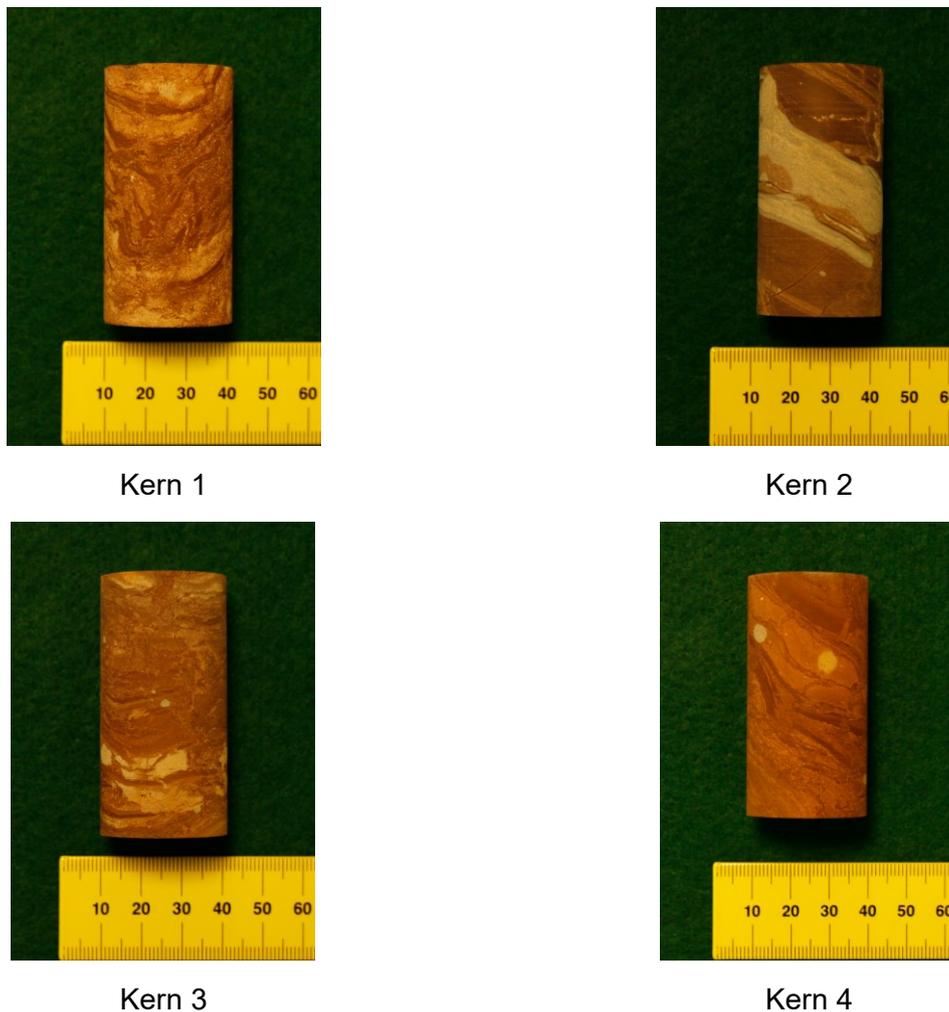


Abbildung 4 Kernmaterial Storengy DE

In Tabelle 2 sind die gemessenen Gaspermeabilitäten zusammengefasst.

Tabelle 2: Gemessene Gaspermeabilitäten an Kernen der Storengy Deutschland

Kernbezeichnung	Gaspermeabilität [m ²]
Kern 1	4.70 10 ⁻¹⁸
Kern 2	2.85 10 ⁻¹⁹
Kern 3	1.70 10 ⁻¹⁸
Kern 4	6.05 10 ⁻¹⁸

Insgesamt weisen die Kerne eine Gaspermeabilität mit einer Größenordnung von 10⁻¹⁸ m² auf. An einem Kern wurde die Wasserpermeabilität bestimmt. Die Injektionsdrücke betragen dabei zwischen 45- und 60 bar.

Abbildung 5 zeigt das von der RAG zur Verfügung gestellte Kernmaterial.

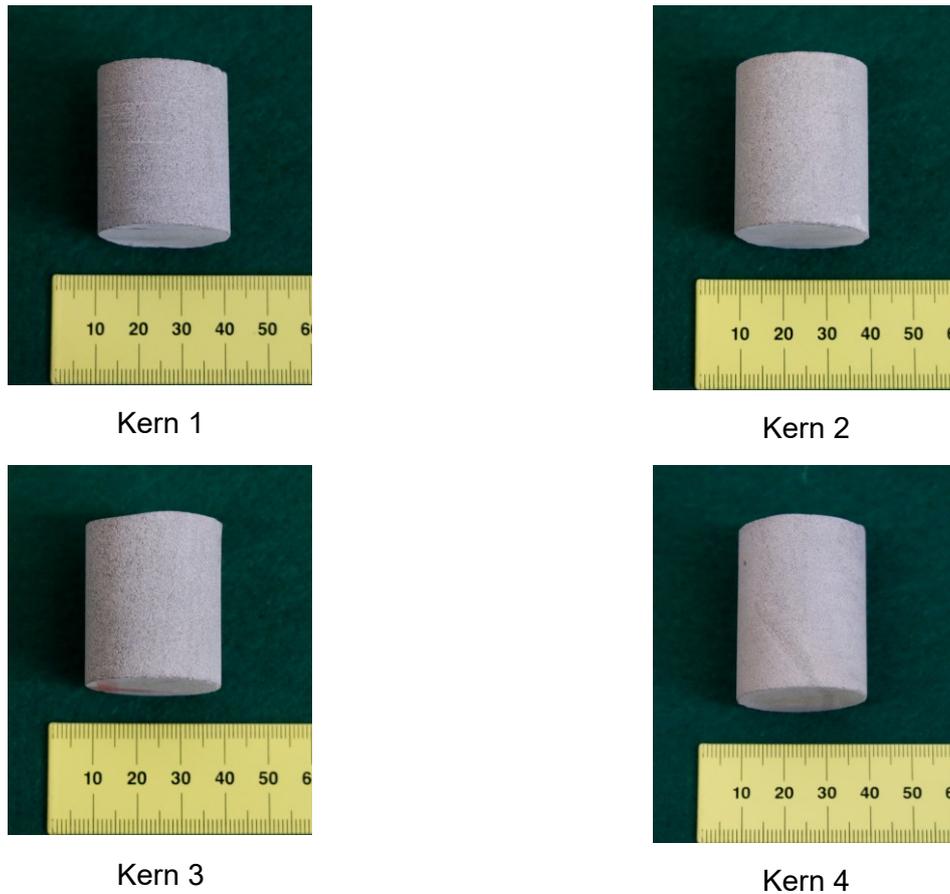


Abbildung 5: Kernmaterial RAG

In Tabelle 3 sind die gemessenen Gaspermeabilitäten zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der gemessenen Permeabilitäten an Kernen der RAG Austria

Kernbezeichnung	Gaspermeabilität [m ²]
Kern 1	6.2 10 ⁻¹⁶
Kern 2	2.5 10 ⁻¹⁸
Kern 3	8.0 10 ⁻¹⁸
Kern 4	6.9 10 ⁻¹⁷

Insgesamt weisen die Kerne eine Gaspermeabilität mit einer Größenordnung von 10⁻¹⁶ m² bis 10⁻¹⁸ m² auf.

3.2 Rückbefeuchtung

Bei der Methanisierung entsteht neben dem Reaktionsprodukt Methan auch Wasser. Die Wassersättigung im Gestein nimmt damit bei der Methanisierung zu. Das gebildete Wasser kann dann zur Auslaugung (Salzlösung aus Gestein) führen, wodurch sich möglicherweise Änderungen im Quellverhalten von Tonen ergeben. Weiterhin ändern sich bei den verschiedenen Zyklen der Befüllung und Einspeisung dadurch die relativen Permeabilitäten.

Grundlage der Untersuchungen bildeten die bereitgestellten Kerne. Nach der Bestimmung der Gaspermeabilität wurden die Kerne mit Wasser in der Apparatur durchströmt. Das durchströmte Wasser wurde aufgefangen und auf seinen Salzgehalt hin untersucht.

Zur Untersuchung und Bewertung der Rückbefeuchtung und der Auslaugung der Speicherstruktur wurden die Wasserpermeabilitäten der Kerne bestimmt. Abbildung 6 zeigt das Permeationswasser und den Kern 1 der Storengy FR nach dem Ausbau.



Abbildung 6: Wasser aus dem Permeationsversuch und zerbrochener Kern nach dem Ausbau

Der Kern hatte eine Gaspermeabilität von 843 mD ($8.32 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$). zu Beginn der Messung der Wasserpermeabilität betrug diese 4,58 mD ($4.52 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$). Die bestimmte Massezunahme nach der ersten Messung betrug 5 Ma.-%. Anschließend erfolgte die Lagerung des Kerns in gesättigter Wasserdampfatmosfera. Die darauffolgende Messung zeigte einen deutlichen Anstieg der Wasserpermeabilität auf 165 mD mit konstanten Werten. Mit fortschreitender Messzeit und dem permeiertem Volumen stiegen die gemessenen Permeabilitäten deutlich an bei fallenden Injektionsdrücken. Dies deutete auf Veränderung des Kerns hin. Ein weiteres Anzeichen war, das Austragen von Material aus dem Kern. Die zeigte sich durch Trübung des Permeationswassers. Beim Ausbau des Kerns waren Risse am Kern zu erkennen, welche zu einem Stabilitätsverlust führten. Der Kern konnte nicht im Ganzen ausgebaut werden (s. Abbildung 6). In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Permeationsmessungen zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Permeationsmessungen am Kern 1 der Storengy FR

Kernbezeichnung	Permeabilität [m ²]
Gaspermeabilität	$8.32 \cdot 10^{-13}$
Wasserpermeabilität, 1. Messung	$4.52 \cdot 10^{-15}$
Wasserpermeabilität, 2. Messung	$1.68 \cdot 10^{-13}$

Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Untersuchung des Kerns 1, bereitgestellt von der Storengy Deutschland, beobachtet. Auch an diesem Kern mit einer Gaspermeabilität von $4.70 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ wurde die Wasserpermeabilität bestimmt.

Zu Beginn der Messung betrug die Wasserpermeabilität $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$. Mit steigender Messdauer viel die Permeabilität auf $5.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$. Das permeierte Wasser zeigte eine Trübung. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Permeationsmessungen am Kern 1 der Storengy DE

Kernbezeichnung	Permeabilität [m ²]
Gaspermeabilität	$4.7 \cdot 10^{-18}$
Wasserpermeabilität, 1. Messung	$1.2 \cdot 10^{-16}$
Wasserpermeabilität, 2. Messung	$5.0 \cdot 10^{-17}$

Nach dem Öffnen der Permeationsmesszelle wurde eine trübe Flüssigkeit an der Oberseite (Kernaustritt) des Kerns beobachtet. Abbildung 7 zeigt den Kern in der Manschette und nach dem Ausbau aus der Permeationsmesszelle.

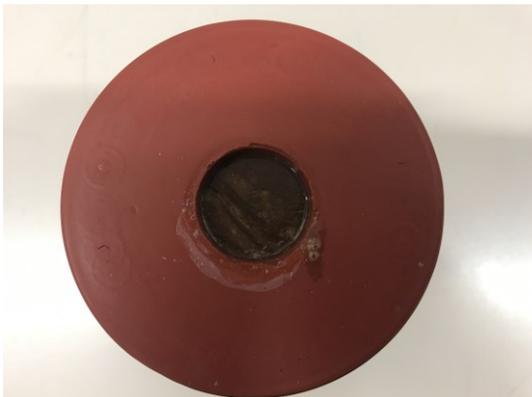


Abbildung 7: links Kern in der Prüfzelle, rechts nach dem Ausbau

Der Kern zeigte deutliche Anlösungserscheinungen und Risse. Einige Teile des Kerns waren abgesplittert. Dieses Verhalten ist auf das unregelmäßige Quellen von Tonen bzw. Tonschichtungen zurückzuführen.

Bei den Kernen bereitgestellt durch RAG handelte es sich um Reservoirgesteine aus zwei verschiedenen Bohrungen, Typ 1 und Typ 2. Die Kerne der beiden Reservoirs unterschieden sich in ihrer Körnung und in ihrem Tongehalt. In Tabelle 6 sind die gemessenen Permeabilitäten zusammengefasst.

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen Permeabilitäten an Kernen der RAG

Kernbezeichnung	Permeabilität [m ²]			
	Typ 1 Kern 1	Typ 2 Kern 1	Typ 2 Kern 2	Typ 2 Kern 3
Gaspermeabilität	1.87 10 ⁻¹³	1.9 10 ⁻¹³	7.2 10 ⁻¹⁴	9.3 10 ⁻¹³
Wasserpermeabilität, 1. Messung	2.55 10 ⁻¹⁴	5.5 10 ⁻¹⁷	1.4 10 ⁻¹⁵	1.2 10 ⁻¹⁴
Wasserpermeabilität, 2. Messung	2.16 10 ⁻¹⁴	1.6 10 ⁻¹⁶	1.6 10 ⁻¹⁵	-

Die Kerne zeigen eine Gaspermeabilität im Bereich von 10⁻¹⁴ m² bis 10⁻¹³ m² auf. Nach der Bestimmung der Gaspermeabilität erfolgte die Messung der Wasserpermeabilität mit anschließender Lagerung in wassergesättigter Atmosphäre im Exsikkator. Die gemessenen Wasserpermeabilitäten waren nach der 2. Messung geringer bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit gleich denen der 1. Messungen. Der Kern 3 (Typ 2) konnte nicht erneut vermessen werden. Die zum Teil in den Kernen enthaltenen Tonbestandteile führten bei Kontakt mit Wasser zu einer Quellung mit einhergehendem deutlichen Stabilitätsverlust. Der Kern konnte nach der ersten Messung nicht im Ganzen ausgebaut werden.



Abbildung 8: Kerne nach der Messung und Ausbau aus der Messzelle.

Insgesamt zeigen die Versuche an Kernen des Reservoirgesteins, dass eine Rückbefeuchtung unter definierten Bedingungen möglich und sinnvoll ist.

Bei einigen Kernen zeigte sich, dass stabile Messwerte nach der Einlagerung erreicht werden konnten.

3.3 Untersuchungen an Tonkernen

Die Bewertung von Tonkernen als Deckgebirge spielt der Nachweis der Dichtigkeit einer Speicherstruktur eine wichtige Rolle. Im besonderen Maße gilt dies für den Nachweis gegenüber Behörden und der öffentlichen Wahrnehmung.

Vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass ein deutlicher Einfluss der Wassersättigung bei der Messung der Wasserpermeabilität besteht. Mit zunehmender Wasseraufnahme der Kerne sank die Permeabilität deutlich. Dies ließ den Schluss zu, dass die Kerne vor den Untersuchungen rückbefeuchtet werden müssen, um entsprechende validierte Ergebnisse zur Bewertung zu erhalten.

Zur Beurteilung der Rückbefeuchtung an Tonkernen wurde 2 Kerne in gesättigter Wasserdampfatmosfera im Exsikkator drucklos gelagert. Abbildung 9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Massenzunahme.

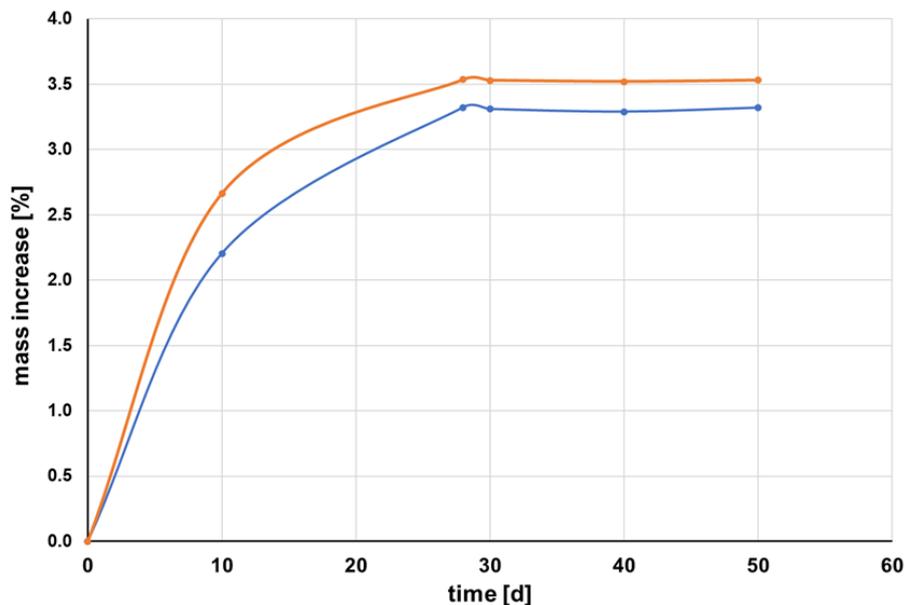


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Kerne.

Bereits nach 10 Stunden wurde eine Massenzunahme von 2-3 Ma.-% beobachtet. Im weiteren zeitlichen Verlauf stieg die Massenzunahme weiter an. Nach ca. 30 Stunden wurde das Plateau mit den Endwerten von 3,3 bzw. 3,5 Ma.-% erreicht. Mit weiterer Einlagerungsdauer erfolgte keine weitere Massezunahme. In Abbildung 10 sind die untersuchten Kerne dargestellt.



Abbildung 10: Untersuchte Tonkerne RAG

Bereits nach 24 Stunden Lagerungsdauer wurde an einem der Kerne Abplatzungen beobachtet. Dieses Verhalten ist auf das unregelmäßige Quellen von Tonen bzw. Tonschichtungen zurückzuführen. Der zweite untersuchte Kern blieb über den gesamten Versuchszeitraum stabil.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Kerne rückbefeuchtet werden können. Wenn die Kerne durch die Rückbefeuchtung keine Schäden aufweisen, können Sie für weitere Versuche genutzt werden.

3.4 Auslaugung Speicherstruktur

Zur Untersuchung der Auslaugung der Speicherstruktur wurde das permeierte Wasser aufgefangen und ionenchromatographisch untersucht. Abbildung 11 zeigt die permeierten Wässer am Beispiel von einigen Kernen.

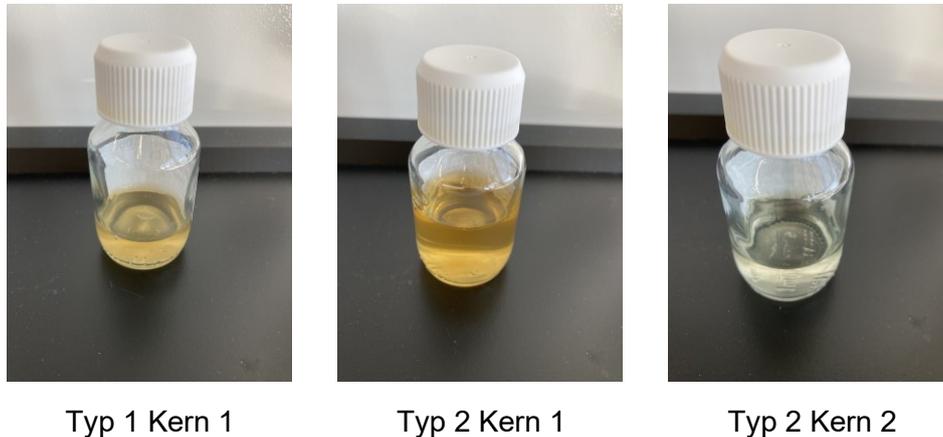


Abbildung 11: permeierten Wässer

Zu Beginn der Messung wurden die Kerne langsam mit deionisiertem Wasser durchströmt und für 24 Stunden eingeschlossen, um eine entsprechende Zeit zur Herauslösung von Salzbestandteilen zu gewährleisten. Anschließend erfolgte dann der eigentliche Permetionsversuch.

Aus der ionenchromatographische Analyse wurde dann der absolute Salzgehalt berechnet und auf die Masse des Kerns bezogen. In Tabelle 7 sind die berechneten Ionenkonzentrationen bezogen auf die Gesteinsmasse zusammengefasst.

Tabelle 7: Vergleich der gemessenen Ionenkonzentration bezogen auf g/Tonne Gestein an Kernen der RAG

Ion	g /Tonne Gestein			
	Typ 1 Kern 1	Typ 2 Kern 1	Typ 2 Kern 2	Typ 2 Kern 3
Natrium	414	289	235	337
Kalium	408	278	7	215
Calcium	19	99	14	125
Magnesium	5	15	9	31
Chlorid	569	560	301	161
Fluorid	-	-	-	-
Bromid	-	-	-	-
Nitrat	-	-	-	-
Sulfat	1262	1242	1262	1424

Im Falle der Formationen I und II wurden Chlorid und Sulfat als Anionen im Bereich von 300 bis 600 g/Tonne Gestein nachgewiesen. Interessanterweise ist der bestimmte Sulfatgehalt mit 1,2 bis 1,4 kg/Tonne Gestein verhältnismäßig hoch.

Die Kerne der Formation 3 zeigt ein deutlich anderes Verhalten. Die Konzentration der An- und Kationen ist geringer (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Vergleich der gemessenen Ionenkonzentration bezogen auf g/Tonne Gestein an Kernen der RAG und Storengy France

	g /Tonne Gestein			
	Kern 1	Kern 2	Kern 3	Kern 1 (Storengy FR)
Natrium	7.5	109.9	6.5	154
Kalium	0.5	4.5	0.5	11
Calcium	1.4	5.8	1.0	36
Magnesium	0.2	4.6	0.3	9
Chlorid	2.7	27.3	3.4	1177
Fluorid	0.1	0.2	0.1	-
Bromid	0.1	0.3	0.1	-
Nitrat	0.3	2.3	0.3	-
Sulfat	9.3	48.7	8.6	952

Grundsätzlich führt das gebildete Wasser bei der Methanogenese zu zwei Effekten:

1. Verdünnung des Lagerstättenwassers durch die Bildung von Wasser bei der Methanogenese
2. Zunahme der Wassersättigung im Gestein, dadurch ein Herauslösen von Salzen.

Auf Grundlage der Versuche lassen sich keine eindeutigen Aussagen zur Auslaugung der Speicherstruktur treffen. Hintergrund ist die Tatsache, dass sich in den Bohrkernen Reste der verwendeten Bohrspülung befinden. Dies zeigen die ungewöhnlich hohen Konzentrationen einzelnen Ionen, wie beispielsweise Sulfat.

Um Aussagen zu einer Auslaugung zu treffen, sollte das mitgeführte Wasser auf ihre Ionenkonzentration beobachtet werden.

4 Zementalteration

Kohlendioxid schädigt über lange Zeiträume hinweg Zemente. Die Ausprägung dieser Zementalteration hängt stark von der Zementzusammensetzung, der chemischen Umgebung und der Gaszusammensetzung ab. Der vor Ort eingesetzte Zement muss hinsichtlich seiner Stabilität auf dieses Sauer gas untersucht werden. Außerdem ist unbekannt, welche Auswirkungen hohe Wasserstoffgehalte auf die Alterung mit CO_2 haben.

4.1 Einlagerungsversuche

Zur Beurteilung des Einflusses von Wasserstoff und Kohlendioxid auf den Bohrungszement wurden Einlagerungsversuche, Permeabilitätsmessungen und röntgendiffraktographischen Untersuchungen (XRD) an Zementkernen durchgeführt. Die Einlagerungsversuche wurden über einen Zeitraum von 12 Monaten in mit Wasser gesättigter Gasatmosphäre mit einer Zusammensetzung von 80 % H_2 und 20 % CO_2 im Autoklaven bei 40 °C und 100 bar durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten nach 6 und 12 Monaten Einlagerung, so dass auf Grundlage der Messungen Aussagen zum zeitlichen Verhalten von Zementveränderungen möglich sind.

Abbildung 12 zeigt exemplarisch zwei Zementkerne vor der Einlagerung.

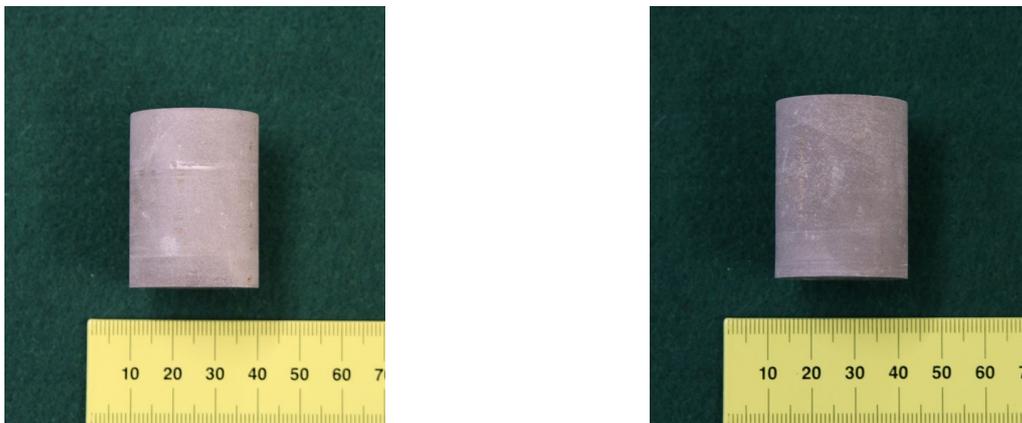


Abbildung 12 Zementkerne vor der Einlagerung

An den bereitgestellten Zementkernen wurden vor der Einlagerung die Gaspermeabilitäten mit Stickstoff bestimmt. In Tabelle 9 sind die ermittelten Gaspermeabilitäten der Zementkerne vor der Einlagerung zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen an den Zementkerne vor der Einlagerung

Kern Nr.	Permeabilität [m ²]
2a	1.10E-19
2b	1.17E-19
3a	2.15E-20
3b	5.63E-20
4a	1.35E-19
4b	8.92E-20
5a	2.34E-19
5b	2.07E-19
Mittelwert	1.21E-19

Die ermittelten Gaspermeabilitäten der Zementkerne differiert im Bereich von $1 \cdot 10^{-19}$ und $8 \cdot 10^{-20}$ m². Ursachen hierfür ist die Heterogenität innerhalb der einzelnen Zementkerne. Diese Streuungen sind aber erfahrungsgemäß in einer tolerierbaren und üblichen Größenordnung.

Nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten wurden die ersten Kerne entnommen. Die maximale Einlagerungsdauer betrug 12 Monate. Der Autoklav wurde langsam abgekühlt und anschließend der Druck im Autoklav langsam reduziert. Die allmähliche langsame Druckentspannung ist zwingend erforderlich, um eine Schädigung des Kerns durch einen schnellen Druckwechsel auszuschließen.

Die eingelagerten Zementkerne zeigten nach einer Einlagerung von 6 Monaten bei einer visuellen Sichtprüfung zu jeder Entnahme keine Risse oder Abplatzungen. Dies deutet auf keine Schädigung des Kerns während der Druckentlastung beim Öffnen des Autoklavs hin. Innerhalb des Autoklavs konnte keine biologische Aktivität in Form eines Biofilms beobachtet werden. Zur Veranschaulichung dienen Abbildung 13 bis Abbildung 15.

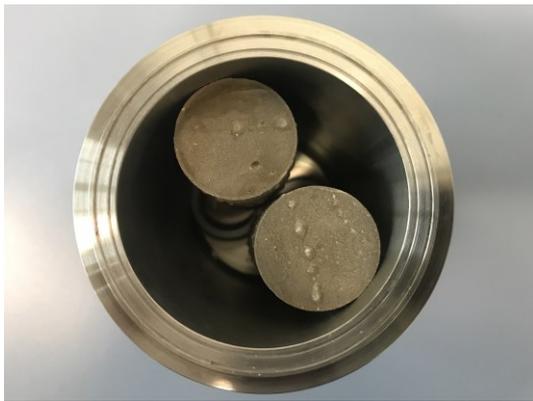


Abbildung 13: Mit Zementkernen gefüllter Autoklav nach sechs Monaten Einlagerung nach dem Öffnen

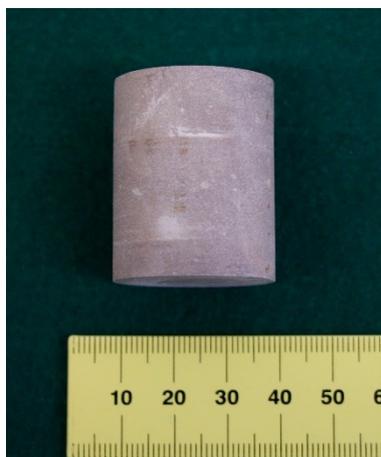


Abbildung 14: Zementkern 2a nach einer Einlagerungsdauer von sechs Monaten



Abbildung 15: Zementkern 5a nach einer Einlagerungsdauer von sechs Monaten

Nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten wurden an den Kernen deutliche farbliche Änderungen beobachtet. In Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Kerne nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten.



Abbildung 16: Zementkern 3a nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten



Abbildung 17: Zementkern 4a nach einer Einlagerungsdauer 12 Monaten

In Tabelle 10 sind die gemessenen Gaspermeabilitäten vor und nach der Einlagerung aller Kerne zusammengefasst. Alle Messungen wurden unter analogen Versuchsbedingungen (injektionsdruck, manteldruck) durchgeführt.

Tabelle 10: Gaspermeabilitäten der Zementkerne vor und nach der Einlagerungsdauer im Vergleich

Einlagerungszeit [Monate]	Kern-Nr.	Permeabilität [m ²]	
		vor Einlagerung	nach Einlagerung
6	2a	1.1 10 ⁻¹⁹	2.9 10 ⁻¹⁹
	5a	2.3 10 ⁻¹⁹	1.1 10 ⁻¹⁸ *
12	3a	1.3 10 ⁻¹⁹	2.3 10 ⁻¹⁹
	4a	2.3 10 ⁻¹⁹	7.8 10 ⁻¹⁸ *

* Kern vermutlich gerissen.

Die gemessenen Gaspermeabilitäten der eingelagerten Zementkerne differieren im Bereich von $1 \cdot 10^{-18}$ und $3 \cdot 10^{-19}$ m². Die nach der Einlagerung gemessenen Permeabilitäten nehmen im Vergleich zu den Initialen Permeabilitäten bei allen Kernen zu. Diese Zunahme der Permeabilität der Kerne 2a und 3a ist bedingt durch Messunsicherheiten und entspricht der Schwankungsbreite der Kerne. Die Zunahme ist als nicht signifikant zu bewerten. Die Permeabilität der Kerne 5a (Einlagerungsdauer 6 Monate) und 4a (Einlagerungsdauer 12 Monate) ist eine Zehnerpotenzen höher als vor der Einlagerung und im Vergleich zu den anderen eingelagerten Kernen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Kerne 5a und 4a kleine Risse aufweisen.

4.2 Mikroskopische und röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Nach der Einlagerung wurden von den Kernen Anschliffe angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Abbildung 18 zeigt die Anschliffe der Kerne 5a und 4a nach einer Einlagerungsdauer von 6 bzw. 12 Monaten im Vergleich.

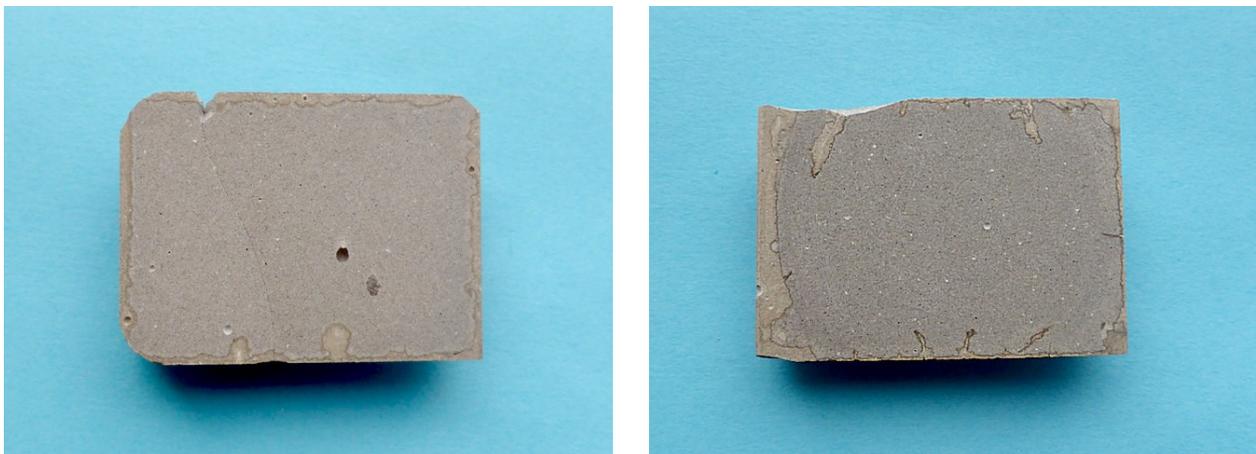


Abbildung 18: Vergleich der Anschliffe der eingelagerten Zementproben links Kern 5a, nach 6 Monaten, rechts Kern 4a nach 12 Monaten

Deutlich zu erkennen ist die Bildung eines Reaktionssaums an den Kanten der Kerne durch den Einfluss des Gasgemisches.

Zur Beurteilung des Reaktionssaums wurden mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die folgenden Abbildungen zeigen Ausschnitte der Reaktionsräume der Kerne mit entsprechender Einlagerungsdauer.

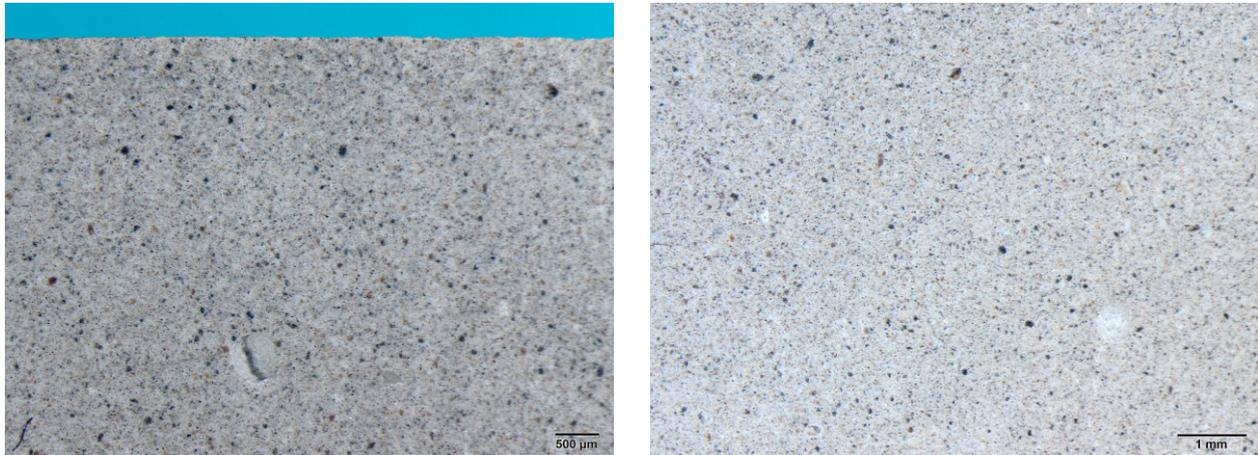


Abbildung 19: Mikroskopische Aufnahme des Kerns 5b, Nullprobe

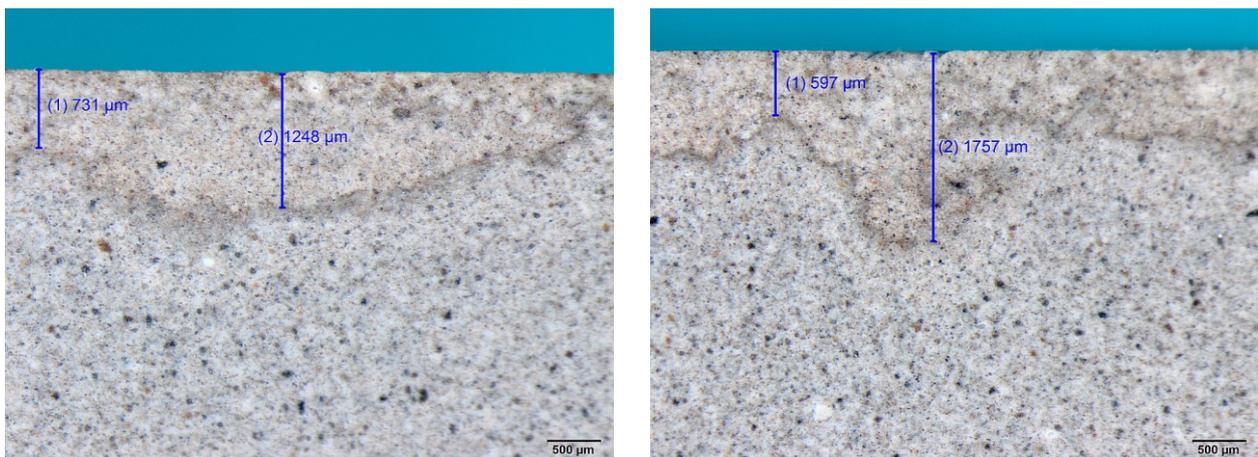


Abbildung 20: Kern nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten

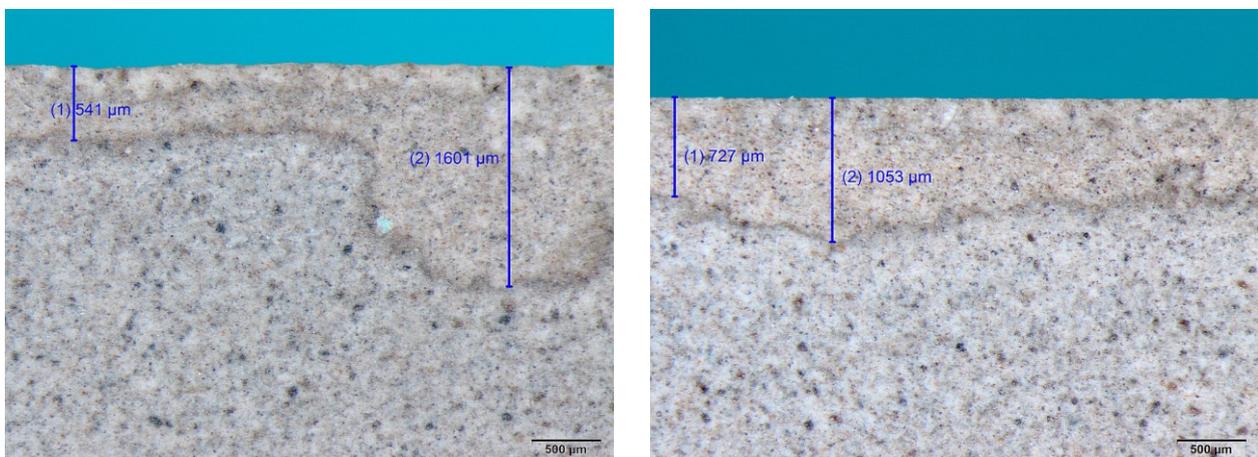


Abbildung 21: Kern nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten

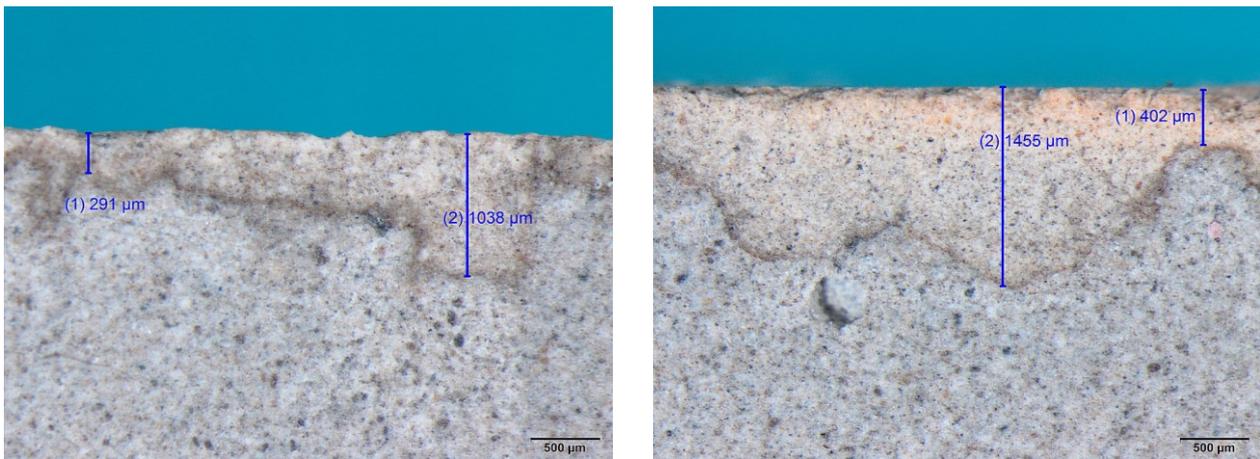


Abbildung 22: Kern nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten

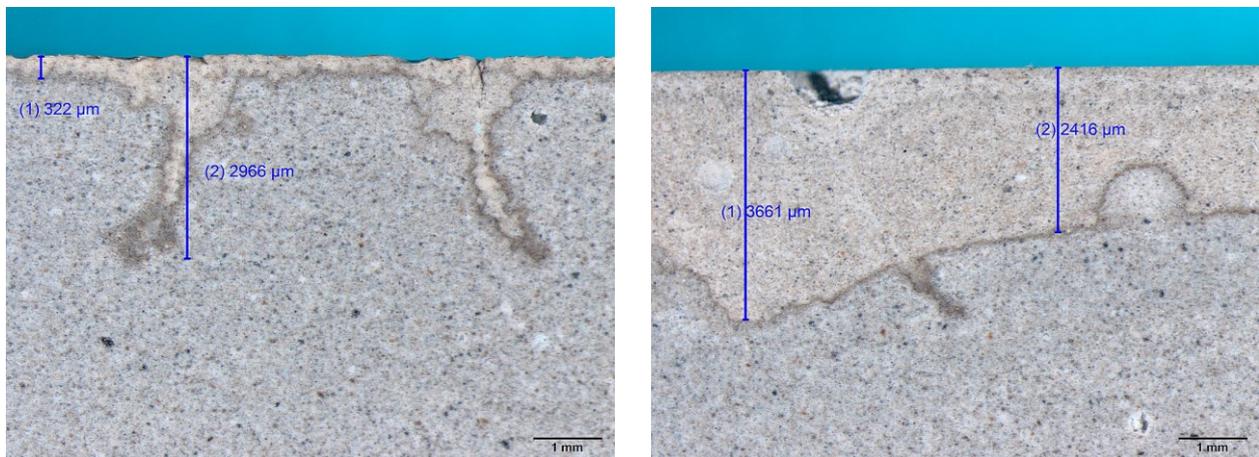


Abbildung 23: Kern nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten

Innerhalb der Proben bei gleicher Einlagerungsdauer ist der Reaktionssaum in unterschiedlichem Maße ausgebildet. Die Eindringtiefe hängt von der Beschaffenheit des Kerns ab. Auf Grund von kleinen Rissen und Heterogenität des Kerns kann die Eindringtiefe im Gegensatz zu glatten homogenen Oberflächen stark variieren.

Im Gegensatz zu den eingelagerten Proben zeigt die Nullprobe keine Reaktionszone im Randbereich. Das Gefüge ist ebenfalls sehr dicht, mit vereinzelt größeren Poren.

Auf Grundlage der ermittelten Eindringtiefen lässt sich beim Vergleich der Einlagerungsdauer kein signifikanter Unterschied zwischen 6 und 12 Monaten Einlagerungsdauer an den Proben erkennen. Die Qualität der Kerne, d.h. z.B. das Vorhandensein von Rissen, spielt hier eher eine Rolle beim Schadensbild.

Neben den mikroskopischen Untersuchungen erfolgte die Bestimmung des qualitativen mineralogischen Phasenbestandes mittels Röntgendiffraktometrie (XRD).

Es wurden grundsätzlich die in Tabelle 11 zusammengefassten Mineralphasen in unterschiedlichen Verhältnissen in der Reaktionszone und im Kernbereich detektiert.

Tabelle 11: Detektierte Mineralphasen an den untersuchten Zementkernen

Mineralphasen	Chemische Formel
Portlandit	Ca(OH)_2
Vaterit	CaCO_3
Calcit	CaCO_3
Dicalciumsilikat (Larnit)	Ca_2SiO_4 (C_2S)
Brownmillerit	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$
Ettringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Cristobalit	SiO_2
Quarz	SiO_2

Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen exemplarische für die eingelagerten Proben die Röntgendiffraktogramme des Kernbereichs und des Reaktionssaums Kerns 2a eingelagert für 6 Monate.

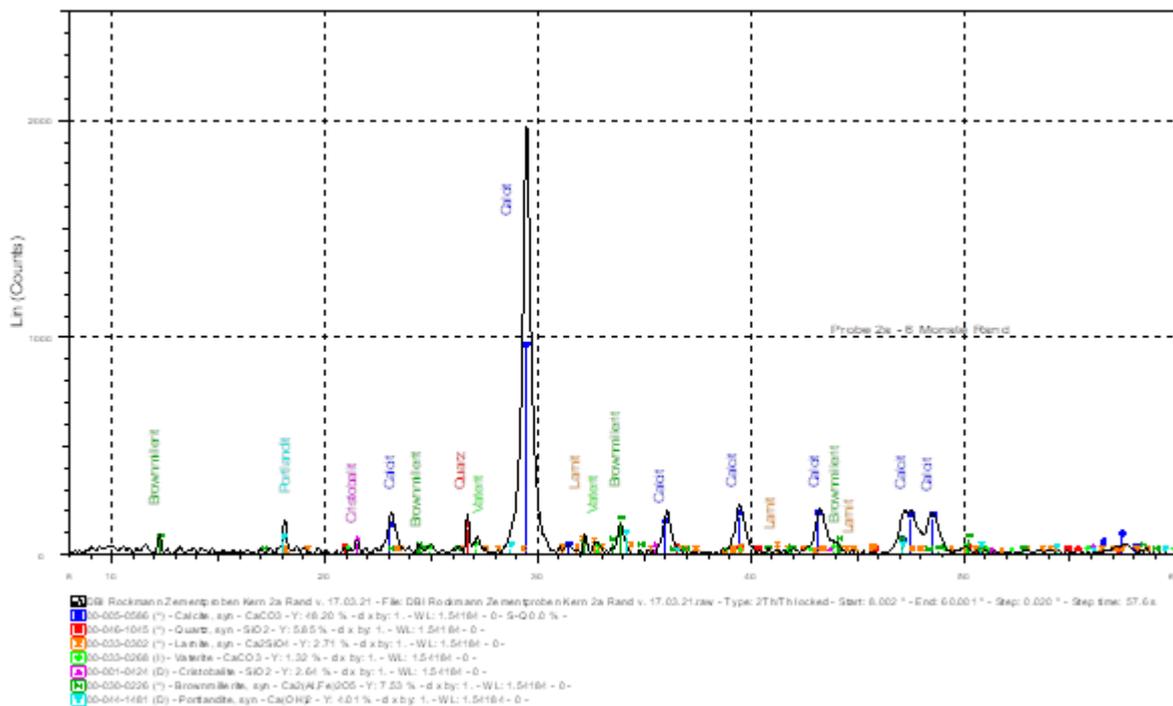


Abbildung 24: Röntgendiffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Randbereich

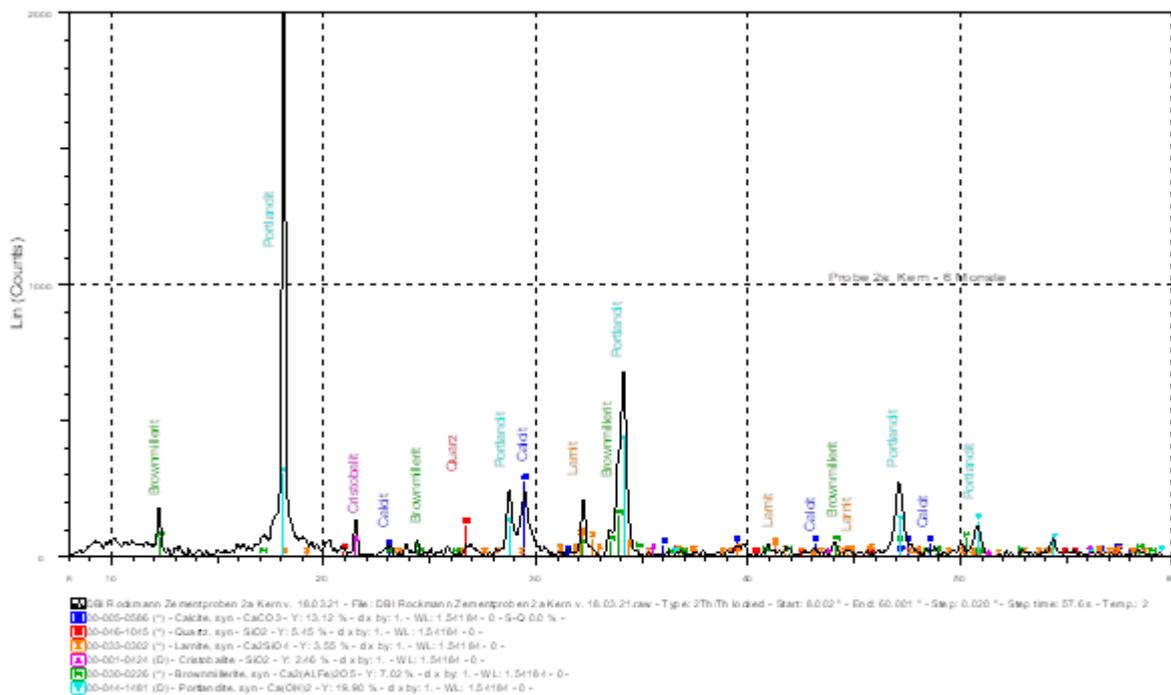


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Kernbereich

Die analysierten Mineralbestände unterschieden sich deutlich zwischen Kern- und Randbereich. Während im Kernbereich dominierend Portlandit (Calciumhydrat) sowie unhydratisierte Zementklinkerbestandteile (Larnit) zu analysieren sind, zeigt sich oberflächlich das Hydroxid carbonatisiert (Calcit und Vaterit). Aus den mineralogischen Analysen geht hervor, dass alle Proben oberflächlich eine Karbonatisierung erfahren haben.

In Tabelle 12 und in Tabelle 13 sind die chemischen Analysen des Reaktionssaums und des Kernbereichs des Kerns 4a nach einer Einlagerungsdauer von 12 Monaten zusammengefasst.

Tabelle 12: Chemische Analysen des Kerns 4a, eingelagert für 12 Monate am Randbereich

Element	Line	Net Counts	Atom %	Parameter	Gew.-%
O	K	8522	55.16	---	---
Na	K	215	0.74	Na ₂ O	0.91
Mg	K	322	0.69	MgO	1.09
Al	K	1395	2.02	Al ₂ O ₃	4.04
Si	K	7269	8.97	SiO ₂	21.22
S	K	401	0.38	SO ₃	1.20
K	K	1940	1.80	K ₂ O	3.33
Ca	K	26845	28.69	CaO	63.32
Ti	K	89	0.13	TiO ₂	0.41
Fe	K	752	1.42	Fe ₂ O ₃	4.47
Total			100.00		100.00

Tabelle 13: Chemische Analysen des Kerns 4a, eingelagert für 12 Monate am Kernbereich

Element	Line	Net Counts	Atom %	Parameter	Gew.-%
O	K	6221	56.66	---	---
Na	K	23	0.07	Na ₂ O	0.09
Mg	K	358	0.69	MgO	1.11
Al	K	1507	1.96	Al ₂ O ₃	3.98
Si	K	8405	9.37	SiO ₂	22.40
S	K	1226	1.06	SO ₃	3.38
K	K	130	0.11	K ₂ O	0.20
Ca	K	29563	28.32	CaO	63.22
Ti		90	0.12	TiO ₂	0.38
Fe	K	964	1.65	Fe ₂ O ₃	5.23
Total			100.00		100.00

Chemische Vergleichsuntersuchungen der Rand- und Kernbereiche der eingelagerten Körper lassen erkennen, dass in den Reaktionszonen (Randbereiche) eine Erhöhung der Alkali- sowie eine Reduzierung der Sulfatkonzentrationen festzustellen ist.

Abbildung 26 und Abbildung 27 zeigen Kerne, welche in reinem Kohlendioxid eingelagert wurden.

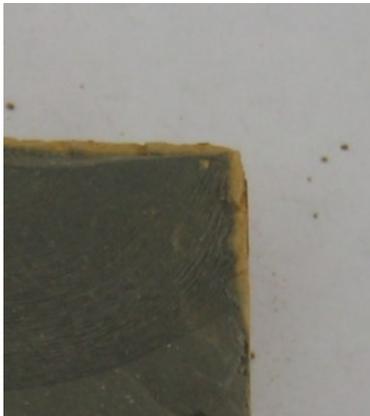


Abbildung 26: Zementkerne eingelagert in reinem überkritischem CO₂



Abbildung 27: Zementkern nach der Herstellung (links) und eingelagert in reinem überkritischem CO₂ (rechts)

Im Vergleich zu den durchgeführten Einlagerungsversuchen mit einer Gaszusammensetzung von 80 % H₂ und 20 % CO₂ im Autoklaven bei 40 °C und 100 bar zeigen sich deutliche Unterschiede zu Einlagerungen in reinem CO₂. In reinem CO₂ waren:

- Die Veränderungen im Randbereich waren deutlich ausgeprägter.
- Es wurde ein Herauslösen von Calcium und die Bildung von reinem SiO₂ beobachtet. Dies führte zu einem starken Stabilitätsverlust.

Zu berücksichtigen bleibt, dass bei der Einlagerung in reinem CO₂ andere Bedingungen in Bezug auf Druck und Temperatur herrschten. Es handelte sich um überkritisches CO₂. Dieser überkritische oder auch flüssige Zustand wird im H₂/CO₂-Gemisch nicht erreicht.

Die Kerne eingelagert in einem Gasgemisch 80 % H₂ und 20 % CO₂ im Autoklaven bei 40 °C und 100 bar zeigen die bereits aus anderen Einlagerungsversuche ohne CO₂ in der Gasphase bekannten Veränderungen (Carbonatisierung). Es kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilität des Bohrungszementes gegenüber des bei der Methanogenese eingesetzten Gasgemisches stabil ist.

5 Thermodynamische Daten

5.1 Veränderung physikalischer Kennwerte im Gasgemisch

Mit der Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid ändern sich physikalischen Kennwerte des Gases. Im folgenden Abschnitt sollen die für die Speicherung relevanten Daten näher betrachtet werden. Diese Parameter spielen auch für Betrachtung des Speicherbetriebs eine wichtige Rolle.

Zur Berechnung der thermodynamischen Daten wurde verschiedenen in der Gasindustrie eingesetzten Modelle betrachtet. Einige klassische Modelle berücksichtigen Wasserstoff nicht, da es im klassischen Erdgas nicht enthalten ist. Für die Berechnungen wurde die Zustandsgleichung GERG 2008 verwendet, da diese für Reinstoffe und Gemische über einen weiten Molenbruchbereich geeignet ist.

Für die Betrachtungen wurde von der in Tabelle 2 angegebenen Gaszusammensetzung ausgegangen.

Tabelle 14: Typische Erdgaszusammensetzung auf deren Basis die Gaseigenschaften für die unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen ermittelt wurden (Quelle: RAG)

Komponente	Symbol	Zusammensetzung [mol.-%]
Methan	CH ₄	98,33
Stickstoff	N ₂	0,84
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	0,08
Ethan	C ₂ H ₆	0,49
Propan	C ₃ H ₈	0,17
n-Butan	n-C ₄ H ₁₀	0,03
2-Methylpropan	i-C ₄ H ₁₀	0,03
n-Pentan	n-C ₅ H ₁₂	0,01
2-Methylbutan	i-C ₅ H ₁₂	0,01
n-Hexan	n-C ₆ H ₁₄	0,01

Zu diesem Gas wurde im Verhältnis von 4:1 Wasserstoff und Kohlendioxid zugemischt. Abbildung 28 zeigt den Vergleich der Dichten und Kompressibilitätsfaktoren mit zunehmender Wasserstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

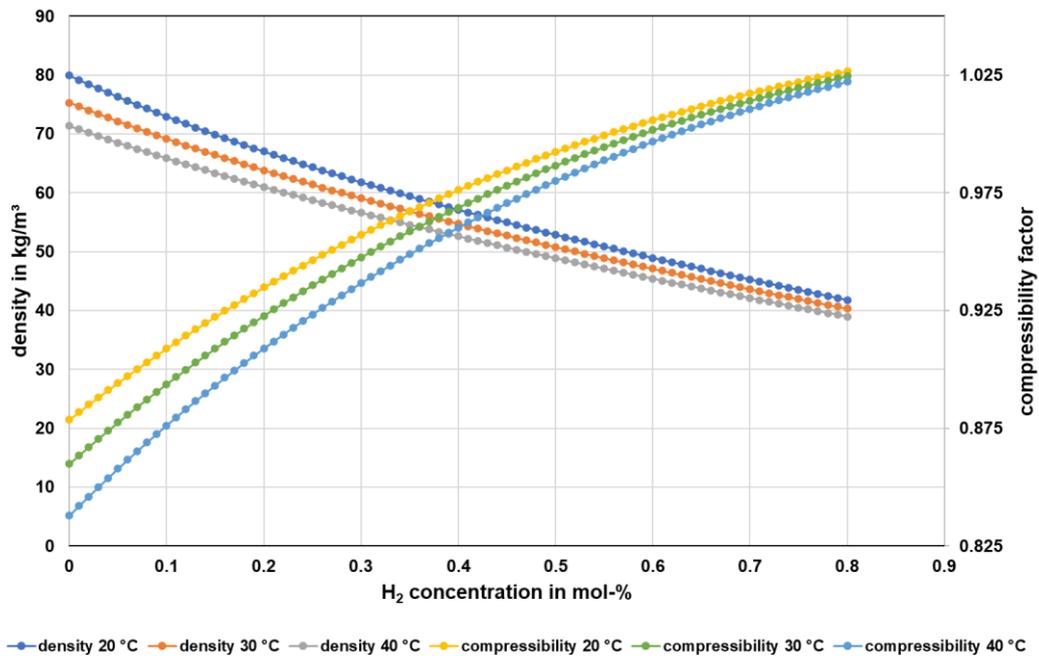


Abbildung 28: Vergleich der Dichten und des Kompressibilitätsfaktors in Abhängigkeit der Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen

Mit steigendem Anteil von Wasserstoff und Kohlendioxid (im Verhältnis H₂:CH₄ von 4:1) von nehmen die Dichten deutlich ab. Im Temperaturbereich von 20 °C bis 40 °C bewegen sich die Dichten im Bereich von 71 kg/m³ bis 80 kg/m³. Bei einer Konzentration von 80 mol-% Wasserstoff und 20 mol-% Kohlendioxid betragen die Dichten zwischen 41 kg/m³ und 38 kg/m³.

Der Kompressibilitätsfaktor nimmt mit steigendem Anteil von Wasserstoff und Kohlendioxid (im Verhältnis 4:1) erwartungsgemäß zu. Im Temperaturbereich von 20 °C bis 40 °C bewegen sich die Kompressibilitätsfaktoren im Bereich von 0,83 bis 0,87. Bei einer Konzentration von 80 mol-% Wasserstoff und 20 mol-% Kohlendioxid betragen die Kompressibilitätsfaktoren zwischen 1,22 und 1,26.

Abbildung 29 zeigt den Vergleich der Dichten und Joule-Thomson-Koeffizienten mit zunehmender Wasserstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

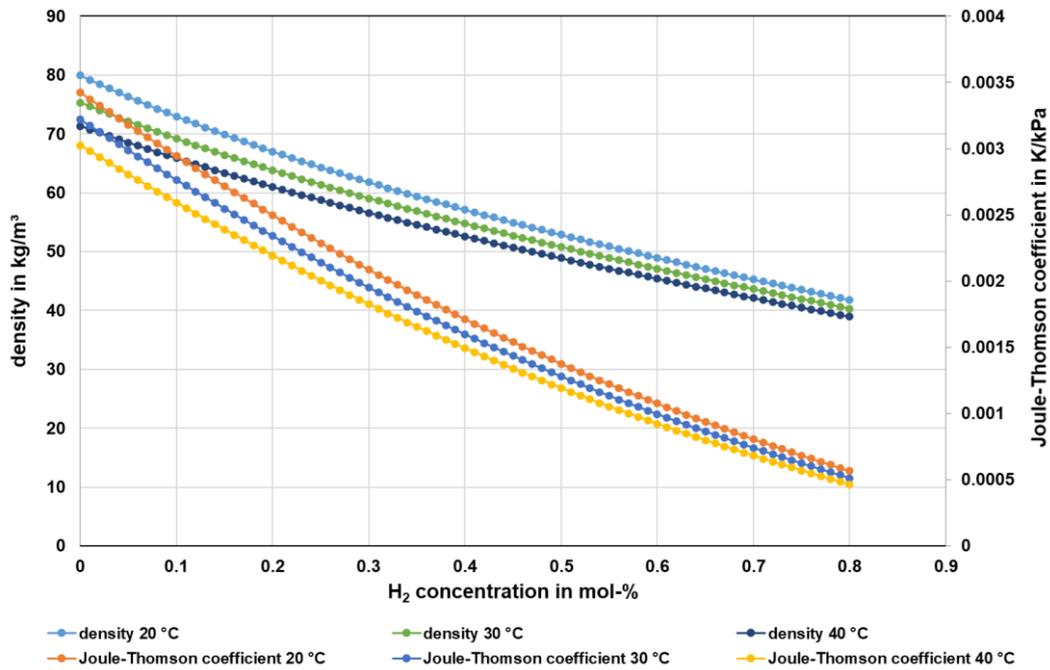


Abbildung 29: Vergleich der Dichten und des Joule-Thomson-Koeffizienten in Abhängigkeit der Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen

In Analogie zu den Dichten nimmt auch die Joule-Thomson-Koeffizienten steigendem Anteil von Wasserstoff und Kohlendioxid ab. Bei 20 °C bzw. 40 °C im reinen Erdgas beträgt der Joule-Thomson-Koeffizient 0,0034 K/kPa bzw. 0,0030 K/kPa. Bei einer Konzentration von 80 mol-% Wasserstoff und 20 mol-% Kohlendioxid betragen die Kompressibilitätsfaktoren bei den Temperaturbedingungen zwischen 0.00056 K/kPa und 0.00046 K/kPa.

Mit steigender Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid nimmt die Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich von 20 °C bis 40 °C ab.

Insgesamt hat die Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid einen erheblichen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften des Gases und müssen in der technischen Auslegung und im Speicherbetrieb berücksichtigt werden.

5.2 Löslichkeiten von Gasen

Die Löslichkeit von Gasen spielt bei der Methanogenese eine wichtige Rolle. Da es sich bei biologischen Prozessen grundsätzlich um eine Reaktion in der Flüssigphase handelt müssen die entsprechenden Substrate, in diesem Fall Wasserstoff und Kohlendioxid in die flüssige Phase übergehen. Im Folgenden sollen die Löslichkeiten von verschiedenen Gasen in Wässern dargestellt werden.

5.2.1 Löslichkeit von Methan

Die Löslichkeit von Methan ist über einen breiten Temperatur- und Druckbereichen gut untersucht. Abbildung 30 zeigt die Löslichkeit von Methan in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

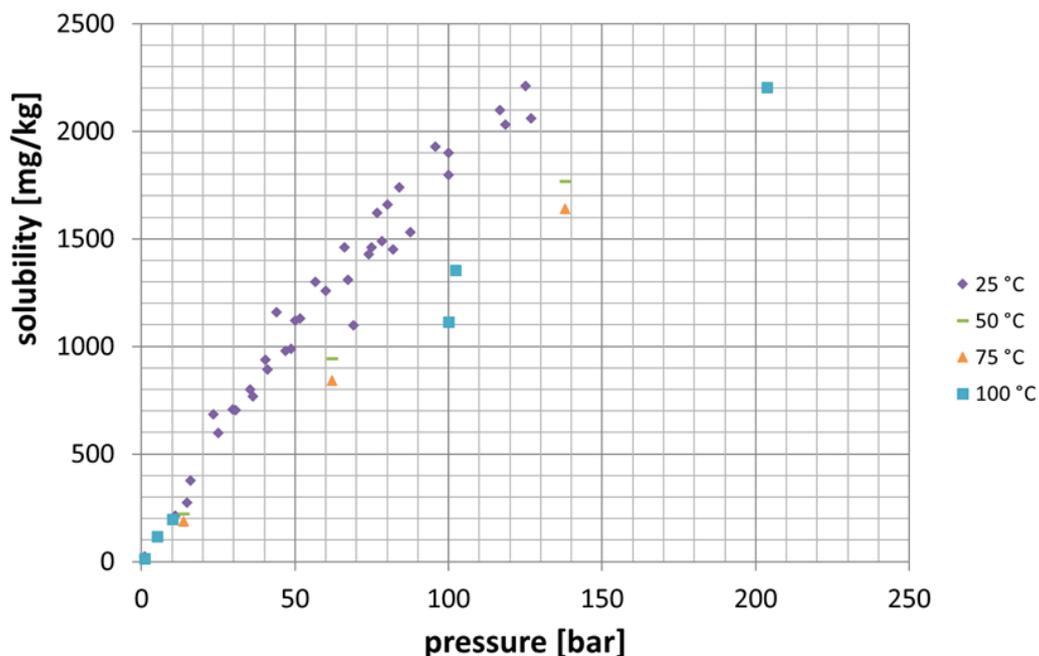


Abbildung 30: Löslichkeit von Methan in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [1,2,3]

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Methan ab. Mit steigendem Druck nimmt erwartungsgemäß die Löslichkeit zu.

Die Löslichkeit von Methan in salinaren Wässern bei hohen Drücken und Temperaturen ist im Vergleich zu Wasser weit weniger untersucht.

Abbildung 31 zeigt die Löslichkeit Methan bei 50 °C in Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration.

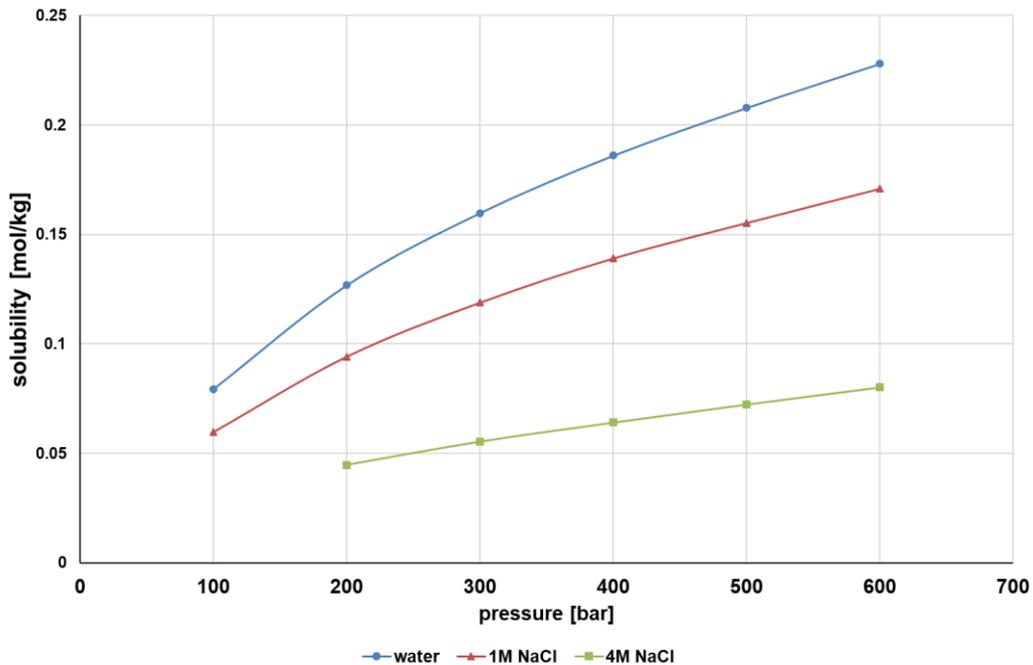


Abbildung 31: Löslichkeit von Methan in NaCl-Lösungen bei 50 °C in Abhängigkeit vom Druck und verschiedenen NaCl-Konzentrationen [4]

Allgemein gilt für die Löslichkeit, dass mit zunehmenden Salinität die Löslichkeit von Gasen im Lösungsmittel sinkt. Wie stark diese Änderung ist, hängt von dem jeweiligen Gas und von der Zusammensetzung ab.

5.2.2 Löslichkeit von Wasserstoff

Die Löslichkeit von Wasserstoff ist im Vergleich zu Methan weit weniger untersucht. Abbildung 32 zeigt die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

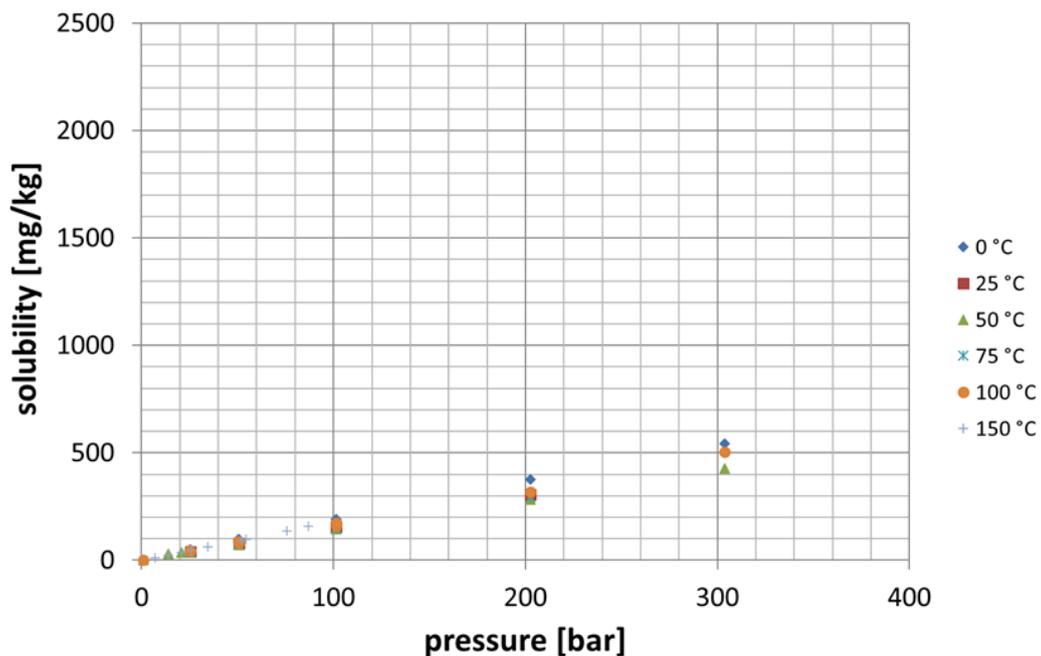


Abbildung 32: Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [5,6]

Der Vergleich der Löslichkeit von Methan und Wasserstoff zeigt, dass die Löslichkeit von Methan ca. 10-mal höher als von Wasserstoff. Abbildung 33 zeigt den Einfluss der Temperatur bei verschiedenen Drücken auf die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser [7,8].

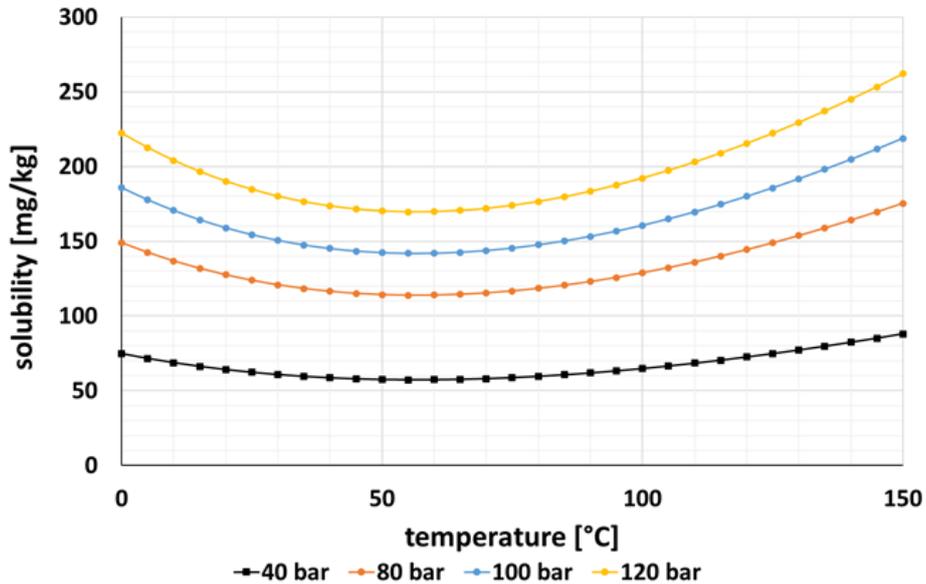


Abbildung 33: Einfluss der Temperatur bei verschiedenen Drücken auf die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser [7]

Im Temperaturbereich von 0-50 °C nimmt die Löslichkeit von Wasserstoff ab. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu. Dieses Verhalten von Wasserstoff wurde durch verschiedene in der Literatur durchgeführte Messungen und durch Simulationen bestätigt.

In jüngerer Literatur wurde verstärkt der Einfluss der Salinität auf die Löslichkeit von Wasserstoff untersucht. Abbildung 34 zeigt die Löslichkeit von Wasserstoff bei einer Temperatur von 50 °C in Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration. Mit steigender Salinität nimmt die Löslichkeit erwartungsgemäß ab.

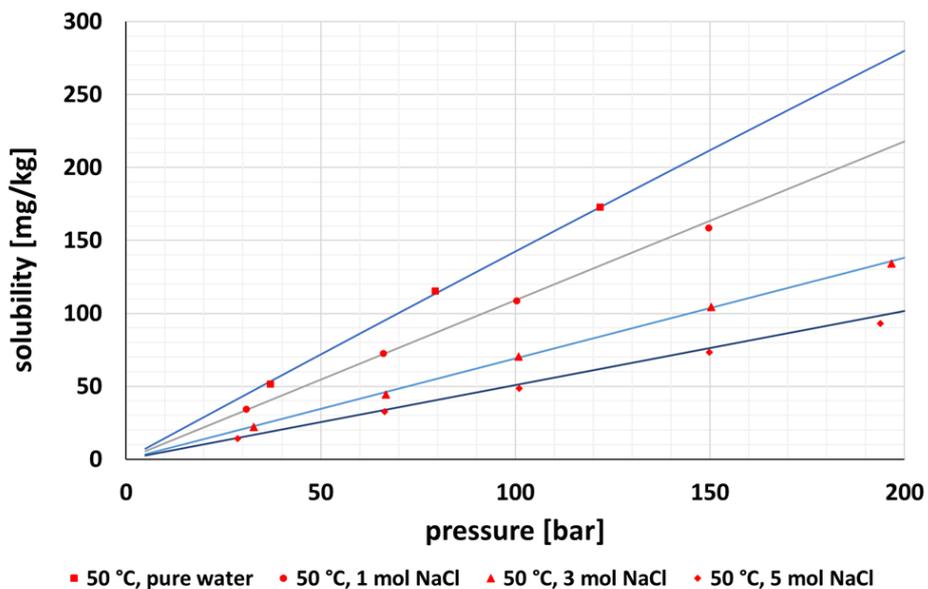


Abbildung 34: Löslichkeit von Wasserstoff in NaCl-Lösungen bei 50 °C in Abhängigkeit vom Druck und verschiedenen NaCl-Konzentrationen [7]

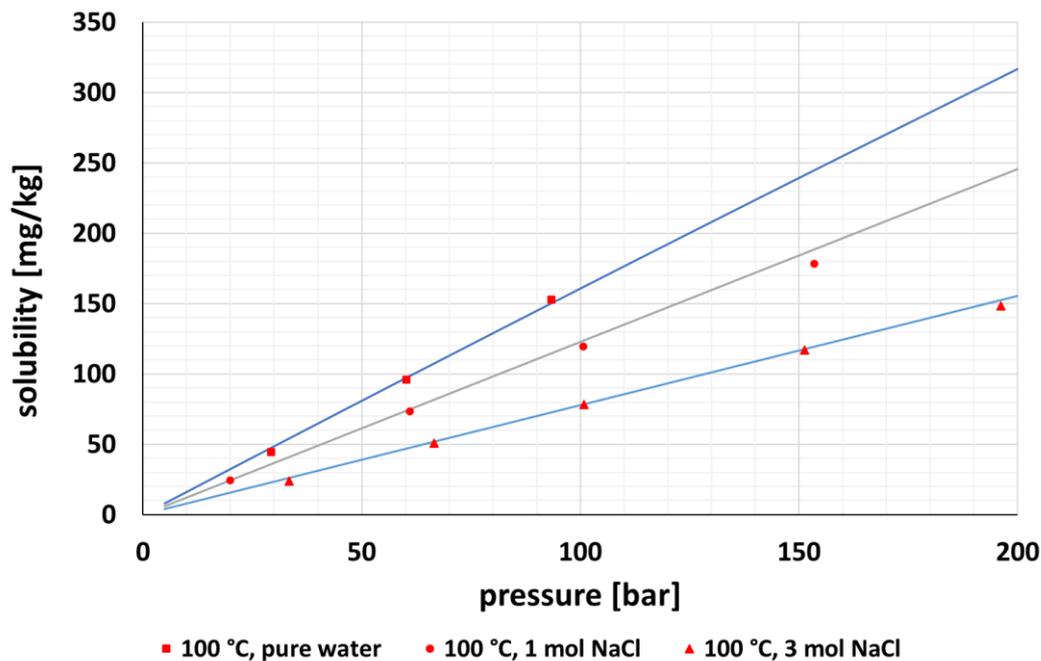


Abbildung 35: Löslichkeit von Wasserstoff in NaCl-Lösungen bei 100 °C in Abhängigkeit vom Druck und verschiedenen NaCl-Konzentrationen [7]

5.2.3 Gasgemische

Die Löslichkeit von Gasgemischen ist in einem deutlich geringeren Umfang untersucht. Es sind einige wenige Daten zur Löslichkeit von Methan und Kohlendioxid in der Literatur verfügbar [9]. Die Messungen wurden im hohen Druckbereich von 10 bis 50 MPa und im Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C in Wasser durchgeführt.

Die Molanteile des gelösten Methans in Wasser sinken dabei mit der Zunahme an Kohlenstoffdioxid im Gasgemisch. Die Löslichkeit von Methan sinkt in der Gegenwart von Kohlenstoffdioxid.

Wenn man dieses Verhalten auf ein Methan – Wasserstoff Mischgas projiziert sollte ein ähnliches Verhalten sichtbar werden. Methan ist bei niedrigeren Temperaturen besser löslich in Wasser als Wasserstoff, somit wird der Anteil an einem Mischgas gelöst in Wasser mit einem hohen Methangehalt immer größer sein als der mit einem hohen Wasserstoffanteil. Es ist anzunehmen, dass die einzelnen Molanteile die sich von jedem einzelnen Gas lösen direkt proportional mit der Gaszusammensetzung sind. Wenn größere Anteile eines Gases in der Mischung vorhanden sind, lösen sich auch mehr von diesem in Wasser.

Es kann mit den bisherigen Untersuchungen keine Aussage über das Löslichkeitsverhalten von Wasserstoff - Methan - Gemischen getroffen werden.

6 Modellierung Methanisierungsprozess

In diesem Arbeitspaket wurde der untertägige Bio-Methanisierungsprozess an einem konzeptionellen Reservoirmodell durchgeführt.

6.1 Modellerstellung

Die Vorgaben für das homogene Modell wurden von der RAG vorgegeben und sind in Tabelle 15 aufgeführt.

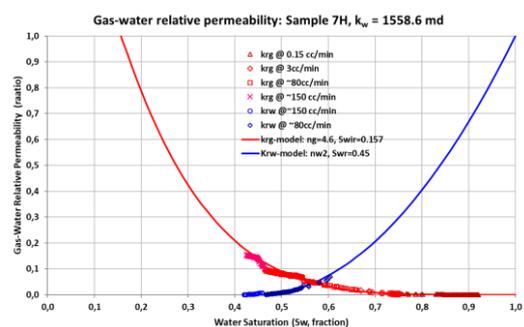
Tabelle 15: Input-Daten Reservoirmodell

Parameter	Einheit	Wert
Teufe, Top	m	1000
Teufe, Flanken	m	1005
Mächtigkeit	m	2
Porosität	%	30
Permeabilität X	mD	2000
Permeabilität Y	mD	2000
Permeabilität Z	mD	200
Druck, Top	bar	100
Temperatur	°C	40
Gas-Wasser-Kontakt	m	1003

Die relativen Permeabilitäten wurden experimentell bestimmt und von der RAG zur Verfügung gestellt. Zur mathematischen Beschreibung wurde das Corey-Modell hinterlegt.

Tabelle 16: Relative Permeabilitäten. Links: Werte, Rechts: Messdaten und Kurven Corey-Modell (durchgezogene Linien)

Parameter	Wert
Irreversible Wasserstättigung S_{wir}	0,157085
Restwassersättigung S_w	0,35
Restgassättigung S_g^2	0,05
Corey-Exponent Wasser N_w	2
Corey-Exponent Gas N_g	4,6



² Für CH₄

Die thermodynamischen Gasparameter und Löslichkeiten wurden den durchgeführten Laborversuchen entnommen (vgl. Kapitel 5.1).

Abbildung 36 zeigt die Ansicht des Reservoirmodells mit markierter Injektions- und Produktionsbohrung.

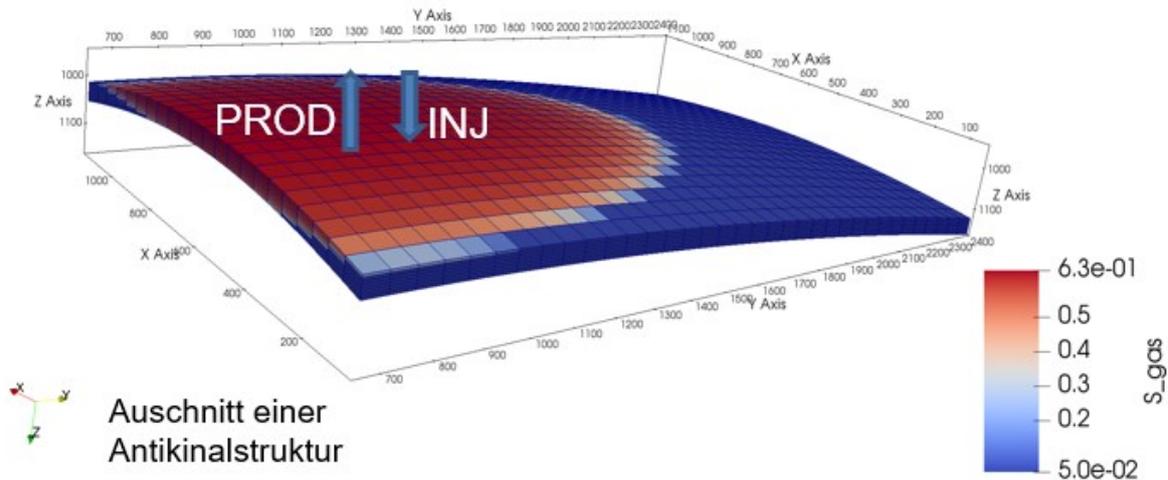


Abbildung 36: Ansicht Reservoirmodell mit markierter Injektions- und Produktionsbohrung. Aufgetragen ist die Gassättigung im Initialzustand

Die gewählte Modellstruktur stellt einen Teil einer typischen Antiklinalstruktur dar, wobei die Produktionsbohrung im Top liegt, und die Injektionsbohrung unterhalb: Injektion in die flüssige Phase (d.h. unterhalb des Gas-Wasser-Kontakts) und Produktion aus der Gasphase. Die Bohrungen haben einen Abstand von 255 m zueinander (vgl. Tabelle 18). Die Ausdehnung der Fläche beträgt 1.925.000 m². Die von der RAG vorgegebenen 50.000 m² konnten nicht umgesetzt werden, da die Simulation nicht konvergieren und bereits nach wenigen Zeitschritten abgebrochen wird. Wahrscheinlich besteht mit dem angedachten kleinen Grid eine Diskrepanz zwischen Modellvolumen und Druckentwicklung infolge der injizierten Gasvolumina.

Der Workflow für die Implementierung der mikrobiologischen Prozesse im Reservoir wurde während des parallel laufenden Projekts „Bio-UGS“ entwickelt. Die Prozesse selbst sind durch diverse Literaturen beschrieben:

- Methanogenese $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ Gl. (2)
- Acetogenese $2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$ Gl. (3)
- Sulfat-Reduktion $SO_4^{2-} + 5H_2 \rightarrow H_2S + 4H_2O$ Gl. (4)
- Eisen(III)-Reduktion $3Fe_2^{III}O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3^{II}O_4 + H_2O$ Gl. (5)

Weiterhin ist das mikrobielle Wachstum in Abhängigkeit der Nährstoffversorgung im Modell implementiert. Die genutzte Simulationssoftware (open Source, Dumux) verwendet dabei die Modellierungskonzepte nach Hagemann et al., 2014:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = S_w \psi^{growth} (c_w^S, c_w^A) \cdot n - \psi^{decay} \cdot n + \nabla \cdot (D_m \nabla n) \quad \text{Gl. (6)}$$

$$q^k = \phi S_w \gamma^k \frac{\psi^{growth}}{Y} n \quad \text{Gl. (7)}$$

und Megee et al., 1972

$$\psi_m^{growth} = \psi_{m,max}^{growth} \left(\frac{c_w^{k,1}}{\alpha_{m,1} + c_w^{k,1}} \right) \left(\frac{c_w^{k,2}}{\alpha_{m,2} + c_w^{k,2}} \right) \quad \text{Gl. (8)}$$

Gleichung (6) beschreibt die Dynamik der mikrobiellen Population, Gl. (7) das mikrobielle Wachstum und Gl. (8) die Dynamik bio-chemischer Reaktionen.

Der aktuelle Stand des Simulationsworkflow erlaubt die Modellierung von bio-reaktivem Transport in Abhängigkeit der verfügbaren Nährstoffmenge, sowie die Prozesse der Methanogenese und Sulfat-Reduktion. Acetogenese, Eisen(III)-Reduktion und Porenraumverstopfung („plugging“) müssen noch hinzugefügt werden, was im Rahmen des vorliegenden Projekts noch nicht möglich war.

Die Parameter zur Beschreibung des mikrobiellen Wachstums / Verfalls, der Methanogenese und Sulfat-Reduktion sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 17: Parameter des mikrobiellen Wachstums.

Parameter	Symbol in Gl. 6 - 8	Wert für Methanisierung	Wert für Sulfatreduktion
Maximale Wachstumsrate*	$\psi_{m,max}^{growth}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Verfallsrate*	ψ^{decay}	$0,2 / (24 \cdot 60 \cdot 60)$	$0,2 / (24 \cdot 60 \cdot 60)$
H ₂ -Halbgeschwindigkeitskonstante*	$\alpha_{m,1}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	-
CO ₂ -Halbgeschwindigkeitskonstante*	$\alpha_{m,2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-
SO ₄ -Halbgeschwindigkeitskonstante*	$\alpha_{m,2}$	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Ausbeutefaktor*	Y	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{13}$
Ertragskoeffizient	γ^k		5

* Parameter sind solche, die mittels Laborversuchen bestimmt werden können und so für die Kalibrierung des Modells dienen können

Die Formelzeichen c in den Gleichungen 6 – 8 beschreiben jeweils die Konzentrationen: der Index „k,1“ steht für die erste Nährstoffquelle, der „k,2“ für eine mögliche zweite (z.B. H₂, CO₂, SO₄, usw.).

Der Index „w“ steht für Wasser. Im Modell ist hinterlegt, dass alle vorher genannten Reaktionen in der Wasserphase ablaufen (dem Habitat der Mikroorganismen), jedoch können Reaktionsprodukte je nach vorliegendem auch in die Gasphase übertreten.

Bei den o.g. Parametern handelt es sich nicht um eine konkrete Kultur aus dem Reservoir der RAG, sondern um Standardwerte, die einem anderen Modell entnommen wurden³.

³ In Nutzung im parallel laufenden Projekt „Bio-UGS“. Modellparameter bereitgestellt durch TU Clausthal, die an der Simulation des mikrobiellen Wachstums / Verfalls und des Transports der Mikroorganismen im Porenraum mittels Dumux in den Projekten „H2STORE“ und „HyINTEGER“ forschte.

Es wurde ein einfacher Injektions- Shut-in- und Produktionszyklus mit folgenden Raten bzw. Konzentrationen der injizierten Gase hinterlegt:

Tabelle 18: Speicherzyklus

Parameter	Einheit	Wert
Abstand Injektions- zu Produktionsbohrung	m	255
Teufe der Perforation der Injektionsbohrung	m	1005 ⁴
Injektionsrate	kg/s	0,1
H ₂ -Anteil im Injektionsgas	Vol.-%	80
CO ₂ -Anteil im Injektionsgas	Vol.-%	20
Phase 1: Injektionszeit	d	60
Phase 2: Shut-In	d	120
Phase 3: Produktion	d	40

Der Zyklus für Injektion, Shut-In und Produktion orientiert sich an den Daten der RAG im Rahmen des projektes „Underground Sun Conversion“.

6.2 Modellierung und Diskussion der Ergebnisse

Mit dem vorliegenden Modell wurden folgende vier Fälle simuliert:

- Fall 1: Keine mikrobielle Aktivität
- Fall 2: Nur Methanogenese
- Fall 3: Nur Sulfatreduktion
- Fall 4: Methanogenese und Sulfatreduktion

Das mikrobielle Wachstum und Transport in Abhängigkeit der Nährstoffversorgung ist immer implementiert, wobei im 1. Fall die Anzahl der Mikroorganismen im Grid konstant Null beträgt.

Die Sulfatreduktion basiert auf dem Vorhandensein von SO_4^{2-} . Da keine Sulfatkomponente injiziert wird, basiert dieser Prozess ausschließlich auf SO_4^{2-} , das bereits initial im Reservoir vorhanden ist. In nachfolgender Tabelle ist die initiale Gaszusammensetzung angegeben. Auch hierbei handelt es sich um Standardwerte.

⁴ Das heißt unterhalb des Gas-Wasser-Kontakts, somit also in der flüssigen Phase

Tabelle 19: Initiale Gaszusammensetzung zur Berechnung

Komponente	Volumenanteil
CO ₂	0,0012
H ₂ S	0
SO ₄ ²⁻	0,0003375
C ₃ C ₆	0,0018
C ₂ H ₆	0,0059
N ₂	0,00869
CH ₄	0,98207 (Rest)

Der Speicherzyklus wie in Tabelle 18 dargelegt, wurde für alle 4 Simulationsfälle durchgeführt. Die nachfolgende Abbildung 37 zeigt exemplarisch für den Fall 1 das Produktionsmuster.

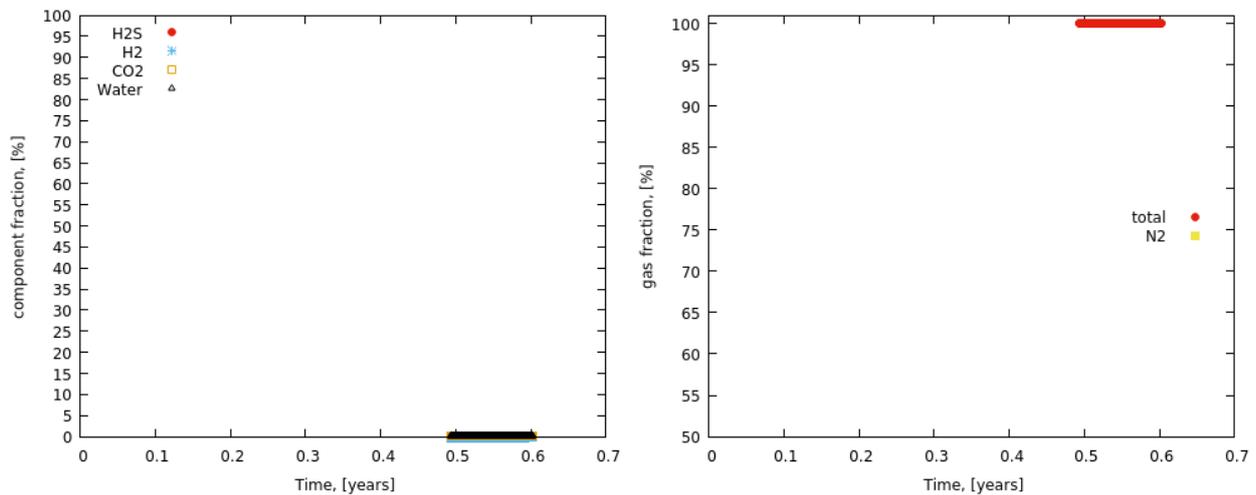


Abbildung 37: Produktionsmuster für den Fall 1: Links die im Ausspeichergas mitgeführte Komponenten (Rest ist Methan, s. Rechts)

Der Hauptanteil des gefördert Gases ist immer Methan (> 99,8 %), andere Komponenten werden nur in geringem Maß gefördert:

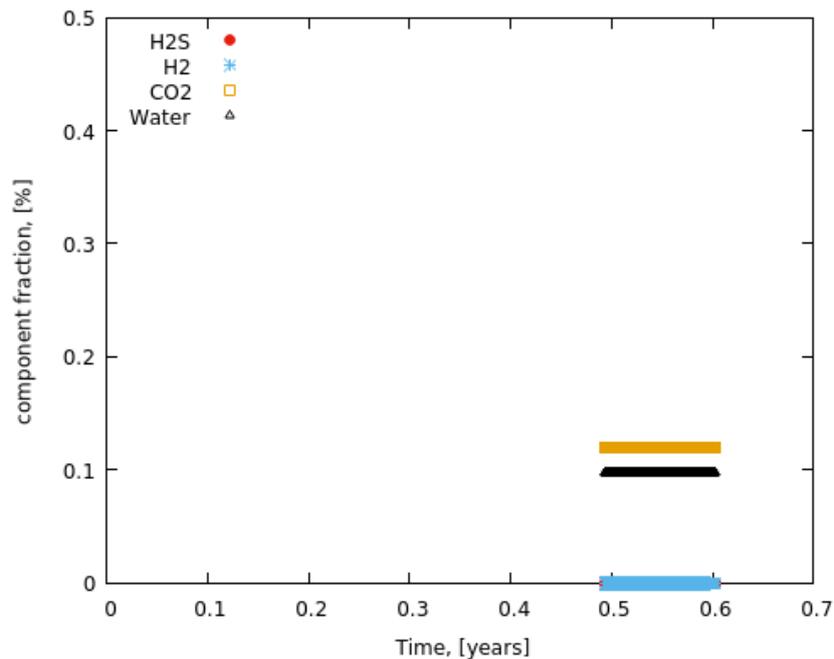


Abbildung 38: Anteil der im Methan mitgeförderten Komponenten im Fall 4

Abbildung 38 zeigt auf, dass für die hinterlegten Modellparameter (Zyklus, mikrobielle Aktivität) der Anteil der assoziierten Komponenten im Ausspeichergas konstant ist, und dass kein Wasserstoff mitgefördert wird. Daraus folgt, dass in diesem konkreten Fall der Wasserstoff bis zum Ende des Shut-In-Zeitraums vollständig umgesetzt wird. Der Grad der H₂S-Bildung ist im vorhandenen Beispiel praktisch nicht vorhanden. Dies kann einerseits an „unpassenden“ mikrobiellen Parametern für die H₂S-Bildung liegen, andererseits aber auch an unzureichender SO₄²⁻-Versorgung: vgl. Tabelle 17 und Tabelle 19.

Ein weiteres Problem ist für die konkret hinterlegte Kombination an mikrobiellen, Reservoir- und Speicherzyklusparametern. Wenn man die Anzahl der im Grid vorhandenen Mikroorganismen betrachtet, stellt man fest, dass diese Zahl stetig abnimmt, wobei während der Injektion wahrscheinlich die Verdrängung durch das injizierte Gas eine maßgebende Rolle spielt (Das Gas wird in die Wasserphase, dem Habitat der Mikroorganismen, injiziert). Dabei wird jedoch in den Simulationsfällen 2 und 4 die gesamte Zeit über H₂ konsumiert. Scheinbar reicht diese Nährstoffmenge aber nicht aus, um für ein reales Wachstum der Mikroorganismen zu sorgen:

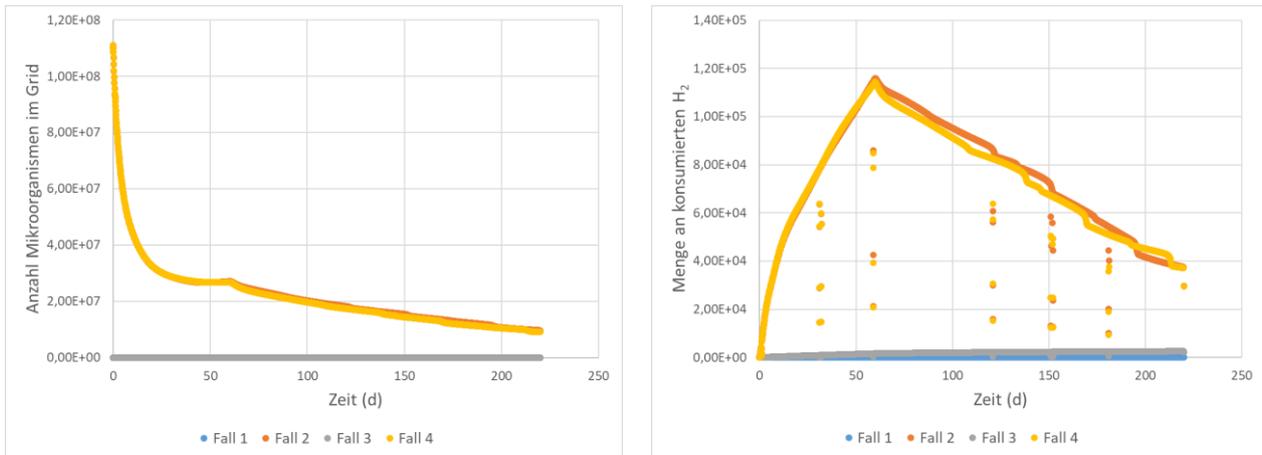


Abbildung 39: Mikrobielle Aktivität im Modell. Links: Anzahl Mikroorganismen im gesamten Grid, rechts: Menge an konsumiertem Wasserstoff

Die oben beschriebenen Sachverhalte liegen viel eher an der Kombination hinterlegter Parameter, als an einer praxisfernen Technologie per se. Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde keine Quantifizierung der Bio-Methanisierung, d.h. Bestimmung der tatsächlichen Methanbildungsraten, entsprechend der mikrobiellen Kultur vorgenommen. Die Modellparameter können jedoch anhand verschiedener Parameter (vgl. Tabelle 17) mittels Laborversuchen bestimmt werden.

Weiterhin wurde auch kein „Tuning“ verschiedener Parameter vorgenommen, um bestimmte Wunschergebnisse zu erzeugen und so „sinnvoller aussehende“ Ergebnisse (z.B. höhere Methanbildungsraten, weniger Verdrängung der Fluide im Reservoir, schnelleres mikrobielles Wachstum) künstlich zu erzeugen.

Grundsätzlich wurden die Möglichkeiten geschaffen, Untergrund-Bio-Methanisierung zu simulieren. Dabei sind der bio-reaktive Transport, die Methanogenese und Sulfat-Reduktion enthalten.

Acetogenese, Eisen(III)-Reduktion und Porenraumverstopfung („plugging“) müssen noch hinzugefügt werden, was im Rahmen des vorliegenden Projekts noch nicht möglich war.

Die Kalibrierung des mikrobiellen Wachstums mittels Laborversuchen wäre der erste Schritt zu einer Untergrund-Bio-Methanisierungssimulation im Feldmaßstab, die dann auch in einer kommerziellen Reservoir-Simulationssoftware durchgeführt werden kann. Der Workflow hierzu wird im parallel laufenden Projekt „Bio-UGS“ entwickelt. Diese Arbeiten sollen in der Folge dazu genutzt werden, Vorhersagen mittels Modellen treffen zu können und wirtschaftliche Betriebsszenarien zu entwickeln.

7 Zusammenfassung

Kernuntersuchungen

Die Untersuchungen zur Rückbefeuchtung zeigten, dass eine Messung ausschließlich der Gaspermeabilität für die Bewertung der Rückbefeuchtung nicht ausreichend ist. Eine Kombination aus Wasserpermeabilitätsmessung und Lagerung in wassergesättigter Atmosphäre bieten die entsprechende Datengrundlage der Bewertung.

Prinzipiell ist die Präparation von Kernen für weitere Untersuchungen unter realistischen Bedingungen schwierig. Die Stabilität der Kerne hängt vom Tongehalt und der Wassersättigung ab.

Die Dichtigkeit des Deckgebirges spielt bei der Bewertung von Speicherstrukturen eine wichtige Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass Kerne für verschiedene weiterführende Untersuchungen rückbefeuchtet werden können. Vorangegangene Untersuchungen zeigten deutlich, dass ein signifikanter Einfluss der Wassersättigung auf die Permeabilitäten besteht. Für weiterführende Untersuchungen sollten die Kerne entsprechend rückbefeuchtet werden.

Thermodynamische Daten

Die Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid führt zu einer deutlichen Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften. Mit steigendem Anteil von Wasserstoff und Kohlendioxid nehmen die Dichten und der Joule-Thompson-Koeffizient ab. Der Kompressibilitätsfaktor nimmt mit steigendem Anteil zu.

Die Gaslöslichkeit von Methan ist in der Literatur gut untersucht. Zur Löslichkeit von Wasserstoff sind nur vereinzelt Daten verfügbar. Die Löslichkeit von Gasen in salinaren Lösungen ebenfalls, speziell bei hohen Drücken und Temperaturen, nur vereinzelt untersucht. Aussagen über die Löslichkeit von Gasgemischen lassen sich auf Grundlage der Literatur nicht machen. Dies ist aber für die Bewertung und die Abschätzung von biologischen Wachstumsprozessen essentiell.

Zementalteration

Im Rahmen der Untersuchungen wurden bereitgestellte Zementkerne in mit Wasser gesättigter Wasserstoff/Kohlendioxid - Atmosphäre über einen Zeitraum von 6 und 12 Monaten bei einer Temperatur von 40°C und 100 bar eingelagert.

Die durchgeführten röntgendiffraktographischen Untersuchungen der Ausgangsproben und der eingelagerten Proben zeigt, dass die Ausgangsproben einen deutlichen Anteil an Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) enthielten. In den eingelagerten Proben hingegen konnte der Portlandit kaum bzw. nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Es wurde jedoch ein hoher Anteil von Vaterit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$) nachgewiesen. Vaterit entsteht bei der Umlagerung von Portlandit unter Einfluss von Kohlendioxid, Wasser sowie Druck und Temperatur.

In den letzten Jahren wurden im Rahmen der CO_2 -Abscheidung und –Speicherung Untersuchungen zur Stabilität von Zementsteinen unter Einfluss von überkritischem CO_2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten eine deutliche Schädigung des Zements durch auftretende starke Permeabilitätserhöhung und deutliche chemische Veränderung (herauslösen von Calcium aus dem Zementstein). Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurden im Falle von Wasserstoff keine signifikanten Veränderungen an den Kernen beobachtet.

Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Integrität des Zementsteins gegenüber feuchter Wasserstoffatmosphäre gegeben ist.

Modellierung

Die Modellierung der mikrobiologischen Entwicklung im Speicher ergab eine komplette Umsetzung des Wasserstoffs sowie sehr geringe H₂S-Bildungsrate. Zu diskutieren sind allerdings die Modellparameter. Es wurden verfügbare Standardparameter (Nahrungsverfügbarkeit, Wachstumsrate usw. herangezogen. Die realen Bedingungen werden von diesen Modellparametern abweichen, stehen aber aktuell nicht zur Verfügung. Die verschiedenen mikrobiologischen Prozesse lassen sich abbilden, so dass mit besserer Datenverfügbarkeit eine Modellanpassung möglich ist. Mit der anstehenden Modellweiterentwicklung wäre eine Simulation der möglicherweise auftretenden Porenraumverstopfung („plugging“) denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] Mao, Shide; Duan, Zhenhao; Zhang, Dehui; Shi, Lanlan; Chen, Yali; Li, Jing (2011): Thermodynamic modeling of binary CH₄–H₂O fluid inclusions. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (20), S. 5892–5902.
- [2] Liège, Xavier C. (2006): *Dissolution of Light Hydrocarbons in Drilling Muds, Prediction of the Nature of Reservoir Fluids Based on Gas Shows*. Dissertation. Technical University of Denmark, Lyngby. Department of Chemical Engineering.
- [3] Wang, Lu-Kun; Chen, Guang-Jin; Han, Guang-He; Guo, Xu-Qiang; Guo, Tian-Min (2003): Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. In: *Fluid Phase Equilibria* 207 (1), S. 143–154.
- [4] O'Sullivan, Thomas D.; Smith, Norman Obed (1970): Solubility and partial molar volume of nitrogen and methane in water and in aqueous sodium chloride from 50 to 125.deg. and 100 to 600 atm. In: *The Journal of Physical Chemistry* 74 (7), S. 1460–1466.
- [5] Gordon, Louis I.; Cohen, Yuval; Standley, David R. (1977): The solubility of molecular hydrogen in seawater. In: *Deep Sea Research* 24 (10), S. 937–941
- [6] Crozier, Thomas E.; Yamamoto, Sachio (1974): Solubility of hydrogen in water, sea water, and sodium chloride solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 19 (3), S. 242–244.
- [7] Chabab, Salaheddine; Théveneau, Pascal; Coquelet, Christophe; Corvisier, Jérôme; Paricaud, Patrice (2020): Measurements and predictive models of high-pressure H₂ solubility in brine (H₂O+NaCl) for underground hydrogen storage application. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (56), S. 32206–32220.
- [8] Torín-Ollarves, Geraldine A.; Trusler, J.P. Martin (2021): Solubility of hydrogen in sodium chloride brine at high pressures. In: *Fluid Phase Equilibria* 539, S. 113025.
- [9] Qin, Junfeng; Rosenbauer, Robert J.; Duan, Zhenhao (2008): Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System. In: *J. Chem. Eng. Data* 53 (6), S. 1246–1249.

Anhang

Anhang 1:	Diffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Randbereich	49
Anhang 2:	Diffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Kernbereich	50

Anhang 1: Diffraktogramm des Kerns 2a, eingelagert für 6 Monate Randbereich

