

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

Kurzfassung

Dipl.-Chem. Udo Lubenau
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Dr. Rico Rockmann
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Dipl.-Ing. Hagen Bültemeier
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

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

Kurzfassung

Juli 2021

DVGW-Förderkennzeichen G 201816
Storengy
VNG Gasspeicher GmbH (VGS)

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 Untergrundgasspeicher 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. Anhand 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 thermodynamische 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

2 Durchgeführte Untersuchungen

Im Rahmen des Projektes besteht die Notwendigkeit, Untersuchungen an Kernmaterialien vorzunehmen. Die Erfahrungen aller auf diesem Gebiet tätigen Laboratorien zeigen, dass sich Kernmaterial mit der Entnahme und der Lagerung verändert. Insbesondere spielt dabei das Austrocknen der Kerne durch die Umgebungsluft eine essenzielle Rolle, insbesondere Tonbestandteile verändern sich („Clay Swelling“). Systematische Untersuchungen zu dieser Fehlerquelle sind nicht publiziert, da solche Veränderungen standortspezifisch sind und der Kernzustand in Abhängigkeit von Entnahmejahr und Lagerung variieren kann.

Im ersten Schritt der Untersuchungen wurde an dem bereitgestellten Kernmaterial die Gaspermeabilität mit Stickstoff bestimmt, um erste Aussagen zur Verwendbarkeit und zur Durchlässigkeit des Kernmaterials zu erhalten.



Kern 1



Kern 2

Abbildung 1.1: Kernmaterial der Storengy France



Kern 1



Kern 2

Abbildung 1.2: Kernmaterial Storengy Deutschland



Kern 1



Kern 2

Abbildung 1.3: Kernmaterial RAG

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. 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.

Die Bewertung von Tonkernen als Deckgebirge spielt der Nachweis der Dichtheit 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. 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.

Zur Untersuchung der Auslaugung der Speicherstruktur wurde das permeierte Wasser aufgefangen und ionenchromatographisch untersucht. 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 Permeationsversuch.

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.

Zementalteration

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 % H₂ und 20 % CO₂ 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.

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.



Abbildung 1.4: Zementkerne nach einer Einlagerungsdauer von sechs Monaten (links) und nach 12 Monaten (rechts)

In Tabelle 1.1 sind die gemessenen Gaspermeabilitäten vor und nach der Einlagerung aller Kerne zusammengefasst. Alle Messungen wurden unter analogen Versuchsbedingungen (injektionsdruck, manteldruck) durchgeführt.

Tabelle 1.1: 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.

Nach der Einlagerung wurden von den Kernen Anschliffe angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Abbildung 1.5 zeigt die Anschliffe der Kerne 5a und 4a nach einer Einlagerungsdauer von 6 bzw. 12 Monaten im Vergleich.



Abbildung 1.5: 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.

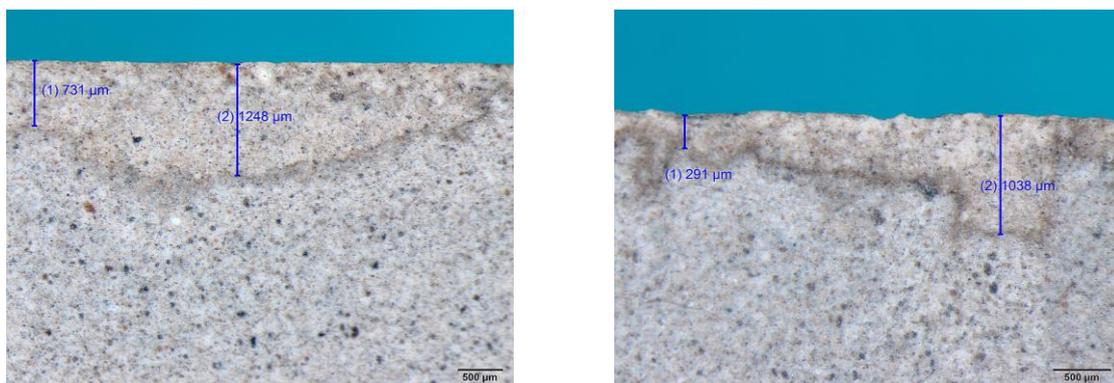


Abbildung 1.6: Kerne nach einer Einlagerungsdauer von 6 Monaten (links) und nach 12 Monaten (rechts)

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.

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).

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.

Thermodynamische Daten

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.

Zu einem Erdgas der Gruppe H wurde im Verhältnis von 4:1 Wasserstoff und Kohlendioxid zugemischt. Abbildung 1.7 zeigt den Vergleich der Dichten und Kompressibilitätsfaktoren mit zunehmender Wasserstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

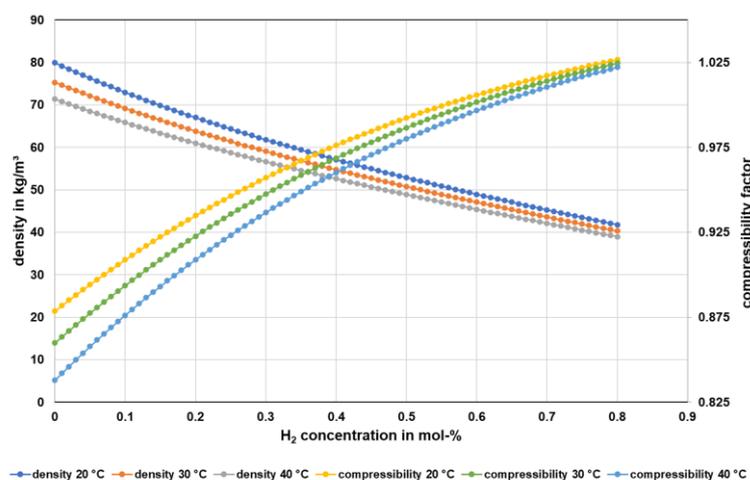


Abbildung 1.7: Vergleich der Dichten und des Kompressibilitätsfaktors in Abhängigkeit der Zumischung von Wasserstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen

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.

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.

Die Löslichkeit von Methan ist über einen breiten Temperatur- und Druckbereichen gut untersucht. Abbildung 1.8 zeigt die Löslichkeit von Methan in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

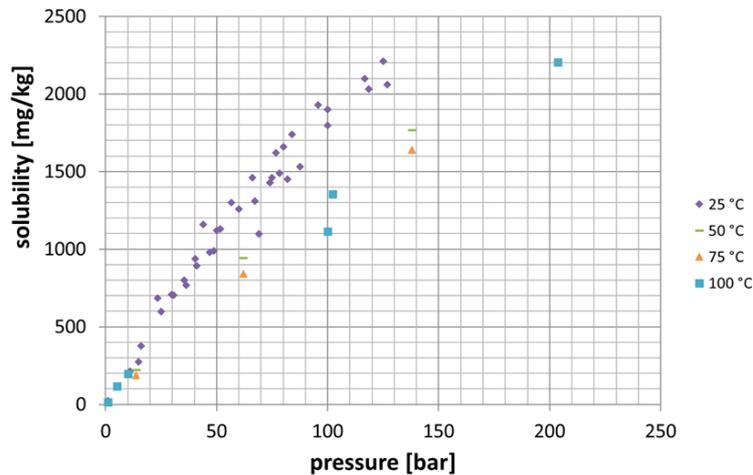


Abbildung 1.8: Löslichkeit von Methan in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

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.

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. Die Löslichkeit von Wasserstoff ist im Vergleich zu Methan weit weniger untersucht. Abbildung 1.9 zeigt die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

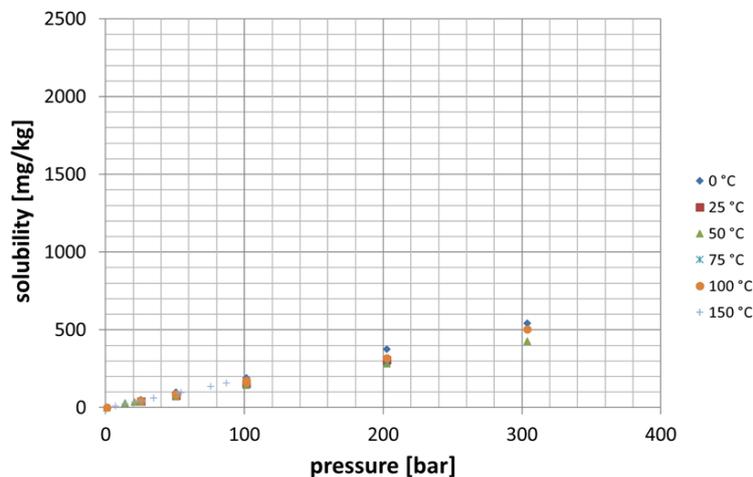


Abbildung 1.9: Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

Der Vergleich der Löslichkeit von Methan und Wasserstoff zeigt, dass die Löslichkeit von Methan ca. 10-mal höher als von Wasserstoff.

Die Löslichkeit von Gasgemischen ist in einem deutlich geringerem Umfang untersucht. Es sind einige wenige Daten zur Löslichkeit von Methan und Kohlendioxid in der Literatur verfügbar. Es kann mit den bisherigen Untersuchungen keine Aussage über das Löslichkeitsverhalten von Wasserstoff - Methan - Gemischen getroffen werden.

Modellierung Methanisierungsprozess

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

Abbildung 1.10 zeigt die Ansicht des Reservoirmodells mit markierter Injektions- und Produktionsbohrung.

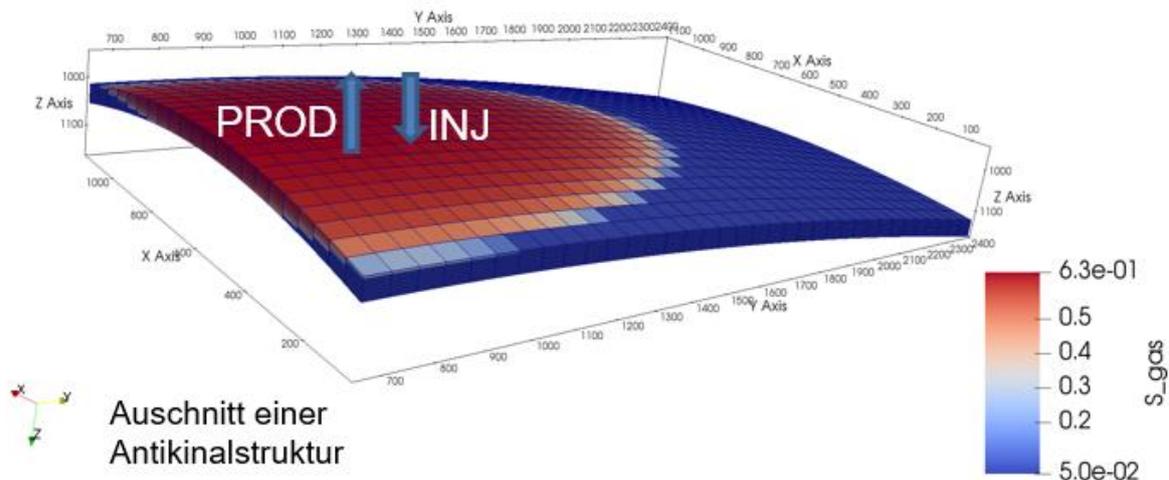


Abbildung 1.10: Ansicht Reservoirmodell mit markierter Injektions- und Produktionsbohrung. Aufgetragen ist die Gassättigung im Initialzustand

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.

Der Workflow für die Implementierung der mikrobiologischen Prozesse im Reservoir wurde 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)

Die Modellierung der mikrobiologischen Entwicklung im Speicher ergab eine komplette Umsetzung des Wasserstoffs sowie sehr geringe H_2S -Bildungsrate.

3 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 Dichtheit 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 CO₂-Abscheidung und –Speicherung Untersuchungen zur Stabilität von Zementsteinen unter Einfluss von überkritischem CO₂ 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 Modelanpassung möglich ist. Mit der anstehenden Modellweiterentwicklung wäre eine Simulation der möglicherweise auftretenden Porenraumverstopfung („plugging“) denkbar.