

Messung der thermodynamischen Thermalwassereigenschaften an Geothermiestandorten

Elisabeth Schröder, Klaus Thomauske, Dietmar Kuhn

Einleitung

Der Energieinhalt und die Menge und des geförderten Thermalwassers sind entscheidende Parameter für die Auslegung und Dimensionierung geothermaler Anlagen. Neben der Fördertemperatur spielen die thermodynamischen Eigenschaften des Thermalwassers eine große Rolle. Diese weichen von den Daten reinen Wassers teilweise sehr stark ab, was durch hohe Salz- und Gasgehalte bedingt ist.

Zuverlässige Angaben zu den Stoffwerten sind in der Literatur kaum zu finden, da die Komplexität der Thermalwasserzusammensetzung bisher nur unzureichend abgebildet ist. Umfangreichere Datensätze existieren für Natriumchloridlösungen, allerdings werden Salinitäts-, Druck und Temperaturbereiche, wie sie in der Geothermie vorherrschen, nicht abgedeckt. Einige Untersuchungen zu Natriumchloridlösungen und Meerwasser sind in [1-9] zu finden. Des Weiteren gibt es keine Zuordnung der Stoffwerte zu den jeweiligen geologischen Horizonten, was im Hinblick auf die Vorhersagbarkeit der Thermalwassereigenschaften bei Planungsbeginn von Geothermieanlagen wünschenswert wäre.

Um die thermodynamischen Eigenschaften unter Anlagenbedingungen zu bestimmen, wurde am KIT ein Prüfstand entwickelt mit Hilfe dessen die spezifische, isobare Wärmekapazität, die Fluidichte und die kinematische Viskosität im Druck- und Temperaturbereich bis 30 bar und 170 °C ermittelt werden können. Die ausführliche Beschreibung der Messtechnik ist in [10] und [11] zu finden.

Im Rahmen des vom BMWI geförderten Verbundprojektes „PETher“ wurden zehn Geothermiestandorte beprobt. Dabei konnten die drei geothermisch relevanten Regionen (Molassebecken, Oberrheingraben, Norddeutsches Becken) abgedeckt werden.

Diese in-situ durchgeführten Messungen wurden durch systematische Laboruntersuchungen ergänzt. Nach umfangreicher Datenanalyse durch die Projektpartner GeoT und GTN konnten für die geothermisch relevanten Horizonte typische Thermalwasserzusammensetzungen identifiziert werden. Diese wurden im Labor als Modellwässer nachgebildet und deren Stoffwerte im Temperaturbereich von 20°C bis 150 °C ermittelt.

Basierend auf den in-situ Messungen und den Modellwasseranalysen stehen nun Kennkurven zur Verfügung, die, abhängig von der Bohrtiefe und des Horizontes, eine deutlich verbesserte Vorhersage der thermodynamischen Thermalwassereigenschaften erlauben.

Ergebnisse

Molassebecken

Nach Analyse der Tiefenwasserzusammensetzung des Oberjura Aquifers, wurden für das Molassebecken die Wässer in fünf Gruppen gefasst, [12]. In Gruppe I, dem nördlichen Beckenrand, ist der Wassertyp Ca-(Mg)-HCO₃ mit einem sehr geringen Mineralgehalt von 497 mg/l zu finden. Im zentralen Becken überwiegt mit Gruppe II der Typ Na-Ca-Mg-HCO₃ bei mittleren Salzgehalten von 588-689 mg/l. Tiefenwässer vom Typ Na-HCO₃-Cl (Gruppen III und IV) sind im Niederbayerischen und im

Nordöstlichen Becken mit Salinitäten von 1000 – 1500 mg/l zu finden, wobei bei letzterem der Chloridanteil dominierend ist. Das Südwestliche Becken, Gruppe V, hat den höchsten Mineralanteil mit bis zu 2600 g/l und ist von den Wassertypen Na-Cl-HCO₃, sowie Na-Ca-Cl geprägt. Generell nimmt die Mineralisation vom Nördlichen Beckenrand zu Südwestlichen Becken hin, zu.

Im Rahmen den „PETher“-Projektes wurden drei Standorte im Molassebecken untersucht, die das Oberjura-Aquifer abdecken. So konnte die Gruppe II mit dem Wassertyp Na-Ca-HCO₃-Cl, sowie die Gruppe III mit dem Na-HCO₃-Cl-Typ analysiert werden. Die Abbildungen 1-3 geben die in-situ gemessenen Thermalwasserdaten hinsichtlich Wärmekapazität, Viskosität und Dichte für die beiden Wassertypen des Molassebeckens wieder. Der Gesamtsalzgehalt (TDS) ist jeweils angegeben. Zum Vergleich sind die Daten reinen Wassers bei p=2,1 MPa in den Diagrammen eingetragen, [13]. Die Messgenauigkeit liegt bei 1% (bezogen auf die Tabellenwerte des reinen Wassers). Wie aus den Abbildungen 1-3 ersichtlich, weichen die Stoffdaten der gemessenen Thermalwässer des Molassebeckens unwesentlich von den Stoffdaten reinen Wassers ab, was deren niedrige Salinität vermuten lässt.

Oberreingraben

Die für die geothermale Nutzung infrage kommenden Nutzhorizonte des Oberreingrabens sind im Wesentlichen die Formationen des Oberen Muschelkalks, des Buntsandsteins sowie im südlichen Grabenabschnitt des Hautrogensteins (Mitteljura). Ebenso kommen die Formation des Rotliegenden, die oberste Zone des kristallinen Grundgebirges und die im nördlichen Grabenabschnitt liegenden kiesigen Sande des Tertiärs in Frage. Die Wässer des Hauptrogensteins sind bis in Tiefen von 500 m zu finden und gehören dem Wassertyp Ca-(Mg)-HCO₃ mit geringen Salinitäten von 1 g/kg an. Lediglich lokal, können diese erheblich erhöht sein. Im Oberen Muschelkalk, der

sich bis in Tiefen von 1200 m erstreckt, lassen sich zwei unterschiedliche Wassertypen identifizieren. Bei geringeren Tiefen dominiert der Typ Ca-Na-SO₄-HCO₃ mit vergleichsweise niedriger Mineralisation, während die tieferen Lagen den Wassertyp Na-HCO₃-SO₄-Cl aufweisen. Die Mineralisation ist generell gering bei bis zu 20 g/l, wobei lokal auch höhere Werte vorliegen können. Die Buntsandstein Formation kann in Tiefen zwischen 2000 – 3000 m angetroffen werden. In den oberen Schichten dominieren hier Kalziumhydrogencarbonat und Sulfate, während in den unteren Schichten vermehrt Natriumchlorid vorliegt. Der Salzgehalt ist tendenziell hoch und erreicht Werte von bis zu 130 g/l. Salinitäten in gleicher Größenordnung weisen die Wässer des Kristallin auf, die von Natriumchlorid und Kalziumchlorid geprägt sind, [12, 14] und [15]. Aufgrund des kluffreichen Untergrunds tritt im Oberreingraben eine Zumischung von Tiefenwässern in höher gelegene Schichten auf, so dass häufig Mischwasser mit erhöhtem Natriumchloridanteil zu finden ist.

Um die unterschiedlichen Wassertypen des Oberreingrabens zu untersuchen, wurden vier Standorte ausgewählt. Dabei konnte der Muschelkalkaquifer mit dem Wassertyp Ca-Na-SO₄-HCO₃, sowie die Natriumchloridreichen Wässer des Kristallin untersucht werden.

Die experimentell ermittelten Daten sind in den Abbildungen 1-3 dargestellt. Anhand dieser Diagramme wird ersichtlich, dass niedrige Salzgehalte die physikalischen Stoffwerte kaum beeinflussen. Die Abweichungen gegenüber den Wasserwerten liegen innerhalb der Messgenauigkeit. Größere Abweichungen zu den Wasserdaten von mehr als 1% ergeben sich erst bei Salzgehalten von mehr als 10 g/l. Dies betrifft alle drei gemessenen Stoffdaten.

Norddeutsches Becken

Die Thermalwässer des Norddeutschen Beckens weisen sehr hohe Salinitäten auf. Diese sind primär aus salinaren Porenwässern

(Brack- oder Meerwässer) sowie aus angereicherten, evaporitischen Wasser entstanden, [14]. Von der Unterkreide bis zum Rotliegenden und Karbon/Devon beträgt die Salinität mehr 100 g/l. Dabei weisen die Wässer des Schilfsandsteins, des Zechsteins und des Rotliegenden die höchsten Werte auf, die 300 g/l und mehr betragen können. Von der Unterkreide bis zum Rhät liegt der Wassertyp Na-Cl vor.

In tieferen Lagen jenseits des Rhät sind die Wässer mit Kalzium angereichert, insbesondere, beim Vorhandensein von Feldspäten, so dass dort der Wassertyp Na-Ca-Cl bzw. Ca-Na-Cl dominiert. Der Anteil an Sulfaten und Karbonaten ist gering, höhere Magnesiumanteile sind im Rhät und im Malm zu finden. Die Standorte im Norddeutschen Becken, die für die in-situ Messungen ausgewählt wurden, haben eine Teufe, die bis in die Rhät Formation reicht. Geothermiestandorte, die das Thermalwasser aus dem Rotliegenden nutzen, standen nicht zur Verfügung. Die in-situ gemessenen Stoffwerte des Norddeutschen Beckens sind ebenfalls in den Abbildungen 1-3 eingetragen.

Wie aus den Diagrammen ersichtlich, nimmt die Wärmekapazität mit zunehmender Salinität ab, während die kinematische Viskosität und die Dichte ansteigen. Dabei werden die Stoffwerte primär vom Gesamtsalzgehalt (TDS) beeinflusst. Der Einfluss der Ionensorte auf die Stoffwerteänderung ist im Rahmen der in-situ durchgeführten Messungen nicht ermittelbar, da die höher konzentrierten Wässer alle eine starke Dominanz von Natriumchlorid aufweisen und sich daher in der Zusammensetzung ähneln, so dass der Einfluss weiterer Ionen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zutage tritt. Nach umfangreicher Datenanalyse wurden von den Projektpartnern typische Thermalwasserzusammensetzungen identifiziert, welche als Grundlage zur Herstellung künstlicher Wässer dienen. Diese wurden im Labor hinsichtlich der physikalischen Stoffeigenschaften untersucht. Mit Hilfe der in-situ gemessenen Daten und den Werten der künstlichen Wässer konnten schließlich vom

Projektpartner GeoT Kennkurven erstellt werden.

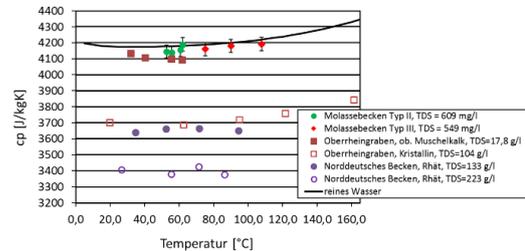


Abb. 1: In-situ gemessene spezifische, isobare Wärmekapazität verschiedener Geothermiestandorte.

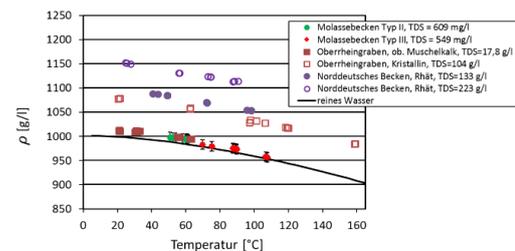


Abb. 2: In-situ gemessene Fluiddichtdichte verschiedener Geothermiestandorte

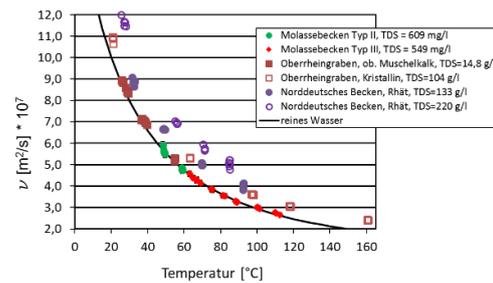


Abb. 3: In-situ gemessene spezifische, isobare Wärmekapazität und Fluiddichtdichte verschiedener Geothermiestandorte.

Erstellung von Kennkurven

Mit den Messdaten der synthetischen Wässer und der vor Ort gemessenen Thermalwässer wurden Kennkurven modelliert. Hierbei kamen zwei Interpolationsschritte zum Einsatz. Im ersten Schritt wurden die Werte einer zusammengehörigen Messreihe mittels eines Polynoms (Dichte: 2. Grades; kinetische Viskosität: 4. Grades; spezifische Wärmekapazität: 2. Grades) über den gesamten Temperaturbereich zu Modellierungsstützkurven verbunden. Im zweiten Schritt wurden durch lineare Interpolationen über alle Stützkurven die übrigen Kurven für die nicht gemessenen Salinitäten in den Bereichen zwischen den Stützkurven erstellt. In den Abbildungen 4-6 sind die Kennkurven basierend auf dem Gesamtsalzgehalt in Salinitätsschritten von 25 g/l dargestellt. Die detaillierte Beschreibung der Kennkurvenerstellung, sowie der experimentellen Arbeiten ist in [16] und [10] zu finden. Mit Hilfe der Kennkurven und der chemischen Analyse der Thermalwässer lassen sich die für die energetische Kraftwerksauslegung notwendigen thermodynamischen Stoffgrößen abschätzen.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die thermodynamischen Stoffdaten, wie spezifische, isobare Wärmekapazität, kinematische Viskosität und die Dichte unter Anlagenbedingungen bestimmt werden. Dazu wurden zehn repräsentative Geothermiestandorte ausgewählt und beprobt. Die in-situ Messungen wurden durch Messreihen mit Modellwässern ergänzt und Kennkurven für die verschiedenen Aquifere erstellt. Die erzielten Ergebnisse leisten einen Beitrag zur Verbesserung der Datenlage bei und erlauben es im Rahmen künftiger Geothermieprojekte, die energetische Optimierung der Anlagen voranzubringen.

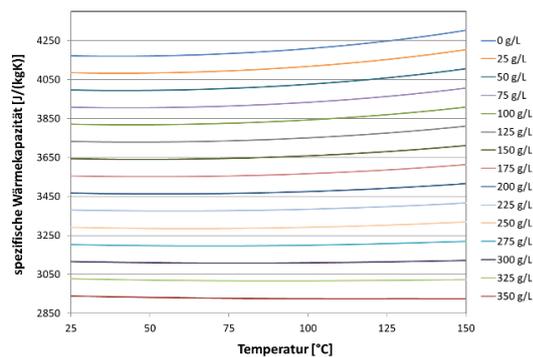


Abb. 4: Abhängigkeit der spezifischen, isobaren Wärmekapazität von der Salinität der Thermalwässer, basierend auf in-situ Messungen und Modellwasseruntersuchungen.

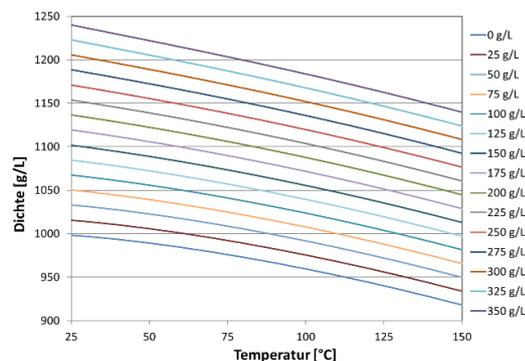


Abb. 5: Abhängigkeit der Dichte von der Salinität der Thermalwässer, basierend auf in-situ Messungen und Modellwasseruntersuchungen

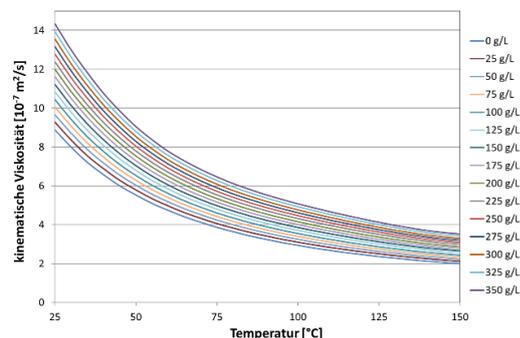


Abb. 6: Abhängigkeit der kinematischen Viskosität von der Salinität der Thermalwässer, basierend auf in-situ Messungen und Modellwasseruntersuchungen.

Partner:

Wir bedanken uns bei den Projektpartnern Geothermal Engineering (GeoT), Geothermie Neubrandenburg (GTN) und Global Engineering & Consulting-Company GmbH (gec-co) für die konstruktive und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Literatur

- [1] Archer, D. G., Thermodynamic Properties of the NaCl+H₂O System. II. Thermodynamic Properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂O(cr), and Phase Equilibria. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 21, no. 4, pp. 793-829, 1992.
- [2] Chou, J. C. S. and Rowe, A. M., Enthalpies of aqueous sodium chloride solutions from 32 to 350°F. *Desalination*, vol. 6, no. 1, pp. 105-115, 1969.
- [3] Correia, R. J., Kestin, J. and Khalifa, H. E., Measurement and Calculation of the Viscosity of Mixed Aqueous Solutions of NaCl and KCl in the Temperature Range 25°C-150°C and the Pressure Range 0–30 MPa. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 83, no. 1, pp. 20-24, 1979.
- [4] Gates, J. A., Tillett, D. M., White, D. E. and Wood, R. H., Apparent molar heat capacities of aqueous NaCl solutions from 0.05 to 3.0 mol·kg⁻¹, 350 to 600 K, and 2 to 18 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 19, no. 2, pp. 131-146, 1987.
- [5] Jamieson, D. T., Tudhope, J. S., Morris, R. and Cartwright, G., Physical properties of sea water solutions: heat capacity. *Desalination and Water Treatment*, vol. 7, no. 1, pp. 23-30, 1969.
- [6] Kestin, J., Khalifa, H. E. and Correia, R. J., Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-150 °C and the pressure range 0.1-35 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, no. 1, pp. 71-88, 1981.
- [7] Mao, S. and Duan, Z., The Viscosity of Aqueous Alkali-Chloride Solutions up to 623 K, 1,000 bar, and High Ionic Strength. *International Journal of Thermophysics*, vol. 30, no. 5, pp. 1510-1523, 2009.
- [8] Nayar, K. G., Sharqawy, M. H., Banchik, L. D. and Lienhard V, J. H., Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence. *Desalination*, vol. 390, no. pp. 1-24, 2016.
- [9] Sharqawy, M. H., New correlations for seawater and pure water thermal conductivity at different temperatures and salinities. *Desalination*, vol. 313, no. 0, pp. 97-104, 2013.
- [10] Schröder, E., Thomauske, K., Kuhn, D., Thorwart, K., Nowak, K. and Markus, W., BMWi-Verbundprojekt PETher "Physikalische Eigenschaften von Thermalwasser unter in-situ-Bedingungen", Teilvorhaben 0325761A: "Experimentelle Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Thermalwasser in situ und im Labor": Abschlussbericht: Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2015 bis 31.12.2017, Karlsruhe, 2018.
- [11] Schröder, E., Thomauske, K., Schmalzbauer, J. and Herberger, S., Measuring Techniques for in Situ Measurements of Thermodynamic Properties of Geothermal Water, *World Geothermal Congress*, Melbourne, Australia, 2015.
- [12] Birner, J., Hydrogeologisches Modell des Malmaquifers im Süddeutschen Molassebecken, -thesis, Freie Universität Berlin, Berlin, 2013.
- [13] NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP, 9, *Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology*, Boulder, Colorado 80305 U.S., 2010.

[14] Wolfgramm, M., Thorwart, K., Raupach, K. and Brandes, J., Zusammensetzung, Herkunft und Genese geothermaler Tiefengrundwässer im Norddeutschen Becken (NDB) und deren Relevanz für die geothermische Nutzung. *Zeit. Geol. Wiss.*, vol. 39, no. 3 - 4, pp. 173 - 193, 2011.

[15] Stober, I., *Die Wasserführung des kristallinen Grundgebirges*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1995.

[16] Jodocy, M. and Kraml, M., BMWi-Verbundprojekt PETH: physikalische Eigenschaften von Thermalwasser unter In-situ-Bedingungen: Teilvorhaben B: Modellierung von Kennkurven zur Beschreibung physikochemischer Eigenschaften von Thermalwasser: Abschlussbericht Projektphasen I & V: Datenrecherche und Typisierung der Thermalwässer im Oberrheingraben und Süddeutschen Molassebecken und Modellierung mit Integration und Synthese: Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2015-31.12.2017, Karlsruhe, 2018.