

Abschlussbericht zum BMWK-Vorhaben FKZ: 03EE4032A

Laufzeit des Vorhabens:
01.06.2021 bis 30.11.2024

Verbundvorhaben

EvA-M 2.0: Anwendung von umweltfreundlichen Inhibitoren und CO₂ zur Vermeidung von Karbonatausfällungen in der tiefen Geothermie des Bayerischen Molassebeckens

Teilvorhaben

Forschung und wissenschaftliche Anwendungen zu umweltfreundlichen Inhibitoren und CO₂ zur Vermeidung von Karbonatausfällungen in der tiefen Geothermie des Bayerischen Molassebeckens

Dr. Dietmar Kuhn, Sabine Baur, Gerold Stern
Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES)

Dr. Andrea Seibt
BWG Geochemische Beratung GmbH, Neubrandenburg

Christian Buse
Geothermie Neubrandenburg GmbH, Neubrandenburg

Dr. Florian Eichinger, Joy Iannotta
Hydroisotop GmbH

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

KIT – Die Forschungsuniversität in der Helmholtz-Gemeinschaft

Inhalt

I.	Kurze Darstellung des Vorhabens	5
I-1.	Aufgabenstellung	5
I-2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	5
I-3.	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
I-3.1.	Ablauf des Vorhabens	6
I-4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	8
I-4.1.	Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	11
I-4.2.	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	12
I-5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	12
II.	Eingehende Darstellung	14
II-1.	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	14
II-1.1.	Technologieentwicklung innovative Injektionsleitung (AP1)	14
II-1.2.	Obertägige Zugabe von Inhibitor und CO ₂ in der Geothermieanlage Dürrnhaar (AP2)	14
II-1.3.	Untertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar (AP3)	41
II-1.4.	Obertägige Zugabe von CO ₂ in Sauerlach (AP4).....	41
II-1.5.	Untertägige Zugabe von CO ₂ in Sauerlach (AP5)	41
II-1.6.	Hydrochemisches, mineralogisches, korrosionschemisches, mikrobielles und anlagentechnisches Monitoring während der obertägigen und untertägigen Injektion an beiden Standorten (AP6)	42
II-1.7.	Laborversuche.....	45
II-1.8.	Hydrochemische, mikrobielle, anlagentechnische und wirtschaftliche Bewertung der Verfahren (AP8).....	57
II-1.9.	Entwicklung von standardisierten Tests zur Einstufung und Auswahl von umweltschonenden, mikrobiell abbaubaren Inhibitoren zur Verwendung im Bayerischen Molassebecken (AP9)	57
II-2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	90
II-3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	90
II-4.	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	91
II-5.	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	91
II-6.	Veröffentlichungen der Ergebnisse	92
III.	Erfolgskontrollbericht	93
III-1.	Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen	93
III-2.	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens, Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen	94

III-2.1.	Technologieentwicklung innovative Injektionsleitung (AP1)	94
III-2.2.	Obertägige Zugabe von Inhibitor und CO ₂ in der Geothermieanlage Dürrnhaar (AP2)	94
III-2.3.	Untertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar (AP3)	95
III-2.4.	Obertägige Zugabe von CO ₂ in Sauerlach (AP4)	96
III-2.5.	Untertägige Zugabe von CO ₂ in Sauerlach (AP5)	96
III-2.6.	Hydrochemisches, mineralogisches, korrosionschemisches, mikrobielles und anlagentechnisches Monitoring während der obertägigen und untertägigen Injektion an beiden Standorten (AP6)	96
III-2.7.	Laborversuche (AP7)	97
III-2.8.	Hydrochemische, mikrobielle, anlagentechnische und wirtschaftliche Bewertung der Verfahren (AP8)	97
III-2.9.	Entwicklung von standardisierten Tests zur Einstufung und Auswahl von umweltschonenden, mikrobiell abbaubaren Inhibitoren zur Verwendung im Bayerischen Molassebecken (AP9)	97
III-3.	Fortschreibung des Verwertungsplans	101
III-3.1.	Erfindungen/Schutzrechte	101
III-3.2.	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	101
III-3.3.	Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten	101
III-3.4.	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	101
III-4.	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	102
III-5.	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	102
III-6.	Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung	102
IV.	Kurzfassung	103
V.	Anhang	105
V-1.	Detaillierter Zeitplan	105
V-2.	Literatur	107

I. Kurze Darstellung des Vorhabens

I-1. Aufgabenstellung

Die Bildung von Karbonatausfällungen im Thermalwasserkreislauf von Anlagen der Tiefengeothermie im Bayerischen Molassebecken kann durch die Zugabe von Inhibitoren oder CO₂ vermieden werden. Die Verfahren hierzu wurden in Vorprojekten im Technikums- und z. T. im Anlagenmaßstab entwickelt und erfolgreich getestet.

Im Zuge dieses Projektes sollten zwei Verfahren im Anlagenmaßstab erprobt und miteinander verglichen werden. In der Geothermieanlage Dürrnhaar sollten der Inhibitor NC47.1B sowie CO₂ injiziert werden, um deren Wirksamkeit zur Vermeidung von Karbonatausfällungen unter quasi identischen Bedingungen zu vergleichen. Parallel dazu wurde eine Injektionsleitung für die untertägige Zugabe beider Arbeitsmedien ausgelegt und in die Anlage in Sauerlach eingebaut. Durch diese Leitung konnte sowohl ein Inhibitor-Wassergemisch als auch CO₂ untertägig injiziert werden.

Daraufhin sollte über einen Zeitraum von einem Jahr Inhibitor bzw. CO₂ an den Standorten in Dürrnhaar und Sauerlach untertägig injiziert werden. Es erfolgte ein begleitendes Monitoring, sodass die Verfahren in Hinblick auf deren Effektivität, anlagentechnische Eignung, Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit bewertet werden konnten.

Begleitend dazu erfolgte ein umfassendes Monitoring der Injektion von CO₂ und Inhibitor in den geothermischen Anlagen mit Hilfe von einem Bypass unter kontrollierten Bedingungen, das hydrochemische, mineralogische, mikrobielle und korrosionschemische Untersuchungen umfasste.

Um die Voraussetzungen für eine Genehmigung für den Einsatz von Inhibitoren im Bayerischen Molassebecken zu erfüllen und die Palette nutzbarer Inhibitoren zu erweitern, sollte ein Programm zur standardisierten Untersuchung und Beurteilung von Inhibitoren entwickelt werden, das sowohl Wirksamkeitsuntersuchungen wie auch die biologische Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturstufen umfasste.

I-2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Im Forschungsvorhaben EvA-M 2.0 wurden Maßnahmen gegen Karbonatausfällungen (Scaling) in der tiefen Geothermie im Bayerischen Molassebecken weiterentwickelt und deren Anwendung im großtechnischen Maßstab etabliert. Kalkausfällungen führten in der Vergangenheit zu hohen Kosten. So war zum Beispiel die Reinigung der Anlagen kostenintensiv und die Lebensdauer der Tauchkreiselumpen (TKP) wurde erheblich verkürzt. Durch Ausfällungen hervorgerufene Störungen senkten die Verfügbarkeit der Kraftwerke und somit deren Wirtschaftlichkeit. Die Erprobung der Maßnahmen an zwei Geothermiekraftwerken wurde wissenschaftlich begleitet und bewertet. Das Projekt wurde durch das Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES) des KIT koordiniert. Die Stadtwerke München (SWM) und die Hydroisotop GmbH waren gemeinsam mit der Hochschule Merseburg (HoMe) als Verbundpartner an dem Forschungsvorhaben beteiligt.

Mit der Zugabe eines organischen Ausfällungsinhibitors oder der Injektion von CO₂ unterhalb der Förderpumpe stehen zwei leistungs- und genehmigungsfähige Verfahren zur Vermeidung von Kalkausfällungen für den Kraftwerksbetrieb zur Verfügung. Durch die Injektion im Bohrloch unterhalb der TKP kann auch die Pumpe und der Förderstrang vor Ausfällungen geschützt werden. Im Rahmen des Projektes wurden die Wirksamkeit sowie die technische Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit beider Verfahren in drei Kraftwerken der SWM nachgewiesen. Das KIT war in der Planungsphase beratend tätig. Die anschließende

Erprobung wurde durch ein umfangreiches geochemisches Monitoring begleitet. Der biologische Abbau des organischen Scaling-Inhibitors konnte sowohl im Labor als auch in situ nachgewiesen werden (Würdemann et al., 2024). Verschiedene Laborexperimente sowie der Einsatz mehrerer Bypass-Systeme der Hydroisotop und der HoMe ermöglichte vergleichende Untersuchungen zur Effektivität und Betriebssicherheit der beiden Verfahren. Darüber hinaus wurde geprüft, ob das Wachstum von Biofilmen in den verschiedenen Anlagen die Korrosionsrate erhöht. Ein signifikanter Anstieg der Korrosionsrate wurde für beide Verfahren nicht beobachtet. Die Auswirkungen der Inhibierungsmaßnahmen auf die Wasserchemie und enthaltene Gase sind geringfügig und bewegen sich im Bereich der Nachweisgrenzen. Die untersuchten Methoden eignen sich somit zum dauerhaften Einsatz.

Auf Basis der umfangreichen Untersuchungen wurden Handlungsempfehlungen für einen sicheren und effizienten Betrieb von Geothermieanlagen im Bayerischen Molassebecken erstellt und ein standardisiertes Testprogramm für den Einsatz von Inhibitoren im Molassebecken implementiert. Die Hochskalierung der Verfahren in den großtechnischen Maßstab konnte die Wirtschaftlichkeit der Kraftwerke noch während der Projektlaufzeit deutlich erhöhen.

Das Verbundvorhaben EvA-M 2.0 wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) finanziert.

I-3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Zeitplan des Projekts ist im Anhang V-1. Dargestellt.

I-3.1. Ablauf des Vorhabens

Das Projekt EvA-M 2.0 wurde mit einer Laufzeit von 3 Jahren (01.06.2021 bis 31.05.2024) bewilligt und später auf eine Laufzeit bis 30.11.2024 verlängert.

Das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) übernahm mit Dr. Dietmar Kuhn vom Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES) die Projektleitung. Daneben war die Hochschule Merseburg (HoMe), vertreten durch Prof. Dr.-Ing. Hilke Würdemann als weitere Forschungseinrichtung mit dem Schwerpunkt Mikrobiologie beteiligt. Als KMU gehörten die Hydroisotop GmbH mit Dr. Florian Eichinger, die BWG (Dr. Andrea Seibt) und die GTN dem Forschungsverbund an. Durch die Firma Sebastian Teitz Laboranlagen erfolgte das technische Projektmanagement, der Anlagenbau der Pilot- und Bypassanlagen. Als Betreiber mehrerer Geothermiekraftwerke waren die Stadtwerke München (SWM) als Projektpartner am Projekt beteiligt. Die Struktur des Forschungsverbundes ist in Abbildung I-3-1 dargestellt.

Verbundstruktur EvA-M 2.0

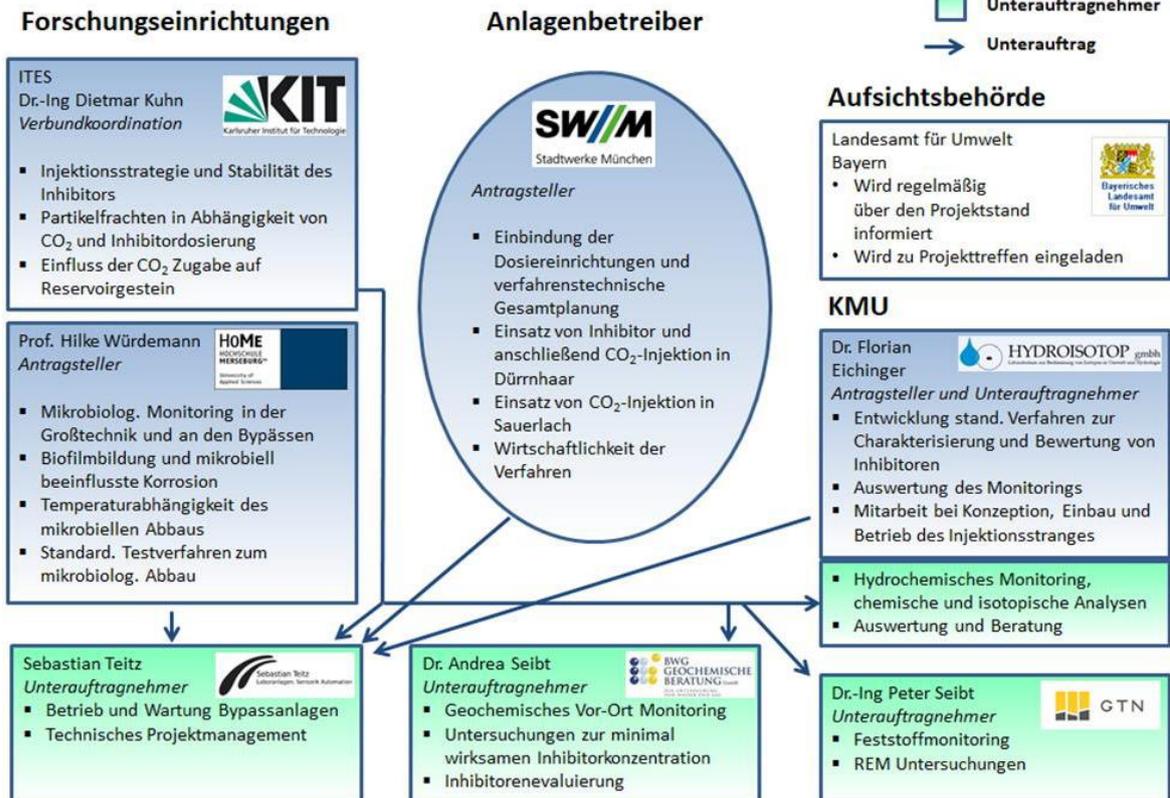


Abbildung I-3-1: Struktur und Arbeitsaufteilung des Projektes EvA-M 2.0

Das Arbeitsprogramm gliederte sich in die folgenden Arbeitspakete. Das KIT war in alle Arbeitspakete direkt oder durch Vergabe an Unterauftragnehmer eingebunden.

- | | |
|----------------|--|
| Arbeitspaket 1 | Technologieentwicklung innovative Injektionsleitung |
| Arbeitspaket 2 | Obertägige Zugabe von Inhibitor und CO ₂ in der Geothermieanlage Dürrnhaar |
| Arbeitspaket 3 | Untertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar |
| Arbeitspaket 4 | Obertägige Zugabe von CO ₂ in Sauerlach |
| Arbeitspaket 5 | Untertägige Zugabe von CO ₂ in Sauerlach |
| Arbeitspaket 6 | Hydrochemisches, mineralogisches, korrosionschemisches, mikrobielles und anlagentechnisches Monitoring während der obertägigen und untertägigen Injektionen an beiden Standorten |
| Arbeitspaket 7 | Laborversuche |
| Arbeitspaket 8 | Hydrochemische, mikrobielle, anlagentechnische und wirtschaftliche Bewertung der Verfahren |
| Arbeitspaket 9 | Entwicklung von standardisierten Tests zur Einstufung und Auswahl von umweltschonenden, mikrobiell abbaubaren Inhibitoren zur Verwendung im Bayerischen Molassebecken |

Im Laufe des Projekts kam es zu Verzögerungen an der vom KIT gebauten CO₂-Dosieranlage. Nach Abschluss der Versuche mit der Dosierung von Inhibitoren sollte der vorhandene Prüfstand für Durchströmungsversuche so erweitert werden, dass die Dosierung von CO₂ ergänzend oder anstelle der Inhibitorzugabe erfolgen kann. Bei der

Erweiterung der Anlage kam es zu Verzögerungen. Lieferzusagen einzelner Komponenten wurden seitens der Hersteller nicht eingehalten, so dass schließlich die Durchführung der Versuche und deren Auswertung nicht in der bewilligten Projektlaufzeit erfolgen konnte.

An einer der untersuchten Geothermieanlagen kam es zu Problemen durch die Bildung organischer Ablagerungen, woraus sich weiterer Forschungsbedarf ergab. Auch bei den übrigen Projektpartnern kam es zu Verzögerungen, so dass am 29.01.2024 eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um sechs Monate bis zum 30.11.2024 beantragt wurde. Der Antrag wurde angenommen, so dass das Projekt sechs Monate weitergeführt werden konnte.

Betriebliche und genehmigungsrechtliche Gründe machten den Einsatz von Inhibitoren und CO₂ aufeinanderfolgend an einem Standort nicht möglich. Hierdurch kam es zu Abweichungen vom ursprünglich geplanten Arbeitsplan.

Weiterhin konnten die HydRA-Versuche mit CO₂ (AP7.2) in der Verlängerungszeit nicht abgeschlossen werden.

Abgesehen von den oben genannten Änderungen konnten die anderen Arbeitspakete komplett abgedeckt und erfolgreich abgeschlossen werden. In einigen Details musste nach vorheriger Absprache mit dem Projektträger Jülich und den jeweiligen Projektpartnern im Laufe des Projektes nachjustiert werden, um die Ziele des Gesamtvorhabens zu erreichen. Im Laufe des Projektes wurden insgesamt sieben Zwischenberichte erstellt (16.08.2021, 09.02.2022, 11.08.2022, 14.02.2023, 09.08.2023, 13.02.2024, 12.08.2024).

I-4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Bei der geothermischen Nutzung kommt es bei der Förderung von tiefen Thermalwässern zu Druck- und Temperaturveränderungen, wodurch es zu mineralischen Ausfällungen kommen kann, die einen dauerhaften Betrieb von tiefen hydrothermalen Geothermieanlagen nicht zulassen. In geothermischen Anlagen im südlichen Bayerischen Molassebecken stellen insbesondere Karbonatausfällungen eine Herausforderung dar (u. a. Wanner et al., 2017). Diese lagern sich auf der Vorlaufseite der untertägigen und obertägigen Rohrleitungen und Wärmetauscher ab und führen zu anlagentechnischen Beeinflussungen, was regelmäßige Stillstandszeiten und somit wirtschaftliche Einbußen zur Folge hat.

Eine Maßnahme zur Vermeidung von mineralischen Ausfällungen ist der Einsatz von Inhibitoren, die in der Geothermie bereits in mehreren Regionen (z.B. Oberrheingraben, Pariser Becken, Türkei, etc.) erfolgreich eingesetzt werden. Zudem werden Inhibitoren zur Vermeidung von Ausfällungen bereits seit mehreren Jahrzehnten in Kühlsystemen von Kraftwerken und Industrieanlagen, in großtechnischen Filtersystemen und Entsalzungsanlagen eingesetzt. Im täglichen Leben finden sich Inhibitoren in Form von Ausfällungshemmern für Waschmaschinen und Spülmaschinen.

Inhibitoren halten bestimmte Ionen durch Komplexbildung in Lösung und verhindern somit die Bildung von Verbindungen mit anderen Ionen (Drela et al., 1998). Zudem adsorbieren sie an Oberflächen bereits vorhandener ausgefallener Mineralphasen und verhindern somit ein weiteres Wachstum (Ketrane et al., 2009). Die meisten angewendeten Inhibitoren folgen dem sogenannten „Threshold effect“. Durch die Zugabe von niedrigen Konzentrationen von Inhibitoren, die weit unter der stöchiometrischen Konzentration liegen, werden trotz Übersättigung, Ausfällungen von unlöslichen Niederschlägen vermieden (z.B. Ketrane et al., 2009; Tomson, 1983; Zhane et al., 2010).

Erfolgreich werden CaCO₃-Scales in einigen geothermischen Anlagen durch Inhibitoren reduziert z.B. Bad Blumau, Österreich (Westphal et al., 2019); Kizildere, Türkei (Haklıdır, 2015); Mahanagdong Geothermal Field, Philippinen (Daco-Ag, 2010); Chingshui Geothermal Field, Taiwan (Lu et al., 2018). Die Bestimmung der Effizienz verschiedener Inhibitor Typen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Neben Polyacryl- und

Polymaleinsäure-Derivaten wurden auch komplexe Copolymere und Phosphonate auf ihre Eignung als Scaling-Inhibitor untersucht (z.B. Yang, 2001; Amjad, 2006; Martinod et al., 2008). Selbst wenn die akute Toxizität vieler dieser Polymere als gering eingeschätzt wird, kann eine Umweltakkumulation unerwünschte Folgen haben. Voraussetzung für den Einsatz von Inhibitoren im bayerischen Molassebecken ist deren Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen.

Das mikrobielle Wachstum an Metalloberflächen und die damit verbundene Biofilmbildung können Fouling und Korrosion induzieren und somit von großer Bedeutung für unterschiedliche geotechnische Anlagen sein (Babu et al., 2006; Beech et al., 2005; Dinh et al., 2004; Enning et al., 2012; Lerm et al., 2013; Valdez et al., 2009). Auf metallischen Oberflächen können Biofilme sowohl Fouling und Korrosion als auch die Ablagerung von Mineralien fördern (Beech et al., 2005; Dinh et al., 2004; Kip and van Veen 2015; Little and Lee 2007). Zu den bisher bekannten Gruppen von Bakterien, die mit der Korrosion von Stahl in Verbindung gebracht werden, zählen Sulfat- und Eisen-reduzierende Mikroorganismen, Schwefel-, Eisen- und Mangan-oxidierende Mikroorganismen sowie Mikroorganismen, die organische Säuren und extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) produzieren (Kip and van Veen 2015). Ablagerungen begünstigen die mikrobielle Besiedlung von Oberflächen und somit die Entstehung von Biofilmen, die wiederum als Nukleus für weitere Ablagerungen und eine Stabilisierung der Anhaftung fungieren. Biofilme bestehen aus Wasser und EPS, in denen Mikroorganismen komplexe Biozöosen in enger räumlicher Nachbarschaft bilden, die den Stoffaustausch fördern und günstige Nischen/Mikrohabitate für ihr Wachstum generieren (Costerton 1995). Im Biofilm werden syntrophe Beziehungen gefördert, wie sie z. B. zwischen fermentierenden, acetogenen und methanogenen sowie Sulfat-reduzierenden Bakterien bestehen. Es bildet sich ein Wirkgefüge, welches an Oberflächen unterschiedlichster Materialien aggregiert (Wimpenny et al. 2000). Zugleich schützt die komplexe Struktur des Biofilms die Biozönose vor mechanischem Stress oder der Einwirkung von Inhibitoren bzw. toxischen Stoffen (Davey and O'Toole 2000).

Korrosion ist ein elektrochemischer Prozess, der abläuft, wenn ungeschützte Metalle, ggf. durch Mikroorganismen begünstigt, ionisiert werden (Videla and Herrera 2005). Elektrochemische Korrosion läuft überwiegend unter aeroben Bedingungen ab, während mikrobielle induzierte Korrosion insbesondere auch unter anaeroben Bedingungen auftritt. Dabei wird zwischen einem chemischen (CMIC) und einem elektrischen (EMIC) Korrosionsmechanismus unterschieden (Enning and Garrelfs 2014; Kip and van Veen 2015). Biofilme induzieren und/oder verstärken Korrosionsprozesse durch die Bildung günstiger Oxidationsbedingungen.

Die Zugabe von Scaling-Inhibitoren sowie CO₂ wurde in vorherigen Projekten im Technikumsmaßstab und auch in ersten Anlagenversuchen bereits entwickelt und erprobt (Westphal et al., 2019). So wurde in den Projekten Thermolnhibitor (FKZ: BMWi 0325424) und EvA-M (FKZ: BMWi 0324215) der – auch unter anaeroben Bedingungen leicht biologisch abbaubare – Karbonatinhibitor NC47.1B entwickelt und dessen Wirksamkeit und Abbaubarkeit sowohl experimentell als auch im Technikums- und Anlagenbetrieb nachgewiesen (Otten et al., 2021). Es handelt sich um ein Kammpolymer, bestehend aus einem Polysaccharid mit Seitenketten aus einem Acryl- und Maleinsäurecopolymer. Der Scaling-Inhibitor verhindert die Bildung von Kristallkernen hauptsächlich über einen Threshold-Effekt, dabei wird die Kristallkeimbildung durch die Bindung mikrokristalliner Ausfällungen stark reduziert. Der Einsatz dieses Inhibitors wurde von den Behörden genehmigt. Seit 2017 wird er in der Geothermieanlage in Unterhaching im Anlagenmaßstab obertägig mit gutem Erfolg eingesetzt. Bei der untertägigen Zugabe des Inhibitors kam es zu technischen Problemen, was dazu führte, dass dieser nach kurzer Zeit nur obertägig zugegeben werden konnte. Die Ursache konnte zunächst nicht eindeutig geklärt werden. Nach dem Ausbau der Tiefenpumpe konnte mit Hilfe zusätzlicher Inhibitorstresstests die

Bildung von Feststoffen im Inhibitor aufgrund von Eindampfen und einer daraus resultierenden Verblockung der Injektionsleitung und des Injektionsventils geklärt werden. Daraus konnten erste Strategien für eine zukünftige untertägige Inhibitor dosierung entwickelt werden.

Begleitend zur Inhibitorzugabe wurde in Unterhaching ein Konzept für ein hydrochemisches, mineralogisches und mikrobiologisches Monitoring entwickelt und erprobt. Im Zuge des langjährigen Monitorings wurde die Wirksamkeit des Inhibitors in Unterhaching belegt. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse konnte eine Anpassung der Dosierung im Hinblick auf die erforderliche Mindestkonzentration vorgenommen werden.

Der biologische Abbau des Ausfällungsinhibitors NC47.1B wurde in Laborversuchen unter anaeroben, in-situ ähnlichen Bedingungen (Molassebecken) nachgewiesen. Innerhalb von acht Tagen wurde der Inhibitor bei einer Inkubationstemperatur von 40 C° fast vollständig zu Acetat, Formiat, Methan und CO₂ abgebaut (Otten et al., 2021). Das Monitoring der Inhibitorzugabe an der Geothermieanlage Unterhaching zeigt, dass sich die Zusammensetzung der Biozönose im Fluid der Anlage geändert hat. Insbesondere wurde eine Zunahme der Abundanz der thermophilen Gattung *Caldicellulosiruptor* nach 6 bis 12 Monaten Inhibitorzugabe beobachtet. Im Verlauf von drei Jahren Monitoring erhöhte sich die Abundanz der Bacteria im Fluid deutlich (Otten et al. 2021). Ob trotz der kurzen Aufenthaltszeit der Fluide obertage ein Abbau des Inhibitors quantifiziert werden kann, muss in weiteren Untersuchungen nachgewiesen werden.

Neben dem gewünschten Abbau des Inhibitors durch Mikroorganismen können deren Stoffwechselprodukte Korrosion sowie eine Abnahme der Injektivität bewirken. Eine Untersuchung der Korrelation der Ergebnisse aus dem mikrobiologischen Monitoring mit den Betriebsdaten der Anlage in Unterhaching, wie z. B. der Injektionstemperatur steht noch aus. Belastbare Untersuchungen zur Bestimmung der Korrosionsraten und der Biofilmbildung in-situ stehen ebenfalls noch aus, da die Bypässe aufgrund langwieriger Genehmigungsverfahren und von Anlagenstillständen noch nicht ausreichend lange in Betrieb waren, damit sich dort eine komplexe Biozönose in den Biofilmen etablieren konnten.

Durch den Einsatz von CO₂ wird der pH-Wert des Thermalwassers erniedrigt und somit die Kalzitlöslichkeit erhöht. In der tiefen Geothermie wurde im Projekt „Steuerung der Calcit-Inkrustation im Thermalwasserkreislauf Traunreut (SCITT)“ CO₂ zur Vermeidung von Karbonatausfällungen injiziert, um das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Thermalwasserkreislauf nachhaltig zu steuern. Die CO₂-Zugabe erfolgte stufenweise. Zuerst wurde diese obertägig getestet, bevor sie im zweiten Schritt im Bohrloch unterhalb der Tauchkreiselpumpe (TKP) eingesetzt wurde. Erste Ergebnisse zeigen, dass sich das Scaling-Wachstum deutlich reduziert hat und somit keine betrieblichen Maßnahmen zur Scaling-Entfernung mehr erforderlich waren. Als dritten Schritt wird in Zukunft eine CO₂-Zugabe in einer Tiefe von 2500 m angestrebt, um die Scaling-Bildung im Bohrloch unterhalb der TKP zu vermeiden.

Im Zuge des Projektes LERWTG (FKZ: 0325648) wurde im Technikumsmaßstab die Lösung von Karbonaten durch CO₂-imprägniertes Thermalwasser unter Reservoirbedingungen erfolgreich simuliert.

Der Einfluss der Injektion von CO₂ auf die Biozönose und deren Wechselwirkung mit Fluid und Speichergestein wurde in situ über die Entnahme von Fluidproben am Modellstandort zur CO₂-Speicherung in Ketzin (Würdemann et al., 2010) und in Langzeitexperimenten im Labormaßstab untersucht (Pellizzari et al., 2017). Auch nach langjähriger Exposition mit überkritischem CO₂ wurde eine stoffwechselaktive Biozönose in den hochsalinen Fluidproben aus dem Untergrund nachgewiesen, die von Sulfatreduzierern dominiert wurde (Morozova et al., 2010, Würdemann et al. 2010). Dies unterstreicht die Notwendigkeit, die

Wechselwirkungen zwischen Fluid, Inhibitor, CO₂ und der Biozönose bei der Beurteilung der verschiedenen Verfahren zu untersuchen.

Begleitend zu dem im Projekt EvA-M (FKZ: 0324215) im Feld getesteten, sehr gut bioabbaubaren Inhibitor NC47.1B wurden Alternativinhibitoren mit unterschiedlicher Bioabbaubarkeit ausgewählt. Drei Produkte wurden im Labor (Effizienztests, Thermostabilität) untersucht. Ein nach OECD-Richtlinien (aerober Abbaueversuch, Angaben aus dem Sicherheitsdatenblatt) noch schneller abbaubarer Inhibitor als NC47.1B zeigte gleichzeitig eine bessere Wirkung bei der Verhinderung der Karbonatausfällungen. Die Thermostabilität muss jedoch noch untersucht werden. Mikrobiologische Abbaueversuche unter anaeroben Bedingungen mit diesen möglichen Alternativprodukten waren im laufenden Projekt nicht vorgesehen.

Vorarbeiten: Die Genehmigung des wasserrechtlichen Antrags zur Injektion des Inhibitors NC47.1B in der Geothermieanlage Dürrnhaar liegt vor.

I-4.1. Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Im Rahmen des Projekts wurden zwei am KIT aufgebaute Anlagen eingesetzt, die Filterbypassanlage (FiBy) und die Hydrothermale Reaktions-Apparatur (HydRA). Die Finanzierung beider Anlagen erfolgte aus KIT-eigenen Mitteln aus der programmorientierten Förderung der Helmholtz-Gemeinschaft (PoF). Teile von FiBy wurden bereits für das Projekt FKZ 0325160A (Scaling und Ausgasung in Geothermieanlagen – Einflussfaktoren, Kinetik, Inhibitoren und technische Maßnahmen) aus PoF-Mitteln aufgebaut und erfolgreich eingesetzt. Im vorliegenden Projekt diente FiBy der Evaluierung der Ausfällungsmengen und der Ausfällungsgeschwindigkeit unter Anlagenbedingungen. Dabei wurden die in FiBy eingebauten Filter mit Thermalwasser mit und ohne Inhibitor durchströmt und anschließend die Filterrückstände untersucht. Für die Anpassung an diese Fragestellungen wurde die Anlage mit KIT-Eigenmitteln umgebaut sowie mit verschiedenen Komponenten (z.B. Filtergehäuse, diverse Messvorrichtungen) ergänzt, sodass hier Eigenmittel im Wert von ca. 200 k€ in das Projekt einfließen.

Die ebenfalls aus KIT-Mitteln aufgebaute und bereits erfolgreich eingesetzte HydRA-Anlage wurde im vorliegenden Projekt für die Evaluierung der Gestein-Thermalwasser-Inhibitor Wechselwirkung eingesetzt. In der HydRA können Gesteinsproben unter bis zu 400 bar und bis zu 250 °C mit Fluiden durchströmt und so unter geothermischen Bedingungen untersucht werden. Mit der HydRA-Anlage flossen KIT-Eigenmittel in Höhe von ca. 150 k€ in das Projekt ein.

Zudem wurden alle an den Anlagen HydRA und FiBy anfallenden Umbauarbeiten von Mitarbeitern der KIT-Werkstätten (Schlosserei, mechanische Werkstatt, Elektro- und Elektronikwerkstatt, Systemadministration) ausgeführt. Dazu gehörten unter anderem die Wartung der Anlagen, die Adaption der Anlagen an die Einsatzbedingungen, Umbaumaßnahmen, Schweißarbeiten an Druckbehältern sowie die Programmierung der Anlagensteuerung.

Nicht zuletzt wurde auch die Projektleitung aus KIT-eigenen Personalmitteln realisiert. Der Projektleiter hat mit 20 % der regulären Arbeitszeit Leitungs- und Koordinierungsaufgaben des Projektes übernommen, das entspricht ca. 65 k€.

Durch das Vorhaben wurden keine Schutzrechte Dritter berührt, die einer Ergebnisverwertung entgegenstehen. Die Anmeldung von Schutzrechten ist im Zuge oder nach Abschluss des Vorhabens nicht geplant.

I-4.2. Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Ein Verzeichnis der verwendeten Literatur befindet sich im Anhang. Neben den gängigen Suchmaschinen für Literatur im Internet wurden keine besonderen Informations- oder Dokumentationsdienste verwendet.

I-5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ist unter anderem auf dem Forschungsgebiet der geothermischen Energienutzung tätig und fokussiert sich dabei auf die obertägige Anlagen- und Verfahrenstechnik. In diesem Zusammenhang hat es unter anderem in zwei vom BMU/BMWi/BMWK geförderten Projekten (FKZ 0325160 und 0325160A) wissenschaftliche Untersuchungen vor Ort und im Labor zu Ausfällungen, Ausgasungen und Scaling durchgeführt und dadurch Expertise auf diesen Gebieten erworben. Durch die am KIT vorhandenen Infrastrukturen ist es möglich, maßgeschneiderte Versuchsanlagen für den Einsatz im Labor und vor Ort aufzubauen und zu betreiben. Ebenso besitzt das KIT ein breites Spektrum an Mess- und Analysetechnik zur Erforschung der Fragestellungen.

Im Unterauftrag des KIT waren die Unternehmen Hydroisotop GmbH (HI), die BWG Geochemische Beratung GmbH, die Geothermie Neubrandenburg GmbH (GTN) sowie die Firma Teitz (siehe Abbildung I-3-1).

Die BWG GmbH hat sich seit über 20 Jahren mit Bildungsbedingungen und dem Reaktionsverlauf von Feststoffausfällungen in Geothermieanlagen beschäftigt. Unter Mitarbeit von durch das BMU/BMWi/BMWK geförderten Projekten (z. B. Förderkennzeichen 0329937B, 0329951E, 0327634, 0325160) wurden zum einen Erfahrungen bei der Durchführung von geochemischen Monitoringprogrammen, welche schnelle Rückschlüsse auf Veränderungen des chemischen Status des Thermalwasserkreislaufes ermöglichen, gesammelt. Zum anderen wurden durch die Arbeiten Kenntnisse zur Reduzierung von Scales durch ein gezieltes p, T-Betriebsregime (geochemische Modellrechnungen, Ermittlung von Entgasungsdrücken) und durch Einsatz von Inhibitoren gewonnen. In den letzten 10 Jahren hat sich die BWG Fachkenntnisse auf dem Gebiet des Screenings von Inhibitoren zur Reduzierung / Verhinderung von Scales in geothermischen Anlagen erarbeitet. Neben der Auswahl der Inhibitoren anhand von Struktur-Wirkungsbeziehungen wurden Effektivitätstests im Labor der BWG etabliert.

Im vorliegenden Projekt hat die BWG folgende Leistungen eingebracht:

- Geochemisches Monitoring an den Anlagen und Entwicklung standardisierter Probenahmen für geothermische Fragestellungen im Bayerischen Molassebecken
- Unterstützung bei der Vorgabe der Einsatzkonzentration des Inhibitors
- Auswahl alternativer Inhibitoren und Screening unter Adaption von gängigen Verfahren und Methoden in der Erdölindustrie (eigene Laboruntersuchungen und Mitarbeit bei weiteren Testverfahren und der Auswertung der Ergebnisse)

Die Hydroisotop GmbH beschäftigt sich seit über 30 Jahren mit der nachhaltigen Förderung von tiefen Thermalwässern in Mitteleuropa. Insbesondere werden Geothermieanlagen im Münchener Raum und in Österreich schon mit Beginn der Niederbringung der Bohrungen und Inbetriebnahme der Anlagen betreut. Die hydrochemische und isopenhydrologische Analyse der Geothermalwässer und die quantitative Analyse der im Wasser gelösten und freien Gase, sowohl in der Zusammensetzung als auch isotopisch, ist ein Spezialgebiet der HI. Zudem ist HI eines der ersten Unternehmen, das den Einsatz von Inhibitoren in der tiefen Geothermie bereits in den 1990iger Jahren erprobt hat.

Durch ihr multidiszipliniertes Team und eigenes Chemie- und Isotopenlabor können komplexe hydrogeologische und hydrogeochemische Fragestellungen integrativ bearbeitet werden. Die Hydroisotop GmbH arbeitet zudem auch sehr aktiv an hydrogeochemischen Fragestellungen zur Förderung und Injektion von tiefen Thermalwässern (siehe z. B. Wanner et al., 2017, Regenspurg et al., 2020). In den vom BMWi geförderten Projekten Thermolnhibitor (FKZ 0325424 A), EvA-M (0324215B) und LERWTG (0325648) beschäftigte und beschäftigt sich die Hydroisotop mit der Vermeidung von Ausfällungen mit Hilfe von umweltfreundlichen Inhibitoren und CO₂. In den EU-Projekten PERFORM (0324265 B) und REFLECT (850626) arbeitet die Hydroisotop u.a. an der Vermeidung von Ausfällungen und Korrosion mit Hilfe von Mikroadsorbentien.

Im vorliegenden Projekt wurden folgende Aufgaben von der Hydroisotop bearbeitet:

- Probenahmen und Analytik von Thermalwässern im Zuge des hydrochemischen Monitorings (im Unterauftrag)
- Auswertung der Ergebnisse und Beratung
- Durchführung der Wirksamkeitstests und Langzeitversuche zur Inhibitorbeurteilung

Die Geothermie Neubrandenburg GmbH (GTN) ist ein international aktives Planungsbüro von Ingenieuren und Geologen. Die Geschäftstätigkeit umfasst das gesamte Spektrum geo- und ingenieurtechnischer Lösungen für die geothermische Energieversorgung.

GTN war maßgeblich bei der Planung und Umsetzung von Geothermieanlagen in Nord- und Süddeutschland beteiligt (u. a. Neustadt-Glewe, Neubrandenburg, Berlin, Schwerin, Unterhaching und Kirchstockach). Neben den klassischen Planungs- und Beratungsleistungen arbeitet GTN seit Jahren in Kooperation mit Forschungseinrichtungen an Forschungs- und Entwicklungsprojekten mit und konnte sich so auch in diesem Bereich eine umfassende Expertise aneignen.

Zuletzt konnten die langjährigen Erfahrungen von GTN bei der Analyse und Bewertung von Feststoffen im Fluid (Monitoring), der Evaluierung von Inhibitoren und der Ausbildung sowie Charakteristik von hydrothermalen Reservoiren in den BMU/BMWi/BMWK geförderten Projekten ContraPart (FZK 0325408B), SUBITO (FKZ 0325790D) und EvA-M (FKZ 0324215B) erfolgreich eingebracht werden, die sich jeweils mit der Entwicklung oder dem Einsatz von an den Standort angepassten Inhibitoren beschäftigen.

Im vorliegenden Projekt hat GTN Leistungen im Rahmen des Monitorings und der Analytik von Fällungsprodukten aus Laborversuchen erbracht.

Die Firma Sebastian Teitz Laboranlagen, Sensorik, Automation (STL) verfügt über langjährige Erfahrungen in der Entwicklung von Regelungstechniken zur Automatisierung verschiedener Versuchsanlagen mit Fernüberwachung und hat zudem auch langjährige Erfahrung in Bezug auf den Bau und Betrieb von Bypassanlagen und Probenahmetechniken in der tiefen Geothermie (Projekte MiProTherm (BMU 0325201), BioKS (BMWi 0324029), EvA-M (BMWi 0324215C)). Im geplanten Projekt hat Firma STL das KIT in organisatorischen Fragen und bei Umbauarbeiten und dem Betrieb von Versuchsanlagen unterstützt.

II. Eingehende Darstellung

II-1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

II-1.1. Technologieentwicklung innovative Injektionsleitung (AP1)

Es wurde eine Injektionsleitung konzipiert, welche sowohl die Anforderungen für die untertägige CO₂-Injektion als auch für die Zugabe des Inhibitors erfüllt. Dieser innovative Ansatz sollte dazu beitragen, die wirtschaftlichste und effizienteste Methode zur Reduzierung von Scaling-Ausfällungen für die betroffene Anlage zu ermitteln und eine flexible Anpassung an die technischen und wirtschaftlichen Bedingungen zu erlauben.

Der Projektpartner SWM wurde bei der Konzipierung der Injektionsleitung am Geothermie-Standort Dürrnhaar beratend unterstützt. Die Injektionsleitung wurde bei den Revisionsarbeiten im Jahr 2021 eingebaut und war vom 13.09.2021 bis zum Ausfall der Tauchkreislumppe (TKP) Ende November 2022 in Betrieb. Diese wurde daraufhin ausgebaut und ist am 01.12.2022 zu Tage gebracht worden. Im Zuge des Ausbaus wurde neben der Steigleitung auch die Injektionsleitung ausgebaut und begutachtet. Zur Inhibitor dosierung unterhalb der TKP wurde ein Flatpack bestehend aus zwei kunststoffummantelten Leitungen (Nickelbasislegierung) in der Förderbohrung installiert, welches an der Steigleitung entlangläuft und an dieser mit Bandings befestigt ist. Beim Ausbau der Inhibitorleitung wurde beobachtet, dass die Kunststoffummantelung des Flatpacks auf der gesamten Länge spröde und im Abstand von 20 bis 25 cm gerissen war. Zudem wies die oberhalb der Pumpe verbaute Flatpackstrecke einen schwarzen, klebrigen Überzug auf, während die Flatpackstrecke unterhalb der Pumpe nur von einem dünnen Ölfilm benetzt war. Es wurden sowohl von der Flatpackstrecke oberhalb als auch unterhalb Proben entnommen, welche im Labor untersucht wurden. Karbonatausfällungen waren an der Pumpe nicht vorzufinden. In der Steigleitung waren nur in sehr geringem Umfang Ablagerungen erkennbar. Der Kunststoff des verbauten Flatpacks war für die im Bohrloch vorzufindenden Bedingungen nicht geeignet. Daraufhin wurde die Injektionsleitung optimiert und die doppelte ummantelte Injektionsleitung wurde durch eine einfache Leitung ohne Ummantelung ersetzt. In der Folge kam es zu keinen weiteren Auffälligkeiten.

II-1.2. Obertägige Zugabe von Inhibitor und CO₂ in der Geothermieanlage Dürrnhaar (AP2)

Zur anlagenspezifischen Sicherstellung der jeweiligen Wirksamkeit des Inhibitors NC47.1B und von CO₂ zur Vermeidung von Ausfällungen sollten beide Verfahren bei der obertägigen Zugabe nacheinander erprobt werden. Die obertägige Zugabe des Inhibitors erfolgte zwischen dem 01.02.2021 und dem 03.09.2021. Die Injektionsleitung wurde bereits im September 2021 eingebaut. Aus betrieblichen Gründen wurde am 13.09.2021 mit der untertägigen Inhibitor dosierung begonnen, sodass keine obertägige CO₂-Zugabe erfolgen konnte.

Die obertägige Injektion wurde von einem intensiven Monitoring (siehe AP6) begleitet und im Hinblick auf die Wirksamkeit und die Auswirkungen auf den Betrieb ausgewertet.

II-1.2.1. Obertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar (AP2.1)

Der Inhibitor wurde über die im Projekt EvA-M konstruierte und im Projektverlauf angepasste Dosieranlage in den Vorlauf der Förderbohrung der Geothermieranlage Dürrnhaar über einen Zeitraum von sieben Monaten injiziert. Die Konzentration wurde in mehreren Schritten variiert. Dabei wurde jede Konzentrationsstufe getestet und die Wirksamkeit bestimmt.

Die obertägige Zugabe des Inhibitors erfolgte zwischen dem 01.02.2021 und 03.09.2021. Während der Revisionsarbeiten am Kraftwerk zwischen dem 18.06.2021 und dem 29.07.2021 stand das Kraftwerk still.

II-1.2.2. Obertägige Zugabe von CO₂ in Dürrnhaar (AP2.2)

Zur temporären obertägigen CO₂-Zugabe sollte eine Dosierstation mit Injektionsleitung aufgebaut werden. Hiermit sollte CO₂ nahe des Brunnenkopfes der Förderbohrung der Geothermieranlage Dürrnhaar über einen Zeitraum von fünf bis neun Monaten gasförmig injiziert werden. Die Zugabe sollte in den ersten drei Monaten mit einem umfassenden Monitoring begleitet werden, um die Wirksamkeit des Verfahrens zu ermitteln. Dabei sollte die CO₂-Konzentration in zweiwöchigen Schritten verändert werden, um die minimal wirksame Konzentration zu bestimmen. Diese Arbeiten sollten im Rahmen des anlagentechnischen Monitorings begleitet werden, um vor der untertägigen Zugabe die CO₂-Konzentrationen mittels hydrochemischer Modellierungen festzulegen.

Die für Dürrnhaar gedachte CO₂-Dosieranlage des KIT wurde aufgebaut (s. Abbildung: II-1-1).



Abbildung: II-1-1 CO₂-Dosieranlage

Eine Prüfung der SWM hat ergeben, dass der Einsatz der CO₂-Dosieranlage des KIT zu aufwendig und das erwartete Kosten-Nutzen Verhältnis ungünstig wäre. Aus diesem Grund wurden keine Vorversuche mit der CO₂-Dosieranlage des KIT durchgeführt. Das Arbeitspaket 2.2 konnte daher, nicht wie geplant, am Standort Dürrnhaar durchgeführt werden. Es wurde geplant, die CO₂-Dosierstation in die die HydRA-Anlage zu integrieren (AP7.2).

II-1.2.3. Filterbypassversuche während Inhibitor und CO₂ Zugabe (AP2.3)

II.1.2.3.1 Vorbemerkungen

Da am Standort Dürrnhaar der Inhibitor untertage eingedüst wurde, konnten keine Filterbypassversuche (FiBy-Versuche) durchgeführt werden, da dadurch das Thermalwasser nicht mehr unbehandelt und somit kein Vergleich möglich war zwischen Filterversuchen ohne und mit Inhibitor. Als Ersatz für den Standort Dürrnhaar fiel die Wahl auf den Standort Kirchstockach, da dessen Thermalwasserzusammensetzung ähnlich ist zu dem in Dürrnhaar und dort keine Injektion untertage stattfand. Der probeweise Einsatz von Radiofrequenzwellen (RFW = ClearWell-System) in Kirchstockach zur Verbesserung der Calcitfällungs-Problematik stand der Durchführung von FiBy-Versuchen nicht im Wege, da der RFW-Generator kurzfristig ab- und zugeschaltet werden konnte.

Um die Effizienz des RFW-Einsatzes zu untersuchen, wurden – zusätzlich zu den im Antrag vereinbarten Untersuchungen – FiBy-Versuche mit und ohne RFW durchgeführt. Des Weiteren fanden Versuche mit und ohne Inhibitoren statt.

Da in Kirchstockach kein Einsatz von CO₂ erlaubt ist, konnten an diesem Standort keine FiBy-Versuche mit CO₂ stattfinden.

II.1.2.3.2 Anlagen- und Versuchskonzept

Die Filterbypassanlage FiBy stellt eine Testanlage dar, die es erlaubt, direkt am Thermalwasserkreislauf Messungen durchzuführen. Die Testanlage wird mittels eines beheizten Hochdruckschlauchs an den Thermalwasserkreislauf angebunden. Das Thermalwasser kann dadurch unter Beibehaltung von Druck und Temperatur zu Untersuchungen herangezogen werden. Der Filterbypass dient zur Bestimmung der im Thermalwasser vorhandenen bzw. durch Zugabe eines Inhibitors gebildeten Feststoffe. Durch Druckentlastung oder Kühlung können zusätzlich Verhältnisse geschaffen werden, wie sie im oder nach dem Wärmetauscher, dem Filter oder hinter Ventilen vorliegen.

Der Vorteil der Anlage besteht darin, das Thermalwasser unbeeinflusst zu untersuchen, wie es in der Anlage vorliegt. Es wird keine Veränderung bzw. Übersättigung (Anreicherung mit Mineralien oder Gasen) am Thermalwasser vorgenommen. Gleichzeitig ist es dadurch umso wichtiger, auch kleine, geringfügige Ausfällungen zu erkennen und zu bewerten. Vorgänge, die im Anlagenbetrieb im Laufe eines Jahres auftreten, sollen hier in Zeiträumen unter zwei Stunden erkannt und bewertet werden.

Aufgrund des Aufwandes für die Versuche vor Ort ist es wichtig, ausreichend lange Versuchszeiten zu wählen, um eine Aussage hinsichtlich Scalebildung erstellen zu können und gleichzeitig eine ausreichende Anzahl von Versuchen durchzuführen.

II.1.2.3.3 Aufbau und Betrieb der FiBy-Anlage

In Abbildung II-1-2 ist das R&I-Schema des Prüfstandes dargestellt.

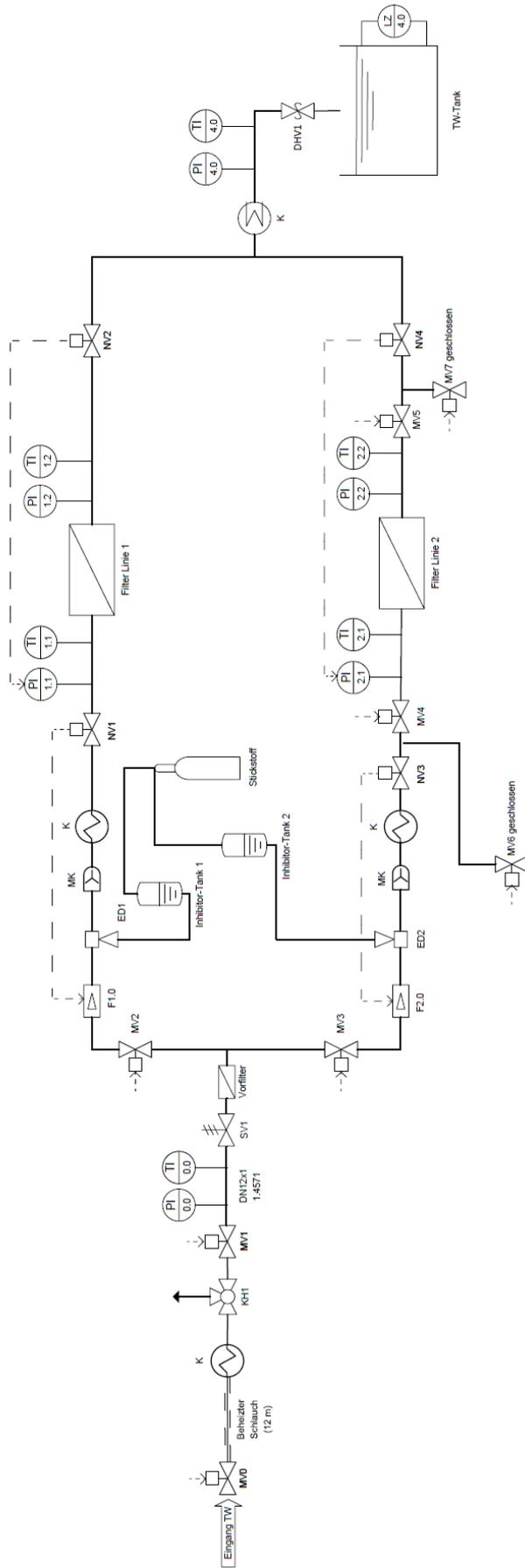


Abbildung II-1-2: R&I-Schema der Filterbypassanlage FiBy.TW: Thermalwasser, NV: Nadelventil, MV: Magnetventil, SV: Sicherheitsventil, ED: Einspritzdüse, DHV: Druckhalteventil, PI: Druckanzeige, TI: Temperaturanzeige, LZ: Füllstandsanzeige, KH: Kugelhahn, K: Kühler, MK: Mischkammer, F: Durchflussmesser

Das Thermalwasser wurde über einen temperaturgeregelten Druckschlauch (Fa. Horst) zur Testanlage geführt. Als Anschlusspunkt wurde eine Probenahmestelle an der Injektionsbohrung gewählt. Hierbei wurden die Thermalwasserkreis-Parameter erfasst. Im Anschluss wurde das Thermalwasser auf zwei nahezu baugleiche Linien verteilt. In einem Versuch wurden somit zwei Ergebnisse erhalten, da sich in jeder der beiden Linien ein Filter befand, der durchströmt wurde.

In einem Regelkreis wurde der Massenstrom mittels eines magnetisch induktiven Durchflussmessers (Fa. Endress + Hauser) erfasst und mit einem Nadelventil mit Schrittmotoransteuerung eingestellt. Im Anschluss wurde über einen Bosch-Injektor die gewünschte Inhibitormenge pulsierend (gesteuert über Pulsdauer und Pulsabstand) zudosiert. Der Injektor wurde über ein Inhibitorvorratsgefäß mit entsprechend verdünntem Inhibitor versorgt. Um eine konstante Dosierung zu erreichen, waren die Vorratsgefäße an eine Druckgasflasche angeschlossen. Diese war auf einen Ausgangsdruck von 30 bar eingestellt. Für den gewählten Überdruck wurde vorab eine Kalibrierung der Injektionsmenge durchgeführt. In einem Vorfilter wurden vorhandene Schwebstoffe abgeschieden.

Für die Versuche wurden Membranfilter mit einem Durchmesser von 47 mm und Porenweiten von 0,45 µm eingesetzt. Ein Versuch fand auch mit einer Porenweite von 1,2 µm statt. Vor und hinter dem Filter wurden Temperatur und Druck erfasst und so im Nachgang der Druckverlust über den Filtereinsatz berechnet. Am Eintritt des Prüfstands, am Austritt des Prüfstands und am Anfang jeder Filterlinie war ein Wärmetauscher eingebaut, um mit Hilfe von Leitungswasser das Thermalwasser auf die gewünschte Temperatur abzukühlen.

Die FiBy-Messungen fanden ausschließlich am Standort Kirchstockach statt, insgesamt wurden 25 Filterversuche durchgeführt. Abbildung II-1-3 zeigt ein Foto der Testanlage FiBy.



Abbildung II-1-3: Testanlage FiBy

Die Solldrücke vor den Membranfiltern in Linie 1 und 2 wurden durch Nadelventile hinter den Filtern auf 1 bar geregelt. NV2 regelte demzufolge den Druck P1.1, während NV4 den Druck P2.1 regelte. Gleichzeitig wurde der Thermalwasserdurchfluss in beiden Linien auf

einen voreingestellten Wert von 20 L/h geregelt. Der Durchfluss in Linie 1 (F1.0) wurde durch das Nadelventil NV1 geregelt, der Durchfluss in Linie 2 (F2.0) entsprechend durch das Nadelventil NV3 (vgl. Abbildung II-1-2).

Im Fall, dass ein Filter mit Feststoffen beladen wird, kann der Druck davor nicht mehr auf 1 bar gehalten werden, sondern er steigt an. Somit kann der Differenzdruck über den Filter als Maß der Blockung maximal bis zum Eingangsdruck ansteigen. Der Durchfluss-Sollwert (dessen Regelkreis komplett entkoppelt von dem der Druckhaltung ist) kann bei langsamem Druckanstieg vor dem Filter noch aufrechterhalten werden. Steigt jedoch in einer Linie der Druck vor dem Filter rapide bis auf den Eingangsdruck P0.0 an, sinkt der Durchfluss ab (vgl. Tabelle II-1-1 und Tabelle II-1-3).

Während der Versuchszeit wurden alle Anlagenparameter erfasst und mittels des KIT-internen Programms OPAL gespeichert.

II.1.2.3.4 Versuchsbedingungen

- Eingangsdruck: 12...17 bar
- Temperatur: 57 ... 114 °C
- Volumenstrom (Sollwert) 20 L/h
- Versuchsdauer (Sollwert): 1:30 h
- Filter: 0,45 µm und 1,2 µm
- Eintrittslösungen: Vor-Ort-Thermalwasser
- Versuche mit und ohne Radiofrequenzwellen-Einsatz
- Versuche mit und ohne Inhibitoren: Inhibitor G und Inhibitor D
- jeweils Versuche an Linie 1 + 2 durchgeführt

II.1.2.3.5 Übersicht über die FiBy-Versuche am Standort Kirchstockach

Damit die Versuche im Folgenden eindeutig benannt sind, erfolgt die Nomenklatur unter Nennung des Datums, des Versuchs (1 ... n) und der Linie (1 oder 2). 31.05.2022-V1-L2 bedeutet demzufolge: Versuch vom 31.05.2022, Versuch 1, Linie 2.

Die Temperatur T0.0 in den folgenden Tabellen ist ein Mittelwert der aufgezeichneten Werte zwischen der Temperatur bei 2000 s und dem Ende der Messung (Erläuterung siehe Kapitel II.1.2.3.6, Abschnitt „Eingangstemperaturen“). Der Druck P0.0 ist ein Mittelwert der aufgezeichneten Werte zwischen dem Druck bei 1000 s und dem Ende der Messung (Erläuterung siehe Kapitel II.1.2.3.6, Abschnitt „Eingangsdruck“).

Die Druckverluste über den Filtern in Linie 1 (P1.1) und Linie 2 (P2.1) sind in den folgenden Tabellen symbolisch durch Pfeile dargestellt. Sie haben folgende Bedeutungen:

- kein signifikanter Druckverlust zu beobachten
- (→) Druckverlust über den Filtern: 1 bar, Druckverlust < 0,1 bar
(keine Filter eingebaut, vgl. Kapitel II.1.2.3.6, Abschnitt „Differenzdrucke bei Drücken von 1 bar vor den Membranfiltern“)
- ↗ langsamer Anstieg des Druckverlusts zu beobachten
- ↑ rasanter Anstieg des Druckverlusts bis zum Eingangsdruck P0.0 zu beobachten

Auch die Verläufe des Durchflusses in Linie 1 (F1.0) und Linie 2 (F2.0) sind in den folgenden Tabellen symbolisch durch Pfeile dargestellt, sie haben folgende Bedeutungen:

- Durchfluss bleibt konstant beim Sollwert von 20 L/h
- ↘ langsamer Durchflussabfall zu beobachten
- ↓ rasanter Durchflussabfall zu beobachten

Die in den folgenden drei Tabellen blau markierten Filter wurden nach den Versuchen an GTN zur Analytik übergeben.

Tabelle II-1-1: Übersicht über die am Standort Kirchstockach durchgeführten FiBy-Versuche unter Einsatz der Radiofrequenzwellen-Methode (RFW).

Datum	Versuchsbezeichnung	Versuchsdauer [h:min]	Temperatur T0.0 [°C]	Druck P0.0 [bar]	Linie	Δp über dem Filter	Durchfluss	RFW	Inhibitor	Inhibitormassenkonzentration [mg/L]	Porogröße des Filters [µm]	Filter -Nummer
31.05.2022	V1	1:30	57	17	L1	↗	→	mit	ohne	---	0,45	F1
					L2	↑	↘	mit	ohne	---	0,45	F2
	V2	1:40	68	17	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F3
					L2	↗	→	mit	ohne	---	0,45	F4
	V3	1:30	71	17	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F5
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F6
	V4	1:30	72	17	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F7
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F8
01.06.2022	V1	1:30	68	17	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F9
					L2	↑	↘	mit	ohne	---	0,45	F10
	V2	1:30	77	17	L1	↗	→	mit	ohne	---	0,45	F11
					L2	↗	→	mit	ohne	---	0,45	F12
	V3	1:30	77	17	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F13
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F14
	V4	1:30	77	17	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F15
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F16
11.10.2022	V1	1:40	77	15	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F25
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F26
	V2	1:30	75	15... 13	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F27
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F28
	V3	1:30	75	12	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F29
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F30
	V4	1:30	75	12	L1	→	→	mit	ohne	---	0,45	F31
					L2	→	→	mit	ohne	---	0,45	F32

Tabelle II-1-2: Übersicht über die am Standort Kirchstockach durchgeführten FiBy-Versuche ohne Einsatz der Radiofrequenzwellen-Methode (RFW).

Datum	Versuchsbezeichnung	Versuchsdauer [h:min]	Temperatur T0.0 [°C]	Druck P0.0 [bar]	Linie	Δp über dem Filter	Durchfluss	RFW	Inhibitor	Inhibitormassenkonzentration [mg/L]	Porengröße des Filters [μm]	Filter -Nummer
02.11.2022	V1	1:30	77	15	L1	→	→	ohne	ohne	--	0,45	F33
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F34
	V2	1:30	77	15	L1	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F35
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F36
	V3	1:30	77	15	L1	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F37
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F38
03.11.2022	V1	1:30	80	15	L1	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F39
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F40
	V2	1:30	80	15	L1	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F41
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F42
	V3	1:30	81	15	L1	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F43
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F44

Tabelle II-1-3: Übersicht über die am Standort Kirchstockach durchgeführten FiBy-Versuche ohne und mit Inhibitor.

* Bei Temperatur T0.0 und Druck P0.0 sind auf Grund des Versuchsabbruchs Maximalwerte angegeben
 ° Bei Temperatur T0.0 wird der Mittelwert des isothermen Bereichs der Verlaufskurve angegeben.
 FiBy-Versuch vom 21.06.2023, Versuch 4 in Linie 1 und 2: Im Gegensatz zu den restlichen Versuchen wurden 1,2 µm Filter verwendet

Datum	Versuchsbezeichnung	Versuchsdauer [h:min]	Temperatur T0.0 [°C]	Druck P0.0 [bar]	Linie	Δp über dem Filter	Durchfluss	RFW	Inhibitor	Inhibitormassenkonzentration [mg/L]	Porengröße des Filters [µm]	Filter -Nummer
20.06.2023	V1	0:05	59*	14*	L1	↑	↓	ohne	ohne	---	0,45	F1#2
					L2	↑	↓	ohne	ohne	---	0,45	F2#2
	V2	0:42	112	14	L1	(→)	→	ohne	ohne	---	ohne Filter	
					L2	(→)	→	ohne	ohne	---	ohne Filter	
	V3	5:09	113	14	L1	↗	→	ohne	ohne	---	0,45	F3#2
					L2	↗	→	ohne	ohne	---	0,45	F4#2
21.06.2023	V1	0:39	113	13	L1	↗	→	ohne	Inh. G	2	0,45	F5#2
					L2	↑	↓	ohne	Inh. G	10	0,45	F6#2
	V2	0:19	112	13	L1	↑	↘	ohne	Inh. G	2	0,45	F7#2
					L2	↑	↓	ohne	Inh. G	10	0,45	F8#2
	V3	0:39	113	13	L1	↑	↓	ohne	Inh. G	2	0,45	F9#2
					L2	↑	↓	ohne	Inh. G	2	0,45	F10#2
	V4	1:35	113	13	L1	→	→	ohne	Inh. G	2	1,20	F11#2
					L2	↑	↓	ohne	Inh. G	2	1,20	F12#2
	V5	0:49	114	13	L1	↑	↓	ohne	Inh. G	1	0,45	F13#2
					L2	↑	↓	ohne	Inh. G	1	0,45	F14#2
22.06.2023	V1	1:30	112	13	L1	→	→	ohne	Inh. D	2	0,45	F15#2
					L2	↗	→	ohne	Inh. D	10	0,45	F16#2
	V2	2:10	113	13	L1	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F17#2
					L2	→	→	ohne	ohne	---	0,45	F18#2

II.1.2.3.6 Beurteilung der FiBy-Messdaten

Eingangstemperaturen

Bei den Versuchen vom 31.5.2022 und 1.6.2022 ist ein langes Einlaufverhalten der Eingangstemperatur zu beobachten. Erst nach etwa 2000 s bewegt sich die Eingangstemperatur in einem eher konstanten Temperaturbereich (Beispiele hierfür siehe Abbildung II-1-4).

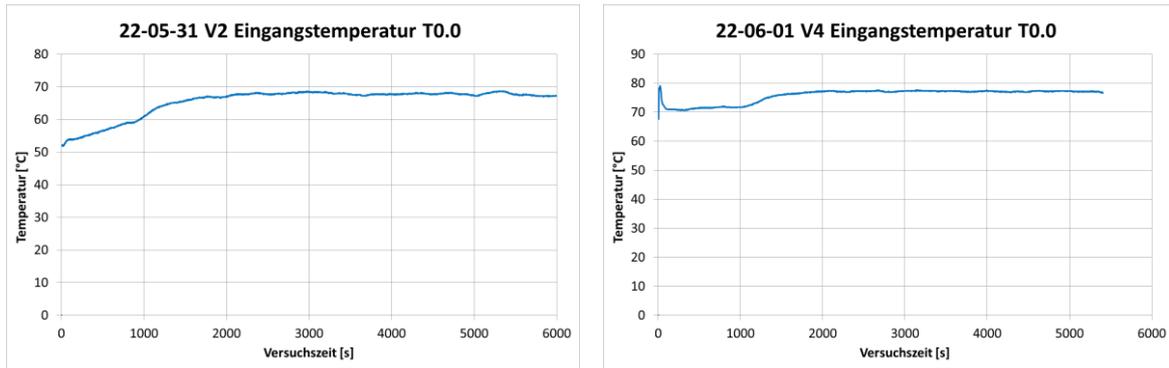


Abbildung II-1-4: Verlauf der Temperatur T0.0 am Eingang der FiBy-Anlage bei den Versuchen vom 31.5.2022, V2 und vom 1.6.2022, V4.

Bei später durchgeführten Versuchen war das Einlaufverhalten zwar schneller, jedoch wurden, um die Versuche einheitlich auszuwerten, zur Berechnung einer durchschnittlichen Temperatur in jedem Versuch nur die Daten ab einer Versuchszeit von 2000 s bis Versuchsende einbezogen.

Eingangsdruck

Der Eingangsdruck ist durch das Kraftwerk vorgegeben und konnte durch den bestehenden Versuchsaufbau nicht verändert werden.

Da der Eingangsdruck beim Zuschalten der FiBy-Anlage ein Einlaufverhalten aufwies, wurde der Mittelwert des Eingangsdrucks erst ab 1000 s in die Mittelung aufgenommen.

Während der Eingangsdruck bei den Versuchen vom 31.5. und 1.6.2022 konstant bei 17 bar blieb, sank dieser im Laufe der am 11.10.2022 durchgeführten Versuche von 15 auf 12 bar ab. Besonders sichtbar wird das im Versuch 2 vom 11.10.2022 (siehe Abbildung II-1-5).

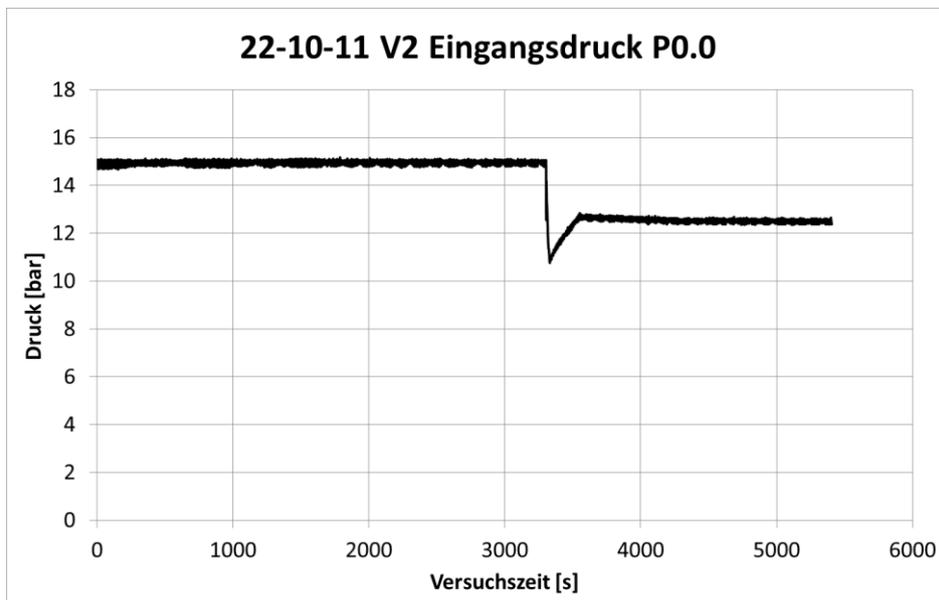


Abbildung II-1-5: Verlauf des Eingangsdrucks P0.0 im Versuch 2 vom 11.10.2022

Am 2. und 3.11.2023 lag der Eingangsdruck wieder konstant bei 15 bar, auch im Juni 2023 war der Eingangsdruck innerhalb eines Tages wieder konstant (20.6.2023: 14 bar, 21. und 22.6.2023: 13 bar).

Drücke vor den Filtern

Bei allen Versuchen wiesen die Drücke vor den in Linie 1 und 2 eingebauten Filtern (P1.1 bzw. P2.1) während des Versuchs Schwankungen auf. Exemplarisch sind hierzu in Abbildung II-1-6 und Abbildung II-1-7 jeweils links die entsprechenden Druckverläufe des Versuchs vom 3.11.2022, V3 dargestellt. Um die Kurven zu glätten, wurden die Werte für die Drücke über 50 Messwerte gemittelt. Die dadurch entstehenden Druckverläufe sind in den entsprechenden Abbildungen jeweils rechts dargestellt.

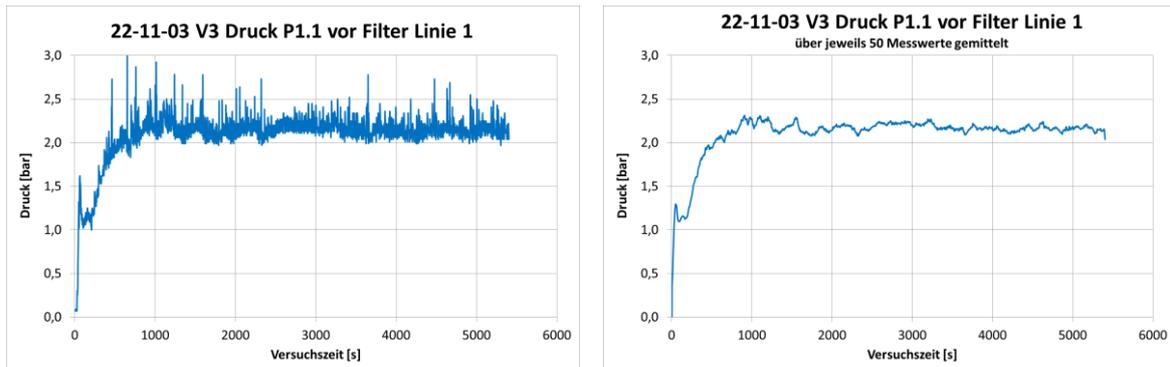


Abbildung II-1-6: Druckverlauf vor dem in Linie 1 eingebauten Filter. Links: Rohdaten der mit 1 Hz aufgezeichnete Druckwerte. Rechts: Mittelung der Druckwerte über 50 Messwerte

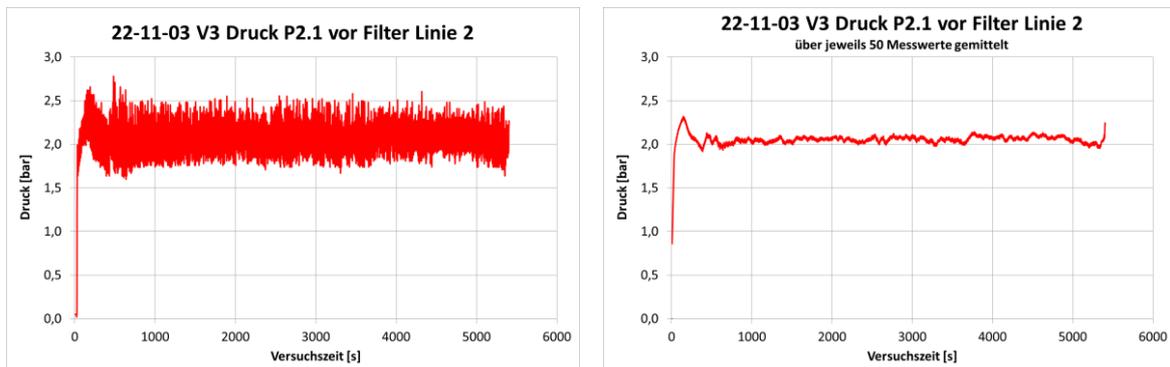


Abbildung II-1-7: Druckverlauf vor dem in Linie 2 eingebauten Filter. Links: Rohdaten der mit 1 Hz aufgezeichnete Druckwerte. Rechts: Mittelung der Druckwerte über 50 Messwerte

Druckverluste über den Filtern

Auch die Druckverluste über den Filtern in Linie 1 und 2 waren fluktuierend (vgl. Abbildung II-1-8 links). Deshalb erfolgte auch hier eine Mittelwertbildung über 50 Messwerte (Abbildung II-1-8 rechts).

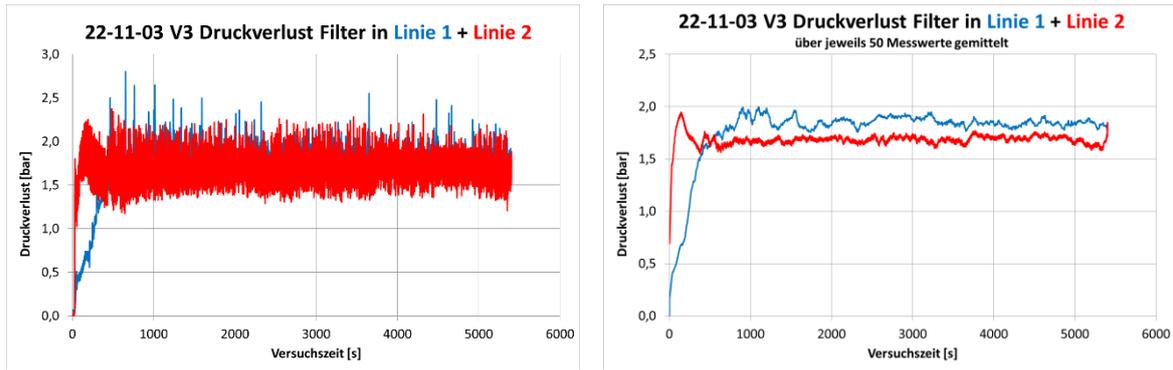


Abbildung II-1-8: Druckverlust über den in beiden Linien eingebauten Filtern. Links: Aus den mit 1 Hz aufgezeichneten Druckwerten vor und nach den Filtern berechnet. Rechts: Mittelung der Druckverlustwerte über 50 Messwerte

Durchflüsse

Ebenso wie die Druckverluste fluktuierten auch die Durchflüsse in beiden Linien. In Abb. Abbildung II-1-9 links sind die Rohdaten aufgetragen, in der Abbildung rechts die über 50 Messwerte gemittelten Werte

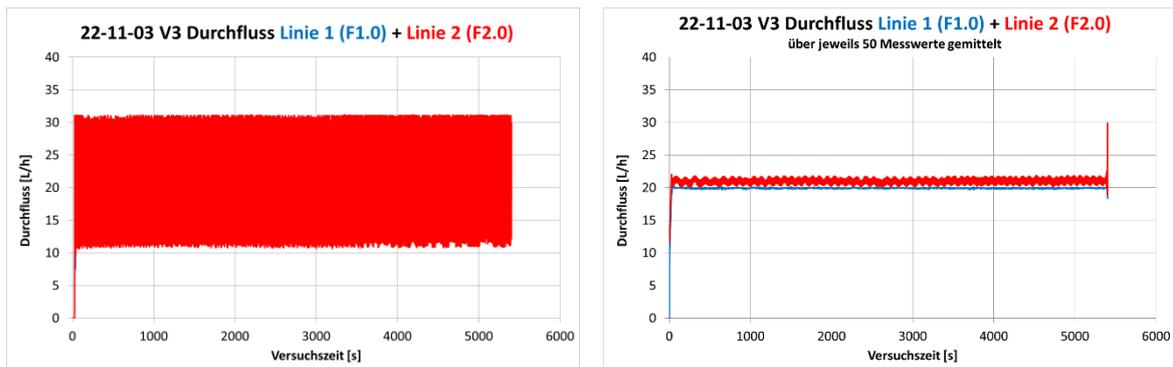


Abbildung II-1-9: Verlauf des Durchflusses in den Linien 1 und 2. Links: Rohdaten der mit 1 Hz aufgezeichnete Werte. Rechts: Mittelung der Durchflusswerte über 50 Messwerte.

Um die Auswertung zu vereinfachen, werden im Folgenden bei Drücken vor den Filtern, bei Differenzdrücken und Durchflüssen stets die über 50 Messwerte gemittelten Daten herangezogen.

Differenzdrucke bei Drücken von 1 bar vor den Membranfiltern

Das Druckhalteventil am Ende der Anlage (DHV1) war während der Versuche stets komplett geöffnet. Da das Fluid gegen Atmosphärendruck ausströmt ist (= 0 bar Überdruck), war zu erwarten, dass die Drücke P1.2 und P2.2, also die Drücke nach den Membranfiltern, knapp über 0 bar liegen, da die Rohrleitungen bis zum Ende noch einen geringfügigen Druckverlust verursachen.

Wenn der Druck vor den Membranfiltern auf 1 bar geregelt wird (vgl. Kapitel II.1.2.3.3) und nach den Membranfiltern ein Druck von ca. 0,1 ... 0,3 bar vorhanden ist, so müsste der Differenzdruck über dem Filter bei 0,7 ... 0,9 bar liegen, sofern der Filter nicht mit Ausfällungen belegt ist. Das war der Fall beim Versuch vom 21.6.2023 V4 L1.

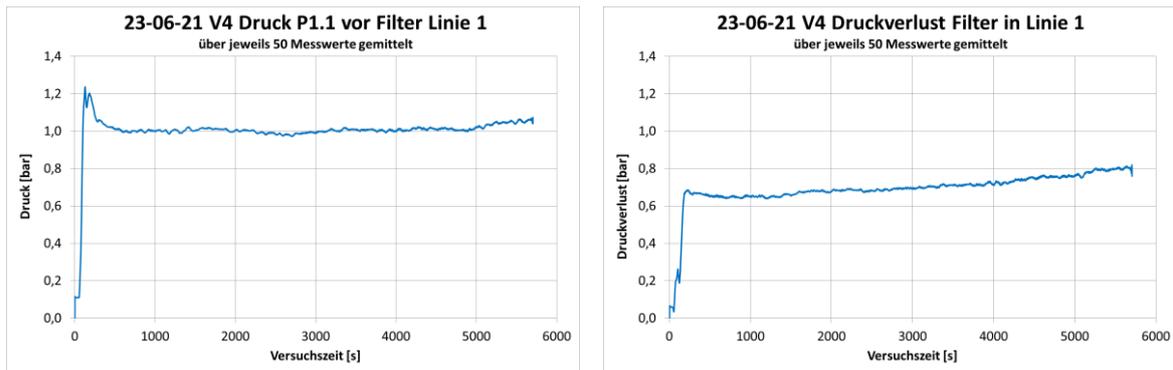


Abbildung II-1-10: Druck P1.1 vor dem Filter der Linie 1 und der entsprechende Druckverlust über dem Filter ($\Delta P = P1.1 - P1.2$) aus dem Versuch vom 21.6.2023 V4 L1.

In allen weiteren Filterversuchen lagen die Drücke vor den Filtern in Linie 1 (P1.1) bzw. in Linie 2 (P2.1) über 1 bar bzw. die entsprechenden Differenzdrücke über 0,7 bar.

Ein Ausnahmefall war der Versuch vom 20.6.2023 in beiden Linien. Der Differenzdruck in Linie 1 betrug nur 0,09 bar und der in Linie 2 0,05 bar. In diesem Versuch wurden keine Filter eingebaut, der geringe Druckverlust zwischen beiden Druckanzeigen ist daher erklärlich. Die Drücke an den Messstellen P1.1 und P2.1 betragen aber trotzdem 1 bar, den Wert, auf den geregelt wird.

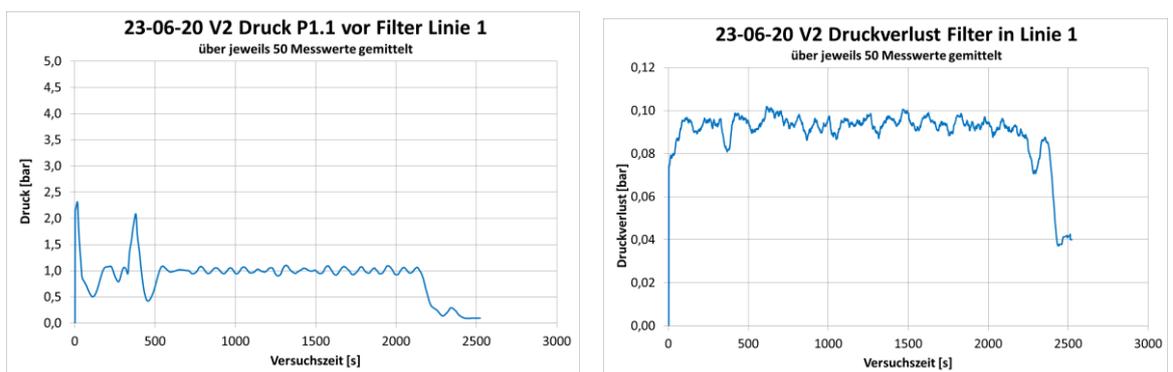


Abbildung II-1-11: Druck P1.1 vor dem Filter der Linie 1 und der entsprechende Druckverlust über dem Filter ($\Delta P = P1.1 - P1.2$) aus dem Versuch vom 20.6.2023, V2 L1.

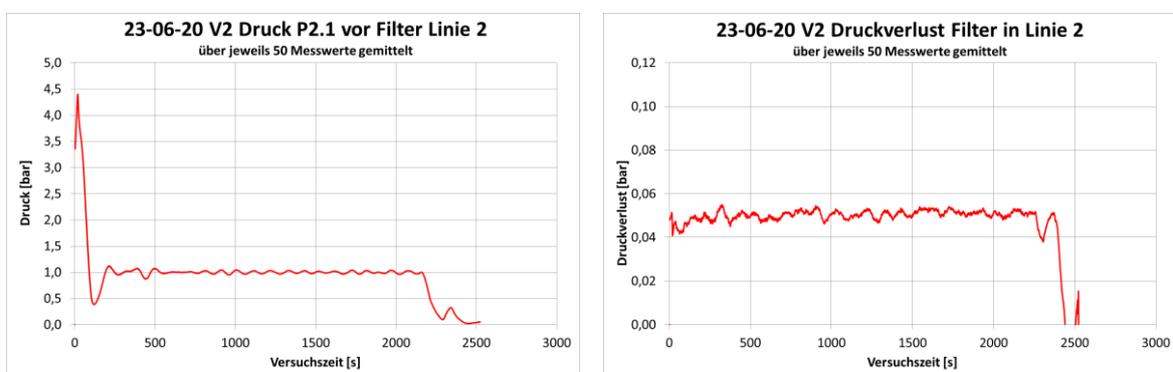


Abbildung II-1-12: Druck P2.1 vor dem Filter der Linie 2 und der entsprechende Druckverlust über dem Filter ($\Delta P = P2.1 - P2.2$) aus dem Versuch vom 20.6.2023, V2 L2

II.1.2.3.7 Ergebnisse FiBy Messdatenauswertung

Versuche mit und ohne RFW

Eine Übersicht der Versuche mit Radiofrequenzwellen-Einsatz findet sich in der Tabelle II-1-1. Die Versuche ohne RFW sind in Tabelle II-1-2 dargestellt.

Für diese Versuche wurde ein Kühler eingesetzt, um die Thermalwassertemperatur am Bypass zu erniedrigen und somit Fällungsprozesse bei der Abkühlung und Re-Injektion zu simulieren.

Bei den insgesamt 12 Versuchen mit RFW (mit je einem Ergebnis in Linie 1 und 2, s. Tabelle II-1-1) bleibt in den meisten Fällen (18) der Druckverlust konstant, jedoch kommt es viermal zu einem leichten (Abbildung II-1-13 links) und zweimal zu einem starken Anstieg des Druckverlustes (Abbildung II-1-13 rechts).

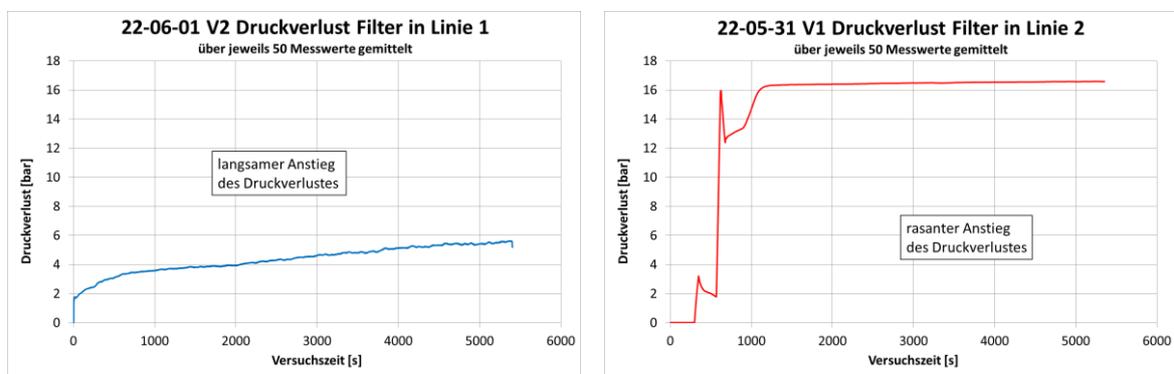


Abbildung II-1-13: Beispiele für einen langsamen (links) und starken (rechts) Anstieg des Druckverlustes in den Versuchen mit RFW.

Diese Streuung der Druckverlust-Verläufe (kein, schwacher bzw. starker Anstieg bis hin zum Eingangsdruck P0.0) bei den Versuchen mit RFW zeigte sich so bei den Versuchen ohne RFW (s. Tabelle II-1-2) nicht. Hier blieben bei allen Versuchen in beiden Linien die Druckverluste konstant.

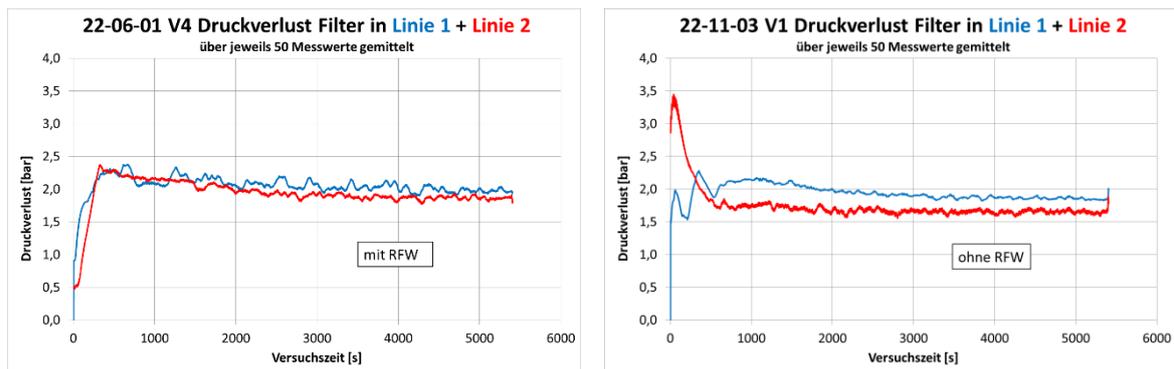


Abbildung II-1-14: Druckverlust über dem Filter mit (links) vs. ohne Radiofrequenz-Verfahren (rechts).

Vergleicht man die Druckverlust-Verläufe der Versuche mit und ohne RFW, so waren keine Unterschiede festzustellen, die Druckverluste blieben auf gleichem Niveau und stiegen nicht an (s. Abbildung II-1-14). Im Laufe der Versuchszeit kam es also bei den gegebenen Bedingungen nicht zum Zusetzen der Filter.

Versuche mit und ohne Inhibitor

Die Versuche im Juni 2023 wurden, mit einer Ausnahme, bei höheren Temperaturen (> 110°C) durchgeführt (s. Tabelle II-1-3).

V1 vom 20.06.2023 wurde als Ergebnis nicht berücksichtigt, da die Soll-Temperatur noch nicht erreicht war. V2 an diesem Tag wurde ebenfalls nicht berücksichtigt, da in beiden Linien keine Filter eingebaut waren. In dem über 5 Stunden andauernden Versuch V3 am selben Tag kam es ohne Verwendung eines Inhibitors zu einem Druckverlust-Anstieg über den Filtern in Linie 1 und 2. Im Versuch V2 vom 22.06.2023 kam es jedoch – ebenfalls ohne Inhibitor – innerhalb von 2:10 Stunden in beiden Linien bei derselben mittleren Eingangstemperatur und bei dem nur um ein bar differierenden Eingangsdruck zu keinem Druckverlust-Anstieg über den Filtern (vgl. Abbildung II-1-15).

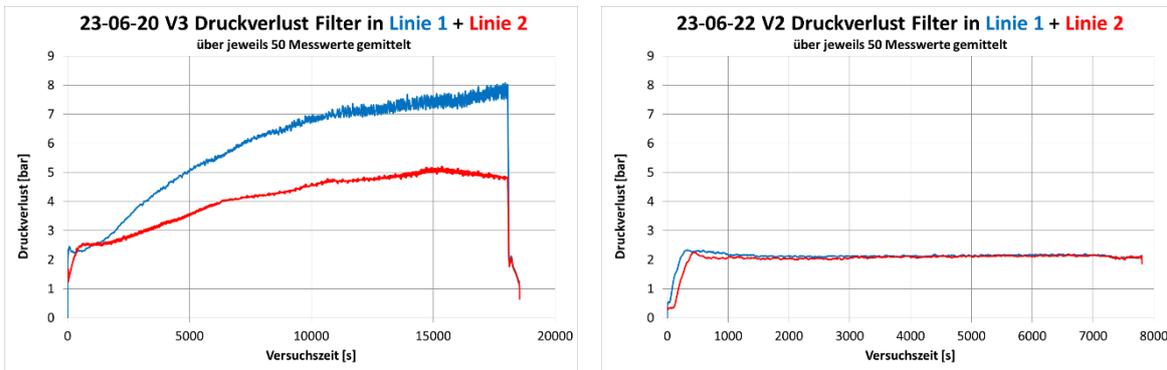


Abbildung II-1-15: Vergleich zwischen dem Versuch V3 vom 20.06.2023 mit Differenzdruckanstieg (links) und dem Versuch V2 vom 22.06.2023 ohne Differenzdruckanstieg (rechts).

In allen Versuchen vom 21.06.2023 wurde der Inhibitor G eingesetzt. Bei allen Versuchen an diesem Tag kam es zu einem Anstieg der Druckdifferenz über den 0,45 µm Filtern, unabhängig davon, welche Massenkonzentration an Inhibitor eingesetzt wurde (1, 2 oder 10 mg/L). Mit einer Ausnahme (V1, Linie 1) war der Anstieg stark ausgeprägt und reichte bis zum Eingangsdruck (s. Abbildung II-1-16).

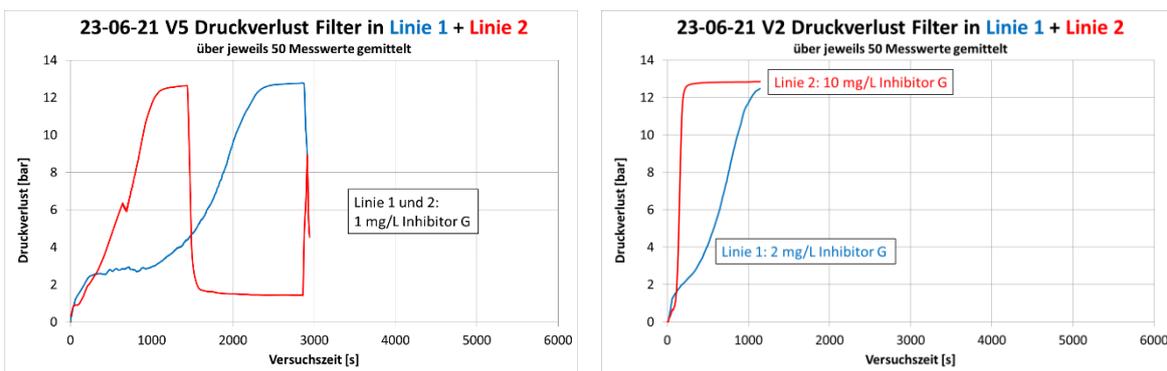


Abbildung II-1-16: Differenzdruckverläufe mit starkem Anstieg in den Versuchen vom 21.06.2023. Links: Versuch V5; rechts: Versuch V2.

Während es ohne Inhibitor zu keinem bzw. nur zu einem langsamen Differenzdruck-Anstieg kam, war dieser bei Verwendung des Inhibitors G stark ausgeprägt. Der Einsatz des Inhibitors führte also zu einem schnelleren Zusetzen des 0,45 µm Filters, unabhängig von dessen Einsatzkonzentration.

Im Versuch mit größerer Porenweite (1,2 µm Filter) und einer mittleren Inhibitormassenkonzentration von 2 mg/L war das Ergebnis nicht eindeutig. In Linie 1 kam es zu keinem Differenzdruckanstieg, während dieser in Linie 2 stark ausgeprägt war.

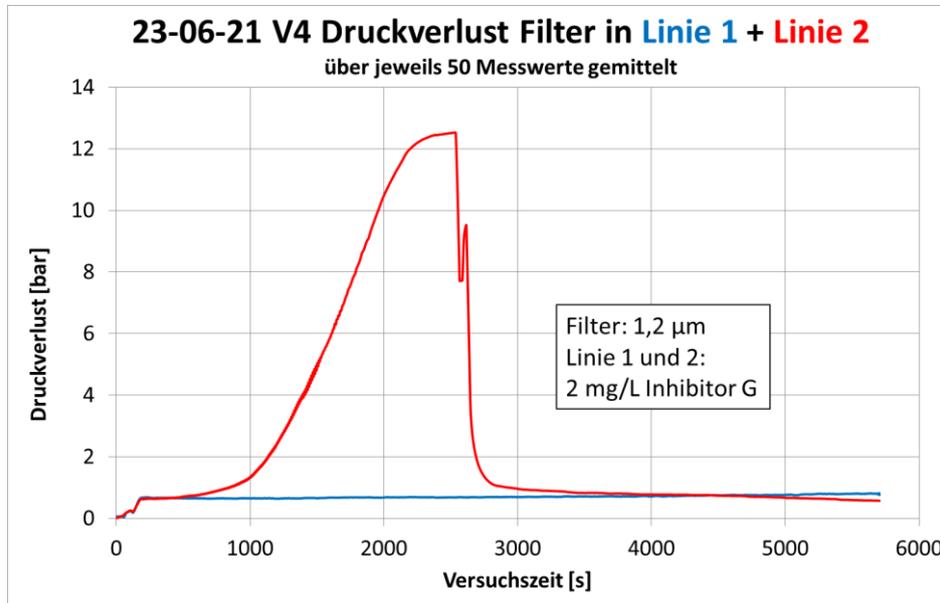


Abbildung II-1-17: Druckverlustkurven beim Versuch vom 21.06.2023, V4 mit 1,2 µm Filtern

Am 22.06.2023 wurde ein Versuch mit Inhibitor D durchgeführt (V1). In Linie 1, in der eine Inhibitormassenkonzentration von 2 mg/L zum Einsatz kam, blieb der Druckverlust über dem Filter konstant. In Linie 2, in der 10 mg/L Inhibitor verwendet wurden, kam es zu einem leichten Druckanstieg (s. Abbildung II-1-18). Das könnte daran liegen, dass es sich bei 2 mg/L um eine effiziente Konzentration handelt, während 10 mg/L bereits etwas zu hoch dosiert ist.

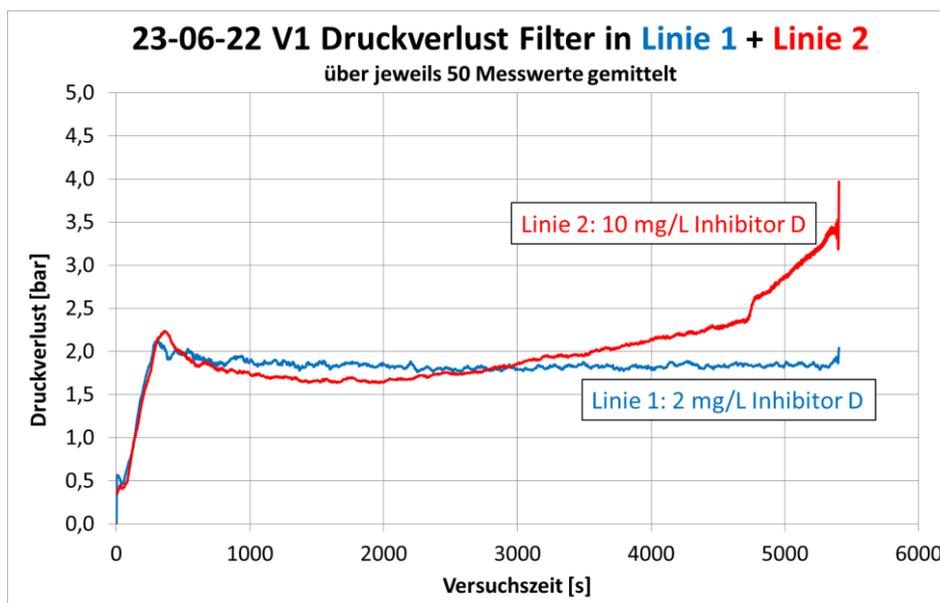


Abbildung II-1-18: Druckverlustkurven vom Versuch am 22.06.2023, V1 mit unterschiedlichen Massenkonzentrationen an Inhibitor D.

Ergebnisse REM-EDX der FiBy-Filterproben

In Tabelle II-1-4 sind die in Kirchstockach gewonnenen FiBy-Filterproben aufgeführt.

Tabelle II-1-4: In Kirchstockach gewonnene FiBy-Filterproben

Datum	Probe	Δp über dem Filter	Durchfluss	Inhibierung	Abbildung REM-EDX
31.05.2022	V1-L2 (F2)	↑	↘	ClearWell	Abbildung II-1-19 f
31.05.2022	V3-L2 (F6)	→	→	ClearWell	Abbildung II-1-21 f
01.06.2022	V2-L1 (F11)	↗	→	ClearWell	Abbildung II-1-23 ff
01.06.2022	V4-L1 (F15)	→	→	ClearWell	Abbildung II-1-26 f
11.10.2022	V2-L2 (F28)	→	→	ClearWell	Abbildung II-1-28
11.10.2022	V3-L2 (F30)	→	→	ClearWell	Abbildung II-1-29
11.10.2022	V4-L2 (F32)	→	→	ClearWell	Abbildung II-1-30
02.11.2022	V2-L2 (F36)	→	→	Kein Inhibitor	Abbildung II-1-31
02.11.2022	V3-L2 (F38)	→	→	Kein Inhibitor	Abbildung II-1-32
03.11.2022	V2-L2 (F42)	→	→	Kein Inhibitor	Abbildung II-1-33
03.11.2022	V3-L2 (F44)	→	→	Kein Inhibitor	Abbildung II-1-34
20.06.2023	V3-L2 (F4#2)	↗	→	Kein Inhibitor	Abbildung II-1-35
21.06.2023	V3-L1 (F9#2)	↑	↓	2 mg/L Inh. G	Abbildung II-1-36
22.06.2023	V1-L1 (F15#2)	→	→	2 mg/L Inh. D	Abbildung II-1-37

Filterproben mit ClearWell

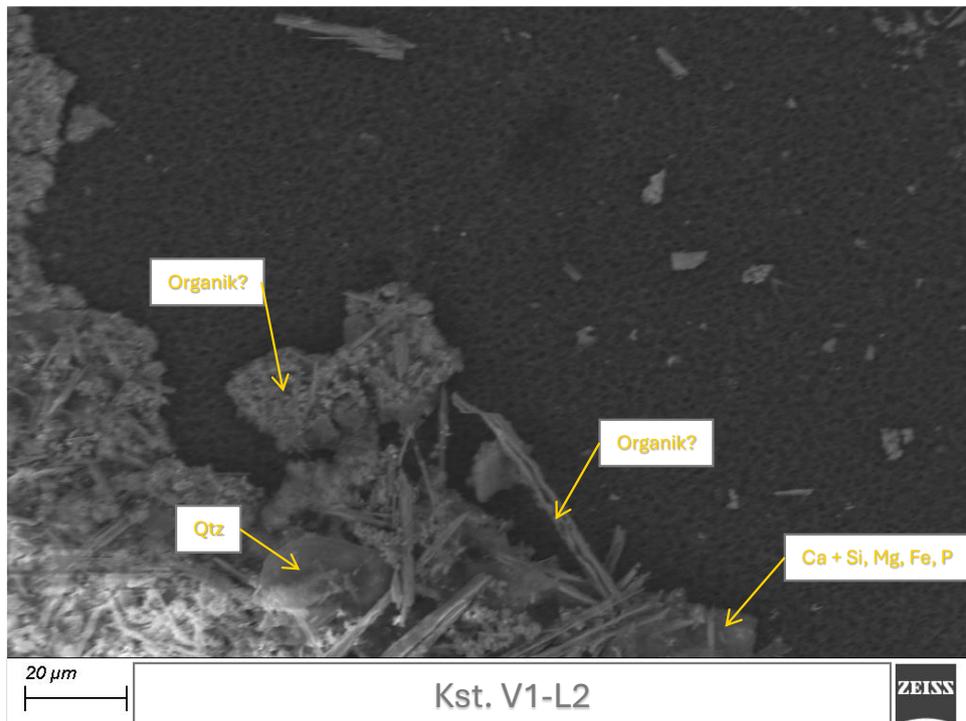


Abbildung II-1-19: Filterprobe aus dem Versuch V1-L2 vom 31.05.2022 (Filter-Nummer F2)

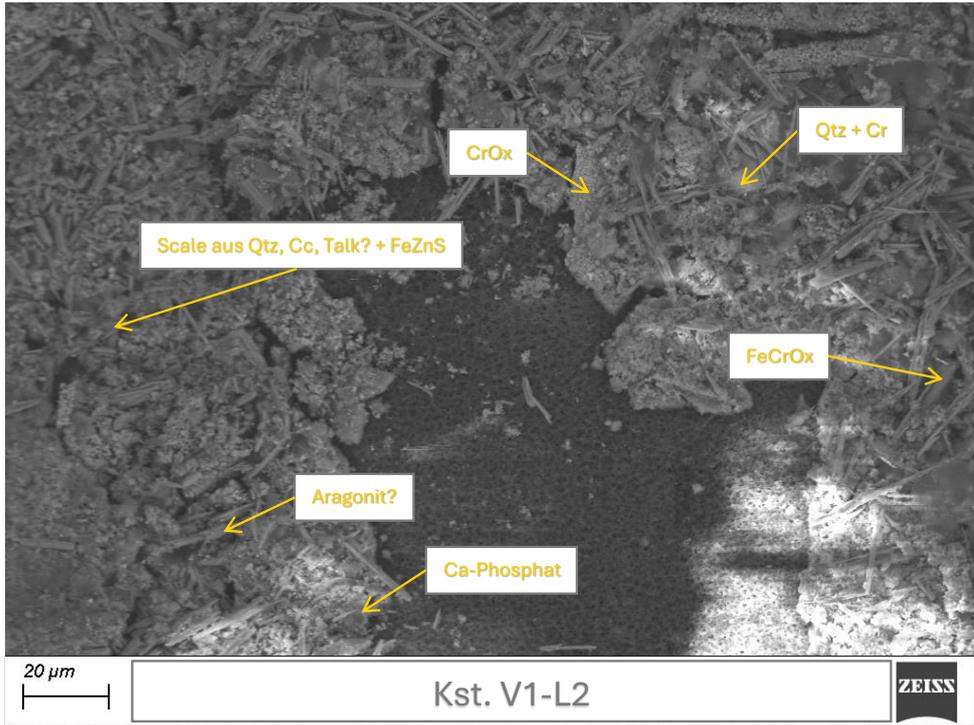


Abbildung II-1-20: Filterprobe aus dem Versuch V1-L2 vom 31.05.2022 (Filter-Nummer F2)

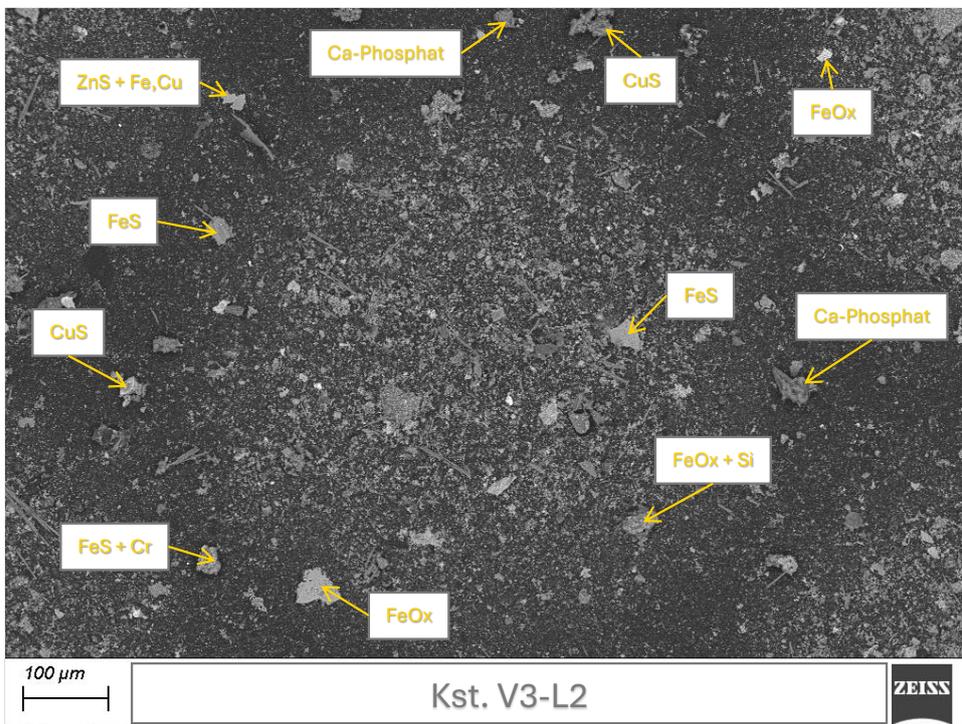


Abbildung II-1-21: Filterprobe aus dem Versuch V3-L2 vom 31.05.2022 (Filter-Nummer F6)

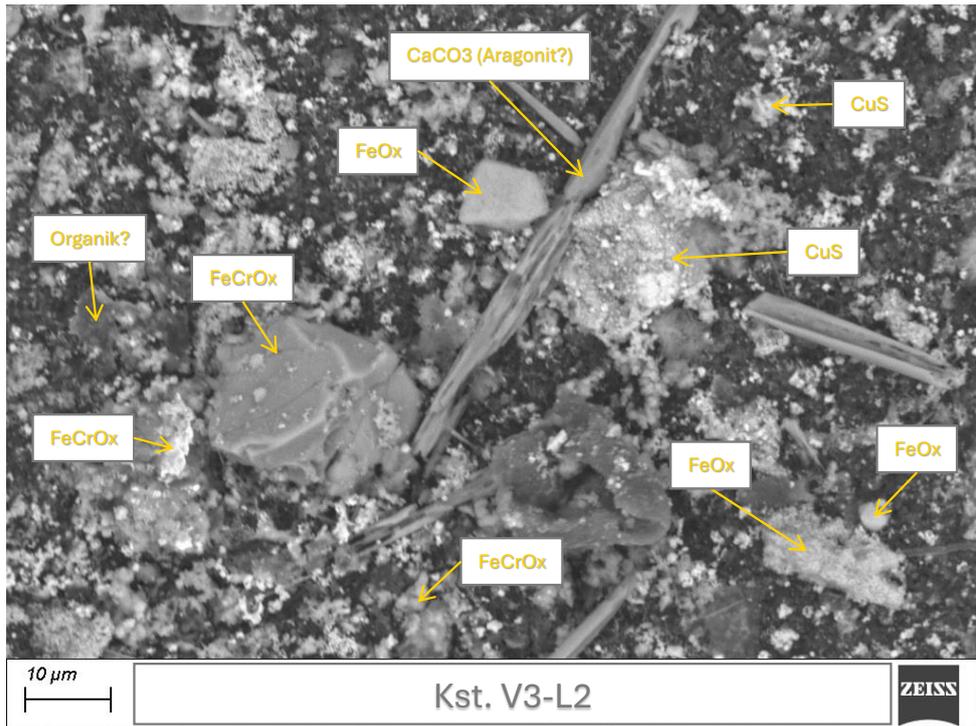


Abbildung II-1-22: Filterprobe aus dem Versuch V3-L2 vom 31.05.2022 (Filter-Nummer F6)

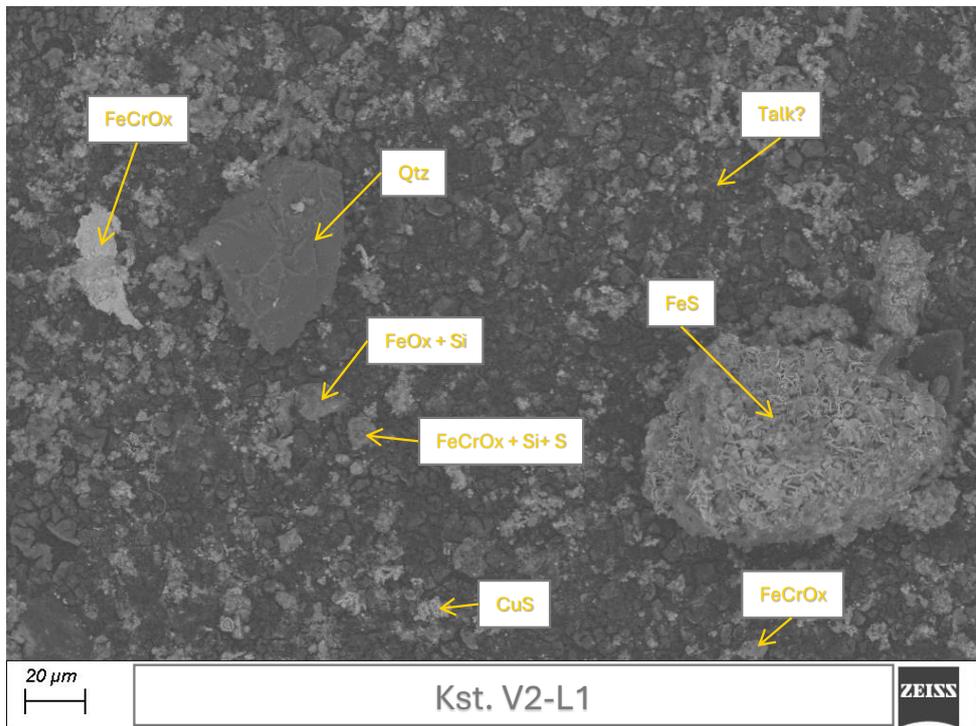


Abbildung II-1-23: Filterprobe aus dem Versuch V2-L1 vom 1.06.2022 (Filter-Nummer F11)

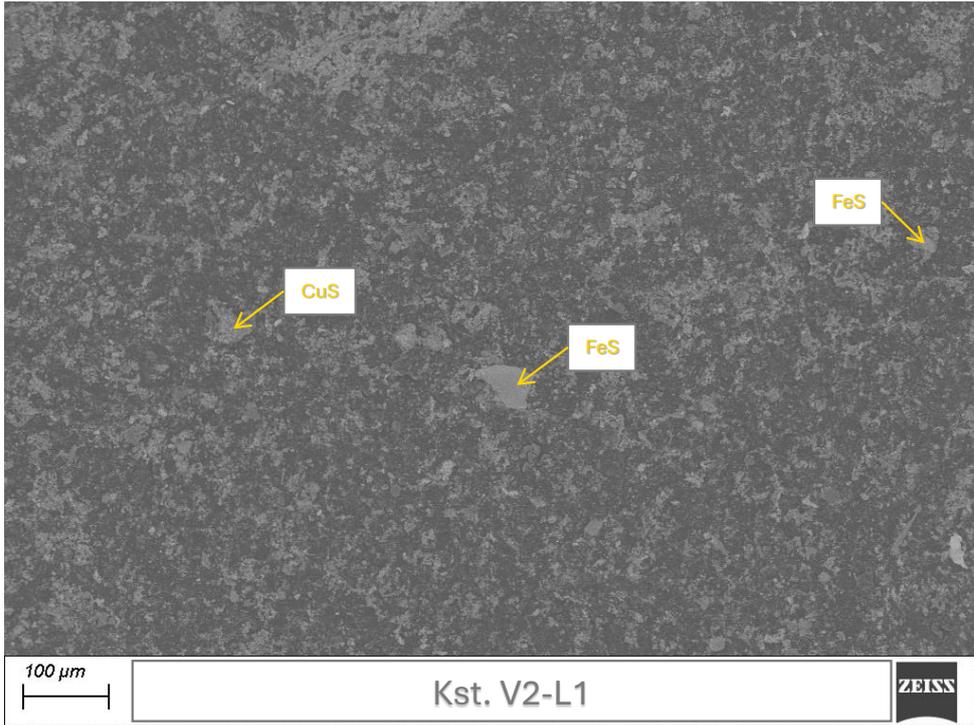


Abbildung II-1-24: Filterprobe aus dem Versuch V2-L1 vom 1.06.2022 (Filter-Nummer F11)

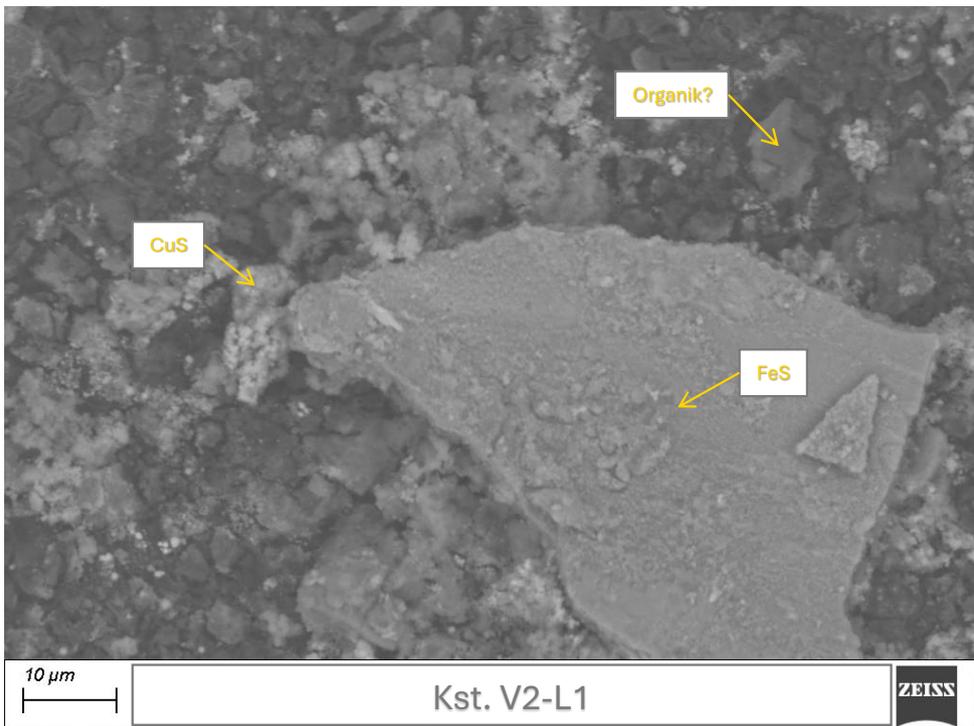


Abbildung II-1-25: Filterprobe aus dem Versuch V2-L1 vom 1.06.2022 (Filter-Nummer F11)

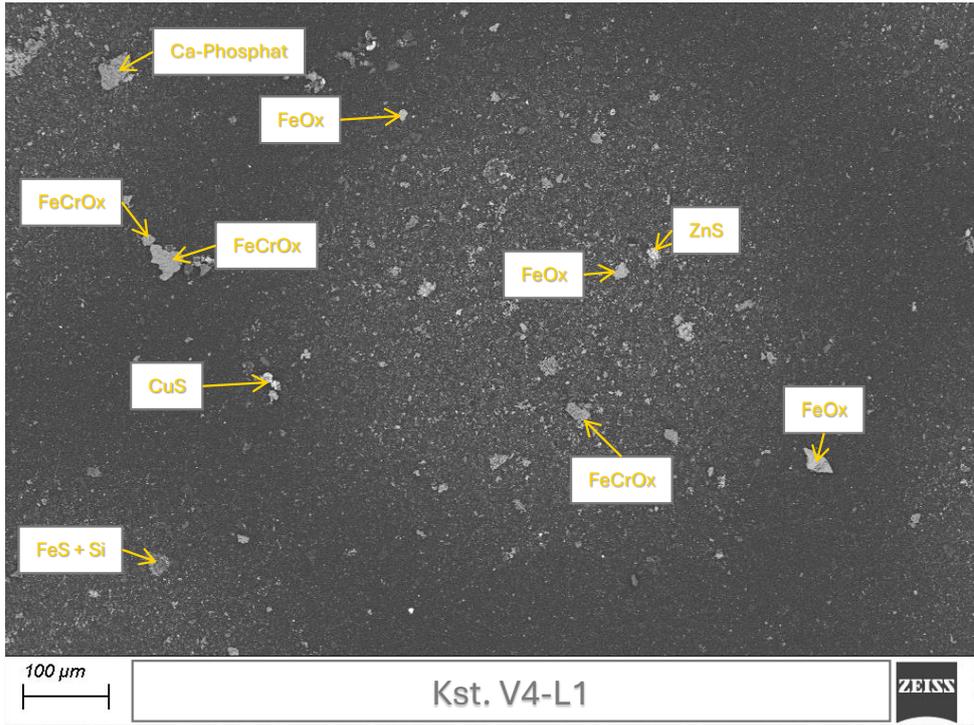


Abbildung II-1-26: Filterprobe aus dem Versuch V4-L1 vom 1.06.2022 (Filter-Nummer F15)

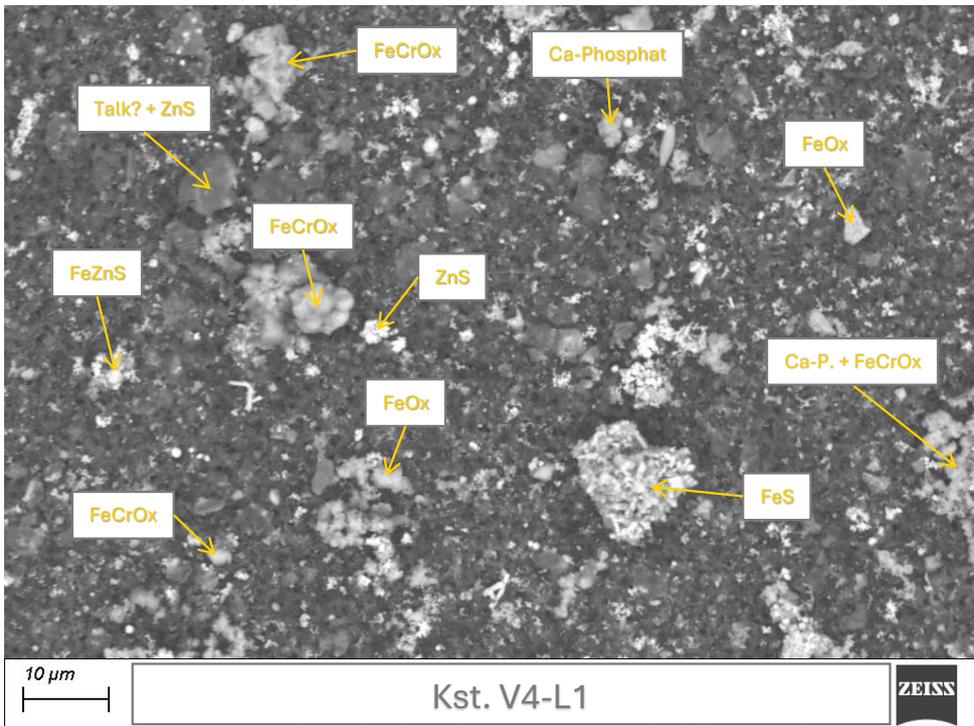


Abbildung II-1-27: Filterprobe aus dem Versuch V4-L1 vom 1.06.2022 (Filter-Nummer F15)

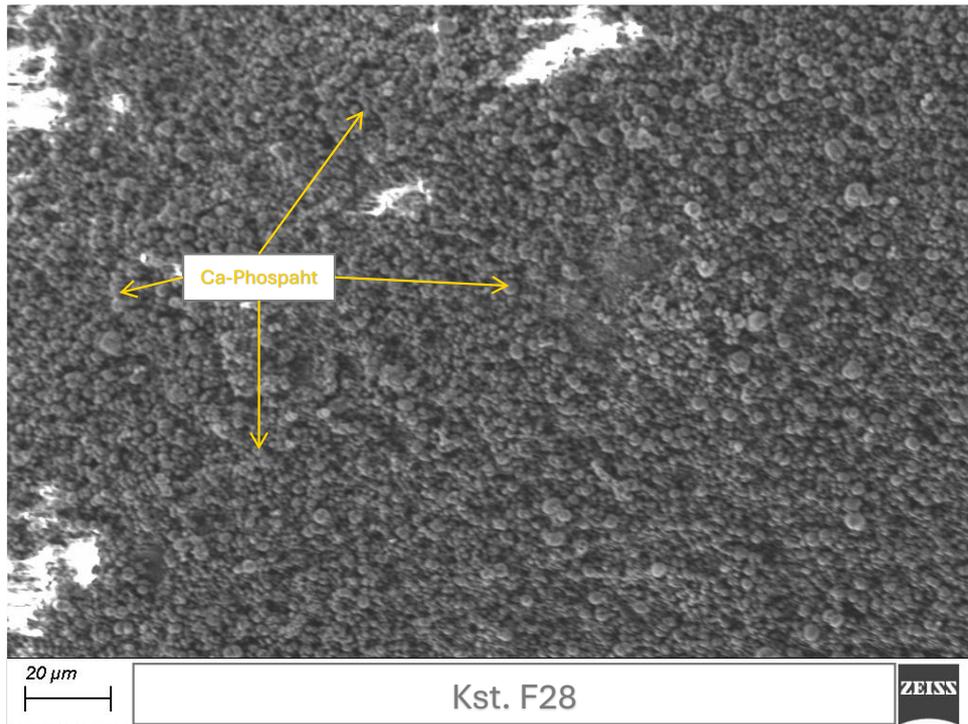


Abbildung II-1-28: Filterprobe aus dem Versuch V2-L2 vom 11.10.2022 (Filter-Nummer F28)

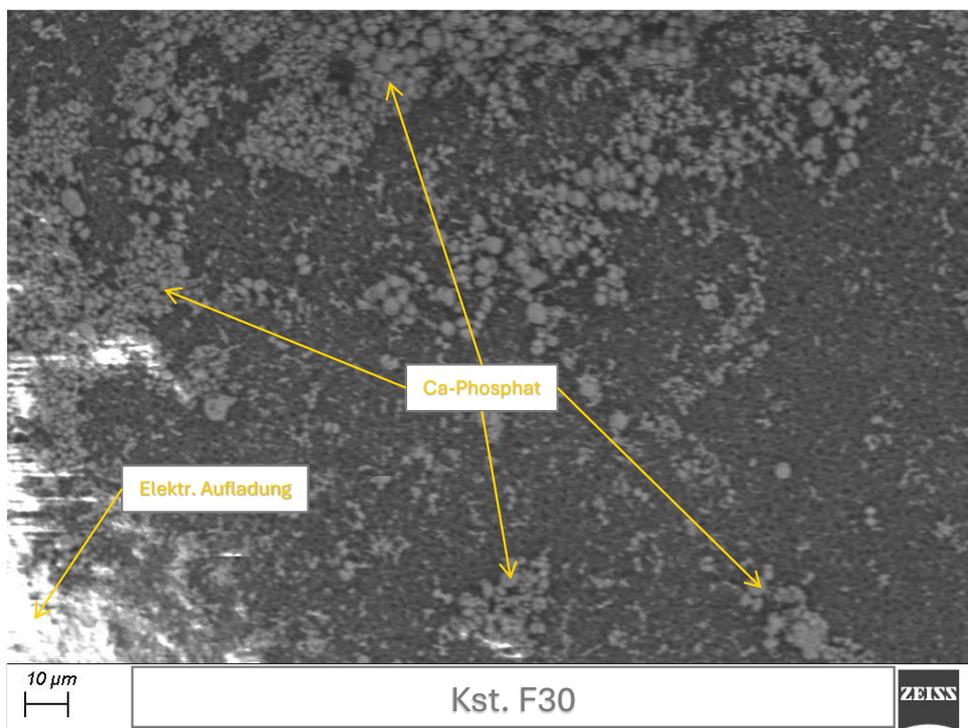


Abbildung II-1-29: Filterprobe aus dem Versuch V3-L2 vom 11.10.2022 (Filter-Nummer F30)

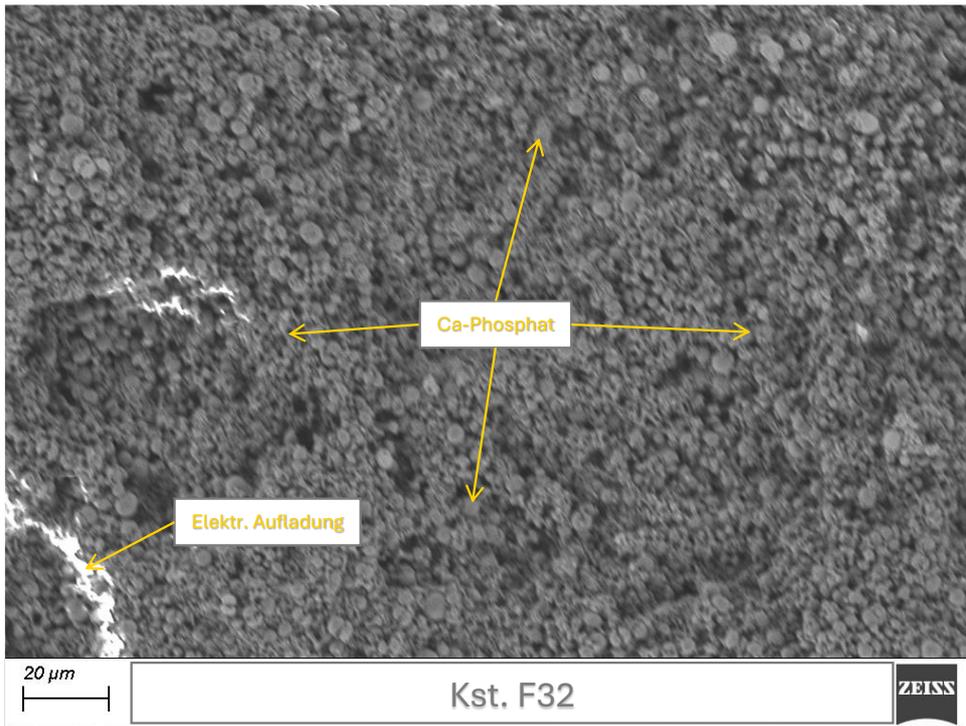


Abbildung II-1-30: Filterprobe aus dem Versuch V4-L2 vom 11.10.2022 (Filter-Nummer F32)

Filterproben ohne Inhibierungsmethode

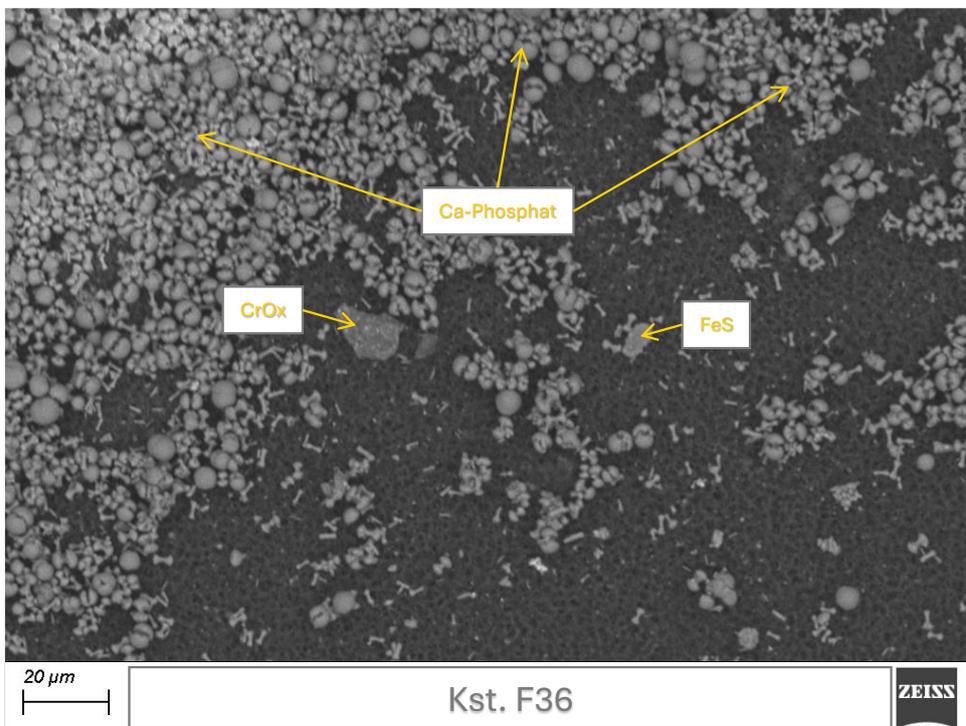


Abbildung II-1-31: Filterprobe aus dem Versuch V2-L2 vom 2.11.2022 (Filter-Nummer F36)

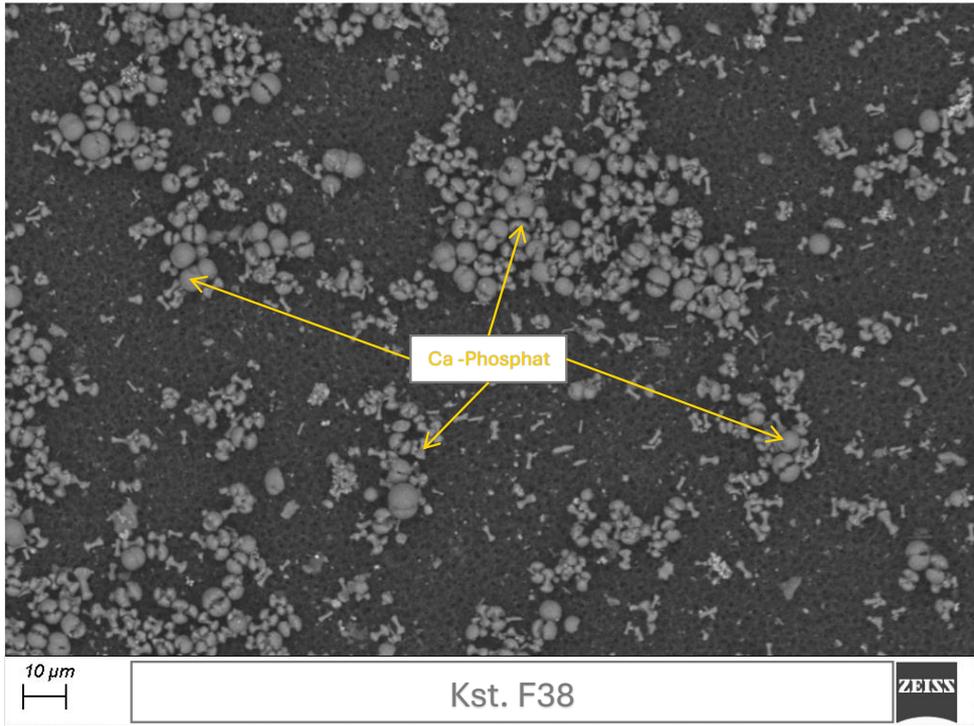


Abbildung II-1-32: Filterprobe aus dem Versuch V3-L2 vom 2.11.2022 (Filter-Nummer F38)

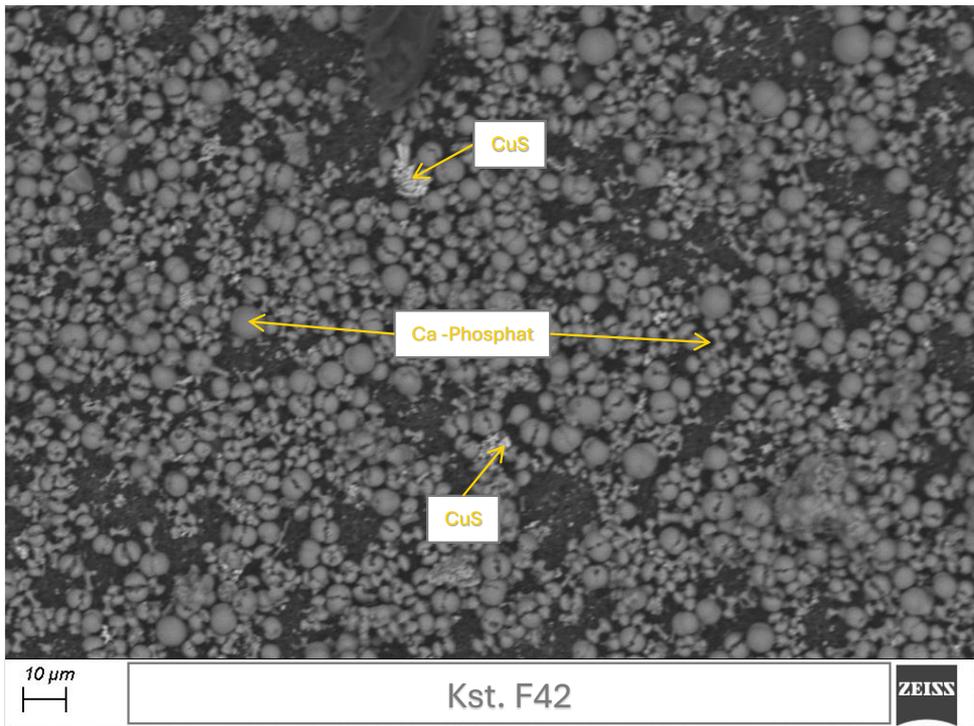


Abbildung II-1-33: Filterprobe aus dem Versuch V2-L2 vom 3.11.2022 (Filter-Nummer F42)

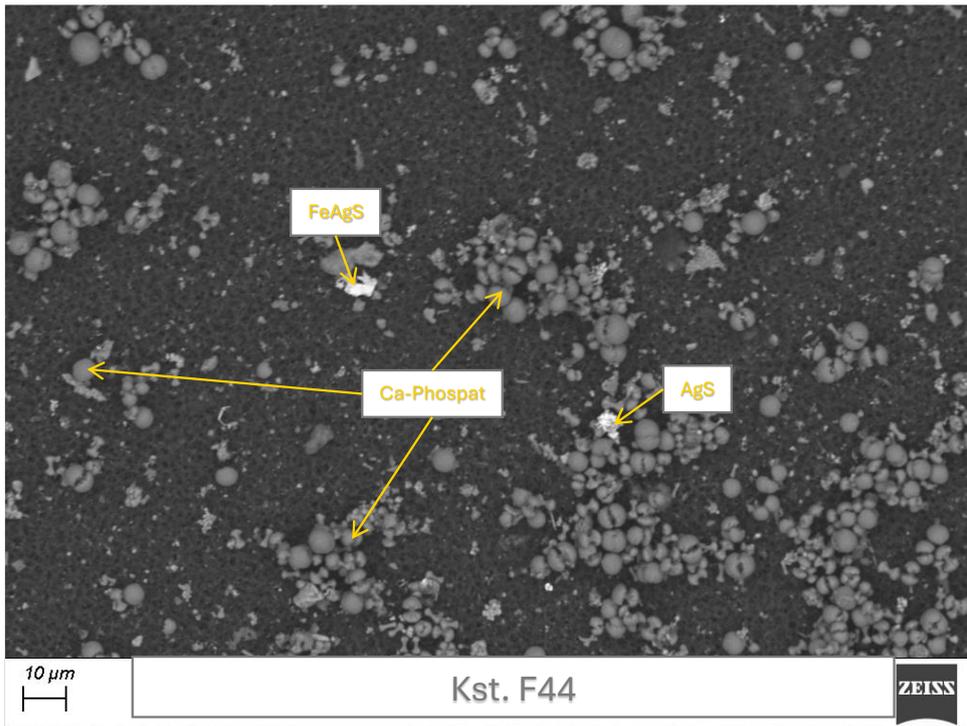


Abbildung II-1-34: Filterprobe aus dem Versuch V3-L2 vom 3.11.2022 (Filter-Nummer F44)

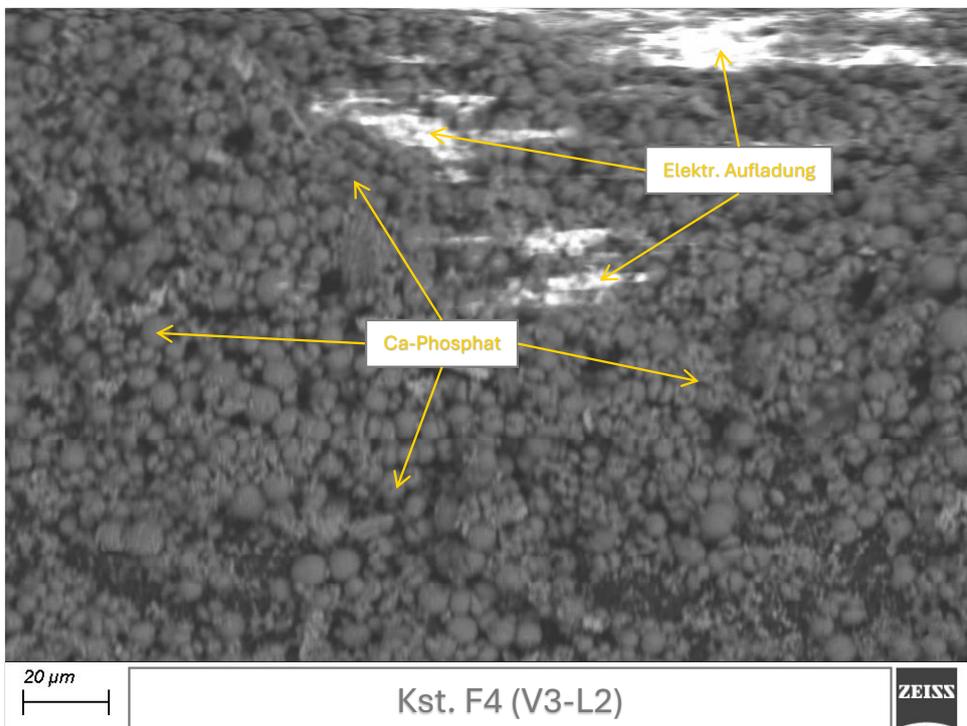


Abbildung II-1-35: Filterprobe aus dem Versuch V3-L2 vom 20.6.2023 (Filter-Nummer F4#2)

Filterproben mit Inhibitor

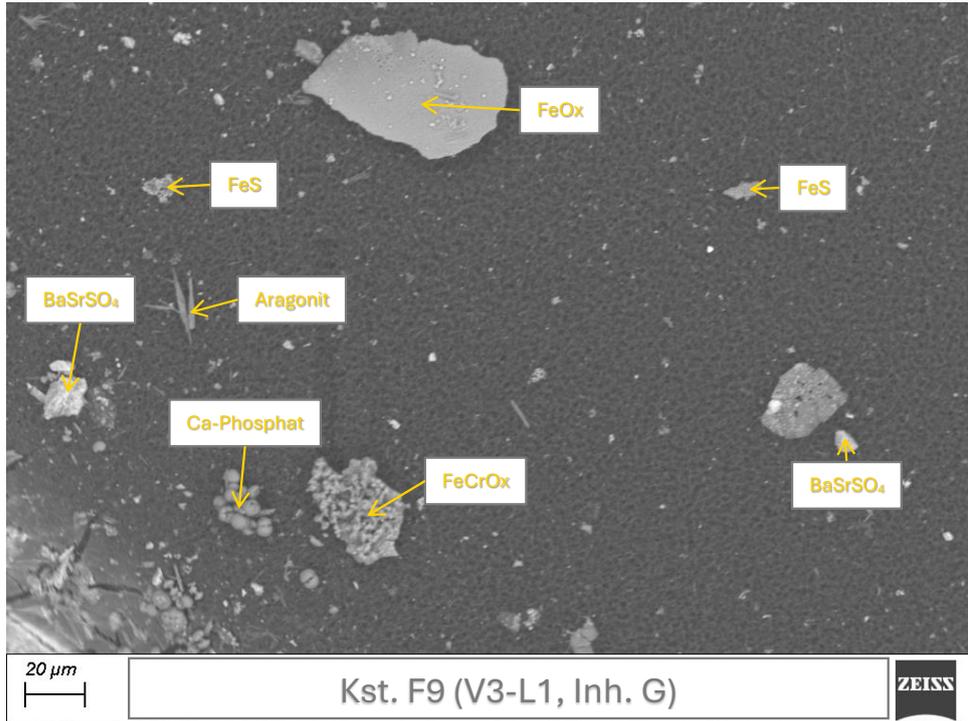


Abbildung II-1-36: Filterprobe aus dem Versuch V3-L1 vom 21.6.2023 (Filter-Nummer F9#2)

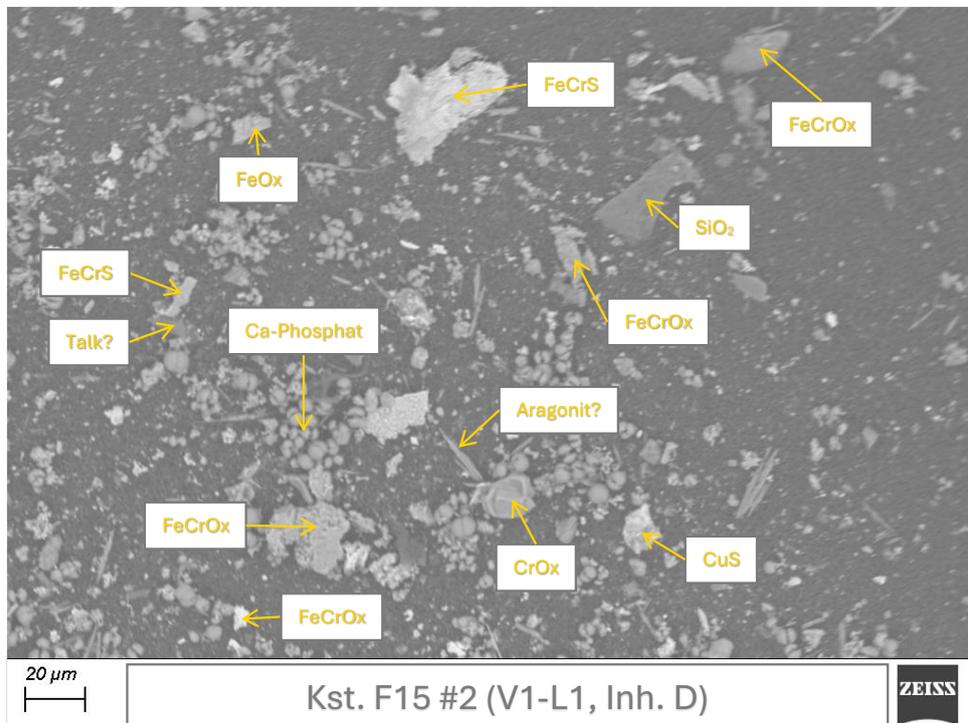


Abbildung II-1-37: Filterprobe aus dem Versuch V1-L1 vom 22.6.2023 (Filter-Nummer F15#2)

Ergebnisse der Untersuchungen mit REM-EDX (GTN)

Die auf den Filtern beobachteten mineralischen Bildungen lassen sich grundlegend in 2 Gruppen aufteilen:

1. Metallsulfide und Metalloxide
2. Kalzium-Phosphor-Verbindungen

Daneben treten sehr vereinzelt auch Siliciumdioxid-Partikel und möglicherweise Talk sowie nadelig ausgebildetes Kalziumkarbonat auf, bei dem es sich vermutlich um Aragonit handelt.

Bei den Metallverbindungen handelt es sich überwiegend um Eisenverbindungen, teilweise auch mit Anteilen von Chrom. Kupfersulfid tritt ebenso auf den Filtern auf. Bei diesen Partikeln liegt die Vermutung nahe, dass es sich dem Chemismus nach sehr wahrscheinlich um Korrosionsprodukte von Edelstahl- oder Messingbauteilen aus dem Bypass oder der Anschlussstelle an der Geothermieanlage handelt.

Verbindungen aus Kalzium und Phosphor stellen auf vielen Filtern den überwiegenden Anteil der Feststoffe dar. Es handelt sich hierbei vermutlich um Kalziumphosphate, die als Reinigungsrückstände interpretiert werden können. Sie stammen ebenso aus dem Bypass selbst oder sind aus der Geothermieanlage in Kirchstockach eingetragen

Aus den Übersichtsanalysen der Filter (vgl. Tabelle II-1-5) wurde zudem der Gesamtchemismus der Feststoffrückstände bestimmt.

Tabelle II-1-5: Calcium- und Phosphorgehalt in Atom-% in den Übersichtsanalysen der Filter ohne signifikante Ca-Phosphat-Verunreinigungen

Datum	Probe	Δp über dem Filter	Durchfluss	Inhibierung	Kalzium	Phosphor
31.05.2022	V1-L2 (F2)	↑	↘	ClearWell	8,0	2,4
31.05.2022	V3-L2 (F6)	→	→	ClearWell	-	-
1.06.2022	V2-L1 (F11)	↗	→	ClearWell	0,5	0,3
1.06.2022	V4-L1 (F15)	→	→	ClearWell	-	-
20.06.2023	V3-L2 (F4#2)	↗	→	Kein Inhibitor	5,3	5,4
21.06.2023	V3-L1 (F9#2)	↑	↓	2 mg/L Inh. G	1,6	0,3
22.06.2023	V1-L1 (F15 #2)	→	→	2 mg/L Inh. D	0,7	0,4

Hierbei zeigt sich, dass Kalzium nur bei 3 Filtern (F2, F9#2 und in geringem Maße auch F15#2) nicht stöchiometrisch zusammen mit Phosphor auftritt. Dies sind auch jeweils diejenigen Proben, auf denen nadeliges Kalziumkarbonat, vermutlich Aragonit, beobachtet wurde.

Kalzit konnte auf keiner Filterprobe mit Sicherheit identifiziert werden. Da Kalzit auch bei abgeschalteter Radiofrequenzmethode und bei Zugabe eines Inhibitors fehlt, lässt sich aus den Filterproben keine Aussage über die Wirksamkeit des ClearWell-Systems treffen. Es lässt sich nicht ausschließen, dass die Abwesenheit von Kalzit auch durch die Art der Beprobung oder den Probenahmepunkt beeinflusst ist.

II-1.3. Untertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar (AP3)

Nach der erfolgreichen obertägigen Inhibitorzugabe wurde der Inhibitor seit dem 13.09.2021 untertägig in die Förderbohrung der Geothermieanlage Dürrnhaar injiziert. Hierzu wurde die vorhandene Dosieranlage erweitert, so dass der Inhibitor verdünnt dosiert werden konnte. Dabei wurde zunächst pro Stunde 1 L Inhibitor mit einer Menge von ca. 250 L Wasser verdünnt und untertage in die Förderbohrung injiziert, sodass im Thermalwasser eine Konzentration von ca. 3 mg/L Inhibitor vorlag. Ab der Revision im Juli 2023 wurden 0,66 L Inhibitor pro Stunde injiziert, um eine Konzentration von etwa 2,2 mg/L Inhibitor im Thermalwasser zu erreichen.

Während der ersten 12 Monate der untertägigen Zugabe des Inhibitors NC47.1B wurde ein engmaschiges hydrochemisches Monitoringprogramm umgesetzt. Im weiteren Projektverlauf wurde in größer werdenden Intervallen Proben genommen.

Eine Begutachtung verschiedener Anlagenteile (Filter, Rohre, Pumpe und Verdampfer), welche unter anderem während Revisionsarbeiten möglich war, wurde im Rahmen des Forschungsprojekts durchgeführt, um bestimmte Fragestellung zu klären. Zu Beginn der Revisionsarbeiten im Juni 2023 wurde der Verdampfer auf der heißen Seite begutachtet.

II-1.4. Obertägige Zugabe von CO₂ in Sauerlach (AP4)

Aufgrund der im Vergleich zum Thermalwasser aus der Förderbohrung in Dürrnhaar höheren Calciumkonzentration im Thermalwasser der Förderbohrung in Sauerlach, wurde am Standort Sauerlach die CO₂-Zugabe zur Vermeidung von Scalingbildung vom Betreiber favorisiert. Die CO₂-Dosierung sollte die bestehende Kaltwasserbeimischung ablösen, mit der bisher durch die obertägige Beimischung von abgekühltem Thermalwasser die Bildung von Scalings in den obertägigen Installationen vermindert wurde. Da die Kaltwasserbeimischung hohe thermische Leistungsverluste verursachte, wurde durch die Umstellung auf CO₂-Zugabe eine deutliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Anlage erwartet. Nach erfolgreichem Abschluss der obertägigen CO₂-Zugabe sollte die Zugabe des CO₂ über eine, analog zu der in Dürrnhaar in AP1 neu entwickelte, Injektionsleitung unterhalb der TKP in die Bohrung erfolgen.

Von Seiten der SWM wurde entschieden, nach der Revision sofort mit der untertägigen CO₂-Dosierung zu beginnen. Eine obertägige CO₂-Dosierung war aus betrieblichen Gründen nicht möglich.

II-1.5. Untertägige Zugabe von CO₂ in Sauerlach (AP5)

In die Förderbohrung der Geothermieanlage Sauerlach wurde CO₂ untertägig injiziert, um bereits im Bereich der Tauchkreispumpe (TKP) und der Förderleitung im Betrieb auftretende Scalings zu vermeiden.

Die Inbetriebnahme der CO₂-Dosierung in Sauerlach (30.01.2023) wurde mit einem engmaschigen hydrochemischen Monitoring (1. Woche: Zwei Probenahmen und 2.-5. Woche: Wöchentliche Probenahme) begleitet. Weitere Thermalwasserproben wurden in zunehmenden Intervallen genommen. Die Thermalwasserprobenahmen erfolgten jeweils auf der heißen Seite (Probenahmestelle: „Mittig vor Automatikfilter“) und auf der abgekühlten Seite nach Wärmetauscher (Probenahmestelle: „Bypass“). Zu Vergleichszwecken wurde die CO₂-Dosierung im Laufe der Probenahme pausiert, so dass eine Beprobung mit und ohne CO₂-Zugabe erfolgen konnte.

II-1.6. Hydrochemisches, mineralogisches, korrosionschemisches, mikrobielles und anlagentechnisches Monitoring während der obertägigen und untertägigen Injektion an beiden Standorten (AP6)

Während der untertägigen und ggf. obertägigen Dosierung von Inhibitor bzw. CO₂ wurde ein Monitoring der Thermalwasserzusammensetzung sowie der Feststoffe durchgeführt. Begleitend wurden mikrobiologische Untersuchungen durch die HoMe durchgeführt und Anlagenparameter erfasst. In beiden mobilen Bypassanlagen (Dürrnhaar und Sauerlach) waren dem Thermalwasser Stahl- und Kunststoffcoupons in unterschiedlichen Versuchsaufbauten mit variierenden physikalischen Rahmenbedingungen (Druck, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) ausgesetzt. Diese ermöglichten Untersuchungen zur Materialintegrität, zum Korrosionsverhalten unterschiedlicher Werkstoffe, Langzeituntersuchungen zur Korrosionsrate und chemische sowie mikrobiologische Untersuchungen der Ablagerungen auf den Oberflächen der Coupons.

Die BWG GmbH führte gemeinsam mit der Hydroisotop GmbH Probenahmen im Geothermiekraftwerk Dürrnhaar und Sauerlach durch (siehe auch Endbericht Teilvorhaben Hydroisotop GmbH).

Messwerte (Standort Dürrnhaar)

Seit September 2021 wurde der Kalkinhibitor NC47.1B im Bohrloch unterhalb der Tiefenpumpe eingeleitet. In regelmäßigen Abständen wurde die Inhibitorzugabe durch ein umfassendes hydrochemisches Monitoring begleitet.

In Tabelle II-1-6 sind die Ergebnisse der vor-Ort- Messwerte, sowie $K_{S4,3}$ - und $K_{B8,2}$ – Werte und der gelöste H₂S-Gehalt von 2019-2022 (Ergebnisse BWG) vergleichend aufgelistet. Folgende Schlussfolgerungen können anhand dieser Messungen gezogen werden:

1. Durch die Zugabe des Inhibitors sind keine Änderungen des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und des Redoxzustandes des Fluids erkennbar.
2. Die Abfolge der einzelnen Messungen sowie die Einstellung der Fluidtemperaturen, wie in AP9.2 beschrieben, hat sich bewährt.
3. Der gelöste Schwefelwasserstoff kann direkt mittels Sonde gemessen werden. Allerdings ist die Methode sehr empfindlich, d. h. die Messflüssigkeit muss immer auf T > 30 °C abgekühlt werden und Erschütterungen beeinflussen die Stabilität des Messsignals. Anhand der wenigen Messungen konnten keine Tendenzen zwischen den Gehalten an der Förderbohrung (FB) und Kraftwerksausgang (KA) detektiert werden. Aufgrund der schnellen Alterung der Elektrode und der hohen Anschaffungskosten, wurden der gelöste Schwefelwasserstoff mittels indirekter Messung (s. Bericht Hydroisotop GmbH) bestimmt.

Eine detaillierte Auswertung der Analysenergebnisse erfolgt im Bericht der Hydroisotop GmbH. Generell wurden durch die Zugabe des Inhibitors höhere gelöste Ca-Ionenkonzentrationen im Fluid, verglichen mit den Analysendaten ohne Inhibitor, beobachtet. Seit Beginn der untertägigen Dosierung erhöhten sich die Calciumgehalte noch einmal geringfügig. Dies widerspiegelt sich auch in den Ca/Mg-Verhältnissen und Hydrogenkarbonatgehalten, die bestimmt wurden. Das Monitoring der Calcium-, Magnesium- und Hydrogenkarbonatgehalte belegt die Wirksamkeit des Inhibitors. Die Inhibitorkonzentration konnte über die Bestimmung der DOC-Konzentration überwacht werden.

Messwerte (Standort Sauerlach)

In Tabelle II-1-7 ist der Vergleich der vor-Ort-Messwerte der Probenahmen 2019 bis 2022 des Geothermiekraftwerks Sauerlach dargestellt. Die zugehörigen Analysenergebnisse sind ausführlich im Abschlussbericht der Hydroisotop GmbH dargestellt.

Die BWG bewertete gemeinsam mit den Projektpartnern die verschiedenen obertägig und untertägig eingesetzten Verfahren auf Basis der Ergebnisse des geochemischen Monitorings. Dazu erfolgte ein standardisiertes Verfahren zur Probenahme (s. AP9.2).

Tabelle II-1-6: Vergleich der vor-Ort-Messwerte – PN 2019 bis 2022 Geothermiekraftwerk Dürrnhaar

			Förderbohrung DH									Kraftwerksausgang KA									
Datum	PN	Inhibitor c [mg/L]	Zeit	min	T[°C]	pH	Eh [mV]	Lf [µS/cm]	KS 4,3 [mMol/L] / T[°C]	KB 8,2 [mMol/L] / T[°C]	H ₂ S [mg/L] (Elektrode)	Zeit	min	T[°C]	pH	Eh [mV]	Lf [µS/cm]	KS 4,3 [mMol/L] / T[°C]	KB 8,2 [mMol/L] / T[°C]	H ₂ S [mg/L]	
1. Untersuchungsjahr																					
15.07.2019	AS	nein	10:25	42	51,1	6,21	-303	634	3,80 / 20,0	2,08 / 20,0	0,14	15:43	37	50,9	6,37	-317	673			0,51	
			10:43	60	35,4	6,32	-313	639			Sonde gealtert	15:52	46	34,0	6,32	-310	641			Sonde gealtert	
2. Untersuchungsjahr																					
Kraftwerksausgang (Bypass)																					
23.06.2020	AS	nein	11:34	41	35,1	6,32	-315	630	3,65 / 49,7	1,95 / 49,7	13,7										
24.06.2020											direkte Messung										
24.06.2020												mit Inh.	41,0			3,85			2,10		
												ohne Inh.	43,0			3,70			2,18		
Inhibitorzugabe Beginn 01.02.21 (8 mg/L) ab.03.02.21 4,0 mg/L																					
18.02.2021	AS/MW	4,0	10:23	56	46,1	6,22	-359	620	3,60 / 44,8	1,65 / 44,9	aus KS-Flasche 3,53	09:05	60	46,6	6,16	-340	629	3,85 / 34,0	1,85 / 34,0	aus KS-Flasche 4,64	
16.11.2021	AS	4,0	10:37	39	59,0	6,22	-328	627													
			10:40	42	34,1	6,33	-325	630	3,85 / 22,1	1,90 / 22,1	n.b.	12:32	60	38,2	6,30	-335	636	3,85 / 22,1	2,05 / 22,1		
06.04.2022	AS	3,0	10:45	60	20,6	6,42	-303	628	3,85 / 20,6	2,05 / 20,6	8,1	15:10	60	19,1	6,45	-284	631	3,85 / 19,1	2,20 / 19,1	8,1	
	Jl		10:41	56	20,6	6,49	-255	648			direkte Messung	15:10	60	19,2	6,48	-193	626			aus KS-Flasche	

Tabelle II-1-7: Vergleich der vor-Ort-Messwerte – PN 2019 bis 2022 Geothermiekraftwerk Sauerlach

			Förderbohrung FB									Kraftwerksausgang KA (PN im Container Anschluss KH 11)									
Datum	PN	T [°C]	Zeit	min	T[°C]	pH	Eh _{gem.} [mV]	Lf [µS/cm]	KS 4,3 [mMol/L] / T[°C]	KB 8,2 [mMol/L] / T[°C]	H ₂ S [mg/L] (Elektrode)	Zeit	min	T[°C]	pH	Eh _{gem.} [mV]	Lf [µS/cm]	KS 4,3 [mMol/L] / T[°C]	KB 8,2 [mMol/L] / T[°C]	H ₂ S [mg/L]	
vor CO ₂ -Injektion																					
11.10.2022	AS		13:10	35	20,4	6,17	-302	701	4,00/23,0	4,15 / 23,0	10,5	10:14	60	23,2	6,16	-310	700	3,95/23,0	4,00 / 23,0	9,4	
					3,2 l/min Durchfluss Zelle						direkte Messung			2,2 l/min Durchfluss Zelle						KS-Flasche	
2. Woche nach CO ₂ -Injektion																					
mit CO ₂ (Entgasungsdruck p = 5,5 bar - Schauglas)																					
08.02.2023	AS/MG		10:40	20	20,4	6,29	-298	698	3,65	3,50	12,1	10:51	60	24,6	6,08	-276	705	4,00/9,8	3,50/6,4	10,2	
					4 l/min offenes Gefäß				MG vor Ort		KS-Flasche			3,5 l/min Durchflusszelle				AS vor Ort		KS-Flasche	
partikuläre Stoffe 0,34 mg/l (15 Liter)																					
ohne CO ₂ (Entgasungsdruck p = 5,6 bar - Schauglas)																					
08.02.2023	AS/MG		14:20	30	23,2	6,36	-303	699	3,82/19,7	3,35/19,7	16,5	14:50	60	22,4	6,24	-300	706	3,98/19,6	3,40/19,6	18,0	
					4 l/min offenes Gefäß				Titration im Labor BWG		KS-Flasche			3,5 l/min Durchflusszelle				Titration im Labor BWG		KS-Flasche	
partikuläre Stoffe 0,66 mg/l (schwarz) (20 Liter)																					
ohne CO ₂ (Entgasungsdruck p = 5,6 bar - Schauglas)																					
06.02.2024	AS/MG		09:45	30	30,6	6,36	-269	708	4,0/20,6	3,45/20,6	n.b.	09:45	60	36,0	6,12	-315	704	4,05 / 16,6	3,05/16,6	n.b.	
					4 l/min offenes Gefäß				AS vor Ort					3,5 l/min Durchflusszelle				AS vor Ort			
partikuläre Stoffe 0,50 mg/l (dunkelgrau) (15 Liter)																					
mit CO ₂ (50 mg/L)																					
06.02.2024	AS/MG		13:30	30	25,5	6,21	-299	714	4,02/19,9	4,15/18,1	n.b.	13:38	35	35,8	6,05	-317	705	4,02/18,1	4,25/18,1	n.b.	
					4 l/min offenes Gefäß				AS vor Ort					3,5 l/min Durchflusszelle				AS vor Ort			
partikuläre Stoffe 0,50 mg/l (10 Liter)																					

II-1.7. Laborversuche

II-1.7.1. Prüfstandsversuche zur Inhibitor Injektionsstrategie (AP7.1)

Am KIT wurde ein 12 m-Loop-Prüfstand aufgebaut, der es erlaubt, einen auf Thermalwassertemperatur erhitzten Inhibitor unter Luftabschluss zu zirkulieren, um Verdampfungs- und Kondensationsprozesse während der untertägigen Inhibitorinjektion im Vorfeld zu untersuchen. Dabei sollte untersucht werden, ob und inwieweit sich der Inhibitor an der Rohrwand anlagert. Das R&I-Fließbild ist in Abbildung II-1-38 dargestellt.

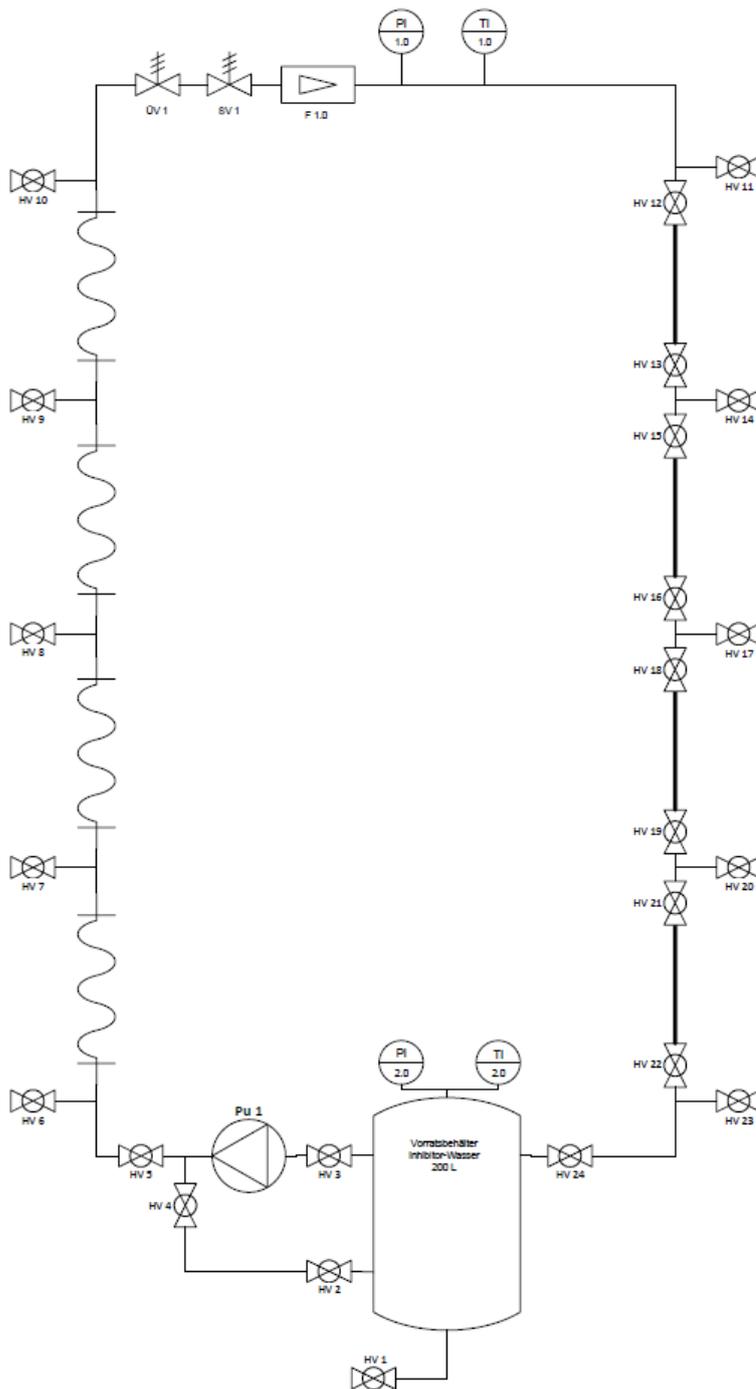


Abbildung II-1-38: R&I-Fließbild 12 m-Loop

Hierzu erfolgte ein Dauerversuch mit Inhibitor NC47.1B über 32 Tage. Die Temperatur betrug 80 °C, der Druck war < 1 bar, um eine Verdampfung des Inhibitors simulieren zu können.

Wie schon an mehreren Geothermieranlagen beobachtet, zeigt sich auch beim 12m-Loop eine leichte Anhaftung des Inhibitors an den Innenflächen der Anlage. Es wurde keine Zusetzung der Leitungen oder Komponenten beobachtet. Der Schutz der Anlage blieb für eine bestimmte Zeit auch ohne Dosierung von Inhibitor bestehen (Thresholdeffekt).

II-1.7.2. CO₂-Wechselwirkung unter Druck und Temperatur (AP7.2)

II.1.7.2.1 HydRA-Versuche zur Wirksamkeit von CO₂ als Inhibitor

Prinzip / Funktionsweise HydRA

Die HydRA (Hydrothermale Reaktions-Apparatur, Abbildung II-1-39) ist eine im KIT-ITES entwickelte und gebaute Versuchsanlage, mit der Gesteins-Durchströmungsversuche durchgeführt werden können.



Abbildung II-1-39: Gesteinsdurchströmungsanlage HydRA

Sie kann bei Temperaturen von bis zu 250 °C und Drücken bis zu 420 bar betrieben werden. Dadurch können Reaktionsbedingungen simuliert werden, die bei der Reinjektion von Thermalwasser auftreten können. Die HydRA-Anlage verfügt über zwei Vorlagebehälter (VLB) in die reales oder auch Modell-Thermalwasser eingefüllt werden kann. Die Fluide beider VLBs werden über eine Mischzone in die Teststrecke geleitet, in der sich eine Gesteinsprobe befindet, die durchströmt wird. So können beispielsweise zwei verschiedene, jeweils untersättigte Lösungen, eingesetzt werden, die erst nach Mischen in der Mischzone übersättigt sind und dann erst, durch Temperaturänderung in der Gesteinsprobe, mit Fällung reagieren. Sowohl die beiden Zuleitungsstecken als auch die Misch- und die Reaktionszone können getrennt voneinander beheizt werden. Nach der Teststrecke folgen ein Kühler, ein Filter und anschließend ein Nadelventil, das den Druck nach dem Probenkörper konstant hält. Von dort aus tropft das Fluid in einen Behälter, der auf einer Waage positioniert ist, um so den Massenstrom bestimmen zu können. In der Anlage sind Drucksensoren und Thermoelemente verbaut, deren Messsignale erfasst und gespeichert werden können. Dies gilt auch für das Waagen-Signal. Eine detailliertere Beschreibung der

Versuchsanlage HydRA ist im Abschlussbericht zum Vorgänger-Projekt EvA-M (FKZ: 0324215A) zu finden (Kuhn et al., 2021).

Rahmenbedingungen für EvA-M2 - Versuche

Die Rahmenbedingungen für die HydRA-Versuche im Projekt EvA-M2 waren weitgehend identisch zu denen des Vorgänger-Projektes EvA-M (FKZ: 0324215A), in dem konditioniertes Thermalwasser aus dem Kraftwerk Unterhaching verwendet wurde. Die Begründungen für die Verwendung dieser Rahmenbedingungen sind im Abschlussbericht zum EvA-M-Projekt nachzulesen (Kuhn et al., 2021).

Im AP7.2 ging es darum, die Inhibitorwirkung zu vergleichen zwischen dem Calcitinhistor NC47.1B (= Referenzinhibitor) und CO₂. Da mit dem Thermalwasser aus Unterhaching die bislang meisten Versuche durchgeführt wurden, wurde für die Versuche im Rahmen von EvA-M2 konditioniertes Thermalwasser aus Unterhaching verwendet, so dass ein direkter Vergleich zwischen dem Referenzinhibitor NC47.1B und CO₂ möglich ist .

Probenkörper

Als Analoggestein für die HydRA-Versuche wurde Dolomit aus Wachenzell ausgewählt. Der Probenkörper war kein kompakter Gesteinszylinder, sondern wie im Vorgänger-Projekt eine Schüttung aus Dolomit-Partikeln (Ø 0,71 mm...1,00 mm) mit einem Luftraum zwischen den Partikeln von 50,0 %.

Es wurde in den Versuchen für das Projekt EvA-M2 darauf geachtet, vorab genügend Partikel herzustellen, damit alle Versuche mit derselben Charge durchgeführt werden können und so vergleichbare Verhältnisse gegeben sind. Im Vorgänger-Projekt zeigte sich, dass sich die einzelnen Chargen signifikant in ihrem Calcit-Anteil unterscheiden können.

Versuchsbedingungen

Auf Grund der Erfahrungswerte aus dem EvA-M-Projekt wurden die Betriebsbedingungen für die Versuche im Projekt EvA-M2 übernommen:

- Druck: 60 bar
- Temperatur: 120 °C
- Massenstrom 2 g/min
- Maximale Versuchsdauer: 72 Stunden

Konditionierung des Thermalwassers

Auch die Konditionierung des Original-Thermalwassers vor dem Einsatz in der HydRA-Anlage wurde analog zum EvA-M-Projekt durchgeführt:

- Das Thermalwasser, mit dem der Vorlagebehälter 2 befüllt wird, wurde vorab durch die Zufuhr von Natronlauge auf den pH-Wert von 7 gebracht.
- Für den Vorlagebehälter 1 wurden vorab dem Originalfluid so viel Calcium-Ionen in Form von Calciumchlorid Dihydrat zugegeben, so dass die Mischung aus Vorlagebehälter 1 und 2 (Mischungsverhältnis 1:1) 120 mg Ca/kgw enthielt.

Durch diese Art der Thermalwasser-Vorbehandlung wurde eine forcierte Fällung erreicht und somit eine kürzere Versuchszeit, als wenn Originalwasser verwendet werden würde. Durch die Konditionierung wurde die Konzentrationsabnahme im Fluid durch die Feststoffbildung in der Leitfähigkeitsmessung und in der Calcium-Analytik signifikant nachweisbar.

II.1.7.2.2 Analytik

Um den Reaktionsfortschritt bereits während der Versuche beurteilen zu können, wurde online eine Messung des Eluats auf elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert durchgeführt. (Multiparameter-Taschenmessgerät Multi 3630 IDS, pH-Sensor: SenTix 940, LF-Sensor: TetraCon 925, Xylem Analytics). Die Messwerte wurden im Display kontinuierlich angezeigt. Alle 60 s wurden die Messwerte gespeichert.

Zur weiteren Beurteilung der Reaktion wurden von Zeit zu Zeit Fluidproben am Auslass der Anlage entnommen und durch einen 0,2 µm Filter filtriert, um anschließend Kationen (Ca, Mg, Sr) mittels ICP-OES bestimmen zu lassen. Diese Kationen-Proben wurden wie folgt konserviert: zu 20 mL Wasserprobe wurden 50 µL c. HNO₃ suprapur gegeben (bzw. zu 10 mL Probe 25 µL c. HNO₃).

Prinzip / Funktionsweise der CO₂-Injektion

Die ursprüngliche Planung sah vor, das für Dürrnhaar entwickelte CO₂-Dosiersystem des KIT aus AP2.2 direkt über eine Bosch-Einspritzdüse mit der HydRA-Anlage zu koppeln. Die Injektion sollte in eine der beiden Zuleitungen der HydRA-Anlage erfolgen. Die Menge des dosierten CO₂ sollte in definierten Intervallen und mit definierter Öffnungszeit erfolgen. Als Einspritzdüse sollte eine bereits im EIKE-Projekt (FKZ: 03EE4022A, Heberling et al., 2024) eingesetzte Düse verwendet werden. Im Rahmen dieses Projektes diente sie im Tube-Blocking-Prüfstand zur Injektion von Inhibitorlösungen. Zur Ansteuerung der Einspritzdüse sollte eine von der Firma Sebastian Teitz entwickelte Injektionssteuerung zum Einsatz kommen.

Die Vorgehensweise, die CO₂-Dosierstation direkt mit der Einspritzdüse zu koppeln, wurde nicht weiterverfolgt. Wenn so verfahren würde, müssten sich die CO₂-Dosierstation und die CO₂-Druckgasflasche direkt neben der HydRA-Anlage befinden. Im Fall einer Leckage im Bereich der zuführenden Leitungswege würde sich das CO₂ im Raum verteilen. Aus Arbeitsschutz-Gründen müsste daher eine CO₂-Raumluftüberwachung installiert werden. Um Zeit und Kosten zu sparen, wurde stattdessen ein anderer Weg beschritten: Das CO₂ soll in flüssiger Form (Druck > 70 bar) in einem druckfesten Vorlagegefäß gespeichert und mit der Einspritzdüse verbunden werden. Bei jeder Ventilöffnungszeit wird ein kleiner Teil des Volumens an das in der HydRA strömende Fluid abgegeben. Die Befüllung des Vorlagegefäßes soll mit der CO₂-Dosierstation erfolgen.

Als Vorlagegefäß für das im Versuch benötigte CO₂ sollte ein Pulsationsdämpfer mit Membran (= Membranspeicher) eines Citroën („Federkugel“) verwendet werden (siehe Abbildung II-1-40).



Abbildung II-1-40: Federkugel eines Citroën (Abb. entnommen aus: www.pwonline1.de)

Abbildung II-1-41 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Membranspeichers.

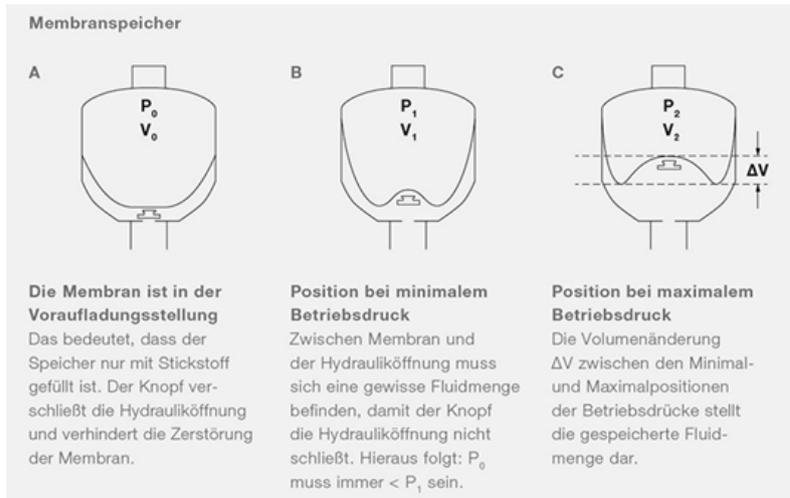


Abbildung II-1-41: Schematische Darstellung eines Membranspeichers. Die Variablen bedeuten: V_0 = Stickstoffkapazität des Druckspeichers, V_1 = Gasvolumen bei minimalem Hydraulikdruck, V_2 = Gasvolumen bei maximalem Hydraulikdruck, ΔV = Zurückgeführte und/oder gespeicherte Menge der Arbeitsfluide zwischen P_1 und P_2 , P_0 = Anfangsvoraufladung des Druckspeichers, P_1 = Gasdruck bei minimalem Hydraulikdruck, P_2 = Gasdruck bei maximalem Hydraulikdruck. (Abb. entnommen aus: www.winkler.com/de/hydraulikmagazin-online/druckspeicher-im-hydraulischen-system/)

Eine Membran trennt den oberen mit Stickstoff befüllten Bereich vom unteren Bereich, der als eigentliches Reservoir dient. Der untere Bereich wurde mit CO_2 aus der CO_2 -Dosieranlage befüllt. Da der Betriebsdruck in der HydRA-Anlage bei den EvA-M2-Versuchen 60 bar beträgt (vgl. Kapitel II.1.7.2.1, Abschnitt „Versuchsbedingungen“), wurde der Druckspeicher mit einem höheren Druck befüllt (> 70 bar), damit auf jeden Fall garantiert ist, dass im Reservoir ein Überdruck gegenüber dem Betriebsdruck der HydRA herrscht und dass das CO_2 bei Raumtemperatur flüssig vorliegt. Der zunächst favorisierte Membranspeicher eines Citroën konnte nicht verwendet werden, da keine Dichtheit für das eingeschlossene Kohlendioxid gewährleistet werden konnte. Als Ersatz kam ein Membranspeicher der Firma Hytec-Hydraulik OHG zum Einsatz (siehe Abbildung II-1-42). Der Gegendruck P_0 (vgl. Abbildung II-1-41) beträgt ab Werk 60 bar Stickstoff.



Abbildung II-1-42: Membranspeicher der Firma Hytec-Hydraulik OHG (Abb. entnommen aus: www.hytec-hydraulik.de/hydraulik/membranspeicher-sp-m050.html)

Abbildung II-1-43 zeigt die Komponenten des Systems zur Injektion von CO₂ bei den HydRA-Versuchen.

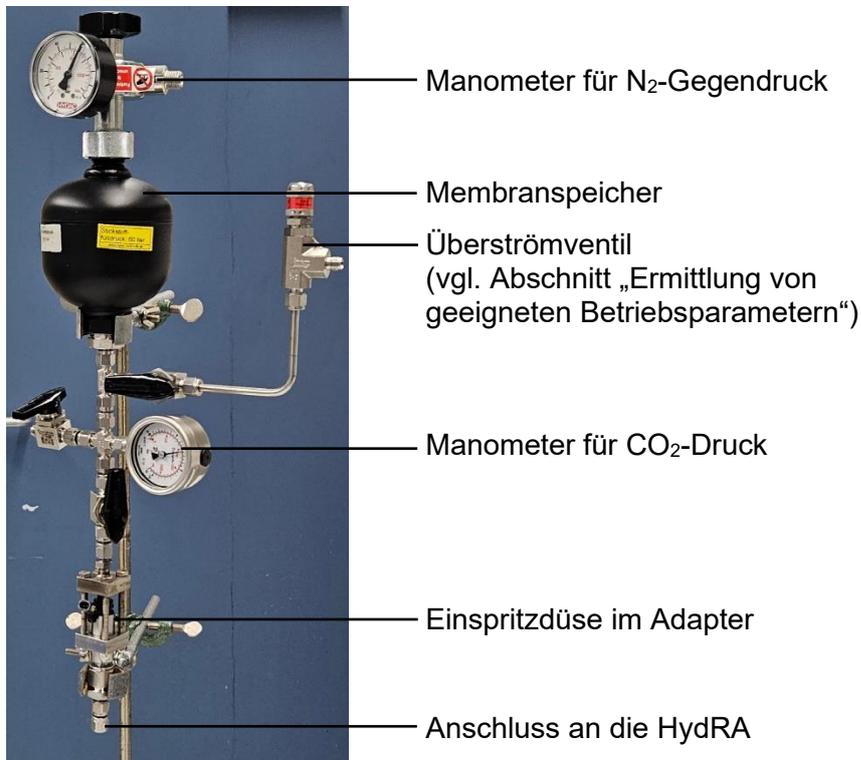


Abbildung II-1-43: System zur Injektion von CO₂ bei den HydRA-Versuchen

Modellierung

Für die Modellierungen wurde das Freeware-Programm PHREEQC Interactive (Phreeqcl) Version 3.7.3.15968 (Charlton und Parkhurst, 2002) verwendet. Es ist eine grafische Benutzeroberfläche für das geochemische Computerprogramm PHREEQC (Parkhurst und Appelo, 1999 und 2013). Für die Berechnungen wurde die Pitzer-Datenbank ausgewählt.

Aus den Modellierungen mit dem Freeware-Programm Phreeqcl können Aussagen getroffen werden bezüglich des Sättigungsindex (SI) von Calcit.

Das Original-Thermalwasser aus Unterhaching wurde bereits im Vorgänger-Projekt EvA-M modelliert, ebenso auch das konditionierte Thermalwasser, das den Betriebsbedingungen in der HydRA ausgesetzt ist. Ergänzend dazu erfolgte jetzt die Modellierung, wieviel CO₂ dem konditionierten Uha-Thermalwasser zugegeben werden muss, damit keine Fällung von Calcit auftritt ($SI(\text{Calcit}) = 0$). Aus den Berechnungen ergibt sich: 22,97 mmol CO₂ pro kg Wasser = 1,01 g CO₂/kgw muss der konditionierten Eintrittslösung aus Unterhaching zugegeben werden, damit während eines HydRA-Versuchs alles Calcit gelöst bleibt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das konditionierte Thermalwasser 120 mg Ca/kgw enthält, das Original-Thermalwasser aus Unterhaching lediglich 33,2 mg/L. Das Vorgehen bei der Konditionierung beschreibt Kapitel II.1.7.2.1 im Abschnitt „Konditionierung des Thermalwassers“.

Überschlägige Berechnungen zum inneren Volumen des Druckspeichers zeigen, dass die im Druckspeicher gespeicherte CO₂-Menge während des Versuchs kaum abnimmt und so der CO₂-Druck im Membranspeicher annähernd konstant bleibt.

Vorversuche zur Ermittlung der Injektionsmenge

Durch Vorversuche musste zum einen das Procedere des Membranspeicher-Füllens mit der CO₂-Dosieranlage eingeübt und standardisiert werden und zum anderen musste ermittelt werden, wieviel CO₂ die Einspritzdüse pro Öffnungszeit während der HydRA-Versuche emittiert (= Injektionsmenge = Volumen von 1 Hub). Dabei musste berücksichtigt werden, dass bei der Injektion ein Gegendruck von 60 bar herrscht.

Vorgehen bei der Ermittlung der Injektionsmenge

Zur Kalibrierung der Injektionsmenge (Volumen von 1 Hub) wurde wie Folgt vorgegangen:

1. Füllen des Membranspeichers (siehe Abbildung II-1-42) mit CO₂ (p > 70 bar) mittels CO₂-Dosierstation (siehe Abbildung: II-1-1)
2. Füllen eines vorab evakuierten Probenahmezylinders (= „Gasmaus“ siehe Abbildung II-1-44) mit 60 bar Stickstoff, um den bei den HydRA-Versuchen vorliegenden Gegendruck zu simulieren



Abbildung II-1-44: Swagelok®-Probenahmezylinder (= „Gasmaus“)

3. Verbinden von Metall-Gasmaus und Membranspeicher über die bereits vorhandene Einspritzdüse
4. Zugabe einer definierten Zahl an Hübren aus dem mit CO₂ gefüllten Membranspeicher in die mit Stickstoff gefüllte Gasmaus
5. Da bei 60 bar und Raumtemperatur das CO₂ im N₂ flüssig vorliegt: Gasmaus etwas erwärmen (Druck und Temperatur notieren), so dass das CO₂ gasförmig vorliegt
6. Das Gasmaus-Volumen wird in eine zweite (evakuierte) Gasmaus entspannt. Dadurch verringert sich der Druck, so dass das CO₂ auch bei Raumtemperatur gasförmig bleibt
7. Der Druck in den Gasmäusen wird auf einige bar abgelassen, damit der Überdruck bei der nachfolgenden Aufgabe in den Gaschromatographen (GC) nicht zu hoch ist.
8. Gaschromatographische Bestimmung des Volumenanteils an CO₂ in N₂. Er ist identisch zum Gehalt in der erwärmten ersten Gasmaus.
9. Bestimmung des inneren Volumens der ersten Gasmaus.
10. Berechnung des Volumens von 1 Hub

Ermittlung von geeigneten Betriebsparametern

Tabelle II-1-8 zeigt die gaschromatographisch bestimmten Volumenanteile an CO₂ bei den ersten Injektions-Vorversuchen. Hierbei wurden Einspritzdüsen verwendet, die bereits im EIKE-Projekt (Heberling et. al., 2024) verwendet wurden. Die Öffnungszeit der Einspritzdüse wurde auf 2 ms gesetzt, da frühere Versuche ergeben haben, dass bei diesen Einspritzdüsen erst ab 2 ms Öffnungszeit die Ergebnisse reproduzierbar sind.

Tabelle II-1-8: Injektions-Vorversuche mit gebrauchten Einspritzdüsen (Versuchsreihe G, Öffnungszeit 2 ms)

Versuchs- bezeichnung	Einspritz- düse	Anzahl Hübe (Öffnungszeit 2 ms)	p (Membranspeicher) vor Eindüsen	p (Gasmaus 1) vor Eindüsen	Mit GC bestimmter Volumenanteil an CO ₂
G1	gebraucht	1.000	70 bar	60 bar	0,089 Vol.-%
G2	gebraucht	10.001	80 bar	55 bar	6,3 Vol.-%
G3	gebraucht	10.002	66 bar	59 bar	0,0 Vol.-%
G4	gebraucht	10.000	85 bar	63 bar	0,44 Vol.-%

Im Vorversuch G1 wurde, gemäß der Vorüberlegung, der Membranspeicher mit 70 bar CO₂ und die Gasmaus 1 mit 60 bar N₂ befüllt. Nach der Injektion von 1000 Hüben ergab sich ein Volumenanteil an CO₂ von 0,089 Vol.-%.

Da die Messung sehr geringer Konzentrationen mit großem Messfehler behaftet ist, wurde im nächsten Vorversuch G2 sowohl die Anzahl der Hübe verzehnfacht als auch die Befüllung des Membranspeichers mit CO₂ um 10 bar erhöht. Daraus ergab sich ein Volumenanteil an CO₂ von 6,3 Vol.-%.

Da der Volumenanteil bei Vorversuch G2 in einem gut messbaren Bereich liegt, wurde im Vorversuch G3 der Membranspeicherdruck wieder herabgesetzt. Gaschromatographisch konnte kein CO₂ in der Gasmaus detektiert werden.

Eine weitere, bereits gebrauchte Einspritzdüse lieferte bei 10.000 Hüben und einer Membranspeicherfüllung von 85 bar ein Ergebnis von 0,44 Vol.-% CO₂.

Die stark schwankenden GC-Messwerte können dadurch erklärt werden, dass Leckagen bzw. Verbackungen in den Einspritzdüsen durch den früheren Gebrauch (Injektion von Inhibitor im EIKE-Projekt) aufgetreten sind. Da gründliches Durchspülen aller Einspritzdüsen mit VE-Wasser vor den Vorversuchen trotzdem nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hat, wurden neue Einspritzdüsen bestellt. Da die baugleichen Einspritzdüsen nicht mehr lieferbar waren, mussten welche mit anderer Geometrie gekauft werden. Das hatte zur Folge, dass ein neuer Adapter gefertigt werden musste, der die Einspritzdüse mit der Gasmaus 1 verbindet und diese Verbindung abdichtet. Auch die Steckverbindung, die die Einspritzdüse mit der Injektionssteuerung verbindet, musste angepasst werden.

Im Anschluss an diese Modifikationen wurden zunächst drei Vorversuche mit der Kombination aus neuer Einspritzdüse, neuem Adapter und neuer Verkabelung durchgeführt (Vorversuche N1 bis N3, siehe Tabelle II-1-9). Als Membranspeicher-Fülldruck wurde 100 bar gewählt, da dieser Wert beim Füllen des Membranspeichers mit der CO₂-Dosierstation schnell erreicht wird auf Grund des hohen Volumenstroms, der durch die CO₂-Pumpe erzeugt wird. Die Einstellung niedrigerer Drücke hingegen ist schwierig: Beim Füllen des Membranspeichers mit der CO₂-Dosierstation kühlt das System ab. Beim Stehenlassen erwärmt sich das System auf Raumtemperatur, wobei der Druck steigt. Ablassen von CO₂ aus dem Membranspeicher führt wieder zum Abkühlen und somit Absinken des Drucks. Somit muss man sich bei der Einstellung eines Drucks < 100 bar herantasten, um den gewünschten Druck bei Raumtemperatur zu erhalten.

Tabelle II-1-9: Injektions-Vorversuche mit neuer Einspritzdüsen (Versuchsreihe N, Öffnungszeit 2 ms)

Versuchs- bezeichnung	Einspritz- düse	Anzahl Hübe (Öffnungszeit 2 ms)	p (Membranspeicher) vor Eindüsen	p (Gasmaus 1) vor Eindüsen	Mit GC bestimmter Volumenanteil an CO ₂
N1	neu	500	100 bar	61 bar	11,0 Vol.-%
N2	neu	500	100 bar	60 bar	10,0 Vol.-%
N3	neu	500	100 bar	61 bar	10,5 Vol.-%

Die Versuche N1 bis N3 wurden mit einem Membranspeicherdruck von 100 bar durchgeführt. Die Stickstoffdrücke in der Gasmaus lagen bei 60 bar. Die Eindüsung von 500 Hüben brachte ein Ergebnis von $10,5 \pm 0,5$ Vol.-% CO₂ in Stickstoff. Die neu beschafften Einspritzdüsen liefern also reproduzierbare Ergebnisse.

Wenn mit einem Membranspeicher-Druck von 100 bar CO₂ 72 h-Versuche in der HydRA bei einem Betriebsdruck von 60 bar durchgeführt werden würden, wären 580 Hübe notwendig, damit der SI von Calcit gleich null ist. Somit müsste alle 7,45 min ein Hub erfolgen. In dieser Zeit würde das Fluid in der Zuleitung eine Strecke von 59,3 cm zurücklegen.

Da dieser Abstand als zu groß erachtet wird, wird in den nächsten Vorversuchen (N4 bis N6, siehe Tabelle II-1-10) getestet, ob sich das Injektionsvolumen und somit die Fließstrecke signifikant verringern, wenn die Betriebsparameter verändert werden. Die Öffnungszeit wurde von 2 ms auf 1 ms verringert und der Membranspeicherdruck wurde von 100 auf 80 bar herabgesetzt.

Bei den gebrauchten Einspritzdüsen lieferte die Öffnungszeit von 1 ms nicht reproduzierbare Ergebnisse. Bei den neuen Einspritzdüsen muss das aber nicht unbedingt der Fall sein.

Die schwierige Einstellung von Drücken kleiner 100 bar im Membranspeicher wurde dadurch beseitigt, dass ein Überströmventil eingebaut wurde, das auf 80 bar eingestellt ist. Sofern nach dem Abkühlen durch das Füllen mit CO₂ der Druck wieder steigt, wird der überschüssige Druck abgelassen, so dass der Druck im Membranspeicher nie > 80 bar wird.

Tabelle II-1-10: Injektions-Vorversuche mit neuer Einspritzdüsen (Versuchsreihe N, Öffnungszeit 1 ms)

Versuchs- bezeichnung	Einspritz- düse	Anzahl Hübe (Öffnungszeit 1 ms)	p (Membranspeicher) vor Eindüsen	p (Gasmaus 1) vor Eindüsen	Mit GC bestimmter Volumenanteil an CO ₂
N4	neu	500	80 bar	60 bar	0,29 Vol.-%
N5	neu	5000	80 bar	60 bar	3,32 Vol.-%
N6	neu	5000	80 bar	60 bar	3,38 Vol.-%

Im Vergleich zu den Vorversuchen N1 bis N3 (vgl. Tabelle II-1-9) zeigt Vorversuch N4 (siehe Tabelle II-1-10) einen deutlich geringeren Volumenanteil an CO₂ in der Gasmaus. Aufgrund des geringen Messwerts und der damit verbundenen Messunsicherheit wurde in den folgenden beiden Vorversuchen (N5 und N6) die Zahl der Hübe verzehnfacht. Mit einem Mittelwert von $3,35 \pm 0,05$ Vol.-% sind die erhaltenen Ergebnisse und somit das Einspritzprocedere reproduzierbar.

Der gemessene Wert von $3,35$ Vol.-% $\pm 0,03$ Vol.-% CO₂ bedeutet für einen 72 h-Versuch in der HydRA: Wenn mit einem Membranspeicher-Druck von 80 bar CO₂ bei einem Betriebsdruck von 60 bar Versuche durchgeführt werden würden, wären 17163 Hübe notwendig, damit der SI von Calcit gleich null ist. Somit müsste alle 15,1 s ein Hub erfolgen. In dieser Zeit würde das Fluid in der Zuleitung eine Strecke von 2,00 cm zurücklegen.

II.1.7.2.3 HydRA-Versuche zum AP7.2

Im Rahmen des AP7.2 wurden zwei HydRA-Versuche mit CO₂ als Inhibitor durchgeführt (V27 + V28). Aus zeitlichen Gründen konnten keine weiteren Versuche mehr durchgeführt werden. Da in Versuch V27 ein technisches Problem aufgetreten ist, wird im Folgenden nur der Versuch V28 ausgewertet.

Ergebnisse

Durch die HydRA-Versuche zum AP7.2 sollte die Wirksamkeit von CO₂ als Calcit-Inhibitor nachgewiesen werden. Anschließend an die Versuche sollten durch die Untersuchung der Gesteinsprobe die Fluid-CO₂-Gesteins-Wechselwirkungen betrachtet werden. Da für den Versuch Thermalwasser aus Unterhaching („Uha-Wasser“) eingesetzt wurde (vgl. Kapitel II.1.7.2.1, Abschnitt „Rahmenbedingungen für EvA-M2 – Versuche“), werden hier die Ergebnisse mit dem Versuch V7 aus dem EvA-M-Projekt (s. Kuhn et al., 2021) verglichen. Dieser fand ohne Inhibitor, aber bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen statt.

Drücke

Die Druckverläufe des Versuchs V28 mit eingesetztem CO₂ sind nahezu identisch zu denen ohne Inhibitor (s. Abbildung II-1-45). Das bedeutet, dass die Gesteinspermeabilität durch den Einsatz von CO₂ nicht herabgesetzt wird.

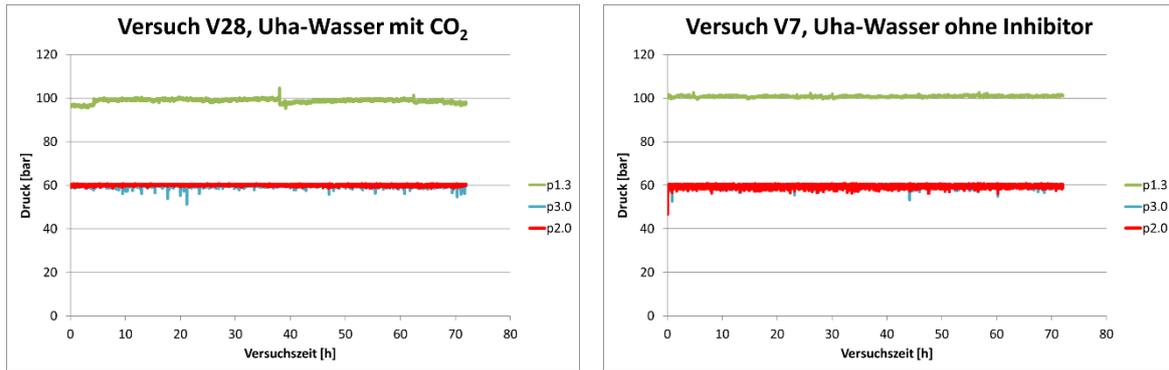


Abbildung II-1-45: Druckverläufe bei Versuch V28 mit CO₂ als Inhibitor (links). Zum Vergleich Druckverläufe aus Versuch V7 ohne Inhibitor (rechts) aus dem EvA-M-Projekt. p1.3 = Manteldruck, p2.0 = Druck vor der Probe, p3.0 = Druck nach der Probe

Elektrische Leitfähigkeit Versuch

Abbildung II-1-46 stellt die elektrische Leitfähigkeit der Eluate aus Versuch V28 (mit CO₂) dem Versuch V7 (ohne Inhibitor) gegenüber.

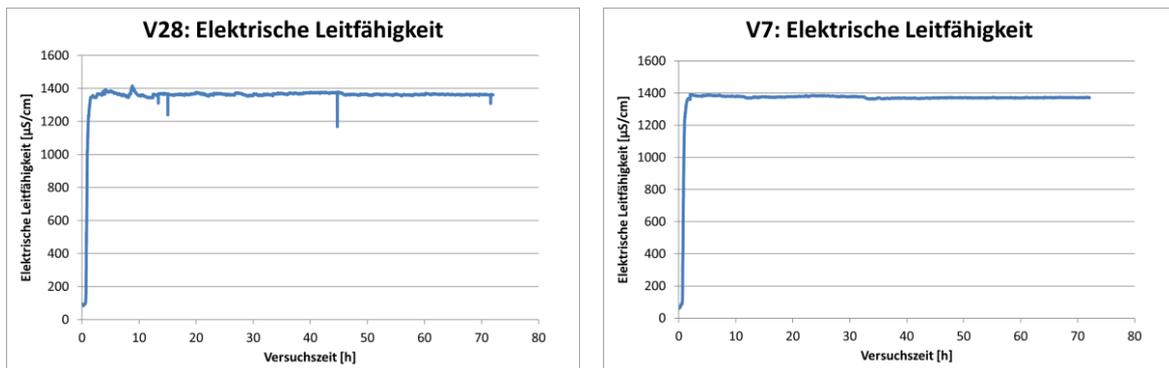


Abbildung II-1-46: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Eluate aus Versuch V28 (Versuch mit CO₂) und V7 (Versuch ohne Inhibitor).

Die elektrische Leitfähigkeit des Eluats im Versuch V28 ist annähernd gleich groß wie in Versuch V7 ohne Inhibitor. Bezüglich der Menge der (als Calciumcarbonat) ausgefallenen Ionen ist keine Verringerung zu erkennen. Das spricht dafür, dass das CO₂ nicht chemisch reagiert hat und somit seine Wirkung als Fällungsinhibitor nicht entwickeln konnte. Das deckt sich mit dem Befund, dass sich nach dem Austritt der Anlage, im Schlauch vor der Leitfähigkeitsmesszelle Gas angesammelt hat, das im Rahmen der Probenahmen entfernt wurde. Durch das dort angesammelte Gas lässt sich auch erklären, warum es in Versuch V28 an einigen Stellen (z. B. 15 h und 45 h nach Versuchsstart) kurzfristig zu einem Absinken der elektrischen Leitfähigkeit kommt. Sofern sich eine Gasblase löst und durch die LF-Messzelle strömt, ist in diesem Moment die Messezelle nicht vollständig mit Fluid gefüllt und es wird die Leitfähigkeit eines Gas-Wasser-Gemischs gemessen, das niedriger ist als die des reinen Fluids.

pH-Werte

Abbildung II-1-47 stellt den Verlauf der pH-Werte der Eluate des Versuchs V28 denen aus Versuch V7 gegenüber.

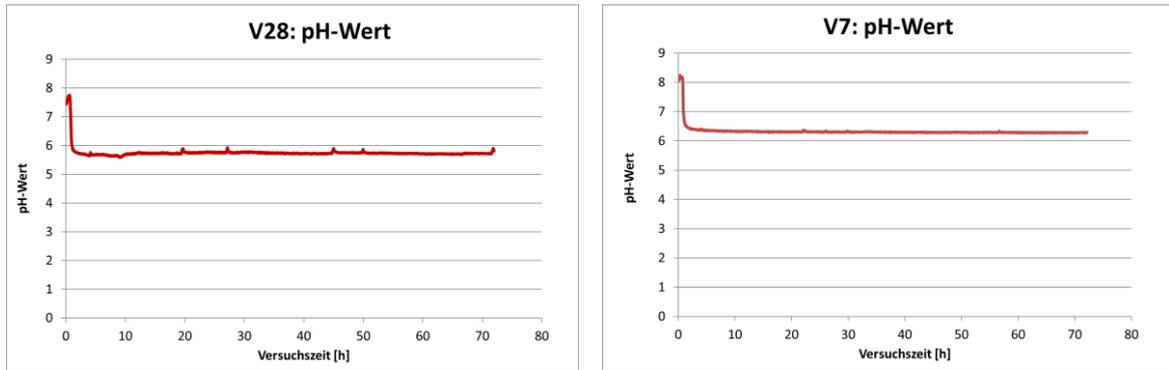


Abbildung II-1-47: Verlauf der pH-Werte der Eluate aus Versuch V28 (Versuch mit CO₂) und V7 (Versuch ohne Inhibitor).

Der pH-Wert in Versuch V28 ist mit einem Wert von 5,738 niedriger als im Versuch V7 (pH 6,302). Das erklärt sich durch Reaktion des zugegebenen CO₂ mit dem Fluid.

Analytik Versuch V28

Die Eluatproben und die Gesteinsprobe des Versuch V28 wurden nicht analysiert, da in Versuch V28 noch keine verminderte Calcitfällung auftrat.

Interpretation

Die Auswertung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch V28 weist darauf hin, dass durch die Injektion von CO₂ keine verminderte Calcitfällung auftrat, gegenüber einem Versuch, bei dem kein Inhibitor zum Einsatz kam (V7).

Da die jeweiligen Injektionen (Öffnungszeit 1 ms) im Abstand von 15,1 s erfolgten, legte das Fluid in der Zuleitung jeweils eine Strecke von 2 cm zurück, bis das nächste mal dosiert wurde. Die für einen SI von Calcit = 0 im gesamten Versuch rechnerisch benötigte Injektionsmenge an CO₂ wurde im Versuch V28 diskontinuierlich zugegeben. Das Fluid, das sich instantan direkt an der Einspritzdüse befand, war lokal übersättigt an CO₂ und konnte sich daher nicht vollständig im Fluid lösen. Das bis zum nächsten Sprühstoß durchfließende Fluid war untersättigt an CO₂. Das überschüssige CO₂ wurde mutmaßlich in Form von Gasblasen weitertransportiert. Ab dem T-Mischer bis nach der Reaktionsstrecke verläuft der Fluidweg von unten nach oben, also vertikal. Da es sich nicht um einen kompakten Probenkörper handelte, sondern um eine Schüttung mit ca. 50 % Luftraum zwischen den Partikeln (vgl. Kapitel II.1.7.2.1, Abschnitt „Probenkörper“), entwichen die Gasblasen durch die Schüttung hindurch schnell nach oben. Die Verweilzeit zur chemischen Reaktion zwischen gasförmigem CO₂ und Fluid war dadurch stark herabgesetzt.

Ein weiteres Optimierungspotenzial liegt in der Art des Einbaus der Einspritzdüse. Wie Abbildung II-1-43 zeigt, lag zwischen der Einspritzdüse und dem Anschluss an die HydRA ein Stück Rohrleitung. Somit düste die Einspritzdüse nicht direkt in das vorbeifließende Thermalwasser ein, sondern das vorbeifließende Fluid „nahm“ das sich in dieser Rohrleitung „stehende“ CO₂ mit.

Ausblick

Der nächste Schritt wird sein, die Anlage so umzubauen, dass eine Injektion direkt in das Thermalwasser erfolgt. Das konnte in der vorhandenen Projektlaufzeit nicht mehr umgesetzt werden.

II-1.8. Hydrochemische, mikrobielle, anlagentechnische und wirtschaftliche Bewertung der Verfahren (AP8)

Die Bewertung der verschiedenen obertägig und untertägig eingesetzten Verfahren erfolgte auf Basis der Ergebnisse des Monitorings einschließlich der betriebstechnischen Anlagenüberwachung. Dabei wurde aus den hydrochemischen und mikrobiologischen Analysen auf positive oder negative Veränderungen im Thermalwasserkreislauf geschlossen. Nach Störungen wurden Thermalwasser- und Feststoffproben genommen und analysiert, ebenso wurden Beläge aus Wärmetauschern untersucht. Die Ergebnisse sind hier im Bericht den jeweiligen AP zugeordnet.

II-1.9. Entwicklung von standardisierten Tests zur Einstufung und Auswahl von umweltschonenden, mikrobiell abbaubaren Inhibitoren zur Verwendung im Bayerischen Molassebecken (AP9)

Im Rahmen des Projektes wurden weitere, alternative Inhibitoren zur wirksamen Vermeidung von Kalkausfällungen im Molassebecken untersucht. Dabei sind neben wissenschaftlich-technischen Kriterien auch Zulassungskriterien für den Einsatz dieser Inhibitoren relevant. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, um eine Abhängigkeit des Betriebs der Anlage von einem bestimmten Produkt zu vermeiden. Alternative Inhibitoren können z.B. bei Anstieg der Kosten für den Inhibitor oder auch bei Einstellung der Produktion eines bestimmten Inhibitors von Bedeutung sein bzw. können auch aufgrund der spezifischen Eigenschaften eine höhere Effizienz oder bessere Bedingungen bezüglich des Abbaus in der Anlage oder im Reservoir aufweisen. Daher mussten standardisierte Verfahren zur Bewertung von Inhibitoren zum Einsatz in der hydrothermalen Geothermie entwickelt werden, um deren Wirksamkeit, Stabilität und Abbaubarkeit zu prüfen und einheitlich nachvollziehen zu können.

Am KIT wurden in Laborversuchen Inhibitorproben in druckdichten Probenröhren unter anlagenrelevanten Drücken und Temperaturen gelagert und im Anschluss hinsichtlich ihres Verhaltens und ihrer Wirksamkeit untersucht.

Zusätzlich werden in der zuvor beschriebenen HydRA-Anlage (AP7.2) Untersuchungen zur Wechselwirkung ausgewählter Inhibitor Kandidaten mit dem Reservoirgestein durchgeführt (AP9.6).

II-1.9.1. Übertragung von gängigen Methoden aus der Erdölindustrie zur Einstufung von Inhibitoren auf die Anwendung in der Geothermie und Aufbau einer ersten Bewertungsmatrix (AP9.1)

Mit der Firma PSL Systemtechnik GmbH wurde eine in der Erdölindustrie gängige DSL-Methode zur Bestimmung der Effizienz von Inhibitoren sowie der Ermittlung einer minimalen Einsatzkonzentration auf geothermische Fragestellungen adaptiert. Die entsprechend veränderte Standardapparatur wurde gemeinsam mit der Firma Hydroisotop für den Einsatz im Labor und Feld vorbereitet (s. Bericht HI). Für die Erprobung der Methode im Labor wurde von der BWG GmbH folgendes Vorgehen erarbeitet:

1. Bestimmung von möglichen Übersättigungen mittels geochemischer Modellrechnungen
2. Optimierung von Ionenkonzentrationen (HCO_3^- und Ca^{2+} - Konzentrationen oder pH-Wert-Einstellung der Testlösung, Inhibitor)
3. Durchführung erster realitätsnaher Tube Blocking Tests

Um Tube Blocking Messungen an der DSL durchzuführen, sind Optimierungen der Versuchsbedingungen unbedingt nötig, da es sonst zu sehr langen Messzeiten oder einem sofortigen Verblocken der Kapillare kommen kann. Schlimmstenfalls kann es zu einer irreparablen Verstopfung der Kapillare führen. Weiterhin muss ein geeignetes Reinigungsregime für die Kapillare etabliert werden.

Dabei wurden zwei (maximal drei) Lösungen angesetzt. Diese Testwässer wurden mittels HPLC-Pumpen nach Mischung durch die beheizbare Kapillare gepresst. Über Pumpendruck sind Druck und Fließgeschwindigkeit (Durchsatz) einstellbar. Mittels Manometern vor und nach der Kapillare wurde kontinuierlich die Druckdifferenz gemessen. Ausfällungen innerhalb der Kapillare erzeugen eine starke Druckdifferenz, diese wurde als Beginn der Verblockung gemessen und ausgegeben. Abschließend wurde die Kapillare gereinigt und stand für den nächsten Versuch zur Verfügung.

Wirksame Inhibitoren verhindern einen Druckanstieg in der Kapillare innerhalb einer vordefinierten Messzeit. In weiteren Versuchen wurde Inhibitor NC47.1B in unterschiedlichen Konzentrationen zudosiert. Anhand dieser Versuchsserie wurde die nötige Mindestkonzentration zur Verhinderung einer CaCO_3 Bildung ermittelt.

Erste Versuche mit Leitungswasser und Originalfluid ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse (s. Bericht HI). Deshalb wurde folgendes Versuchsprogramm vorgeschlagen:

Schritt 1 – Standardlösung

Versuchswiederholung entsprechend des „Einfahrens“ der DSL

- Temperatur: $T = 70\text{ °C}$
- Anionenlösung HPLC-Pumpe 3,5 mL/min
- Kationenlösung HPLC-Pumpe 3,5 mL/min
- Mischung 1 :1
- Fließrate Summe 7 mL/min
- $p = 7\text{ bar}$

Ergebnis: Differenzdruck 0,6 bar wurde nach 5 min erreicht – Abbruch, Spülung der Kapillare

Bei positivem Ergebnis weiter zu Schritt 2, ansonsten Kontakt zu Firma PSL

Schritt 2 – Originallösung (Fluid Kirchstockach) in 2 Glasflaschen + Zugabe von Ionen

1. Definition des zu untersuchenden Testsystems

- Berechnung der Stoffeinsätze zur Erstellung der Lösungen (Modellierung BWG $T = 120\text{ °C}$ und $T = 140\text{ °C}$)
- Anionenlösung, enthält Anionen des zu gewünschten Scalings, z. B. HCO_3^-
- Kationenlösung, enthält Kationen des zu gewünschten Scalings, z. Bsp. Ca^{2+}
- Inhibitorlösung. i. d. R. Anionenlösung mit definierter Inhibitormenge

2. Reproduzierbarkeitsversuche:

- Wiederholbarkeit der Scalebildung durch Mehrfachmessungen ohne Inhibitor (Bestimmung des ausreichenden Übersättigungsgrades)
- Optimierung der Vorversuche zum Aufbau einer „Schutzschicht/Patina“ sowie des Reinigungsregimes hinsichtlich einer „Homogenisierung“ der Kapillarinnenwandung über die gesamte Versuchsserie

3. Messungen:

- Variation der Inhibitorenkonzentration

Schritt 3 – Originallösung in Stahlzylinder und 2 Glasflaschen + Zugabe von Ionen

Übertragung der Versuchsbedingungen aus Schritt 2, Anpassung der Fließraten und Erhöhung der Ionen-Konzentrationen in den 2 Glasflaschen

Aufgrund technischer Probleme und Reparatur der Apparatur wurde diese Versuchsserie nicht angewendet. Die Beschreibung und Auswertung der sich anschließenden Versuche erfolgt im Bericht der HI.

II-1.9.2. Entwicklung einer standardisierten Probenahme und Bestimmung von vor Ort Parametern (AP9.2)

Zur Festlegung einer standardisierten Probenahme zur Messung von Vor-Ort Parametern, der Fluidprobenahme zur Analyse der gelösten Ionen und organischen Parameter, sowie zur Bestimmung der partikulären Inhaltsstoffe des Fluids wurden unterschiedliche Herangehensweisen und Verfahren durchgeführt und beurteilt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen ergibt sich der nachfolgend beschriebene Ablauf einer Probenahme-Kampagne:

1. In einer Durchflusszelle werden der pH-Wert, die Leitfähigkeit, das Redoxpotential im Durchfluss (ca. 3,5 L/min) nach externer Kühlung über einen Zeitraum von $t = 60$ min im Minutentakt gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Daten an der Vorlaufseite und an der Rücklaufseite zu gewährleisten, erfolgt zunächst die Einstellung der Temperatur am Vorlauf auf Injektionstemperatur.

Wie in der Abbildung II-1-48 deutlich wird, widerspiegelt das gemessene Redoxpotential in Messzelle 1 (BWG) deutlich stärker reduzierende Bedingungen.

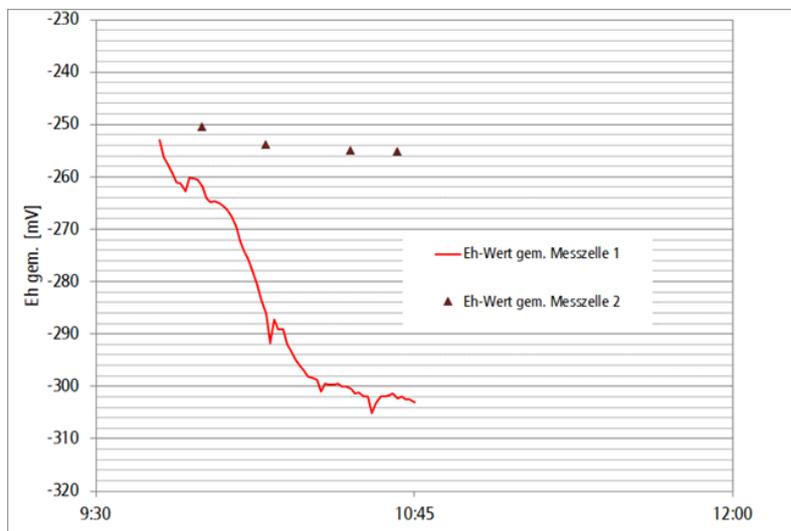


Abbildung II-1-48 Gemessenes Redoxpotential Eh an der Messtelle nach der FB

2. Danach wird zur Vorbereitung der Fluidprobenahme zur Analyse der gelösten Ionen und dem gelösten Schwefelwasserstoff, sowie zur Bestimmung von $K_{S4,3}$ - und $K_{B8,2}$ - Wert die Temperatur an beiden Messstellen auf $T = 20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ weiter abgekühlt und Durchflussmenge und die Durchflussmenge auf 1,5 L/min reduziert.
3. Unter diesen Bedingungen kann die Fluid-Probenahme dann 3fach mit jeweils 20-minütigen Abstand durchgeführt werden.

4. Zwischenzeitlich ist die Messung des gelösten Schwefelwasserstoffes mittels Sonde möglich.
5. Anschließend wird zur Bestimmung der partikulären Inhaltsstoffe das Fluid über einen 3 µm Celluloseacetatfilter filtriert (bis maximal 50 Liter)
6. Zur Ermittlung des $K_{S4,3}$ - und $K_{B8,2}$ - Werts wird das Fluid luftfrei in eine Flasche unter Wasser abgefüllt. Ein aliquoter Teil wird mittels Pipette in einen Erlenmeyerkolben überführt. Die Titration mit 0,1 N NaOH erfolgt direkt elektrometrisch bis pH = 4,3 bzw. pH = 8,2 unter konstantem Rühren (Magnetrührer). Die Titrations werden bei Umgebungstemperatur um $T = 20\text{ °C}$ durchgeführt.

Die beschriebene Vorgehensweise zur Messung des $K_{B8,2}$ - Wertes führt nicht zu einem anderen Ergebnis als die direkte Titration in einer Probenahmeflasche dar. Keine Unterschiede zum Ergebnis hier stellt die Zugabe von 0,1 N HCl im Überschuss und anschließende Rücktitration mit NaOH bis zum Farbumschlag dar.

Alle anderen Vorgehensweisen wie die das Abfüllen einer bestimmten Menge an Probenahmeflüssigkeit in einen Messzylinder und nachfolgende Überführung dieser in einen Erlenmeyerkolben kann zu einem systematischen Fehler führen.

7. Zur Vereinfachung der Temperatureinstellung bei Variation der Durchflüsse in einem geschlossenen System aus Edelstahl bei der Messwerterfassung der Vor-Ort-Parameter und der Fluidprobenahme wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, die am KIT als Prototyp gebaut wurde (siehe Abbildung II-1-49).

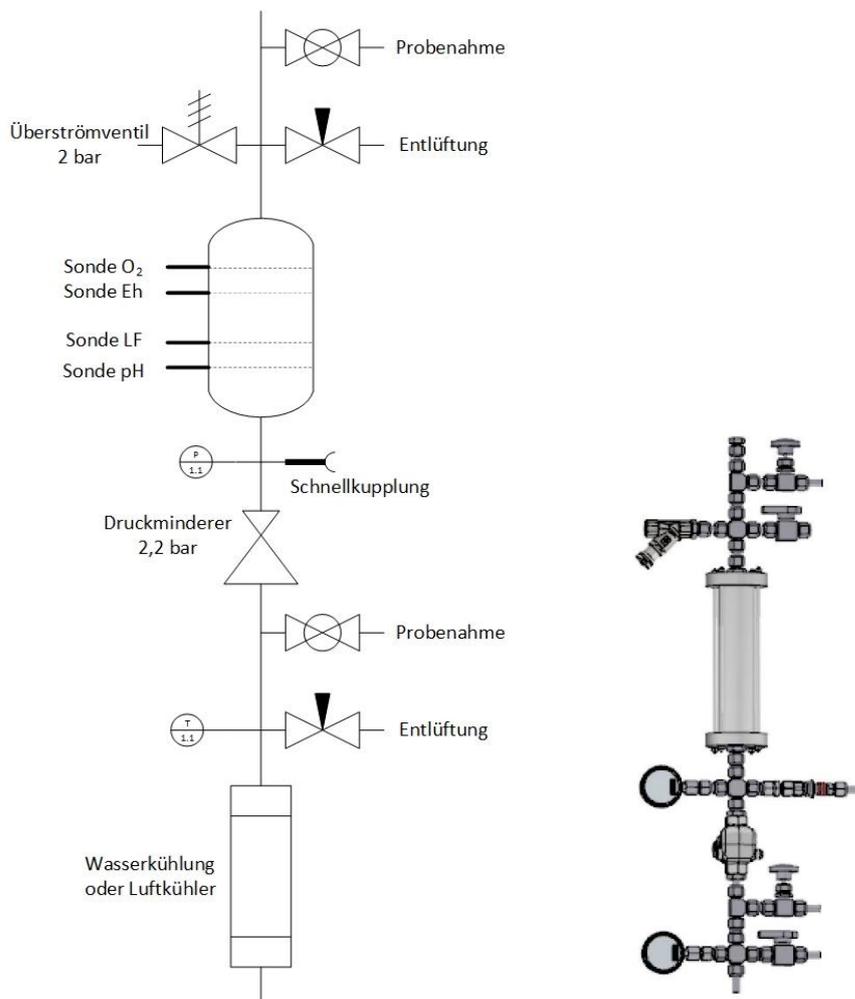


Abbildung II-1-49: R&I-Fließbild und Schemazeichnung der Probenahmereinheit

II-1.9.3. Entwicklung eines Verfahrens zur standardisierten Charakterisierung der Wirksamkeit und Abbaubarkeit von Inhibitoren (AP9.3)

Gemeinsam mit der Hydroisotop GmbH hat die BWG GmbH einen Anforderungskatalog und ein standardisiertes Testprogramm für Inhibitoren und CO₂-Injektion erarbeitet (s. Bericht Hydroisotop GmbH).

Ziel der aufgeführten Arbeitsschritte (Abbildung II-1-50) am Beispiel eines Einsatzes von Inhibitoren ist es, bereits im Vorfeld eines Feldeinsatzes bestmögliche Aussagen über die Wirksamkeit, die Umweltverträglichkeit, mögliche Einflüsse auf Anlagenkomponenten und Wechselwirkungsreaktionen im Reservoir machen zu können. Unabdingbar ist ein begleitendes geochemisches Monitoring während des Inhibitoreinsatzes.

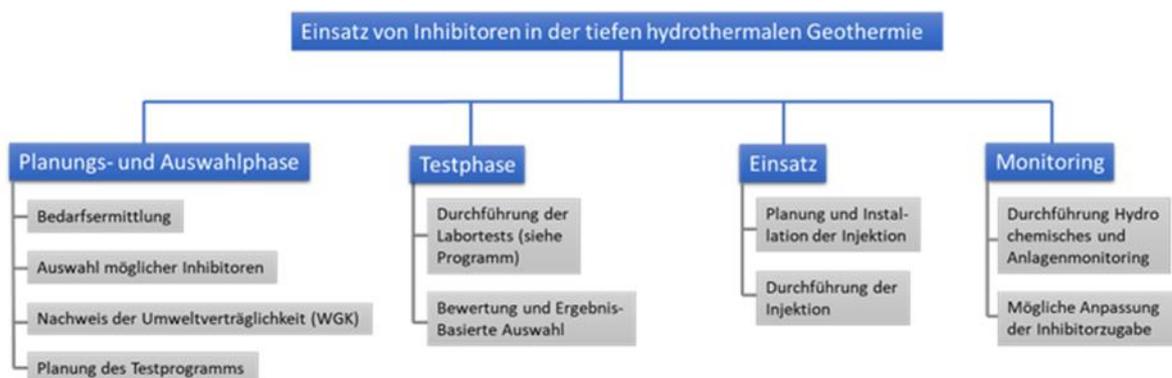


Abbildung II-1-50 Notwendige Arbeitsschritte, um bestmögliche Aussagen über die Wirksamkeit, Umweltverträglichkeit und Verhalten im Geothermiesystem/Reservoir machen zu können

Zur Bestimmung der Wirksamkeit wurden gemeinsam von HI und BWG Teststrategien zur Ermittlung der Wirksamkeit von Inhibitoren entwickelt. Mit Hilfe dieser Verfahren sollten mögliche Kandidaten getestet und bewertet werden. Dabei wurden Schnelltests zwar vereinfacht und verbessert, gleichzeitig aber auch die Sicherheit / Belastbarkeit der Ergebnisse erhöht.

Die BWG GmbH war schwerpunktmäßig mit der Auswahl von Inhibitoren, den Tests zur Effizienz (Entwicklung einer Schnelltestmethode und Bestimmung der minimalen Einsatzkonzentration mittels DSL) sowie mit der Ausarbeitung eines Monitoringprogrammes befasst.

Um alternative Inhibitoren zu finden, wurden Anbieter von Inhibitoren und Firmen kontaktiert, deren vorgeschlagenen Produkte nach folgenden Kriterien beurteilt wurden:

- Umweltrelevante Bewertung der Inhaltsstoffe (Behörden)
- Umweltrelevante Bewertung bezüglich der Lagerung
- Bewertung der Rohstoffe (erneuerbar / fossil)
- CO₂-Fingerabdruck

Insgesamt kamen vier Produkte F, G, H und I in die nähere Auswahl. Um hinsichtlich Anbieter möglichst breit aufgestellt zu sein, wurde anstelle des Produktes I das Produkt D in die weiteren Untersuchungen einbezogen. Das Produkt D wurde bereits im vorangegangenen Projekt EvA-M auf seine Effizienz untersucht und ist kommerziell verfügbar.

II.1.9.3.1 Calciumcarbonat-Inhibitoren-Screening (Schnelltest-Ergebnisse)

Vor dem Effizienztests wurden die ausgewählten Inhibitoren hinsichtlich ihrer Kompatibilität mit einem Fluid aus dem Bayerischen Molassebecken untersucht.

1. Kompatibilitätstests

Die Kompatibilität der Produkte in unterschiedlichen Konzentrationen im Originalfluid aus Kirchstockach wurde bei $T = 60\text{ °C}$ untersucht. Die Ergebnisse von Produkt D mit Fluid aus Unterhaching von 2021 sind vergleichend dargestellt. Alle Produkte sind nach der visuellen Begutachtung mit dem Unterhachinger Fluid kompatibel.

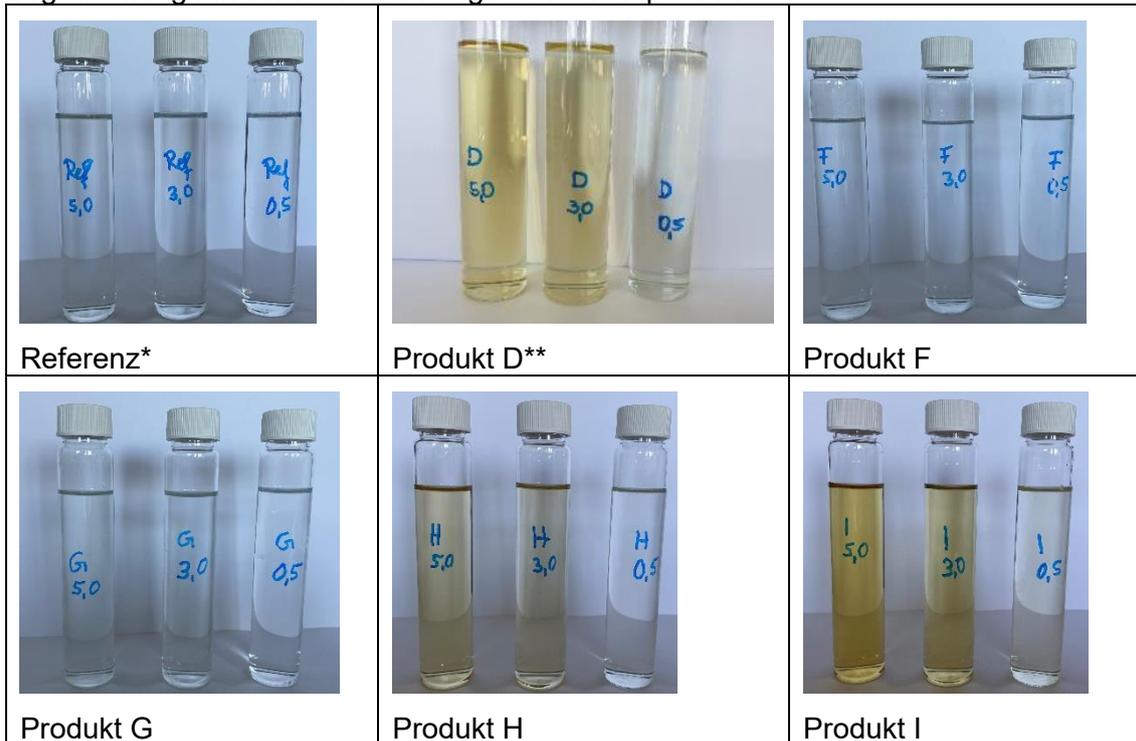


Abbildung II-1-51: Originallösung mit unterschiedlichen Inhibitorkonzentrationen (Röhren links: 5,0%ig; Röhren Mitte: 3,0%ig und Röhren rechts: 0,5%ig).

Tabelle II-1-11: pH-Werte von Lösungen bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen Produktanteilen im Originalfluid aus der Bohrung in Kirchstockach vom 22.02.2022 (pH = 6,65 bei $T = 20,5\text{ °C}$, gel. $H_2S = 7,75\text{ mg/L}$; KS (4,3) = 4,82 mmol/L; KB (8,2) = 2,15 mmol/L)

Produkt / pH-Wert (RT)	Produkt g in 100 g Fluid			
	5	3	0,5	
	pH-Wert ($T = 45\text{ °C}$)			
Referenz R*	/ 7,1	7,6	7,5	7,0
Referenz R (03/22)	/ 7,8			
(Produkt D**	/ 9,2	8,4	8,2	7,1)
Produkt F	/ 5,1	5,5	5,7	6,3
Produkt G	/ 7,7	8,1	8,0	7,5
Produkt H	/ 8,4	8,3	8,0	7,1
Produkt I	/ 10,2	9,4	9,2	7,6

* Referenz Muster von Niederheinchemie ** Ergebnisse mit Unterhachinger Fluid

2. Effizienztests

2.1 Versuchsanordnung

Die Effizienztests wurden bei $T = 60 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ in an CaCO_3 übersättigtem Originalfluid aus Kirchstockkach (Vorversuche zur Ermittlung der Übersättigung: Fluid der PN: 22.02.2022 und Versuche bei einer Ca^{2+} -Übersättigung von 6,5: PN 23.03.2022) durchgeführt.

Vorgelegt wurden in einem 250 mL Becherglas (hohe Ausführung) 150 mL Originalfluid, das unter Rühren ($n = 260 \text{ rpm}$) auf $T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$ erwärmt wurde. Die Aufheizphase betrug bei einer maximal möglichen Abdichtung der Becherglasöffnung mit Aluminiumfolie (s. Abbildung II-1-52) max. 15 min. In kurzer Abfolge erfolgte die Zugabe der Inhibitor-, NaHCO_3^- und CaCl_2 - Lösungen und die Erfassung von pH-Wert, der Leitfähigkeit sowie der Temperatur im Minutentakt über 60 min. Von den Produktmischungen wurden Verdünnungen mit deionisiertem Wasser max. 24 h vor den Versuchen hergestellt.



Abbildung II-1-52 Versuchsaufbau

2.2 Ergebnisse Effizienztests

Die durchschnittlich im Fluid gelöste Ca^{2+} -Ionen-Konzentration wurde mit $c = 20 \text{ mg/L}$ und die HCO_3^- - Konzentration mit $c = 275 \text{ mg/L}$ als Ausgangskonzentration angenommen. Unter Beibehaltung des molaren Ausgangsverhältnisses $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{HCO}_3^-)$ von 0,111 wurden unterschiedlich übersättigte Lösungen hergestellt, um eine Vergleichbarkeit der zu untersuchenden Produkte zu ermöglichen. Das Referenzprodukt stammte dabei aus den Untersuchungen aus 03/2021 und das Kirchstockacher Fluid aus der Probenahme von 02/2022. Tabelle II-1-12 enthält die Aufstellung der durchgeführten Versuche zur Einstellung des Übersättigungsgrades. In Abbildung II-1-53 sind die pH- und Lf- Messwerte über die Beobachtungszeit dargestellt. In den Lösungen mit dem Referenz-Produkt stieg der pH-Wert zunächst nahezu identisch an. Die darauffolgende Abnahme des pH-Wertes bei einer Ca^{2+} Übersättigung von 6,5 erfolgte ca. 8 min eher als bei der Ca^{2+} Übersättigung von 6,0. In diesen Versuchen (Übersättigungsgrad $\bar{U} > 6,0$) korrelierte das Absinken des pH-Wertes mit der Verringerung der Leitfähigkeit. In der Referenz-Lösung mit dem höheren Übersättigungsgrad scheint eine CaCO_3 Bildung, bevor der pH-Wert absinkt, zu erfolgen. Ein ähnlicher Kurvenverlauf ist mit dem Produkt F zu beobachten. Allerdings setzte die Bildung von CaCO_3 wesentlich früher ein.

Tabelle II-1-12: Versuchsmatrix Versuche zur Einstellung des Übersättigungsgrades

Versuche	Vorlage	Inhibitor-konzentration	x (HCO ₃ ⁻) 1000 mM	c (HCO ₃ ⁻)	y (Ca ²⁺) 500 mM	c (Ca ²⁺)	Ü/Ca	Ü/HCO ₃ ⁻	nCa/ nHCO ₃ ⁻
	[ml]	[mg/l]	[µl]	[mg/l]	[µl]	[mg/l]			
Originalfluid				287		20			0,111
Inhibitor R	150	30	3500	1651	757	120	6,00	6,00	0,111
Inhibitor R und F	150	30	3865	1790	834	150	6,50	6,51	0,111

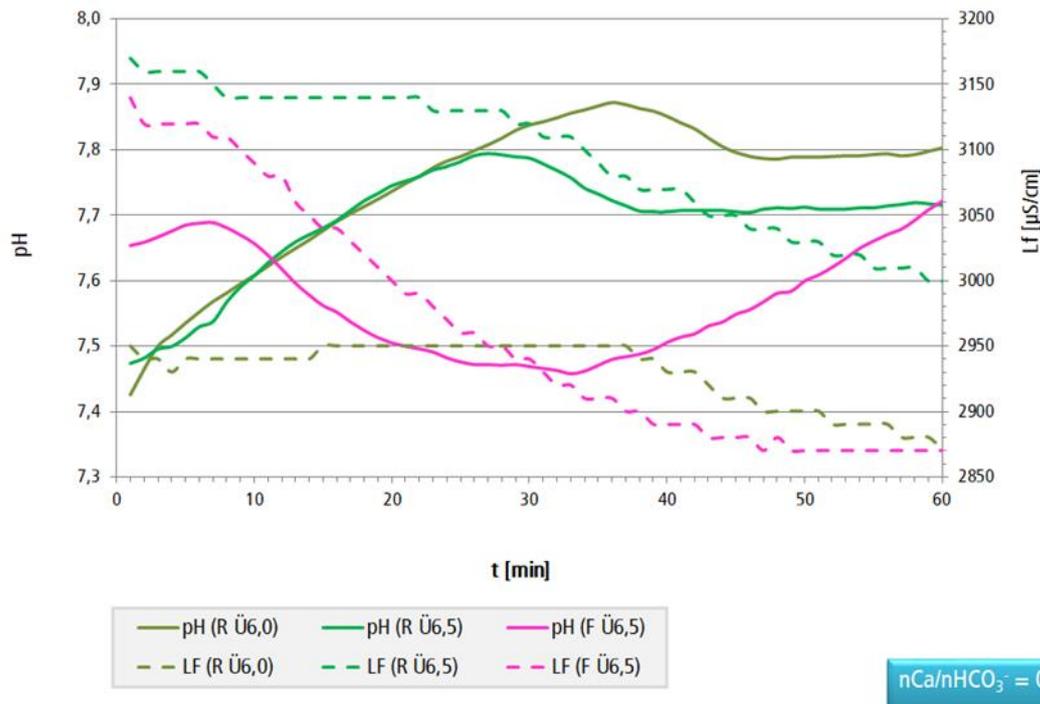


Abbildung II-1-53: pH- und Lf-Wert-Verlauf in an Ca²⁺ (aq) und HCO₃⁻ (aq) - übersättigtem Originalfluid, Vergleich der Wirksamkeit des bioabbaubaren Inhibitoren R (Referenz) und F (Produktkonzentration 30 mg/L) bei T = 60°C

Alle weiteren Versuche erfolgten bei einer 6,5fachen Konzentration an Ca²⁺-Ionen in Bezug auf das Originalfluid. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass eine Lagerung des Referenz-Produktes zu einer Verringerung der Wirksamkeit führen kann. Aus diesem Grund wurde das Referenz-Produkt vom 31.05.2022 aus Dürrnhaar verwendet. Auch das Originalfluid stammte aus einer Probenahmekampagne vom März 2022. Das Produkt D wurde anstelle des Produktes I untersucht, obwohl beide Produkte die bioabbaubare Substanz PASP enthalten, aber Produkt D steht im Vergleich zu Produkt I (Muster von Niederrheinchemie) kommerziell zur Verfügung.

In Abbildung II-1-54 ist die Leitfähigkeit in den Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Anfangsleitfähigkeit schwankt im Bereich von 3150 bis 3170. Eine beginnende CaCO₃-Kristallbildung wird durch eine Abnahme der Leitfähigkeit angezeigt, die durch die farblichen Markierungen für jedes Produkt bei einem Lf = 3160 µS/cm visualisiert wird. Nach 60 min Reaktionszeit wurden der Feststoff über einen 0,45 µm-Celluloseacetat-Filter abgetrennt, mit 250 ml deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur über eine Woche getrocknet. In Tabelle II-1-13 sind die Ergebnisse für die untersuchten Produkte zusammengefasst. Nach den aufgeführten Kriterien schneiden die Produkte D und G am besten und F mit Abstand am schlechtesten ab.

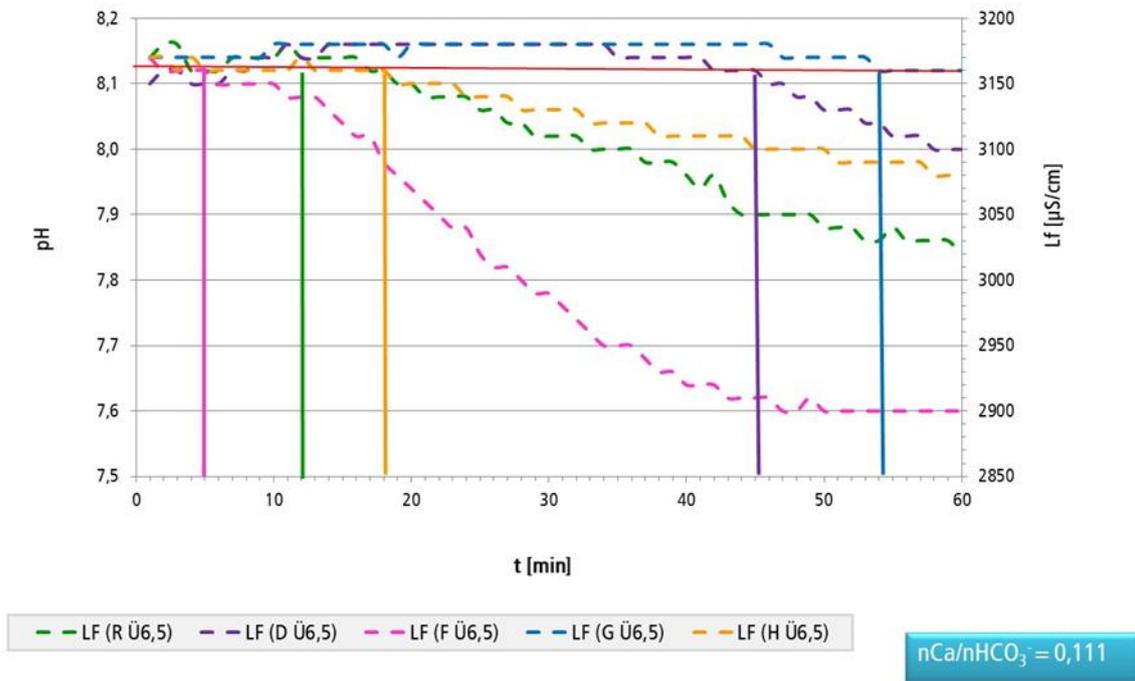


Abbildung II-1-54: Lf-Wert-Verlauf in an Ca^{2+} (aq) und HCO_3^- (aq) - übersättigtem Originalfluid, Vergleich der Produkte: R (Referenz) und der Produkte D, F, G, und H (Produktkonzentration 30 mg/L) bei $T = 60^\circ C$

Tabelle II-1-13: Auswertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich des Beginns der Bildung von Feststoff (FS) über die Leitfähigkeitsabnahme und die Menge des entstandenen $CaCO_3$

Produkt	Zeitpunkt der Lf-Abnahme (min)	Lf nach 60 min ($\mu S/cm$)	Beobachtung	Feststoffmenge (mg)	Wertung Effizienz
Referenz R	12	3020	FS „klebt“ nicht an Glaswand	23,9	4
Produkt D	45	3100	wenig FS	3,5	1/2
Produkt F	5	2900	FS an Gefäßwand festsetzend	29,2	5
Produkt G	54	3160	wenig FS	5,8	1/2
Produkt H	18	3080	FS „klebt“ nicht an Glaswand	14,1	3

33. Thermostabilität der Produkte

Alle Produkte wurden bei erhöhter Temperatur gelagert (30 min Aufheizphase, 60 min bei $T = 130^\circ C$). In Abbildung II-1-55 sind die pH- und Lf-Verläufe über 60 min von den Experimenten mit Temperaturbehandlung (R-T und F-T) im Vergleich zum Originalprodukt (R und F) dargestellt. Während sich die Effizienz des Referenz-Produktes unter Temperatureinfluss nur geringfügig verschlechtert, verringert sich die Wirksamkeit von Produkt F deutlich stärker. Dies belegt auch die Masse der gebildeten Feststoffe (Tabelle II-1-14).

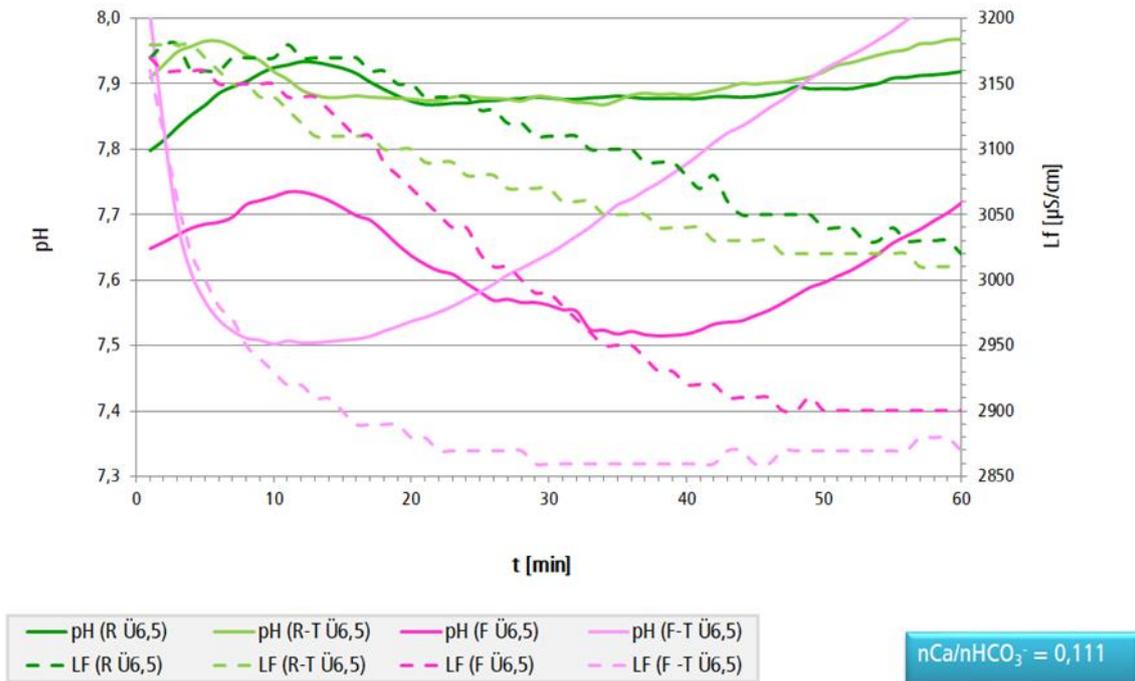


Abbildung II-1-55: pH- und Lf-Wert-Verlauf in an Ca²⁺ (aq) und HCO₃⁻ (aq) - übersättigtem Originalfluid in Abhängigkeit von der Zeit, Vergleich der Produkte D, G und H (Produktkonzentration 30 mg/L) bei T = 60°C

Tabelle II-1-14: Auswertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich des Beginnes der Bildung von Feststoff über die Leitfähigkeitsabnahme und die Menge des entstandenen CaCO₃

Produkt	Lf nach 60 min (µs/cm)	Feststoffmenge (mg)
Referenz R	3020	23,9
Referenz R-T	3010	26,9
Produkt F	2900	29,2
Produkt F-T	2870	37,0

II-1.9.4. Entwicklung standardisierter Tests zur Bestimmung der Wechselwirkungsreaktionen von organischen Komponenten des Thermalwassers und Inhibitor (AP9.5)

In diesem Arbeitspunkt war das KIT und BWG beratend tätig.

II-1.9.5. Stabilitätstests zur Inhibitoreignung sowie Fluid-Gesteins-Wechselwirkungsversuche, HydRA-Versuche: Standardisierte Tests zur Bestimmung der Wechselwirkungsreaktionen von Thermalwasser, Inhibitor und Gestein (AP9.6)

II.1.9.5.1 Vorbemerkungen

Die Stabilitätstests zur Inhibitoreignung im AP9.6 beruhten darauf, dass zunächst die Inhibitoren in temperaturstabilen Druckröhrchen thermisch behandelt wurden („Röhrchenversuche“). Anschließend wurden mit den so vorbehandelten Inhibitoren Versuche in der

Gesteins-Durchströmungsanlage HydRA durchgeführt. Hierdurch können Aussagen getroffen werden, inwieweit die Inhibitoren trotz des thermischen Einflusses geeignet sind bezüglich der Verhinderung der Calcitbildung.

Des Weiteren wurden die Wechselwirkungen von Thermalwasser, Inhibitor und Gestein untersucht, dadurch, dass die Gesteinsproben nach den HydRA-Versuchen mit oberflächenanalytischen Methoden untersucht wurden.

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass die HydRA-Versuche im AP9.6 mit Thermalwasser aus Dürrnhaar durchgeführt werden. Da im Kraftwerk Dürrnhaar inzwischen CO₂ zur Fällungsvermeidung eingesetzt wurde, war das Thermalwasser nicht mehr unbeeinflusst und somit nicht mehr für die HydRA-Versuche geeignet. Aus diesem Grund musste ein Thermalwasser aus einem anderen Standort herangezogen werden. Das Fluid aus Kirchstockach war von allen verfügbaren Thermalwässern der zur Verfügung stehenden Anlagen für die HydRA-Versuche am besten geeignet (sein Gasgehalt ist ähnlich dem in Dürrnhaar). Auf Grund von Tracerversuchen enthielt das Thermalwasser aus Kirchstockach Farbstoff in µg-Konzentrationen, was aber für die Laborversuche nicht relevant war. Die Versuche mit dem Thermalwasser aus Kirchstockach konnten abgeschlossen werden, bevor an diesem Standort die Radiofrequenzmethode zur Fällungsvermeidung zum Einsatz kam.

Der erste Versuch des Arbeitspakets 9.6 an der HydRA-Anlage (Versuch 21) erfolgte mit Dürrnhaar-Thermalwasser, die folgenden (Versuch 22 bis 26) dann mit Thermalwasser aus Kirchstockach.

II.1.9.5.2 Röhrenversuche zum Test der Temperaturstabilität der Inhibitoren

Die Inhibitoren NC47.1B (= Referenzinhibitor), D, F und G sollten thermisch vorbehandelt werden („Röhrenversuche“), um den Temperatureinfluss durch die Inhibitorinjektion im Kraftwerk zu simulieren.

Ausgehend von der Inhibitor-Injektion im Kraftwerk Dürrnhaar wurde berechnet, wie lange sich der verdünnte Inhibitor in der Injektionsleitung befindet. Daraus abgeleitet ergab sich unter Zugabe eines zeitlichen Puffers eine Inhibitor-Wärmebehandlung (130 °C) bei den Röhrenversuchen von einer Stunde. In Dürrnhaar wurde bei der Injektion eine 1:250-Verdünnung des Inhibitors mit Thermalwasser eingesetzt. Die Röhrenversuche für Kirchstockach konnten analog durchgeführt werden, da auf Grund eines Durchbruchs nun geringere Temperaturen vorherrschten als die vormaligen 140 °C.

Für die Röhrenversuche im Labor wurden allerdings 1:10-Verdünnungen angesetzt, da sonst in den nachfolgenden Versuchen zu große Mengen dieser Inhibitorverdünnungen zudosiert werden müssten, was das eingesetzte Thermalwasser zu stark verdünnen würde. Die Verdünnung erfolgte mit vollentsalztem Wasser. Einerseits, um Flockenbildung sicher zu verhindern und andererseits, um standardisierte Verhältnisse zu schaffen, denn je nach der Zeit, die zwischen der Öffnung einer Thermalwasser-Probenflasche und der Nutzung des Wassers vergangen ist, verändert sich der Anteil an CO₂ im Wasser. Aus diesem Grund wurden die Probenflaschen mit Thermalwasser bei HydRA-Versuchen erst direkt vor einem Versuch geöffnet.

Die mit den 1:10-verdünnten Inhibitorlösungen befüllten Röhren wurden in den kalten Ofen verbracht. Dieser wurde auf 130 °C eingestellt. Es wurde davon ausgegangen, dass der Inhalt der Röhren nach 30 Minuten die gewünschte Temperatur erreicht hat. Diese wurde dann noch 1 Stunde beibehalten, bevor der Ofen ausgeschaltet und zum Abkühlen geöffnet wurde.

II.1.9.5.3 HydRA-Versuche zur Inhibitor-Wirksamkeit nach Wärmebehandlung der Inhibitoren

II.1.9.5.4 Prinzip / Funktionsweise HydRA

Das Prinzip und die Funktionsweise der HydRA-Anlage sind bei AP7.2 in Kapitel II.1.7.2.1 beschrieben.

II.1.9.5.5 Rahmenbedingungen für EvA-M2 - Versuche

Für das AP9.6 wurden Thermalwässer aus Dürrnhaar (DH) und Kirchstockach (KS) verwendet, die vor ihrem Einsatz konditioniert und ohne Inhibitorzusatz eingesetzt wurden. Mit dem konditionierten Thermalwasser aus Kirchstockach wurden Gesteinsdurchströmungsversuche durchgeführt, bei denen die vorab wärmebehandelten Inhibitoren D, F und G mit dem ebenfalls wärmebehandelten Referenzinhibitor NC47.1B verglichen wurden.

II.1.9.5.6 Probenkörper / Versuchsbedingungen / Konditionierung des Thermalwassers

Der Probenkörper, die Versuchsbedingungen und die Konditionierung des Thermalwassers waren analog zu denen für das AP7.2 (siehe Kapitel II.1.7.2.1).

II.1.9.5.7 Modellierung

Sowohl das Original-Thermalwasser aus Dürrnhaar (Abbildung II-1-56), als auch das aus Kirchstockach (Abbildung II-1-58) wurden mit der Modellierungssoftware Phreeqc modelliert. Ebenso wurden auch die konditionierten Thermalwässer modelliert, die den Betriebsbedingungen in der HydRA ausgesetzt waren (Abbildung II-1-57 bzw. Abbildung II-1-59).

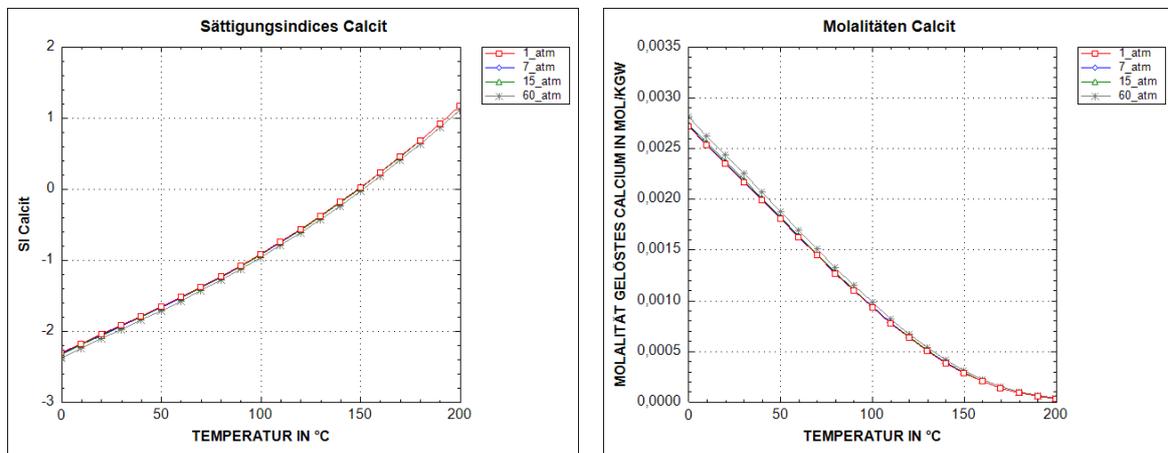


Abbildung II-1-56: Ergebnisse der Modellierung des originalen Thermalwassers aus Dürrnhaar. Links: Darstellung des Sättigungsindex von Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken. Rechts: Löslichkeit von Calcium aus Calcit in mol pro kg an Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken.

Abbildung II-1-56 links zeigt den Sättigungsindex von Calcit des originalen Thermalwassers aus DH, der mit steigender Temperatur ansteigt. Das ist so zu erwarten, da Calcit im Warmen schlechter löslich ist, als im Kalten. Solange es sich um ein geschlossenes System handelt, bei dem das Kohlendioxid nicht entgasen kann, ist zwischen einem und 60 bar der berechnete Sättigungsindex nahezu identisch. In derselben Abbildung rechts ist die Löslichkeit von Calcit in diesem Wasser über der Temperatur aufgetragen.

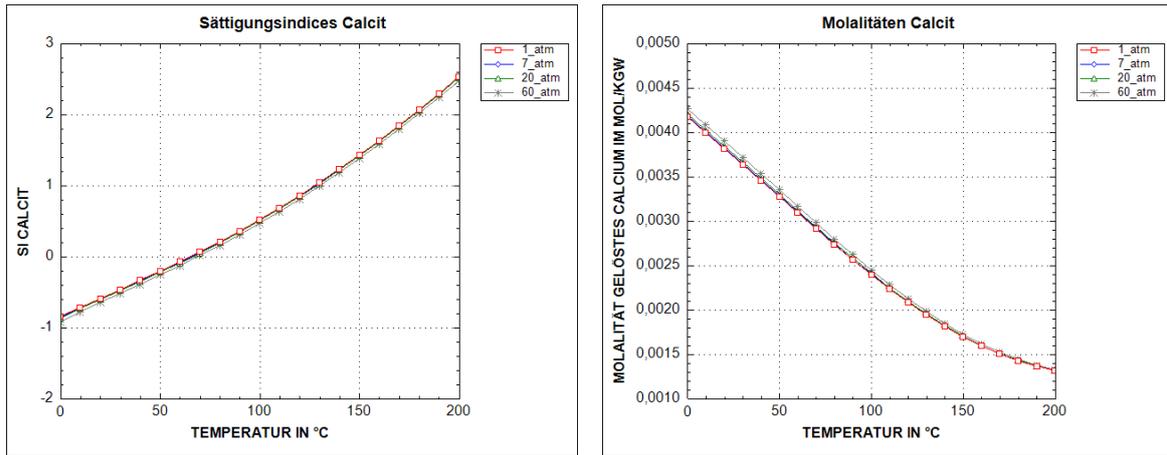


Abbildung II-1-57: Ergebnisse der Modellierung des konditionierten Thermalwassers aus Dürrnhaar. Links: Darstellung des Sättigungsindex von Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken. Rechts: Löslichkeit von Calcium aus Calcit in mol pro kg an Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung II-1-57 die entsprechenden Werte für den SI und die Calcit-Löslichkeit, wenn das Thermalwasser konditioniert wurde (vgl. hierzu Kapitel II.1.9.5.6 bzw. II.1.7.2.1).

Durch die Zugabe von Calciumchlorid und Natronlauge beim Konditionieren wird bei derselben Temperatur der SI größer als bei unbehandeltem Thermalwasser. Durch die Zugabe steigt die Menge an Ionen in der Lösung, was zu einer erhöhten Löslichkeit für Calcit führt.

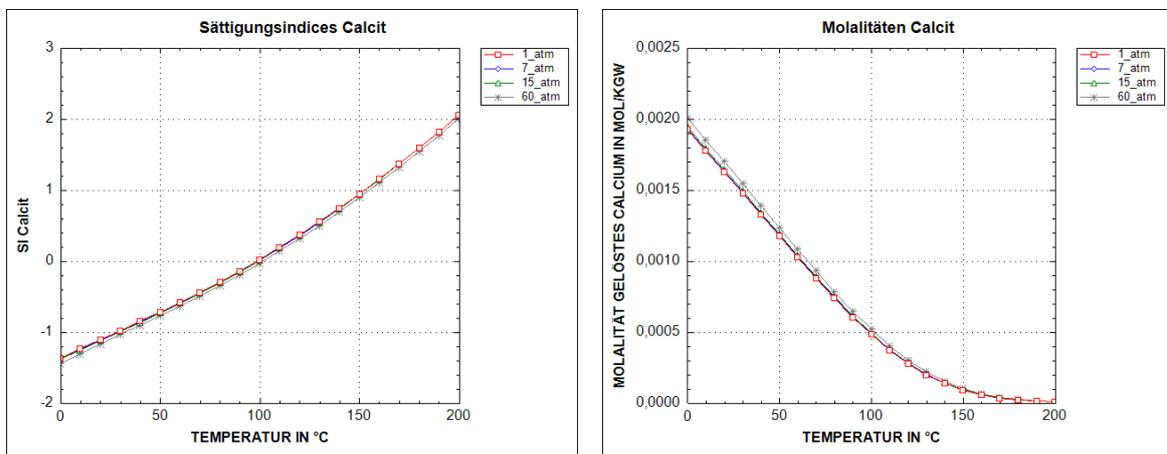


Abbildung II-1-58: Ergebnisse der Modellierung des originalen Thermalwassers aus Kirchstockach. Links: Darstellung des Sättigungsindex von Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken. Rechts: Löslichkeit von Calcium aus Calcit in mol pro kg an Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken.

In Abbildung II-1-58 ist der SI von Calcit im Thermalwasser aus KS über der Temperatur aufgetragen. Wie auch schon beim Thermalwasser aus DH unterscheiden sich die Werte kaum bei Änderung des Drucks. Die Calcitlöslichkeiten sind jedoch beim KS-Wasser geringer als beim DH-Wasser.

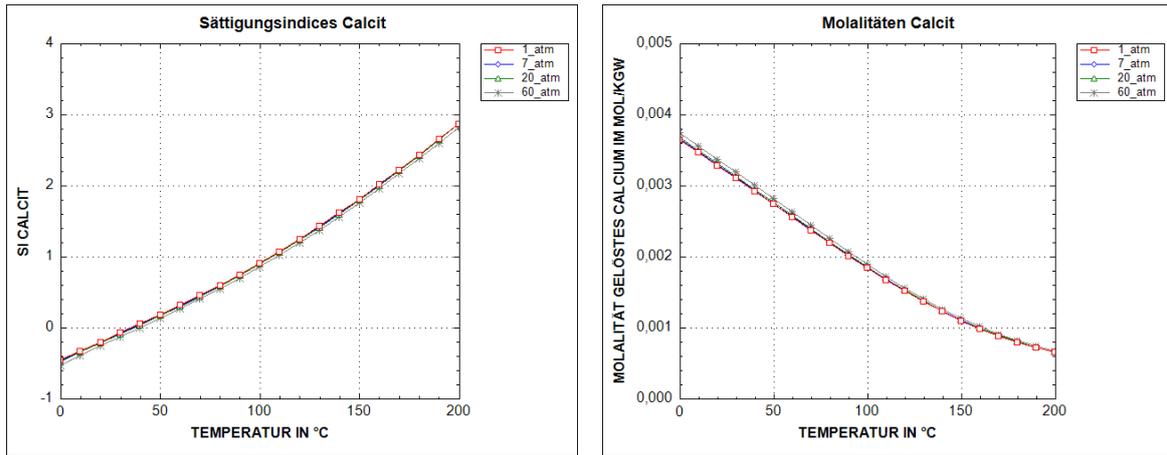


Abbildung II-1-59: Ergebnisse der Modellierung des konditionierten Thermalwassers aus Kirchstockach. Links: Darstellung des Sättigungsindex von Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken. Rechts: Löslichkeit von Calcium aus Calcit in mol pro kg an Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei vier verschiedenen Drücken.

In Abbildung II-1-59, das die Werte für konditioniertes KS-Wasser zeigt, verlaufen die SI-Kurven höher als beim entsprechenden unbehandeltem Thermalwasser. Auch hier ist die Löslichkeit von Calcit nach der Konditionierung höher als zuvor.

In Tabelle II-1-15 sind die Modellierungsergebnisse der beiden originalen Thermalwässer gegenübergestellt, in Tabelle II-1-16 die der beiden konditionierten.

Tabelle II-1-15: Übersicht über die Modellierungsergebnisse der originalen Thermalwässer. mol/kgw bezeichnet die Stoffmenge eines Stoffes in mol, bezogen auf 1 kg Wasser aus der Lösung.

T, p	Parameter	Thermalwasser Dürrnhaar	Thermalwasser Kirchstockach
25 °C, 1 atm	Ca ²⁺	2,920e-04 mol/kgw	4,953e-04 mol/kgw
	Mg ²⁺	7,409e-05 mol/kgw	1,831e-04 mol/kgw
	CO ₂	3,588e-03 mol/kgw	2,326e-03 mol/kgw
	HCO ₃ ⁻	2,455e-03 mol/kgw	4,647e-03 mol/kgw
	CO ₃ ⁻²	2,187e-07 mol/kgw	1,202e-06 mol/kgw
	Ionenstärke	5,578e-03 mol/kgw	7,513e-03 mol/kgw
	pH	6,159	6,650
	SI von Calcit [CaCO ₃]	-1,99	-1,11
	SI von Aragonit [CaCO ₃]	-2,27	-1,37
	SI von Dolomit [CaMg(CO ₃) ₂]	-4,49	-2,59
SI von Huntit [CaMg ₃ (CO ₃) ₄]	-12,63	-8,81	
alle weiteren SIs	< 0	< 0	
120 °C, 60 atm	Ca ²⁺	2,920e-04 mol/kgw	4,953e-04 mol/kgw
	Mg ²⁺	7,409e-05 mol/kgw	1,831e-04 mol/kgw
	CO ₂	3,591e-03 mol/kgw	2,336e-03 mol/kgw
	HCO ₃ ⁻	2,452e-03 mol/kgw	4,635e-03 mol/kgw
	CO ₃ ⁻²	4,275e-07 mol/kgw	2,441e-06 mol/kgw
	SI von Calcit [CaCO ₃]	-0,62	0,31
	SI von Aragonit [CaCO ₃]	-0,94	0,00
	SI von Dolomit [CaMg(CO ₃) ₂]	-2,48	-0,45
	SI von Huntit [CaMg ₃ (CO ₃) ₄]	-3,93	0,28
	alle weiteren SIs	< 0	< 0

Tabelle II-1-16: Übersicht über die Modellierungsergebnisse der konditionierten Thermalwässer. mol/kgw bezeichnet die Stoffmenge eines Stoffes in mol, bezogen auf 1 kg Wasser aus der Lösung

Lösung	T, p	Parameter	Thermalwasser Dürrnhaar	Thermalwasser Kirchstockach		
Original- Thermalwasser	25 °C, 1 atm	Ca ²⁺	2,920e-04 mol/kgw	4,953e-04 mol/kgw		
Lösung in VLB 1 (Original- Thermalwasser + CaCl ₂ *2H ₂ O)	25 °C, 1 atm	Ca ²⁺	5,695e-03 mol/kgw	5,489e-03 mol/kgw		
		CO ₂	3,587e-03 mol/kgw	2,326e-03 mol/kgw		
		HCO ₃ ⁻	2,455e-03 mol/kgw	4,646e-03 mol/kgw		
		CO ₃ ⁻²	2,621e-07 mol/kgw	1,403e-06 mol/kgw		
		Ionenstärke	2,179e-02 mol/kgw	2,249e-02 mol/kgw		
		pH	6,130	6,625		
		alle SIs	< 0	< 0		
Lösung in VLB 2 (Original- Thermalwasser + NaOH bis pH 7)	25 °C, 1 atm	Ca ²⁺	2,920e-04 mol/kgw	4,953e-04 mol/kgw		
		CO ₂	1,052e-03 mol/kgw	1,274e-03 mol/kgw		
		HCO ₃ ⁻	4,988e-03 mol/kgw	5,697e-03 mol/kgw		
		CO ₃ ⁻²	3,302e-06 mol/kgw	3,389e-06 mol/kgw		
		Ionenstärke	8,120e-03 mol/kgw	8,569e-03 mol/kgw		
		pH	7,000	7,000		
		alle SIs	< 0	< 0		
Eintrittslösung (1:1-Mischung aus VLB 1 und VLB 2)	25 °C, 1 atm	Ca ²⁺	2,994e-03 mol/kgw	2,993e-03 mol/kgw		
		CO ₂	2,319e-03 mol/kgw	1,800e-03 mol/kgw		
		HCO ₃ ⁻	3,723e-03 mol/kgw	5,172e-03 mol/kgw		
		CO ₃ ⁻²	8,812e-07 mol/kgw	2,112e-06 mol/kgw		
		Ionenstärke	1,495e-02 mol/kgw	1,553e-02 mol/kgw		
		pH	6,512	6,793		
		alle SIs	< 0	< 0		
Eintrittslösung in der Teststrecke	120 °C, 60 atm	Ca ²⁺	2,994e-03 mol/kgw	2,993e-03 mol/kgw		
		CO ₂	2,326e-03 mol/kgw	1,815e-03 mol/kgw		
		HCO ₃ ⁻	3,714e-03 mol/kgw	5,154e-03 mol/kgw		
		CO ₃ ⁻²	1,762e-06 mol/kgw	4,382e-06 mol/kgw		
		Ionenstärke	1,495e-02 mol/kgw	1,553e-02 mol/kgw		
				pH	6,657	6,905
				SI von Calcit	0,80	1,19
				SI von Aragonit	0,49	0,88
		SI von Dolomit	-0,63	0,53		
		SI von Huntit	-1,23	1,48		
		alle weiteren SIs	< 0	< 0		

II.1.9.5.8 Analytik

Auch im AP9.6 wurde eine Online-Messung des Eluats auf elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert durchgeführt. Ebenso erfolgte eine Entnahme von Eluatproben, die analog zum Procedere im AP7.2 weiterbehandelt wurden. Des Weiteren erfolgte eine Beprobung auf DOC (= gelöster organischer Kohlenstoff) und Inhibitor. Diese Proben wurden 0,2 µm filtriert und ohne weitere Konservierung bis zur Analytik im Kühlschrank gelagert.

II.1.9.5.9 Übersicht über die HydRA-Versuche zum AP9.6

Tabelle II-1-17: Übersicht über die HydRA-Versuche zum AP9.6

Versuchsbezeichnung	Inhibitor	Thermalwasser aus	Versuchsdauer [h]
Versuch V21	ohne Inhibitor	Dürrnhaar	45,7
Versuch V22	ohne Inhibitor	Kirchstockach	31,4
Versuch V23	Inhibitor D	Kirchstockach	72,0
Versuch V24	Inhibitor NC47.1B = Referenz	Kirchstockach	49,0
Versuch V25	Inhibitor F	Kirchstockach	72,0
Versuch V26	Inhibitor G	Kirchstockach	72,0

Für alle Inhibitor-Versuche gilt:

- 1:10-Verdünnung des Inhibitors bei der thermischen Vorbehandlung (1 h bei 130 °C)
- Einsatzkonzentration des Inhibitors in den Experimenten: 45 mg/L (Erfahrungswert aus dem EvA-M-Projekt)

II.1.9.5.10 Ergebnisse

Drücke

Versuch V21 wurde mit konditioniertem Thermalwasser aus Dürrnhaar ohne Zugabe eines Inhibitors durchgeführt. Im Versuch V22 kam konditioniertes Thermalwasser aus Kirchstockach, ohne Zugabe eines Inhibitors, zum Einsatz. Die Druckverläufe aus beiden Versuchen sind in Abbildung II-1-60 dargestellt.

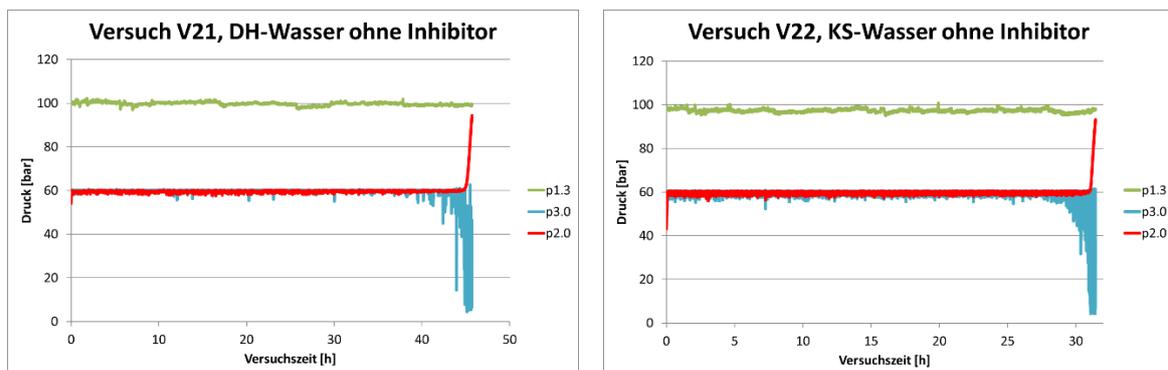
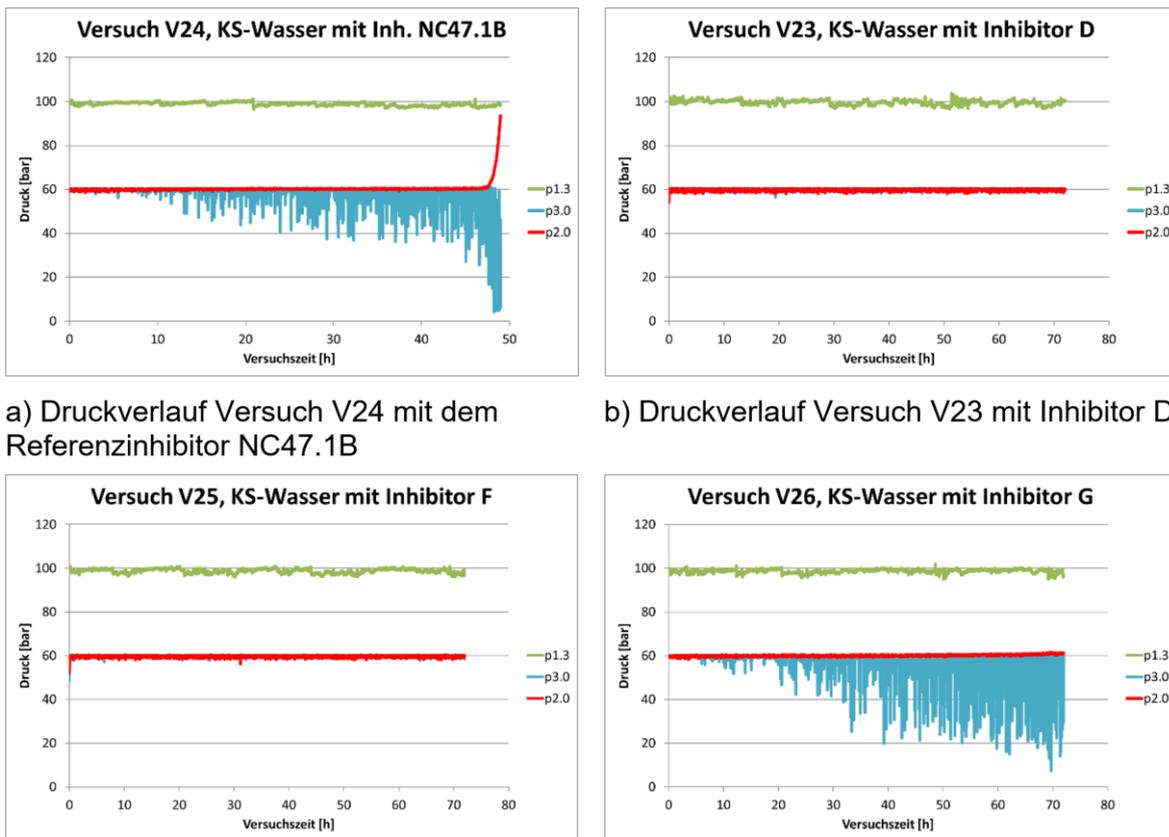


Abbildung II-1-60: Druckverläufe bei den Versuchen V21 und V22 ohne Inhibitor. Links: Versuch mit konditioniertem Thermalwasser aus Dürrnhaar. Rechts: Versuch mit konditioniertem Thermalwasser aus Kirchstockach. p1.3 = Manteldruck, p2.0 = Druck vor der Probe, p3.0 = Druck nach der Probe.

In Versuch V21 mit dem Dürrnhaar-Wasser war zunächst kein signifikanter Druckanstieg vor der Probe (p 2.0) feststellbar, ab einer Versuchszeit von etwa 38 Stunden kam es zu zunehmend stärkeren Druckschwankungen nach der Probe (p3.0) auf Grund einer verringerten Permeabilität. Ab einem gewissen Punkt sank die Permeabilität derart stark, dass es zu einem steigenden Druck vor der Probe kam und sich so eine Druckdifferenz über der Probe ausbildete. Nach 45,7 Stunden trat das Abschaltkriterium ein: Der Druck p2.0 war auf 95 % des Manteldrucks p1.3 angestiegen.

In Versuch V22 sind die Druckverläufe ähnlich zu Versuch V21, jedoch traten die Schwankungen des Drucks nach der Probe schon ab etwa 28 Stunden auf und bereits nach 31,4 Stunden war das Abschaltkriterium erreicht.

Die Versuche V23 bis V26 wurden mit verschiedenen – vorher wärmebehandelten – Inhibitoren durchgeführt (siehe Kapitel II.1.9.5.2). Hier soll der Referenzinhibitor NC47.1B, der bereits im Kraftwerk Unterhaching eingesetzt wird, mit drei anderen Inhibitoren (Inhibitor D, F und G) verglichen werden. Abbildung II-1-61 zeigt die Druckverläufe, die während der Versuche aufgezeichnet wurden.



a) Druckverlauf Versuch V24 mit dem Referenzinhibitor NC47.1B

b) Druckverlauf Versuch V23 mit Inhibitor D

c) Druckverlauf Versuch V25 mit Inhibitor F

d) Druckverlauf Versuch V26 mit Inhibitor G

Abbildung II-1-61: Druckverläufe bei den Versuchen mit 45 mg/L an thermisch vorbehandeltem Inhibitor. p1.3 = Manteldruck, p2.0 = Druck vor der Probe, p3.0 = Druck nach der Probe.

Der Versuch V24 mit Inhibitor NC 47.1B erreichte sein Abschaltkriterium nach 49,0 Stunden und lief somit länger als der entsprechende Versuch ohne Inhibitor. Bereits nach etwa 10 Stunden zeigten sich immer größer werdende Schwankungen des Drucks nach der Probe (p3.0) und somit früher als beim entsprechenden Versuch ohne Inhibitor.

Die Versuche V23 (Inhibitor D) und V25 (Inhibitor F) haben fast identische Druckverläufe: Es baute sich kein Druck vor der Gesteinsprobe auf (p2.0) und der Druck nach der Probe (p3.0) blieb annähernd bei 60 bar und schwankte kaum. Nach 72 Stunden wurden die beiden Versuche manuell beendet.

Versuch V26 mit Inhibitor G lief ebenfalls 72 Stunden durch, ohne dass es zu einem Druckanstieg vor der Gesteinsprobe kam. Jedoch zeigten sich bereits nach etwa 7 Stunden zunehmende Schwankungen des Drucks nach der Probe (p3.0).

Elektrische Leitfähigkeit und Inhibitoreffizienz

In der Abbildung II-1-62 ist die elektrische Leitfähigkeit der Eluate grafisch dargestellt.

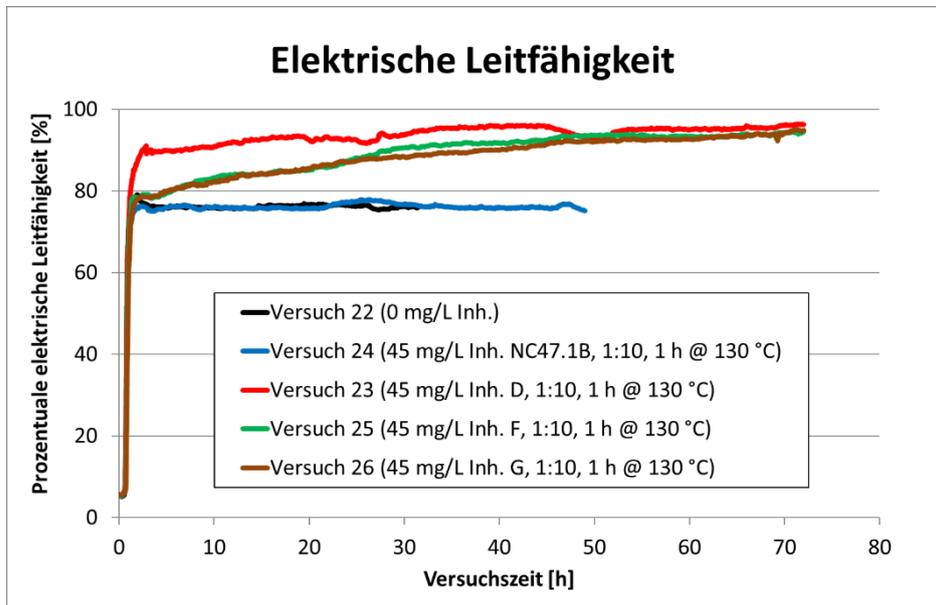


Abbildung II-1-62: Elektrische Leitfähigkeit der Eluate bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26 relativ zur Leitfähigkeit der Eintrittslösung (gleich 100 % gesetzt).

In Abbildung II-1-63 sind für dieselben Versuche die Ergebnisse der prozentualen Calcium-Ionen-Wiederfindung im Eluat dargestellt, was der Inhibitoreffizienz entspricht.

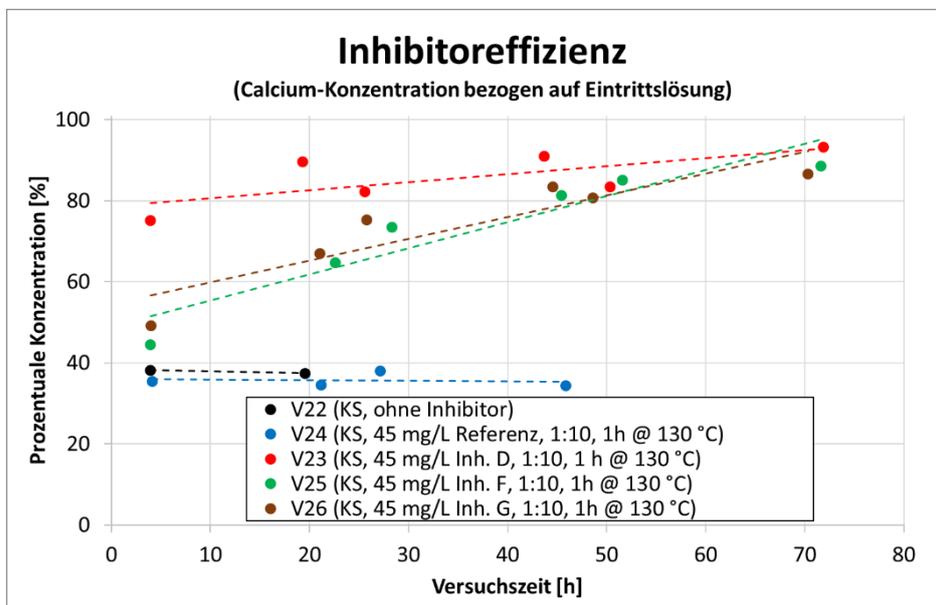


Abbildung II-1-63: Konzentration an gelöstem Calcium in den Eluaten bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26, relativ zu den entsprechenden Eintrittskonzentrationen (gleich 100 % gesetzt) = Inhibitoreffizienz.

Die Leitfähigkeit beim HydRA-Betrieb mit Kirchstockach-Thermalwasser ohne Inhibitor lag konstant im selben Bereich wie die mit dem Referenz-Inhibitor NC47.1B. Die Inhibitoreffizienz zeigte analoge Ergebnisse.

Die Versuche mit den Inhibitoren D, F und G zeigen im Laufe der Versuchszeit jeweils einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und näherten sich dem Wert der Eintrittslösung an. Auch hier zeigte die Inhibitoreffizienz analoge Ergebnisse.

pH-Werte

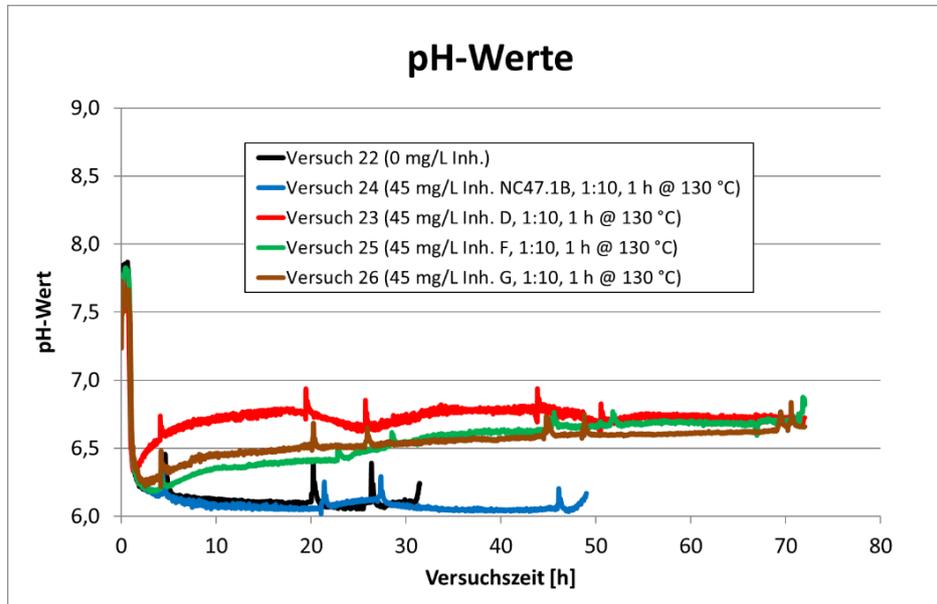


Abbildung II-1-64: Verlauf der pH-Werte der Eluate aus den Versuchen V22 bis V26.

Abbildung II-1-64 zeigt den Verlauf der pH-Werte der Eluate aus den Versuchen V22 bis V26. Analog zu den Verläufen der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung II-1-62) und der Inhibitoreffizienz (Abbildung II-1-63) sind auch hier die Verläufe von Blindwert (ohne Inhibitor) und V24 (NC47.1B) nahezu identisch. Die pH-Kurven der anderen Inhibitoren verlaufen auch hier deutlich oberhalb. Die Spitzen innerhalb der pH-Kurven entstanden durch die Probenahme, während der kein Austausch des Eluats in der Durchflussmesszelle erfolgt.

Kationen-Ergebnisse

Während die HydRA auf Druck und Temperatur gebracht wird, strömt VE-Wasser durch die Anlage. Die Blindwertprobe wurde genommen, direkt bevor von VE- auf Thermalwasserbetrieb umgeschaltet wurde. Erhöhte Analysewerte können durch ein Auswaschen von Ionen aus dem Gestein oder aus Ablagerungen aus der Versuchsanlage herrühren.

Als Eintrittslösungen werden die Lösungen bezeichnet, die als Mischung im Verhältnis 1:1 aus den Vorlagebehältern 1 und 2 durch die Gesteinsprobe fließen.

Tabelle II-1-18: Übersicht der gemessenen Massenkonzentrationen für die Blindwerte und die Eintrittslösungen bei den Versuchen V22 bis V26.

	Mittelwert des Anlagenblindwerts aus den Versuchen V22 bis V26	Mittelwert der Eintrittslösung aus den Versuchen V22 bis V26
Calcium	8,8 mg/L	121 mg/L
Magnesium	0,12 mg/L	4,6 mg/L
Strontium	0,07 mg/L (Mittelwert aus V23 bis V26) 3,6 mg/L (bei Versuch V22)	1,1 mg/L
Natrium	7,1 mg/L	132 mg/L

In den Versuchen V22 bis V26 liegen die Anlagenblindwerte bei allen gemessenen Elementen deutlich unter den Eintrittslösungen. Eine Ausnahme ist der Strontium-Blindwert bei Versuch V22. Dieser liegt mehr als dreimal so hoch wie der Wert der Eintrittslösung.

Aus einer früheren Bestimmung des für die Versuche verwendeten VE-Wassers ergaben sich folgende Analysenwerte: Ca < 0,06 mg/L, Mg: < 0,014 mg/L, Sr: < 0,005 mg/L und Na: < 0,038 mg/L. Diese liegen also alle unterhalb der Anlagenblindwertkonzentrationen.

In den folgenden Abbildungen sind die Eluatkonzentrationen aufgetragen. Die Darstellung erfolgt prozentual zur Eintrittskonzentration (= 100 %).

Eine prozentuale Konzentration von > 100 % in diesen Eluaten, also ein Mehrbefund, spricht für ein Auswaschen von Ionen aus der Gesteinsprobe, eine prozentuale Konzentration von < 100 % spricht dagegen für eine Ablagerung bzw. Fällung des Ions.

In Abbildung II-1-65 zeigt die prozentualen Konzentrationen der Calciumionen in den Eluaten und Abbildung II-1-66 die entsprechenden Werte der Magnesiumionen.

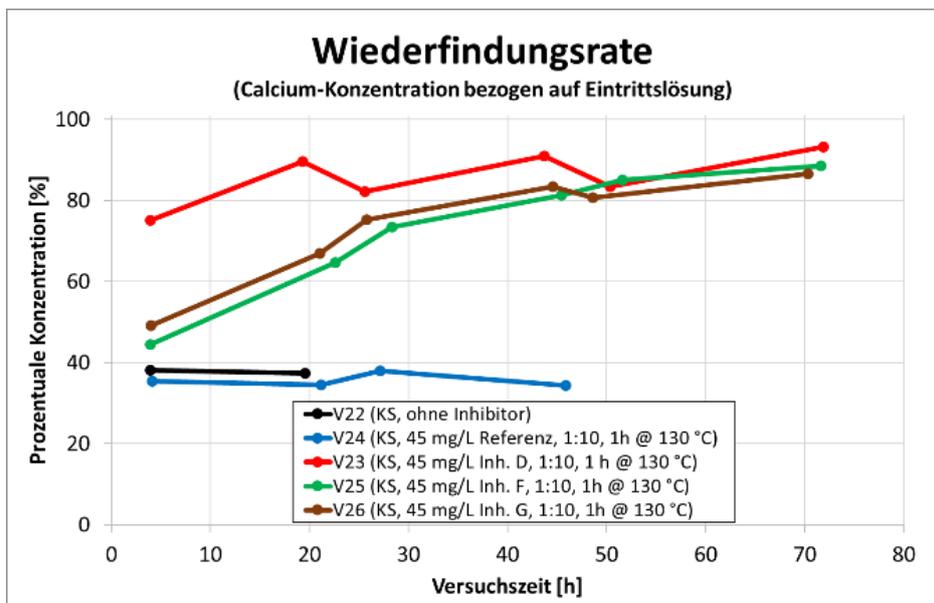


Abbildung II-1-65: Grafische Darstellung der Wiederfindungsraten von gelöstem Calcium in den Eluaten aus den Versuchen V22 bis V26.

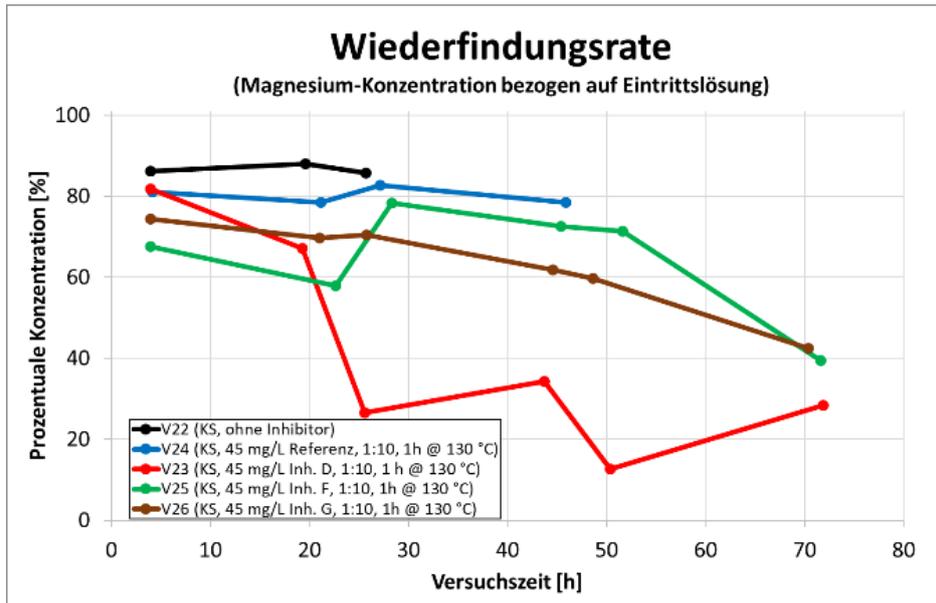


Abbildung II-1-66: Grafische Darstellung der Wiederfindungsraten von gelöstem Magnesium in den Eluaten aus den Versuchen V22 bis V26.

Die Bestimmung der Calciumionen dient nicht nur zur Bestimmung der Inhibitoreffizienz (s. Abbildung II-1-65), sondern auch – unter Berücksichtigung der Magnesiumkonzentration in Lösung – zur Bestimmung des Calcium-Magnesium-Verhältnisses (Abbildung II-1-67).

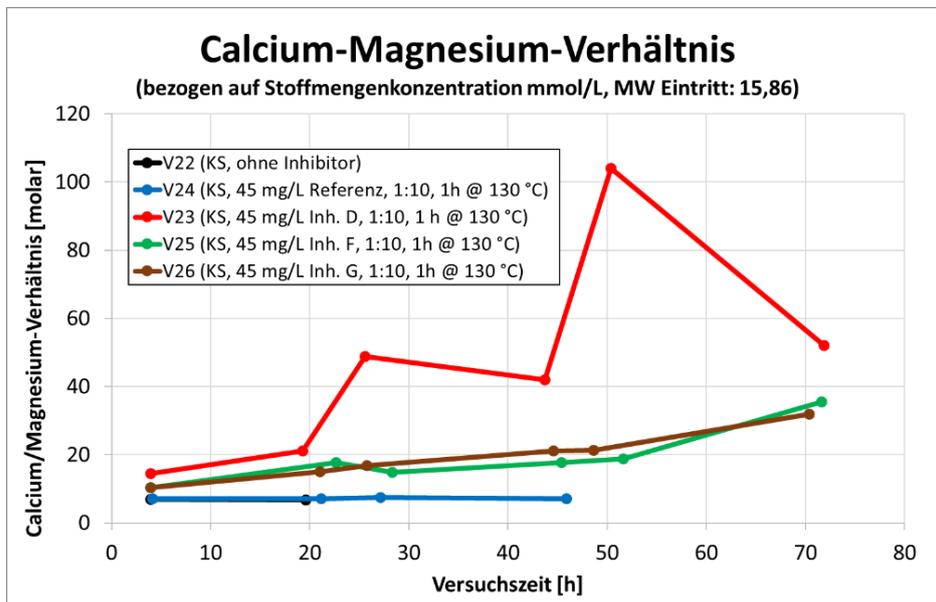


Abbildung II-1-67: Molares Calcium-Magnesium-Verhältnis, berechnet aus den in Abbildung II-1-65 und Abbildung II-1-66 dargestellten Ergebnissen.

In Abbildung II-1-68 sind die prozentualen Konzentrationen der Strontiumionen in den Eluaten grafisch dargestellt, in Abbildung II-1-69 sind die entsprechenden Werte der Natriumionen aufgetragen.

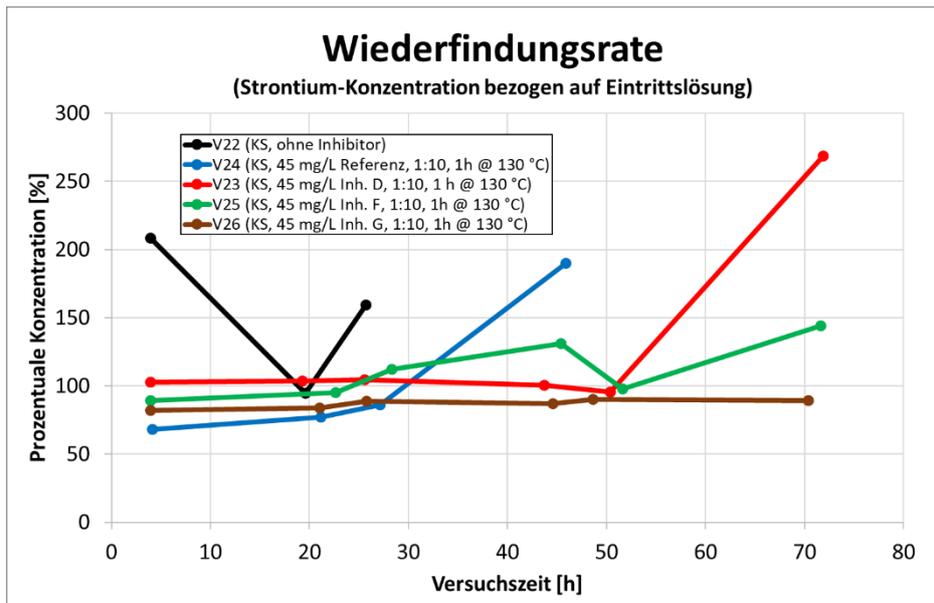


Abbildung II-1-68: Prozentuale Konzentrationen an gelöstem Strontium in den Eluaten bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26.

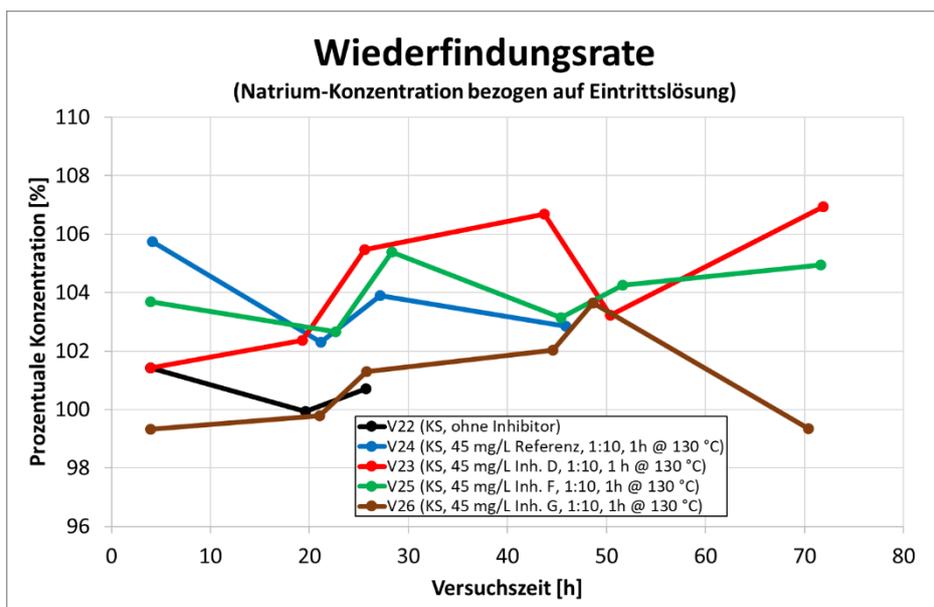


Abbildung II-1-69: Prozentuale Konzentrationen an gelöstem Natrium in den Eluaten bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26.

Nach dem Ergebnisvergleich der Versuche mit Thermalwasser aus Unterhaching (Projekt EvA-M) wäre zusätzlich die Bestimmung der Bariumkonzentration interessant. Da es aber im Thermalwasser Kirchstockach zu weniger als 1mg/L enthalten ist, ist die Analytik nicht sinnvoll auf Grund der Fehlerbehaftetheit.

DOC-Bestimmung

Der DOC (dissolved organic carbon) ist ein Summenparameter zur Bestimmung der Menge an Kohlenstoff, der aus organischen, im Wasser gelösten, Verbindungen stammt. Im Thermalwasser sind organische Stoffe enthalten und auch die Inhibitoren sind organische Moleküle. Insofern müsste die Bestimmung des DOCs in den HydRA-Prozessproben eine Aussage darüber erlauben, ob ein dem Thermalwasser zugesetzter Inhibitor sich in Form eines gleichbleibenden oder nur geringfügig erniedrigten DOCs in den Eluatproben zeigt

oder ob eine deutliche Abnahme des DOCs gegenüber der Eintrittslösung dafürspricht, dass sich der Inhibitor auf der Gesteinsoberfläche abgelagert hat.

Tabelle II-1-19: Übersicht der gemessenen Konzentrationen an DOC für die Blindwerte (Anlagenbetrieb mit VE-Wasser, bevor auf Modellwasser umgeschaltet wird), die Eintrittslösungen und die Eluate (= Proben 1 bis 6) bei den Versuchen V22 bis V26.

Inhibitoren:	Blindwert [mg/L]	Eintritt [mg/L]	Probe 1 [mg/L]	Probe 2 [mg/L]	Probe 3 [mg/L]	Probe 4 [mg/L]	Probe 5 [mg/L]	Probe 6 [mg/L]
V22 (ohne Inhibitor)	2,94	1,07	3,60	3,70	3,31	---	---	---
V24 (Referenz)	4,29	3,93	4,14	6,46	4,39	5,02	---	---
V23 (Inhibitor D)	3,21	7,15	5,44	9,25	7,37	8,76	8,83	7,71
V25 (Inhibitor F)	3,81	4,34	5,65	6,35	5,79	5,52	5,75	5,48
V26 (Inhibitor G)	3,79	5,29	3,10	2,86	2,99	2,78	2,96	3,08

Bei allen Inhibitorversuchen (V23 bis V26) ist die Eintrittskonzentration an DOC höher als bei der Eintrittslösung im Versuch ohne Inhibitor. Da der Inhibitor organische Stoffe enthält, ist dies stimmig.

Die analysierten DOC-Werte für die Eluatproben (siehe Tabelle II-1-19) sind in Abbildung II-1-70 grafisch dargestellt, inklusive ihrer Ausgleichsgeraden.

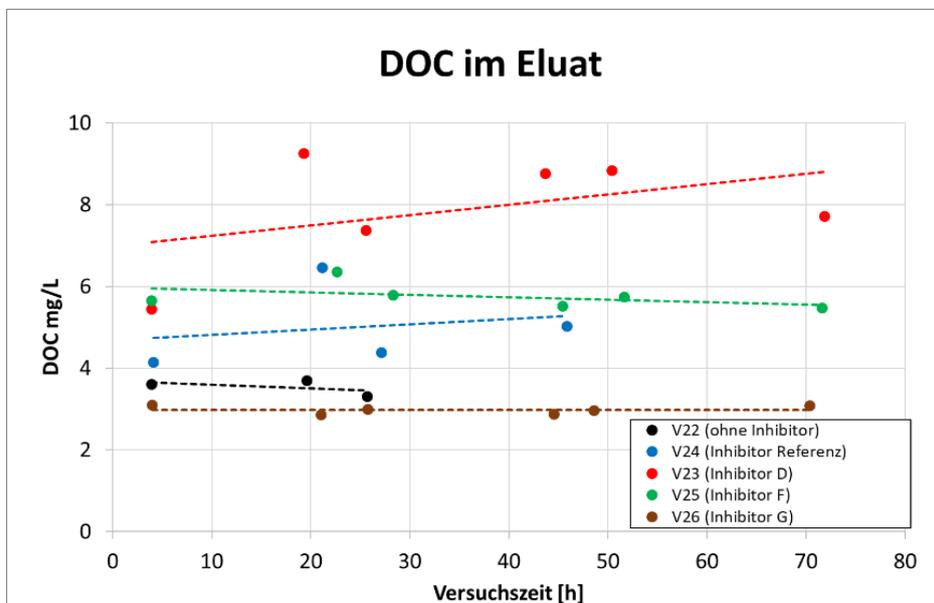


Abbildung II-1-70: Konzentrationen an DOC in den Eluaten bei den HyDRA-Versuchen V22 bis V26 in mg/L.

In Abbildung II-1-71 sind die DOC-Analysenwerte aus Abbildung II-1-70 prozentual zur Eintrittslösung dargestellt (Eintrittskonzentration = 100 %). Auch hier sind die Ausgleichsgeraden aufgetragen.

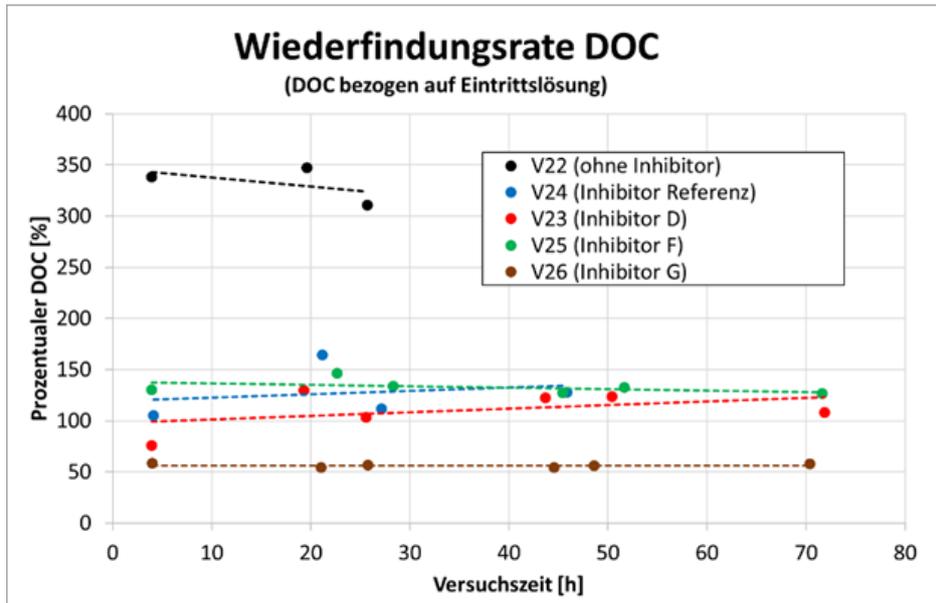


Abbildung II-1-71: Prozentuale Konzentrationen an DOC in den Eluaten bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26.

Der DOC in den Eluaten aus dem Versuch V26 mit Inhibitor G ist gegenüber der Eintrittslösung auf etwa die Hälfte abgesunken. Das spricht dafür, dass der Inhibitor an die Gesteinspartikel gebunden ist. Dazu passt auch der Druckverlauf dieses HydRA-Versuchs. Während der kompletten Versuchszeit sank die Permeabilität kontinuierlich. Sichtbar ist das an zunehmenden Fluktuationen des Drucks p3.0 nach der Gesteinsprobe (vgl. Abschnitt „Drücke“).

Bei den anderen Versuchen mit Inhibitor (V23 bis V25) liegen die meisten Eluatwerte im Bereich zwischen 100 % und 150 %. Das bedeutet, dass der DOC der Eluate größer ist als der der jeweiligen Eintrittslösungen.

Der DOC kann nicht nur aus dem Thermalwasser oder aus dem Inhibitor stammen, sondern es ist auch denkbar, dass er aus den verwendeten Gesteinsproben kommen kann. Um diesen Einfluss auf die analysierten DOC-Werte zu untersuchen, wurde ein Becherglas-Versuch durchgeführt:

Zu 25,52 g unbehandelten Dolomitpartikeln wurde 255,22 g VE-Wasser geben und mit einem Teflon-ummantelten Ankerrührer mit einer Drehzahl von ca. 80 U/min gerührt. Dieser tauchte nur so weit in die Flüssigkeit ein, dass die überstehende Flüssigkeit umgewälzt wurde.

Probenahmen erfolgen nach 1 h (Probe 1), nach 2 h (Probe 2) und nach 24 h (Probe 3). Nach der Probenahme erfolgte eine Filtration durch einen 0,2 µm Spritzenfilter, wie es auch bei den HydRA-Versuchen der Fall ist. Die mit „Blindwert“ bezeichnete Probe ist der Messwert für das eingesetzte VE-Wasser, bevor es in Kontakt mit den Gesteinspartikeln tritt.

Tabelle II-1-20: DOC-Ergebnisse aus dem Becherglas-Versuch mit Dolomitpartikeln und VE-Wasser.

		BW VE-Wasser	Probe 1 nach 1h	Probe 2 nach 2h	Probe 3 nach 24h
DOC	mg/L	1,3	2,0	2,0	3,2

Der Becherglasversuch zeigt, dass aus den Gesteinspartikeln eine geringe Menge an DOC ausgewaschen wird. Es kann somit erklärt werden, dass der DOC der Eluate aus der HydRA höher ist, als die der jeweiligen Eintrittslösungen.

Die DOC-Werte, die sich aus den Becherglas-Versuchen ergeben, stammen aus einem Batch-Betrieb, in dem ca. 250 mL Flüssigkeit eingesetzt wird. Wäre das Flüssigkeitsvolumen so groß wie bei den HydRA-Versuchen ($72 \text{ h} * 120 \text{ mL/h} = 8640 \text{ mL}$), so wäre der aus den Gesteinspartikeln ausgewaschene DOC ca. 34-mal geringer ausgefallen.

Bei jedem HydRA-Versuch wurde die Anlage mit VE-Wasser durchströmt, bis die Soll-Temperaturen der beheizten Anlagenteile erreicht waren. Kurz bevor auf Modellwasser umgeschaltet wurde, wurde bei jedem Versuch ein Probe entnommen, die den Anlagen-Blindwert darstellt. Die Größenordnung lag etwa zwischen 3 und 4 mg DOC/L (vgl. Tabelle II-1-19) und somit deutlich höher als der theoretische Wert, der sich dadurch ergeben würde, wenn die Becherglasversuche mit dem in der HydRA eingesetzten Volumen durchgeführt worden wären. Somit bleibt als Quelle des DOC nur noch die HydRA-Anlage selbst. Zur Befüllung der Vorlagebehälter der HydRA-Anlage mit VE-Wasser bzw. Modellwasser wurde eine Handpumpe eingesetzt, deren Kolben mit Schmierfett versehen ist. Dieses ist eine wahrscheinliche Quelle für den hohen DOC-Anlagen-Blindwert.

Abbildung II-1-72 zeigt die Eluat-Werte für den DOC, abzüglich der Anlagenblindwerte. Hierdurch müssten die Effekte durch die HydRA-Anlage selbst, herausgerechnet sein.

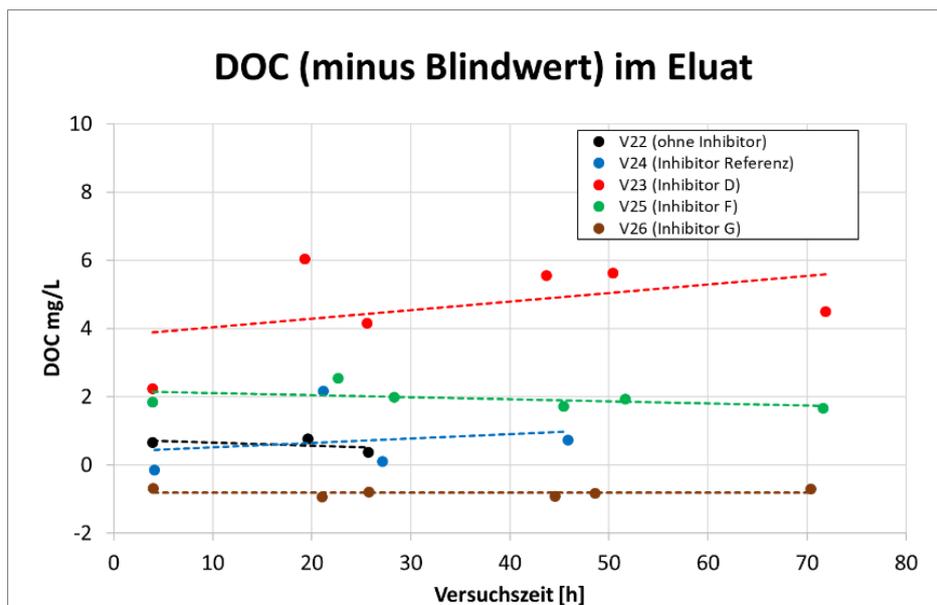


Abbildung II-1-72: Konzentrationen an DOC in den Eluaten bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26 in mg/L, abzüglich des jeweiligen Anlagen-Blindwerts.

Abbildung II-1-73 zeigt die in Abbildung II-1-72 dargestellten Werte prozentual zur Eintrittslösung. Hier zeigt sich, dass nach Abzug des durch die Anlage bedingten DOCs die Wiederfindungsraten alle unter 100 % liegen. Die Eluate enthalten allesamt weniger an DOC als die zugehörigen Eintrittslösungen.

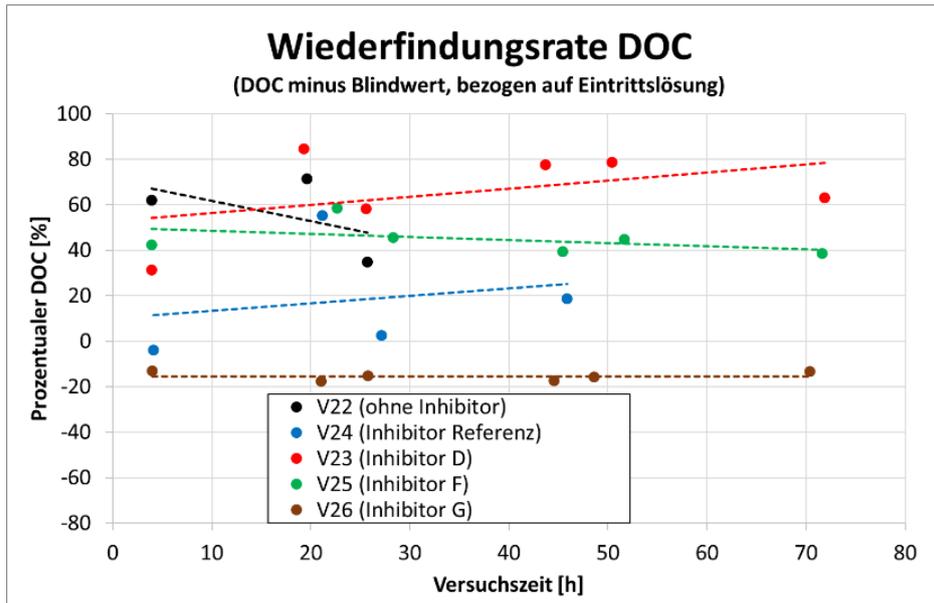


Abbildung II-1-73: Konzentrationen an DOC in den Eluaten bei den HydRA-Versuchen V22 bis V26 in mg/L, abzüglich des jeweiligen Anlagen-Blindwerts.

II.1.9.5.11 Zusammenfassung

Ohne Einsatz eines Inhibitors kam es bei den HydRA-Versuchen zum Druckanstieg bis zur Abschaltung der Anlage (nach 31 h). Der Versuch mit dem Referenzinhibitor NC47.1B lief länger (49 h) bis zum Abschalten der Anlage.

Bei den Inhibitoren D, F und G kam es zu keinem Druckanstieg vor der Gesteinsschüttung, jedoch kam es mit Inhibitor G zu starken Fluktuationen des Drucks nach der Gesteinsprobe (p3.0). Dies ist ein Hinweis auf eine beginnende Permeabilitätsverringernung.

Die Inhibitoreffizienz der Inhibitoren D, F und G stieg innerhalb der Versuchszeit von 72 h auf ca. 95 % an. Mit dem Referenzinhibitor NC47.1B blieb die Inhibitorkonzentration während der Versuchszeit auf demselben Niveau wie ohne Inhibitor.

Die Wiederfindungsraten des Calciums und die pH-Wert-Kurven haben einen konsistenten Verlauf zu der elektr. Leitfähigkeit.

II-1.9.6. Inhibitor-Gesteins-Wechselwirkungen (GTN)

II.1.9.6.1 Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA)

Für die RDA wurden ca. 4 g der homogenisierten Probe mit 10 ml Ethanol mit einer McCrone-Mühle mikronisiert und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Pulver durch ein 63 µm Sieb gegeben, um eine einheitliche Kristallitgröße für die Messung zu gewährleisten. Vom gesiebten Pulver wurde ein Pulverpräparat angefertigt und auf einem Bruker D8 Advance Diffraktometer bei einer Schrittweite von 0,2 ° und einer Messgeschwindigkeit von 2 ° pro Minute in einem Winkelbereich zwischen 5 und 65 ° 2θ gemessen.

Den Peaks der Diffraktogramme wurden durch Abgleich mit Datenbanken die in der Probe jeweils vorkommenden Mineralphasen zugeordnet. Die Proben bestehen dabei aus Dolomit, Kalzit und geringen Anteilen von Quarz. Die quantitative Auswertung der Messergebnisse erfolgte entsprechend der Rietveld-Methode mit der Software „Profex“. Grundlegend wird dabei ein synthetisches Diffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen Diffraktogramm verglichen. Im Anschluss werden iterativ die Parameter des

synthetischen Diffraktogramms angepasst und so die Differenz zwischen dem gemessenen und errechneten Diffraktogramm minimiert.

Die unbehandelte Probe besteht zu etwa 79,4 % aus Dolomit und zu 20,1 % aus Kalzit. Als weiteres Mineral tritt Quarz in sehr geringem Anteil von 0,5 % auf. In den Proben aus den einzelnen Versuchen verschiebt sich dieses Verhältnis (vgl. Tabelle II-1-21).

Tabelle II-1-21: Quantitative Zusammensetzung der Proben und die Standardabweichung σ der Ergebnisse

	Herkunft	Inhibitor	Dolomit	σ	Quarz	σ	Kalzit	σ
Blank	---	---	79,43	0,74	0,486	0,039	20,09	0,74
V21	Dürrnhaar	---	77,33	0,68	0,425	0,061	22,25	0,67
V22	Kirchstockach	---	80,23	0,72	0,362	0,036	19,40	0,72
V23	Kirchstockach	Inh. D	77,32	0,70	0,339	0,035	22,34	0,70
V24	Kirchstockach	Referenz	79,38	0,73	0,258	0,033	20,37	0,73
V25	Kirchstockach	Inh. F	78,11	0,71	0,335	0,033	21,55	0,71
V26	Kirchstockach	Inh. G	77,89	0,68	0,275	0,032	21,83	0,68

II.1.9.6.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX)

Die Partikel der einzelnen Versuche wurden mit Kohlenstoffklebepads auf sogenannte Stubs (Aluminium-Probenhalter) geklebt und anschließend mit Kohlenstoff bedampft, um eine Oberflächenaufladung durch den Elektronenstrahl im REM zu verhindern. In Versuch 23 waren die Partikel mit einer sehr feinen Schicht aus neugebildeten Partikeln belegt, so dass die Bedampfung nur für eine unzureichende Ableitung der Elektronen sorgte. Dies äußert sich in hellen, aufgeladenen Bildbereichen oben rechts, die aber keine weitere Auswirkung auf die Analyse haben.

Unbehandeltes Probenmaterial

Die Dolomitkörner der unbehandelten Probe zeigen große, saubere, klar definierte Bruchflächen mit geraden Kanten, die den Kristallflächen entsprechen. Auf den Körnern findet sich vereinzelt Grus, bei dem es sich um Feinstpartikel aus der Probenaufbereitung handelt. Die Probe besteht zu 79,4 % aus Dolomit, zu 20,1 % aus Kalzit und zu 0,5 % aus Quarz.

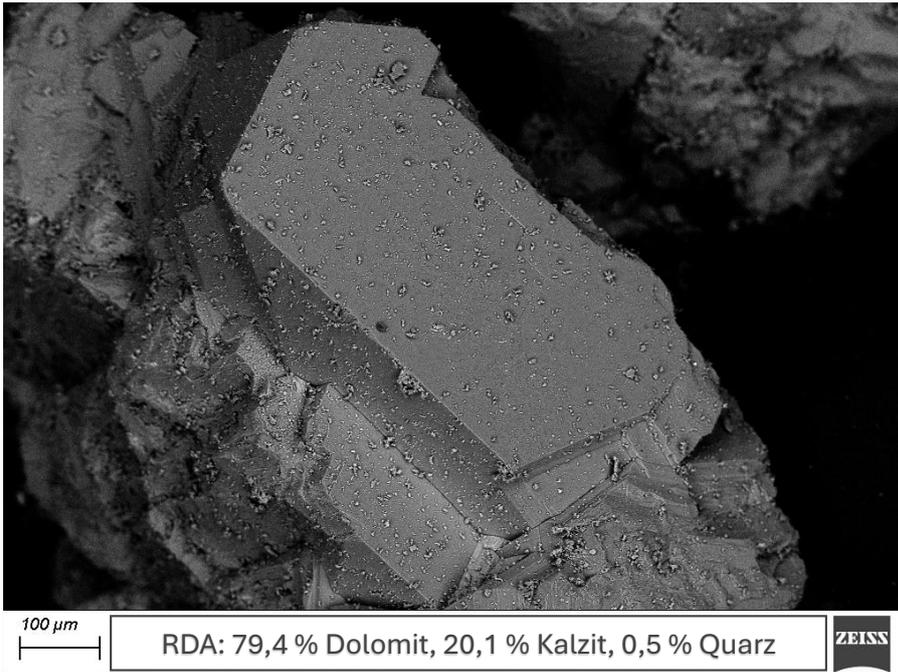


Abbildung II-1-74: REM-Aufnahme der unbehandelten Dolomitpartikel

Thermalwasser aus Dürrnhaar ohne Inhibitor (Versuch 21)

Die klar definierten Bruchkanten und Kristallflächen der unbehandelten Dolomitkörner sind in diesem Versuch nicht mehr zu erkennen. Stattdessen sind die Partikel großflächig mit idealgestaltigen Kalzitkristallen bewachsen (Rhomböeder). In der RDA zeigt sich eine Zusammensetzung aus 77,3 % Dolomit, 22,3 % Kalzit und 0,3 % Quarz. Der visuelle Befund wird somit durch den erhöhten Kalzitgehalt in der Probe bestätigt.

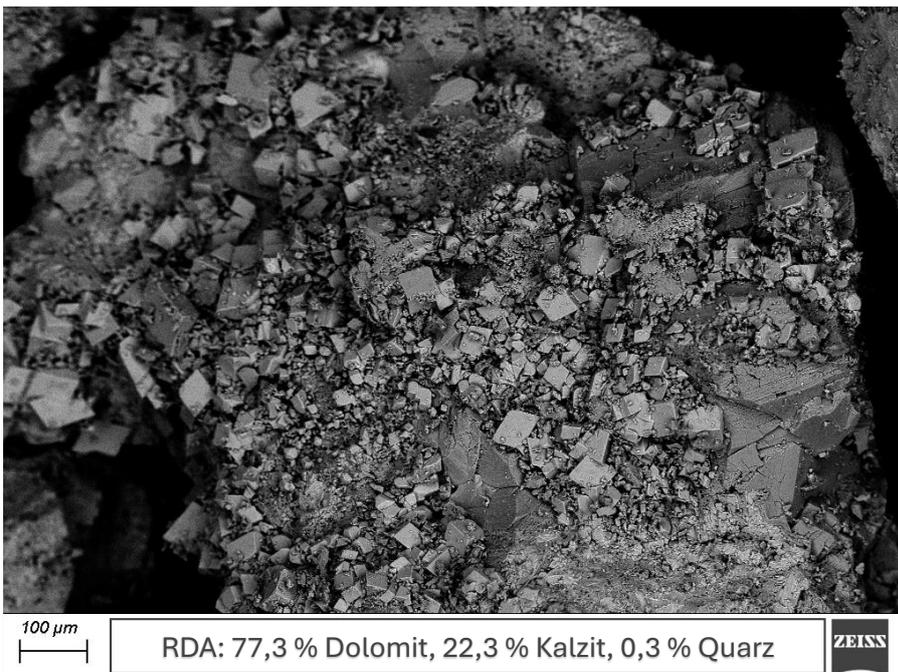


Abbildung II-1-75: REM-Aufnahme eines Dolomitpartikels aus Versuch 21

Thermalwasser aus Kirchstockach ohne Inhibitor (Versuch 22)

Auch in diesem Versuch zeigt sich eine Neubildung von Kalzit, jedoch haben nur wenige dieser Partikel eine idiomorphe Kristallstruktur. Auch fällt der Bewuchs weniger massiv aus, so dass die Neubildungen überwiegend in Kanten und Zwickeln anzutreffen sind. Daneben scheint es auf den Bruchflächen zu einer teilweisen Lösung gekommen zu sein. Laut RDA besteht die Probe zu 80,2 % aus Dolomit, zu 19,4 % aus Kalzit und zu 0,4 % aus Quarz. Damit liegt der Kalzitgehalt trotz festgestellter Neubildung unter dem Wert der unbehandelten Probe. Vermutlich ist dies durch die natürliche Varianz des Probenmaterials bedingt.

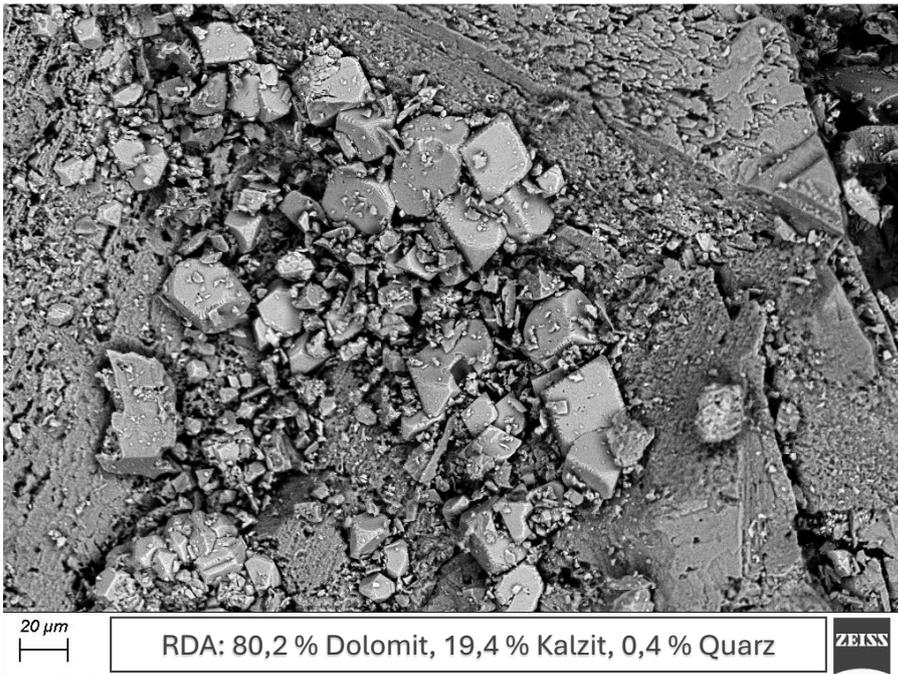


Abbildung II-1-76: REM-Aufnahme eines Dolomitpartikels aus Versuch 22

Thermalwasser aus Kirchstockach mit Inhibitor D (Versuch 23)

Auf den Partikeln aus Versuch 23 lässt sich ein relativ starker Bewuchs der Kristallflächen feststellen. Dabei dominieren sehr feine Kalzite, größere Partikel treten nur vereinzelt auf. Gemein ist allen Neubildungen, dass sie nicht die typische Rhomboederform von idiomorphem Kalzit aufweisen. Dies ist ein Hinweis auf die Wirkung des Inhibitors beim Kristallwachstum. Die Probenzusammensetzung nach RDA ist 77,3 % Dolomit, 22,4 % Kalzit und 0,3 % Quarz. Damit bestätigt der etwas erhöhte Kalzitgehalt die beobachteten Neubildungen.

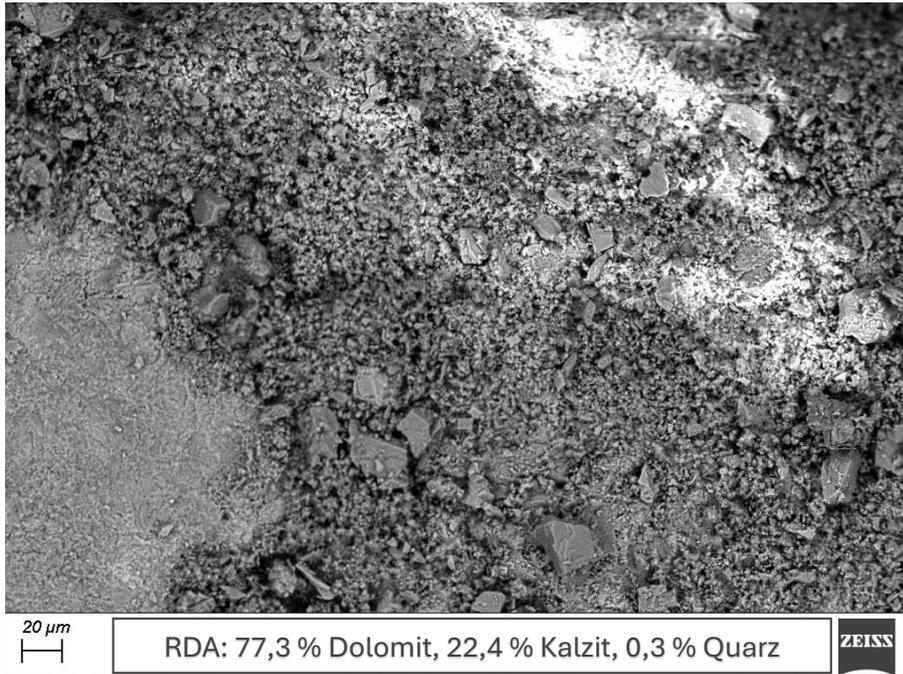


Abbildung II-1-77: REM-Aufnahme eines Dolomitpartikels aus Versuch 23

Thermalwasser aus Kirchstockach mit Referenz-Inhibitor (Versuch 24)

Die Dolomitpartikel aus Versuch 24 zeigen analog zu den anderen Versuchsreihen einen Aufwuchs aus neugebildetem Kalzit. In diesem Versuch ist der Bewuchs jedoch nicht so großflächig ausgeprägt wie zum Beispiel in Versuch 23. Erneut lässt sich feststellen, dass die Neubildungen keine idiomorphen Kristalle darstellen, was auf die Wirksamkeit des Inhibitors bei der Kristallisation hindeutet. Die Probe besteht zu 79,3 % aus Dolomit, zu 20,4 % aus Kalzit und zu 0,3 % aus Quarz. Die Gehalte sind dabei sehr ähnlich zu denen der unbehandelten Partikel, wobei Kalzit minimal erhöht ist.

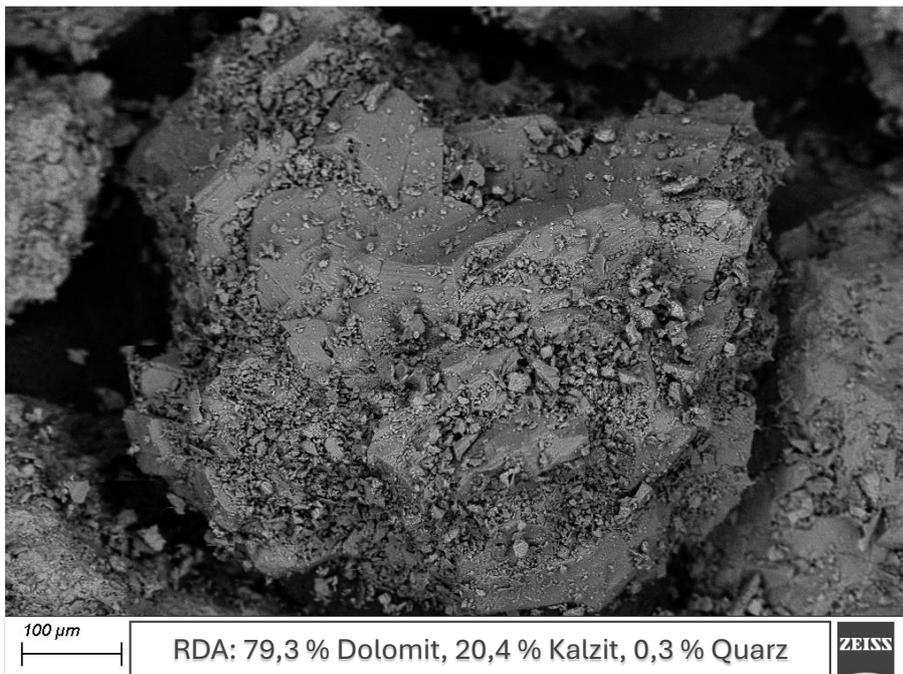


Abbildung II-1-78: REM-Aufnahme eines Dolomitpartikels aus Versuch 24

Thermalwasser aus Kirchstockach mit Inhibitor F (Versuch 25)

Auf den Partikeln aus Versuch 25 finden sich ebenfalls neugebildete Kalzite, jedoch nicht in Form von diskreten Kristallen sondern als flächig ausgebildete Krusten. Entsprechend der RDA besteht die Probe zu 78,1 % aus Dolomit, zu 21,6 % aus Kalzit und zu 0,3 % aus Quarz. Sie weist damit einen gegenüber der unbehandelten Probe deutlich erhöhten Gehalt an Kalzit auf.

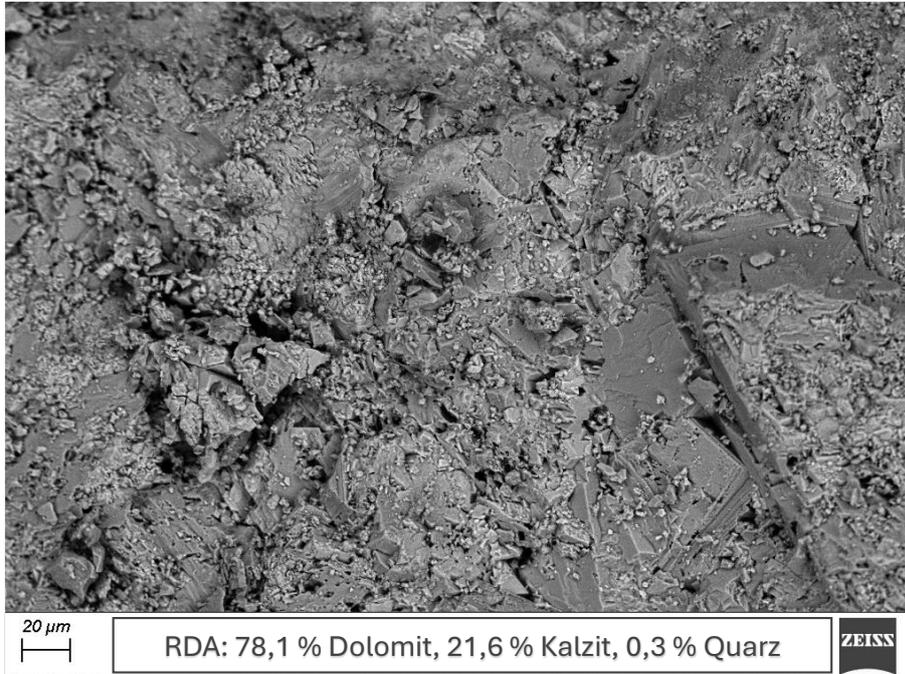


Abbildung II-1-79: REM-Aufnahme eines Dolomitpartikels aus Versuch 25

Thermalwasser aus Kirchstockach mit Inhibitor G (Versuch 26)

Auch in den Partikeln aus Versuch 26 können neugebildete Kalzite auf den Dolomitpartikeln beobachtet werden. Der Bewuchs besteht dabei überwiegend aus feinen Partikeln, die erneut keine distinkte Kristallform aufweisen. Mineralogisch ist die Probe aus 77,9 % Dolomit, 21,8 % Kalzit und 0,3 % Quarz zusammengesetzt.

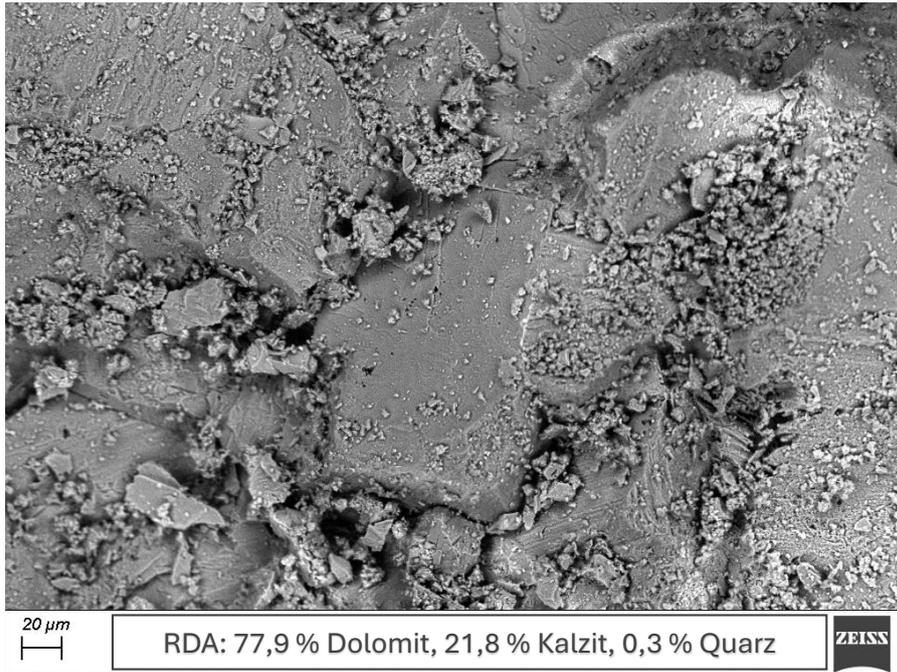


Abbildung II-1-80: REM-Aufnahme eines Dolomitpartikels aus Versuch 26

II.1.9.6.3 Zusammenfassung

In allen Versuchen konnten neugebildete Kalzite festgestellt werden. Deutliche Unterschiede bestehen zwischen den einzelnen Proben in der visuellen Menge an Neubildungen und in der Kristallform der neugebildeten Kalzite (vgl. Tabelle II-1-22).

Tabelle II-1-22: Vergleich der Proben bezüglich der Menge der Neubildungen und der Morphologie

	Thermalwasser aus	Inhibitor	Menge der Neubildungen	Morphologie
V21	Dürrnhaar	---	Hoch	Idiomorph
V22	Kirchstockach	---	Mittel	Idiomorph
V23	Kirchstockach	Inh. D	Hoch	Feine Partikel
V24	Kirchstockach	Referenz	Mittel	Einzelne Partikel, nicht idiomorph
V25	Kirchstockach	Inh. F	Mittel bis Hoch	Krustenförmiger Bewuchs
V26	Kirchstockach	Inh. G	Mittel	Feine Partikel, nicht idiomorph

Bei den Versuchen 21 und 22 ohne den Einsatz eines Inhibitors wurden idiomorphe Kalzite in größerer Menge gebildet. Bei allen Versuchen unter Verwendung eines Inhibitors konnten keine idealgestaltigen Kalzite beobachtet werden, die gebildeten Partikel waren dabei teilweise auch sehr fein. Die Abweichung in Kristallform und Größe kann dabei als Indikation für die Wirksamkeit der Inhibitoren gewertet werden. Auch die Menge der gebildeten Kalzite variiert deutlich. In Versuch 23 und 25 konnte visuell die größte Menge an Neubildungen festgestellt werden, morphologisch gab es jedoch Unterschiede. In Versuch 23 waren die Kalzite als sehr feiner Bewuchs ausgebildet während in Versuch 25 eher eine Kalzitkruste festgestellt wurde. In den Versuchen 24 und 26 war der Bewuchs jeweils weniger stark ausgeprägt und auch hier gab es Unterschiede in der Morphologie. In Versuch 24 wurden eher große, aber nicht idiomorphe Kalzite beobachtet wohingegen der Bewuchs in Versuch 26 eher feinkörnig war. In der Kombination aus reduziertem Bewuchs

und kleinerer Partikelgröße kann Inhibitor „G“ aus Versuch 26 als „Gewinner“ der Versuchsreihe betrachtet werden.

An den Partikeln konnten keine Alterationen durch den Kontakt mit den Inhibitoren festgestellt werden. Generell sind bei den Dolomitpartikeln auch nach dem Versuch klar definierte Flächen und glatte Kanten erkennbar. In Versuch 23 lässt sich keine genaue Aussage treffen, da die Dolomitmörner großflächig mit feinen Kalziten bewachsen sind. Einzig in Versuch 22 sind an einzelnen Flächen Lösungserscheinungen beobachtet worden, die jedoch auch schon vor dem Versuch z.B. entlang von Rissen oder feinen Klüften im Gestein entstanden sein können. Zudem ist in diesem Versuch kein Inhibitor zum Einsatz gekommen.

Die Ergebnisse der RDA zeigen für die Versuche 21, 23, 25 und 26 einen signifikant erhöhten Kalzitgehalt in den Proben der auf eine Neubildung während der Experimente hindeutet und jeweils auch die visuellen Befunde der REM-Analysen stützt (vgl. Abbildung II-1-81).

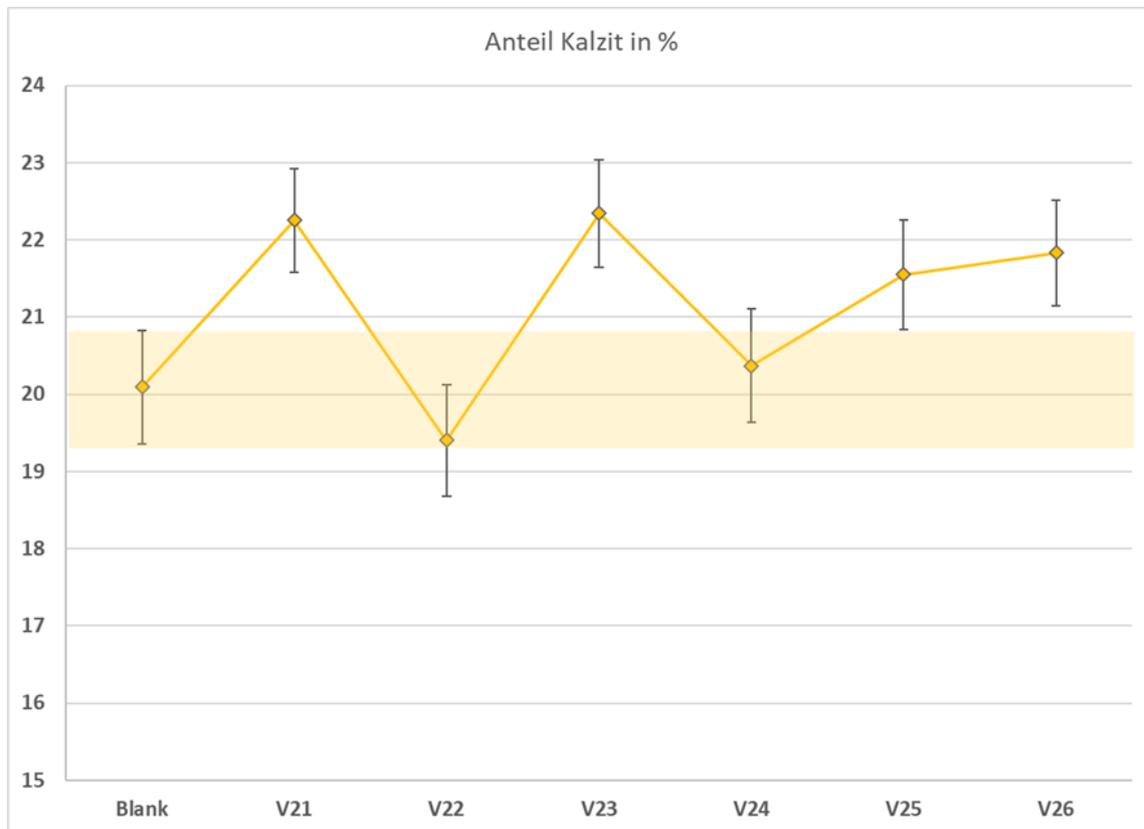


Abbildung II-1-81: Anteil von Kalzit in den Proben der einzelnen Versuch nach RDA. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ

Auch in den Versuchen 22 und 24 konnten visuell und durch EDX-Neubildungen von Kalzit festgestellt werden, jedoch zeigt die RDA geringere (Versuch 22) bzw. nur leicht erhöhte (Versuch 24) Kalzitgehalte an. Generell muss bei der Interpretation der RDA-Ergebnisse in Betracht gezogen werden, dass es sich um ein natürliches Probenmaterial handelt, dass Inhomogenitäten aufweisen kann. Es wird vermutet, dass diese für die „Ausreißer“ in den Versuchen 22 und 24 verantwortlich sind. Hier ist der visuelle Befund aus dem REM aber ausschlaggebend, der eine Neubildung nachweisen konnte. In den weiteren Versuchen decken sich die Befunde von REM-EDX und RDA systematisch.

II-2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wissenschaftliche und technische Betreuung von experimentellen Anlagen sowie die Durchführung von Experimenten erfordern erfahrungsgemäß einen hohen Personalaufwand.

Für die wissenschaftliche Begleitung und die Mit-Interpretation der Ergebnisse der Laborversuche sowie für Tagungen und Workshops wurde über die gesamte Laufzeit ein Wissenschaftler (Teilzeit, ca. 5 %) benötigt.

Für die Experimente an der HydRA-Anlage wurde für die wissenschaftliche Untersuchung, Auswertung und Bewertung der Ergebnisse der Gestein-Thermalwasser-Inhibitor Wechselwirkung ein Wissenschaftler (Teilzeit, ca. 10 %) benötigt. Für die Modifikation und den Betrieb der Anlage, die Versuchsvorbereitung und -durchführung sowie die Probenaufbereitung war ein Techniker (Teilzeit, ca. 25 %) notwendig.

Für die Experimente an der FiBy-Anlage war ein Wissenschaftler (Teilzeit, 10 %) nötig für die wissenschaftliche Planung der Experimente, die Auswertung und die Interpretation der Ergebnisse. Außerdem wurde ein Techniker (Teilzeit, ca. 25 %) benötigt, der die FiBy-Anlage an die jeweiligen Standorte anpasste, die Versuche vorbereitete, durchführte und die Proben für die Analyse vorbereitete.

Ferner wurden vier Unterauftragnehmer in das Projekt eingebunden, um den Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft zu optimieren: BWG Geochemische Beratung GmbH, Geothermie Neubrandenburg GmbH und Hydroisotop GmbH & Co KG, sowie Sebastian Teitz Laboranlagen, Sensorik, Automation (STL). Sie brachten ihre Expertise unter anderem auf den Gebieten Monitoring, Mischkristallbildung, Inhibitoren und Feststoffuntersuchungen ein.

Das Projekt wurde kostenneutral um 6 Monate verlängert. Der Kostenrahmen der Gesamtkostenvorkalkulation der Selbstkosten wurde um nicht mehr als 20 % überschritten. Die bereitgestellten Mittel wurden im Teilprojekt entsprechend der jeweils durchgeführten Arbeiten in den Arbeitspaketen eingesetzt, es sind aber finanzielle Verschiebungen zwischen den Positionen im zulässigen Rahmen vorgenommen worden. Ursprünglich geplanten Reisen im Inland und Ausland sind aufgrund der Pandemie entfallen. Das ursprünglich beantragte Budget wurde für zusätzliche Materialkosten umgewidmet.

Die Materialkosten sind entsprechend den Inhalten in den Arbeitspaketen und analytischen Arbeiten im Labor und vor Ort angefallen.

II-3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Projekt sollte zu einem grundlegenden Systemverständnis beitragen, das den dauerhaften Einsatz von Inhibitoren in der tiefen Geothermie ermöglicht und kontrollierbar macht.

Durch die gemeinsame Nutzung von Laboreinrichtungen und Personal konnte der Wissenstransfer maximiert und die erforderliche personelle und infrastrukturelle Ausstattung minimiert werden.

Die Betreuung des Versuchsstands und die Experimente vor Ort erforderten einen vermehrten Reiseaufwand.

II-4. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Forschungsvorhaben EvA-M 2.0 wurden Maßnahmen gegen Karbonatausfällungen (Scaling) in der tiefen Geothermie im Bayerischen Molassebecken entwickelt und die Anwendung im großtechnischen Maßstab etabliert. Kalkausfällungen führten in der Vergangenheit zu hohen Kosten. So war zum Beispiel die Reinigung der Anlagen kostenintensiv und die Lebensdauer der Tauchkreislumpen wurde erheblich verkürzt. Die Erprobung der Maßnahmen wurde wissenschaftlich begleitet und bewertet. Mit der Zugabe eines organischen Ausfällungsinhibitors und der Injektion von CO₂ unterhalb der Förderpumpe stehen zwei leistungs- und genehmigungsfähige Verfahren zur Vermeidung von Kalkausfällungen für den Kraftwerksbetrieb zur Verfügung. Im Rahmen des Projektes wurden die Wirksamkeit sowie die technische Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit beider Verfahren in drei Kraftwerken der Stadtwerke München nachgewiesen (Broda et al., 2024).

Die Anwendung der Verfahren im großtechnischen Maßstab konnte die Wirtschaftlichkeit der Kraftwerke noch während der Projektlaufzeit deutlich erhöhen. Durch die enge Verzahnung von Wissenschaft, Analytik und Kraftwerksbetrieb konnten noch während der Projektlaufzeit die Verfahren in drei Kraftwerken etabliert werden. Zum Zeitpunkt der Berichtserstellung sind entsprechende Anlagen in weiteren Kraftwerken gebaut und geplant. Die Verwertung der Ergebnisse ist unmittelbar gegeben.

Durch Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge ist ein Wissenstransfer in die Öffentlichkeit gegeben.

Für das KIT sind die Ergebnisse des Projektes über die Laufzeit des Projektes hinweg sehr gut verwertbar. Die im Laufe des Projekts gesammelten Erfahrungen mit dem Betrieb der Bypassanlage FiBy an den Geothermiestandorten sowie dem Betrieb der Hochdruck-Anlage HydRA bilden die Basis für weitere wissenschaftliche Projekte auf dem Gebiet der Geothermalwasseruntersuchungen ebenso wie für die Entwicklung und Konzeption weiterer Anlagen in diesem oder ähnlichen Bereichen. Auf diese Weise können neue Forschungsprojekte beantragt werden und der Bereich der Geothermie-Forschung am ITES weiter ausgebaut werden.

Der im Projekt erstellte Monitoring-Plan sowie die Kriterien zur Inhibitorevaluierung können an weiteren Standorten als Monitoring-Dienstleistungen zur Überwachung eines Inhibitoreinsatzes angeboten werden. FiBy kann an anderen Standorten im Vorfeld eines Inhibitoreinsatzes als Testanlage zur Bewertung der Feststoffbildung eingesetzt werden. Nicht zuletzt kann HydRA für die Einschätzung der Inhibitor-Gesteinswechselwirkungen im Reservoir angeboten werden. Die Erkenntnisse werden durch die am Projekt beteiligten Industriepartner direkt in die Praxis transferiert. Somit stärkt das Projekt die Marktposition der beteiligten Unterauftragnehmer, so dass sie weiterhin als kompetente und erfahrungsreiche Partner wahrgenommen werden. Dadurch steigt ihre Wettbewerbsfähigkeit sowohl national als auch international

II-5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Wirkung von biologisch abbaubaren Inhibitoren für die tiefe Geothermie im Molassebecken wurde erstmals in den Projekten „Thermoinhibitor“ und „EvA-M“ untersucht. Mit den hier vorgestellten Untersuchungen sowie ausführlichem technischen und chemischem Monitoring beim Einsatz von Inhibitoren im Betrieb, steht nun ein breites Spektrum für weitergehende Untersuchungen im technischen Maßstab zur Verfügung.

Weitere Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens sind nicht bekannt.

II-6. Veröffentlichungen der Ergebnisse

Zeitschriftenaufsatz: [Vermeidung von Kalkausfällungen bei Hydrogeothermalen Projekten : Ganzheitliche technisch-ökonomische Machbarkeitsstudie zur Vermeidung von Kalkausfällungen bei hydrogeothermalen Projekten mittlerer Enthalpie im Molassebecken = Prevention of calcium carbonate precipitations in hydrogeothermal projects : Holistic techno-economic feasibility study to prevent calcium carbonate precipitations in medium enthalpy hydrogeothermal projects in the North Alpine Foreland Basin](#)

Broda, B.; Köhl, B.; Eichinger, F.; Iannotta, J.; Kuhn, D.; Würdemann, H.; Otten, C.; Schlegel, P.; Seibt, A.; Teitz, S.
2024. EEK, 39 (1), 37–44

Extended Abstract: Einsatz von Scaling-Inhibitoren an drei geothermischen Anlagen im Süddeutschen Molassebecken – Wirksamkeit des Inhibitors sowie Änderung der Zusammensetzung der mikrobiellen Biozönose und Nachweis des biologischen Abbaus in situ.

Würdemann, H.; Otten, C.; Holtzegel, A.; Striegel, A.; Teitz, S.; Broda, B.; Köhl, B.; Eichinger, F.

2024. Der Geothermiekongress (DGK 2024), Potsdam, Deutschland, 22.–24. Oktober 2024

Vortrag: [Efficient and yield enhancing methods to prevent calcium carbonate scaling at geothermal wells in the Bavarian Molasse basin - results of EvA-M 2.0 project](#)

Broda, B.; Leist, J. H.; Eichinger, F.; Kuhn, D.; Würdemann, H.; Otten, C.; Seibt, A.; Teitz, S.; Irl, M.

2024. Der Geothermiekongress (DGK 2024), Potsdam, Deutschland, 22.–24. Oktober 2024

Vortrag: [Analysis of the economic efficiency of measures against scaling prevention - EvA-M 2.0 project](#)

Broda, B.; Irl, M.; Eichinger, F.; Iannotta, J.; Kuhn, D.; Würdemann, H.; Otten, C.; Seibt, A.
2023. Der Geothermiekongress (DGK 2023), Essen, Deutschland, 17.–19. Oktober 2023

Vortrag: [Site-specific solutions to reduce calcium carbonate precipitations in production wells in the South German Molasse Basin - Results from EvA-M 2.0 project](#)

Broda, B.; Köhl, B.; Schlegel, P.; Eichinger, F.; Iannotta, J.; Kuhn, D.; Seibt, A.; Teitz, S.; Würdemann, H.

2022. European Geothermal Congress (EGC 2022), Berlin, Deutschland, 17.–21. Oktober 2022

Vortrag: [Roadmap to prevent calcium carbonate precipitations in medium enthalpy hydrogeothermal projects in the South German Molasse Basin- From EvA-M to EvA-M 2.0. project](#)

Broda, B.; Köhl, B.; Eichinger, F.; Iannotta, J.; Kuhn, D.; Seibt, A.

2021. Der Geothermiekongress (DGK 2021), Essen, Deutschland, 30. November–2. Dezember 2021

III. Erfolgskontrollbericht

III-1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Dieses Projekt trug wesentlich zur nachhaltigen Nutzung der tiefen Geothermie im Bayerischen Molassebecken bei. Im Rahmen des Erneuerbare-Energien-Gesetzes stellt die tiefe Geothermie eine wichtige Komponente im Energiemix dar. Um die notwendige „Wärmewende“ als entscheidenden Bestandteil der Energiewende zu realisieren, muss die tiefe Geothermie im Zuge der Umsetzung von COP 21 weiter ausgebaut werden. Dazu ist es notwendig die derzeit auftretenden Ausfällungs- und Korrosionsprobleme, die zu häufigen Wartungen und damit verbundenen Stillstandszeiten führen, zu lösen.

Das vorliegende Projekt adressierte die im Folgenden beschriebenen förderpolitischen Ziele der Bekanntmachung zur Forschungsförderung im 7. Energieforschungsprogramm „Energieeffizienz & Erneuerbare Energien; Forschung & Innovation“ (themenspezifisch) vom 19. September 2018.

Allgemein

- Breiter Ansatz von angewandter Forschung und technologischer Entwicklung
- Enge Kooperation der Akteure aus Wissenschaft und Wirtschaft
- Zieldreieck Versorgungssicherheit, Umweltverträglichkeit und Bezahlbarkeit der Energieversorgung
- Steigerung der Energieeffizienz bei der Bereitstellung, Verteilung und Nutzung von Energie
- Kostenreduktion durch erhöhte Wirkungsgrade und optimierte Produktion
- Steigerung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit deutscher Unternehmen und Forschungseinrichtungen
- Anwendungsorientierte industrielle Forschung und vorwettbewerbliche Entwicklung

Bezogen auf die tiefe Geothermie

- Zuverlässige, umweltverträgliche und wirtschaftliche Erschließung und Betrieb der Geothermie
- Entwicklung von Monitoring-Systemen mit dem Ziel, den Betrieb der Anlage zu optimieren, Störungen frühzeitig zu detektieren, Stillstandszeiten zu reduzieren und somit die Wirtschaftlichkeit der Anlage zu erhöhen
- Entwicklung von Verfahren zum Schutz vor Scaling
- Entwicklung von Verfahren zur Vermeidung, Immobilisierung und Entsorgung von Rückständen aus dem Betrieb geothermischer Anlagen

III-2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens, Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

III-2.1. Technologieentwicklung innovative Injektionsleitung (AP1)

Es wurde eine Injektionsleitung konzipiert, welche sowohl die Anforderungen für die untertägige CO₂-Injektion als auch für die Zugabe des Inhibitors erfüllt. Dieser innovative Ansatz sollte dazu beitragen, die wirtschaftlichste und effizienteste Methode zur Reduzierung von Scaling-Ausfällungen für die betroffene Anlage zu ermitteln und eine flexible Anpassung an die technischen und wirtschaftlichen Bedingungen erlauben. Der Projektpartner SWM wurde bei der Konzipierung der Injektionsleitung am Geothermie-Standort Dürrnhaar beratend unterstützt. Die Injektionsleitung wurde bei den Revisionsarbeiten im Jahr 2021 eingebaut und war vom 13.09.2021 bis zum Ausfall der Tauchkreiselpumpe (TKP) Ende November 2022 in Betrieb. Diese wurde daraufhin ausgebaut und ist am 01.12.2022 zu Tage gebracht worden. Im Zuge des Ausbaus wurde neben der Steigleitung auch die Injektionsleitung ausgebaut und begutachtet. Zur Inhibitor dosierung unterhalb der TKP wurde ein Flatpack bestehend aus zwei kunststoffummantelten Leitungen (Nickelbasislegierung) in der Förderbohrung installiert, welches an der Steigleitung entlangläuft und an dieser mit Bandings befestigt ist. Beim Ausbau der Inhibitorleitung wurde beobachtet, dass die Kunststoffummantelung des Flatpacks auf der gesamten Länge spröde und im Abstand von 20 bis 25 cm gerissen war. Zudem wies die oberhalb der Pumpe verbaute Flatpackstrecke einen schwarzen, klebrigen Überzug auf, während die Flatpackstrecke unterhalb der Pumpe nur von einem dünnen Ölfilm benetzt war. Es wurden sowohl von der Flatpackstrecke oberhalb als auch unterhalb Proben entnommen, welche im Labor untersucht wurden. Karbonatausfällungen waren an der Pumpe nicht vorzufinden. In der Steigleitung waren nur in sehr geringem Umfang Ablagerungen erkennbar. Der Kunststoff des verbauten Flatpacks war für die im Bohrloch vorzufindenden Bedingungen nicht geeignet. Daraufhin wurde die Injektionsleitung optimiert und die doppelte ummantelte Injektionsleitung wurde durch eine einfache Leitung ohne Ummantelung ersetzt. In der Folge kam es zu keinen weiteren Auffälligkeiten.

III-2.2. Obertägige Zugabe von Inhibitor und CO₂ in der Geothermieranlage Dürrnhaar (AP2)

Zur anlagenspezifischen Sicherstellung der jeweiligen Wirksamkeit des Inhibitors NC47.1B und von CO₂ zur Vermeidung von Ausfällungen sollten beide Verfahren bei der obertägigen Zugabe nacheinander erprobt werden. Die obertägige Zugabe des Inhibitors erfolgte zwischen dem 01.02.2021 und dem 03.09.2021. Die Injektionsleitung wurde bereits im September 2021 eingebaut. Aus betrieblichen Gründen wurde am 13.09.2021 mit der untertägigen Inhibitor dosierung begonnen, sodass keine obertägige CO₂-Zugabe erfolgen konnte.

Die obertägige Injektion wurde von einem intensiven Monitoring (siehe AP6) begleitet und im Hinblick auf die Wirksamkeit und die Auswirkungen auf den Betrieb ausgewertet.

III-2.2.1. Obertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar (AP2.1)

Der Inhibitor wurde über die im Projekt EvA-M konstruierte und im Projektverlauf angepasste Dosieranlage in den Vorlauf der Förderbohrung der Geothermieranlage Dürrnhaar über einen Zeitraum von sieben Monaten injiziert. Die Konzentration wurde in

mehreren Schritten variiert. Dabei wurde jede Konzentrationsstufe getestet und die Wirksamkeit bestimmt.

Die obertägige Zugabe des Inhibitors erfolgte zwischen dem 01.02.2021 und 03.09.2021. Während der Revisionsarbeiten am Kraftwerk zwischen dem 18.06.2021 und dem 29.07.2021 stand das Kraftwerk still.

III-2.2.2. Obertägige Zugabe von CO₂ in Dürrnhaar (AP2.2)

Eine Prüfung der SWM hat ergeben, dass der Einsatz der CO₂-Dosieranlage des KIT zu aufwendig und das erwartete Kosten-Nutzen-Verhältnis ungünstig wäre. Aus diesem Grund wurden keine Vorversuche mit der CO₂-Dosieranlage des KIT durchgeführt. Das Arbeitspaket 2.2 konnte daher, nicht wie geplant, am Standort Dürrnhaar durchgeführt werden.

III-2.2.3. Filterbypassversuche während Inhibitor und CO₂ Zugabe (AP2.3)

Die auf den Filtern mittels REM-EDX beobachteten mineralischen Bildungen lassen sich grundlegend in 2 Gruppen aufteilen:

1. Metallsulfide und Metalloxide: Bei diesen Partikeln liegt die Vermutung nahe, dass es sich dem Chemismus nach sehr wahrscheinlich um Korrosionsprodukte von Edelstahl- oder Messingbauteilen aus dem Bypass oder der Anschlussstelle an der Geothermieanlage handelt.
2. Kalzium-Phosphor-Verbindungen: Es handelt sich hierbei vermutlich um Kalziumphosphate, die als Reinigungsrückstände interpretiert werden können. Sie stammen ebenso aus dem Bypass selbst oder sind aus der Geothermieanlage in Kirchstockach eingetragen

Nur bei drei untersuchten Filtern wurde nadeliges Kalziumkarbonat, vermutlich Aragonit, beobachtet. Es lässt sich nicht ausschließen, dass die Abwesenheit von Kalzit auch durch die Art der Beprobung oder den Probenahmepunkt beeinflusst ist.

Bei der Auswertung der Druckverläufe bei den FiBy-Versuchen konnten keine Unterschiede zwischen einem Betrieb mit und ohne die ClearWell-Radiofrequenzwellen-Methode (RFW) festgestellt werden. Aus den mit REM-EDX untersuchten Filterproben lässt sich keine Aussage über die Wirksamkeit des ClearWell-Systems treffen.

Während es ohne RFW und ohne Inhibitor zu keinem bzw. nur zu einem langsamen Differenzdruck-Anstieg kam, war dieser bei Verwendung des Inhibitors G stark ausgeprägt. Der Einsatz des Inhibitors führte also zu einem schnelleren Zusetzen des Filters, unabhängig von dessen Einsatzkonzentration.

III-2.3. Untertägige Zugabe des Inhibitors NC47.1B in Dürrnhaar (AP3)

Nach der erfolgreichen obertägigen Inhibitorzugabe wurde der Inhibitor seit dem 13.09.2021 untertägig in die Förderbohrung der Geothermieanlage Dürrnhaar injiziert. Hierzu wurde die vorhandene Dosieranlage erweitert, so dass der Inhibitor verdünnt dosiert werden konnte. Dabei wurde zunächst pro Stunde 1 L Inhibitor mit einer Menge von ca. 250 L Wasser verdünnt und untertage in die Förderbohrung injiziert, sodass im Thermalwasser eine Konzentration von ca. 3 mg/L Inhibitor vorlag. Ab der Revision im Juli 2023 wurden 0,66 L Inhibitor pro Stunde injiziert, um eine Konzentration von etwa 2,2 mg/L Inhibitor im Thermalwasser zu erreichen.

Während der ersten 12 Monate der untertägigen Zugabe des Inhibitors NC47.1B wurde ein engmaschiges hydrochemisches Monitoringprogramm umgesetzt. Im weiteren Projektverlauf wurde in größer werdenden Intervallen Proben genommen.

Eine Begutachtung verschiedener Anlagenteile (Filter, Rohre, Pumpe und Verdampfer), welche unter anderem während Revisionsarbeiten möglich war, wurde im Rahmen des Forschungsprojekts durchgeführt, um bestimmte Fragestellung zu klären. Zu Beginn der Revisionsarbeiten im Juni 2023 wurde der Verdampfer auf der heißen Seite begutachtet

III-2.4. Obertägige Zugabe von CO₂ in Sauerlach (AP4)

Aufgrund der im Vergleich zum Thermalwasser aus der Förderbohrung in Dürrnhaar höheren Calciumkonzentration im Thermalwasser der Förderbohrung in Sauerlach, wurde am Standort Sauerlach die CO₂-Zugabe zur Vermeidung von Scalingbildung vom Betreiber favorisiert. Die CO₂-Dosierung sollte die bestehende Kaltwasserbeimischung ablösen, mit der bisher durch die obertägige Beimischung von abgekühltem Thermalwasser die Bildung von Scalings in den obertägigen Installationen vermindert wurde. Da die Kaltwasserbeimischung hohe thermische Leistungsverluste verursachte, wurde durch die Umstellung auf CO₂-Zugabe eine deutliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Anlage erwartet. Nach erfolgreichem Abschluss der obertägigen CO₂-Zugabe sollte die Zugabe des CO₂ über eine, analog zu der in Dürrnhaar in AP1 neu entwickelte, Injektionsleitung unterhalb der TKP in die Bohrung erfolgen. Von Seiten der SWM wurde entschieden, nach der Revision sofort mit der untertägigen CO₂-Dosierung zu beginnen. Eine obertägige CO₂-Dosierung war aus betrieblichen Gründen nicht möglich.

III-2.5. Untertägige Zugabe von CO₂ in Sauerlach (AP5)

In die Förderbohrung der Geothermieanlage Sauerlach wurde CO₂ untertägig injiziert, um bereits im Bereich der Tauchkreiselpumpe (TKP) und der Förderleitung im Betrieb auftretende Scalings zu vermeiden.

Die Inbetriebnahme der CO₂-Dosierung in Sauerlach (30.01.2023) wurde mit einem engmaschigen hydrochemischen Monitoring (1. Woche: Zwei Probenahmen und 2.-5. Woche: Wöchentliche Probenahme) begleitet. Weitere Thermalwasserproben wurden in zunehmenden Intervallen genommen. Die Thermalwasserprobenahmen erfolgten jeweils auf der heißen Seite (Probenahmestelle: „Mittig vor Automatikfilter“) und auf der abgekühlten Seite nach Wärmetauscher (Probenahmestelle: „Bypass“). Zu Vergleichszwecken wurde die CO₂-Dosierung im Laufe der Probenahme pausiert, so dass eine Beprobung mit und ohne CO₂-Zugabe erfolgen konnte.

III-2.6. Hydrochemisches, mineralogisches, korrosionschemisches, mikrobielles und anlagentechnisches Monitoring während der obertägigen und untertägigen Injektion an beiden Standorten (AP6)

Während der untertägigen und ggf. obertägigen Dosierung von Inhibitor bzw. CO₂ wurde ein Monitoring der Thermalwasserzusammensetzung sowie der Feststoffe durchgeführt. Begleitend wurden mikrobiologische Untersuchungen durch die HoMe durchgeführt und Anlagenparameter erfasst. In beiden mobilen Bypassanlagen (Dürrnhaar und Sauerlach) waren dem Thermalwasser Stahl- und Kunststoffcoupons in unterschiedlichen Versuchsaufbauten mit variierenden physikalischen Rahmenbedingungen (Druck, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) ausgesetzt. Diese ermöglichten Untersuchungen zur Materialintegrität, zum Korrosionsverhalten unterschiedlicher Werkstoffe, Langzeituntersuchungen zur Korrosionsrate und chemische sowie mikrobiologische Untersuchungen der Ablagerungen auf den Oberflächen der Coupons.

III-2.7. Laborversuche (AP7)

III-2.7.1. Prüfstandversuche zur Inhibitor Injektionsstrategie (AP7.1)

Wie schon an mehreren Geothermieranlagen beobachtet, zeigt sich auch beim 12m-Loop eine leichte Anhaftung des Inhibitors an den Innenflächen der Anlage. Es wurde keine Zusetzung der Leitungen oder Komponenten beobachtet. Der Schutz der Anlage blieb für eine bestimmte Zeit auch ohne Dosierung von Inhibitor bestehen (Thresholdeffekt).

III-2.7.2. CO₂-Wechselwirkung unter Druck und Temperatur (AP7.2)

Im Rahmen des AP7.2 wurde ein Verfahren entwickelt, um CO₂ mittels eines Membranspeichers reproduzierbar in die HydRA-Anlage einzudosieren. Der erste belastbare HydRA-Versuch führte noch zu keiner Verringerung der Calcitfällung.

Gründe dafür könnten sein: nicht optimale Position der Einspritzdüse und zu kurze Verweilzeit, so dass das CO₂ mit dem Thermalwasser nicht chemisch reagieren konnte. Weitere Versuche konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

III-2.8. Hydrochemische, mikrobielle, anlagentechnische und wirtschaftliche Bewertung der Verfahren (AP8)

Die Bewertung der verschiedenen obertägig und untertägig eingesetzten Verfahren erfolgt auf Basis der Ergebnisse des Monitorings einschließlich der betriebstechnischen Anlagenüberwachung. Dabei wurde aus den hydrochemischen und mikrobiologischen Analysen auf positive oder negative Veränderungen im Thermalwasserkreislauf geschlossen. Nach Störungen wurden Thermalwasser- und Feststoffproben genommen und analysiert, ebenso wurden Beläge aus Wärmetauschern untersucht. Die Ergebnisse sind hier im Bericht den jeweiligen AP zugeordnet.

III-2.9. Entwicklung von standardisierten Tests zur Einstufung und Auswahl von umweltschonenden, mikrobiell abbaubaren Inhibitoren zur Verwendung im Bayerischen Molassebecken (AP9)

Im Rahmen des Projektes wurden weitere, alternative Inhibitoren zur wirksamen Vermeidung von Kalkausfällungen im Molassebecken untersucht. Dabei sind neben wissenschaftlich-technischen Kriterien auch Zulassungskriterien für den Einsatz dieser Inhibitoren relevant. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, um eine Abhängigkeit des Betriebs der Anlage von einem bestimmten Produkt zu vermeiden. Alternative Inhibitoren können z.B. bei Anstieg der Kosten für den Inhibitor oder auch bei Einstellung der Produktion eines bestimmten Inhibitors von Bedeutung sein bzw. können auch aufgrund der spezifischen Eigenschaften eine höhere Effizienz oder bessere Bedingungen bezüglich des Abbaus in der Anlage oder im Reservoir aufweisen. Daher mussten standardisierte Verfahren zur Bewertung von Inhibitoren zum Einsatz in der hydrothermalen Geothermie entwickelt werden, um deren Wirksamkeit, Stabilität und Abbaubarkeit zu prüfen und einheitlich nachvollziehen zu können.

Am KIT wurden in Laborversuchen Inhibitorproben in druckdichten Probenröhren unter anlagenrelevanten Drücken und Temperaturen gelagert und im Anschluss hinsichtlich ihres Verhaltens und ihrer Wirksamkeit untersucht.

Zusätzlich wurden in der in AP7.2 beschriebenen HydRA-Anlage Untersuchungen zur Wechselwirkung ausgewählter Inhibitor Kandidaten mit dem Reservoirgestein durchgeführt (AP9.6)

III-2.9.1. Übertragung von gängigen Methoden aus der Erdölindustrie zur Einstufung von Inhibitoren auf die Anwendung in der Geothermie und Aufbau einer Bewertungsmatrix (AP9.1)

Es wurde eine in der Erdölindustrie gängige DSL-Methode zur Bestimmung der Effizienz von Inhibitoren sowie der Ermittlung einer minimalen Einsatzkonzentration auf geothermische Fragestellungen adaptiert. Im Labor wurde folgendes Vorgehen erarbeitet:

1. Bestimmung von möglichen Übersättigungen mittels geochemischer Modellrechnungen
2. Optimierung von Ionenkonzentrationen (HCO_3^- und Ca^{2+} - Konzentrationen oder pH-Wert-Einstellung der Testlösung, Inhibitor)
3. Durchführung erster realitätsnaher Tube Blocking Tests

Um Tube Blocking Messungen an der DSL durchzuführen, wurden die Versuchsbedingungen optimiert. Dazu werden zwei bis drei Lösungen angesetzt. Diese Testwässer wurden mittels HPLC-Pumpen nach Mischung durch die beheizbare Kapillare gepresst. Die Druckdifferenz wird vor und nach der Kapillare gemessen. Ausfällungen innerhalb der Kapillare erzeugen eine starke Druckdifferenz, diese wurde als Beginn der Verblockung gemessen und ausgegeben. Abschließend wurde die Kapillare gereinigt.

Wirksame Inhibitoren verhindern einen Druckanstieg in der Kapillare. In weiteren Versuchen wurde Inhibitor NC47.1B in unterschiedlichen Konzentrationen zudosiert.

Erste Versuche mit Leitungswasser und Originalfluid ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse (s. Endbericht HI). Aus diesem Grund wurde folgendes Versuchsprogramm vorgeschlagen:

Schritt 1 - Standardlösung

Versuchswiederholung entsprechend des „Einfahrens“ der DSL

- Temperatur: $T = 70\text{ °C}$
- Anionenlösung –HPLC-Pumpe 3,5 mL/min
- Kationenlösung HPLC-Pumpe 3,5 mL/min
- Mischung 1 :1
- Fließrate Summe 7 mL/min
- $p = 7\text{ bar}$

Ergebnis: Differenzdruck 0,6 bar wurde nach 5 min erreicht – Abbruch, Spülung der Kapillare

Bei positivem Ergebnis weiter zu Schritt 2, ansonsten Kontakt zu Firma PSL

Schritt 2 – Originallösung (Fluid Kirchstockach) in 2 Glasflaschen + Zugabe von Ionen

1. Definition des zu untersuchenden Testsystems
 - Berechnung der Stoffeinsätze zur Erstellung der Lösungen (Modellierung BWG $T = 120\text{ °C}$ und $T = 140\text{ °C}$)
 - Anionenlösung, enthält Anionen des zu gewünschten Scalings, z. B. HCO_3^-
 - Kationenlösung, enthält Kationen des zu gewünschten Scalings, z. Bsp. Ca^{2+}
 - Inhibitorlösung. i. d. R. Anionenlösung mit definierter Inhibitormenge

2. Reproduzierbarkeitsversuche:

- Wiederholbarkeit der Scalebildung durch Mehrfachmessungen ohne Inhibitor (Bestimmung des ausreichenden Übersättigungsgrades)
- Optimierung der Vorversuche zum Aufbau einer „Schutzschicht/Patina“ sowie des Reinigungsregimes hinsichtlich einer „Homogenisierung“ der Kapillarenwandung über die gesamte Versuchsserie

3. Messungen:

- Variation der Inhibitorenkonzentration

Schritt 3 – Originallösung in Stahlzylinder und 2 Glasflaschen + Zugabe von Ionen

Übertragung der Versuchsbedingungen aus Schritt 2, Anpassung der Fließraten und Erhöhung der Ionen-Konzentrationen in den 2 Glasflaschen

Aufgrund technischer Probleme und Reparatur der Apparatur wurde diese Versuchsserie nicht angewendet. Die Beschreibung und Auswertung der Versuche sind im Bericht der Hydroisotop GmbH nachzulesen.

III-2.9.2. Entwicklung einer standardisierten Probenahme und Bestimmung von Vor-Ort Parametern (AP9.2)

Zur Festlegung einer standardisierten Probenahme zur Messung von Vor-Ort Parametern, der Fluidprobenahme zur Analyse der gelösten Ionen und organischen Parameter, sowie zur Bestimmung der partikulären Inhaltsstoffe des Fluids wurden unterschiedliche Herangehensweisen und Verfahren durchgeführt und beurteilt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen ergab sich der nachfolgend beschriebene Ablauf einer Probenahme-Kampagne:

1. In einer Durchflusszelle werden der pH-Wert, die Leitfähigkeit, das Redoxpotential im Durchfluss (ca. 3,5 L/min) nach externer Kühlung über einen Zeitraum von $t = 60$ min im Minutentakt gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Daten an der Vorlaufseite und an der Rücklaufseite zu gewährleisten, erfolgt zunächst die Einstellung der Temperatur am Vorlauf auf Injektionstemperatur.
2. Danach wird zur Vorbereitung der Fluidprobenahme zur Analyse der gelösten Ionen und dem gelösten Schwefelwasserstoff, sowie zur Bestimmung von $K_{S4,3}$ - und $K_{B8,2}$ – Wert die Temperatur an beiden Messstellen auf $T = 20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ weiter abgekühlt und Durchflussmenge und die Durchflussmenge auf 1,5 l/min reduziert.
3. Unter diesen Bedingungen kann die Fluid-Probenahme dann 3fach mit jeweils 20-minütigen Abstand durchgeführt werden.
4. Zwischenzeitlich ist die Messung des gelösten Schwefelwasserstoffes mittels Sonde möglich.
5. Anschließend wird zur Bestimmung der partikulären Inhaltsstoffe das Fluid über einen $3 \mu\text{m}$ Celluloseacetatfilter filtriert (bis maximal 50 Liter)
6. Zur Ermittlung des $K_{S4,3}$ - und $K_{B8,2}$ – Werts wird das Fluid luftfrei in eine Flasche unter Wasser abgefüllt. Ein aliquoter Teil wird mittels Pipette in einen Erlenmeyerkolben überführt. Die Titration mit 0,1 N NaOH erfolgt direkt elektrometrisch bis $\text{pH} = 4,3$ bzw.

pH = 8,2 unter konstantem Rühren (Magnetrührer). Die Titrations werden bei Umgebungstemperatur um $T = 20\text{ °C}$ durchgeführt.

7. Zur Vereinfachung der Temperatureinstellung bei Variation der Durchflüsse in einem geschlossenen System aus Edelstahl bei der Messwerterfassung der Vor-Ort-Parameter und der Fluidprobenahme wurde eine Versuchsanlage entwickelt, die am KIT als Prototyp gebaut wurde.

III-2.9.3. Entwicklung eines Verfahrens zur standardisierten Charakterisierung der Wirksamkeit und Abbaubarkeit von Inhibitoren (AP9.3)

Es wurde ein Anforderungskatalog und standardisiertes Testprogramm für Inhibitoren und CO_2 -Injektion erarbeitet (s. Bericht Hydroisotop GmbH).

Zur Bestimmung der Wirksamkeit wurden gemeinsam von HI und BWG Teststrategien zur Ermittlung der Wirksamkeit von Inhibitoren entwickelt. Mit Hilfe dieser Verfahren sollten mögliche Kandidaten getestet und bewertet werden. Dabei wurden Schnelltests zwar vereinfacht und verbessert, gleichzeitig aber auch die Sicherheit / Belastbarkeit der Ergebnisse erhöht.

III-2.9.4. Stabilitätstests zur Inhibitoreignung sowie Fluid-Gesteins-Wechselwirkungsversuche, HydRA-Versuche: Standardisierte Tests zur Bestimmung der Wechselwirkungsreaktionen von Thermalwasser, Inhibitor und Gestein (AP9.6)

Ohne Einsatz eines Inhibitors kam es bei den HydRA-Versuchen zu einem Druckanstieg vor dem Probenkörper bis zur dadurch bedingten vorzeitigen automatisierten Abschaltung der Anlage. Der Versuch mit dem Referenzinhibitor NC47.1B lief etwas länger.

Bei den Inhibitoren D, F und G kam es zu keinem Druckanstieg vor der Gesteinsschüttung, jedoch kam es mit Inhibitor G zu starken Fluktuationen des Drucks nach der Gesteinsprobe. Dies ist ein Hinweis auf eine beginnende Permeabilitätsverringerng.

Die Inhibitoreffizienz der Inhibitoren D, F und G stiegen innerhalb der Versuchszeit von 72 h auf ca. 95 % an. Mit dem Referenzinhibitor NC47.1B blieb die Inhibitoreffizienz während der Versuchszeit auf demselben Niveau wie ohne Inhibitor.

Die Wiederfindungsraten des Calciums im Eluat (entspricht der Inhibitoreffizienz) haben einen konsistenten Verlauf zur elektr. Leitfähigkeit und zu den pH-Wert-Kurven.

Bei den REM-EDX-Untersuchungen konnten in allen Versuchen neugebildete Kalzite festgestellt werden. Deutliche Unterschiede bestehen zwischen den einzelnen Proben in der visuellen Menge an Neubildungen und in der Kristallform der neugebildeten Kalzite.

Bei den Versuchen ohne den Einsatz eines Inhibitors wurden idiomorphe Kalzite in größerer Menge gebildet. Bei allen Versuchen unter Verwendung eines Inhibitors konnten keine idealgestaltigen Kalzite beobachtet werden, die gebildeten Partikel waren dabei teilweise sehr fein. Die Abweichung in Kristallform und Größe kann dabei als Indikation für die Wirksamkeit der Inhibitoren gewertet werden.

An den Partikeln konnten keine Alterationen durch den Kontakt mit den Inhibitoren festgestellt werden. In einem Versuch, bei dem kein Inhibitor zum Einsatz kam, sind an einzelnen Flächen Lösungserscheinungen beobachtet worden, die jedoch auch schon vor dem Versuch z.B. entlang von Rissen oder feinen Klüften im Gestein entstanden sein können.

Generell muss bei der Interpretation der RDA-Ergebnisse in Betracht gezogen werden, dass es sich um ein natürliches Probenmaterial handelt, das Inhomogenitäten aufweisen kann.

III-3. Fortschreibung des Verwertungsplans

III-3.1. Erfindungen/Schutzrechte

keine

III-3.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Der im Projekt erstellte Monitoring-Plan sowie die Kriterien zur Inhibitorevaluierung können an weiteren Standorten als Monitoring-Dienstleistungen zur Überwachung eines Inhibitoreinsatzes angeboten werden. FiBy kann an anderen Standorten im Vorfeld eines Inhibitoreinsatzes als Testanlage zur Bewertung der Feststoffbildung eingesetzt werden. Nicht zuletzt kann HydRA für die Einschätzung der Inhibitor-Gesteinswechselwirkungen im Reservoir angeboten werden.

Die Erkenntnisse werden durch die am Projekt beteiligten Industriepartner direkt in die Praxis transferiert. Somit stärkt das Projekt die Marktposition der beteiligten Unterauftragnehmer, so dass sie weiterhin als kompetente und erfahrungsreiche Partner wahrgenommen werden. Dadurch steigt ihre Wettbewerbsfähigkeit sowohl national als auch international

III-3.3. Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten

Das KIT, besonders das Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES), konnte im Laufe des Projektes seine Position in der Geochemie weiter stärken. Die gesammelten Erfahrungen, Ergebnisse und Anlagen verbleiben am KIT und werden auch für andere Forschungsarbeiten von Nutzen sein. Das Projekt zeigte zahlreiche Anknüpfungspunkte auf, die einer weiterführenden Untersuchung bedürfen und sich somit für weitere Projekte dieser Art anbieten. Die Kontakte zu Betreibern und Wissenschaftlern auf diesem Gebiet der Geothermie konnten ausgebaut werden und werden daher zukünftigen Arbeiten zu Gute kommen. Auch die Unterauftragnehmer konnten ihr Know-how weiter ausbauen und das Alleinstellungsmerkmal ihrer Expertise erweitern. Die bei dem Projekt gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse sollen in Form von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften sowie Präsentationen auf wissenschaftlichen Fachtagungen im In und Ausland präsentiert werden. Dies stärkt die wissenschaftliche Sichtbarkeit der beteiligten Institutionen.

Die im Laufe des Projekts gesammelten Erfahrungen mit dem Betrieb der Bypassanlage FiBy an den Geothermiestandorten sowie dem Betrieb der Hochdruck-Anlage HydRA bilden die Basis für weitere wissenschaftliche Projekte auf dem Gebiet der Geothermalwasseruntersuchungen ebenso wie für die Entwicklung und Konzeption weiterer Anlagen in diesem oder ähnlichen Bereichen. Auf diese Weise können neue Forschungsprojekte beantragt werden und der Bereich der Geothermie-Forschung am ITES weiter ausgebaut werden.

III-3.4. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Ergebnisse sind bei den Betreibern und Projektentwicklern auf großes Interesse gestoßen. Sie bieten viel Potenzial für weitere wissenschaftlich begleitete Entwicklungen.

III-4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Die HydRA-Versuche zur Demonstration der Wirksamkeit von CO₂ als Inhibitor (AP7.2) konnten aus Zeitgründen nicht abgeschlossen werden.

III-5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Präsentation der Ergebnisse auf nationalen Fachtagungen traf auf ein breites und interessiertes Publikum.

III-6. Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

im Rahmen des Verbundprojektes EvA-M2 wurde durch das KIT der Einfluss von Inhibitor- und CO₂-Zugabe auf die Ausfällung von Calciumcarbonat und auf das Reservoirgestein untersucht.

Hierzu wurden am Geothermiestandort Kirchstockach Untersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe eines mobilen Prüfstandes (FiBy) konnten vor Ort Filterbypassversuche durchgeführt werden. Im Labor wurden mit einem weiteren Prüfstand (HydRA) Versuche zur Durchströmung von Gestein durchgeführt. Mehrere Inhibitoren wurden auf ihre Wirksamkeit und Wechselwirkungen mit dem Gestein untersucht. Verschiedene Inhibitoren wurden hinsichtlich ihrer Eignung im Molassebecken evaluiert.

Die geplanten Arbeiten konnten im Wesentlichen durchgeführt werden. Eine Ausnahme stellen einzelne geplante Versuche unter Nutzung der HydRA-Anlage dar. Nach Abschluss der Versuche mit der Dosierung von Inhibitoren sollte der vorhandene Prüfstand für Durchströmungsversuche so erweitert werden, dass die Dosierung von CO₂ ergänzend oder anstelle der Inhibitorzugabe erfolgen kann. Bei der Erweiterung der Anlage kam es zu Verzögerungen. Lieferzusagen einzelner Komponenten wurden seitens der Hersteller nicht eingehalten, so dass schließlich die Durchführung der Versuche und deren Auswertung nicht in der bewilligten Projektlaufzeit erfolgen konnte.

Da es auch im übrigen Verbund zu Verzögerungen gekommen ist, beantragen die Partner ebenfalls eine kostenneutrale Verlängerung. Die gemeinsame Durchführung von Versuchen und Probenahmen sollte fortgesetzt werden. Ebenso sollte die Teilnahme an den monatlichen Online-Treffen des Forschungsverbundes auch weiterhin erfolgen. Durch den häufigen Austausch zu Ergebnissen und aktuellen Fragen sollte die enge Kooperation erhalten werden.

Daher wurde eine Verlängerung des Projektes auf kostenneutraler Basis um sechs Monate beantragt. Die bewilligten Mittel waren während der ursprünglichen Projektlaufzeit erschöpft. Die Arbeiten im Rahmen der kostenneutralen Verlängerung wurden aus grundfinanzierten Mitteln gedeckt.

IV. Kurzfassung

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Geplant	2. Berichtsart Schlussbericht
3a. Titel des Berichts Verbundvorhaben EvA-M 2.0: Anwendung von umweltfreundlichen Inhibitoren und CO ₂ zur Vermeidung von Karbonatausfällungen in der tiefen Geothermie des Bayerischen Molassebeckens; Teilvorhaben Forschung und wissenschaftliche Anwendungen zu umweltfreundlichen Inhibitoren und CO ₂ zur Vermeidung von Karbonatausfällungen in der tiefen Geothermie des Bayerischen Molassebeckens	
3b. Titel der Publikation	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Kuhn, Dietmar; Baur, Sabine; Stern, Gerold; Seibt, Andrea; Buse, Christian, Eichinger, Florian, Iannotta, Joy	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.11.2024
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum 23.05.2025
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Karlsruher Institut für Technologie Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen	9. Ber.Nr. Durchführende Institutionen
	10. Förderkennzeichen 03EE4032A
	11a. Seitenzahl Bericht 111
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz Scharnhorststraße 34-37 10115 Berlin	12. Literaturangaben 52
	14. Tabellen 22
16. Zusätzliche Angaben	15. Abbildungen 62
	17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

<p>18. Kurzfassung</p> <p>Die Bildung von Karbonatausfällungen im Thermalwasserkreislauf von Anlagen der Tiefengeothermie im Bayerischen Molassebecken kann durch die Zugabe von Inhibitoren oder CO₂ vermieden werden. Die Verfahren hierzu wurden in Vorprojekten im Technikums- und z. T. im Anlagenmaßstab entwickelt und erfolgreich getestet. Im Zuge dieses Projektes sollen nun zwei Verfahren im Anlagenmaßstab erprobt und miteinander verglichen werden. In der Geothermieanlage Dürrnhaar sollen der Inhibitor NC47.1B sowie CO₂ injiziert werden, um deren Wirksamkeit zur Vermeidung von Karbonatausfällungen unter quasi identischen Bedingungen zu vergleichen. Parallel dazu wird eine Injektionsleitung für die untertägige Zugabe beider Arbeitsmittel ausgelegt und in die Anlage in Sauerlach eingebaut. Durch diese Leitung können sowohl ein Inhibitor-Wassergemisch als auch CO₂ untertägig injiziert werden. Daraufhin soll über einen Zeitraum von einem Jahr Inhibitor bzw. CO₂ an den Standorten in Dürrnhaar und Sauerlach untertägig injiziert werden. Es erfolgt ein begleitendes Monitoring, sodass die Verfahren in Hinblick auf deren Effektivität, anlagentechnische Eignung, Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit bewertet werden können. Begleitend dazu erfolgt ein umfassendes Monitoring der Injektion von CO₂ und Inhibitor in den geothermischen Anlagen mit Hilfe von Bypässen unter kontrollierten Bedingungen, das hydrochemische, mineralogische, mikrobielle und korrosionschemische Untersuchungen umfasst. Um die Voraussetzungen für eine Genehmigung für den Einsatz von Inhibitoren im Bayerischen Molassebecken zu erfüllen und die Palette nutzbarer Inhibitoren zu erweitern, soll ein Programm zur standardisierten Untersuchung und Beurteilung von Inhibitoren entwickelt werden, das sowohl Wirksamkeitsuntersuchungen wie auch die biologische Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturstufen umfasst.</p>	
<p>19 Schlagwörter</p> <p>Tiefe Geothermie; Bayrisches Molassebecken; Ausfällung von Carbonaten; Inhibitorzugabe; Bypass-System; Testsystem; technisches, hydrochemisches und mikrobiologisches Monitoring</p>	
<p>20. Verlag</p>	<p>21. Preis</p>

V-2. Literatur

Amjad, Z. and Zuhl, R. W. (2006) Kinetic and Morphological Investigation on the Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Inhibitors NACE-06385-1, 19 S.

Babu, B. et al. (2006) 'Microbiologically influenced corrosion in dairy effluent', International Journal of Environmental Science & Technology, 3(2), pp. 159–166. doi: 10.1007/BF03325920

Beech, I.B. (2004) 'Corrosion of technical materials in the presence of biofilms – current understanding and state-of-the art methods of study', International Biodeterioration & Biodegradation, 53(3), pp. 177–183. doi: 10.1016/S0964-8305(03)00092-1

Charlton, S. R. und Parkhurst, D. L.: Phreeqcl – A Graphical User Interface to the Geochemical Model PHREEQC: U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-031-02, 2002, 2 S., https://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/fs/FactSheetFS-031-02.html

Christian Winkler GmbH & Co. KG: Druckspeicher im hydraulischen System, www.winkler.com/de/hydraulikmagazin-online/druckspeicher-im-hydraulischen-system/
Abruf: 27.03.2025

Costerton, J.W. (1995) 'Overview of microbial biofilms', Journal of Industrial Microbiology, 15(3), pp. 137–140. doi: 10.1007/BF01569816

Daco-ag, L M. and Belas-Dacillo, K. A. (2010) Experiences with Different Calcite Inhibitor in the Mahanagdong Geothermal Field, Proceedings World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 25-29 April 2010, Paper 2708.

Daubner, M., and Krieger, V.: Betriebsmessdatenvisualisierung und -erfassung mit OPAL (OPC-Panel Livegraph) <https://edocs.tib.eu/files/e01fn11/633077852.pdf>, Online-Ressource. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2010).

Davey, M.E. and O'toole, G.A. (2000) 'Microbial biofilms: from ecology to molecular genetics', Microbiology and Molecular Biology Reviews, 64(4), pp. 847–867. doi: 10.1128/mmbr.64.4.847-867.2000

Dinh HT, Kuever J, Mussmann M, Hassel AW, Stratmann M, Widdel F. Iron corrosion by novel anaerobic micro-organisms. Nature. 2004 Feb 26;427(6977):829-32. doi: 10.1038/nature02321

Drela, I., Falewicz, P., Kuczkowska, S., 1998. New rapid test for evaluation of scale inhibitors. Water Res., 32 (10), 3188–3191.

Enning, D. and Garrelfs, J. (2014) 'Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: new views of an old problem', Applied and Environmental Microbiology, 80(4), pp. 1226–1236. doi: 10.1128/AEM.02848-13

Enning, D. et al. (2012) 'Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust', Environmental Microbiology, 14(7), pp. 1772–1787. doi: 10.1111/j.1462-2920.2012.02778.

Fink, J. (2015) Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids: Gulf Professional Publishing.

Haklidir, M. and Haklidir, F. T (2015) Fuzzy Control of Calcium Carbonate and Silica Scales in Geothermal Systems, Melbourne, Proceedings World Geothermal Congress 2015, Australia, 19-25 April

Harris, K. (2011) 'Biodegradation and testing of scale inhibitors', Chemical Engineering, 118(4), p. 49.

Hasson, D., Shemer, H. and Sher, A. (2011) 'State of the Art of Friendly "Green" Scale Control Inhibitors: A Review Article', Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(12), pp. 7601–7607. doi: 10.1021/ie200370v

Heberling, F.; Kuhn, D.; Baur, S.; Otto, T.; Seibt, A. und Buse, C.: EIKE – Entwicklung und Test von Inhibitor-Kombinationen zur effizienten Nutzung hydrothormaler Reservoirs; Teilvorhaben: Auswahl und Evaluierung einer Inhibitor-Kombination. Schlussbericht zum BMWi-Vorhaben 03EE4022A, Karlsruher Institut für Technologie, 2024. (noch nicht online gestellt)

Hytec-Hydraulik OHG: Membranspeicher, 0,50 l , 210 bar, SP-M0,50,
www.hytec-hydraulik.de/hydraulik/membranspeicher-sp-m050.html
Abruf: 27.03.2025

Irl, M., Wieland, C. und Spielthoff, H. (2020). „Zustandsorientierte Säuerung von Tauchkreiselpumpen hydrothermaler Tiefengeothermieanlagen mit hohen Thermalwasservolumenströmen“. Vortag auf dem Digitalen Geo-thermie Kongress 2020.
Jensen, M.K. and Kelland, M.A. (2012) 'A new class of hyperbranched polymeric scale inhibitors', Journal of Petroleum Science and Engineering, 94-95, pp. 66–72. doi: 10.1016/j.petrol.2012.06.025

Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L., Baraud, F., 2009. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. Desalination, 249, 1397-1404.

Kip, N. and van Veen, J.A. (2015) 'The dual role of microbes in corrosion', The ISME Journal, 9(3), pp. 542–551. doi: 10.1038/ismej.2014.169

Kuhn, D.; Baur, S. und Stern, G.: EvA-M: Einsatz von Ausfällungsinhibitoren in Molassebecken - begleitendes Monitoring und Experimente in unterschiedlichen Skalen; Teilvorhaben: Inhibitorevaluierung unter Anlagen- und Reservoir-Bedingungen, Anlagenmonitoring und Modellierung der Inhibitorausbreitung. Abschlussbericht zum BMWi-Vorhaben 0324215A, Karlsruher Institut für Technologie, 2021, <https://edocs.tib.eu/files/e01fb23/1831777452.pdf>

Lerm, S.; Alawi, M.; Miething-Graff, R.; Wolfgramm, M.; Rauppach, K.; Seibt, A.; Würdemann, H. (2011). Influence of microbial processes on the operation of a cold store in a shallow aquifer: impact on well injectivity and filter lifetime. Grundwasser, 16, 2, 93-104.

Lerm, S., Westphal, A., Miething-Graff, R., Alawi, M., Seibt, A., Wolfgramm, M., Würdemann, H. (2013). Thermal effects on microbial composition and microbiologically induced corrosion and mineral precipitation affecting operation of a geothermal plant in a deep saline aquifer. Extremophiles. Volume 17, Issue 2 (2013), Page 311-327.

Little, B.J. and Lee, J.S. (2007) Microbiologically Influenced Corrosion. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

Lu, Y., Song, Sh.-R., Taguchi, S., Wang, P.-L., Yeh, E.-Ch., Lin, Y.-J., MacDonald, J., John, C. (2018): Evolution of hot fluids in the Chingshui geothermal field inferred from crystal morphology and geochemical vein data, *Geothermics*, Vol. 74, P. 305-318.

Martinod, A., Euvrard, M., Foissy, A., Neville, A., (2008): Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors.- *Desalination*, Vol. 220, S. 345-352.

Morozova, D., Wandrey, M., Alawi, M., Zimmer, M., Vieth, A., Zettlitzer, M., Würdemann, H. and the CO2SINK Group (2010 online first). "Monitoring of the microbial community composition in saline aquifers during CO2 storage by fluorescence in situ hybridisation." *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 4 (6). doi: 10.1016/j.ijggc.2009.11.014.

Musa M. and Shan-Fa T. (2019) 'State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review', *Petroleum Science*, 16(9). doi: 10.1007/s12182-019-0299-5

Otten, Chr., Dassler, B., Teitz, S., Iannotta, J., Eichinger, F., Seibt, A., Kuhn, D. Hilke Würdemann, H.(2021). Inter-actions between the calcium scaling inhibitor NC47.1B, geothermal fluids, and microorganisms – Results of in situ monitoring in the Bavarian Molasse Basin (Germany) and accompanying laboratory experiments. *Adv. Geo-science* in print.

Parkhurst, D. L. und Appelo, C. A. J.: Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013.

Parkhurst, D. L. und Appelo, C. A. J.: User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, one Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 1999.

Pellizzari, L., Lienen, T., Kasina, M., Würdemann, H. (2017). Influence of drill mud on the microbial communities of sandstone rocks and well fluids at the Ketzin pilot site for CO2 storage. *Environmental Earth Sciences* 76: 77. doi:10.1007/s12665-016-6381-z.

Regenspurg, S., Iannotta, J., Feldbusch, E., Zimmermann, F.J., Eichinger, F. (2020) 'Hydrogen sulfide removal from geothermal fluids by Fe(III)-based additives', *Geothermal Energy*, 8(1). doi: 10.1186/s40517-020-00174-9

R W Styling: Druckspeicher Federkugel CITROEN XM hinten IFHS XM50AR, www.pwonline1.de/p/17/128392951/neu-druckspeicher-federkugel-citroen-xm-hinten-ifhs-xm50ar-citroen-hydraulische-federung.html

Scholz, M: Inbetriebnahme zweier Vorlagebehälter in einem Versuchsstand zu Fluid-Gesteins- Wechselwirkungen, Projektarbeit 5.Semester, Duale Hochschule Baden-Württemberg Karlsruhe, 2015

Test No. 301: Ready Biodegradability (1992): OECD.

Test No. 308: Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems (2002): OECD.

Test No. 311: Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds in Digested Sludge: by Measurement of Gas Production (2006): OECD.

Tomson, M.B., 1983. Effect of precipitation inhibitors on calcium carbonate scale formation. *Journal of Crystal Growth*, 62, 106-112.

Valdez M., Schorr M., Quintero M., Carrillo R., Zlatev M., Stoytcheva J., de Dios O., (2009) 'Corrosion and scaling at Cerro Prieto geothermal field', *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 56(1), pp. 28–34. doi: 10.1108/00035590910923437

Videla, H.A. and Herrera, L.K. (2005) 'Microbiologically influenced corrosion: looking to the future', *International Microbiology : The Official Journal of the Spanish Society for Microbiology*, 8(3), pp. 169–180.

Wang H. et al. (2021) 'The study of a highly efficient and environment-friendly scale inhibitor for calcium carbonate scale in oil fields', *Petroleum*. doi: 10.1016/j.petlm.2021.01.005

Wanner C., Eichinger F., Jahrfeld T., Diamond L. (2017). Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany. *Geothermics*, 70: 324-338.

Westphal, A., Eichinger, F., Eichinger, L., Würdemann, H. (2019): Change in the microbial community of saline geothermal fluids amended with a scaling inhibitor: effects of heat extraction and nitrate dosage. - *Extremo-philis*, 23, 3, pp. 283-304. DOI: <http://doi.org/10.1007/s00792-019-01080-0>

Westphal A., Lerm S., Miethling-Graff R., Seibt A., Wolfgramm M., Würdemann H. (2015). Effects of plant down-time on the microbial community composition in the highly saline brine of a geothermal plant in the North German Basin. *Appl Microbiol Biotechnol* 100(7):3277-3290.

Wimpenny, J., Manz, W. and Szewzyk, U. (2000) 'Heterogeneity in biofilms', *FEMS Microbiology Reviews*, 24(5), pp. 661–671. doi: 10.1111/j.1574-6976.2000.tb00565.x

Würdemann, H., Moeller, F., Kühn, M., Heidug, W., Christensen, N.P., Borm, G., Schilling, F.R. and the CO2SINK Group (2010). "CO2SINK – From Site Characterisation and Risk Assessment to Monitoring and Verification: One Year of Operational Experience with the Field Laboratory for CO2 Storage at Ketzin, Germany." *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 4(6): 938–951. doi: 10.1016/j.ijggc.2010.08.010.

Würdemann, H., Westphal, A., Kleyböcker, A., Miethling-Graff, R., Teitz, S., Kasina, M., Andrea Seibt, A., Wolfgramm, M., Eichinger, F., Lerm, S. (2016). Störungen des Betriebs geothermischer Anlagen durch mikrobielle Stoffwechselprozesse und Erfolg von Gegenmaßnahmen. *Grundwasser* 21 (2): 93-106. doi: 10.1007/s00767-016-0324-1.

YANG, Q., LIU, Y., GU, A., DING, J., SHEN, Z., (2001) Investigation of calcium carbonate scaling inhibition and scale morphology by AFM.- *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 240, S. 608-621,

Zettlitzer, M., Moeller, F., Morozova, D., Lokay, P., Würdemann, H. and the CO2SINK Group (2010 online first). "Re-Establishment of proper injectivity of the CO2-injection well Ketzin-201." *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 4 (6). doi: 10.1016/j.ijggc.2010.05.006.

Zhang, B.R., Zhang, L., Li, F.T., Hu, W., Hannam, P.M., 2010. Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water. Corrosion Science, 52, 3883-3890.

(1998) DIN EN ISO 11734:1998-11, Wasserbeschaffenheit- Bestimmung der vollständigen anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm-Verfahren durch Messung der Biogasproduktion (ISO_11734:1995); Deutsche Fassung EN_ISO_11734:1998. Berlin: Beuth Verlag GmbH.