

Experimentelle Bestimmung der physikalischen Thermalwassereigenschaften

**Elisabeth Schröder⁺, Klaus Thomauske⁺, Dietmar Kuhn⁺, Marco Jodocy^{*}, Michael Kraml^{*}
Kirsten Thorwart^{**} und Markus Wolfgramm^{**}**

⁺ Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Kern- und Energietechnik (IKET)

^{*} GeoThermal Engineering GmbH (GeoT)

^{**} Geothermie Neubrandenburg GmbH (GTN)

Keywords: heat capacity, density, viscosity, physical properties

Zusammenfassung

Um die thermodynamischen Eigenschaften der Thermalwässer unter den Betriebsbedingungen geothermaler Anlagen zu bestimmen, wurde am KIT ein Prüfstand entwickelt mit Hilfe dessen die spezifische, isobare Wärmekapazität, die Fluidichte und die Viskosität im Druck- und Temperaturbereich bis 30 bar und 170 °C ermittelt werden können. Im Rahmen des vom BMWI geförderten Verbundprojektes PETHER wurden zehn Geothermiestandorte beprobt. Dabei konnten die drei geothermisch relevanten Regionen (Molassebecken, Oberrheingraben, Norddeutsches Becken) abgedeckt werden. Diese in-situ durchgeführten Messungen wurden durch systematische Laboruntersuchungen ergänzt. Nach umfangreicher Datenanalyse konnten für die geothermisch relevanten Horizonte typische Thermalwasserzusammensetzungen identifiziert werden. Diese wurden im Labor als Modellwässer nachgebildet und die Stoffwerte im Temperaturbereich von 20°C bis 150 °C ermittelt. Basierend auf den in-situ Messungen und den Modellwasseranalysen stehen nun Kennkurven zur Verfügung, die abhängig von der Bohrtiefe und des Horizontes eine deutlich verbesserte Vorhersage der thermodynamischen Thermalwassereigenschaften erlauben.

1. Einleitung

Die Wirtschaftlichkeit geothermaler Anlagen hängt neben ihrer Verfügbarkeit davon ab, wie gut die durch das Thermalwasser gelieferte Wärmeenergie technisch genutzt werden kann. Hierbei ist ein optimales Design sowie eine an die Wärmemenge angepasste Anlagengröße von großer Bedeutung. Je nach Standortbedingungen unterliegt das Thermalwasser variierender Zusammensetzung, was die Salinität angeht. Beide Einflussfaktoren bestimmen entscheidend die thermodynamischen Eigenschaften des Thermalwassers und determinieren somit zum einen das Wärmespeichervermögen des Wassers, zum anderen auch seine rheologischen Eigenschaften. Damit hat die Thermalwasserzusammensetzung direkten Einfluss auf die geförderte Energiemenge, welche in der geothermischen Anlage der technischen Nutzung maximal zur Verfügung steht. Basierend auf dem Kenntnis der eingehenden Energiemenge, muss die Anlagengröße, insbesondere die Größe und Bauweise des Wärmeübertragers festgelegt werden. Hierbei korrelieren die Kosten für den Bau des Wärmeübertragers mit der wärmeübertragenden Fläche, d.h. der Baugröße, Rankočaj et al. (2012). Des Weiteren wirken sich Reibungsverluste des Thermalwassers an Rohrwänden, im Bohrloch und weiteren Anlagenteilen auf die Pumpleistung der Tiefenpumpe aus, was die Effizienz der Anlage beeinträchtigt. Durch entsprechende Dimensionierung der Strömungsquerschnitte, lässt sich dem entgegenwirken. Dies setzt allerdings voraus, dass die Zähigkeit / Viskosität sowie die Dichte des Thermalwassers bekannt sind, um die Druckverluste entsprechend berechnen zu können.

Zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften gibt es eine Vielzahl von Berechnungsmodellen, die den Einfluss der Salze berücksichtigen. Allerdings stammen die meisten

Modelle aus dem Bereich der Meerwasserentsalzung bzw. basieren auf Modelllösungen und sind entweder auf wenige Salze und/oder niedrige Salinitäten beschränkt, Correia et al. (1979), Driesner (2007), Jamieson et al. (1969), Kestin et al. (1981), Sharqawy (2013). Die in Deutschland anzutreffenden Tiefenwässer sind in ihrer Zusammensetzung sehr komplex, wobei die Salzmenge und -zusammensetzung unter anderem davon abhängen, aus welchem geologischen Horizont die Wässer stammen. Die Salinität deckt dabei ein großes Spektrum ab, das von wenigen Milligramm Salz pro Liter bis an die Sättigungsgrenze von mehr als 300 g/l reicht.

Des Weiteren ist unklar, welche Rolle der Gasgehalt im Thermalwasser in Kombination mit der Salzmatrix auf die Stoffeigenschaften hat. Da die meisten Geothermieanlagen in Deutschland unter erhöhtem Druck betrieben werden, bleiben die Gase meist in Lösung. Druckreduktion führt zum Entweichen der Gase und im Falle des Verlustes von CO₂ zu einer Erhöhung des pH-Wertes und damit zu einer Veränderung des Löslichkeitsgleichgewichtes von Kalziumkarbonat, was zur Ausfällung desselben führt. Welche Rolle die Entgasung und die Ausfällung von Mineralien in Bezug auf die physikalischen Stoffeigenschaften spielt, ist im Detail unklar.

Damit wird ersichtlich, dass es schwierig ist, die thermodynamischen Eigenschaften der Tiefenwässer hinreichend genau zu berechnen, zumal experimentelle Vergleichsdaten fehlen. Die experimentelle Bestimmung der Stoffeigenschaften durch Probenahme und Laboranalyse ist unter dem Aspekt der durch Druckreduktion induzierten Salzausfällungen ebenfalls wenig zielführend. Aus diesem Grund wurde am KIT eine Messapparatur entwickelt, die es ermöglicht, die zur Anlagenauslegung relevanten thermodynamischen Größen wie spezifische, isobare Wärmekapazität, kinematische Viskosität und Dichte der Tiefenwässer unter Druckhaltung in-situ am Bohrloch, resp. an der Geothermieanlage zu messen.

Im Rahmen des vom BMWi geförderten Verbundprojektes „PETher“ konnten die Stoffwerte der Thermalwasser an zehn ausgewählten Geothermiestandorten in-situ experimentell ermittelt werden. Dabei wurden die drei Hauptregionen Molassebecken, Oberrheingraben und Norddeutsches Becken abgedeckt. Neben den in-situ Messungen ergänzten Labormessungen mit Modellwässer die Datenbasis. Die Zusammensetzung der Modellwässer war an die Thermalwassertypisierung angelehnt. Für die Typisierung der Tiefenwässer wurde eine umfangreiche Analyse aller verfügbaren Daten zu Tiefenbohrungen und Geothermieanlagen in Deutschland durchgeführt und eine den geothermischen Nutzhorizonten entsprechende Charakterisierung der Thermalwässer hinsichtlich Zusammensetzung, Salinität und Gasgehalt in Form einer Datenbank erstellt. Die durchgeführten in-situ- und Labormessreihen ergänzen die Datenbank hinsichtlich der thermodynamischen Thermalwassereigenschaften, so dass es besser als bisher möglich ist, je nach Nutzhorizont, den Energieinhalt des geförderten Thermalwassers anzugeben.

2. Messtechnik

Für die in-situ Bestimmung der thermodynamischen Thermalwasserdaten wurde am KIT ein mobiler Prüfstand entwickelt und aufgebaut, der aus drei miteinander verschalteten Messgeräten zur Bestimmung von Wärmekapazität, Viskosität und Dichte, besteht. Wärmekapazität und Viskosität werden im Durchfluss ermittelt, die Dichtebestimmung erfolgt gravimetrisch mittels eines kleinen Druckbehälters im batch-Betrieb. Die Wärmekapazität kann man berechnen, indem in einem Strömungsabschnitt eine definierte Wärmemenge in das Fluid eingebracht wird und die Fluidtemperaturen stromauf und stromab der Wärmequelle gemessen werden. Die kinematische Viskosität wird über den Druckverlust eines Kapillarrohres mit Hilfe der Poiseuillegleichung berechnet. Die Strömung muss hierbei laminar bleiben. Für beide Messgrößen ist die Kenntnis des Massenstroms erforderlich, der mit Hilfe eines Coriolismessers (Fa. Bronkhorst) erfasst wird. Eine detaillierte Beschreibung der Messapparatur und der Parameterbestimmung ist in Schröder et al. (2015a), Schröder et al. (2015b) zu finden.

Der Prüfstand wird mit Hilfe eines Heizschlauches an das Rohrleitungssystem der Geothermieanlage gekoppelt und ein Teilstrom von 150 g/min entnommen. Ein Druckhalteventil am

Prüfstand sorgt dafür, dass die Stoffwerte unter dem Betriebsdruck der Geothermieanlage gemessen werden können. Damit wird sichergestellt, dass einerseits das Thermalwasser unverändert bleibt und andererseits die Stoffwerte unter den Bedingungen gemessen werden, die den Betriebsbereich der Anlage abdecken. Alle Rohrleitungen am Prüfstand sind mit Zusatzheizungen versehen, so dass Wärmeverluste kompensiert werden können, bzw. gezielte Temperaturvariationen einstellbar sind. Das den Prüfstand durchströmende Thermalwasser wird am Auslass gekühlt, auf Atmosphärendruck entspannt und in Fässern gesammelt. Es steht damit für Nachmessungen im Labor zur Verfügung. Auf diese Weise kann geklärt werden, welchen Einfluss die Druckentlastung und Abkühlung des Thermalwassers auf die Zusammensetzung und die thermodynamischen Stoffeigenschaften haben. Die Nachmessungen im Labor erfolgen im gleichen Druckbereich wie die in-situ Messungen, wobei der Anlagendruck mittels einer Hochdruckpumpe (Fa. Lewa) eingestellt wird. Durch Vorgabe der Heizschlauchleistung ist die Variation der Fluidtemperatur möglich. Diese Messwerte werden den in-situ Daten gegenübergestellt. Damit ist es erstmals möglich, den Meßfehler, der durch Probenahme und späterer Analyse entsteht, abzuschätzen, sowie Berechnungsmodelle auf ihre Genauigkeit und Gültigkeit zu überprüfen. In Abbildung 1 ist eine Darstellung des mobilen Prüfstandes gegeben.

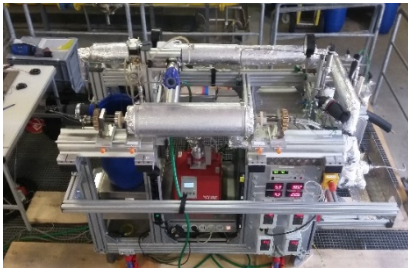


Abb. 1: Aufbau des mobilen Prüfstandes mit Strömungskalorimeter (Vordergrund) Viskosimeter (Hintergrund) und Druckbehälter zur Ermittlung der Fluidichte (rechts, teilweise verdeckt).

3. Ergebnisse

3.1 In-situ Messungen

3.1.1 Molassebecken

Nach Analyse der Tiefenwasserzusammensetzung des Oberjura Aquifers wurden für das Molassebecken die Wässer in fünf Gruppen gefasst, Birner (2013). In Gruppe I, dem nördlichen Beckenrand, ist der Wassertyp Ca-Mg-HCO_3 mit einem sehr geringen Mineralgehalt von 497 mg/l zu finden. Im zentralen Becken überwiegt mit Gruppe II der Typ Na-Ca-Mg-HCO_3 bei mittleren Salzgehalten von 588-689 mg/l. Tiefenwässer vom Typ $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ (Gruppen III und IV) sind im Niederbayerischen und im Nordöstlichen Becken bei Salinitäten von 1000 – 1500 mg/l zu finden, wobei bei letzterem der Chloridanteil dominierend ist. Das Südwestliche Becken, Gruppe V, hat den höchsten Mineralanteil mit bis zu 2600 mg/l und ist von den Wassertypen Na-Cl-HCO_3 , sowie Na-Ca-Cl geprägt. Generell nimmt die Mineralisation vom Nördlichen Beckenrand zum Südwestlichen Becken hin, zu. Hinsichtlich eines Anstiegs des Chloridgehalts mit zunehmender Tiefe kann keine einheitliche Aussage zu den fünf Wassertypen gemacht werden.

Im Rahmen den „PETher“-Projektes wurden drei Standorte im Molassebecken untersucht, die den Oberjura-Aquifer abdecken. Mit dem Thermalbad in Erding konnte die Gruppe II mit dem Wassertyp $\text{Na-Ca-HCO}_3\text{-Cl}$ analysiert werden. Die Teufe der Bohrung beträgt 2350 m. Hierbei wird 65°C heißes Wasser mit einem Druck von 0,8 MPa gefördert. Der Wassertyp III, $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ -Typ, wurde im Heizwerk Riem und im Heizkraftwerk Sauerlach untersucht. Die Bohrtiefe in Riem beträgt 2746 m, wobei 93°C heißes Wasser bei einem Druck von 0,5 MPa durch die Anlage fließt. Sauerlach liegt

näher am Alpenrand und durch die Abtauchung der Oberjuraschicht unter die Alpen befindet sie sich dort in einer die Teufe von 4480 m. Daraus resultiert ein deutlich wärmerer Thermalwasserstrom von 140°C bei einem Druck von 1,2 MPa. In allen drei Fällen wurden die in-situ Messungen unter dem jeweiligen Anlagendruck sowohl bei der Förder- als auch der Injektionstemperatur, sowie bei ein bis zwei mittleren Temperaturen gemessen. Im Labor fand die Nachmessung der Stoffwerte bei dem Druck des jeweiligen Standorts statt, wobei auch hier die Förder- und Injektionstemperatur eingestellt wurden. Die Abbildungen 2 – 4 geben die in-situ gemessenen Thermalwasserdaten hinsichtlich Wärmekapazität, Viskosität und Dichte für alle drei Standorte im Molassebecken wieder. Der Gesamtsalzgehalt (TDS) ist jeweils angegeben. Die Abweichungen zwischen den Labormessungen und den in-situ Messungen sind gering und liegen innerhalb der Messgenauigkeit von 1% bezogen auf die Tabellenwerte des reinen Wassers, Lemmon et al. (2010). Zum Vergleich sind diese Wasserdaten bei 2,1 MPa in den Diagrammen eingetragen. Wie aus den Abbildungen 2 – 4 ersichtlich, weichen die Stoffdaten der gemessenen Thermalwässer unwesentlich von den Stoffdaten reinen Wassers ab, was deren niedrige Salinität vermuten lässt.

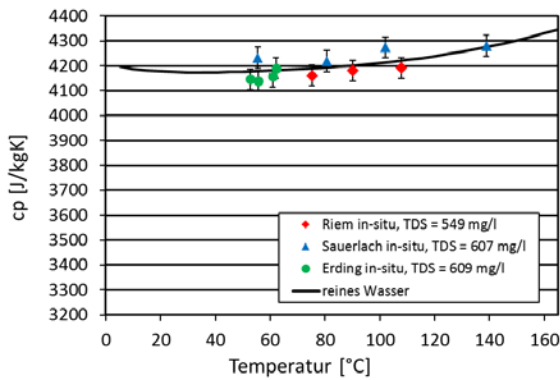


Abb. 2: Spezifische, isobare Wärmekapazität der in-situ gemessenen Thermalwässer im Molassebecken. Die Daten des reinen Wassers sind der NIST-Datenbank entnommen, Lemmon et al. (2010).

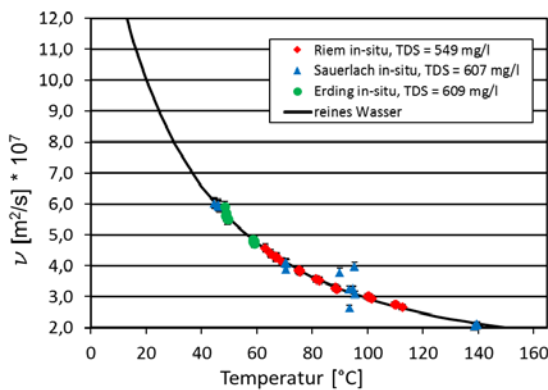


Abb. 3: Kinematische Viskosität der in-situ gemessenen Thermalwässer im Molassebecken.

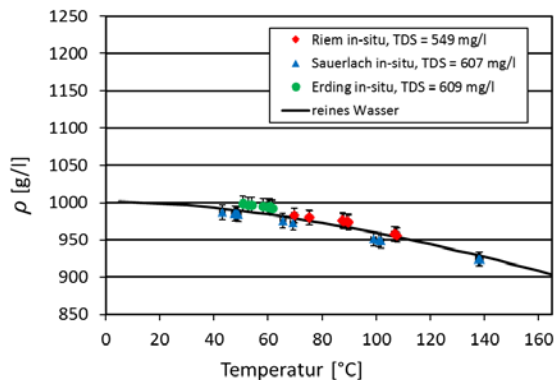


Abb. 4: Dichte der in-situ gemessenen Thermalwässer im Molassebecken.

3.1.2 Oberrheingraben

Die für die geothermale Nutzung infrage kommenden Nutzhorizonte des Oberrheingrabens sind im Wesentlichen die Formationen des Oberen Muschelkalks, des Buntsandsteins sowie im südlichen Grabenabschnitt des Hautrogensteins (Mitteljura). Ebenso kommen die Formation des Rotliegenden, die oberste Zone des kristallinen Grundgebirges und die im nördlichen Grabenabschnitt liegenden kiesigen Sande des Tertiärs in Frage. Die Wässer des Hauptrogensteins sind bis in Tiefen von 500 m zu finden und gehören dem Wassertyp Ca-(Mg)-HCO₃ mit geringen Salinitäten von 1 g/kg an. Lediglich lokal, können diese erheblich erhöht sein. Im Oberen Muschelkalk lassen sich zwei unterschiedliche Wassertypen identifizieren. Bei geringeren Tiefen dominiert der Typ Ca-Na-SO₄-HCO₃ mit vergleichsweise niedriger Mineralisation, während die tieferen Lagen den Wassertyp Na-HCO₃-SO₄-Cl aufweisen. Die Mineralisation ist generell niedrig bei bis zu 20 g/l wobei lokal auch höhere Werte vorliegen können. Auch in der Buntsandstein-Formation dominiert in geringerer Tiefe Kalziumhydrogenkarbonat während in den tieferliegenden Bereichen Natriumchlorid als gelöstes Hauptsalz vorliegt. Der Salzgehalt der Wässer in größeren Tiefen ist tendenziell hoch und erreicht Werte bis zu 130 g/l. Salinitäten in gleicher Größenordnung weisen die Wässer des kristallinen Grundgebirges auf, die von Natriumchlorid und Kalziumchlorid geprägt sind, Stober (1995) und Stober & Jodocy (2011).

Um die unterschiedlichen Wassertypen des Oberrheingrabens zu untersuchen, wurden vier Standorte ausgewählt. Mit dem Thermalbad in Bad Krozingen und dem Heizwerk in Riehen konnten die Stoffwerte des Muschelkalkaquifers ermittelt werden. Der Wassertyp Ca-Na-SO₄-HCO₃ liegt in Bad Krozingen vor. Bei einer Bohrtiefe von 528 – 580 m wird karbonat- und sulfatreiches Wasser mit einer Temperatur von 37,6°C bei einem Druck von 0,3 MPa gefördert. Tiefere Schichten des Muschelkalks werden in Riehen mit einer Bohrtiefe von 1547 m erreicht, was Thermalwasser mit einer Temperatur von 63°C bei einem Druck von 1,2 MPa hervorbringt.

Wässer des Kristallin werden im Kraftwerk Insheim geothermisch genutzt. Diese sind von Natriumchlorid geprägt. Mit einer Teufe von 3300 m werden hier die hohen Temperaturen von 165°C bei einem Druck von 2,0 MPa erreicht.

Die Formation des Tertiär wurde mit den Messungen im Thermalbad Miramar in Weinheim abgedeckt. Allerdings ist auch dieses Wasser stark von Natriumchlorid geprägt, da ein Zustrom aus anderen Aquiferen vorliegt. Die Wassertemperatur dort beträgt 64°C bei einem Druck von 1,1 MPa. Analog zu den Messungen im Molassebecken, wurden auch an den genannten Standorten die thermodynamischen Daten für die Förder- und Injektionstemperatur sowie für einige Zwischenwerten bestimmt. Aufgrund des niedrigen Druckes in Bad Krozingen konnte für die Wärmekapazität nur ein Messwert ermittelt werden, da Druckschwankungen zu erheblichen Problemen bei der Messung führten.

Die experimentell ermittelten Daten sind in den Abbildungen 5 – 7 dargestellt. Anhand dieser Diagramme wird ersichtlich, dass niedrige Salzgehalte die physikalischen Stoffwerte kaum beeinflussen. Die Abweichungen gegenüber den reinen Wasserwerten liegen innerhalb der Messgenauigkeit. Größere Abweichungen zu den reinen Wasserdaten von mehr als 1% ergeben sich erst bei Salzgehalten von mehr als 10 g/l. Dies betrifft alle drei gemessenen Stoffgrößen. Wie bei den Messungen im Molassebecken stimmen auch hier die Labor- und in-situ Messungen gut überein. Die Labormessungen fanden unmittelbar nach den in-situ Messungen statt. Die Salzausfällungen waren daher so gering, dass ihr Einfluss auf die Stoffdaten innerhalb des Messfehlers liegt.

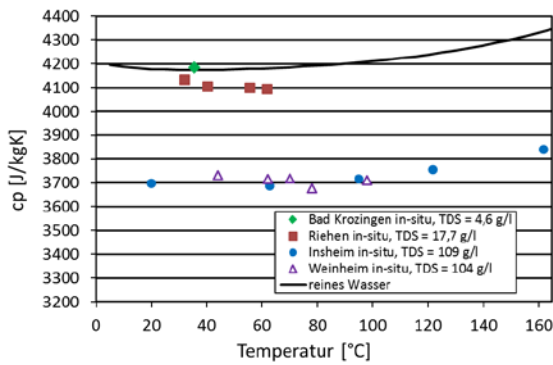


Abb. 5: Spezifische, isobare Wärmekapazität der in-situ gemessenen Thermalwässer im Oberrheingraben.

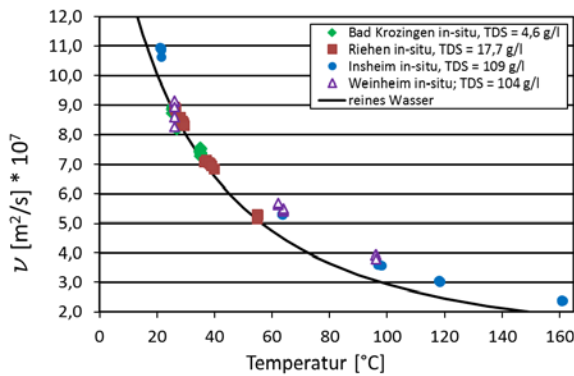


Abb. 6: Kinematische Viskosität der in-situ gemessenen Thermalwässer im Oberrheingraben.

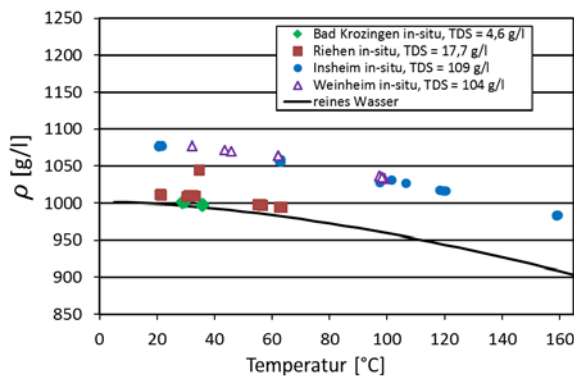


Abb. 7: Dichte der in-situ gemessenen Thermalwässer im Oberrheingraben.

3.1.3 Norddeutsches Becken

Die Thermalwässer des Norddeutschen Beckens weisen sehr hohe Salinitäten auf. Diese sind primär aus salinaren Porenwässern (Brack- oder Meerwässer) sowie aus angereicherten, evaporitischen Wässern entstanden, Wolfgramm et al. (2011). Von der Unterkreide bis zum Rotliegenden und Karbon/Devon beträgt die Salinität mehr 100 g/l. Dabei weisen die Wässer des Schilfsandsteins, des Zechsteins und des Rotliegenden die höchsten Werte auf, die 300 g/l und mehr betragen können. Unterhalb 2500 m Tiefe gibt es hinsichtlich der Salinität keine Tiefenzunahme mehr. Von der Unterkreide bis zum Rhät liegt der Wassertyp NaCl vor.

In tieferen Lagen jenseits des Rhät sind die Wässer mit Kalzium angereichert, insbesondere, beim Vorhandensein von Feldspäten, so dass dort der Wassertyp Na-Ca-Cl bzw. Ca-Na-Cl dominiert. Der Anteil an Sulfaten und Karbonaten ist gering, höhere Magnesiumanteile sind im Rhät und im Oberjura zu finden. Die Standorte im Norddeutschen Becken, die für die in-situ Messungen ausgewählt wurden, haben eine Teufe, die bis in die Rhät-Formation reicht. Geothermiestandorte, die das Thermalwasser aus dem Rotliegenden nutzen, standen nicht zur Verfügung. Die Standorte unterscheiden sich hinsichtlich der Bohrtiefe und damit auch hinsichtlich der Fördertemperatur. Das Heizwerk in Neubrandenburg fördert Wasser aus 1250 m Tiefe, wobei die Fördertemperatur 70°C bei einem Druck von ca. 0,6 MPa beträgt. Das Thermalwasser, das im Heizwerk Neustadt-Glewe genutzt wird, kommt aus 2450 m Tiefe mit einer Temperatur von ca. 96°C bei einem Druck von 0,6 MPa. Die Temperatur des Thermalwassers im Heizwerk Waren liegt bei 63°C und wird mit einem Druck von 0,37 MPa aus 1560 m Tiefe gefördert. Wie bei den vorherigen Standorten wurden auch hier die Stoffwerte bei unterschiedlichen Temperaturen bei dem jeweiligen Förderdruck gemessen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 8 – 10 eingetragen.

Wie bei den Messungen im Oberrheingraben, ist eine starke Abhängigkeit der Stoffwerte vom Gesamtsalzgehalt (TDS) festzustellen. Zunehmende Salinität erniedrigt die isobare Wärmekapazität, während die kinematische Viskosität und die Dichte ansteigen. Eine Abhängigkeit der thermodynamischen Stoffdaten von der Salzzusammensetzung ist hier nicht erkennbar, da die gemessenen Wässer des Norddeutschen Beckens alle NaCl dominiert und in ihrer Zusammensetzung nicht signifikant unterschiedlich sind.

Der Kalziumanteil war mit knapp 4 Gew% (im Salz) am höchsten. Welchen Einfluss das Kalzium auf die Stoffwerte hat, ließe sich nur durch Vergleichsmessungen mit NaCl-Lösungen bei gleicher Salinität zeigen.

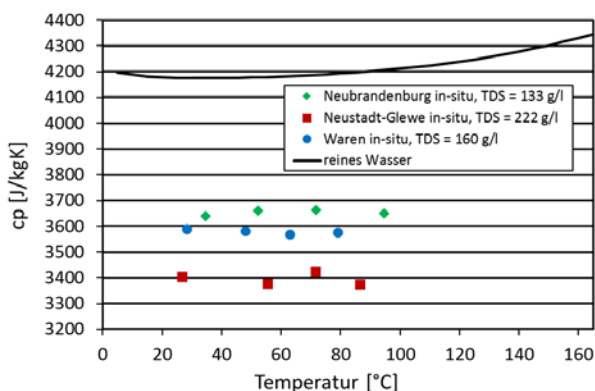


Abb. 8: Spezifische, isobare Wärmekapazität der in-situ gemessenen Thermalwässer im Norddeutschen Becken.

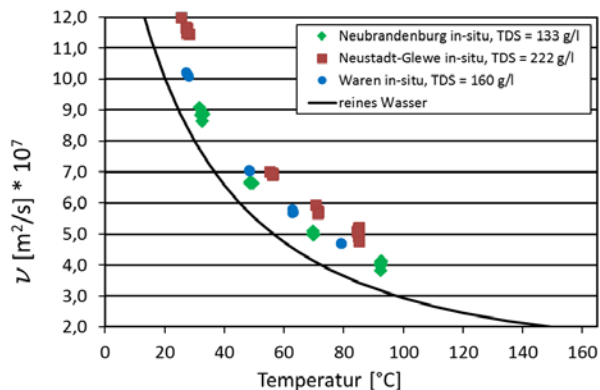


Abb. 9: Kinematische Viskosität der in-situ gemessenen Thermalwässer im Norddeutschen Becken.

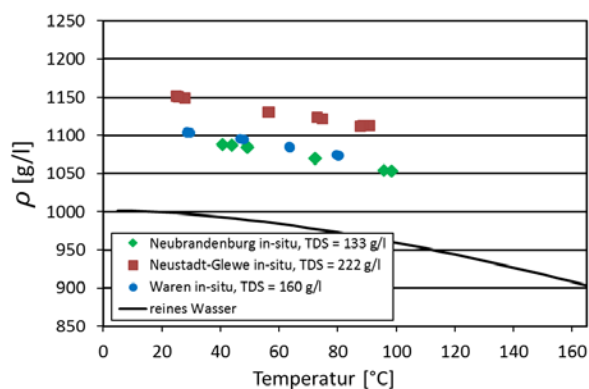


Abb. 10: Dichte der in-situ gemessenen Thermalwässer im Norddeutschen Becken.

Die Nachmessungen zeigten geringfügige Unterschiede zu den in-situ Messungen, da die Proben lange Zeit im Labor standen, bevor sie gemessen werden konnten. In allen Probebehältern war ein Sediment der ausgefallenen Salze zu finden. Die Menge war allerdings gering und lag in der Größenordnung von 0,1 g / 100 g Thermalwasser. Deshalb liegt die Differenz zwischen den Labormesswerte und den in-situ gemessenen Werten innerhalb des Messfehlers. Die Menge der Ausfällung kann größer sein, wenn mehr Karbonat im Wasser vorhanden ist, da deren Löslichkeit durch die mit der Druckminderung verbundenen Entgasung sehr viel stärker beeinträchtigt wird, als beim Vorliegen von NaCl.

3.2 Labormessungen mit Modellwässer

Basierend auf der Datenanalyse wurden für die geothermisch relevanten Nutzhorizonte typische Thermalwasserzusammensetzungen definiert und diese im Labor nachgebildet. Dabei zeigte sich, dass die Wässer mit hohem Anteil an Hydrogenkarbonat und Sulfat nicht so hergestellt werden konnten, wie durch die Typisierung vorgegeben, da die Herstellung der Wässer unter Umgebungsdruck erfolgte. Dies hatte erhebliche Auswirkungen auf das Hydrogenkarbonat/Karbonat Gleichgewicht, denn dadurch konnte das CO₂ leichter entweichen und somit Kalziumkarbonat ausfallen. Damit war es sehr schwierig, die Wässer des Oberen Muschelkalks im Labor mit verschiedenen Salzgehalten nachzubilden. So musste entweder der Anteil an Hydrogenkarbonat, welches als Natriumhydrogenkarbonat zugegeben wurde, reduziert, bzw. die Lösung durch Ansäuern mit Salpetersäure stabilisiert werden. Ebenso konnte das Modellwasser des Rotliegenden nicht bis zu dem gewünschten Salzgehalt von 360 g/l erstellt

werden. Der maximal mögliche TDS der NaCl-reichen Wässer lag bei 300 g/l. Die Modellwässer wurden im Temperaturbereich zwischen 20°C und 150°C untersucht, wobei der Druck so eingestellt wurde, dass er dem, in dem entsprechenden Aquifer liegenden, in-situ Standort entsprach. Im hohen Temperaturbereich musste allerdings teilweise der Druck erhöht werden, um Verdampfung zu vermeiden. Hierbei wurde, falls notwendig, der Druck auf 2,1 MPa erhöht. Tabelle 1 gibt die für die Modellwässer verwendeten Salzkonzentrationen an. Das Molassebecken wurde trotz der unterschiedlichen Thermalwasserzusammensetzung der verschiedenen Nutzhorizonte nur mit einem Modellwasser abgebildet, das dem Wassertyp Na-HCO₃-Cl entsprach. Von der Erstellung weiterer Modellwässer für das Molassebecken wurde abgesehen, da aufgrund der niedrigen Salzgehalte bzgl. der physikalischen Stoffwerte kein messbarer Unterschied zu erwarten war.

Tab. 1: Verwendete Zusammensetzung der Modellwässer basierend auf Datenrecherche und Typisierung

Ion	Modellwasser: Massenanteil [kg/kg] in der Salzmischung									
	Molasse III	Salinare Wässer Oberrheingraben			Oberer Muschelkalk			Kristallin	Rotliegendes	Rhät, Norddeutsches Becken
Na ⁺	0,2288	0,3050	0,3037	0,3042	0,2222	0,1812	0,2862	0,2794	0,3004	0,3600
K ⁺	0,0000	0,0270	0,0260	0,0248	0,0000	0,0124	0,0320	0,0371	0,0309	0,0000
Ca ²⁺	0,0459	0,0529	0,0529	0,0529	0,0825	0,0966	0,0264	0,0768	0,0530	0,0200
Mg ²⁺	0,0092	0,0067	0,0068	0,0080	0,0000	0,0053	0,0183	0,0015	0,0078	0,0068
Sr ²⁺	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ba ²⁺	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cl ⁻	0,1062	0,6069	0,5956	0,6063	0,0862	0,0352	0,4277	0,6041	0,6079	0,6031
HCO ₃ ⁻	0,6073	0,0000	0,0087	0,0028	0,3001	0,3321	0,0763	0,0000	0,0000	0,0000
SO ₄ ²⁻	0,0026	0,0015	0,0063	0,0009	0,3090	0,3372	0,1332	0,0010	0,0000	0,0101
CO ₃ ²⁻	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Summe	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TDS [g/l]	0,5490	103,50	50,00	130,00	14,80	4,25	14,80	104,00	300,00	165,00

Die mit den Modellwässern ermittelten thermodynamischen Daten sind in den Abbildungen 11 – 13 dargestellt. Der Einfluss der unterschiedlichen Salzzusammensetzungen ist gering, wenn man die Messdaten des Oberen Muschelkalks mit TDS = 14,8 g/l sowie die Daten des Kristallin mit den Daten der salinaren Wässer des Oberrheingraben bei gleichem TDS miteinander vergleicht. Die Werte unterscheiden sich innerhalb des Messfehlers. Das ist natürlich auch darauf zurückzuführen, dass die hohen Salinitäten nur erreicht werden konnten, indem auf die Zudosierung von Natriumhydrogencarbonat weitgehend verzichtet wurde. Damit ist es im Labor unter Atmosphärendruck nicht möglich, alle geothermisch relevanten Nutzhorizonte durch Modellwässer abzubilden. Die Abhängigkeit der physikalischen Stoffdaten vom Gesamtsalzgehalt ist, wie bei den in-situ Messungen, erkennbar.

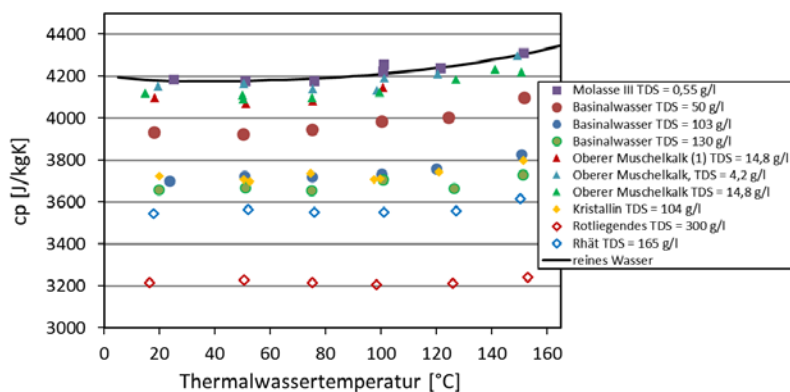


Abb. 11: Spezifische isobare Wärmekapazität aller gemessenen Modellwässer.

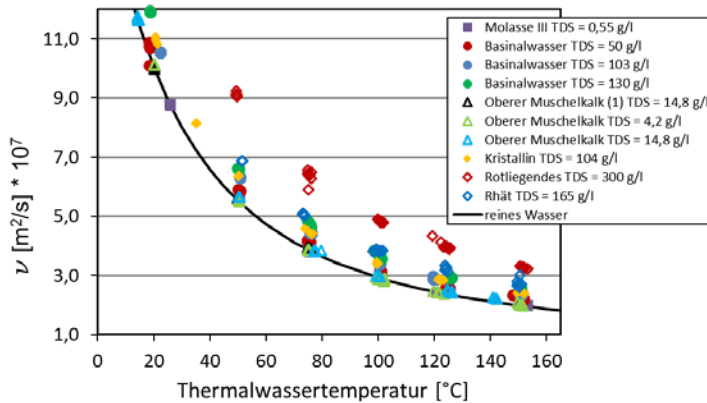


Abb. 12: Kinematische Viskosität aller gemessenen Modellwässer.

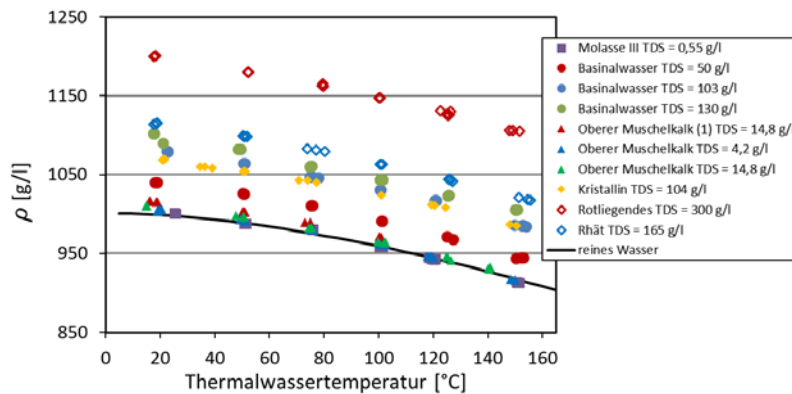


Abb. 13: Dichte aller gemessenen Modellwässer.

Der Vergleich der Modellwasserdaten mit den in-situ gemessenen Größen zeigt aber, dass die Unterschiede klein sind und die Modellwässer die thermodynamischen Größen der in-situ Standorte hinreichend gut abbilden. Die Messergebnisse, die mit den Modellwässern gewonnen wurden, stimmen mit den in-situ gemessenen Werten im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

3.3 Erstellung von Kennkurven

Mit den Messdaten der synthetischen Wässer wurden Kennkurven modelliert. Hierbei kamen zwei Interpolationsschritte zum Einsatz. Im ersten Schritt wurden die Werte einer zusammengehörigen Messreihe mittels eines Polynoms (Dichte: 2. Grades; kinematische Viskosität: 4. Grades; spezifische Wärmekapazität: 2. Grades) über den gesamten Temperaturbereich zu Modellierungsstützkurven verbunden. Im zweiten Schritt wurden durch lineare Interpolationen über alle Stützkurven die übrigen Kurven für die nicht gemessenen Salinitäten in den Bereichen zwischen den Stützkurven erstellt. In den Abbildungen 14 – 16 sind die Kennkurven basierend auf dem Gesamtsalzgehalt in Salinitätsschritten von 25 g/l dargestellt. Die detaillierte Beschreibung der Kennkurvenerstellung, sowie der experimentellen Arbeiten sind in Jodocy & Kraml (2018) und Schröder et al. (2018) zu finden. Mit Hilfe der Kennkurven, die mit den in-situ gemessenen Daten abgeglichen wurden, lassen sich die für die energetische Kraftwerksauslegung notwendigen thermodynamischen Stoffgrößen ermitteln.

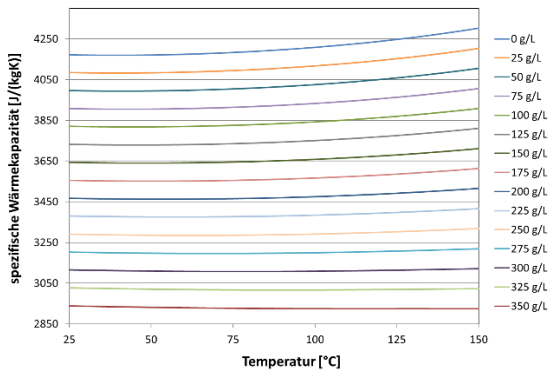


Abb. 14: Kennkurven der spezifischen, isobaren Wärmekapazität für verschiedene Salinitäten.

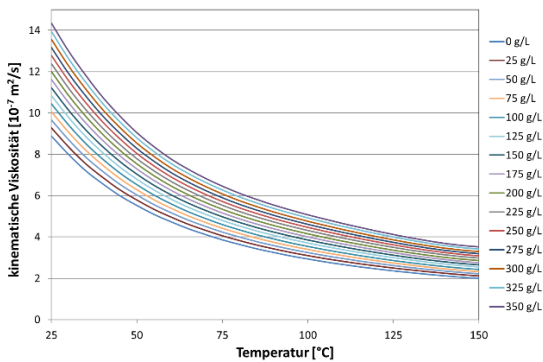


Abb. 15: Kennkurven der kinematischen Viskosität für verschiedene Salinitäten.

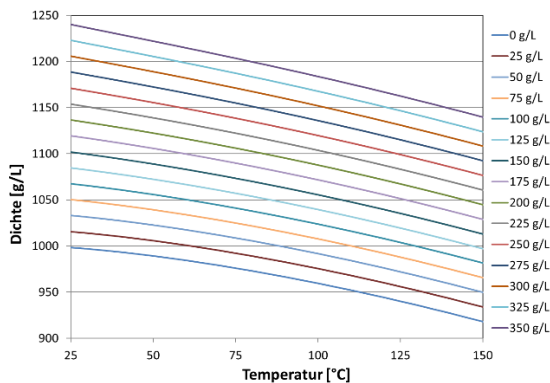


Abb. 16: Kennkurven der Dichte für verschiedene Salinitäten.

4. Schlussfolgerung

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

Quellenangaben

- BIRNER, J.: Hydrogeologisches Modell des Malmaquifers im Süddeutschen Molassebecken, Freie Universität Berlin (2013).
- CORREIA, R. J. et al.: Measurement and Calculation of the Viscosity of Mixed Aqueous Solutions of NaCl and KCl in the Temperature Range 25°C-150°C and the Pressure Range 0–30 MPa, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 83, (1979), 20-24.
- DRIESNER, T.: The system H₂O–NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 °C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 mol X_{NaCl}, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, (2007), 4902-4919.
- JAMIESON, D. T. et al.: Physical properties of sea water solutions: heat capacity, *Desalination and Water Treatment*, 7, (1969), 23-30.
- JODOCY, M. und KRAML, M.: BMWi-Verbundprojekt PETHER: "Physikalische Eigenschaften von Thermalwasser unter In-situ-Bedingungen", Teilvorhaben B: "Modellierung von Kennkurven zur Beschreibung physikochemischer Eigenschaften von Thermalwasser", Abschlussbericht, GeoThermal Engineering GmbH, Karlsruhe (2018), <https://doi.org/10.2314/GBV:1024197204>
- KESTIN, J. et al.: Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-150 °C and the pressure range 0.1-35 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10, (1981), 71-88.
- LEMMON, E. W. et al.: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP In. Boulder, Colorado 80305 U.S.: Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology (2010).
- RANKOJAC, I. M. et al.: Manufacturing cost of shell and tube heat exchangers with parallel helical tube coils In *Proc. 2nd International Conference on Manufacturing Engineering & Management*. Precov, Slovakia (2012).
- SCHRÖDER, E. et al.: BMWi-Verbundprojekt PETHER "Physikalische Eigenschaften von Thermalwasser unter in-situ-Bedingungen", Teilvorhaben 0325761A: "Experimentelle Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Thermalwasser in situ und im Labor" Abschlussbericht, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2018), <https://doi.org/10.2314/GBV:1029410496>
- SCHRÖDER, E. et al.: Measuring Techniques for in Situ Measurements of Thermodynamic Properties of Geothermal Water In *World Geothermal Congress*. Melbourne, Australia (2015a).
- SCHRÖDER, E. et al.: Design and test of a new flow calorimeter for online detection of geothermal water heat capacity, *Geothermics*, 53, (2015b), 202-212.
- SHARQAWY, M. H.: New correlations for seawater and pure water thermal conductivity at different temperatures and salinities, *Desalination*, 313, (2013), 97-104.
- STOBER, I.: *Die Wasserführung des kristallinen Grundgebirges*, Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart (1995).
- STOBER, I. und JODOCY, M.: Hydrochemie der Tiefenwässer im Oberrheingraben - Eine Basisinformation für geothermische Nutzungssysteme, *Z. geol. Wiss.*, 39, (2011), 39 - 57.
- WOLFGRAMM, M. et al.: Zusammensetzung, Herkunft und Genese geothermaler Tiefengrundwässer im Norddeutschen Becken (NDB) und deren Relevanz für die geothermische Nutzung, *Zeit. Geol. Wiss.*, 39, (2011), 173 - 193.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Postadresse: Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen
email: elisabeth.schroeder@kit.edu