

Verhinderung von Calcit Ausfällungen in der Tiefen Geothermie

Broder Merkel und Alireza Arab

Technische Universität Bergakademie Freiberg (TUBAF)

Keywords: Carbonat, Scales, Inhibitor, Kohlenstoffdioxid, thermodynamische Modellierung, Kinetik, Reaktiver Stofftransport

Zusammenfassung

Wenn Grundwasser, das sich im Kalkkohlenäuregleichgewicht mit Calciumcarbonat befindet, aus einer Tiefe von mehreren Kilometern an die Oberfläche gepumpt wird, kommt es im Förderbrunnen und der oberflächigen Geothermie-Anlage durch die Verringerung des Gesamtdruckes unter anderem zur Bildung von carbonatischen Ausfällungen (Scales). Um die Bildung von Calcit zu verhindern kann z.B. Kohlenstoffdioxid als Gas oder ein Inhibitor im Förderbrunnen zugegeben werden. In dem vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Verbundprojekt „EvA-M“ (Einsatz von Ausfällungsinhibitoren im Molasse Becken - Begleitendes Monitoring und Experimente in unterschiedlichen Skalen) wird der Einsatz eines organischen Inhibitors untersucht.

In einem Teilprojekt geht es um die thermodynamische und kinetische Modellierung der Bildung von carbonatischen Ausfällungen und der Wirkungsweise eines organischen Inhibitors. Erste Ergebnisse der Modellierungen des reaktiven Stofftransportes mit PHREEQC in Bezug auf die Prozesse bei der Förderung von tiefen Geothermalwasser werden gezeigt. Diese werden für den Bereich der Injektion in den Aquifer durch 3d-Modellierungen mit PHAST und TOUGH_REACT ergänzt. Zudem werden die Möglichkeiten aufgezeigt, wie die Wirkung des organischen Inhibitors in das reaktive Stofftransportmodell integriert werden kann.

1. Einleitung

Die Bildung von Calcit ist abhängig von der Konzentration von Wasserinhaltsstoffen und dabei insbesondere Calcium und anorganischem Kohlenstoff ($\text{CO}_{2(g)}$, HCO_3^-), der Temperatur und dem Druck sowie dem pH-Wert und dem Redoxpotential (Eh). Liegt eine vollständige Wasseranalyse nebst den Druck- und Temperaturwerten vor kann mittels einer thermodynamischen Modellierung der Sättigungsindex (SI) jedes relevanten Minerals berechnet werden.

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad (1)$$

wobei IAP das Ionenaktivitätsprodukt und K das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Minerals ist.

Für die thermodynamische Berechnung der Aktivitäten aller im Wasser vorhandenen Species muss allerdings die Peng-Robinson Zustandsgleichung oder ein entsprechendes Derivat verwendet werden, um die nicht-lineare Gaslöslichkeit in Abhängigkeit vom Gesamtdruck zu berücksichtigen.

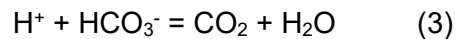
Ein SI von -0.1 bis +0.1 ist unter Berücksichtigung der Analysenfehler (incl. pH-Messung) als Wert zu interpretieren, den ein Wasser im Gleichgewicht mit dem Mineral hat. Ist der SI für z.B. Calcit < -0.1 ist das Wasser hinsichtlich Calcit untersättigt und kann Carbonat lösen. Ist dagegen der $SI_{\text{Calcite}} > 0.1$, dann ist das Wasser hinsichtlich Calcit übersättigt und es besteht die Tendenz, Calcit als Mineral auszufällen. Aber eine thermodynamische Modellierung macht keine Aussage dazu, mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktion stattfindet. Dazu muss eine kinetische Modellierung durchgeführt werden. Die Kinetik des Calcit-Lösung und Fällung ist sehr gut untersucht. Ein sehr oft verwendeter Ansatz ist die Plummer-Wigley-Parkhurst (PWP) Gleichung (Plummer et al. 1978). Sie

gilt für einen Temperaturbereich von 0 bis 100°C und thermodynamische Zustände nahe dem Kalkkohensäuregleichgewicht (Shiraki and Brantley, 1995):

$$R = k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}} - k_4 a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-} \quad (2)$$

Dabei ist R die Reaktionsrate; k_i sind kinetische Koeffizienten, die eine Funktion der Temperatur und dem CO_2 -Partialdruckes sind. Mit a ist die jeweilige Aktivität (nicht Konzentration) der beteiligten Ionen bezeichnet.

Dreybrodt et al. (1991) stellten aber fest, dass die Ausfällung von Calcit von der geometrischen Struktur der Kristalle abhängt. Das Modell von Buhmann and Dreybrodt (1985 a,b) nimmt daher an, dass einem kleinen V zu A Verhältnis (V =Volumen der Lösung, A =Fläche des Calcits) die Bildungsraten durch die langsame Reaktion



dominiert wird.

Wenn $V/A < 0.1$ cm ist, gilt für stagnierende, laminare und turbulente Fließbedingungen gleichermaßen, dass die Mineralwachstumsraten drastisch unter dem des PWP Modells liegen können. Daher wurde die langsame Reaktion von HCO_3^- zu CO_2 in einem modifizierten PWP-Modell (Dreybrodt et al. 1997) in der Form berücksichtigt; dass k_4 in Gl. 2 mit einem empirischen Faktor $f < 1$ multipliziert wird und somit eine natürliche Inhibition bei der Ausfällung simuliert. Ferner wurde festgestellt, dass die Ausfällungsrate im Grundwasser um bis zu 2 Größenordnungen unter den Lösungsraten liegen kann.

Inhibitoren sind anorganische oder organische Substanzen, die auf verschiedene Weise das Kristallwachstum verhindern oder verlangsamen. Eine Möglichkeit im Fall von Calcit ist, dass der Inhibitor mit Ca^{2+} Ionen im Wasser einen Komplex bildet und auf diese Weise das Ionenaktivitätsprodukt in Gl. 1 verändert und damit auch den $\text{SI}_{\text{Calcit}}$. Ein anderer Prozess kann die Sorption des Inhibitors auf den aufwachsenden Kristallen sein, wodurch ein weiteres Wachstum des Calcits verhindert bzw. verlangsamt wird.

Im laufenden Projekt kommt ein organischer, biologisch abbaubarer Inhibitor zum Einsatz. Dieser Inhibitor ist eine Mischung von wasserlöslichen und biologisch abbaubaren Polycarboxylaten mit ca. 50 Gew% Wasser und 16 Gew% Kohlenstoff (Eichinger 2016, Zotzmann und Rehenspurg 2014). Chhim et al. (2017) untersuchten den Effekt von Polycarboxylaten in Wasser und die Sorption an Calcitkristallen und das Blockieren des Kristallwachstums. Je größer die Zahl von Carboxylgruppen, umso effektiver wird das Kristallwachstum unterbunden. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Lei et al. (2012). Andererseits binden Carboxylgruppen aber auch Kationen (z. B. Ca^{2+} und Mg^{2+}) durch Komplexbildung.

In einem reaktiven Transportmodell kann dies modelltechnisch durch Oberflächenkomplexierung bzw. Komplexbildung innerhalb der wässrigen Phase abgebildet werden. Für die Modellierung thermodynamischer Reaktionen, wie die Bindung des Inhibitors an Calcitkristalle durch Oberflächenkomplexierung oder an Ca^{2+} -Ionen, müssen jeweils $\log_{10} K$ -Werte aus Laborversuchen ermittelt werden. Problematisch ist vor allem, dass es sich nicht um eine bestimmte Substanz, sondern um eine unbekannte Mischung verschiedener Polycarboxylate handelt. Neben dem Einfluss des Inhibitors auf die Carbonatausfällung aus einem bezüglich Calcit übersättigtem Wasser muss das reaktive Transportmodell auch den biologischen Abbau des Inhibitors unter anaeroben Bedingungen berücksichtigen und simulieren. Der biologische Abbau von Inhibitoren unter aeroben

Bedingungen ist recht gut untersucht (Harris 2011); für anaerobe Bedingungen ist dies aber nicht der Fall. A priori kann davon ausgegangen werden, dass der biologische Abbau bei niedrigen und hohen Temperaturen geringer ist als im Bereich von 40 °C bis 60 °C, da in diesem Bereich Mikroorganismen bessere Lebensbedingungen als bei niedrigen und hohen Temperaturen haben. Bei Temperaturen von 120 °C bis 130 °C wäre zudem eine thermische Zersetzung denkbar. Im BMWI-Projekt Thermoinhibitor (Zotmann und Rehenspurg 2014) verhielt sich der 1:1 mit Wasser verdünnte Inhibitor bei einem Druck von 10 bar und 150 °C zumindest über einen Zeitraum von 4 Wochen vergleichsweise stabil. Allerdings verhielten sich die einzelnen Komponenten des Inhibitors bei genauerem Hinsehen durchaus unterschiedlich. In einem zweiten Teilprojekt (Projekt ID: 0325424B) wurde der Inhibitor in verschiedenen Konzentrationen zwischen 38 und 62 °C und unter Anwesenheit von Bakterien untersucht. Anhand der Bildung von CO₂, CH₄ und H₂ konnte der mikrobiologische Abbau nachgewiesen werden, der nach 215 Tagen abgeschlossen war.

2. Eindimensionale thermodynamische Simulation einer geothermischen Dublette

Im Modellgrundwasserleiter herrschen Temperaturen von ca. 123 °C bei einem Druck von ca. 340 bar (3.400 m Tiefe unter GOK). Modelliert man die wasserchemische Analyse mit PHREEQC und nimmt die dortigen Druck- und Temperaturbedingungen an, dann ist der Calcit-Sättigungsindex $SI_{\text{Calcit}} -0,03$. Unter Berücksichtigung des Analysenfehlers bedeutet dies, dass sich das Grundwasser mit Calcit im Gleichgewicht befindet. Dies ist aufgrund der hohen Verweilzeiten im Aquifer auch zu erwarten. Hinsichtlich Dolomit ist das Grundwasser im Aquifer allerdings signifikant untersättigt ($SI_{\text{Dolimit}} -1,01$)

Das 1D reaktive Transportmodell in PHREEQC basiert auf der Finiten-Differenzen-Methode. Dabei wurde eine Zellgröße von 117 m gewählt. Eine Sensitivitätsanalyse zeigte, dass eine Verfeinerung des Gitters keinen nennenswerten Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Wasseranalyse am Brunnenkopf wurde als Anfangsbedingung und als Randbedingung für den Grundwasserleiter benutzt. Als mittlerer Durchmesser wurden 224,5 mm für den Förderbrunnen angesetzt. Als Zeitschritt wurden 400 Sekunden eingestellt. Bisher wurde mit einer Förder- und Injektionsrate von 150 l/s unter quasi-stationären Bedingungen gearbeitet. Abb. 1 zeigt den berechneten Sättigungsindex SI_{Calcit} für die vier Kompartimente (Förderbrunnen, Wärmetauscher, Injektionsbrunnen, Ausbreitung im Aquifer) des reaktiven Stofftransportmodells.

Im Förderbrunnen nimmt der Druck linear ab, während der CO₂-Partialdruck (pCO₂) sich nicht linear gemäß der Robinson-Peng-Zustandsgleichung ändert. Damit ändert sich auch das Löslichkeitsprodukt für Calcit. Als Konsequenz daraus steigt der Sättigungsindex auf einen Wert von ca. 0,23 im Bereich der Unterwasserpumpe und ca. 0,28 am Brunnenkopf; das Wasser ist damit hinsichtlich Carbonat übersättigt (Abb. 1, Phase 1). Im Wärmetauscher wird das Wasser auf 60 °C gekühlt; damit ändert sich der SI_{Calcit} von Übersättigung in Untersättigung ($SI_{\text{Calcit}} -0,7$ / Abb. 1, Phase 2). Bei der anschließenden Injektion bleibt die Temperatur nahezu unverändert, aber der Druck nimmt zu. Als Konsequenz erreicht der SI_{Calcit} mit ca. -0,95 seinen niedrigsten Wert (Abb. 2, Phase 3) und ist hinsichtlich Calcit extrem untersättigt. Erst nach der Erwärmung im Grundwasserleiter erreicht das Wasser wieder seinen ursprünglichen SI von $\pm 0,05$ (Abb. 2, Phase 4). Dies ist das Szenario ohne Annahme von Calcit ausfällung im Bereich des Förderbrunnens und im Eingangsbereich des Wärmetauschers und entspricht daher nicht der Realität.

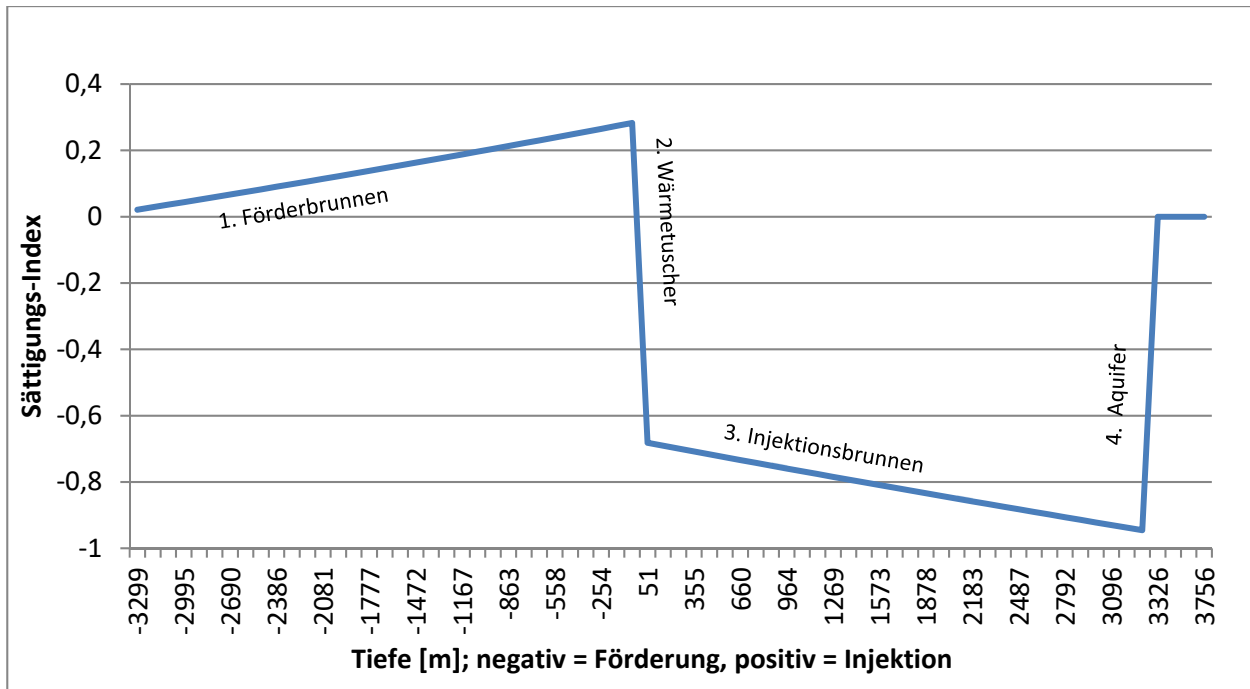


Abb. 1: Calcit-Sättigungsindex im 1D-Modell. Phase 1: Druck von 335 bar am Boden, 10 bar am Brunnenkopf, Temperatur 123 °C. Phase 2: Druck von 10 bar, Temperatur nimmt von 123 °C auf 60 °C ab. Phase 3: Zunahme des Drucks von 10 bar am Brunnenkopf auf 335 bar am Brunnenfuß. Phase 4: Druck von 335 bar und Zunahme der Temperatur von 60 °C auf 135 °C im Aquifer.

Wenn das Grundwasser in der Förderbohrung zur Oberfläche gepumpt wird, gibt das Wasser zunächst Wärme an den Ringraum um den Brunnen ab; dieser Effekt lässt aber bei einem quasi-konstanten Förderstrom schnell nach, weil die Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen vergleichsweise gering ist. Dies führt dazu, dass nach kurzer Zeit das Grundwasser am Kopf des Förderbrunnens nahezu die Temperatur des Grundwasserleiters hat. Ohne Annahme einer Calcitfällung erreicht das Wasser am Brunnenkopf (120 °C und 10 bar) einen SI_{Calcit} von 0,33; das Wasser ist somit deutlich übersättigt und hat die Tendenz, Calcit abzuscheiden und dies wird in der Realität im Kraftwerk beobachtet. Allerdings ist die Abscheidung von Calcit kinetisch kontrolliert, denn wäre dem nicht so, würden 0,29 mmol Calcit pro Liter ausfallen. Das wären bei Annahme einer Förderrate von z.B. 140 l/s 350 kg Calcit (CaCO_3) pro Tag.

3. Modellierung der Kinetik der Calcitausfällung

Daher darf die Ausfällung in dem Modell nicht thermodynamisch, sondern muss als kinetisch kontrollierte Reaktion modelliert werden. Dies erfolgt in dem 1D-PHREEQC-Modell mit Hilfe einer modifizierten PWP-Gleichung. Die Modifizierung ist notwendig, weil die Situation in einem Geothermiekraftwerk nicht ohne weiteres mit einem Grundwasserleiter zu vergleichen ist. Zumindest gibt es zu Beginn der Inbetriebnahme kein abgeschiedenes Carbonat in der Förderbohrung, im Wärmetauscher oder der Injektionsbohrung. Damit stehen auch keine Kristallisationskeime zur Verfügung, an denen das Kristallwachstum beginnen kann. Daher wurde die PWP-Gleichung in dem Modell um einen empirischen Faktor f in Anlehnung an die Arbeiten von Dreybrot et al (1991) erweitert, der nur im Fall der Übersättigung wirksam wird. Damit war es möglich, die Förderung von Grundwasser mit einer realistischen Ausfällung von Calcit-Scales in der Steigleitung des Förderbrunnens und im Wärmetauscher zu simulieren.

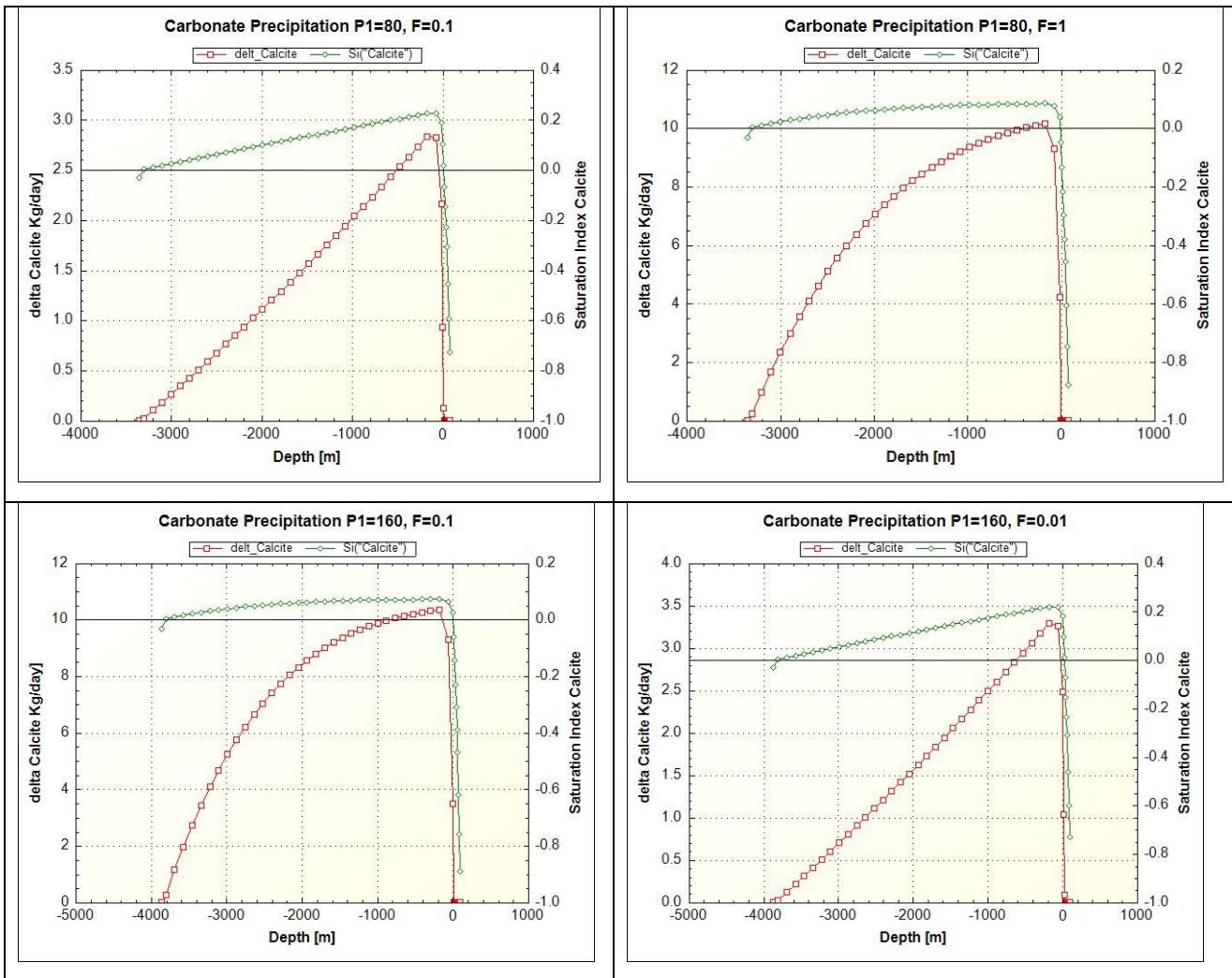


Abb. 2 zeigt die Ergebnisse von Modellierungen mit unterschiedlichen Parametern (P1 und F). P1 ist dabei das Verhältnis von Oberfläche zu Wasser und F der Skalierungsfaktor. Für die finale Kalibrierung wird die Abschätzung der Carbonat-Ausfällungen in der Förderbohrung und im Wärmetauscher verwendet..

4. Modellierung der Inhibition

Alle bisher vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Inhibitor aus biologisch abbaubaren Polycarboxylaten sowohl als Komplexbildner als auch durch Oberflächensorption auf Calcitkristallen wirksam ist. Die theoretisch mögliche Modellierung beider thermodynamischer Prozesse erscheint angesichts der Datenlage als unrealistisch. Daher wird zunächst eine Modellierung der Komplexbildung von Ca^{2+} durch die Carboxylgruppen ins Auge gefasst, weil dies operational der einfachere Weg ist. Die \log_k Werte dazu werden aus Laborversuchen mit unterschiedlichen Inhibitorkonzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, dem pH-Wert und der Bestimmung freien Ca^{2+} Ionen mittels einer Calcium selektiven Elektrode ermittelt. Zudem wird angenommen, dass Druckunterschiede zwischen 1 und 350 bar keinen wesentlichen Einfluss haben. Ferner wurden die verfügbaren Daten hinsichtlich der Stabilität des Inhibitors als Funktion von Druck und Temperatur zusammengestellt. Daraus wird eine empirische Gleichung erstellt, die den mikrobiologischen anaeroben Abbau des Inhibitors über die Zeit beschreibt. Noch offen ist die Frage, inwieweit die Bildung von Metaboliten inklusive der Endprodukte CO_2 , Methan und Wasserstoff vom Modell zuverlässig abgebildet werden kann.

5. Ergebnisse

Die Bildung von carbonatischen Ausfällungen kann durch ein reaktives Stofftransportmodell beschrieben werden, dass sowohl thermodynamische als auch kinetisch kontrollierte chemische Reaktionen berücksichtigt. Ebenso ist es möglich, den Einfluss von biologisch abbaubaren Inhibitoren in das Modell zu integrieren. Damit können durch das reaktive Stofftransportmodell die optimalen Inhibitor Konzentrationen ermittelt werden, wenn die thermodynamischen Konstanten des Inhibitors bekannt sind.

Quellenangaben

- BUHMANN D. & DREYBRODT W.: The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas: 1. Open system. *Chem. Geol.*, 48, (1985a), 189-1211
- BUHMANN D. & DREYBRODT W.: The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas: 2. Closed system. *Chem. Geol.*, 53, (1985b), 109-124
- CHIM, N., KHARBACHI, C., NEVEUX, T., BOUTELEUX, C., TEYCHENÉ, S., BISCANS, B.: Inhibition of calcium carbonate crystal growth by organic additives using the constant composition method in conditions of recirculating cooling circuits. *Journal of Crystal Growth*, 472, (2017), 35-45.
- DREYBRODT W., BUHMANN D.: A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chem. Geol.*, 90, (1991), 107-122.
- EICHINGER, F.: Anwendung von verschiedenen Inhibitoren zur Vermeidung von Ausfällungen und Korrosion in Tiefengrundwassersystemen im Molassebecken und Norddeutschen Becken - Thermoinhibitor, Schlussbericht, Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie. (2016)
- HARRIS, K. : Biodegradation and testing of scale inhibitors. *Chemical Engineering*, 118, (2011), 49-53.
- LEI L., ZHOU Y., HUANG J., YAO Q., LIU G., ZHANG P., SUN W., WU W.: Carboxylate terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmental inhibitor in cooling water systems, *Desalination*, 304, (2012), 33-40.
- PLUMMER L. N., WIGLEY T. L. M., PARKHURST D. L.: The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm. CO₂, *Amer. J. Sci.*, 278, (1978), 537-573.
- SHIRAKI R., BRANTLEY S. L.: Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100 °C: An evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, (1995), 1457-1471.
- DREYBRODT W., EISENLOH L., MADARY B., RINGER S.: Precipitation kinetics of calcite in the system CO₂-H₂O-CaCO₃: The conversion to CO₂ by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, (1996), 3375-3381
- ZOTZMANN J. & REHENSPURG S.: Anwendung von verschiedenen Inhibitoren zur Vermeidung von Ausfällungen und Korrosion in Tiefengrundwassersystemen im Molassebecken und Norddeutschen Becken, Abschlussbericht, Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie, (2014).