

# **Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen**

## **Abschlussbericht**

H. Schröder & A. Hesshaus (Hrsg.)

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 0329937A:

„Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen – Aspekte der  
langfristigen Betriebssicherheit und der zukünftigen Technologie geothermischer  
Anlagen in Deutschland“

Gefördert durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und  
Reaktorsicherheit im Zeitraum: 01.05.2004 – 31.12.2008

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2  
30655 Hannover  
0511/ 643 3340  
Annalena.Hesshaus@bgr.de

Tgb. Nr. (BGR): B3.3 10703/09

Juni 2009

## **Autorenliste:**

(Aktuelle Anschriften)

**Dr. Hartwig Schröder (Projektleiter)**

enpros consulting GmbH  
Schweinauer Hauptstraße 80  
90441 Nürnberg  
0911/ 217 5741  
Hartwig.schroeder@enpros.de

**Dr. Ing. Dirk Bettge**

Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin  
Tel. 030-8104-1512  
dirk.bettge@bam.de

**Dr. Vinzenz Brendler**

Forschungszentrum Dresden Rossendorf  
Bautzner Landstraße 400  
01328 Dresden  
0351/ 260 2430  
v.brendler@fzd.de

**Dr. Martin Krüger**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2  
30655 Hannover  
0511/ 643 3102  
Martin.Krueger@bgr.de

**Dr. Christian Ostertag-Henning**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2  
30655 Hannover  
0511/ 643 2884  
Christian.Ostertag-Henning@bgr.de

**Dr. Andrea Seibt**

BodenWasserGesundheit GbR  
Seestraße 7A  
17033 Neubrandenburg  
0395/ 569 4222  
Bwg-a.seibt@t-online.de

**Dr. Manfred Teschner**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2  
30655 Hannover  
0511/ 643 2846  
Manfred.Teschner@bgr.de

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
1 Kurzdarstellung .....	3
1.1 Aufgabenstellung.....	4
1.2 Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens .....	4
1.3 Stand von Wissenschaft und Technik zum Beginn des Vorhabens .....	5
1.4 Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und anderen Stellen .....	6
1.5 Planung und Ablauf des Vorhabens .....	6
1.6 Literatur .....	7
2 Überregionale Aspekte der Geothermie.....	9
2.1 Gas- und Wassergeochemie von Thermalsolen.....	9
2.2 Methoden zur Thermalwasserprobennahme und Analytik .....	9
2.2.1 Thermalwasserprobennahme .....	10
2.2.2 Gasprobennahme .....	17
2.3 Ergebnisse der Gas- und Thermalwasseranalytik.....	20
2.3.1 Bayerisches Molassebecken .....	22
2.3.2 Oberrheingraben.....	24
2.3.3 Norddeutsches Becken.....	27
2.4 Organische Geochemie der Thermalwässer von Deutschland .....	32
2.4.1 Typische, standortunspezifische, organische Inhaltsstoffe.....	32
2.4.2 Besonderheiten der Standorte Neustadt-Glewe und Pullach .....	33
2.5 Korrosions- und Scalebildungsprozesse innerhalb von Geothermieranlagen .....	35
2.5.1 Sättigungsberechnungen und potenzielle Ausfällungsprodukte .....	35
2.5.2 Ablagerungen an Installationen der Förderanlagen.....	48
3 Regionale Aspekte der Pilotanlage Neustadt-Glewe .....	58
3.1 Mikrobiologische Untersuchungen im Thermalkreislauf der Geothermieranlage Neustadt-Glewe .....	58
3.2 Bildung von Ablagerungen der Geothermieranlage Neustadt-Glewe .....	62
3.2.1 Ablagerungen an den Wärmetauschern der Geothermieranlage Neustadt-Glewe ..	62
3.2.2 Ablagerungen in der Injektionsbohrung der Geothermieranlage Neustadt-Glewe ..	69
3.2.3 Ablagerungen am Sondenkopf .....	71
3.3 Auswertung der Pumpenschäden.....	76
3.3.1 Pumpenschaden Neustadt-Glewe .....	76
3.3.2 Pumpenschaden Reichstagsgebäude .....	79
3.3.3 Pumpenschaden Soultz-sous-Forêts.....	84

3.3.4	Zusammenfassung .....	91
3.4	Online Gasmonitoring im Anlagenbetrieb .....	92
3.4.1	Aufbau von Bypass und Gasseparator .....	92
3.4.2	Gaschromatographische Analysen .....	95
3.4.3	Aromatische Kohlenwasserstoffe in der Thermalsole .....	102
3.4.4	Dauermonitoring .....	102
3.4.5	Einfluss des Anlagenbetriebes auf die Messergebnisse .....	104
3.5	Materialuntersuchungen beschichtete Werkstoffe und Verbundwerkstoffe .....	111
3.5.1	Verwendete Beschichtungen in der GHZ Neustadt-Glewe .....	111
3.5.2	Erfahrungsbericht zu den eingesetzten Beschichtungsmaterialien .....	115
3.5.3	Auswahl der Beschichtungen für die experimentellen Untersuchungen im Bypass .....	118
3.5.4	Versuchsstand .....	122
3.5.5	Versuchsdurchführung .....	126
3.5.6	Ergebnisse der Materialuntersuchungen im Bypass .....	127
3.5.7	Fazit .....	131
4	Zusammenfassung .....	132
5	Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	133
6	Ergebnisse Dritter .....	134
7	Veröffentlichungen .....	134

# 1 Kurzdarstellung

Dr. Hartwig Schröder, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Derzeit werden in Deutschland 14 Geothermieranlagen betrieben. Sie nutzen Thermalwässer unterschiedlicher Mineralisation und Temperaturen, diese reichen von 36 bis 160° C. Die jüngsten Anlagen, Landau und Unterhaching, weisen mit 160 bzw. 130° C die höchsten Temperaturen auf, beide sind seit Anfang 2008 in Betrieb. Mehrjährige Erfahrungen in der Betriebsführung gibt es in Deutschland lediglich für Anlagen im Temperaturbereich bis etwa 100° C. Insbesondere die hohen Temperaturen und der hohe Salzgehalt beanspruchen einzelne Anlagenteile stark. Die Anforderungen werden also durch den Bau von Geothermiekraftwerken und die damit verbundenen höheren Thermalwassertemperaturen künftig steigen. Dies stellt die Wissenschaft und Anlagenbetreiber vor eine neue Herausforderung.

Der vorliegende Bericht des Teilprojekts zum Verbundprojekt „Langfristige Betriebsicherheit geothermischer Anlagen“ soll zur Weiterentwicklung der Anlagentechnologien und des geowissenschaftlichen Know-hows beitragen. Das Projekt baut auf die Betriebserfahrungen bestehender Anlagen, insbesondere auf die Erfahrungen, die seit 1995 in Neustadt-Glewe gesammelt wurden auf. Folgende Schwerpunkte wurden bearbeitet:

- Ablagerungen und Korrosion an kritischen Anlagenteilen
- Werkstoffbeständigkeit
- Entstehung von natürlicher Radioaktivität
- Fragen der Reservoiralteration
- Aspekte der Thermalwasser- und Gasgeochemie

Die Aspekte und Problemstellungen hängen mehr oder weniger stark von den regionalgeologischen Gegebenheiten des jeweiligen Anlagenstandorts ab. So werden im Norddeutschen Becken und im Oberrheingraben meist hoch mineralisierte Wässer zur Wärme- bzw. Stromerzeugung genutzt. Die Entstehung von Ablagerungen und Korrosion können als Folge auftreten bzw. müssen in der Anlagenplanung berücksichtigt werden. Im Bayerischen Molassebecken sind die Salzgehalte dagegen deutlich geringer und damit die ebenfalls Gefahr des Auftretens bestimmter Korrosionstypen. Innerhalb des Projektes wurde versucht, diesen regional unterschiedlichen Aspekten Rechnung zu tragen, indem an Anlagen aus den drei genannten geothermischen Provinzen Proben genommen wurden. Der vorliegende Bericht diskutiert die einzelnen regionalen Aspekte hinsichtlich ihres Einfluss auf die Betriebssicherheit geothermischer Anlagen.

Das überregionale Untersuchungsprogramm beinhaltet Gas-, Wasser- und Feststoffproben, die an unterschiedlichen Anlagen im Oberrheingraben, im Molassebecken und im Norddeutschen Becken genommen wurden. Vor allem die Zusammensetzung der Thermalwässer gestattet eine Einschätzung hinsichtlich des Korrosions- und Scale-Bildungspotenzials (das Risiko der Entstehung von Ablagerungen) an den jeweiligen Standorten und Anlagen. Diese Einschätzung ist vor dem Hintergrund der Betriebssicherheit außerordentlich wichtig, da Werkstoffe und Anlagenfahrweise auf das jeweilige geochemische Milieu abgestimmt werden müssen.

Flankiert werden die Felduntersuchungen von einem Untersuchungsschwerpunkt an der Geothermieranlage in Neustadt-Glewe. Dieser beinhaltet eine Vielzahl von Experimenten, die an einem Thermalwasserbypass durchgeführt wurden. Insbesondere hinsichtlich der Bildung von Ablagerungen (Scales) und Korrosion lassen sich aus den Experimenten an der Pilotanlage Neustadt-Glewe Analogschlüsse zu andere Anlagen ziehen.

Vorliegender Bericht soll dazu beitragen die Langzeitbetriebssicherheit von geothermischen Anlagen zu erhöhen und einen dauerhaften wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen. Hierbei

spielen mehrere Faktoren eine Rolle, die nachfolgend diskutiert werden. Insbesondere wegen der hohen Anfangsinvestition für Bohrung und Anlagenbau, die bei Geothermieranlagen zu Projektbeginn geleistet werden, müssen die Betriebskosten gering gehalten werden. Diese werden durch lange Ausfallzeiten, zusätzliche Wartungs- und Umbaumaßnahmen sowie Kosten für nachträgliche Reservoir-Stimulationen erhöht. Um diese zusätzlichen Aufwendungen gering zu halten gibt der Bericht abschließend Empfehlungen, wie das Ausfallrisiko minimiert werden kann.

## **1.1 Aufgabenstellung**

Das Verbundprojekt betrachtet ein breites Spektrum der Geothermie. Die beiden vorrangigen Ziele des Vorhabens waren die Erhöhung der Betriebssicherheit laufender Anlagen und die Identifikation von Risiken in den ersten Projektphasen von neuen Geothermievorhaben. Dies geschieht insbesondere in Hinblick darauf, dass in den nächsten Jahren mit dem Bau von weiteren Geothermieranlagen gerechnet wird.

Hieraus ergibt sich für das Verbundprojekt eine Vielzahl von Fragen, die die Betriebssicherheit beeinflussen. Im Detail kann der Gesamtverbund in folgende Themenkomplexe gegliedert werden:

1. Geochemisch- betriebstechnische Prozesse, die zur Entstehung von Schwermetallrückständen im Thermalwasserkreislauf führen
2. Herkunft und Konzentration gelöster organischer Verbindungen und Betrachtungen zu deren Auswirkungen auf die geothermische Nutzung der Thermalsolen
3. Mobilisierungs- und Ablagerungsprozesse natürlicher Radionuklide
4. Auswirkungen des infolge der zusätzlichen Stromgewinnung veränderten Betriebsregimes auf den Thermalwasserkreislauf (permanent höherer Volumenstrom und höhere Drücke)

Das Projekt wurde im Verbund mit Geothermie Neubrandenburg (GTN) und VKTA Rossendorf e.V. bearbeitet. Viele Einzelfragen erforderten eine enge Zusammenarbeit innerhalb des Verbunds. Beispielsweise wurden durch GTN und die BGR mineralogische Voruntersuchungen für die Untersuchungen des VKTA Rossendorf e.V. zu Ablagerung von natürlichen Radionukliden durchgeführt.

Die globale Aufgabenstellung bestand darin Schwachstellen innerhalb der geothermischen Technologie zu identifizieren und Handlungsempfehlung zu erarbeiten. Hierzu wurden kritische Anlagenbereiche an verschiedenen Standorten untersucht und bewertet. Im günstigsten Fall konnte der Prozess beschrieben werden, der potentiell zu einer Betriebsseinschränkung führt. Der Abschlussbericht versucht Empfehlungen zu geben, wie diese Probleme künftig vermieden werden können. Im folgenden Bericht werden die einzelnen Punkte und Aspekte in eigenen Kapiteln besprochen, die durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe bearbeitet wurden.

## **1.2 Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens**

Die Projektziele erfordern den Einsatz von verschiedensten analytischen und experimentellen Methoden. Innerhalb des Verbundprojektes sind diese Voraussetzungen gegeben. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe deckt, dank der umfangreichen Erfahrungen als geologischer Dienst und der analytischen Ausstattung ihrer Labors, sowohl das Spektrum der wasserchemischen und mineralogischen als auch das der gasgeochemischen Untersuchungen ab. Die experimentellen Voraussetzungen zum Aufbau eines Online-Gasmonitorings und der Materialteststrecke in Neustadt-Glewe wurden durch das Projekt selbst geschaffen. Die ERDWÄRME Neustadt-Glewe GmbH ermöglichte die Durchführung der Messungen und Experimente an der Geothermieranlage Neustadt-Glewe.

### 1.3 Stand von Wissenschaft und Technik zum Beginn des Vorhabens

Der Stand der Wissenschaft und Technik in Bezug auf die geothermische Energiegewinnung in Deutschland ist in verschiedenen neueren Publikationen zusammengefasst worden (u. A. MENZEL et al., 2000; KALTSCHMITT et al., 1999; SCHELLSCHMIDT et al., 2000). Auf internationaler Ebene ist der Entwicklungsstand z.B. in den Publikationen von BARAI et al. (1995), NICHOLSON (1993), STEFANSSON (1997), BOMBARDA & MACCHI (2000), LUND & BOYD (2000) dokumentiert. Neue deutsche Forschungsprojekte, wie z.B. das Verbundprojekt des GFZ „Nutzbarmachung klüftig-poröser Speichergesteine zur abnehmersnahen geothermischen Energieversorgung“ haben vor allem das Ziel, Speichergesteine in größeren Tiefenbereichen und somit mit Formationstemperaturen  $>100^{\circ}\text{C}$  zu erschließen und diese gegebenenfalls so zu stimulieren, dass genügend Formationswasser zufließt. Ein weiterer Ansatzpunkt dieser Forschungsarbeiten ist es, die Stromerzeugung aus Erdwärme unter den deutschen Gegebenheiten zu ermöglichen.

Bei den bisherigen deutschen Forschungsarbeiten im Rahmen der Energieerzeugung aus Erdwärme haben die Faktoren Schwermetallausfällungen, Kohlenwasserstoffe / organische Verbindungen und Radioaktivität kaum Beachtungen gefunden. Das Hauptaugenmerk hinsichtlich der Scaling- und Ausfällungsprodukte wurde auf Karbonate, Sulfate und Silikate gelegt. Für diese Phasen ist, mittels der zur Verfügung stehenden geochemischen Modellierungsprogramme, eine Berechnung der Lösungsgleichgewichte unter veränderten Randbedingungen möglich (SEIBT et al., 2000; KÜHN, 1997). Im Hinblick auf Schwermetallausfällungen existieren aus deutschen Geothermieanlagen bisher nur Erkenntnisse zu mikrobiologisch gesteuerten Sulfid-Fällungen (FIETZ et al., 1992; HOTH et al., 1997; KÖHLER et al., 1997), wie sie aus Erdölfeldern und den entsprechenden Produktionsanlagen schon lange bekannt sind (KLEINITZ & BAK, 1991). Auch die internationalen Publikationen zu Scaling-Problemen in geothermischen Anlagen und Kraftwerken konzentrieren sich vor allem auf Karbonat-, Sulfat-, und Silikatbildungen sowie auf Sulfidphasen und Eisenverbindungen (z.B. ARNORSSON, 2000). Derzeit existieren keine gesicherten Erkenntnisse über die geochemischen Bildungsbedingungen sowie die Prozesse zur Entstehung gediegener Metallverbindungen bzw. entsprechender Oxide und Hydroxide. Die detaillierte Analyse elektro- und radiochemischer Untersuchungen ist hier unabdingbar.

Der Bedeutung der Kohlenwasserstoff-Führung der Thermalwässer für den technologischen Prozess der geothermischen Energiegewinnung in Deutschland ist erst seit den Arbeiten von NAUMANN et al. (1999), NAUMANN (2000), SEIBT et al. (2000) und HOTH et al. (1997) größere Aufmerksamkeit geschenkt worden. NAUMANN (2000) hat mehrmalige Messungen der Gaszusammensetzung in Neustadt-Glewe durchgeführt und daraus auch technologische Konsequenzen abgeleitet. Ergebnisse ähnlich ausgerichteter internationaler Untersuchungen finden sich in den Proceedings der letzten europäischen Geothermie-Konferenz in Ungarn (European Geothermal Conference, 25. - 30. Mai, 2003, Szeged, Ungarn) und des letzten Welt-Geothermie-Kongresses in Japan (World Geothermal Congress 2000, 28. Mai – 10. Juni, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan).

Aus der Erdöl- bzw. Erdgasindustrie ist die Ablagerung und Anreicherung natürlicher Radionuklide in den Pipelines bekannt (MENDE, 1998). Dies führt in der Regel zu einer Entsorgung dieser Rohrleitungen in speziellen Anlagen (SAPPOK, 1998). Nur vereinzelt sind in Deutschland bisher Thermalwässer aus geologischem bzw. balneologischem Interesse auf ihren Radionuklidgehalt hin untersucht worden (interne GTN Unterlagen, z.B. BRUNNER 1991). Diese Untersuchungen sind jedoch nur bedingt auf die Gegebenheiten des Geothermie-Heizwerkes Neustadt-Glewe, auf Grund der wesentlich größeren Stoffmengen und Entnahmetiefen, übertragbar. Das Thema der natürlichen Radioaktivität in geothermischen Anlagen und die Betrachtung möglicher Prozesse für deren Anreicherung findet auch international bisher wenig Beachtung. Ausdruck dessen ist, dass sich kein

einzigem Beitrag auf den letzten Geothermie- Kongressen in Japan (2000) und Ungarn (EGC 2003) diesem Thema gewidmet hat.

## 1.4 Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und anderen Stellen

Der Gesamtverbund besteht aus den drei gleichwertigen Partnern Geothermie Neubrandenburg (GTN), Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Die BGR arbeitete darüber hinaus mit weiteren Firmen und Institutionen zusammen:

**ERDWÄRME Neustadt-Glewe GmbH** war, als Betreiber der Geothermieanlage in Neustadt-Glewe, für den Bau und die Betriebsführung des Bypasses verantwortlich, darüber hinaus bestand eine enge Zusammenarbeit mit der BGR, GTN und BWG sowie dem VKTA e.V. bei vielen Untersuchungen und Experimenten, die in Neustadt-Glewe durchgeführt wurden.

**BodenWasserGesundheit (BWG) GbR Neubrandenburg** führte die Probennahmen innerhalb des Projektes durch und stellte die Ergebnisse dem Verbund bereit. Bei der Durchführung der Untersuchungen zu beschichteten Werkstoffen bestanden Kooperationen zu GTN, BGR und ERDWÄRME.

Die **Bundesanstalt für Materialforschung und –Prüfung (BAM)** arbeitet bei den Untersuchungen zu Pumpenschäden mit der ERDWÄRME und der BGR zusammen. Informationsaustausch bestand bei dieser Fragestellung zur Herstellerfirma der Pumpe, der Firma Centrillift.

Innerhalb der **BGR** bestanden Zusammenarbeiten mit verschiedenen Fachreferaten. Für die Leitung des Projektes war das Referat „*Nutzung des tieferen Untergrunds*“ verantwortlich. Wesentliche Fragen des Projektes wurden in den Referaten „*Organische Geochemie*“, „*Gasgeochemie*“, „*Geo-Mikrobiologie*“ und „*technische Mineralogie*“ bearbeitet.

## 1.5 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Ablauf des BGR-Teilprojektes hat sich zeitlich wie folgt gegliedert:

- Technische Umrüstung der Geothermieanlage Neustadt-Glewe
- Aufbau einer Thermalwassermess- und Teststrecke
- Flankierende Thermalwasseranalysen in Neustadt-Glewe
- Probennahme an kritischen Anlagenteilen in Neustadt-Glewe
- Betrieb eines Online-Gasmessungssystems am Bypass (Radon, Methan, Kohlendioxid, Stickstoff, Ethan und andere)

Im Sommer 2006 erfolgte die Bewilligung der Aufstockung des Verbundprojektes, sodass ergänzend zu den bestehenden Untersuchungen weitere hinzukamen, die sich zeitlich wie folgt in das laufende Projekt eingliedern:

- Mikrobiologische Untersuchungen an Ablagerungen und Wasserproben aus Neustadt-Glewe
- Weitere Optimierung der Gasmessungen am Bypass
- Untersuchung des Pumpenschadens von Oktober 2005 in Neustadt-Glewe
- Untersuchung an der Injektionsbohrung in Neustadt-Glewe (Kamerabefahrung)
- Probennahmen und Analysen an den Standorten:

- Waren



- Neubrandenburg
- Landau
- Pullach
- Unterhaching
- Riehen (Schweiz)
- Feststoffprobennahme an den Wärmetauschern in Neustadt-Glewe
- Auswertung der regionalen und überregionalen Wasser- und Feststoffanalysen

Die Aufzählung gibt die zeitliche Gliederung des Projektes wieder. Die einzelnen Aufgaben, die sich aus der Bearbeitung ergeben werden in den Kapiteln des Projektberichtes von den Bearbeitern detailliert beschrieben. Der Bericht selbst ist inhaltlich gegliedert und versucht die Untersuchungen entsprechend ihrer überregionalen Bedeutung darzustellen. Es hat sich bei der Berichtserstellung als sinnvoll erwiesen zunächst die überregionalen Aspekte darzustellen und dann auf den regionalen, experimentellen Teil des Projektes einzugehen. Abschließend werden die regionalen und überregionalen Aspekte zusammengefasst und Handlungsempfehlungen für den Bau künftiger Anlagen gegeben.

## 1.6 Literatur

ARNORSSON, S. (2000): Injection of waste geothermal fluids: chemical aspects. In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings, S. 3021-3026.

BARIA, R., BAUMGÄRTNER, J., GERARD, A. & GARNISH, J. (2000): The European HDR Programm: Main targets and results of the deepening of the well GPK2 to 5000 m. In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings, S. 3643-3652.

BOMBARDA, P. & MACCHI, E. (2000): Optimum cycles for geothermal power plants. - In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings, S. 3505-3510.

BRUNNER, G. (1991): Gutachten zur natürlichen Radioaktivität des Thermalwassers von Waren und Neubrandenburg. Unveröff. Bericht, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Leipzig, S. 23.

FIETZ, J., HENNING, K.-H., KÖHLER, M. & KELLNER, T. (1992): Untersuchungen an Feststoffen aus dem Thermalwasser der Geothermieanlage Neubrandenburg.- Z. geol. Wiss. 20 (4); Berlin (Akademieverlag), S. 313 – 317.

HOTH, P.; SEIBT, A.; KELLNER & T.; HUENGES, E. (Hrsg.), (1997): Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- GeoForschungsZentrum Potsdam, Scientific Technical Report STR 97/15.

HOTH, P.; SEIBT, A.; KELLNER, T. & HUENGES, E. (Hrsg.), (1997): Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- GeoForschungsZentrum Potsdam, Scientific Technical Report STR 97/15

KALTSCHMITT, M., HUENGES & E., WOLFF, H. (Hrsg.) (1999): Energie aus Erdwärme. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, S. 265.

KÖHLER, M. & NIESE, S. (1997): Investigation of Environmental Samples by Low-level Gamma Spectroscopy, Workshop LOWRAD96 „Methods and Applications of Low-Level Radioactivity Measurements“, FZR-170, Dresden, S. 127 – 131.

- KÜHN, M., FROSCH, G., KÖLLING, M., KELLNER, T., ALTHAUS, E. & SCHULZ, H. (1997): Experimentelle Untersuchungen zur Barytübersättigung einer Thermalsole.- Grundwasser 3(2) S. 111-113.
- LUND, I. W. & BOYD, T. L. (2000): Geothermal direct use in the United States. - In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings, S. 705-711.
- MENDE, O, BINAS, H.; OVERBECK, R. & BÖRCHERS, F.. (1998): Strahlenschutzaspekte beim Rückbau von Erdgasfördereinrichtungen, Radioaktivität in Mensch und Umwelt, 30. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, Lindau , S. 991 – 992.
- MENZEL, H., SEIBT, P. & KELLNER, T.(2000): Five years of experience in the operation of the Neustadt-Glewe Geothermal Project.- In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings, S. 3501-3504.
- NAUMANN, D. (2000), Salinare Tiefenwasser in Norddeutschland, Scientific Technical Report STR 00/21 GFZ Potsdam, Dissertation.
- NAUMANN, D., ERZINGER, J., ERBAS, K. & FABER, E. (1999), Gasanalytik am Thermalwasser der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe – Ergebnisse und Rekonstruktion der Genese anhand der Isotopie, Scientific Technical Report STR 99/04 GFZ Potsdam (Geothermie Report 99-1), S. 88-101.
- NICHOLSON, K. (1993): Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg., S. 263.
- SAPPOK, M.; QUADE, U. & KREH, R. (1998): Radioaktive Abfälle natürlicher Herkunft aus nichtnuklearen Industrien, Radioaktivität in Mensch und Umwelt, 30. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, Lindau , S. 937-942
- SHELLSCHMIDT, R., CLAUSER, C. & SANNER, B. (2000): Geothermal energy use in Germany at the turn of the Millennium. .- In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings, S. 427-432.
- SEIBT, A., HOTH, P. & NAUMANN, D. (2000): Gas solubility in formation waters of the North-German-Basin –Implications for Geothermal Energy Recovery. .- In: World Geothermal Congress 2000, May 28 -June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, Proceedings; S. 1713-1718.
- STEFANSSON, V. (1997): Geothermal Reinjection Experience. Geothermics, vol. 26, no. 1, S. 99-139.

## 2 Überregionale Aspekte der Geothermie

Die tiefe Geothermie ist, abgesehen von der HDR-Technik, die noch in einem frühen Entwicklungsstadium ist, standortabhängig. Sie ist an Regionen gebunden, an denen die geologischen Voraussetzungen geeignet sind zur wirtschaftlichen Produktion heißer Thermalwässer. Die gegebenen unterschiedlichen geologischen Rahmenbedingungen bringen es mit sich, dass sich die Wässer hydrogeochemisch, je nach Region und Bohrtiefe, erheblich unterscheiden. Die Thermalwässer des Norddeutschen Beckens, die für eine geothermische Nutzung in Frage kommen, haben einen um Größenordnungen höheren Mineralisierungsgrad als die Wässer des Oberen Jura im Bayerischen Molassebecken (eine weitere geeignete Region zur geothermischen Nutzung).

Der unterschiedliche Grad der Mineralisierung und die Wasserzusammensetzung erfordern, dass im Einzelfall die Anlagenplanung auf die lokale Hydrochemie abgestimmt wird. Im Folgenden werden die Themen Gas- und Wassergeochemie sowie Ablagerungen an Förderanlagen unter überregionalen Aspekten diskutiert. Am Anfang des Kapitels wird die wichtige Frage der Thermalwasserprobennahme besprochen. Die Gefahr Proben bereits bei der Entnahme zu verändern ist, insbesondere bei heißen, gashaltigen Lösungen, die unter Druck stehen, groß.

### 2.1 Gas- und Wassergeochemie von Thermalsolen

Eine exakte und vollständige Analyse der Wasserinhaltsstoffe der Thermalsolen und -wässern ist aus verschiedenen Gründen wichtig. Doch bereits bei der Frage nach der Vollständigkeit bestehen große Unsicherheiten. Aus den Ergebnissen müssen Informationen zu folgenden Fragen abgeleitet werden:

- Menge gelöster korrosiver Stoffe wie z.B.  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl^-$  und  $H_2S$
- Vorhandensein von übersättigten mineralischen Phasen
- Gasgesamtgehalt und -zusammensetzung, um den Anlagendruck festzulegen
- Überprüfung der Wasserzusammensetzung im Hinblick auf Arbeitssicherheit und Fragen des Umweltschutzes

Eine Analyse ist vollständig, wenn diese Fragen, die für einen sicheren Betrieb einer geothermischen Anlage nötig sind, sicher zu beantworten sind. In den folgenden Kapiteln werden diese Aspekte dargestellt und an lokalen Beispielen diskutiert.

### 2.2 Methoden zur Thermalwasserprobennahme und Analytik

Dr. Andrea Seibt, BWG BodenWasserGesundheit GbR

Für die Sicherung einer störungsfreien Förderung und Injektion von Tiefenfluid beim Betreiben einer geothermischen Anlage sind neben der Kenntnis physikalischer Parameter auch die aller gelösten Inhaltsstoffe (Minerale und Gase) im Fluid notwendig, um Änderungen im Lösungsgleichgewicht von Mineralphasen prognostizieren zu können.

Für die Wasserprobennahme bei geothermalen Tiefenwässern existieren bislang sehr wenig Vorgaben und Richtlinien. Dieser Umstand widerspricht aber der Bedeutung, die die Beprobung von Tiefwässern, insbesondere im Rahmen der Erschließung von Förderbohrungen und der Langzeitüberwachung von Anlagen, besitzt. Bei der Ermittlung von repräsentativen Fluiddaten können eine Vielzahl von Fehlermöglichkeiten auftreten, die Änderungen der Probe zur Folge haben können. Korrekt durchgeführte Probennahmen sind deshalb ein eminent wichtiges Thema, da die mittels geochemischer Modellierung gewonnenen Ergebnisse nur so genau wie die Analysenergebnisse selbst sein können.

Eine regelmäßige korrekte Fluidbeprobung insbesondere bei der Nutzung hochsalinärer Thermalwässern zur Wärme- bzw. -stromgewinnung ist außerdem wichtig, da gängige geochemische Modellierungsprogramme Grenzen aufweisen (SEIBT 2003). Somit können Änderungen von Lösungsgleichgewichten als Folge geänderter Betriebsführungen bemerkt und eventuell erforderliche Maßnahmen zur Sicherung des Betriebes rechtzeitig eingeleitet werden.

Die folgenden Ausführungen stellen einen Leitfaden für die Durchführung von hydrogeochemischen und gasgeochemischen Feldarbeiten dar. Die Beschreibung beinhaltet neben langjährigen Erfahrungen auch Verfahrensaspekte bei geochemischen Feldarbeiten.

## 2.2.1 Thermalwasserprobennahme

**Vorsichtsmaßnahmen:** Bei Probennahmen in geothermischen Anlagen ist oft große Vorsicht geboten, da die Temperatur des zu beprobenden Fluids  $>100^{\circ}\text{C}$  sein kann und dieses aus Druckleitungen entnommen werden muss. Beim Umgang mit Thermalwasser unbekannter Zusammensetzung sollte beachtet werden, dass neben einer generellen Verbrühungsgefahr auch zum Teil giftige Inhaltsstoffe wie Schwermetalle z.B. Blei enthalten sein können. Auch Arsen und Quecksilber wurden in einzelnen Thermalwässern in höheren Konzentrationen nachgewiesen. Direkte und indirekte Inkorporierung muss deshalb vermieden werden. Durch die Verwendung von Schutzhandschuhen kann ein Hautkontakt vorbeugt werden.

Auch können in Thermalwässern in hohen Anteilen Gase gelöst sein. Während  $\text{H}_2\text{S}$  durch seinen Geruch frühzeitig erkannt wird, kann ausgetretenes  $\text{CO}_2$  sich am Boden oder in Senken sammeln und, wegen seiner Geruchlosigkeit nicht erkannt, zur Erstickung führen. Während Thermalwässer unter Lagerstättenbedingungen meist schwach sauer sind, können technisch separierte Förderwässer hohen pH-Werte von 9 - 9,5 aufweisen. Das Tragen einer Schutzbrille ist anzuraten.

Ansonsten gelten die allgemeinen Regeln beim Umgang mit Chemikalien und beim Arbeiten in einem chemischen Labor, d.h. bei einer Beprobung sollte eine zweite Person zur Sicherheit anwesend sein.

**Probenmaterial- und Ausrüstung:** Bei den Probennahmen können verschiedene Ursachen zu verfälschten Analyseergebnissen führen. In Abhängigkeit der zu untersuchenden Parameter sind die mit dem zu beprobenden Fluid in Berührung kommenden Materialien auszuwählen. Dabei kann eine Beeinflussung der Wasserprobe durch folgende Faktoren bei metallischen Materialien erfolgen:

- Fällung von Wasserinhaltsstoffen
- Adsorption und Chemiesorption
- Desorption von Additiven und Weichmachern
- Korrosion des Rohrmaterials
- Ionenaustauschvorgänge
- Qualitätsverluste des Materials

Aufbauend auf Erfahrungen der Beprobung von Grundwässern (LFU Baden-Württemberg, 1997) und der Probennahmen salinärer Tiefenwässer (SEIBT & HOTH 1997) werden in Tabelle 2.1 handelsübliche und bereits erprobte Materialien aufgeführt. Entsprechend der Eigenschaften wie Sorptionsvermögen, Gasdiffusion und Gebrauchseigenschaften erfolgt die Angabe der damit zu bestimmenden Parameter.

**Tabelle 2.1:** Chemische Bezeichnung verschiedener Schlauchmaterialien und deren Eignung zur Bestimmung von chemischen und physikalischen Parametern. Abkürzung: SM = Schwermetalle

Material-bezeichnung	Chem. Kenn-zeichnung	Einsatz-temperatur	Besonderheiten	Parameter/ Einsatzgebiet			
				Gas	An-organik	Or-ganik	Mikro-biologie
Tygon R3603 -Schläuche	Polyvinyl-acetat-Derivat	max. 74°C	durchsichtig, flexibel, geringe Gasdurchlässigkeit, keine Aussagen zu Sorptionseigenschaften	ja	außer SM	nein	nein
PVC	Polyvinylchlorid	bis 80°C	gute Chemikalien-beständigkeit, enthält Weichmacher,	nein	außer SM	nein	nein
HDPE	Polyethylen	-50°C- 110°C	hohe Festigkeit	nein	ja	nein	ja
PP	Polypropylen	Dampfsterili-sierung bis 121°C	Vergleichbar mit PE, Angriff durch oxidierende Chemikalien, weniger gasdurchlässig als HDPE	nein	außer SM	nein	ja
Silicone	Silikon-kautschuk	Wasser bis 100°C	alterungs-, ozon- und witterungsbeständig, wasserabweisend, ohne Weichmacher	nein	nein	bedingt	nein
Teflon® PTFE	Poly-tetrafluor-ethylen	-200°C-260°C	Oberfläche ist nicht adhäsiv, keine Wasseraufnahme (<0,01%)	nein	nein	ja	nein
Viton® Schläuche	Fluor-kautschuk	-10°C- 200°C	Gasdurchlässigkeit ist gering (ähnlich Butylkautschuk IIR), schwarz, sehr teuer	ja	ja SM bedingt	ja	ja
Butylschlauch	Isobutylen, Isopren Butylkaut	120°C	Gasdurchlässigkeit ist gering, beständig gegenüber H <sub>2</sub> S und NaCl	ja	ja	ja	nein
Neopren® Chemical-Schlauch	ohne Angaben	bis 135°C	weichmacherfrei, flexibel, bis 5mal autoklavierbar, keine Adsorption/Absorption von Flüssigkeiten, teuer	ja	ja	ja	ja
Iso-Versinic® Schläuche	Synthetisches Fluor-elastomer	-20°C-200°C	schwarz, undurchlässig für Gas- und Wasserdampf, sehr teuer	ja	ja	ja	ja
Edelstahl (hoch-legiert)				ja	ja	ja	ja

Der Neopren®- Chemical-Schlauch scheint auf Grund seiner Eigenschaften für die Analyse hochsalinärer Thermalwässer für alle zu bestimmenden Parameter inklusive der Bestimmung des gelösten Sauerstoffes geeignet zu sein und stellt somit eine Alternative zu PTFE dar. Eine kostengünstige Alternative ist der Butylschlauch.

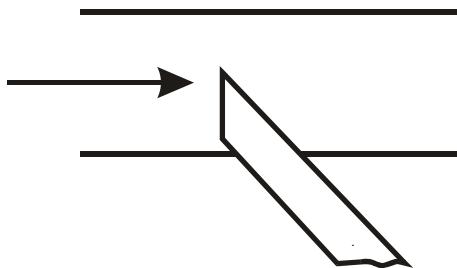
Sind im Thermalwasserkreislauf Entnahmestellen vorhanden, wo die Fluidtemperaturen  $>100^{\circ}\text{C}$  betragen, muss das Fluid über einen Wärmetauscher mit einer Kühlschleife, welche auf Grund der hohen Temperaturen und Drücke aus Edelstahl bestehen sollte, geführt werden. Zu beachten ist, dass chloridhaltige Wässer zur Korrosion von Edelstahl führen. Bei der Analytik der Schwermetalle muss dies berücksichtigt werden. Bei der Untersuchung der organischen Bestandteile im Thermalwasser und der Mikroorganismen ist eine Kühlung über eine aus Edelstahl bestehende Kühlschleife durchaus geeignet.

Neben ungeeignetem Material von Probennahmegeräten, -gefäßen, Schläuchen usw. sind weitere Fehlerquellen auszuschließen:

- Probennahmemechanismus (Ausgasung/Belüftung)
- unzureichende Konservierung der Proben
- ungeeignete Lager- und Transportbedingungen (Entgasungs-, Temperatur- und Zeiteffekte, Lichteinfall, Luftberührung, mikrobieller Abbau, Oxidation, Materialveränderungen)

Für den Transport und die Lagerung sind geeignete, dicht verschließende Gefäße nötig. Hierfür sind entsprechend der zu untersuchenden Parameter Gefäße auszuwählen. Zur Bestimmung von organischen Inhaltsstoffen sind Kunststoffflaschen vollkommen ungeeignet, da auf Grund der Gasdiffusion Verluste der niedrig siedenden Komponenten durch Verdampfung als auch Oxidation durch Luftsauerstoff zu Veränderung der Probe führen. Auch Minderbefunde durch mikrobiellen Abbau können eintreten, wenn die Proben nicht ausreichend gekühlt werden. Generell sollte die Aufarbeitung und Analyse baldmöglichst nach den Probennahmen erfolgen.

**Fluidbeprobung und Vor-Ort-Parameter:** Tiefenwässer mit einer Temperatur kleiner  $100^{\circ}\text{C}$  können direkt über einen Probennahmehahn beprobt werden. Damit keine Entgasungen auftreten sollte der Ablaufstutzen entsprechend der schematischen Darstellung (Abbildung 2.1) in die Hauptleitung zeigen, zumindest aber am Rohrboden angebracht sein. Werden Wässer bei Temperaturen  $>100^{\circ}\text{C}$  beprobt, so ist eine Probennahme unter Kühlung notwendig (Abbildung 2.2). Sollen nicht kondensierbare Gase untersucht werden, so empfiehlt es sich, einen Teilstrom der Förderung über einen Separator zu führen und hier Gase und Fluid zu entnehmen.



**Abbildung 2.1:** Abgang zur Probennahme aus der Hauptleitung

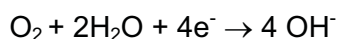


**Abbildung 2.1:** Messung der Online-Parameter Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotenzial, gelöster Sauerstoff und pH-Meter während eines Pumptests

Während der Fluidprobennahme wird eine organoleptische Untersuchung (Farbe, Trübung, Geruch) durchgeführt. In einer Durchflusszelle (Abbildung 2.3) werden die Temperatur, der pH-Wert, die Leitfähigkeit, das Redoxpotenzial (Potentiometer mit Ag/AgCl-Referenzelektrode) und gegebenenfalls der Sauerstoffgehalt (Messung bis 50° C) gemessen. Da die Tiefenwässer in der Regel reduzierende Bedingungen aufweisen, spiegelt die Sauerstoffkonzentration die Dichtheit der Messanordnung gegenüber einem Lufteintrag wider.

Eine Erfassung von gelöstem Sauerstoff im Bereich von 0,1 ppb bis 199,9 ppm bei Temperaturen von 0 - 100° C ist möglich. Die gelöste Sauerstoffkonzentration im Fluid kann, z.B. bei Prozessen wie Anfahrt oder bei Stillstand, mit einem Sauerstoffmessgerät (Modell 2713 der Firma ORBISPHERE Laboratories) unter einer automatischen Temperaturkompensation sehr präzise bestimmt werden.

Der Sauerstoff dringt durch die Membran (Teflon) ein und löst sich in dem zwischen Anode (Silber) und Kathode (reines Gold) befindlichen Elektrolyten (Kaliumchlorid). An der Kathode läuft folgende Reaktion ab:



An der Anode werden die 4 Elektronen kompensiert:



Silber geht unter Bildung von Silberionen und Elektronen in Lösung. Die Silberionen reagieren mit den in der wässrigen Kaliumchloridlösung vorliegenden Chloridionen zu schwerlöslichem Silberchlorid. Das bei diesen Redoxvorgängen hervorgerufene elektrische Potential ist proportional zur in die Zelle eingedrungenen Menge an Sauerstoff. Bezüglich einer möglichen hohen Salinität des Wassers bestehen vom Hersteller keinerlei Einschränkungen. Das Messergebnis muss entsprechend dem Salzgehalt des zu untersuchenden Mediums korrigiert werden.

Für alle vor-Ort-Parameter müssen die Mindestmesszeiten eingehalten werden. Mitunter stellt sich erst nach ca. 1 Stunde Messzeit ein konstantes Redoxpotenzial ein. Der gegen Ag/AgCl-Referenzelektrode bestimmte Eh-Wert wird üblicherweise später auf

Standardwasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet. H<sub>2</sub>S-haltige Wässer bewirken eine Degenerierung der Elektrodenoberfläche. Die Elektrode muss deshalb in Ascorbinsäurelösung zur Regenerierung aufbewahrt werden (Check mit Redox-Standard).



**Abbildung 2.2:** Kühlung des zu beprobenden Fluides über einen Wärmetauscher am Fördersondenkopf der Bohrung in Neustadt-Glewe

Messwerte können außerdem auf Grund ungeeigneter Analysenmethoden und nicht hinreichend beachtete Matrixeffekte falsch sein. Während die Konzentrationsunterschiede bei anorganischen Hauptinhaltsstoffen zwischen der maximal zu erwartenden Konzentration und den minimal zu ermittelnden Werten in der Regel relativ gering sind, können sie insbesondere bei den Spurenbestandteilen mehrere Größenordnungen betragen.

Der Idealfall einer Feldanalytikmethode besteht darin, in kurzer Zeit zuverlässige quantitative Ergebnisse von Summen- oder Einzelparametern zu erhalten.

Die Analysengeräte sollten folgende Eigenschaften aufweisen:

- einfaches und robustes Gerätesystem
- netzunabhängig
- wenig störanfällig im Hinblick auf Temperatur- oder Feuchtigkeitsschwankungen
- nach Möglichkeit tragbar
- geringer Aufwand bei der Probenvorbereitung
- umweltfreundlich, möglichst geringer Anfall von Verbrauchsmaterial und Restchemikalien

Empfehlenswert ist nach einer Checkliste vorzugehen. In dieser Checkliste werden alle relevanten Probennahmeschritte schriftlich dokumentiert, damit sie jederzeit nachvollziehbar sind.

**Vor-Ort-Analysen:** Nicht alle chemischen Analysen können erst im Labor durchgeführt werden, da die Gehalte einiger Inhaltsstoffe sich durch Reaktionen ändern. Gewöhnlich werden NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (teilweise auch CN<sup>-</sup>) im Gelände bestimmt, ebenso HS<sup>-</sup> und die anorganischen C-Spezies. Silizium kann im Gelände untersucht werden, kann aber auch vor Ort durch Verdünnung stabilisiert und dann im Labor analysiert werden. Folgende Methoden können dabei zur Anwendung kommen:



- $\text{NH}_4^+$  - Ammonium (Verlust als  $\text{NH}_3$  oder Oxidation zu  $\text{N}_2$  bis  $\text{NO}_3^-$ ) kolorimetrische Schnellbestimmung, Nachweis über gelb-braune Farbreaktion [Nessler-Methode]
- $\text{NO}_2^-$  - Nitrit (Oxidation zu  $\text{NO}_3^-$ ) kolorimetrische Schnellbestimmung, Nachweis über purpurrote Farbreaktion [Griess-Reaktion]
- $\text{HS}^-$  - Hydrogensulfid (Verlust als  $\text{H}_2\text{S}$  oder Oxidation zu  $\text{SO}_4^{2-}$ ) kolorimetrische Schnellbestimmung, Nachweis als Metylenblau
- C-Spezies:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und/oder  $\text{HCO}_3^-$  und/oder  $\text{CO}_3^{2-}$  (Verluste als  $\text{CO}_2$  unter Alkalisierung des pH-Wertes) alkalimetrische und acidimetrische Titration, Bestimmung durch Titration einer Probe [50 oder 100 ml] gegen HCl und NaOH p.A., je  $c = 0,01$  oder  $0,1$  mol/l; potentiometrische Indikation [pH-Meter]
- Si – Silizium (Orthosilicat) (Verluste durch Ausfällung von amorpher Kieselsäure) kolorimetrische Schnellbestimmung, Nachweis als  $\beta$ -Silico-Molybdänblau

Die Analysensätze enthalten Hinweise für die Reagenzienzugabe, Wartezeiten und Arbeitstemperaturen.

Thermalwässer enthalten gelöstes Kohlendioxid. Je nach pH-Wert liegt dies überwiegend in Form zweier der drei Spezies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  vor. Normalerweise liegt bei Thermalwässern der pH zwischen 4,3 und 8,2. Durch Titration mit HCl (bis 4,3) und NaOH (bis 8,2) ist es möglich, die Equivalentkonzentrationen aller gelösten, anorganischen C-Spezies zu bestimmen. In diesem Falle entspricht die Summe der verbrauchten Equivalente von HCl und NaOH dem TIC (total inorganic carbon; Summenparameter als C oder  $\text{CO}_2$  in mg/l berechnet). Liegt der Start-pH oberhalb 8,2, so wird nur HCl verwendet und zunächst bis 8,2 titriert (KS 8,2), dann bis 4,3 fortgesetzt (KS 4,3).

Folgende Teilproben sollten von jedem Wasser genommen und weiterbehandelt werden (Filtration bei Feststoffgehalten, 0,2 bis 0,45  $\mu\text{m}$ ):

- Kationen-Probe: 50-100 ml, Konservierung der Probe mit  $\text{HNO}_3$  suprapur, um Fällung und Adsorption zu verhindern (pH 2-3)
- Anionen-Probe : 500-1000 ml, ohne Konservierung
- Silizium-Probe: 50-100 ml Probe, Verdünnung zur Stabilisierung 1:10 bis 1:100, je nach erwarteten Siliziumgehalten

In Tabelle 2.2: sind die zur Charakterisierung thermaler Tiefenwässer wichtigen und sinnvollen Parameter inklusive der für die Beprobung notwendigen Behältnisse aufgelistet. Die Unterscheidung von mehreren Oxidationsstufen bei speziellen Kationen wie Eisen<sup>1)</sup>, Mangan und Arsen ist nur dann sinnvoll, wenn keine reduzierenden Bedingungen vorliegen sollten.

**Tabelle 2.2:** Flaschenplan und empfohlene Maßnahmen zur Probenkonservierung

Parameter	Probengefäß	Konservierung
Anionen, Ammonium, Bor	1 Liter, HDPE	original, kühlen 2-5° C
Sulfid	0,5 Liter, HDPE	20 ml Zinkacetatlösung
Silizium	0,1 Liter, HDPE	eventuell Vorlage siliziumfreien Wassers
Kationen inklusive SM	0,1 Liter, HDPE	0,2 µm Filtration, ansäuern mit HNO <sub>3</sub> (suprapur) auf pH < 2
Eisen gelöst (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	HDPE	filtrieren (0,45 µm), ansäuern pH ca. 2
Eisen gelöst (Fe <sup>2+</sup> )	spezielle Sauerstoffflasche (DIN 38406, Teil 1)	ansäuern mit 1 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100 ml
Kohlenwasserstoffe	1 Liter, Glas, braun	original
DOC, TOC	Schliffflasche 1Liter (0,5 Liter)	original: Kühlen 2-5°C, spätestens nach 24 h Analyse; alternativ: NaOH pH > 11
pH-Wert nach CaCO <sub>3</sub> -Sättigung	Glasflasche	Zugabe von 2 g Marmorpulver
Radon	Emaniergefäß	spezielle Probennahme
Natürliche Radionuklide	5 Liter, PE	ansäuern mit HNO <sub>3</sub> auf pH < 2
KS-Wert	spezielle Glasflasche	original
KB-Wert	0,5 Liter, Glasflasche	original

**Labormethoden:** Die restlichen chemischen Analysen werden im Labor durchgeführt. Bis zur Durchführung der Analytik werden die Proben zunächst gekühlt. Gewöhnlich werden folgende Stoffe untersucht (\* = verschiedene Ladungen):

- Kationen: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, (Ba<sup>2+</sup>), Mn\*, Fe\*, Zn<sup>2+</sup>, (sonstige Schwermetalle)
- Amphotere und Komplex-Anionen: B\*, Al\*, Si\*, As\*, Sb\*
- Anionen: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

Folgende Methoden werden für Kationen und einige Amphotere/Komplexanionen verwendet:

- AAS – Atomabsorptionsspektrometrie: (i) Flammen-AAS, (ii) Graphitrohr-AAS und (iii) Hydrid-AAS
- FES – Flammenemissionspektrometrie: Vorteilhaft für Na und K
- ICP-AES – Ionen-gekoppeltes Plasma mit Atomemissionspektrometrie: Ist für emissionsstarke Elemente und starke Salzmatrices oft ungeeignet.

Für die Anionen-Analytik stehen ebenfalls verschiedene instrumentelle Verfahren zur Verfügung:

- IC – Ionenchromatographie
- CFS – Continuum Flow Spectrometry
- Küvettenphotometrie

Des Weiteren stehen die traditionellen Verfahren, wie Titration (z.B. Argentometrie für Cl<sup>-</sup>) oder Gravimetrie (für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) zur Verfügung.

Bei den instrumentellen Verfahren ist das Problem der Eichung zu lösen. Bei Bestimmungen, die sehr genau sein müssen, wie z.B. Si für die Geothermometrie oder bei Bestimmungen einzelner Gehalte gegen eine starke Salzmatrix, wirkt sich der sogenannte Matrixeffekt störend aus, welcher zu Signalveränderungen und damit zu Fehlbestimmungen führt. Dieser kann durch verschiedene Methoden gemindert oder eliminiert werden, so z.B. durch Matrixanpassung der Eichstandards oder besser durch das sogenannte Standardadditionsverfahren.

## 2.2.2 Gasprobennahme

**On-Site-Probennahme:** Bei „on-line“-Gasmessungen können die Gase mittels eines Entgasers freigesetzt werden. Dabei wird das heiße Thermalwasser in einem abgeschlossenen Gefäß, dem Gasseparator, versprüht. Bei hohen Wassertemperaturen kann eine nahezu vollständige Freisetzung der gelösten Gase erreicht werden (> 90 % bei T > 90° C). An der Bypassstrecke der Geothermieanlage Neustadt-Glewe wurde im Anschluss an die Gas/Wasser-Trennung die Zusammensetzung des Gases on-line mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) bestimmt. In einer hohen zeitlichen Auflösung können mit dieser Methode die Gase N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He und H<sub>2</sub> bestimmt werden. Parallel wurde in Neustadt-Glewe Radon mit einem Feldspektrometer bestimmt. Die Gasmessungen an der Bypassstrecke werden im Kapitel 3.4 vorgestellt und diskutiert. Diese Methode kann auch für Kurzzeitmessungen eingesetzt werden. In der Regel werden dabei Einzelproben genommen und die Gaszusammensetzung im Labor analysiert. Das Gas/Wasser-Verhältnis ergibt sich aus dem Verhältnis des Gasflusses und des Thermalwasserabflusses, die an dem Gasseparator bestimmt werden.

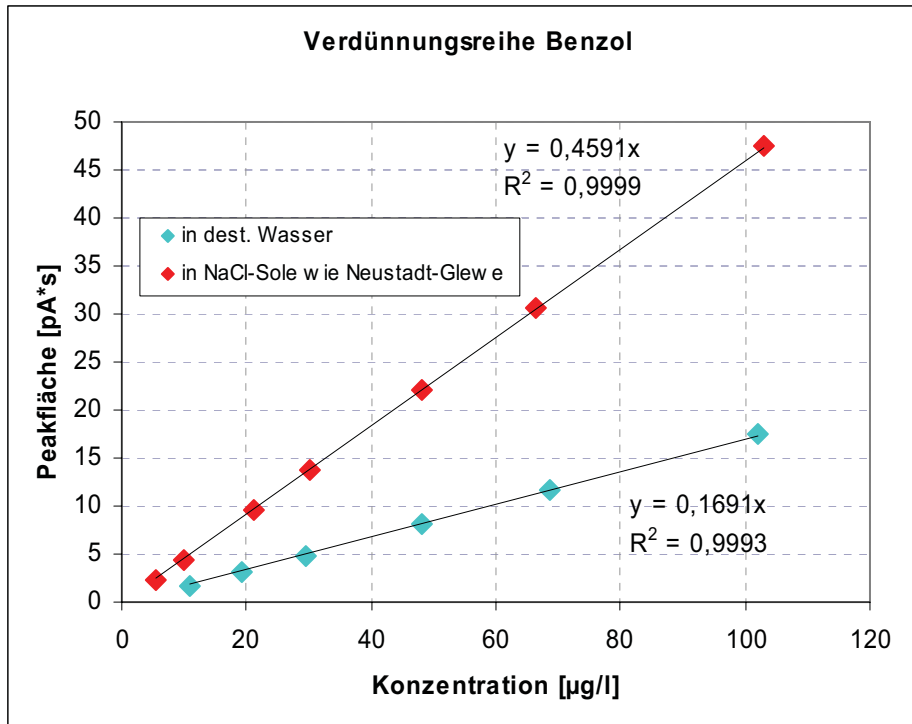
### **Anmerkungen zur Analytik flüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wässern aus geothermischen Anlagen**

Als teils problematisch erwies sich die direkte Übertragung von existierenden DIN-Methoden aus dem Bereich der Umweltanalytik auf die Untersuchung von gelösten organischen Inhaltsstoffen in Wässern aus Geothermieanlagen. Dies sei am folgenden Beispiel ausgeführt:

Im Verlauf der Untersuchungen der Gehalte an BTEX nach DIN 38407, Teil 9 stellte sich heraus, dass eine Anpassung der Ionenstärke der eingesetzten Standardlösungen sowie eine Einstellung der Ionenstärke der untersuchten Wässer aus Geothermieanlagen zwingend erforderlich ist. Dies wird in der zugehörigen DIN-Vorschrift nur als optionale Möglichkeit erwähnt. Die dort vorgeschlagene Zugabe von Kaliumcarbonat ist nicht für alle Tiefenwässer anzuraten auf Grund derer variabler pH-Werte. Anzustreben ist eine Angleichung der Ionenkonzentrationen der eingesetzten Standardlösungen an die jeweiligen Tiefenwasserproben. Falls auf eine Anpassung der Ionenstärke der Standards verzichtet wird, führt dies für die einzelnen untersuchten Substanzen zu Überbestimmungen von 170 bis 260 % (vgl. Tabelle 2.3). Am Beispiel einer Verdünnungsreihe der Verbindung Benzen ist dies in Abbildung 2.4 dargestellt. Eine Nichtanpassung der Ionenstärke der Standardlösungen würde in diesem Fall zu einer Überschätzung der Benzenkonzentrationen um 170 % führen.

**Tabelle 2.3:** Überblick über die sich aus mangelnder Anpassung der Ionenstärke der Standardlösungen ergebenden Überbefunde für einzelne, nach DIN 38407, Teil 9 bestimmte Verbindungen am Beispiel der Ionenstärke der Wässer aus der Anlage Neustadt-Glewe

Verbindung	Überbefund [%]
Benzol	167
Toluol	175
Ethylbenzol	170
m/p-Xylol	181
o-Xylol / Styrol	258



**Abbildung 2.4:** Auswirkungen der Ionenstärke auf das Verteilungsgleichgewicht von Benzen zwischen Wasser- und Dampfphase.

## Literatur

SEIBT, A., HOTH, P., (1997): Untersuchungen im Thermalwasserkreislauf, in: Geothermie Report 97-15: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland, Herausgeber: Peer, Hoth, A. Seibt, T. Kellner, E. Huenges, GeoForschungsZentrum Potsdam, Scientific Technical Report STR 97/15, 116-133, Potsdam.

SEIBT, A. (2003): Geochemische Modellierung der Rotliegend Wässer, Teilbericht zum Abschlussbericht des F/E-Vorhabens: Nutzbarmachung klüftig-poröser Speicher, GeoForschungsZentrum Potsdam.

LFU Baden-Württemberg (1997): Stand des Wissens bezüglich der Beprobung von Grundwasser bei Altlasten, [www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de](http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de) und DVWK Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1990): Einflüsse von Messstellenausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe. DVWK-Mitteilungen 20, 141 S.; Hamburg.

WIERSBERG, T.; SEIBT, A.; ZIMMER, M. (2004): Gas-Geochemische Untersuchungen an Formationsfluiden des Rotliegend der Bohrung Groß Schönebeck 3/90 - In: Huenges, E.; Wolfgramm, M. (Eds.), Sandsteine im In-situ-Geothermielabor Groß Schönebeck : Reservoircharakterisierung, Stimulation, Hydraulik und Nutzungskonzepte, GeoForschungsZentrum, 153-170, Potsdam.

## 2.3 Ergebnisse der Gas- und Thermalwasseranalytik

Dr. Hartwig Schröder, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Dr. Andrea Seibt, BWG BodenWasserGesundheit GbR

Die Ergebnisse der Gas- und Thermalwasseranalytik bilden die Grundlage für die Bewertung der Wässer hinsichtlich ihres Einflusses auf die Betriebsicherheit der jeweiligen geothermischen Anlage. Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen war die genetische Ansprache der Wässer in Bezug auf die Herkunft einzelner Inhaltsstoffe. Dieser kann bei der Standortauswahl eine Rolle spielen. Detaillierter wurden diese Fragen für Kohlenwasserstoffe und Radioisotope in Thermalwässern untersucht. Letztere werden im Teilbericht von VKTA Rossendorf e.V. diskutiert.

Die Geochemie der Thermalwässer spielt in der Geothermie eine wichtige Rolle. Da Ausfällungen und Korrosion erhebliche Schäden und Kosten verursachen können. Grundsätzlich gilt: die Thermalwässer befinden sich im Reservoir im chemischen Gleichgewicht mit dem Speichergestein. Dieses Gleichgewicht besteht, solange die Reservoirtemperatur und der Reservoirdruck vorherrschen. Die Produktion von Thermalwässern aus tiefen Aquiferen stellt eine Störung des chemischen Gleichgewichtes dar, Druck und Temperatur werden reduziert. Das Thermalwasser kann auf die Veränderung der thermodynamischen Randbedingungen mit der Bildung von Ausfällungen reagieren, es entstehen Ablagerungen (*Scales*). Im Kontakt zwischen Thermalwasser und Anlagenbauteilen, wie Verrohrung, Armaturen oder Wärmetauschern kann es durch im Wasser gelöste Stoffe zu Korrosion kommen. Als korrosive Inhaltstoffe von geothermisch genutzten Thermalwässern werden in der Literatur folgende Stoffe genannt (ELLIS, 1981, CORSI, 1986):

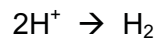
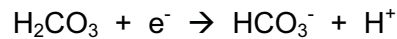
Sauerstoff	O <sub>2</sub> (durch Kontamination)
Wasserstoff	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub>
Chlorid	Cl <sup>-</sup>
Hydrogensulfid	H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> und S <sup>2-</sup>
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>
Ammonium	NH <sub>3</sub>
Sulfat	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Schwer- und Übergangsmetalle	M <sup>+</sup>

Auf Grund dieser Liste kann zunächst nur eine oberflächliche, qualitative Einschätzung des Korrosionsrisikos erfolgen. Die Prozesse, die das Korrosionsgeschehen beeinflussen, sind jedoch äußerst komplex und können schwer vorhergesagt werden. Eine wichtige Rolle spielen Druck und Temperatur, die Hydrodynamik und die mit der Thermalsole in Kontakt stehenden Werkstoffe. Zusätzlich treten unterschiedliche Korrosionsformen auf, die auf bestimmte korrosive Wasserinhaltsstoffe zurückgeführt werden können, wie z.B. Lochfraßkorrosion. Spaltkorrosion und elektrochemische Korrosion können auch durch konstruktive Mängel oder ungeeignete Werkstoffkombinationen hervorgerufen werden, selbst wenn das Wasser nur geringe Anteile korrosiver Bestandteile aufweist.

Im Folgenden werden Korrosionsmechanismen der wichtigsten korrosiven Inhaltstoffe, wie sie von ELLIS & CONOVER (1981) sowie von KAYA & HOSHAN (2005) beschrieben wurden, erläutert:

Gelöster Sauerstoff kann als Verunreinigung in Thermalwässern zu Korrosionsschäden führen, in der Regel sind Thermalwässer jedoch sauerstofffrei. In Kombination mit einer hohen Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen sind selbst rostfreie Stähle anfällig gegenüber Lochfraßkorrosion, das Risiko wächst mit steigenden Temperaturen. Im sauerstofffreien Milieu einer Geothermieanlage wird die Stahlkorrosion durch Reduktion von Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) gesteuert. Die Folge davon ist, dass niedrige pH-Werte die Korrosion beschleunigen.

Dieser Effekt wird im Thermalwasser zusätzlich durch die häufig hohen CO<sub>2</sub>-Gehalte beeinflusst, da gelöstes Kohlendioxid als Säure bei der Dissoziation Wasserstoffionen an die Lösung abgibt, die wie beschrieben reduziert werden.



In der Dampfphase verstärkt sich der Effekt, da dort die CO<sub>2</sub>-Konzentration meist sehr hoch ist. Die Bildung von Dampf verringert dagegen den CO<sub>2</sub>-Gehalt der Lösung bei steigendem pH-Wert. Gelöster Schwefelwasserstoff führt bereits bei geringen Konzentrationen vor allem in Verbindung mit kupfer- und nickelhaltigen Legierungen zu Korrosionsschäden. Diese Werkstoffe sind ungeeignet für sulfidhaltige Thermallösungen. Eisenbasierte Legierungen gelten im Vergleich zu Ni-Legierungen als beständiger in diesen Milieus, wobei Wasserstoffbläschenbildung an Stählen beschrieben wurde. Bei hochfesten Stählen kann außerdem das sogenannte *Sulfid Stress Cracking* (SSC) auftreten. In Kombination mit Luftsauerstoff verstärken sich diese Probleme. Für alle genannten Beispiele gilt, dass hohe Temperaturen die Korrosion beschleunigen.

Bei der Bewertung der korrosiven Inhaltsstoffe genügt es nicht einen Schwellenwert anzugeben, ab dem Korrosion auftreten kann. Häufig ist es die Kombination aus mehreren Verbindungen und den gegebenen Rahmenbedingungen wie Druck und Temperatur, die Korrosion verursachen oder beschleunigen. Bei der elektrochemischen Korrosion, ausgelöst durch edle, gelöste Metalle, ist neben der Konzentration des Stoffes im Wasser auch der Massenstrom der Geothermieanlage für das Ausmaß der Korrosion verantwortlich.

Neben der Korrosion spielt die Bildung von Ablagerungen (*Scales*), die eng mit Korrosionsprozessen verknüpft sein kann, eine wichtige Rolle. Der Einfluss auf die Betriebssicherheit liegt auf der Hand, wenn Ausfällungen auf Rohrwänden aufwachsen und den Querschnitt verengen. Schwermetallhaltige Feststoffniederschläge reichern sich unter Umständen in Filtern an, die Entsorgung der Rückstände kann erhebliche Kosten verursachen. Das Problem verschärft sich, wenn radioaktive Isotope in das Kristallgitter der mineralischen Ablagerungen eingebaut werden.

Im vorliegenden Kapitel sollen das Korrosionsrisiko und das Scale-Bildungspotenzial der Thermalwässer der drei deutschen geothermischen Provinzen bewertet werden. Dies ist nicht alleine von den in den Thermalwässern gelösten Mineralen und Gasen abhängig. Ebenso wichtig sind der Gasgehalt, die Temperatur und der Druck unter dem die Anlage betrieben wird. Allerdings kann nur eine qualitative Bewertung hinsichtlich der Sättigung bestimmter Stoffe im Wasser erfolgen.

Folgende Mineralphasen, die sich potenziell in Geothermieanlagen bilden können, werden in der Literatur genannt:

Karbonate:	CaCO <sub>3</sub>
Sulfate:	CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>
Sulfide:	FeS, PbS, CuS u.A.
Quarz:	SiO <sub>2</sub> (amorph und kristallin)

Ein Überblick über die Bildung von Calcit-, SiO<sub>2</sub>- und Sulfidablagerungen wird bei CZERNICHOWSKIE-LAURIOL & FOUILLAC (1991) und THOMAS & GUDMUNDSSON (1989) gegeben. ELLIS & CONOVER (1981) beschreiben die Entstehung von Kalziumsulfat, Calcit sowie amorphem Quarz in geothermischen Anlagen. Die Bildung von Sulfaten im Hinblick auf Geothermieanlagen in den Vereinigten Staaten wird bei VETTER & KANDARPA (1982) diskutiert. Coelestin- und Barytausfällungen werden vor allem für die Öl- und Gasproduktion beschrieben, dort stellen sie durch das sogenannte *brine mixing*, dem Mischen unterschiedlicher Solen, ein erhebliches technologisches Problem dar (YUAN et al., 1993).

Viele Thermalwässer sind gegenüber Calcit gesättigt, da sie unter Reservoirbedingungen mit dem Aquifergestein im Gleichgewicht stehen. Erst die Produktion des Fluids und die damit verbundene Druckentlastung, die das Sieden der Sole verursachen kann, führen zur Bildung

von Calcit. Der Übergang des  $\text{CO}_2$  von der gelösten in die Gasphase führt zur Übersättigung von  $\text{CaCO}_3$  (ARNORSSON, 1989). Dem kann bei Niederenthalpieranlagen durch höhere Anlagendrucke und Inhibitoren entgegengewirkt werden. Die Bildung von Quarz (vor allem amorphes  $\text{SiO}_2$ ) spielt bei Hochenthalpiekraftwerken und Dampfturbinen eine Rolle, da es in der Dampfphase zur Übersättigung kommt und  $\text{SiO}_2$  aus dem Dampf ausfällt.

Generell gilt, dass eine Bewertung des Scale-Bildungspotenzial einer Thermalsole auf Grund der gelösten Ionen, ähnlich wie das Korrosionsrisiko, nur eingeschränkt möglich ist. Zum Einen sind bestimmte Reaktionen kinetisch gehemmt und laufen nur sehr langsam ab, zum Anderen kann es im Thermalstrom zu lokalen Übersättigungen kommen, so dass sich dort Phasen abscheiden, die in der Gasamtlösung untersättigt vorliegen. Ebenso wichtig ist der Einfluss von Werkstoffen und deren Oberflächen auf die Scalebildung. Letztlich kann Korrosion selbst der Auslöser für die Bildung von Ablagerungen sein, wenn z.B. elektrochemische Korrosion stattfindet bilden sich gediegene Metalle. Als Folgereaktion können übersättigte Phasen aus der Lösung ausfallen und Ablagerungen bilden.

### **2.3.1 Bayerisches Molassebecken**

Im bayerischen Raum sind es vor allem die Aquifere des Oberen Jura (Malm), die zur geothermischen Wärme- und Stromerzeugung gut geeignet sind. Der Malm tritt nördlich der Donau an der Erdoberfläche aus, taucht in südöstlicher Richtung unter dem Molassebecken ab. Am Alpenrand erreicht er Tiefen von bis zu 5000 m. Es handelt sich um eine mächtige, durchgängige Kalksteinschicht, die zum Teil verkarstet ist und Klüfte aufweist. Die günstigen hydraulischen Eigenschaften beruhen darauf, dass sich das Wasser entlang der Klüfte und Karsthohlräume bewegt (FRITZER et al., 2004). In welchem Umfang Karsthohlräume in Teufen > 2500 m auftreten, ist umstritten. Als gesichert gelten jedoch die weitverbreiteten Klüfte, die bei der Erschließung von Reservoirs genutzt werden.

Im Gegensatz zu den Tiefenwässern des Norddeutschen Beckens und den geothermisch genutzten Thermalwässern des Oberrheingraben sind die Wässer der Malmaquifere nur gering mineralisiert. Sie gelten als unproblematisch hinsichtlich der Bildung von Ausfällungen und Korrosion. Am Beckennordrand weisen die Wässer den geringsten Lösungsgehalt auf, zum Beckeninneren und mit zunehmender Tiefe steigt der Anteil der gelösten Ionen (FRITZER et al., 2004; PRESTEL, 1991). Dennoch liegt der Anteil der gelösten Ionen mit ca. 1 g/l auch dort um zwei Größenordnungen unter den Werten des Norddeutschen Beckens und des Oberrheingraben.

Bemerkenswert ist außerdem das Auftreten von Hydrogensulfid im Beckeninneren. PRESTEL (1991) stellt fest, dass fast alle Malm-Grundwässer im Beckeninneren Sauerstoffgas enthalten. Er vermutet die Bildung von Sulfid durch Sulfatreduktion im Beckenzentrum und begründet dies mit der Abnahme der Sulfatkonzentration zum Beckeninneren hin. Hinsichtlich der Betriebssicherheit von geothermischen Anlagen und dem Arbeitsschutz muss das Auftreten von Hydrogensulfid berücksichtigt werden. Es besteht die Gefahr der Bildung von Ablagerungen und Korrosion.

Für den vorliegenden Bericht wurden Gas- und Wasserproben an der Geothermieanlage Pullach genommen, zusätzlich stehen Gasmessungen einer weiteren Geothermieanlage zum Vergleich zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Ergebnisse und Literaturdaten soll eine Bewertung der Betriebsrisiken für das Molassebecken erfolgen, die sich durch die geochemischen Besonderheiten des Thermalwassers ergeben.

#### **Ergebnisse**

An der Geothermieanlage Pullach wurden die Wasserinhaltsstoffe, vor-Ort-Parameter wie Eh- und pH-Wert, der Gasgehalt sowie die Gaszusammensetzung bestimmt. Wasser- und Gasprobennahme erfolgten aus technischen Gründen im Abstrom der Wärmetauscher. Zusätzlich wurde jedoch eine Wasserprobe im Vorlauf der Wärmetauscher genommen, die Ergebnisse können zum Vergleich herangezogen werden. Die Probennahmetechnik und



Analytik wurden im vorangegangenen Kapitel besprochen. Die Gasprobennahme in Pullach erfolgte bei 70° C aus dem Rücklauf der Wärmetauscher. Die Anlage förderte zum Zeitpunkt der Probennahme 90 m<sup>3</sup>/h im Teillastbetrieb bei einem Anlagendruck vom 15 bar an den Wärmetauschern.

Bei dem Wasser der Geothermieanlage in Pullach (Tabelle 2.4) handelt es sich um einen Na-HCO<sub>3</sub>-Cl-Typ, der einen Gesamtionengehalt von 950 mg/l aufweist. Der pH-Wert liegt mit 6,5 (bei Probennahme) im schwach sauren Bereich. Das Redoxpotenzial ist mit -143 mV deutlich negativ.

**Tabelle 2.4:** Charakteristik des Thermalwassers der Anlage Pullach im Isartal.

<b>Charakteristik:</b>	
Wassertyp	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
pH-Wert (bei Probennahme)	6,5
Redoxpotenzial Eh [mV, Ag/AgCl-Elektrode]	-352
Gelöste Ionen [mg/l]	950
el. Leitfähigkeit [µS/cm 25° C]	1.380
Dt. Gesamthärte [° dH]	7,3
Sondenkopftemperatur ° C	100

Hinsichtlich der anorganischen Inhaltstoffe kann das Wasser nach deutscher Härte als weich klassifiziert werden. Der Chloridgehalt ist deutlich geringer als in den Tiefenwässern des Norddeutschen Beckens und des Oberrheingrabens. Augenscheinlich war das Auftreten von Kohlenwasserstoffen. Bei der Probennahme sammelten sich ölige Rückstände auf der Wasseroberfläche und an den Gefäßwänden, die Probe selbst war bei Entnahme wasserklar.

Der Gasgehalt, der mit einem Gasseparator bestimmt wurde (siehe Beschreibung Probennahmetechnik), war über den Versuchszeitraum von zweimal 30 Minuten stabil. Es ergab sich ein Gas/Wasser-Verhältnis von 1/5, d.h. in einem Liter Thermalwasser sind 0,2 Liter Gas (unter Normaldruck) gelöst. Die Zusammensetzung der Gasphase wurde nach der Probennahme im Labor mit Gaschromatographen bestimmt. Tabelle 2.5 zeigt die Messergebnisse der „sauerstofffreien“ Proben nach der rechnerischen Korrektur der Luftkontamination:

**Tabelle 2.5:** Gaszusammensetzung der Gasprobe der Geothermieanlage in Pullach im Isartal.

Probe n=4	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
Pu-Gas-310308	0,15	8,39	18,17	66,75	1,94	0,55	4,05

### Bewertung

Für den Anlagenbetrieb sind vor allem die hohen Methan-, Kohlendioxid- und Schwefelwasserstoffwerte relevant. Bei der Probennahme oder beim Entlüften der Anlage ist darauf zu achten, dass die zulässigen Arbeitsplatzkonzentrationen für CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>S nicht

überschritten werden, es besteht Explosions- bzw. Vergiftungsgefahr. Außerdem ist Schwefelwasserstoff der Verursacher von Spannungsrisskorrosion (*SSC, sulfid stress corrosion*) und stellt damit ein Risiko für untertägige und obertägige Anlagenteile dar (ELLIS & CANOVER, 1981). Im Regelfall schreibt das Bergamt beim Betrieb von sogenannten Sauer gasbohrungen einen Sicherheitszuschlag für den Bohrlochausbau vor.

Die Kohlenwasserstoffe in den Thermalwässern können ein technisches Problem darstellen, da sie sich in bestimmten Anlagenteilen sammeln können. Unter ungünstigen Bedingungen kann sich Öl im Wärmetauscher abscheiden und die Wärmeübertragungsleistung verringern. Hinsichtlich der Werkstoffbeständigkeit können insbesondere bei Dichtungsmaterialien durch Kohlenwasserstoffe Probleme auftreten, z.B. Versprödung.

Zusätzlich besteht die Gefahr, dass Korrosion in Verbindung mit sulfatreduzierenden Bakterien auftritt, die mit den Kohlenwasserstoffen ein günstiges Substrat vorfinden. Das hierbei gebildete Sulfid kann lokal zusätzlich die oben genannte Sulfidstresskorrosion beschleunigen. Ferner weisen ELLIS & CANOVER (1981) darauf hin, dass Kupfer-Nickel-Legierungen in Thermalsolen mit H<sub>2</sub>S-Konzentrationen > 50 ppm nicht beständig sind. Die Messergebnisse weisen für Pullach einen H<sub>2</sub>S-Gehalt von 12 ppm aus.

Hinsichtlich der Bildung von Ablagerungen ist nach der vorliegenden Analyse lediglich mit der Entstehung von Karbonaten zu rechnen. Dies kann im Zusammenhang mit Druckentlastungen auftreten, die zur Entgasung des Thermalfluids führen und die Bildung von karbonatischen Ablagerungen begünstigen. Die Anlage hat im Betrieb einen vorgesehenen Druck von 15 bar, somit ist nicht mit der Bildung von Karbonaten zu rechnen. Die Bildung von Schwermetallsulfiden ist schwer einzuschätzen, da die gelösten Sulfide mit gelösten Schwermetallionen reagieren und so lediglich das überschüssige Sulfid in der Wasserprobe nachweisbar ist. Schwermetallionen konnten in der Probe lediglich in geringen Konzentrationen (Fe 55 µg/l) nachgewiesen werden.

### Bayerisches Molassebecken allgemein

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff in den Malmaquifern wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben, insbesondere im Beckenzentrum sind die Konzentrationen hoch (FRITZER et al., 2004, PRESTEL, 1991). Für die Nutzung der Aquifere für Geothermieanlagen bedeutet dies allerdings, dass mit zunehmender Teufe und Temperatur der H<sub>2</sub>S-Gehalt steigt und zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden müssen. Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen kann in Einzelfällen zu oben genannten Problemen führen. Gleichzeitig machen hohe Methangasgehalte Vorkehrungen gegen Explosionsgefahr notwendig. Die Gaszusammensetzung (Tabelle 2.6) eines weiteren geothermisch genutzten Thermalfluids zeigt ganz ähnliche Werte wie sie in Pullach gemessen wurden.

**Tabelle 2.6:** Gaszusammensetzung der Gasprobe einer weiteren Geothermieanlage südlich von München.

Probe n=4	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S
	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%
XX-Gas-100708	0.12	14.20	35.21	46.38	1.76	0.91	1.42

### 2.3.2 Oberrheingraben

Dank eines steilen geothermischen Gradienten und der Verbreitung wasserführender, permeabler sowie mächtiger Kalk- und Sandsteinhorizonte sind die Voraussetzungen für Geothermie im Oberrheingraben sehr gut. Zusätzlich sind die nutzbaren Horizonte zum Teil von Störungen durchzogen, so dass in der Regel bei Anschluss der Klüfte an die Bohrung hohe Förderraten erreicht werden können. Im Oberrheingraben werden Muschelkalk, und

Buntsandstein bereits geothermisch genutzt bzw. derzeit exploriert. Die Sedimente befinden sich, bedingt durch die Grabenstruktur des Oberrheingrabens, in unterschiedlichen Tiefenlagen und unterscheiden sich in ihrer Lithologie zum Teil erheblich.

Alleine durch die Heterogenität der Reservoirgesteine ist mit unterschiedlichen Wassertypen zu rechnen. Die kleinräumige Bruchtektonik im Oberrheingraben führt zusätzlich zur Vermischung der unterschiedlichen Wassertypen. Die flacheren Horizonte werden zum Teil durch meteorische Wässer infiltriert und weisen geringe Salinitäten auf, wohingegen in den tieferen Schichten des Buntsandsteins im Grabenzentrum hohe Salzgehalte von deutlich über 100 g/l nachgewiesen wurden. Wenngleich die Menge gelöster Ionen geringer ist als im Norddeutschen Becken, so sind sich die Wässer hinsichtlich ihr Hauptelemente ähnlich. Ferner wird auf CO<sub>2</sub>-Gehalte von bis zu 90 % in der Gasphase hingewiesen (WOLFGRAMM & SEIBT, 2008).

Je nach Reservoir und Tiefenlage können im Oberrheingraben Temperaturen von bis zu 170° C erreicht werden. Die hohen Temperaturen und die vergleichsweise geringen Bohrkosten machen den Oberrheingraben für die geothermische Nutzung sehr attraktiv. Allerdings sind dadurch die Anforderungen für den Betrieb einer Anlage außerordentlich hoch, so dass Korrosionsrisiko und die Gefahr der Bildung von Ablagerungen steigen. Ein besonderes Augenmerk muss bei der Hydrochemie der Thermalwässer im Oberrheingraben aus diesem Grund auf die Bildung von Ba- und Sr-Sulfaten sowie SiO<sub>2</sub>-Ablagerungen gelegt werden. Die Abkühlung des Fluids begünstigt die Bildung dieser Phasen. Gleichzeitig erhöhen die hohen Chlorid- und CO<sub>2</sub>-Gehalte das Korrosionsrisiko an den Anlagenteilen.

Zur Hydrogeochemie der Geothermieanlage Riehen (CH) liegt den Autoren ebenfalls eine Wasseranalyse vor. Aktuelle Analysen zur Geochemie der Aquifere des Buntsandsteins können hier nur eingeschränkt zur Diskussion herangezogen werden, da die Ergebnisse nicht zur Veröffentlichung freigegeben sind. Auf Grundlage der Daten von WOLFGRAMM & SEIBT (2008) kann aber dennoch eine Bewertung des Korrosionsrisikos und des Scalebildungspotenzial für Wässer aus dem Buntsandstein erfolgen. Augenscheinlich ist bei diesen Wässern der Mineralisierungsgrad mit etwa 100 g/l relativ hoch. Es handelt sich um ein hartes Wasser des Na-Ca-Cl-Typs, das einen hohen Gasgehalt aufweisen kann. WOLFGRAMM & SEIBT (2008) nennen Gas/Wasser-Verhältnisse von 0,2 bis 2, das heißt, unter Normaldruck, können bis zu zwei Liter Gas im Wasser gelöst sein. Es wird ferner auf hohe Schwermetall- und CO<sub>2</sub>-Gehalte hingewiesen.

## **Bewertung**

Hinsichtlich der Wasserinhaltsstoffe kann auf Grund der Angaben von WOLFGRAMM & SEIBT (2008) eine grobe Bewertung der Risiken für den Anlagenbetrieb vorgenommen werden. Insbesondere die hohen Gasgehalte erfordern Maßnahmen um das CO<sub>2</sub> weitestgehend in Lösung zu halten. Wichtig ist in diesem Zusammenhang das Auftreten eines Zweiphasenstroms zu vermeiden, da entlang des Phasenübergangs an der Grenzschicht Korrosion auftreten kann. Entsprechend des Korrosionsrisikos muss die Werkstoffauswahl auf die Hydrochemie angepasst werden, dies ist nicht zuletzt auch wegen des hohen Chloridgehaltes geboten.

Was das Scalebildungspotenzial anbelangt, müssen vor allem die Ionen berücksichtigt werden, die unter den durch die Geothermieanlage definierten Randbedingung, zur Bildung von Ablagerungen neigen. Einfluss darauf haben die Veränderung des pH-Werts durch Entgasung von CO<sub>2</sub>, Abkühlung der Thermalsole und Druckentlastung. Im Fall der Thermalsole des Buntsandsteins fallen die hohen Sulfat- und SiO<sub>2</sub>-Werte auf. Es kann, da das Wasser an den Wärmetauschern stark abgekühlt wird, zur Bildung von schwerlöslichem amorphem Quarz, Baryt und Coelestin kommen. Ebenso muss wegen der zum Teil hohen Schwermetallgehalte von z.B. Blei, Zink und Eisen mit der Bildung von schwermetallhaltigen Ablagerungen gerechnet werden.

## Ergebnisse Riehen

Die Geothermieanlage Riehen (Basel, Schweiz) fördert aus einer Tiefe von 1545 m 65° C heißes Wasser aus dem Muschelkalk (Tabelle 2.7). Der Salzgehalt ist im Vergleich zu den Wässern des Buntsandsteins gering. Der Salz- und der Chloridgehalt in Landau sind um eine Größenordnung höher. Bemerkenswert sind ferner die hohen Hydrogenkarbonat- und Sulfatgehalte von 1038 bzw. 2900 mg/l des Thermalwassers von Riehen. Das niedrige Redoxpotenzial von -110 mV und ein Schwefelwasserstoffgehalt von 1,7 mg/l müssen unter anlagentechnischen Gesichtspunkten diskutiert werden (Angaben von Gruneko AG). Da in Riehen keine eigenen Messungen durchgeführt werden konnten, liegen leider keine Ergebnisse zum Gasgehalt und zur Gaszusammensetzung vor.

**Tabelle 2.7:** Charakteristik des Thermalwassers der Geothermieanlage Riehen (nach Angaben des Anlagenbetreibers Gruneko AG).

<b>Charakteristik:</b>	
Wassertyp	Na-Cl-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Typ
pH-Wert (bei Probennahme)	6,0
Redoxpotenzial Eh [mV, Ag/AgCl-Elektrode]	-290
Gelöste Ionen [g/l]	15
el. Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm 25° C]	20.700
Dt. Gesamthärte [° dH]	139
Sondenkopftemperatur [° C]	65
Gas/Wasserverhältnis	n.b.

## Bewertung Riehen

Eine Bewertung der Situation in Riehen hinsichtlich der Bildung von Ablagerungen und des Korrosionsrisikos ist schwierig, da die vorliegende Wasseranalyse unvollständig ist. In Kombination mit den Beobachtungen, die bei der Untersuchung der Ablagerungen am Pumpenstrang gemacht wurden, lassen sich jedoch Zusammenhänge erkennen, die hier kurz erläutert werden. Insbesondere die Bildung von Karbonaten an der Steigleitung (siehe Kapitel 2.5.2) ist ein Hinweis darauf, dass Kalziumkarbonat und Siderit unter den niedrigen Drücken übersättigt sind. Der Anlagenbetreiber setzt zur Vermeidung der Bildung von Ablagerungen einen Inhibitor ein, der unterhalb der Pumpe dem Thermalwasser hinzudosiert wird. Als kritisch zu bewerten sind das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Thermalwasser und die damit verbundene Gefahr von Korrosion. Die Betreiberfirma hat dieses Problem erkannt und Gegenmaßnahmen ergriffen. Schäden, die infolge der Schwefelkorrosion aufgetreten sind, sind bis jetzt nicht bekannt.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Temperaturen in Riehen niedrig sind und damit das Korrosionsrisiko geringer. Zusätzlich sind die Wässer aus dem Muschelkalk wesentlich ärmer an gelösten Salzen und hinsichtlich der Korrosionsgefahr als weniger kritisch einzustufen als die Wässer der Buntstandsteins. Problematisch ist dagegen das Vorkommen von Schwefelwasserstoff, der allerdings in Riehen in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen gemessen wurde.

### 2.3.3 Norddeutsches Becken

Die geochemische Charakterisierung der mesozoischen Tiefenwässer des Norddeutschen Beckens (Tabelle 2.8) erfolgte bereits umfassend bei HOTH et al. (1997). Sie stellten, wie bereits andere Autoren vor ihnen, den Zusammenhang zwischen Zunahme der Reservoirtiefe und Salinität dar. Dieser Zusammenhang ist für die Geothermie im Norddeutschen Becken besonders wichtig. Ferner weisen sie auf die zum Teil sehr hohen Salzgehalte hin, die Zechsteinformationswässer erreichen demnach Werte von  $> 280$  g/l. Derzeit werden im Norddeutschen Becken vier Geothermieranlagen betrieben: Waren, Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und seit 2007 Neuruppin. Die ersten drei Anlagen nutzen Keuperaquifere, in Neuruppin wird  $60^\circ\text{C}$  heißes Wasser aus der Aalen-Sandstein-Formation gefördert.

Außerdem wird derzeit ein Rotliegendesreservoir in 4.400 m Tiefe in Groß Schönebeck erschlossen, die Reservoirtemperatur beträgt ca.  $150^\circ\text{C}$ . Die Thermalsole ist mit 280 g/l äußerst salzreich, was hinsichtlich der Bildung von Korrosion und Ablagerungen bei der Anlagenplanung berücksichtigt werden muss. Bereits bei den Fördertests hatten sich bleihaltige Ablagerung und gediegene Metalle am Pumpenkopf abgelagert (HOLL et al., 2003). Im Folgenden werden die Gas- und Wasserchemie der drei Anlagen Waren, Neustadt-Glewe, Neubrandenburg vorgestellt und hinsichtlich der Betriebssicherheit diskutiert.

Mit der 1984 in Waren (Müritz) in Betrieb gegangenen geothermischen Heizzentrale (GHZ) befindet sich in Norddeutschland die älteste geothermische Anlage von Deutschland, welche aus dem  $61^\circ\text{C}$  warmen salinaren Tiefenwasser Wärme zur Heizung von Wohngebäuden bereitstellt.

Wenige Jahre später, 1989, ging die geothermische Heizzentrale Neubrandenburg mit zwei Injektionsbohrungen und einer Förderbohrung in Betrieb. Mit Unterbrechungen wurden bis 2001 durchschnittlich  $75\text{ m}^3/\text{h}$  aus dem Oberen Postera-Sandstein gefördert. 2001 begann der Umbau der GHZ zu einem unterirdischen Wärmespeicher. Die beiden Injektionsbohrungen wurden auf die gleiche Endteufe vertieft, um den geologischen Horizont zu erschließen, in den seit 1989 das abgekühlte Thermalwasser injiziert wurde (KABUS, 2004). Der Wärmespeicher konnte 2004 in Betrieb genommen werden. Im Sommer wird aus der kalten Bohrung Schichtwasser gefördert, das obertägig über Wärmetauscher mit der Überschusswärme des konventionellen Kraftwerks erwärmt und in die warme Seite injiziert wird. Im Winter wird die Richtung umgekehrt und das rückgeförderte warme Wasser wieder über Wärmetauscher abgekühlt (KABUS, 2004).

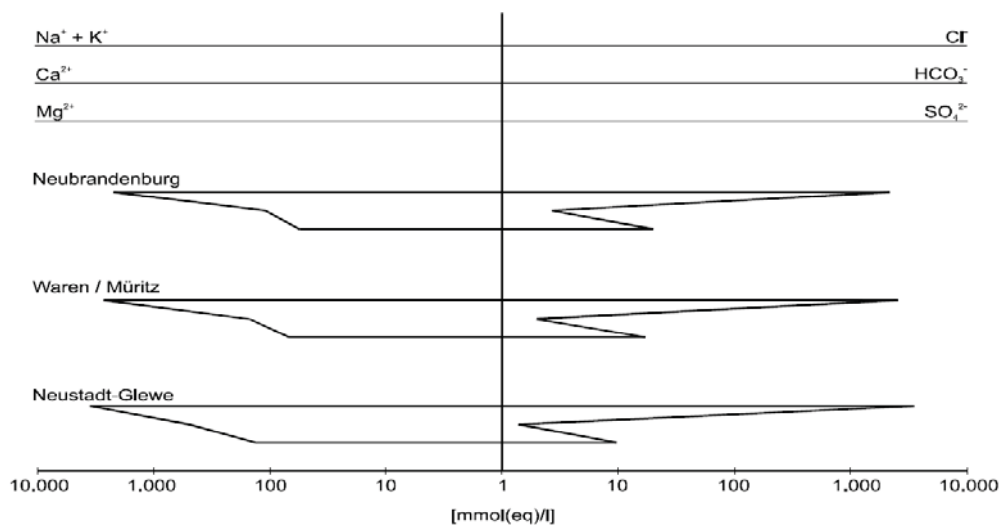
Die Geothermieranlage in Neustadt-Glewe wird seit 1995 als geothermisches Heizwerk betrieben, 2004 wurde die Anlage durch ein Kraftwerk ergänzt. Das Thermalwasser wird aus einer Teufe von 2300 m gefördert und in die ca. 1,5 km entfernte Injektionsbohrung in gleicher Teufe injiziert. Im Speicher hat das Thermalwasser eine Temperatur von  $100^\circ\text{C}$ . Je nach Fördermenge von 40 bis  $100\text{ m}^3/\text{h}$  werden am Sondenkopf Temperaturen von bis  $97^\circ\text{C}$  gemessen. Gefördert wird aus dem Rhätkeuper (Contorta), der hier eine Porosität von 20 % aufweist. Eine Beschreibung der Betriebserfahrung der ersten Jahre und die wesentlichen Merkmale der Anlage finden sich bei SCHALLENBERG et al. (1999). Weiterführende Ergebnisse finden sich in diesem Bericht ab Kapitel 3.

**Tabelle 2.8:** Geothermieranlagen bzw. Wärmespeicher im Norddeutschen Becken (übernommen von HOTH et al. 1997).

Geothermische Heizzentrale	Waren	Neubrandenburg		Neustadt-Glewe
	In Betrieb seit (als Geothermie/Wärmespeicher)	1984	1988	2002
Nutzhorizont	Lias/Keuper	Lias/Keuper		Keuper
Endteufe [m]	1.500	1.400		2.200 m
Bohrungszahl	2	3 (2 I)	2	2
Sondenkopftemperatur [°C]	61	54	75/42	96
max. Volumenstrom Thermalwasser [m³/h]	60	100	100	125

Bei den drei in Norddeutschland geothermisch genutzten Thermalwässern handelt es sich um Formationswässer des Keupers, die Wässer aus den Aalen-Sandsteinen aus Neuruppin werden im Folgenden nicht diskutiert.

Diese Tiefenwässer sind hochsalinare Na-(Ca-Mg)-Cl-Lösungen mit reduzierenden Verhältnissen ( $E_h < -50$  mV), pH-Werten zwischen 5,5 und 6,5 und einem geringen Anteil an gelösten Schichtgasen. In Abbildung 2.5 sind die in den geothermischen Heizzentralen der Standorte Waren/Müritz, Neubrandenburg und Neustadt-Glewe genutzten Thermalwässer mit Hilfe von STIFF-Diagrammen charakterisiert.



**Abbildung 2.5:** STIFF-Diagramme der in den geothermischen Heizzentralen von Waren, Neubrandenburg und Neustadt-Glewe genutzten Thermalwässer (HOTH et al., 1997).

Dominierende Thermalwasserkomponenten sind Chlorid mit  $> 49$   $mmol(eq)\%$  und Natrium mit  $42-47$   $mmol(eq)\%$ . Weitere Komponenten sind Calcium, Magnesium, Kalium, Hydrogencarbonat und Sulfat mit Anteilen von  $0,10$  bis  $10$   $mmol(eq)\%$ . Mit zunehmender Teufe erhöht sich der Ca-Gehalt, gleichzeitig nimmt der Hydrogencarbonatgehalt ab. Nebenbestandteile und Spurenbestandteile sind Ammonium, Lithium, Strontium, Rubidium, Barium, Eisen, Mangan, Zink, Blei, Silizium, Bor sowie Iodid, Bromid, Fluorid und organische Säuren. Die geringen Schichtgasanteile von maximal  $15\%$  setzen sich aus  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , Spuren von höheren Kohlenwasserstoffen,  $H_2$  und He zusammen. Schwefelwasserstoff scheint eine untergeordnete Rolle zu spielen, dennoch ist in Neubrandenburg oftmals ein leichter Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmbar,  $HS^-$  bzw.  $S^{2-}$  sind dort allerdings analytisch nicht nachweisbar.

Alle Tiefenwässer wurden seit der Inbetriebnahmen im Rahmen von Forschungsvorhaben bzw. balneologischen Gutachten regelmäßig beprobt, auf ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften hin untersucht und bewertet. Der Vergleich der Analysen zeigt, dass sich die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Tiefenwassers hinsichtlich der Hauptkationen und -anionen nicht verändern. Allerdings gibt es geringfügige Schwankungen bei den in Spuren vorhandenen Schwermetallionen, besonders im Tiefenwasser des Wärmespeichers Neubrandenburg in Abhängigkeit von der Fahrweise.

Auch im Rahmen der Untersuchungen des vorliegenden Berichtes sind regelmäßig Wasserproben direkt am Sondenkopf der Förderbohrung Gt NG 1/88 und an der Injektionsbohrung in Neustadt-Glewe entnommen worden. Ziel der Wasseruntersuchungen war es, die Probennahme heißer Fluide zu optimieren, geeignetes Schlauchmaterial hinsichtlich Handhabung und Beeinflussung der Analysenergebnisse zu testen und vor allem mehr Sicherheit in Bezug auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse für Schwermetallionen im Spurenbereich in hochsalinaren Medien zu erreichen. Die Ergebnisse wurden im vorangegangenen Kapitel diskutiert.

**Tabelle 2.9:** Thermalwassercharakteristik ausgewählter Geothermieranlagen des Norddeutschen Beckens.

<b>Charakteristik:</b>	Neubrandenburg	Waren	Neustadt-Glewe
Wassertyp	Na-Cl-Typ	Na-Cl-Typ	Na-Cl-Typ
pH-Wert (bei Probennahme)	5,9 (bei 75° C)	5,9	5,0
Redoxpotenzial Eh [mV, Ag/AgCl-Elektrode]	-197	n.b.	-50
Gelöste Ionen [g/l]	128	158	219
el. Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm 25° C]	145.000		211.000
Dt. Gesamthärte [°dH]	425	426	1403
Sondenkopftemperatur [° C]	50 bzw. 75° C	61	97
Gas/Wasserverhältnis [% Gas]	3 - 4	2 - 3	15

### **Bewertung**

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Tiefenwässer der drei Standorte sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst. Alle drei Wässer zeichnen sich durch hohe Salzgehalte von über 100 g/l aus, eben so sind die Redoxpotenziale auffallend gering. Hinsichtlich des Korrosionspotenzials sind vor allem die hohen Chloridgehalte und die sauren pH-Werte als kritisch einzustufen. Schwefelwasserstoff konnte in keinem der Wässer nachgewiesen werden. Selbst der Versuch H<sub>2</sub>S in Neustadt-Glewe aus der Gasphase über eine Zink-Acetat-Falle nachzuweisen blieb ergebnislos, die Konzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 mg/l in der Lösung (Tabelle 2.10).

Allerdings scheint das besonders niedrige Redoxpotenzial in Neubrandenburg eine Folge mikrobieller Sulfatreduktion zu sein. Das dabei gebildete Sulfid selbst ist in den Wässern nicht nachweisbar, es reagiert mit dem überschüssigen gelösten Eisen zu Eisen(II)sulfid. Die sulfatreduzierenden Bakterien können Stahlkorrosion verursachen. Beim Ausbau der Förderpumpe waren starke Korrosionsspuren am Pumpengehäuse erkennbar und sulfatreduzierende Bakterien konnten in den Proben der Ablagerungen nachgewiesen

werden. Aus diesem Grund muss bei Wärmespeichern und möglicherweise auch bei Reservoirs mit Temperaturen < 70° C das Risiko der mikrobiellen Stahlkorrosion in Betracht gezogen werden. Eine desinfizierende Wirkung des heißen Thermalfluids ist bei Anlagen mit höheren Temperaturen zu erwarten. Tatsächlich wurden in Neustadt-Glewe injektionsseitig bei 60° C höhere Keimzahlen festgestellt, als auf der heißen Seite bei 97° C (Kapitel 3.1).

In Betracht gezogen werden muss außerdem das Auftreten elektrochemischer Korrosion, hier können gelöste Schwermetalle wie z.B. Kupfer oder Blei zur Auflösung unedler Metalle beitragen. Schwellenwerte für einzelne Metalle lassen sich nicht angeben. In Neustadt-Glewe führten allerdings 0,5 mg/l gelöstes Blei in Kombination mit hohen Chloridwerten zur Korrosion an Stahlrohren. In einer Folgereaktion bilden sich Blei- und Bleisulfidablagerungen. Die Entstehung des Sulfids in der Lösung steht ebenfalls im Zusammenhang mit der Stahlkorrosion. Schwefelwasserstoff ist primär nicht im Thermalwasser gelöst (Kapitel 2.4).

**Tabelle 2.10:** Gaszusammensetzung der ausgewählten Geothermieanlagen des Norddeutschen Beckens.

Probe	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
Neubrandenburg (n=3)	0,017	80,7	19,2	0,13	0,002	0,001	n.b.
Neustadt-Glewe (n=6)	0,00	9,2	78,9	11,4	0,47	0,06	<0,2
Waren, Gase in Fluid bestimmt (n=4)	0,27	19,5	79,25	0,37	n.b.	n.b.	n.b.

Neben der Ablagerung von schwerlöslichen Metallsulfiden spielt die Bildung von Sulfaten im Norddeutschen Becken eine wichtige Rolle. Hier gilt es vor allem zu prüfen, ob Baryt und Coelestin in der Lösung übersättigt sind. Die relativ hohen Werte in den Proben sind ein Hinweis darauf, dass bei Abkühlung Baryt bzw. Coelestin ausfallen können.

## Literatur

ARNORSSON, S. (1989): Deposition of calcium carbonate minerals from geothermal waters— theoretical considerations. *Geothermics* 18, pp. 33-39.

CORIS, R. (1986): Scaling and corrosion in geothermal equipment: problems and preventive measures. *Geothermics* 15, pp. 839-856.

CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. & FOUILLAC, C. (1991): The chemistry of geothermal waters: its effects on exploitation. *Terra Nova*, 3 (5), pp. 477-491.

ELLIS, P.F. (1982): Corrosion reference for geothermal downhole materials selection: Overview, Conference: Proceedings of the Geothermal Engineering Materials (GEM) Program Conference, San Diego, pp. 99 – 102.

ELLIS, P.F., CONOVER, M.F. (1981): Materials selection guidelines for geothermal energy utilization systems, Technical Report, DOE/RA/27026-1. Radian Corporation, Austin, TX.

Fritzer, T. , SETTLES, E. & DORSCH, K. (2004): Bayerischer Geothermieatlas. Hydrothermale Energiegewinnung. Technik – wirtschaftliche Aspekte – Risiken. Hydrothermale Grundwasserleiter in Bayern. Untergrundtemperaturen in Bayern. Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie, München [Hrsg.]. 104 S.



- HOTH, P., SEIBT, A. & KELLNER, T. (1997): Chemische Charakterisierung der Thermalwässer. In: Hoth, P., Seibt, A., Kellner, T., Huenges, E. [Hrsg]: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland GeoForschungsZentrum Potsdam, Scientific Technical Report 97/15, pp. 116-133.
- KABUS, F., MÖLLMANN, G. & HOFFMANN, F. (2004): Speicherung von Überschusswärme aus dem Gas und Dampfturbinen-Heizkraftwerk Neubrandenburg im Aquifer. Tagungsband der GTV-Konferenz in Landau, pp. 63-71.
- KAYA, T & HOSHAN, P. (2005): Corrosion and Material Selection for Geothermal Systems. Proceedings of the World Geothermal Congress, 1, pp. 51 – 53.
- PRESTEL, R. (1991): Hydrochemische Untersuchungen im süddeutschen Molassebecken. – In: BAYER, LFW & LGRB [Hrsg.]: Hydrogeothermische Energiebilanz und Grundwasserhaushalt des Malmkarstes im süddeutschen Molassebecken. - Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03E-6240 A/B (im Auftrag des Bundesministerium für Forschung und Technologie), München und Freiburg.
- SCHALLENBERG, K., MENZEL, H. & ERBAS, K. (1999): Das Geothermische Heizwerk in Neustadt-Glewe im Betriebsjahr 1996. In: Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe, Scientific Technical Report 99/04, Potsdam, pp. 9-16.
- THOMAS, D.M. & GUDMUNDSSON, J.S. (1989): Advances in the study of solids deposition in geothermal systems. Geothermics, 18, pp. 5–15.
- VETTER, O.J. & KANDARPA, V. (1982): Scale Prevention and Injection Design Book. DOE/DGE Report. , US Department of Energy, Washington, DC, USA.
- WOLFGRAMM, M. & SEIBT, A. (2006): Geochemisches Monitoring des geothermalen Tiefenspeichers in Neubrandenburg. Tagungsband der GTV-Konferenz in Karlsruhe, 388-397.
- WÜRDEMAN, H., VIETH, A., MIETHLING-GRAF, R., SEIBT, A. & WOLFGRAMM, M. (2006): Mikrobiologie geothermisch genutzter Aquifere: Untersuchungen zum Einfluss auf die Betriebssicherheit. Tagungsband der GTV-Konferenz in Karlsruhe.
- YUAN, M., TODD, A.C. & SORIE, K.S. (1994): Sulfate scale precipitation arising from seawater injection: a prediction study, Marine Petroleum Geol., 11 (1), pp. 24–30.

## 2.4 Organische Geochemie der Thermalwässer von Deutschland

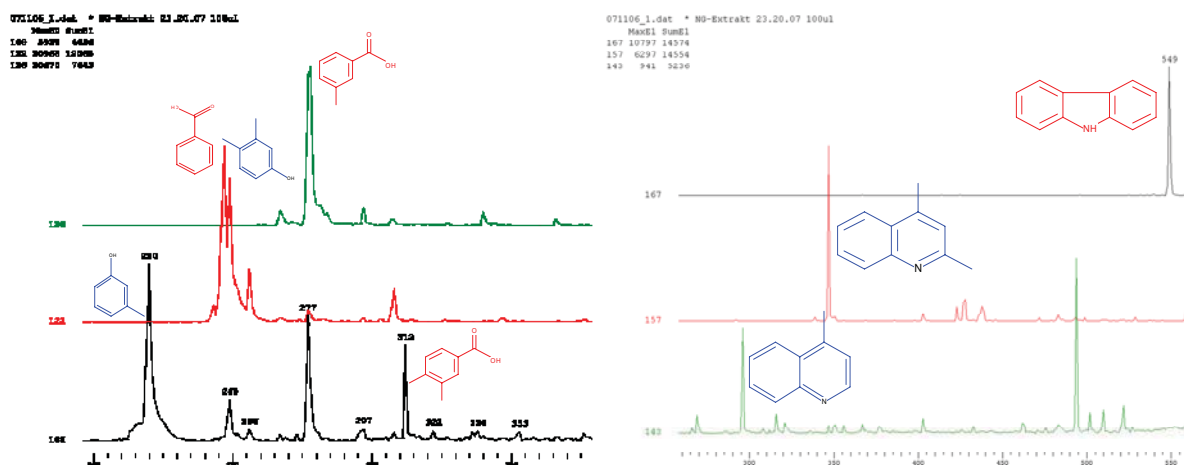
Dr. Christian Ostertag-Henning, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Die Befunde der organisch-geochemischen Untersuchungen bestätigen die auf Grund des anorganischen Stoffbestands in Kap. 2.1.2 getroffene Aussage, dass sich die Wässer aus verschiedenen Regionen bzw. Sedimentbecken Deutschland signifikant hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Dies geht zum Einen auf verschiedene Quellen des organischen Materials zurück, zum Anderen auch auf unterschiedliche Lösungs- oder Redoxprozesse in den einzelnen Formationen der Sedimentbecken. Exemplarisch werden im Folgenden grundlegende Gemeinsamkeiten sowie signifikante Unterschiede der Wässer aus den Anlagen Neustadt-Glewe und Pullach dargestellt. Nicht diskutiert werden Einträge organischer Stoffe aus dem Anlagenbetrieb oder aus Anlagenteilen, die je nach Bauart und Material von Rohrauskleidungen, signifikante Quellen für organische Verbindungen in der Anlage darstellen können.

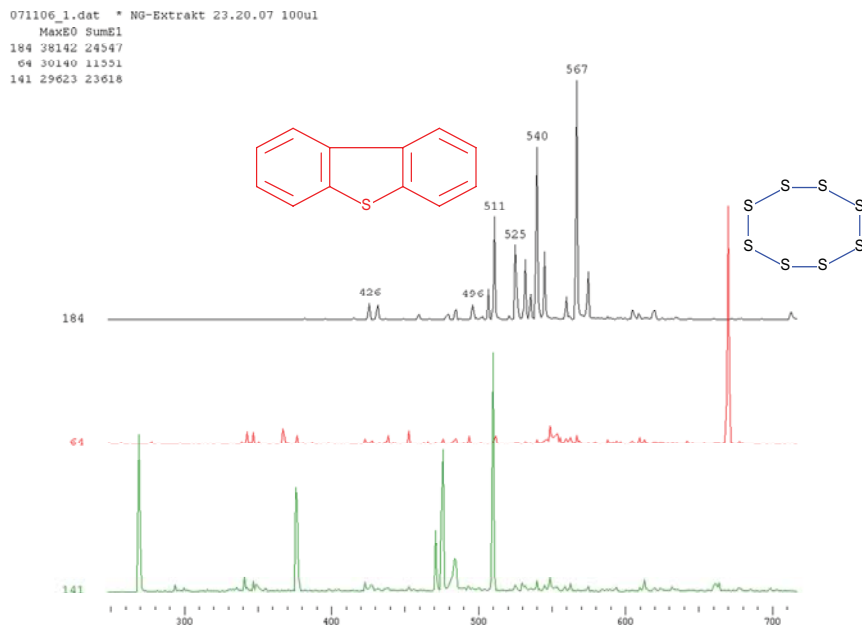
### 2.4.1 Typische, standortunspezifische, organische Inhaltsstoffe

Die typischen Inhaltsstoffe von Tiefenwässern aus geothermischen Anlagen sind vorbestimmt durch die verfügbaren Quellen – v. a. die Art, Menge und Reife des organischen Materials in den durchströmten Formationen – und die Löslichkeiten der einzelnen Verbindungsklassen in salinaren Wässern. Daher stellen die im Vergleich zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen relativ gut wasserlöslichen aromatischen Kohlenwasserstoffe ubiquitäre Inhaltsstoffe dar. Die Molekülgrößen reichen vom flüchtigen Einringsystem Benzen hin zu Vierringsystemen wie Pyren. Als Quelle ist im Fall von Neustadt-Glewe – wie durch Untersuchungen an Kernproben aus benachbarter Bohrungen belegt – das bereits höher inkohlte organische Material aus den durchströmten Formationen wahrscheinlich. Neben den rein aromatischen Verbindungen treten auch die alkylierten Homologen, wie z.B. die Methylphenanthrene, in größeren Mengen auf.

Darüber hinaus treten auch Heteroverbindungen – die im Molekül die Elemente Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff beinhalten – höherer Polarität und oft aromatischer Natur auf. Diese sind häufig gut wasserlöslich. Als Beispiele derartiger Verbindungen, die schlüssig aus dem organischen Material der Metasedimente abgeleitet werden können, seien Vertreter aus den Klassen der Benzocarbazole und Benzothiophene genannt. Daneben treten noch weitere, gut wasserlösliche Verbindungen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie Alkohole und Carbonsäuren auf (Abbildung 2.6 a+b).



Unerwartet war der Nachweis von signifikanten Mengen elementarem Schwefel (als S<sub>8</sub>-Ringsystem) in allen untersuchten Thermalwässern (Abbildung 2.7). Zwar ist elementarer Schwefel bei Raumtemperatur in Wasser praktisch unlöslich, doch oberhalb von 110° C geht Schwefel in den flüssigen Aggregatzustand über und kann so in der fluiden Phase mit transportiert werden. Dieser Nachweis ist relevant sowohl in Hinblick auf die Abscheidung von Metallsulfiden als Scalings, als auch für potentiell korrosive Redoxprozesse an Metalloberflächen. Auch kann elementarer Schwefel von Bakterien oxidiert werden. Wahrscheinlich entstammt der elementare Schwefel teils in organischem Material gebundenen Schwefel der durchströmten Metasedimente, doch ist auch eine Ableitung aus teiloxidierten Sulfiden denkbar. Eine weitere Herkunftsmöglichkeit ist teiloxidiertes Sulfid oder unvollständig reduziertes Sulfat in Bereichen, in denen thermochemische Sulfatreduktion stattfinden könnte (vgl. Kap. 3.3.1).



**Abbildung 2.7:** Beispiele für S-haltige organische Verbindungen und elementaren Schwefel in Wässern aus Neustadt-Glewe. Dargestellt sind jeweils charakteristische Ionenspuren aus GC-MS-Messungen

## 2.4.2 Besonderheiten der Standorte Neustadt-Glewe und Pullach

Ein Vergleich der Wässer aus den zwei ausgewählten Standorten wird hier exemplarisch durchgeführt in Hinblick auf zwei Verbindungsklassen, die klar dem organischen Material aus vom Tiefenwasser durchströmten sedimentären Gesteinen zugeordnet werden können. Dies ist zum Einen die Verbindungsklasse der n-Alkane, zum Anderen die Serie der Hopane aus der Klasse der Terpenoide.

In Abbildung 2.8 sind die Verteilungsmuster der n-Alkane und Hopanoide dargestellt für die Wässer aus Neustadt-Glewe. Aus der Verteilung der Isomeren der n-Alkane kann als Quelle auf ein reifes organisches Material mit signifikantem Eintrag von Landpflanzen gefolgert werden. Homohopane sind nicht nachweisbar.

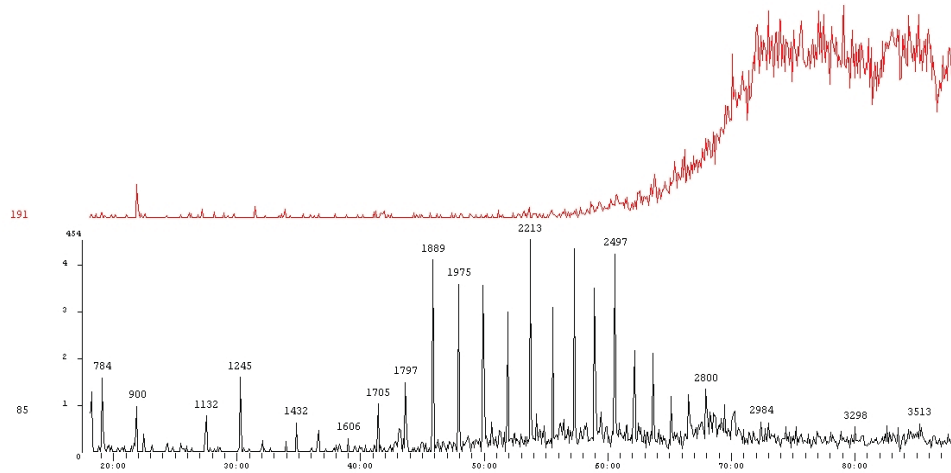
Analog sind in Abbildung 2.9 die Verteilungsmuster der n-Alkane und Hopanoide für die Wässer aus Pullach dargestellt. Diese Wässer sind gekennzeichnet durch sehr hohe Gehalte von Methan (vgl. Kap. 2.1.2), höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis Butan und hohe Gehalte an Schwefelwasserstoff. Auch wurde makroskopisch nach der Beprobung die Abscheidung einer Ölphase in der Wasserprobe festgestellt. Die Analyse dieser Öl-Phase zeigt auf ein nur randlich reifes, sedimentäres organisches Material als Quelle – wobei charakteristische Biomarker auf einen hohen Anteil an Algenmaterial hinweisen. Die hohen Gehalte an H<sub>2</sub>S in der Gasphase spiegeln sich wieder in der hohen Konzentration elementaren Schwefels und alkylierter Schwefelverbindungen. Diese Verbindungen sind

sehr reaktionsfreudig und können die Korrosion von Metallbauteilen beschleunigen. Möglicherweise sind die hohen Gehalte an reduziertem Schwefel sowohl in der Gasphase als auch in der Fluidphase auf Umsetzungen im Rahmen der thermochemischen Sulfatreduktion zurückzuführen.

```

MaxEU SumE1
85 454 4397
191 728 41842

```

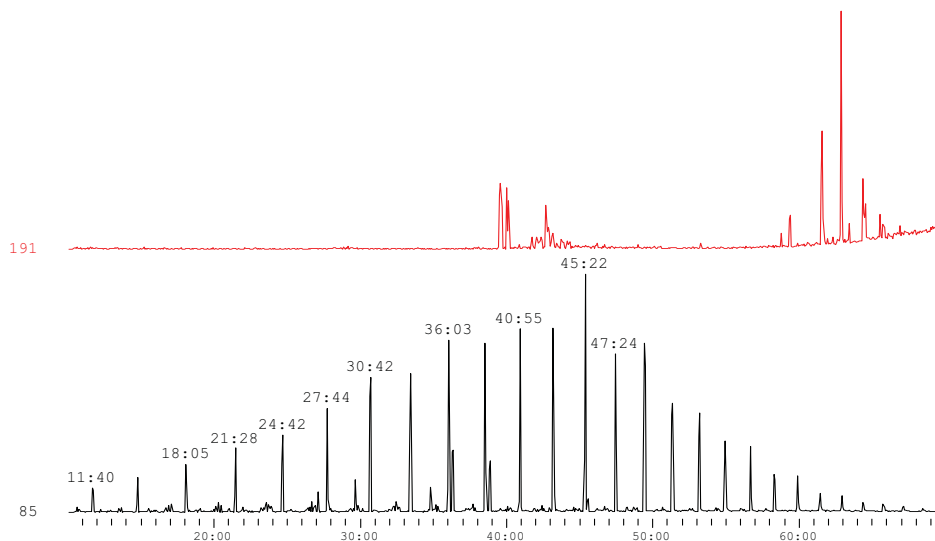


**Abbildung 2.8:** Darstellung der Verteilung der Homologen der Verbindungsklasse der n-Alkane (unter, schwarz) und des Fehlens der Homohopane (oben, rot) auf den charakteristischen Ionenspuren m/z 85.1 bzw. 191.2 für eine Wasserprobe aus Neustadt-Glewe

```

080516_5.raw * /
MaxEO SumE1
85 3128 30996
191 792 7898

```



**Abbildung 2.9:** Darstellung der Verteilung der Homologen der Verbindungsklasse der n-Alkane (unter, schwarz) und der Homohopane (oben, rot) auf den charakteristischen Ionenspuren m/z 85.1 bzw. 191.2 für eine Wasserprobe aus Pullach. Bemerkenswert ist das Heraustreten des n-C21-Alkans und das Auftreten eine stark verzweigten Isoprenoids, das einem Vorläufermolekül aus Diatomeen zugeordnet wird

## 2.5 Korrosions- und Scalebildungsprozesse innerhalb von Geothermianlagen

### 2.5.1 Sättigungsberechnungen und potenzielle Ausfällungsprodukte

Dr. Vinzenz Brendler, erd\_sicht Dr. Veerhoff & Scherschel GbR

Ziel der Speziationsrechnungen ist die Ermittlung Sättigungsindizes (SI) für die mineralischen Phasen Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ),  $\text{SiO}_2$ , Galenit ( $\text{PbS}$ ) sowie Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) aus geothermalen Lösungen unter der Annahme, dass diese Lösungen mit dem Reservoir im Gleichgewicht waren und anschließend obertägig abgekühlt werden. Druckentlastung (dies betrifft Calcit) wird qualitativ berücksichtigt und daraus die maximale Löslichkeit relevanter Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ) in einer z.B. 3 molare NaCl Lösung als Referenz berechnet. Hieraus ergeben sich Konsequenzen für die Fällung von Calcit, da sich der pH-Wert und der SI für Calcit verschiebt.

Es sollen insgesamt vier Wassertypen (Molassebecken, Norddeutsches Becken und Oberrheingraben) modelliert werden. Die Originaldaten von den jeweiligen Anlagen (Gaszusammensetzung und Gasgehalte, Wasserinhaltsstoffe, pH, Eh sowie Druck und Temperatur) sind im Kapitel 1.1 dargestellt.

#### **Aufbereitung der Ausgangsdaten zur Wasseranalytik**

Nachfolgend ist beschrieben welche analytischen Werte letztlich für die einzelnen geochemischen Speziationsberechnungen genutzt wurden.

Die Borat-Werte konnten jeweils nicht verwendet werden, da keinerlei Daten zu Pitzer-Koeffizienten für Borat-Spezies in den EQ3/6 Datenbasen verfügbar sind. Borat trägt aber lediglich mit weniger als 1 Promille zur Gesamt-Ionenbilanz bei, somit ist diese Nichtberücksichtigung für die hier geforderten Ergebnisse vernachlässigbar.

Bei der Spurenanalytik für die Kationen wurden jeweils nur die Werte berücksichtigt welche für die Aufgabenstellung von besonderem Interesse waren, also Barium und Blei.

Eine tabellarische Übersicht der verwendeten konsolidierten Analysenwerte ist in Anhang A gegeben, zudem sind diese Werte in den für die Modellierung genutzten Eingabedateien für EQ3/6 (in digitaler Form diesem Report beigelegt) gelistet.

#### *A) Norddeutsches Becken:*

In Tabelle 2.11 sind die Analysen der Thermalsole im Norddeutschen Becken dargestellt. Es gibt Analysen für die Kationen (außer Zink, Lithium und Mangan, welche nur in Spuren detektiert wurden und für die hier maßgebende Aufgabenstellung ohne Bedeutung sind), zuzüglich des Silikats, des Bleis und des Ammoniaks, sowie für die Anionen.

**Tabelle 2.11** Analysenwerte zum Norddeutschen Becken; Anmerkung: nicht bestimmte Werte sind mit „n.b.“ gekennzeichnet

Messgröße							Mittel	Einheit
Eh	<b>-0,05</b>						<b>-0,05</b>	<b>V</b>
pH			<b>4,95</b>	<b>5,04</b>			<b>5,00</b>	
K <sup>+</sup>	<b>782</b>	<b>795</b>	<b>749</b>				<b>775</b>	<b>mg/L</b>
Na <sup>+</sup>	<b>74006</b>	<b>75257</b>	<b>69300</b>				<b>72854</b>	<b>mg/L</b>
Mg <sup>2+</sup>	<b>1413</b>	<b>1411</b>	<b>1320</b>				<b>1381</b>	<b>mg/L</b>
Ca <sup>2+</sup>	<b>8332</b>	<b>8363</b>	<b>7850</b>				<b>8182</b>	<b>mg/L</b>
Sr <sup>2+</sup>	<b>421</b>	<b>436</b>	<b>422</b>				<b>426</b>	<b>mg/L</b>
Cl <sup>-</sup>	<b>128573</b>	<b>130964</b>	<b>124000</b>				<b>127846</b>	<b>mg/L</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>647</b>	<b>655</b>	<b>660</b>				<b>654</b>	<b>mg/L</b>
HS <sup>-</sup>							<b>0,01</b>	<b>mg/L</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>153</b>	<b>165</b>					<b>159</b>	<b>mg/L</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>35,5</b>	<b>33,7</b>	<b>31</b>	<b>27,8</b>			<b>32,0</b>	<b>mg/L</b>
NH <sub>3</sub>	<b>78</b>	<b>78</b>			<b>75</b>	<b>75</b>	<b>76,5</b>	<b>mg/L</b>
Pb <sup>2+</sup>	<b>0,526</b>	<b>0,522</b>	<b>0,508</b>				<b>0,519</b>	<b>mg/L</b>
Br <sup>-</sup>	<b>400</b>	<b>397</b>	<b>381</b>				<b>393</b>	<b>mg/L</b>
Ba <sup>2+</sup>	<b>5,47</b>	<b>5,53</b>	<b>5,2</b>				<b>5,4</b>	<b>mg/L</b>
Gasgehalte								
CO <sub>2</sub>	<b>76,79</b>	<b>76,88</b>	<b>76,46</b>	<b>76,21</b>	<b>77,02</b>	<b>76,99</b>	<b>76,73</b>	<b>%</b>
CH <sub>4</sub>	<b>10,44</b>	<b>10,53</b>	<b>11,14</b>	<b>11,06</b>	<b>11,10</b>	<b>11,13</b>	<b>10,90</b>	<b>%</b>
H <sub>2</sub> S							<b>n.b.</b>	

B) Bayerisches Molassebecken:

Die verwendeten Analysenergebnisse der Thermalsole des Bayerischen Molassebeckens sind in Tabelle 2.12 dargestellt.

**Tabelle 2.12:** Analysenwerte zum Bayerischen Molassebecken; Anmerkung: nicht bestimmte Werte sind mit „n.b.“ gekennzeichnet

Messgröße				Mittel	Einheit
Eh		<b>-0,143</b>	<b>-0,05</b>	<b>-0,0965</b>	<b>V</b>
pH		<b>6,5</b>	<b>6,48</b>	<b>6,49</b>	
K <sup>+</sup>	<b>30,3</b>	<b>31,1</b>		<b>30,7</b>	<b>mg/L</b>
Na <sup>+</sup>	<b>232</b>	<b>233</b>		<b>233</b>	<b>mg/L</b>
Mg <sup>2+</sup>	<b>4,92</b>	<b>5,03</b>		<b>4,98</b>	<b>mg/L</b>
Ca <sup>2+</sup>	<b>43,8</b>	<b>43,4</b>		<b>43,6</b>	<b>mg/L</b>
Sr <sup>2+</sup>	<b>1,61</b>	<b>1,65</b>		<b>1,63</b>	<b>mg/L</b>
Cl <sup>-</sup>	<b>256</b>	<b>257</b>		<b>257</b>	<b>mg/L</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>47,1</b>	<b>45,6</b>		<b>46,35</b>	<b>mg/L</b>
HS <sup>-</sup>		<b>0,71</b>	<b>0,31</b>	<b>0,82</b>	<b>mol/L</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>317</b>	<b>317</b>		<b>317</b>	<b>mg/L</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>73,5</b>	<b>75,1</b>		<b>74,3</b>	<b>mg/L</b>
NH <sub>3</sub>	<b>2,7</b>	<b>2,2</b>		<b>2,45</b>	<b>mg/L</b>
Pb <sup>2+</sup>	<b>8,90E-05</b>	<b>2,88E-04</b>		<b>1,89E-04</b>	<b>mg/L</b>
Ba <sup>2+</sup>	<b>0,298</b>	<b>0,307</b>		<b>0,3025</b>	<b>mg/L</b>
Gasgehalte					
CO <sub>2</sub>	<b>18,17</b>			<b>18,17</b>	<b>%</b>
CH <sub>4</sub>	<b>66,75</b>			<b>66,75</b>	<b>%</b>
H <sub>2</sub> S	<b>4,000</b>	<b>3,915</b>	<b>3,748</b>	<b>4,05</b>	<b>%</b>

C) Oberrheingraben I (Buntsandstein):

In Tabelle 2.13 sind die verwendeten Analysenwerte für die Thermalsole im Oberrheingraben dargestellt. Es handelt sich um die Thermalsole aus der Formation des Buntsandsteines.

**Tabelle 2.13:** Analysenwerte zum Oberrheingraben / Buntsandstein; Anmerkung: nicht bestimmte Werte sind mit „n.b.“ gekennzeichnet

Messgröße					Mittel	Einheit
Eh					<b>0,195</b>	<b>0,195</b>
pH					<b>5,35</b>	<b>5,35</b>
K <sup>+</sup>	<b>4124</b>	<b>4096</b>	<b>4116</b>	<b>4148</b>	<b>4121</b>	<b>mg/L</b>
Na <sup>+</sup>	<b>28722</b>	<b>28235</b>	<b>28530</b>	<b>29196</b>	<b>28671</b>	<b>mg/L</b>
Mg <sup>2+</sup>	<b>99</b>	<b>97,4</b>	<b>97,6</b>	<b>98,5</b>	<b>98,1</b>	<b>mg/L</b>
Ca <sup>2+</sup>	<b>7535</b>	<b>7706</b>	<b>7752</b>	<b>7866</b>	<b>7715</b>	<b>mg/L</b>
Sr <sup>2+</sup>	<b>413</b>	<b>416</b>	<b>407</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>mg/L</b>
Cl <sup>-</sup>	<b>63132</b>	<b>62143</b>	<b>63868</b>	<b>61463</b>	<b>62652</b>	<b>mg/L</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>299</b>	<b>298</b>	<b>297</b>	<b>293</b>	<b>296,75</b>	<b>mg/L</b>
HS <sup>-</sup>					<b>n.b.</b>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>192</b>	<b>193</b>	<b>193</b>	<b>193</b>	<b>193</b>	<b>mg/L</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>159</b>	<b>158</b>	<b>157</b>	<b>157</b>	<b>158</b>	<b>mg/L</b>
NH <sub>3</sub>	<b>43</b>	<b>42</b>	<b>45</b>	<b>44</b>	<b>44</b>	<b>mg/L</b>
Pb <sup>2+</sup>	<b>1,2</b>	<b>1,3</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>mg/L</b>
Ba <sup>2+</sup>	<b>33,1</b>	<b>33</b>	<b>33,1</b>	<b>33,1</b>	<b>33,1</b>	<b>mg/L</b>
Li <sup>2+</sup>	<b>171</b>	<b>169</b>	<b>171</b>	<b>171</b>	<b>171</b>	<b>mg/L</b>
Br <sup>-</sup>	<b>191</b>	<b>185</b>	<b>182</b>	<b>184</b>	<b>186</b>	<b>mg/L</b>
Gasgehalte						
CO <sub>2</sub>	<b>91,6</b>				<b>91,60</b>	<b>%</b>
CH <sub>4</sub>	<b>2</b>				<b>2,00</b>	<b>%</b>
H <sub>2</sub> S					<b>n.b.</b>	



D) Oberrheingraben II (Muschelkalk)

In Tabelle 2.14 sind die Analysenwerte der Thermalsole des Oberrheingrabens / Muschelkalk dargestellt. Für den H<sub>2</sub>S-Gehalt wurde der Wert aus der Referenz Moyenne 2006 genommen, da in der aktuellsten Messkampagne (2007) offenbar H<sub>2</sub>S nicht bestimmt werden konnte. Für die Konzentrationen für Ammoniak, Barium und Strontium wurden die Werte der Messung vom 29.01.2007 verwendet, da für den 22.03.2007 keine entsprechenden Angaben verfügbar sind. Daten zu Blei waren diesen Wassertyp generell nicht verfügbar, somit ist die Berechnung möglicher Galenit-Ausfällungen unmöglich. Des Weiteren sind keine Gasanalysen verfügbar.

**Tabelle 2.14:** Analysenwerte zum Oberrheingraben / Muschelkalk; Anmerkung: nicht bestimmte Werte sind mit „n.b.“ gekennzeichnet

Messgröße		Mittel	Einheit
Eh		<b>-0,290</b>	<b>V</b>
pH		<b>6,08</b>	
K <sup>+</sup>	<b>149</b>	<b>149</b>	<b>mg/L</b>
Na <sup>+</sup>	<b>4700</b>	<b>4700</b>	<b>mg/L</b>
Mg <sup>2+</sup>	<b>166</b>	<b>166</b>	<b>mg/L</b>
Ca <sup>2+</sup>	<b>720</b>	<b>720</b>	<b>mg/L</b>
Sr <sup>2+</sup>		<b>11,1</b>	<b>mg/L</b>
Cl <sup>-</sup>	<b>6900</b>	<b>6900</b>	<b>mg/L</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>2900</b>	<b>2900</b>	<b>mg/L</b>
HS <sup>-</sup>		<b>0,40</b>	<b>mg/L</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>1038</b>	<b>1038</b>	<b>mg/L</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>35,3</b>	<b>35,3</b>	<b>mg/L</b>
NH <sub>3</sub>		<b>1,3</b>	<b>mg/L</b>
Pb <sup>2+</sup>		<b>n.b.</b>	
Ba <sup>2+</sup>		<b>0,055</b>	<b>mg/L</b>

## Thermodynamische Parameter und weitere Randbedingungen

Als Speziationscode wurde EQ3/6 in der Version 7.2b (WOLERY 1992) unter Verwendung einer State-of-the-Art thermodynamischen Datenbasis eingesetzt. Dies beinhaltet zudem Daten zur Parametrisierung des auf Grund der hohen Salinität notwendigen Pitzer-Modells (PITZER 1991) zur Berechnung der Ionenwechselwirkungen und darauf aufbauender Aktivitätskoeffizienten. Basis aller thermodynamischen Daten (Komplexbildungsreaktionen, Mineralphasenlöslichkeiten, Gaslöslichkeiten sowie Aktivitätskoeffizienten) ist somit die im EQ3/6-Paket zur Verfügung gestellte Pitzer-Datenbank data0.R2.pit. Ergänzend wurden folgende Datensätze hinzugefügt:

- Bildungsreaktion von  $\text{HS}^-$  aus  $\text{SO}_4^{2-}$  (SHOCK & HELGESON 1988)
- Bildungsreaktionen von  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{PbCl}_3^-$  und  $\text{PbCl}_4^{2-}$  (SVERJENSKY 1994)
- Löslichkeitsprodukt von Quarz (HELGESON et al. 1978)
- Löslichkeitsprodukt von Galenit (HELGESON et al. 1978)
- Löslichkeitsprodukt von Calcit (HELGESON 1990)
- Bildungsreaktion und Gaslöslichkeit von Methan (WAGMAN et al. 1982)

Die komplette für die Modellierungen genutzte Datenbasis ist in digitaler Form bereit gestellt und diesem Report beigelegt.

Für die geochemischen Speziationsmodellierungen wurden die folgenden Randbedingungen bezüglich der Temperatur und des Druckes gewählt (Datenquelle: E-Mail-Korrespondenz mit Herrn Dr. H. Schröder / BGR vom 09.12.2008 und vom 12.12.2008):

Norddeutsches Becken:

- Sondenkopftemperatur: 97 – 95° C
- Maximale Auskühlung: 70 – 60° C
- Reservoirtiefe: 2300 m
- Reservoirdruck > 230 bar
- Anlagendruck: 4 - 6 bar

Bayerisches Molassebecken:

- Sondenkopftemperatur: 100° C (Speicher 106° C)
- Maximale Auskühlung: 70° C (bei hohem Wärmebedarf auch niedriger)
- Reservoirtiefe: 2300 m
- Reservoirdruck > 230 bar
- Anlagendruck: 12 - 15 bar

Oberrhingraben I (Buntsandstein):

- Sondenkopftemperatur: 159° C
- Maximale Auskühlung: ca. 70° C
- Reservoirtiefe: 3000 m
- Reservoirdruck > 300 bar
- Anlagendruck: 20 bar

Oberrhingraben II (Muschelkalk):

- Sondenkopftemperatur: 65° C
- Maximale Auskühlung: 22° C
- Reservoirtiefe: 1550 m
- Reservoirdruck >150 bar
- Anlagendruck: 5 - 15 bar

Für jeden Wassertyp wurde ein Temperatur-Scan der Löslichkeiten zwischen 20° C und der jeweiligen Maximaltemperatur (Sondenkopf oder Speicher) berechnet.

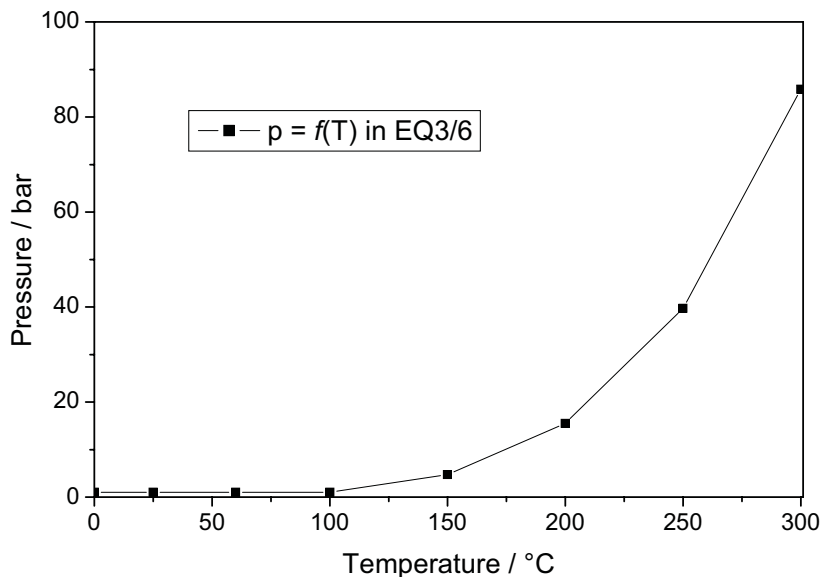
Aussagen zur Löslichkeit basieren auf dem Sättigungsindex SI, definiert als der dekadische Logarithmus des Verhältnisses des in der Lösung vorliegenden Ionenaktivitätsproduktes Q zur thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K der entsprechenden Reaktion.

Die Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Parameter wird in EQ3/6 über bis zu acht verschiedene Stützstellen für Temperaturwerte von 0, 25, 60, 100, 150, 200, 250 und 300° C realisiert. Eine Druckabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten (log K) ist nur indirekt wie folgt gegeben, siehe dazu auch die entsprechende Abbildung:

$$0-100\text{ °C: } \log K = f(T, 1\text{ bar})$$

$$100-300\text{ °C: } \log K = f(T, p_{\text{sat}}(T)) \quad (\text{Sättigungsdampfdruck von Wasser})$$

Dies ist insbesondere für die Bewertung der modellierten Gas-Löslichkeiten zu beachten, da die in den Tiefenwässern vorliegenden Drücke über dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck des Wassers liegen können. Die Modellierung gibt jedoch in erster Linie lediglich die Temperaturabhängigkeit bei konstantem (bis 100° C) oder leicht steigendem (oberhalb 100° C) Druck wieder (Abbildung 2.10).

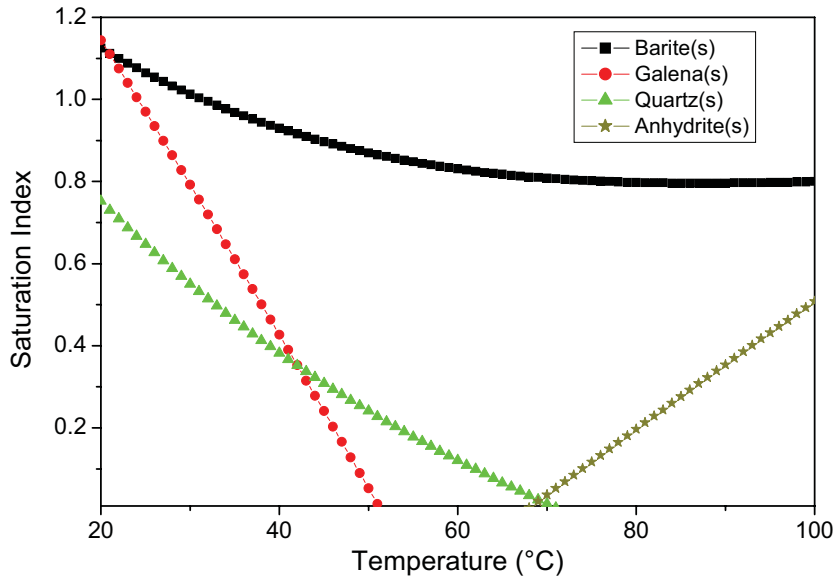


**Abbildung 2.10:** Systemgesamtdruck als Funktion der Temperatur, wie in EQ3/6 implementiert

## Modellierungsergebnisse

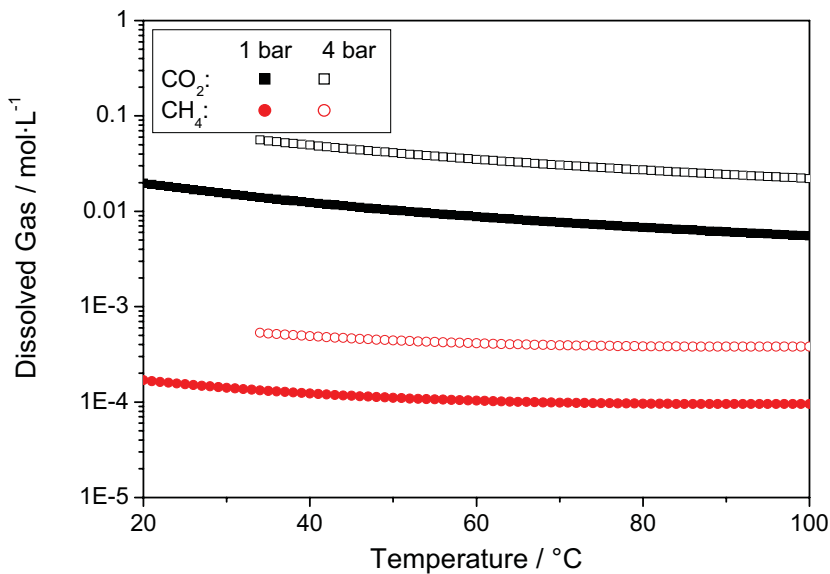
### A) Norddeutsches Becken:

Die verfügbaren Angaben zum H<sub>2</sub>S-Gehalt (3 ppm in der Gasphase, äquivalent zu 0,01 mg/L in Lösung) entsprechen einem Elektrodenpotential des Redoxpaares Sulfat/Sulfid von 48 mV. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 50 mV für das Referenzsystem Ag/AgCl.



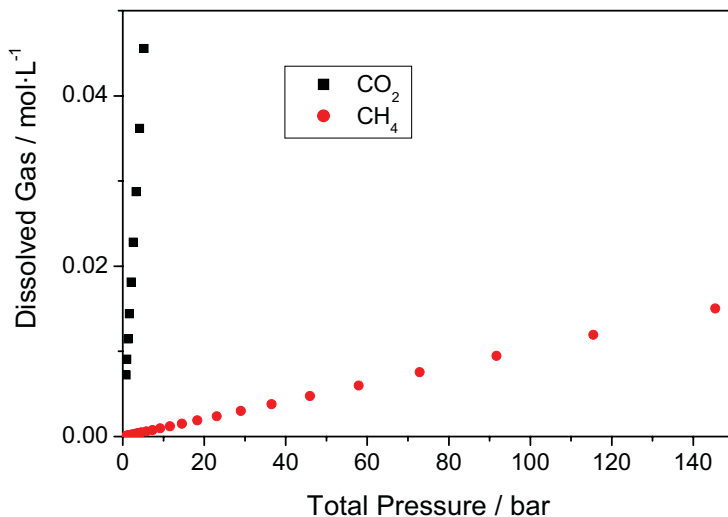
**Abbildung 2.11:** Sättigungsindizes ausgewählter Minerale als  $f(T)$  für geothermale Wässer des Norddeutschen Beckens

Vergleichsweise schwach ausgeprägte Übersättigungen (Abbildung 2.11) wurden für Quarz, Baryt, Galenit und Anhydrit berechnet. Während letzteres erst bei höheren Temperaturen auftreten sollte, verschwinden die Übersättigungen bezüglich Quarz und Galenit bereits bei Temperaturen oberhalb von 70 bzw. 50 °C. Übersättigungen von Strontianit und Coelestin wurden nicht berechnet. D.h. der um ca. den Faktor 80 höhere Sr-Gehalt verglichen mit Ba wirkt sich auf die Mineralisation offenbar nicht aus. Damit ist die diskutierte Ausfällung von Ba-Coelestin in erster Näherung unwahrscheinlich – genaue Aussagen sind wegen fehlender Mischungsparameter für eine Modellierung der entsprechenden Solid Solution momentan leider nicht möglich. Um diese Frage abschließend zu klären sind thermodynamische Experimente für die Baryt-Coelestin-Reihe und eine entsprechende Parameter-Anpassung an Mischkristall-Modelle notwendig.



**Abbildung 2.12:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  in geothermalen Wässern des Norddeutschen Beckens bei 1 bar und 4 bar als  $f(T)$

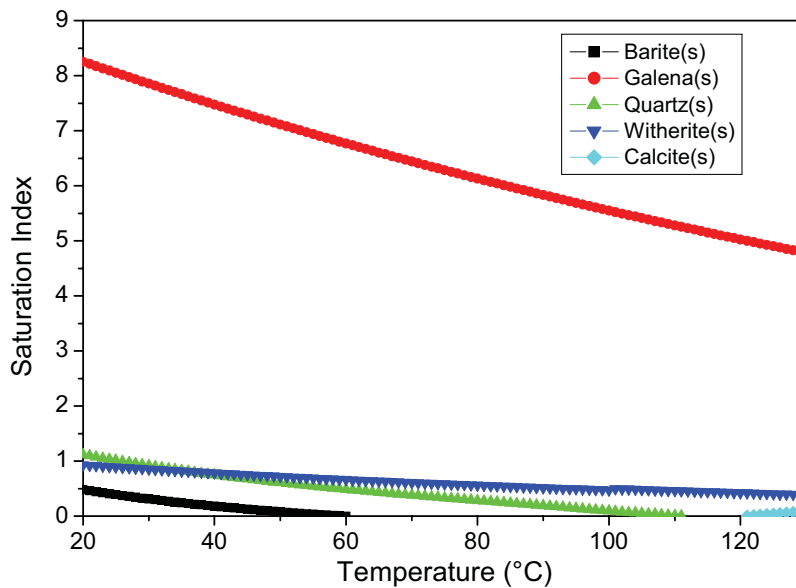
Die Löslichkeit von Kohlendioxid in den geothermalen Wässern ist bei vorgegebenem konstantem Druck von 1 bar relativ gering (Abbildung 2.12), zeigt aber eine sehr starke Druckabhängigkeit, hier exemplarisch für die tiefste Anlagentemperatur bei 60 °C modelliert (Abbildung 2.13). Die Löslichkeit von Methan liegt jeweils deutlich darunter.



**Abbildung 2.13:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  in geothermalen Wässern des Norddeutschen Beckens bei 60 °C als  $f(p_{\text{gesamt}})$

**B) Bayerisches Molassebecken:**

Während erneut geringe Übersättigungen (Abbildung 2.14) für die Minerale Baryt, Quarz, Witherit (alle mit abnehmender Tendenz bei steigenden Temperaturen) sowie Calcit (nur bei Temperaturen oberhalb von ca. 120 °C) prognostiziert werden, ist die Übersättigung von Galenit signifikant, so dass hier trotz eventuell vorhandener kinetischer Hemmungen mit Ausfällungen von  $\text{PbS}$  an den kühleren Anlagenteilen zu rechnen ist.



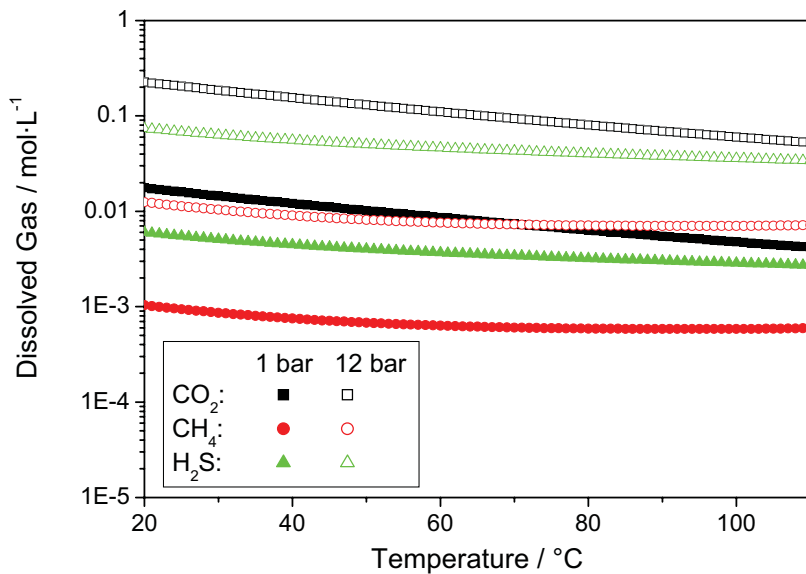
**Abbildung 2.14:** Sättigungsindizes ausgewählter Minerale als  $f(T)$  für geothermale Wässer des Bayrischen Molassebeckens

Die Löslichkeit von Kohlendioxid in den geothermalen Wässern ist bei vorgegebenem konstantem Druck relativ gering. Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff ist nominal noch geringer, aber im Vergleich zu vielen anderen Tiefenwässern doch erheblich, was auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden der Beprobungen steht. Eine Ausfällung von Sulfiden bei entsprechender Druckentlastung ist mithin sehr wahrscheinlich. Die Löslichkeit von Methan ist vernachlässigbar.

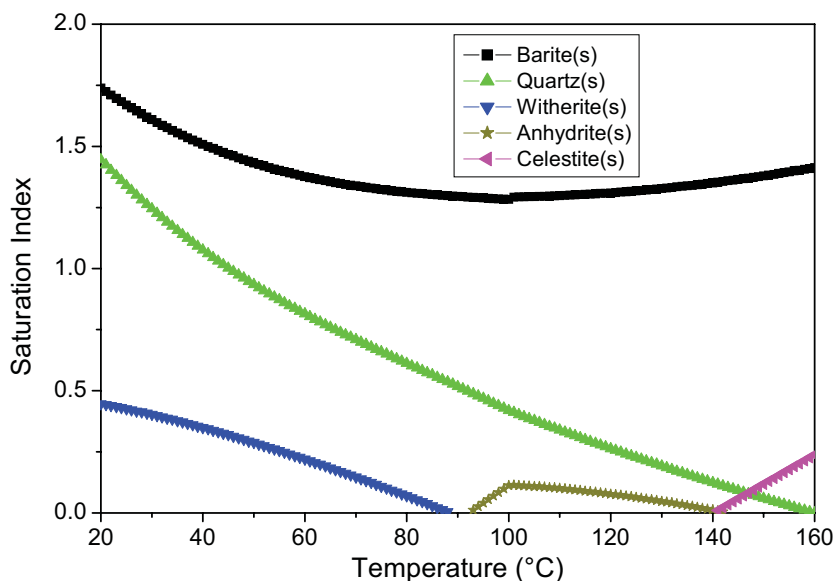
**C) Oberrheingraben I (Buntsandstein):**

Wegen fehlender Sulfid-Analytik wurde eine Abschätzung über das Sulfat/Sulfid-Gleichgewicht vorgenommen. Diese ergab bei dem gemessenen Redoxpotential von 195 mV ebenfalls keine  $H_2S$ -Anteile, somit kann eine potentielle Galenit-Ausfällung ausgeschlossen werden.

Die aus der Modellierung (Abbildung 2.16) sich ergebenden theoretischen Übersättigungen an Baryt, Quarz und Witherit liegen im mittleren Bereich (wiederum abnehmend mit steigender Temperatur), bei höheren Temperaturen sind noch Anhydrit und Coelestin leicht übersättigt. Der sprunghafte Verlauf (Knick) der Sättigungslinie einiger Phasen (namentlich Baryt und insbesondere Anhydrit) bei 100 °C liegt darin begründet, dass der EQ3/6-Code Temperatur und Druck nicht unabhängig voneinander variieren kann, wie bereits weiter oben beschrieben wurde. Die Löslichkeit von  $CO_2$  ist hier deutlicher ausgeprägt als bei den anderen Tiefenwässern (Abbildung 2.15), somit ist bei Druckentlastung eine deutliche Beeinflussung des pH zu erwarten sowie eine mögliche Bildung carbonatischer Phasen in Betracht zu ziehen. Berechnungen beim Anlagendruck von 20 bar konvergierten für die  $CO_2$ -Löslichkeit leider nicht. Methan-Löslichkeiten sind nicht signifikant.



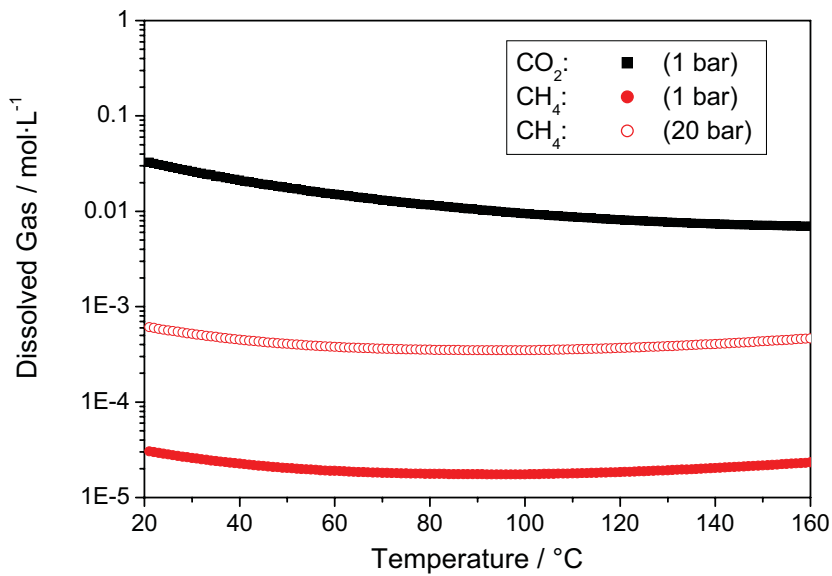
**Abbildung 2.15:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in geothermalen Wässern des Bayrischen Molassebeckens bei 1 bar und 12 bar als  $f(T)$



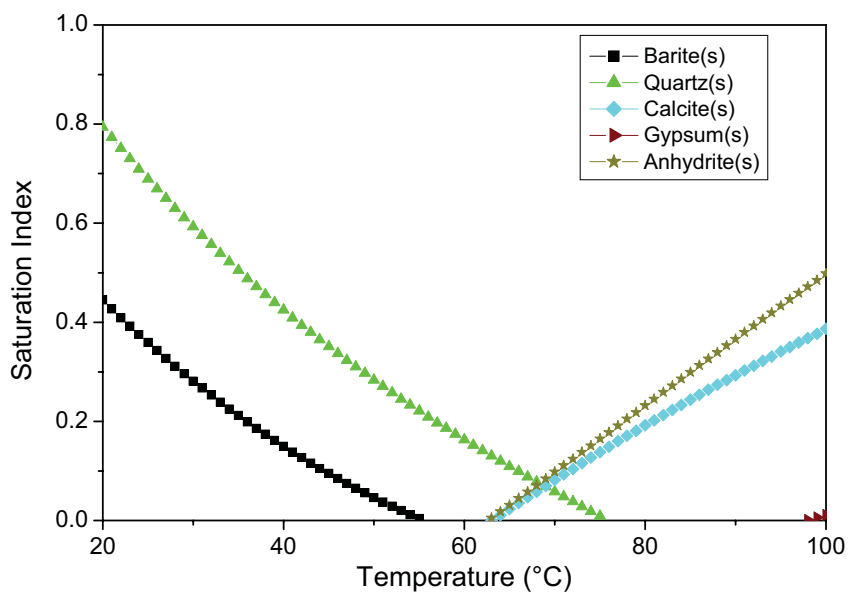
**Abbildung 2.16:** Sättigungsindizes ausgewählter Minerale als  $f(T)$  für geothermale Wässer aus dem Buntsandstein des Oberrheingrabens

*D) Oberrheingraben II (Muschelkalk):*

Prognosen zu möglichen Galenit-Ausfällungen sind wegen fehlender Blei-Analytik nicht möglich. Die für andere Phasen aufgezeigten Übersättigungen (Abbildung 2.18) zeigen für Baryt und Quarz einen abnehmenden und für Calcit und Anhydrit einen zunehmenden Temperaturverlauf. In allen Fällen ist jedoch die modellierte Übersättigung gering ausgeprägt. Da zudem Angaben zur Gasphasenzusammensetzung (Abbildung 2.17) fehlen sind entsprechende Modellierungen zu Gaslöslichkeiten leider nicht realisierbar.



**Abbildung 2.17:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> in geothermalen Wässern aus dem Buntsandstein des Oberrheingrabens bei 1 bar und 20 bar als  $f(T)$



**Abbildung 2.18:** Sättigungsindizes ausgewählter Minerale als  $f(T)$  für geothermale Wässer aus dem Muschelkalk des Oberrheingrabens



## Literatur

HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, H.W. & BIRD, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278a, 229p.

HELGESON, H.W. (1990): Gibbs free energies calculated from solubility data reported by Plummer, L.N., and Busenberg, E. (1982). The solubilities of Calcite, Aragonite, and Vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90 °C and an evaluation of the aqueous model of the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1011-1040.

PITZER, K.S. (1991): Activity coefficients in electrolyte solutions. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton.

SHOCK, E.L. & HELGESON, H.C. (1988): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2009-2036.

SVERJENSKY, D.A. (1987): Calculations of the thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals in supercritical electrolyte solutions. In: CARMICHAEL, I.S.E. & EUGSTER, H.P. (Eds.): *Thermodynamic Modeling of Geologic Materials: Minerals, Fluids and Melts*. Mineral. Soc. Amer., *Rev. Mineral.*, 17, 177-209.

WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., SCHUMM, R.H., HALOW, I., BAILEY, S.M., CHURNEY, K.L. & NUTTALL, R.L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 11, supp. 2, 392p.

WOLERY, T.J. (1992): EQ3/6, A software package for the geochemical modelling of aqueous systems. UCRL-MA-110662 Part I, Lawrence Livermore National Laboratory.

## 2.5.2 Ablagerungen an Installationen der Förderanlagen

Dr. Hartwig Schröder, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Innerhalb des Projektes lag ein Schwerpunkt auf dem Ausfallrisiko von Förderpumpen. Hierzu wurden mehrere Pumpen, die innerhalb der Projektlaufzeit ausgefallen sind, mehr oder weniger umfangreich begutachtet. Der Pumpenschaden der Geothermieanlage Neustadt-Glewe von Oktober 2005, der detailliert von der Bundesanstalt für Materialprüfung untersucht wurde, wird in einem eigenen Kapitel diskutiert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Ablagerungen an Untertageinstallationen vorgestellt. Es wurden Proben untersucht, die an Tauchkreiselpumpen und Steigleitungen genommen wurden, diese stammen von den Standorten Berlin (Wärmespeicher Deutscher Bundestag), Neubrandenburg (Wärmespeicher), Neustadt-Glewe (Geothermie) und Riehen (Geothermie, Basel).

### Scales an der Förderpumpe aus dem Wärmespeicher Neubrandenburg

Die Förderpumpe des Wärmespeichers in Neubrandenburg war für einen Zeitraum von etwa zwei Jahren installiert und davon 13 Monate in Betrieb, die restliche Zeit stand die Pumpe. Die Pumpe wurde mit einer mittleren Förderleistung von 80 m<sup>3</sup>/h betrieben, wobei die Wassertemperaturen von 45 bis 65° C schwankten. Das Wasser hat mit 140 g/l einen hohen Salzgehalt und kann als Na-Cl-Typ klassifiziert werden. Der pH-Wert des Wassers ist leicht sauer bis neutral, die Konzentration für Sulfat wird mit etwa 1 g/l angegeben (WOLFGRAMM & SEIBT 2006). WÜRDEMANN et al. 2006 haben sulfatreduzierende Bakterien im Thermalwasser und in den obertägigen Filtern der Geothermieanlage nachgewiesen.

Die Pumpe war beim Ausbau in einem unerwartet schlechten Zustand. Sie zeigte außerordentlich starke Korrosionsspuren. Am stärksten betroffen war der Pumpeneinlauf, er wies die stärksten Korrosionsspuren auf. Unter einer relativ unversehrten Beschichtung verlor der Stahl sein inneres Gefüge und konnte als weiche, schwarze Masse abgetragen werden. Infolge der fortgeschrittenen Korrosion zerbrach die Pumpe beim Ausbau auf Höhe des Pumpeneinlaufs. Die Korrosion am Pumpen-Top ist ungleich geringer.

Wie stark die Monel®-Beschichtung von der Korrosion betroffen ist, konnte bei der Probennahme nicht festgestellt werden. Es gab jedoch Hinweise darauf, dass die Beschichtung an einigen Stellen bevorzugt angegriffen wurde. Dies gilt für die Bereiche, an denen die Pumpe mit dem Seal bzw. dem Übergangsstück zum Förderstrang verbunden war. An diesen Stellen sind die Korrosionsspuren am deutlichsten erkennbar (Abbildung 2.19).



**Abbildung 2.19:** Übergangrohr zwischen Pumpe und Rückschlagklappe. Zum Teil hat sich das Stahlgefüge völlig aufgelöst.

Scaleproben wurden sowohl am Pumpengehäuse als auch an der Steigleitung, der Rückschlagklappe und am Flachkabel unmittelbar nach dem Ausbau der Pumpe genommen. Der gesamte Bereich des Förderstrangs, der unterhalb des Ruhewasserspiegels lag, war mit schwarzen bis grünlichen Ablagerungen bedeckt. Die Ablagerungen sind nur wenige Zehntelmillimeter dick, im unteren Bereich fallen vor allem die grünlichen Beläge auf. Erst knapp 20 m unterhalb des Ruhewasserspiegels, waren die Ablagerungen durchgängig schwarz gefärbt (Abbildung 2.20).



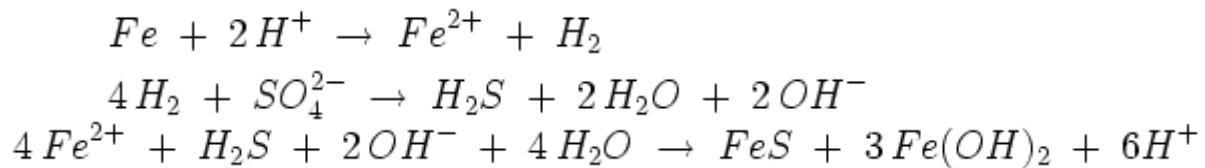
**Abbildung 2.20:** Auf der Steigleitung haben sich grüne Ablagerungen gebildet. Das Foto entstand kurz nach dem Ausbau der Pumpe.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem EDX des Rasterelektronenmikroskops (REM) und der ICP-OES führten zu ähnlichen Resultaten. Die Röntgendiffraktometrie (XRD) brachte leider keine aussagekräftigen Ergebnisse, da die Proben kaum kristallisiert waren. An dieser Stelle ist aus diesem Grund lediglich eine sehr oberflächliche Ansprache der Ablagerungen möglich. Die nasschemischen Analysen weisen hohe Eisengehalte von bis zu 45 % aus. Der Schwefelgehalt, in diesem Fall als Sulfat mit der ICP-OES gemessen, erreicht Werte von bis zu 17 %, durchschnittlich liegen die Werte bei etwa 8 %. Für Calcium wurden Konzentrationen von unter 1 % bis etwa 18 % gemessen. Vor allem die Proben vom Stromversorgungskabel wiesen hohe Calciumwerte auf.

Den Analysen zufolge handelt es sich bei den Ablagerungen im Wesentlichen um eisenhaltige Phasen. Sehr wahrscheinlich bilden oxidiertes Eisen und Eisensulfid den größten Anteil der Ablagerungen. Eine genaue Aussage in welchen Verhältnissen die beiden Phasen *in situ* vorlagen ist nicht möglich. Ebenso wenig ist es möglich die Oxidationsstufe des Eisens anzugeben. Die Grünfärbung der Ablagerungen des ESP-Systems und der Steigleitung bei der Probennahme gibt jedoch einen Hinweis darauf, dass ein Teil des Eisens als Eisen(II)hydroxid vorlag. Das Eisen(II) wurde nach dem Ausbau des Strangs nach wenigen Stunden zu Eisen(III) oxidiert und bildet nun einen rotbraunen Überzug. Die Proben wurden unter Luftsauerstoff oxidiert.

## Diskussion

Die bakterielle Stahlkorrosion kann als Ursache für die Zersetzung des Stahls nicht ausgeschlossen werden. Die nachstehenden chemischen Formeln beschreiben diesen Prozess.



Entsprechend der Formel entstehen bei diesem Prozess sowohl Eisen(II)hydroxid als auch Eisen(II)sulfid. Beides wurde bei der Probennahme beobachtet. Eisen(II)hydroxid ist grün und in Anwesenheit von Luftsauerstoff nicht stabil, es bildet sich allmählich rotbraunes Eisen(III)hydroxid. Die Bakterien finden in der Geothermieanlage von Neubrandenburg günstige Bedingung für ein schnelles Wachstum vor. Ferner sprechen die Beobachtung von WÜRDEMANN et. al. 2006 für die Existenz sulfatreduzierender Bakterien. Details zu bakteriellen Stahlkorrosion in Geothermieanlagen werden in Kapitel 3.1 besprochen.

### Ausfall der Unterwassermotorpumpe der Geothermieanlage Neustadt-Glewe im Oktober 2005

Durch den Pumpenausfall am 16.10.2005 in Neustadt-Glewe bot sich die Möglichkeit, durch gezielte Untersuchungen, die Schadensursache genauer zu analysieren. Neben der Schadensanalyse, die von der Bundesanstalt für Materialprüfung durchgeführt wurde, wurden Ablagerungen an der Pumpeneinheit untersucht. Unmittelbar nach dem Ausfall wurde mit der umfassenden Dokumentation des aktuellen Pumpenschadens und der Sicherung von Probenmaterial begonnen. Folgende Maßnahmen und Untersuchungen wurden durchgeführt:

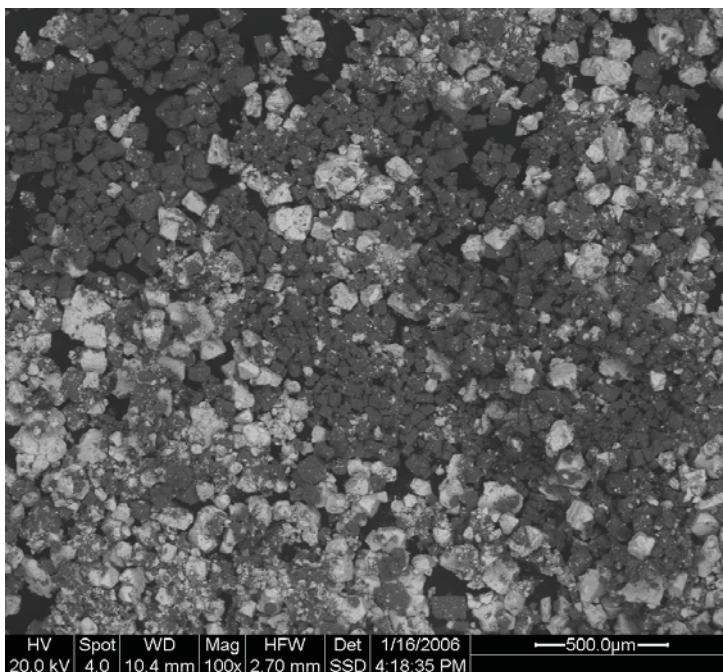
- Dokumentation des Pumpenumbaus und der Probennahme
- Beschreibung des Pumpeninneren und der Probennahme
- Analyse der Ablagerungen (XRD, Nasschemie, Mikrobiologie)
- Messungen der Radioaktivität
- Sicherstellung relevanter Baueinheiten

In diesem Kapitel liegt das Hauptaugenmerk auf den Ablagerungen, die sich an der Pumpe und den damit verbundenen Installationen bildeten. Dabei wurden Proben der Ablagerungen unmittelbar beim Ausbau der Pumpe genommen, vom Pumpengehäuse sowie aus dem Pumpeninneren, d.h. von der Pumpenwelle und den Pumpenstufen.

### Ablagerungen am Pumpengehäuse

Während der Umbaumaßnahmen wurden im oberen Bereich der Pumpeninstallation drei Feststoffproben genommen, zwei im Bereich der Rückschlagklappe und eine am Scherstift. Die Probennahmestellen befanden sich in Förderrichtung hinter der Pumpe. Bei den Ablagerungen an der Rückschlagklappe handelt es sich um schwarze Rückstände (SC-Probe 1), die punkt- bis nestförmig verteilt waren und größere Einzelkörner aufwiesen. Die zweite Probe (SC-Probe 2), ebenfalls von der Rückschlagklappe, wies deutlich kleinere Partikel auf, außerdem waren die Ablagerungen feiner verteilt. Sie bildeten einen bis maximal 0,5 mm dicken Überzug. Die Ablagerungen am Scherstift (oberhalb der Rückschlagklappe, SC-Probe 3) waren weiß gefärbt und bildeten einen sehr feinen Überzug. Wegen der Weißfärbung wurde bereits bei der Probennahme auf einen hohen Anteil sekundär gebildetem Steinsalz geschlossen. Die nasschemische Analyse bestätigte diese Annahme. Die übrigen Bereiche der Pumpe waren frei von Ablagerungen und wiesen keine Korrosionsspuren auf. Allgemein kann festgestellt werden, dass das ESP-System nur an wenigen Stellen Ablagerungen auf der Pumpenaußenseite aufwies und abgesehen von der gebrochenen Sealwelle in einem guten Zustand war.

Bei der nasschemischen Analyse wurden hohe Bleigehalte von etwa 70 % bei den beiden ersten Proben (Sc-Probe-1 und -2) gemessen. Die Röntgendiffraktometrie hat für beide Proben Bleisulfid (Galenit) als Neben- bzw. Spurenbestandteil nachgewiesen. Allerdings kommt es bei dieser Methode bei hohen Pb-Anteilen zu Ungenauigkeiten. Aus diesem Grund müssen die zuverlässigeren Werte der Nasschemie zur Interpretation herangezogen werden. Wird voraus gesetzt, dass das Blei sulfidisch gebunden ist, kann PbS an den Ablagerungen einen Anteil von bis zu 82 % erreichen. Die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen diese Annahme, die Aufnahmen zeigen einen hohen Anteil gut kristallisierte PbS-Kristalle (Abbildung 2.21). Leider stand, wegen der geringen Probenmengen kein Material zur Bestimmung des Schwefelgehalts zur Verfügung. Trotzdem kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass das Blei sulfidisch gebunden ist und Galenit den wesentlichen Anteil der Ablagerungen an der Rückschlagklappe am Pumpenausgang bildet. Dieses untermauern die durch REM-Aufnahmen gewonnenen Ergebnisse (Abbildung 2.21). Ähnliche Ablagerungen wurden im Obertagebereich der Anlage an unterschiedlichen Stellen gefunden.



**Abbildung 2.21:** REM-Aufnahme der SC-Probe-2 von der Rückschlagklappe. In der Aufnahme sind helle PbS-Kristalle neben dunklen Steinsalzkristallen sichtbar.

### **Pumpenstufe und Welle**

Die Pumpenstufen und die Welle wurden im Servicewerk der Firma Centrilit in Aberdeen in Augenschein genommen und beprobt. Es konnten keine Korrosionsspuren im Inneren der Pumpe festgestellt werden. Abgesehen von dem Wellenbruch waren keine Spuren mechanischer Einwirkung, wie z.B. Schleifspuren oder Spuren von Überhitzung an der Welle und den Pumpenstufen erkennbar. Ebenso waren die Pumpenlager augenscheinlich in einem guten Zustand.

Schwarze, kompakte Ablagerungen waren sowohl an den Pumpenstufen als auch an der Welle vorhanden. Bereits bei der Probennahme wurde vermutet, dass es sich bei den Ablagerungen um sulfidhaltige Scales handelt, da sich bei Zugabe von 15 %iger Salzsäure  $H_2S$  bildete. Die Probe NG-PU-061205-1 stammt von der Welle, dort bildeten sich nur verhältnismäßig feine Ablagerungen, die als unregelmäßige Flecken über die Welle verteilt waren. Die verfügbare Menge reichte nicht aus, um eine XRD-Analyse durchzuführen. Nach der bei der REM-Untersuchung durchgeführten, nicht quantitativen EDX-Elementanalyse, ist für diese Probe ein hoher Kohlenstoffgehalt anzunehmen. Außerdem wies die Probe verschiedene metallische Nebenkomponenten auf, die sehr wahrscheinlich bei der

Probennahme von der Welle abgekratzt wurden. Für weitere Analysen stand kein Probenmaterial in ausreichender Menge zur Verfügung.

Die Proben NG-PU-061205-2 bis -4 wurden an den Pumpenstufen genommen. Dort wurden Ablagerungen vor allem an den Laufflächen zwischen den Impellern und den Diffusoren beobachtet. Die übrigen Bereiche der Pumpenstufen waren nahezu frei von Ablagerungen. Den XRD-Untersuchungen zufolge scheinen die Ablagerungen an den Pumpenstufen vor allem aus Graphit zu bestehen. Ni-Sulfid (als Heazlewoodit nachgewiesen), Galenit und elementares Blei kommen als Nebenkomponenten bzw. in Spuren vor. Die REM-Aufnahmen sowie die EDX-Analysen zeigen an ausgewählten Stellen sehr hohe Kohlenstoffgehalte.

Bei der nasschemischen Untersuchung ergaben sich gegenüber den übrigen Analysen, die an den Proben aus Neustadt-Glewe durchgeführt wurden, unerwartet hohe Nickel- bzw. Arsengehalte von bis zu 26 bzw. 7,5 % (Tabelle 2.15). Es ist wahrscheinlich, dass sowohl Nickel als auch Arsen sulfidisch gebunden sind. Der Kohlenstoffgehalt der Proben ist mit 7,5 bis 15 % ebenfalls relativ hoch. Ein nicht quantifizierbarer Teil des Kohlenstoffs liegt als Graphit vor. Außerdem wurde an diesen Proben ein hoher der S-Gehalt gemessen, was die Vermutung, dass sich in der Probe Schwermetallsulfide gebildet haben, bestätigt.

**Tabelle 2.15:** Zusammensetzung der Scales, die sich an der Rückschlagklappe (SC-Probe 1-3) und an den Pumpenstufen (NG-PU-061505-2 bis -4) abgelagert haben.

Probe	Na	Ca	Fe	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	S	C
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
NG-PU-061505-2	5,29	0,90	8,44	7,38	0,05	0,12	0,03	5,47	0,82	26,07	1,74	0,06	4,25	7,75
NG-PU-061505-3	2,27	0,46	6,87	5,90	0,01	0,10	0,02	4,39	0,72	22,14	2,60	0,03	3,69	16,2
NG-PU-061505-4	2,73	0,49	8,21	4,73	<0,01	0,08	0,02	4,02	0,83	23,24	2,39	0,03	3,80	13,7

SC-Probe 1	1,55	2,18	0,76	0,79	0,47	0,01	0,01	0,02	0,01	0,18	69,85	0,33	n.b.	n.b.
SC-Probe 2	4,08	0,53	0,42	0,05	0,10	<0,01	<0,01	0,03	0,01	0,08	70,93	0,16	n.b.	n.b.
SC-Probe 3	29,46	1,85	0,50	0,05	0,07	<0,01	<0,01	0,02	0,01	0,12	1,76	0,19	n.b.	n.b.

### Mikrobiologie

Sowohl bei den Umbaumaßnahmen in Neustadt-Glewe als auch im Servicewerk der Firma Centrilift in Aberdeen wurden Proben für mikrobiologische Untersuchungen genommen. Mit Hilfe der DNA-Untersuchungen konnten allerdings weder in der Pumpe noch am Pumpentop DNA von Bakterien nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass eine mikrobielle Sulfidbildung durch sulfatreduzierende Bakterien unwahrscheinlich ist.

### Radiologische Untersuchungen

Beim Pumpenausbau wurden Aktivitätsmessungen am Pumpengehäuse, am Seal und am Motor durch VKTA Rossendorf e.V. durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die äußerlich zugänglichen Bereiche des Pumpensystems an keiner Stelle den EU-Grenzwert (EURATOM 96/26) überschreiten. Diese Ergebnisse sind insofern überraschend, da die Oberflächenaktivitäten bei den älteren Pumpen über den EU-Grenzwerten lagen.

### Entstehung der Scales

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich am Pumpenausgang, in der Umgebung der Rückschlagklappe und des Scherstiftes, Scales abgelagert haben, die einen hohen Bleigehalt, sehr wahrscheinlich als Galenit gebunden, aufweisen. Die Zusammensetzung, die Bildungsregion und die Menge geben aber keinen Hinweis auf eine

Beeinträchtigung des Pumpenbetriebs. Die Scales an der Welle und den Pumpenstufen, die vor allem aus Kohlenstoff (Graphit) und Ni- bzw. As-Sulfiden bestehen, scheinen nach der Menge zu urteilen den Pumpenbetrieb ebenfalls nicht zu beeinflussen. Allerdings ist die Herkunft des Nickels unklar, da bei den Thermalwasseranalysen Ni nicht nachweisbar war, das heißt Ni ist in Konzentrationen  $< 10 \mu\text{g/l}$  im Wasser gelöst.

Da die nickelhaltigen Scales lokal sehr begrenzt auftreten und auch in obertägigen Anlagenteilen nicht beobachtet wurden, muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass das Nickel aus den Pumpenwerkstoffen stammt. Denkbar ist, dass in geringem Umfang Korrosion stattfindet oder durch mechanischen Abtrag Nickel im Thermalfluid gelöst wird und mit Sulfid aus der Lösung zu  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  reagiert. Dieser Effekt ist lokal sehr eng begrenzt.

Ein lokaler pH-Wertanstieg infolge von  $\text{CO}_2$ -Freisetzung könnte die Abscheidung von Ni-Sulfiden zusätzlich begünstigen. Nickelsulfid fällt aus neutralen bis schwach alkalischen Lösungen aus und wird in saurem Milieu gelöst. Es ist jedoch unklar, ob die Entgasung des kohlenstoffhaltigen Thermalwassers eine Erhöhung des pH-Werts von etwa 5,5 auf mindestens 7 führt. Vorhersagen über das Reaktionsverhalten von hochsalinaren Thermalwässern sind relativ unsicher. Die Herkunft des gelösten Sulfids ist ebenfalls unklar, da es weder Hinweise auf Sulfid im Thermalwasser noch auf mikrobielle Sulfatreduktion an der Pumpe gibt.

### **Scales an der Förderpumpe aus dem Wärmespeicher des Deutschen Bundestags**

Das ESP-System war im Wärmespeicher des Reichstags eingebaut und diente dort zum Ausspeißern von  $65^\circ\text{C}$  warmen Wasser mit einem Salzgehalt von  $29 \text{ g/l}$ . Technisch bedingt wurde die Pumpe nur in den Wintermonaten betrieben, da in dieser Zeit der erhöhte Wärmebedarf der Parlamentsgebäude teilweise mit der gespeicherten Wärme gedeckt wird. In den Sommermonaten wird dagegen die Abwärme aus einem Blockheizkraftwerk im Untergrund in einer Tiefe von etwa  $300 \text{ m}$  gespeichert, hierzu wird eine weitere Pumpe benötigt. Der Betrieb und die Funktionsweise des Wärmespeichers im Reichstag ist bei KABUS & SEIBT (2000) ausführlich beschrieben.

Bei der Pumpe handelt es sich um eine 12-stufige Tauchkreiselpumpe, die mit einer Förderleistung von  $100 \text{ m}^3/\text{h}$  betrieben wurde. Nach acht Betriebsjahren kam es zum Pumpenausfall, nachdem Wasser in den Motor eingedrungen war. Der Protektor, der aus einem Labyrinth mit mehreren Kammern besteht und den Motor vor Thermalwasserzutritt schützt, war bei der Demontage komplett mit Wasser gefüllt.

Beim Ausbau war die Pumpe äußerlich zum Teil stark korrodiert und auf der Gehäuseaußenseite haben sich nahezu flächendeckend Scales von etwa  $0,1 \text{ mm}$  Dicke abgelagert. Massive Korrosion trat vor allem an den Flanschen und Verschraubungen auf, also dort, wo die Baueinheiten Pumpe, Protektor und Motor miteinander verbunden sind und sich Spalten bilden können. Die Abbildung 2.22 zeigt eine Aufnahme der korrodierten Schrauben am Pumpenmotor im Bereich des Stromversorgungsanschlusses.



**Abbildung 2.22:** Korrodierte Schrauben am Pumpenmotor.

Scaleproben wurden sowohl vom Pumpengehäuse als auch aus dem Pumpeninneren genommen. In beiden Bereichen konnten lediglich kleine Probenmengen gewonnen werden. Es handelt sich bei den Proben vom Gehäuse um schwarze Ablagerungen, die einen nur 0,1 mm dicken Belag bilden. Äußerlich gibt es keine Unterschiede. Es traten lediglich einzelne Bereiche hervor, die mutmaßlich infolge der Oxidation durch Luftsauerstoff, gelblichrot verfärbt waren. Starke Rotfärbungen traten vor allem dort auf, wo starke Korrosionsspuren zu beobachten waren.

Bei den Proben, die am Pumpengehäuse genommen wurden, gibt es den Ergebnissen der REM-Untersuchungen und der Röntgendiffraktometrie zufolge kaum Unterschiede zwischen den Proben. Allerdings muss bei den vorliegenden Proben für die beiden Methoden berücksichtigt werden, dass die Phasen nur schlecht kristallisiert sind und eine sichere Aussage, welche Minerale in der Probe vorliegen nicht möglich ist. Wahrscheinlich ist nach beiden Untersuchungen das Auftreten von Eisensulfiden (Greigit) und Schwefel sowie oxidiertem Eisen in Form von Lepidokrokit ( $\text{FeOOH}$ ). Dies wird von den Elementanalysen bestätigt.

Bei der Analyse mit der ICP-OES wurden Eisengehalte von bis zu 37 % bestimmt, der Schwefelgehalt, gemessen mit dem S/C-Analyser, erreicht mit bis zu 28 % etwas niedrigere Werte. Die restlichen Elemente liegen in Konzentrationen  $< 1\%$  vor, lediglich für Ca und Cu wurden bis zu 2,6 % bzw. 1,4 % gemessen. Bei der Probe mit 2,6 % Ca wurde mit der Röntgendiffraktometrie Calcit als Hauptkomponente detektiert, diese Ablagerungen haben sich auf der Edelstahloberfläche der Rückschlagklappe gebildet, die äußerlich keine Korrosionsspuren aufwies.

Im Pumpeninneren, also an den Pumpenstufen, der Welle, den Sealkammern und dem Pumpeneinlass, nimmt der Anteil des sulfidisch gebunden Eisens ab, Karbonate und Eisenoxide treten stärker hervor. Die vier Proben haben sich in unterschiedlichen Milieus gebildet und sind so nur schlecht miteinander zu vergleichen. Allerdings ist das Auftreten von Siderit und anderen eisenhaltigen Karbonaten durchgängig und kann nicht auf sekundäre Bildung zurückgeführt werden. Die REM-Aufnahmen zeigen sehr unterschiedliche Phasen, vor allem die letzte der vier Proben zeigt charakteristische Ablagerungen bzw. Korrosionsprodukte. Bemerkenswert ist ebenfalls das Auftreten von Heazlewoodit an der Pumpenwelle. Für Nickel wird für diese Probe ein Gehalt von 17,4 % angegeben, Kupfer erreicht 6,5 %. Schwefel wurde an dieser Probe mit etwa 8 % bestimmt.

Die Interpretation der Ergebnisse ist äußerst schwierig, da die Pumpe nach dem Stillstand mehrere Monate im Bohrloch belassen wurde. Die Proben aus dem Inneren der Pumpe konnten erst genommen werden, nach dem die Demontage des ESP-Systems weitere vier Monate später durchgeführt wurde. Dies bedeutet, dass einzelne Phasen, die mit den genannten Methoden identifiziert wurden, auf sekundäre Prozesse zurückzuführen sind. Was die Entstehung der Ablagerungen anbelangt, kann festgestellt werden, dass sie den Pumpenbetrieb nicht beeinflusst haben. Allerdings gehen die Scales auf Korrosion am Pumpengehäuse zurück. Der aufgelöste Stahl hat sich sehr wahrscheinlich zum Teil an der Außenseite der Pumpe als sulfidisch gebundenes Eisen abgelagert.

### **Ablagerungen an Installationen der Förderanlage in Riehen**

In Riehen (Ch) wird Thermalwasser aus dem Muschelkalk in 1547 m Tiefe gefördert, wobei am Sondenkopf eine Temperatur von 65 °C gemessen wird. Das Wasser enthält 15,5 g/l gelöste Salze, es entspricht einem Na-Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Typ und weist mit 6,08 einen leicht sauren pH-Wert auf. Die Gesamthärte ist mit 18 mmol/l als „sehr hart“ einzustufen. Wichtig ist an dieser Stelle der Hinweis auf 1,7 mg/l gelösten Schwefelwasserstoff. Die Angaben stammen vom Betreiber der Geothermieanlage Riehen, Gruneko GmbH.

Bei der Pumpe handelt es sich um eine 12-stufige Tauchkreiselpumpe der Firma Centirilift. Sie besteht aus drei Baueinheiten: Pumpe, Motordichtung und Elektromotor. Über einen Förderstrang wird das Wasser aus der Einbautiefe von 390 m an die Erdoberfläche gepumpt. Im Volllastbetrieb fördert die Pumpe 18 l/s und im Teillastbetrieb 12 l/s. Dies führt zu einer



Absenkung des dynamischen Wasserspiegels auf max. 180 m unter Geländeoberkante. Das eingebaute Pumpenmodell ist aus Gründen des Korrosionsschutzes mit MONEL, einer Ni-Cu-Legierung, beschichtet. Zum Schutz des Bohrlochs wurde ein Korrosionsinhibitor eingesetzt.

Nachdem sich infolge eines Materialfehlers an der Beschichtung des Förderstrangs ein Loch gebildet hatte, mussten Strang und Pumpe ausgebaut werden. An diesem Schadensbild orientierte sich die Probennahme und es wurden Ablagerungen an der Steigleitung mit in die Untersuchungen einbezogen. Außerdem wurden Proben an den einzelnen Baueinheiten der Pumpe genommen. Das Pumpensystem war beim Ausbau in einem für sieben Betriebsjahre guten Zustand. Vereinzelt wurden Korrosionsspuren beobachtet, diese wurden vom Betreiber jedoch als geringfügig und für den Betrieb als unkritisch bewertet.

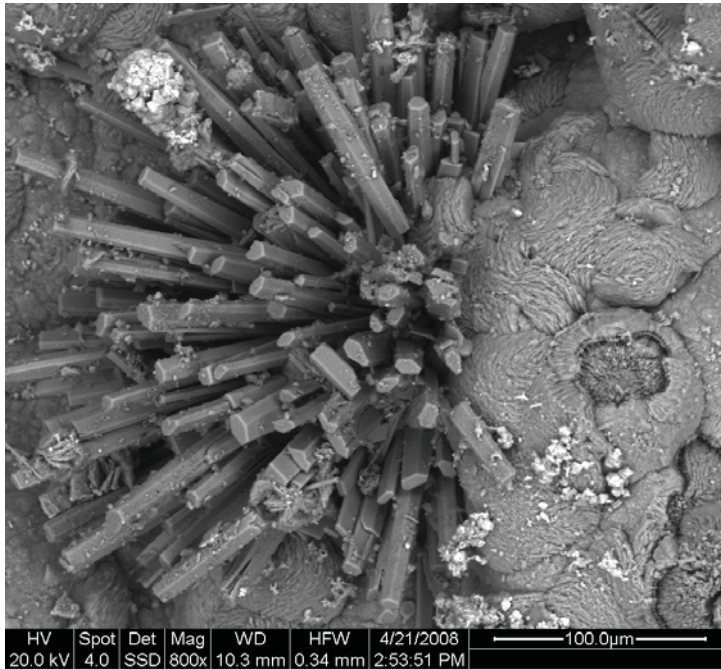
Auf dem Förderstrang haben sich durchgängig kompakte Ablagerungen gebildet, die flächig auf dem Rohr aufliegen und bis zu 1 mm Dicke erreichen (Abbildung 2.23). Sie waren beim Eintreffen im Labor gräulich bis ockerfarben. Die Proben aus dem Bereich der Pumpe waren ausnahmslos schwarz und deutlich weniger kompakt, zum Teil hafteten Ölrückstände an dem Probenmaterial.



**Abbildung 2.23:** Kompakte flächige Ablagerungen am Pumpenstrang.

### **Ergebnisse**

Zunächst wurden Aufnahmen der Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. Diese lassen eine grobe Klassifizierung in zwei Gruppen zu. Die erste Gruppe bilden die Ablagerungen aus dem Bereich der Steigleitung. Hier bildeten sich gut kristallisierte Ablagerungen, sie bestehen aus Calcitnadeln und einem eisenhaltigen Karbonat, das unregelmäßig blasige Strukturen bildet (Abbildung 2.24). Die zweite Gruppe bilden die Ablagerungen auf den Pumpenbaueinheiten, dort können gering kristallisierte Ablagerungen beobachtet werden.



**Abbildung 2.24:** REM-Aufnahme der Ablagerungen im Bereich des Pumpestrangs.

Diese Klassifizierung deckt sich mit den Beobachtungen bei der Probennahme und den Messergebnissen der Röntgendiffraktometrie. Es sind vor allem gut kristallisierte Karbonatphasen wie Dolomit, Aragonit und ein eisen- und manganhaltiges Karbonat, die die Ablagerungen an der Steigleitung bilden. Die Ergebnisse der Nasschemie weisen für diesen Bereich mit 13 bis 22 % hohe Calcium- und mit 15 bis 25 % hohe Eisengehalte aus. Der Mangangehalt liegt bei etwa 0,5 %. Auf dem Förderstrang haben sich demnach unterschiedliche Karbonate abgelagert, die aus der Thermalsole ausgefällt wurden.

Im Bereich der Pumpe sind mit der Röntgendiffraktometrie nur wenig kristallisierte Bestandteile nachweisbar, lediglich Pyrit und Chalcopyrit sowie Aragonit werden als Spurenbestandteile ausgewiesen. Etwas klarer wird das Bild, wenn die Ergebnisse der nasschemischen Analysen betrachtet werden. Vor allem Schwermetalle wie Cr, Cu, Ni und Pb treten nun in erhöhten Konzentrationen auf. Der Eisengehalt ist mit 12 bis 30 % auch im Bereich der Pumpe hoch.

### **Bewertung**

Am Förderstrang haben sich vor allem Karbonate gebildet, diese sind aus dem übersättigten Thermalfluid ausgefallen. Die Bildungsbedingungen sind insbesondere dort günstig, wo eine geringe Thermalwasserüberdeckung vorliegt und der Druck entsprechend niedrig ist. Die Ausfällung von Karbonaten in Geothermieanlagen ist druckgesteuert. Der Anlagenbetreiber gibt für seine Anlage einen Systemdruck von min. 10 bar an, der Untertage im Bereich des Förderstrangs unterschritten wird.

Die Karbonatausfällungen sind allerdings für den Schaden am Steigrohr nicht verantwortlich, die Ursache liegt eindeutig in der Verarbeitung der Beschichtung (persönliche Mitteilung, Gruneko AG). Sehr wahrscheinlich verhindert der eingesetzte Inhibitor die Bildung von massiven Karbonatablagerungen und größere Schäden an der Bohrlochinstallation. Abschließend kann festgestellt werden, dass die Menge der gebildeten karbonatischen Scales auch nach sieben Betriebsjahren für die Anlagensicherheit unkritisch ist.

Die sulfidischen Schwermetallablagerungen haben sich, ganz ähnlich wie das an dem ESP-System in Neustadt-Glewe zu beobachten war, lokal auf der Pumpe gebildet. Aber auch hier handelt es sich um vergleichsweise geringe Mengen, die lediglich einen dünnen Film auf der Pumpenaußenseite gebildet haben. Sehr wahrscheinlich gehen diese Bildungen auf den im geringen Umfang stattfindenden Materialverschleiß an der Pumpe zurück. Die so gelösten Schwermetalle reagieren sehr schnell mit dem in der Thermalsole gelösten

Schwefelwasserstoff zu schwerlöslichen Metallsulfiden wie Chalkopyrit, Mackinawit oder amorphem Eisensulfid. In welchem Umfang dies Einfluss auf den Pumpenbetrieb hat, ist schwer einzuschätzen. Die Herstellerfirma (Centrilift) bewertete den Zustand der Pumpe nach dem Ausbau unter Berücksichtigung von sieben Betriebsjahren mit gut.

### **Literatur**

KABUS, F. & SEIBT, P. (2000): Aquifer thermal energy storage for the Berlin Reichstag Building – new seat of the German Parliament. Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku/Japan, pp. 3593-3597

KABUS, F., MÖLLMANN, G. & HOFFMANN, F. (2004): Speicherung von Überschusswärme aus dem Gas und Dampfturbinen-Heizkraftwerk Neubrandenburg im Aquifer. Tagungsband der GTV-Konferenz, Landau, pp. 63-71.

WOLFGRAMM, M. & SEIBT, A. (2006): Geochemisches Monitoring des geothermalen Tiefenspeichers in Neubrandenburg. Tagungsband der GTV-Konferenz, Karlsruhe, 388-397.

WÜRDEMANN, H., VIETH, A., MIETHLING-GRAFF, R., SEIBT, A. & WOLFGRAMM, M. (2006): Mikrobiologie geothermisch genutzter Aquifere: Untersuchungen zum Einfluss auf die Betriebssicherheit. Tagungsband der GTV-Konferenz, Karlsruhe.

## **3 Regionale Aspekte der Pilotanlage Neustadt-Glewe**

### **3.1 Mikrobiologische Untersuchungen im Thermalkreislauf der Geothermieranlage Neustadt-Glewe**

Dr. Martin Krüger; Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

In vollständig wassergefüllten Rohrleitungen und Behältern, wo nur Wasser aber keine Luft vorhanden ist, ist Eisen im Prinzip recht lange beständig. Doch statt von Sauerstoff wird das Eisen unter diesen Verhältnissen oft von Bakterien angegriffen, die speziell an ein Leben ohne Sauerstoff angepasst sind. Hierbei wird von anaerober Biokorrosion gesprochen. Diese ist seit Jahrzehnten bekannt und höchst unerwünscht, z.B. in der Erdöltechnologie.

Neue Experimente sprechen dafür, dass diese Bakterien, besonders sulfat- und eisenreduzierende Bakterien sowie methanogene Archaeen, auf eine noch ungeklärte Weise, aber auf jeden Fall im engen Kontakt mit dem Eisen diesem Elektronen entziehen und es korrodieren. Es muss angenommen werden, dass die Bakterien eine wichtige, aber bisher übersehene Rolle bei der biologischen Eisenerzöschung spielen. Auf eine noch nicht in allen Details geklärte Weise dienen die Elektronen aus dem Eisen zur Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff, was den Bakterien die für ihr Wachstum benötigte Energie liefert. Der Schwefelwasserstoff reagiert mit dem freigesetzten zweiwertigen Eisen zu einem schwarzen Produkt, das sich mit Carbonat aus dem Wasser vermischen und Krusten bilden kann. Die Auflösung von Eisen und anderen Metallen durch Mikroorganismen ist ein komplexer elektrochemischer Prozess. Dieser macht sich nicht so sehr als flächige Korrosion sondern als Lochfraß bemerkbar, z.B. in Pipelines, und verursacht große Schäden.

In der Geothermieranlage Neustadt-Glewe wird zur Wärmeproduktion Thermalwasser mit einer Temperatur von ca. 95° C aus über 2000 m Tiefe aus der Förderbohrung gepumpt. Nach Durchströmen der Wärmeaustauscher wird das abgekühlte Wasser durch eine zweite, sogenannte Injektionsbohrung wieder in den Untergrund eingebracht. Frühere Untersuchungen zeigten, dass in dem aus der Förderbohrung in die Geothermieranlage gepumpten, heißen und anoxischen Wasser lebende Mikroorganismen in größeren Zahlen vorhanden sind (KÖHLER et al., 1997).

Die Hauptziele der hier präsentierten mikrobiologischen Untersuchungen in Neustadt-Glewe waren zum einen die Untersuchung vorhandener Proben aus Rohrablagerungen, Pumpe und Bereichen mit unterschiedlichen Beschichtungen und Expositionszeiten auf die Anwesenheit von Mikroorganismen im Allgemeinen sowie auf bestimmte, im Zusammenhang mit der mikrobiellen Korrosion bekannte Gruppen. Der zweite Schwerpunkt war die Untersuchung des Hydrothermalwassers an der Förder- sowie der Injektionssonde als auch von Filtrerrückständen auf Mikroorganismen zur Bestimmung von mikrobiellen korrosiven Aktivitäten (Sulfatreduktion, Eisenumsatz, methanogene Organismen).

#### **Ergebnisse**

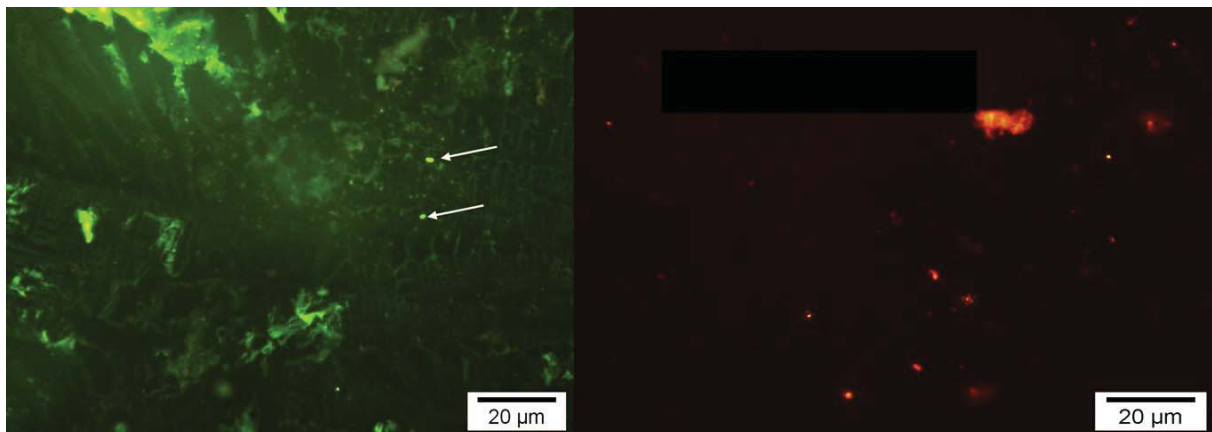
##### **Gesamtzellzahlen**

Für die Bestimmung der Gesamtzellzahlen sowie den Nachweis korrosiver Mikroorganismen wurden zum Einen direkt die frisch genommenen Thermalwasserproben eingesetzt. Weiterhin wurden Proben aus den Feinfiltern vor der Injektionsbohrung entnommen und analysiert. Die Detektion und Identifizierung der Mikroorganismen erfolgte mit fluoreszenzmikroskopischen (Fluoreszenz in situ Hybridisierung, FISH) sowie auf der Erbsubstanz DNA basierenden Methoden (quantitative PCR).

**Tabelle 3.1:** Ergebnisse der Gesamtzellzahlbestimmungen (Zellen je Liter) in Thermalwasser - entnommen am Förderkopf oder vor der Injektionsbohrung - nach SybrGreen-Färbung

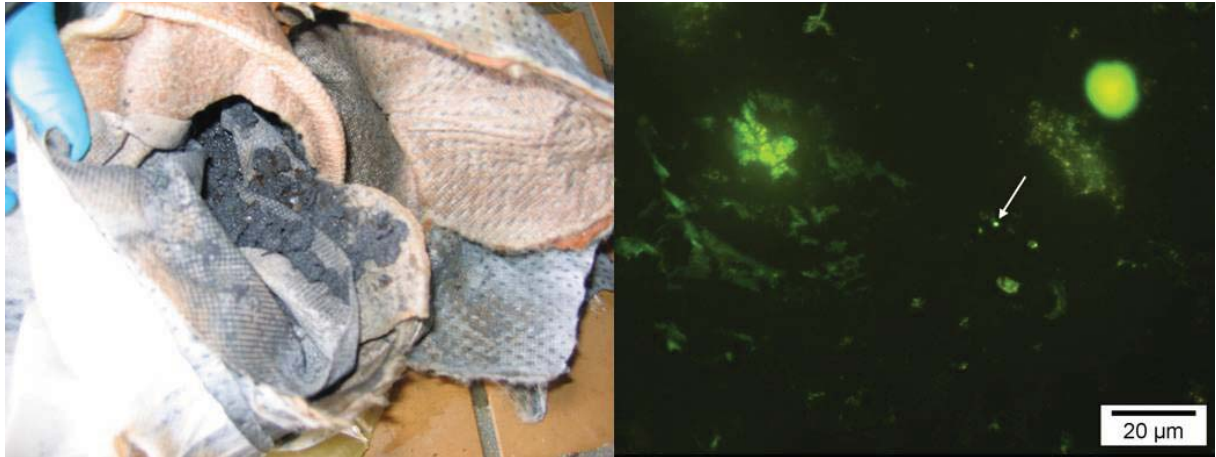
PROBENNAHME	FÖRDERKOPF	INJEKTIONSBOHRUNG
24.5.2006	2–14 x 10 <sup>3</sup>	nicht beprobt
20.7.2006	6–27 x 10 <sup>3</sup>	3-9 x 10 <sup>4</sup>
31.1.2007	4-12 x 10 <sup>3</sup>	7-19 x 10 <sup>4</sup>
20.3.2007	8-16 x 10 <sup>3</sup>	4-12 x 10 <sup>4</sup>

Die Ergebnisse der Gesamtzellzahlbestimmungen in Thermalwasser an verschiedenen Zeitpunkten nach Färbung mit SybrGreen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In den am Förderkopf entnommenen Thermalwasserproben liegen die Zellzahlen bei 10<sup>3</sup> bis 10<sup>4</sup> Zellen je Liter. Die parallele Untersuchung mittels CARD-FISH (Abbildung 3.1) zeigte, dass die meisten dieser Zellen auch in einem aktiven Zustand vorliegen. Es wurden sowohl Archaeen als auch Bakterien nachgewiesen. Für die an der Injektionsbohrung entnommenen Thermalwasserproben wurden im Mittel Zellzahlen von 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> Zellen pro Liter bestimmt, wiederum überwiegend aktive Mikroorganismen. Alle Ergebnisse liegen im Bereich von normalerweise im Grundwasser oder tiefen Aquiferen detektierten Mikroorganismenzahlen.



**Abbildung 3.1:** Mittels CARD-FISH angefärbte, aktive Bakterien (links, Sonde EUB338) und Archaeen (rechts, Sonde Arch915) in einer Thermalwasserprobe vor der Injektionsbohrung.

In Rückständen aus verschiedenen Filtern (Fein- und Grobfilter, direkt nach der Förder bzw. vor der Injektionssonde permanent installiert) wurden ebenfalls Mikroorganismen detektiert (Abbildung 3.2). Die Zellzahlen lagen hier durchschnittlich bei 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> Zellen je Gramm Rückstand. In der gleichen Größenordnung lagen die Keimbelastungen von Proben aus einem geöffneten Wärmetauscher.



**Abbildung 3.2:** Entnahme von Rückständen aus den Feinfiltern vor der Injektionsbohrung (links) für mikrobiologische Untersuchungen sowie (rechts) Nachweis lebender Mikroorganismen (Pfeil) über CARD-FISH (Bakterien, Sonde EUB338) in diesen.

Weiterhin konnten relativ hohe Zellzahlen von Mikroorganismen besonders in einigen Typen von Rohr-Scalings (Naturkautschuk) nachgewiesen werden, welche vermutlich an der Bildung dieser Ablagerungen beteiligt sind.

### **Detektion möglicher korrosiver Mikroorganismengruppen über PCR**

Aus den auffiltrierte Thermalwasserproben (2-5 Liter je Filter) wurde die Erbsubstanz DNA extrahiert und mittels quantitativer PCR zunächst die Zellzahlen für Bakterien bestimmt. Auch mit dieser Methode wurden die Werte von  $10^3$ - $10^4$  Zellen pro Liter für Wasser am Förderkopf sowie  $10^4$ - $10^5$  Zellen pro Liter an der Injektionsbohrung bestätigt.

In Probenmaterial aus Feinfiltern, Rohrscalings und Wärmetauscher wurden mit dieser Methode ebenfalls Zellzahlen von  $10^3$  bis  $10^5$  je Gramm für Bakterien gemessen. Weiterhin konnten in einigen Fällen Archaeen bis ca.  $10^3$  Zellen je Gramm nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden mit diesem sehr sensitiven Verfahren (Detektionslimit bei ca. 100 Zellen / Probe) Nachweise für sulfat- und eisenreduzierende Bakterien sowie methanbildende Archaeen durchgeführt. Keine dieser für ihre Beteiligung an der mikrobiellen Korrosion bekannten Gruppen von Mikroorganismen konnte in den Thermalwasserproben sowie in Proben von Scalings aus Leitungen, Filtern und dem Wärmetauscher nachgewiesen werden.

### **Inkubationsversuche zur Messung von Sulfid- und Methanbildung**

In Inkubationen von z. T. über Filtration aufkonzentrierte Thermalwasserproben sowie von Proben von Scalings aus Leitungen, Filtern und dem Wärmetauscher wurden spezifische Stoffwechselreaktionen korrosiver Mikroorganismen (Sulfid- und Methanbildung) bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Als Temperaturen wurden sowohl die am Förderkopf vorliegenden  $95^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ\text{C}$  für die Injektionsbohrung sowie  $45^\circ\text{C}$  zur Simulation einer verstärkten Wärmeentnahme ausgewählt. Selbst nach der Aufkonzentrierung der Mikroorganismen aus 2-5 Liter Thermalwasser, je Ansatz, konnten über einen Zeitraum von mehreren Wochen weder Sulfid- noch Methanbildung infolge mikrobieller Aktivität beobachtet werden. Auch die weitere Absenkung der Temperatur auf  $45^\circ\text{C}$  führte zu keiner Induktion dieser Prozesse durch mesophile (an niedrigere Temperaturen angepasste) Mikroorganismen.

### **Bewertung**

Weder die verschiedenen molekularbiologischen Analysen noch die Inkubationsversuche zeigten für die untersuchten Wasser- und Feststoffproben aus den verschiedenen Bereichen des Heizwerkes Neustadt-Glewe eine auffällige Belastung mit Mikroorganismen. Es wurden mikrobielle Anreicherungen auf Feststoffproben, wie Scalings und Filterrückständen beobachtet. Allerdings ergab der Einsatz spezifischer Nachweisverfahren für mit der

mikrobiellen Korrosion assoziierte Mikroorganismen, wie sulfatreduzierende Bakterien (ALFARO et al., 2006) und methanbildende Archaeen (DINH et al., 2004), keine Hinweise für deren verbreitete Präsenz. Die Anhaftung und Biofilmbildung auf Feststoffen ist ein typisches Verhalten von Mikroorganismen in stark strömenden Lebensräumen, wie Wasserläufen, aber auch allen Arten von Rohrleitungssystemen. Durch die Anheftung entgehen die Mikroorganismen der Strömung und sichern sich zugleich eine optimale Nährstoffversorgung.

Diese Befunde waren über den gesamten Untersuchungszeitraum von Oktober 2005 bis Dezember 2007 konstant. In den Inkubationsversuchen mit lebenden Proben konnte auch nach einer Absenkung der Temperatur auf 45° C keine Sulfid- oder Methanbildung gemessen werden. Dies lässt zusammen mit der generell geringen Keimbelastung und der extremen Chemie des Thermalwassers (KÖHLER et al., 1997) darauf schließen, dass keine mikrobiologischen Folgeerscheinungen zu befürchten sind.

Es wird aber empfohlen, die von niedrigeren Temperaturen betroffenen Bereiche der Anlage durch regelmäßige Spülungen (z.B. für 2-3 Stunden alle 1-2 Monate) mit ungekühltem Thermalwasser zu reinigen. Dies sollte eine eventuelle Ansiedlung mesophiler Mikroorganismen und mögliche Folgen, wie mikrobielle Korrosion oder die Bildung von Ablagerungen, minimieren.

### **Literatur**

ALFARO-CUEVAS-VILLANUEVA, R., CORTES-MARTINEZ, R., GARCÍA-DÍAZ, J. J., GALVAN-MARTINEZ, R. & TORRES-SANCHEZ, R. (2006): Microbiologically influenced corrosion of steels by thermophilic and mesophilic bacteria. *Materials & Corrosion* 57, 543-549.

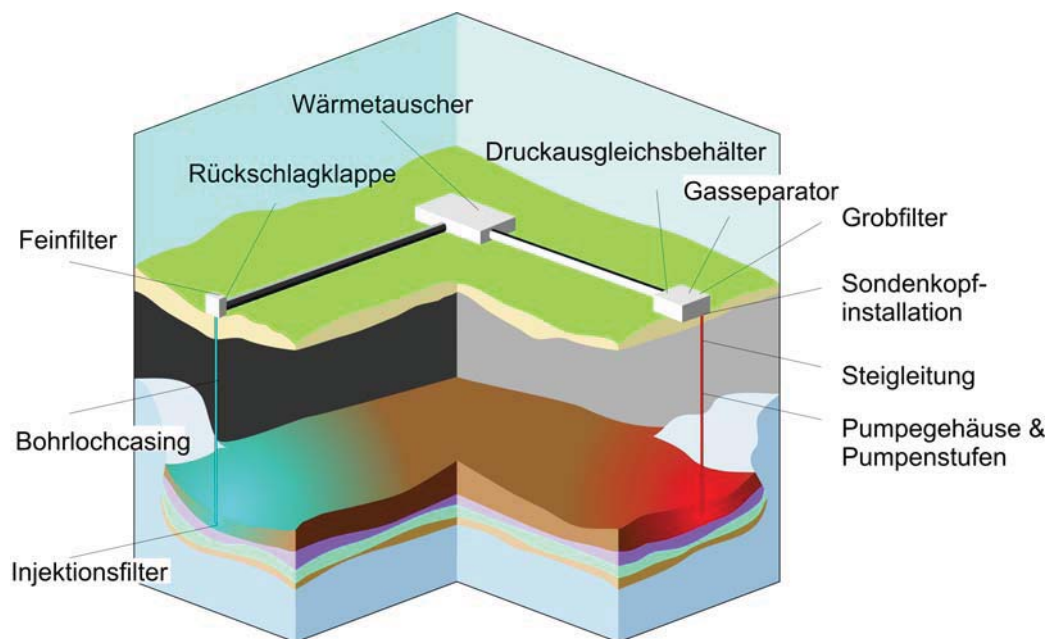
DINH, H., KUEVER J., MUßMANN M., HASSEL A. W., STRATMANN M. & WIDDEL F. (2004): Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. *Nature* 427, 829-831.

KÖHLER M., BOCHNIG S., VÖLSGEN F. & HOFMANN K. (1997): Mikrobiologie der Thermalwässer. *Geothermiereport 97-1 (STR97/15)*, 95-101.

## 3.2 Bildung von Ablagerungen der Geothermieanlage Neustadt-Glewe

Dr. Hartwig Schröder, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Seit Projektbeginn wurden Feststoffproben aus dem Thermalkreislauf von fünf unterschiedlichen Geothermieanlagen aus unterschiedlichen Anlagenbereichen genommen. Einen Schwerpunkt bildeten dabei die Förderpumpen (Kapitel 2.5.2). Das umfassendste Beprobungsprogramm wurde in Neustadt-Glewe durchgeführt (Abbildung 3.3). Aus dieser Anlage stehen Feststoffanalysen von der Förderpumpe über die Obertageinstallationen bis hin zur Injektionsbohrung zur Verfügung. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Experimenten der Bypassstrecke von VKTA sind erste Rückschlüsse auf Bildungsprozesse möglich.



**Abbildung 3.3:** Grafik zeigt die unterschiedlichen Probenentnahmepositionen in der Geothermieanlage Neustadt-Glewe.

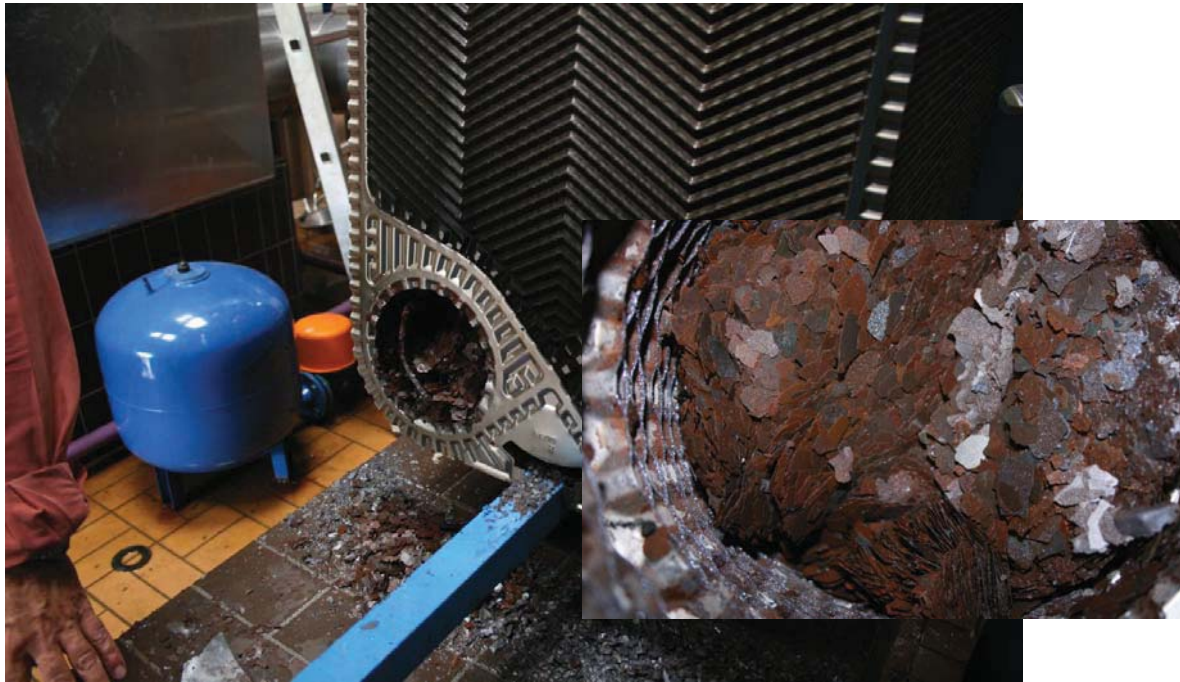
### 3.2.1 Ablagerungen an den Wärmetauschern der Geothermieanlage Neustadt-Glewe

Im Juni 2007 konnte das Beprobungsprogramm um einen wesentlichen Bereich ergänzt werden. Im Heizwerk der Geothermieanlage in Neustadt-Glewe wurden Wärmetauscher I und III zu Instandsetzungsarbeiten geöffnet. Bei dieser Gelegenheit wurden Scaleproben aus den Wärmetauschern entnommen. Durch eine Beschädigung an der Thermalwassertrasse konnten kurz darauf Proben aus der Hauptleitung zwischen Fördersonde und Heizwerk gewonnen werden. Der Wärmetauscher II wurde im August 2008 beprobt.

#### Probennahme und Befund vor Ort

In allen drei Fällen wurden unerwartet große Feststoffmengen angetroffen, sowohl auf den Wärmetauscherplatten, den Einläufen der Wärmetauscher und der Trasse. Beunruhigend ist das Auftreten von rötlichbraunen Plättchen im Zulauf der Wärmetauscher und der Thermaltrasse. Sie erreichen eine Größe von bis zu 1 cm Durchmesser und eine Dicke von < 1 mm (Abbildung 3.4). Diese Beobachtung wurde bei allen drei Wärmetauschern gemacht. Bei den Wartungsarbeiten an Wärmetauscher II wurde das Volumen abgeschätzt und die Masse bestimmt. Im Zulauf von Wärmetauscher II sammelten sich im Zeitraum von fünf Jahren demnach ca. 22 kg Ablagerungen an.





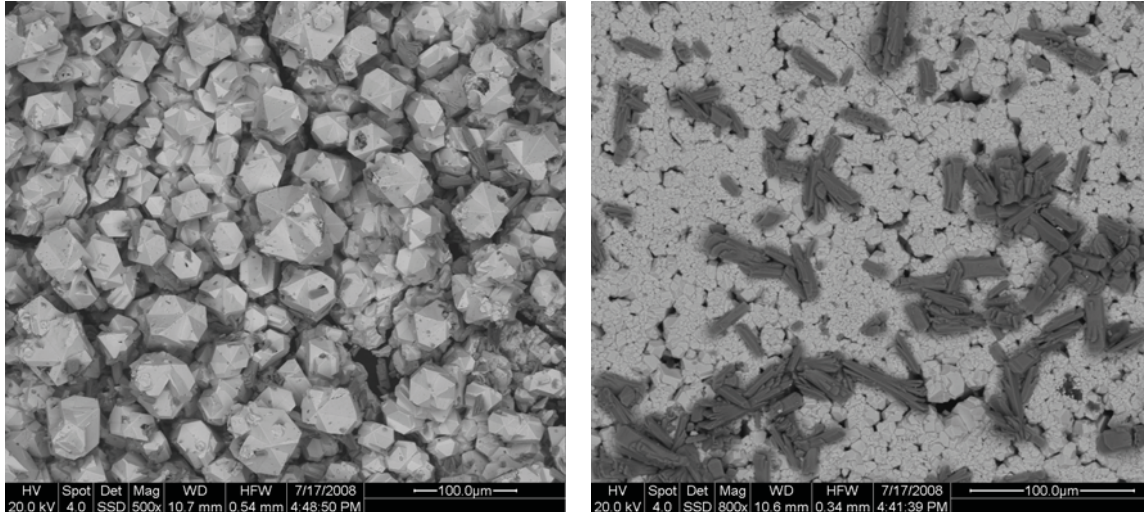
**Abbildung 3.4:** Das große Bild zeigt den geöffneten Wärmetauscher, das kleine Bild den Zulauf und die darin abgelagerten Ba-Coelestinplättchen.

Eine große Zahl von Proben wurde an den Wärmetauscherplatten genommen. Diese Ablagerungen sind zum Teil dunkelgrau bis schwarz und silbrig glänzend. Sie ließen sich von der Oberfläche mechanisch als Plättchen (~ 0,1 mm) ablösen. Bei der Beprobung wurden unterschiedliche Zonen der Platten beprobt, wie Zulauf und Rücklauf der Platten. Bemerkenswert ist, dass die Ablagerungen die gesamte Oberfläche der Platten bedeckten, vereinzelt waren rötliche Verfärbungen an den Ablagerungen erkennbar. Die Gesamtmasse der Ablagerungen an Wärmtauscher II betrug 42 kg, nach Abzug der 22 kg im Einlauf verbleiben ca. 20 kg, die sich auf den Platten selbst abgelagert haben.

Der Wärmetauscher II wurde bereits im Jahr 2003 gereinigt und der Zustand dokumentiert. Nach einem Bericht der ERDWÄRME Neustadt-Glewe GmbH vom 10.05.04 wurden auf den Wärmetauscherplatten Ablagerungen vorgefunden und die Beobachtungen wie folgt beschrieben: „Die Kanalplatten befanden sich in einem allgemein guten Zustand. Es waren feste, inhomogen verteilte, anhaftende Beläge auf der thermalwasserberührten Seite.“ Nach der Beschreibung traten bereits 2003 Ablagerungen auf, allerdings handelte es sich demnach um deutlich geringere Mengen. Da sich die Ablagerungen von den Platten von den Ablagerungen, die sich im Zulauf der Wärmetauscher gesammelt haben, unterscheiden, werden sie im Folgenden getrennt angesprochen.

### **Mineralogie der Ablagerungen**

Mineralogisch handelt es sich bei den Aufwachsungen auf den Platten nach dem Befund mit dem Rasterelektronenmikroskop um Galenite, die eine ebene und eine raue Seite aufweisen können. Die glatte Seite war der Wärmetauscherplatte zugewandt, die raue dem Thermalwasser (Abbildung 3.5). Diese Anlagerungen treten mit unterschiedlich hohem Anteil an Barium-Coelestinen auf, was äußerlich bereits durch eine leichte Rotfärbung der Probe erkennbar ist.

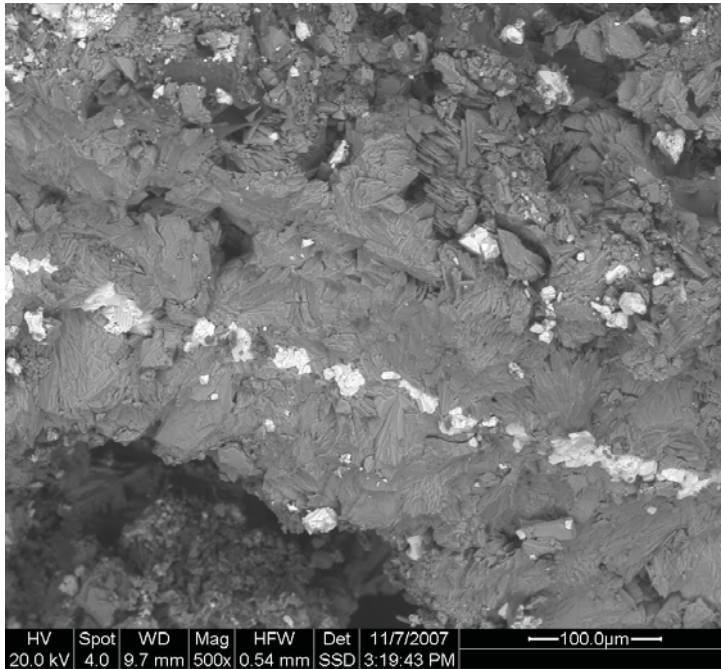


**Abbildung 3.5:** PbS-Ablagerungen auf den Wärmetauscherplatten von WTII. Das linke Bild zeigt die Thermalwasserseite, das rechte die glatte Anwachsfläche.

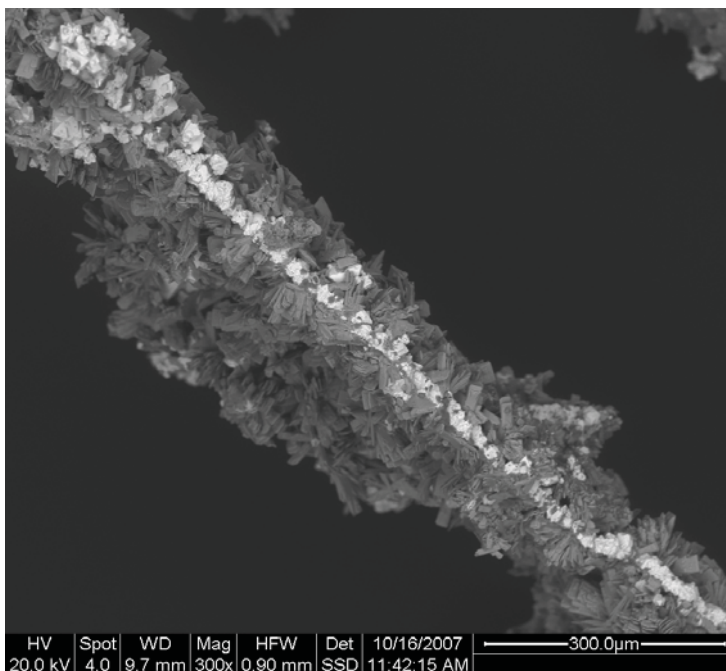
Im Einlauf dagegen lagerten sich vorzugsweise Barium-Coelestine (Abbildung 3.6) ab, die zum Teil ebenfalls eine raue und eine glatte Seite aufweisen. Vermutlich war die glatte Seite innerhalb der Anlage an einer Oberfläche festgewachsen, von der sich das Plättchen abgelöst hat. Sowohl auf den Wärmetauscherplatten als auch im Zulauf wurden Mischformen beobachtet, die sowohl Galenit als auch Barium-Coelestine enthalten können. Bemerkenswert ist das häufige Auftreten von Barium-Coelestinplättchen, die einen Galenitkern aufweisen, der von Coelestinkristallen eingeschlossen wird (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.6:** Rotbraune Plättchen ( $\varnothing$  bis 2 cm) aus dem WT-Einlauf, zum Teil ist eine Seite der Plättchen grau verfärbt.



**Abbildung 3.7:** REM-Aufnahme zeigt Ba-Coelestinplättchen mit PbS-Kern. Die dunkelgrauen, kompakten, äußeren Lagen bestehen aus Ba-Coelestin, die helle Lage im Kern aus Galenit (PbS).

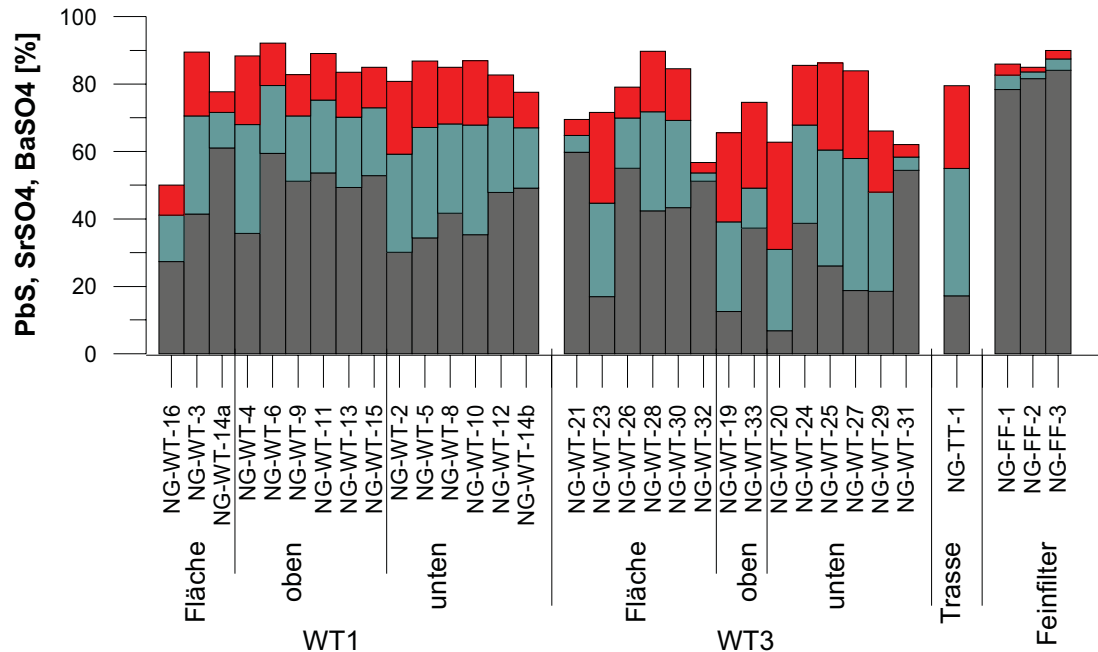


**Abbildung 3.8:** Ablagerung vom Wärmetauscher. Ein ausgeprägter PbS-Kern ist von beiden Seiten mit Ba-Coelestinen bewachsen.

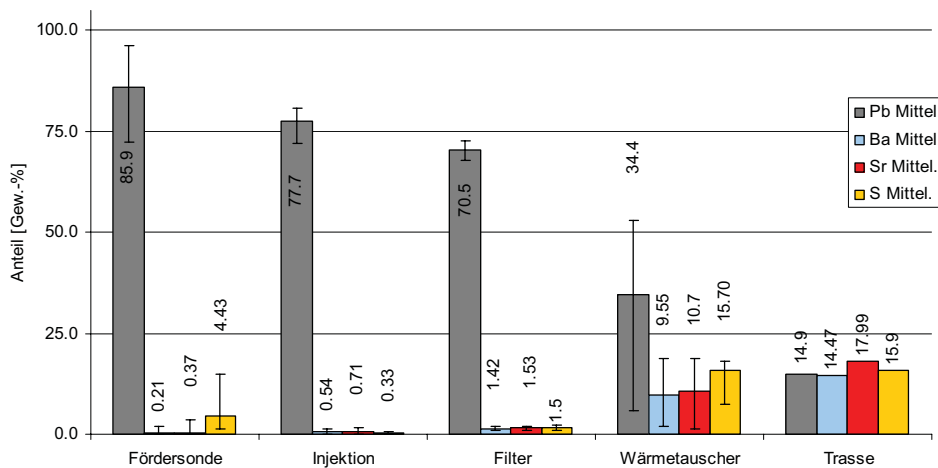
Bei einem Vergleich der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Proben zeigte sich, dass sich die Ablagerungen nur wenig von einander unterscheiden (Abbildung 3.9). Deutlich unterscheiden sich diese Proben jedoch von den Feststoffen der Feinfilter der Anlage. Diese weisen vor allem deutlich geringere Barium-Coelestingehalte auf.

Leider wird die Thermaltrasse nur durch eine einzige Probe repräsentiert. Die Einzelprobe aus der Thermalwassertrasse ist sicherlich nicht repräsentativ für das gesamte Leitungsnetz. Auffällig sind die hohen Ba- und Sr-Gehalte der Proben aus der Trasse und von den Wärmetauschern. Die Werte liegen deutlich über denen, die bislang an Ablagerungen aus der Anlage in Neustadt-Glewe gemessen wurden (Abbildung 3.10). Nach den Ergebnissen der Nasschemie und der Röntgendiffraktometrie bestehen die Proben aus Bleisulfid (PbS)

und einem bariumreichen Coelestin ((Ba,Sr)SO<sub>4</sub>). An einzelnen Proben wurden Barium-Coelestingehalte von > 50 % gemessen.



**Abbildung 3.9:** Zusammensetzung der Proben aus den Wärmetauschern WT1 und WT3 und aus der Thermalwassertrasse, zum Vergleich sind drei Proben aus den Feinfiltern (rechts) dargestellt. Diese Proben haben einen deutlich höheren Bleisulfidanteil (graue Balken). Coelestin (SrSO<sub>4</sub>) ist durch rote Balken dargestellt, BaSO<sub>4</sub> durch grau-grüne Balken.



**Abbildung 3.10:** Vergleich der Blei-, Strontium-, Barium- und Schwefelgehalte der Feststoffproben aus der Geothermieanlage Neustadt-Glewe. Die Wärmetauscher, die Trasse und der Separator haben die höchsten Barium- und Strontium-Gehalte.

### Bildung der Ablagerungen

Hinsichtlich der Bildung von Galeniten und Barium-Coelestinen auf den Wärmetauscherplatten und im Zulauf der Wärmetauscher können nur eingeschränkte Aussagen getroffen werden. Das Milieu, in dem diese Ablagerungen in der Geothermieanlage Neustadt-Glewe gebildet werden, ist außerordentlich komplex. Unterschiedliche Faktoren haben Einfluss auf die Bildung der Mineralphasen.

Innerhalb des Thermalkreislaufs kommt es zur Abkühlung des Wassers, was zu einer Übersättigung von BaSO<sub>4</sub> in der Lösung führen könnte. Entsprechende thermodynamische

Betrachtungen wurden in Kapitel 2.5.1 angestellt. Ein weiterer Einfluss auf die Bildung der Phasen geht von den eingesetzten Werkstoffen aus. Beispielsweise kann Korrosion von unbeständigen Stählen in der Anlage selbst eine Ursache für die Bildung von Scales sein (SCHRÖDER et al., 2006). Weitere Einflussfaktoren wie z.B. Mischung von Fluiden unterschiedlicher Temperatur, Bildung von Gaspolstern und Turbulenzen in der Geothermieanlage Neustadt-Glewe müssten berücksichtigt werden. Im Folgenden werden die sicheren Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst:

Die Ablagerungen im Einlauf des Wärmetauschers sind nicht am Ort der Probenahme entstanden. Eine Bildung im Bereich zwischen den Grobfiltern (unmittelbar hinter der Fördersonde) und den Wärmetauschern ist wahrscheinlich.

Merkliche Mengen der Barium-Coelestine wurden in der Thermalhaupttrasse zwischen Fördersonde und Heizwerk gefunden.

Hinsichtlich der Plättchenform der Ablagerungen kann darauf geschlossen werden, dass sich die Plättchen an einer Oberfläche gebildet haben, denkbar sind Rohrwandungen und Armaturen.

An den Wärmetauschern scheinen sich unmittelbar auf der Oberfläche der Platten Galenite gebildet zu haben.

Die Ausbildung der Kristalle deutet auf ein schnelles Wachstum hin.

Wärmetauscher II hatte bei der Inspektion 2003 keine Ablagerungen im Zulauf.

### **Ablagerungen auf den Wärmetauscherplatten**

Der Ablagerung von Barium-Coelestinen auf den Wärmetauscherplatten geht sehr wahrscheinlich die Bildung von Galenit voraus. Mehrere REM-Aufnahmen belegen diese Beobachtung. Die Galenitplättchen weisen „frische“ Anwachsflächen auf, die auf den Kontakt zu den Wärmetauscherplatten zurückzuführen sind (Abbildung 3.5). Trifft dies zu, kann die Entstehung von Bleisulfid auf den Wärmetauschern zunächst losgelöst von den Alkalisulfaten (Ba- und  $\text{SrSO}_4$ ) diskutiert werden. Galenit und elementares Blei wurden in der Geothermieanlage in Neustadt-Glewe häufig im Zusammenhang mit Stahlkorrosion beobachtet. Dieser Prozess wurde im Experiment an der Bypassstrecke nachvollzogen (SCHRÖDER et al., 2007 und Teilbericht VKTA Rossendorf e.V.).

Eine Interpretation der Ablagerungen auf den Wärmetauscherplatten, die neben  $\text{PbS}$  auch  $\text{Pb}^0$  enthalten, ist schwierig. Die Bildung von elementarem Blei alleine könnte durch Korrosion erklärt werden, da die edlen Titanstahlplatten als Kathode wirken und Elektroden die an Lösung abgeben. Dadurch, dass große Teil der Anlage leitend miteinander verbunden sind, genügt Korrosion an einem benachbarten Bauteil zur Bildung von  $\text{Pb}^0$  bzw.  $\text{H}_2$  durch die Übertragung von Elektronen auf die im Fluid gelösten  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen und Protonen. Einzelne Anlagenteile können als galvanische Zelle wirken. Während an der Anode Stahl korrodiert wird und  $\text{Fe}^{2+}$  in Lösung geht, wird an der Kathode ein edleres Metall abgeschieden.

So würde demnach an den Wärmetauscherplatten reines Blei zu erwarten sein. Tatsächlich wurden sowohl mit der Röntgendiffraktometrie als auch mit der Rasterelektronenmikroskopie für die Mehrzahl der Proben von den Wärmetauscherplatten Bleisulfide nachgewiesen, trotz geringer Sulfidkonzentration im Wasser. Tatsächlich liegt die Sulfidkonzentration im Thermalwasser unterhalb der Nachweisgrenze der Messmethode, die allerdings relativ hoch ist (<0,2 mg/l). Sehr wahrscheinlich ist Sulfid in geringen Konzentrationen im Wasser gelöst.

In der Gasphase in Neustadt-Glewe wurden mit einem einfachen Feldmessgerät 3 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  nachgewiesen. Dies wurde etwa 0,01 mg/l Sulfid in der Lösung entsprechen. Umgerechnet in Massenströme könnten bei dieser Konzentration in einem Betriebsjahr potenziell bis zu 44 kg abgeschieden werden. Selbst wenn nur ein Zehntel, also 4,4 kg, abgeschieden wird, könnten sich beachtliche Galenitmengen in der Anlage konzentrieren. Allerdings erklärt dies nicht den bevorzugten Ablagerungsort auf den Platten. Möglicherweise geht der  $\text{PbS}$ -Fällung eine Sulfatreduktion voraus, die durch sulfatreduzierende Bakterien verursacht wird. In

Betracht gezogen werden kann auch eine thermochemische Sulfatreduktion, welches in der Literatur für Gas- und Öllagerstätten beschrieben ist, aber erst bei Temperaturen  $>140^{\circ}\text{C}$  stattfindet (NÖTH, 1997).

Dass sich die Sulfide unter anderem auf den Wärmetauscherplatten bilden, kann, unabhängig von der Herkunft des Sulfids, durch die pH-Wertänderung infolge der Wasserstoffbildung an der Kathode und der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  durch turbulentes Fließen auf den Platten erklärt werden. In beiden Fällen steigt der pH-Wert in der Lösung, diese wurde bereits von ANDRITSOS & KARABELAS (1989) sowie CHRISTANIS & SEYMOUR (1995) als Ursache für Galenitbildung in der Geothermieanlage von Milos postuliert. SCHMIDT (2000) erklärt Galenitablagerungen in Gasförderanlagen ebenfalls mit steigenden pH-Werten infolge von  $\text{CO}_2$ -Entgasung und einer Übersättigung der Lösung hinsichtlich PbS. In Neustadt-Glewe ist Sulfid nur in Spuren gelöst, es scheint aber ausreichend zu sein um merkliche Mengen PbS auszufällen.

### **Bildung der Ablagerungen im Wärmetauscherzulauf**

Werden die möglichen Ablagerungsmilieus zwischen Fördersonde und Heizwerk betrachtet, müssen zwei weitere Beobachtungen berücksichtigt werden. Erstens wird an der Geothermieanlage Neustadt-Glewe ein Kraftwerk, das einen Teilstrom des Thermalkreislaufs zur Stromerzeugung nutzt, unmittelbar hinter der Fördersonde betrieben. Hierzu wird eine Teilmenge des  $97^{\circ}\text{C}$  heißen Wassers auf ca.  $70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und anschließend wieder mit dem Hauptstrom gemischt. Zweitens wurden Füllmarken bei der Probennahme in der Thermaltrasse beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass sich dort temporär oder dauerhaft ein Zwei-Phasen-Strom gebildet hat.

Zur ersten Beobachtung ist festzustellen, dass ein solcher Einfluss denkbar ist und sich auf Grund der Mischung von heißem und abgekühltem Wasser lokal eine Übersättigung von Barium- und Strontiumsulfat einstellen kann. Allerdings ist dieser Prozess schwer belegbar, der Bereich in dem die Mischung stattfindet wurde nicht beprobt. Die Beobachtung eines Zwei-Phasen-Stroms in der Trasse ist insofern bedeutsam, da es entlang der Phasengrenze sehr wahrscheinlich zu einer Übersättigung kommt. Die Fällung von Barium- und Strontiumsulfat innerhalb der Trasse wäre dadurch begünstigt.

Betrachtungen zur Barytausfällung innerhalb des Thermalkreislaufs und im Speicher der Geothermieanlage Neustadt-Glewe auf Grund von Fällungsversuchen wurden von KÜHN et al. (1997) angestellt. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass es weder Obertage noch im Speicher zur Ausfällung von Baryt kommt, da die Fällung bei den niedrigen Konzentrationen von  $5\text{ mg/l}$  Barium kinetisch gehemmt ist. Erst bei höheren Konzentrationen kommt es demzufolge zur Bildung von Barytablagerungen. Ausfällung von Coelestin beobachteten sie in ihrem Experiment nicht.

Eine Beschleunigung der Fällungsraten durch eine Konzentrationserhöhung, wie es in der Arbeit von KÜHN et al. (1997) beschrieben wurde, ist möglicherweise auch auf das System in Neustadt-Glewe anwendbar. Entlang der Phasengrenze von Gas/Wasser-Gemischen, wie sie in der Anlage auftreten, kann es zur Übersättigung von Baryt und Coelestin kommen. Im Detail ist das nur schwer belegbar, da keine Konzentrationsmessung an der Phasengrenze für Barium, Strontium und Sulfat vorliegt.

Dass es an der Phasengrenze zur Bildung von Ablagerungen Barium-Coelestinen kommt ist durch deren Auftreten in der Thermaltrasse belegt. Die rötlichen Barium-Coelestin-Ablagerungen an der Rohrwandung haben sich an der Phasengrenze gebildet. In welchem Umfang dies zu den großen Mengen beiträgt, die im Einlauf der Wärmetauscher gefunden wurden, bleibt unklar.

Möglicherweise müssen weitere Bildungsprozesse in Betracht gezogen werden, wie z.B. die Bildung von Scales an metallischen Oberflächen, die durch Adsorption von Barium und Strontium zur Bildung der Ablagerungen beitragen. Berücksichtigt werden muss auch die Möglichkeit der heterogenen Keimbildung. Möglicherweise bildeten die Galenitkristalle, die vielfach im Inneren der Barium-Coelestinplättchen gefunden wurden, den Kristallisationskeim

zur Bildung der Ablagerungen. Beide Prozesse werden hier nicht vertieft, da keine gesicherten Belege dafür sprechen.

Die Ablagerungen aus dem Einlauf der Wärmetauscher gehen wenigstens zum Teil auf Ausfällungsprozesse an der Gas/Wasser-Grenzschicht in der Verbindungsstrasse zwischen Fördersonde und Heizwerk zurück.

### **Bewertung für den Anlagenbetrieb**

Trotz der Unsicherheit der Ergebnisse lassen sich aus den Beobachtungen in Neustadt-Glewe wichtige Rückschlüsse auf den Anlagenbetrieb ziehen. Im vorliegenden Fall ist mittelfristig mit einer Erhöhung der Differenzdrücke an den Wärmetauschern zu rechnen, dies ist vor allem auf die Feststoffe im Zulauf der Wärmetauscher zurückzuführen. Zusätzlich verringern die Ablagerungen auf den Platten die Wärmeübertragungsleistung. Über die Schädigung der Wärmetauscher besteht eine Gefährdung des Reservoirs durch Partikel, die in den Speicher eingetragen werden.

Für einen zuverlässigen Anlagenbetrieb sollte das Auftreten eines Zweiphasenstroms verhindert werden. Diese kann ein entsprechendes Anlagenmanagement vermeiden. Wichtig ist es Fördermenge und Anlagendruck in den einzelnen Sektionen aufeinander abzustimmen, so dass in allen Bereichen der rechnerische Gasentlösungsdruck eingehalten wird. Eine technische Überwachung von Füllständen in den Leitungen, beispielsweise durch ein Ultraschallverfahren, wäre sinnvoll und kostengünstig einsetzbar.

Um die Prozesse, die zur Bildung von Ablagerungen auf den Wärmetauscherplatten führen, besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen notwendig, wie die Bestimmung der Potenzialdifferenz und die damit verbundenen elektrochemischen Konsequenzen für das Thermalfluid. Vermeidungsstrategien werden im Zusammenhang mit den Korrosionsexperimenten im Teilbericht von VKTA Rossendorf e.V. vorgeschlagen. Momentaner Stand der Technik ist das regelmäßige fachgerechte Reinigen der Platten und Entsorgen den Niederschläge. Zum Schutz der Injektionsbohrung scheint die Filtration über Feinfilter ausreichend zu sein.

### **3.2.2 Ablagerungen in der Injektionsbohrung der Geothermieanlage Neustadt-Glewe**

Im Zuge der Untersuchungen an der Injektionsbohrung wurden im September 2006 eine Kamerabefahrung des Bohrlochs sowie eine Temperaturmessung und eine Tiefenprobennahme durchgeführt. Bei der Befahrung wurde festgestellt, dass das Bohrloch in einem guten Zustand ist und lediglich an einem Standrohr oberhalb des Filters geringe Korrosionsspuren aufweist. Auch der Filter selbst weist, gegenüber den Aufnahmen von 2004, nur wenige Ablagerungen auf. An den Bohrlochwandungen haben sich über den gesamten Bereich Ablagerungen gebildet, kleinere Mengen haben sich bei der Befahrung abgelöst.

Im Folgenden wird die Auswertung der Messergebnisse der Proben aus dem Bohrloch in 2300 m Tiefe vorgestellt. Diese Untersuchungen sollen Aufschluss darüber geben, welche Stoffe sich als Ablagerung an der Bohrlochwand bilden und welche Stoffe potenziell in den Speicher eingetragen werden können. Hierfür wurde mit dem sogenannten Bailer eine Feststoffprobe aus dem Bohrlochtieftsten entnommen.

Die Probe konnte in zwei Fraktionen aufgeteilt werden: eine feinkörnige Fraktion mit auffallend hoher Dichte und eine grobkörnige Fraktion. Das feinkörnige Material kann über den Filter in das Reservoir eingetragen werden und stellt eine potenzielle Gefahr für den Speicher dar. Die grobkörnige Fraktion hat sich sehr wahrscheinlich an den Rohrwandungen gebildet, bevor es bei der Bohrlochbefahrung abgelöst wurde und sich an der tiefsten Stelle des Bohrlochs sammelte.

**Probennahme:** Es wurde mit dem Bailer eine Probe genommen und in drei Proben bzw. zwei Fraktionen aufgeteilt. Die erste Fraktion, bildet die Suspension, die sich aus dem wässrigen Überstand abgesetzt hat. Eine Probe dieser Fraktion wurde aus der Suspension abfiltriert (NG-Ti-200906-1) und eine weitere aus dem Material (NG-Ti-200906-2a) entnommen, das sich abgesetzt hatte. Die dritte Probe repräsentiert die Grobfraktion (NG-Ti-200906-3a).

### Ergebnisse

Nachstehende chemische Analyse weist Blei als Hauptbestandteil aller drei Proben aus (Tabelle 3.2). Die Röntgendiffraktometrie hat Bleisulfid jeweils als Hauptkomponente nachgewiesen, ein kleiner Teil entfällt als Nebenbestandteil auf bariumhaltige Coelestine. Das zeigt, die Grobfraktion hat den höchsten Bleigehalt, wohingegen in der Suspension etwas mehr Barium-Coelestin enthalten sein kann. Da die Probe aber aus dem Überstand filtriert wurde, kann dies auch die Folge einer methodischen Schwereretrennung sein, die zweite Suspensionsprobe (NG-Ti-200906-2a) hat eine ähnliche Zusammensetzung wie NG-Ti-200906-3a. Der Schwefelgehalt reicht stöchiometrisch nicht aus, um sowohl das Blei als auch Barium und Strontium vollständig zu PbS bzw. (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> umzusetzen, also muss angenommen werden, dass ein Teil des Bleis als Pb<sub>0</sub> vorliegt. Rechnerisch ergeben sich für die beiden letzten Proben, wenn Barium und Strontium als Sulfat gebunden sind, folgende Gehalte:

NG-Ti-200906-2a: (Ba,Sr)Sulfat: 14 %      PbS: 62,5 %      Pb: 7,1 %  
 NG-Ti-200906-3a: (Ba,Sr)Sulfat: 14,7 %      PbS: 46,1 %      Pb: 32,3 %

Demnach bestehen die Ablagerungen an den Bohrlochwandungen aus bleihaltigen Scales, die einen hohen Galenitgehalt (bis zu ca. 60 %) aufweisen. Insbesondere die Grobfraktion weist einen deutlich höheren Anteil an elementarem Blei auf.

**Tabelle 3.2:** Zusammensetzung der drei Proben aus dem Filtersumpf der Injektionsbohrung in Neustadt-Glewe.

Probe	Na	Ba	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	As	Cd	Co
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
NG-Ti-200906_1	5,50	6,09	0,10	0,76	0,02	0,28	0,05	3,09	0,06	0,03
NG-Ti-200906_2a	0,79	3,01	0,02	0,23	0,02	0,05	0,02	0,90	0,02	0,01
NG-Ti-200906_3a	0,62	3,61	0,02	0,23	0,15	0,01	0,01	0,17	0,00	0,00
	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Ag</b>		<b>S</b>	<b>C ges.</b>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]		[%]	[%]
NG-Ti-200906_1	0,11	0,21	0,21	24,99	6,24	0,02	0,05		7,62	7,10
NG-Ti-200906_2a	0,02	0,06	0,05	61,21	4,09	0,01	0,02		10,6	1,65
NG-Ti-200906_3a	0,01	0,02	0,01	72,22	4,16	0,03	0,02		8,45	0,6

Bleihaltige Scales bilden sich an der Bohrlochwandung und können eine Folge von Korrosion sein oder sich als PbS aus der übersättigten Lösung abscheiden, dies wird durch steigende pH-Werte begünstigt. Im Detail wurden diese Vorgänge bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben. In der Literatur werden diese Phänomene von SCHMIDT (2000), CHRISTANIS & SEYMOUR (1995) und ANDRITSOS & KARABELAS (1989) ausführlich besprochen.



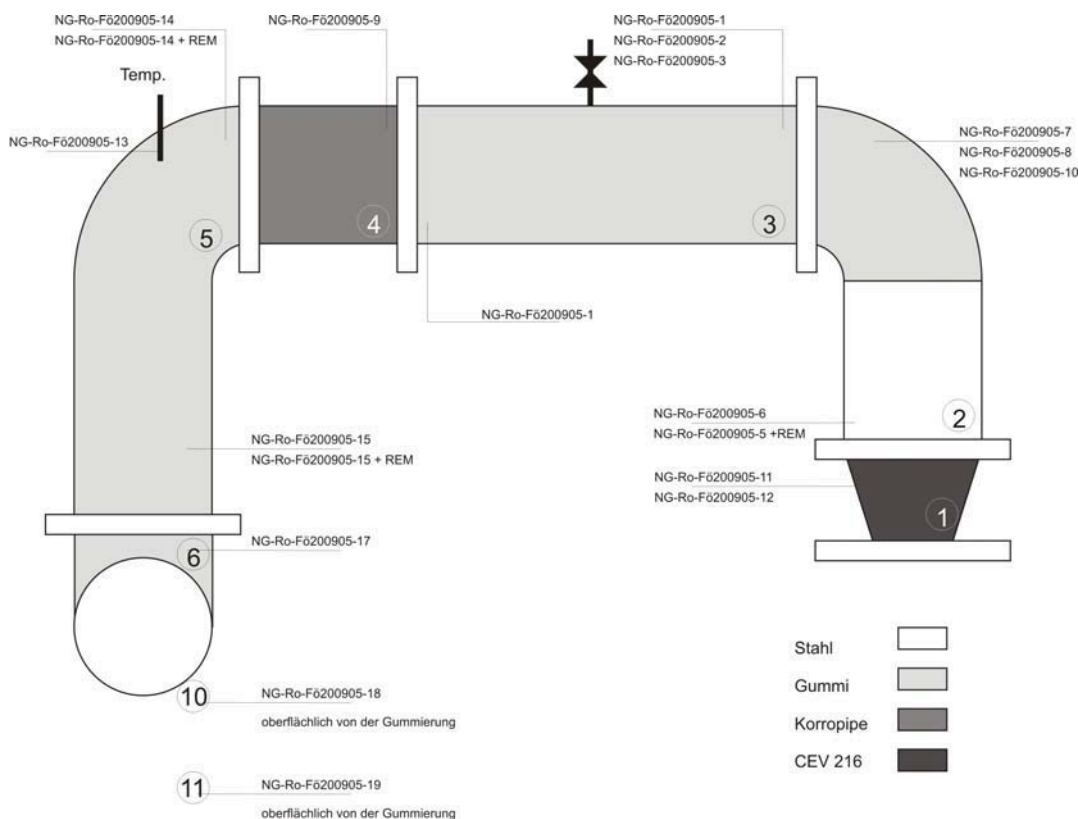
## Bewertung

Hinsichtlich des Risikos für den Speicher und einer Verschlechterung der Injektivität, wirft das Auftreten von Blei, Bleisulfid und bariumhaltigem Coelestin im Filter neue Fragen auf, da alle drei Ablagerungstypen schwerlöslich sind und auch bei einer Säuerung des Bohrlochs mit HCl voraussichtlich nicht gelöst werden können. Problematisch ist dies vor allem, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass Partikel in den Speicher eingetragen werden und dort eine Schädigung verursachen. Die Praxis in Neustadt-Glewe hat gezeigt, dass sich die Injektivität nach der 2007 durchgeführten Säuerung wesentlich verbessert hat.

Scheinbar ist die vorangegangene Verschlechterung der Injektivität nicht auf den Eintrag von Blei-Scales oder Barium-Coelestinen zurückzuführen. Es kann allerdings auch sein, dass eine Säuerung neue Wegsamkeiten schafft, die das Vermögen des Speichers Wasser aufzunehmen unabhängig davon verbessern.

### 3.2.3 Ablagerungen am Sondenkopf

Im Sommer 2005 wurden in Neustadt-Glewe umfangreiche Umbauarbeiten an der Sondenkopfinstallation durchgeführt. Die Rohrtouren und -bögen, die aus unterschiedlichen Materialien bestanden, wurden durch GFK-Rohre ersetzt. Abbildung 3.11 zeigt den Sondenkopf und die eingesetzten Materialien vor dem Umbau sowie die Stellen an denen Feststoffproben genommen wurden. Rohrsegment-Nr. 4 wurde wenige Wochen vor dem Umbau ersetzt. Das geflanschte Stahlrohr, das ursprünglich eingebaut war, wurde ebenfalls beprobt und analysiert.



**Abbildung 3.11:** Die Abbildung zeigt die Sondenkopfinstallation der Fördersonde von Neustadt-Glewe. Dargestellt sind die einzelnen Leitungssegmente sowie die eingesetzten Materialien. Segment 1 ist an Sondenkopf angeflanscht, so ergibt sich eine Durchströmungsrichtung von 1 nach 11.

Die Sondenkopfinstallation bestand aus Rohrensegmenten und -bögen unterschiedlicher Beschichtungen. Die Mehrzahl der Rohre war gummiert, Rohrsegment-Nr. 4 hatte eine Keramikbeschichtung wobei wenige Wochen vor dem Umbau an dieser Stelle ein Stahlrohr

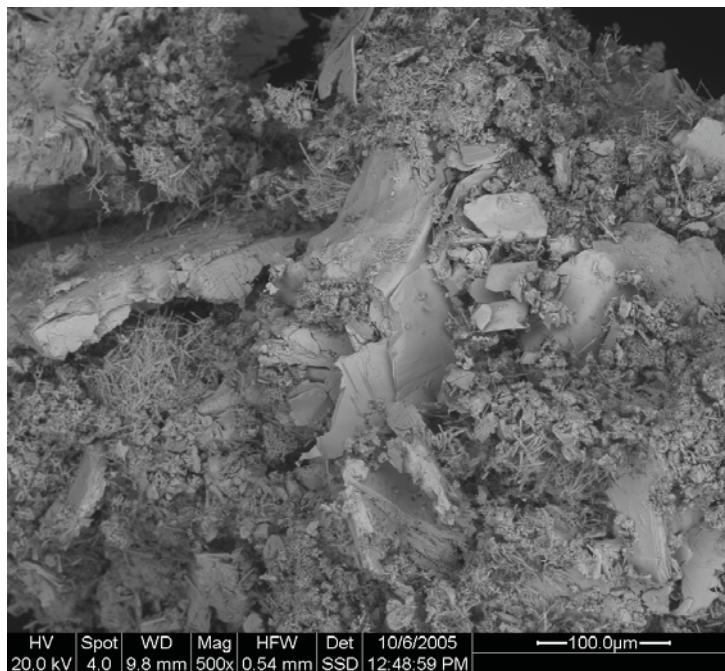
eingesetzt war, das wegen Korrosion ersetzt werden musste. Rohrbogen Nr. 2 war aus Stahl, der im Bereich des Bogens beschichtet und im Rohrbereich unbeschichtet war (Abbildung 3.11).

Während der Umbaumaßnahmen wurden die ausgebauten Rohrtauren fotografiert und der Zustand beschrieben. Die vor-Ort- und Bilddokumentation wurde zusammen mit den ersten Laboruntersuchungen bewertet und liegt nun als einfache HTML-basierte Datenbank vor. Dies erleichtert die Bewertung der vielfältigen Informationen, die mit dem Elektronenmikroskop gewonnen werden. Die Dokumentation des Zustands der beschichteten Rohre wird in Kapitel 3.5 besprochen.

### **Blei-Scales an Stahlflanschen**

An den unbeschichteten Rohrflanschen der Rohrsegmente Nr. 2 und 4 bildeten sich bis zu 2 cm dicke Ablagerungen, die meist sehr porös waren. In einem Fall des Segments Nr. 4 wurden deutliche Korrosionsspuren an der Stahlrohrtaur beobachtet. Die Wandstärke des Rohres hat sich innerhalb von 9 Monaten von 4 mm auf wenige Zehntelmillimeter verringert, bis sich schließlich ein Loch gebildet hat. Besonders dicke Ablagerungen bildeten sich an den Flanschen von Rohrbogen Nr. 2 und -segment Nr. 4. Der Bleianteil an den Flanschen und im Abstrom der Flansche kann dort bis zu 96 % betragen, wobei mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen elementares Blei und Bleioxid nachgewiesen wurde (Abbildung 3.12). Mit dem Rasterelektronenmikroskop sind jedoch auch dort Galenitkristalle zu beobachten, die als Einzelkristall aber auch in kompakten Aggregaten auftreten können, häufig bilden sie Zwillinge.

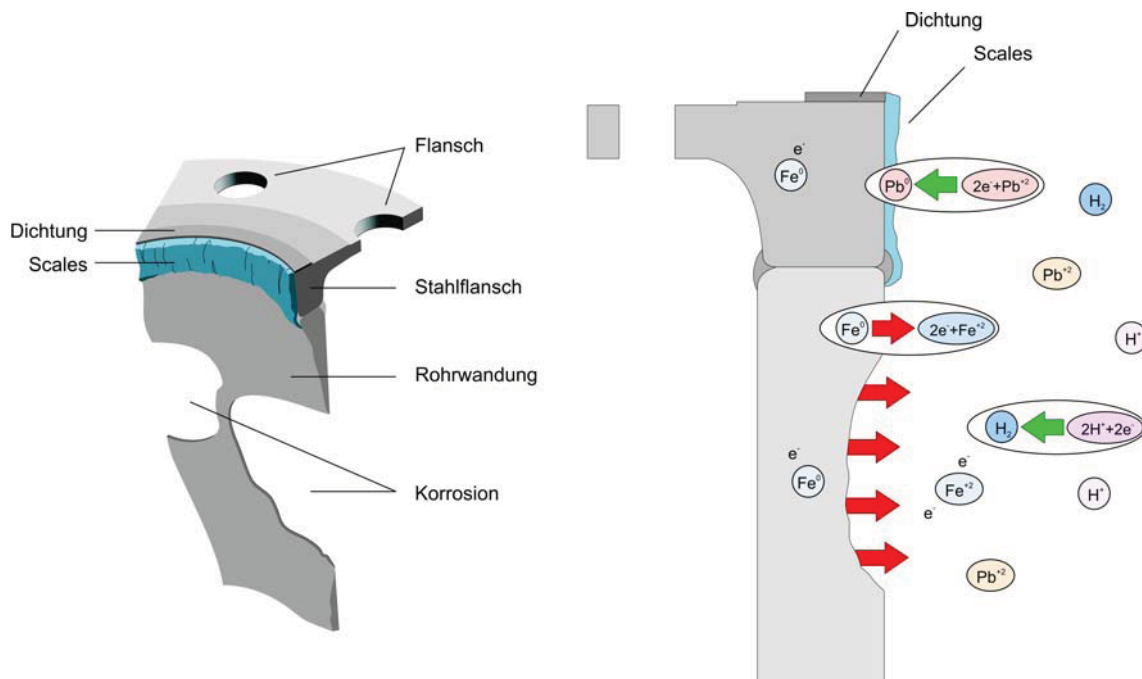
Genauere Angaben zum Verhältnis zwischen  $Pb^0$  und  $PbS$  können nicht gemacht werden, da die Schwankungsbreite sehr groß ist. Anhand der Schwefelgehalte und unter der Annahme, dass der Schwefel als Bleisulfid gebunden ist, liegen Galenitgehalte zwischen 10 und nahe zu 100 % vor. Wegen der großen Unterschiede der Molmassen der Elemente Blei und Schwefel (207 / 32) genügen 1,3 % Schwefel um einen Anteil von 10 %  $PbS$  an der gesamten Probe zu erreichen. Sicherlich entfällt ein geringer Anteil des Schwefels auf Barium- bzw. Strontiumsulfat, der zum Teil in den Proben beobachtet wurde. Das Rohrstück, dessen Scales einen sehr hohen Galenitgehalt aufwiesen, wird gesondert besprochen.



**Abbildung 3.12:** REM-Aufnahme einer Probe aus dem 3. Rohrsegment. Die massigen Ablagerungen in der Bildmitte sind elementares Blei.

Vermutlich haben die Bildung von elementarem Blei und die Stahlkorrosion eine gemeinsame Ursache, elektrochemische Korrosion. Abbildung 3.13 zeigt die Entstehung von

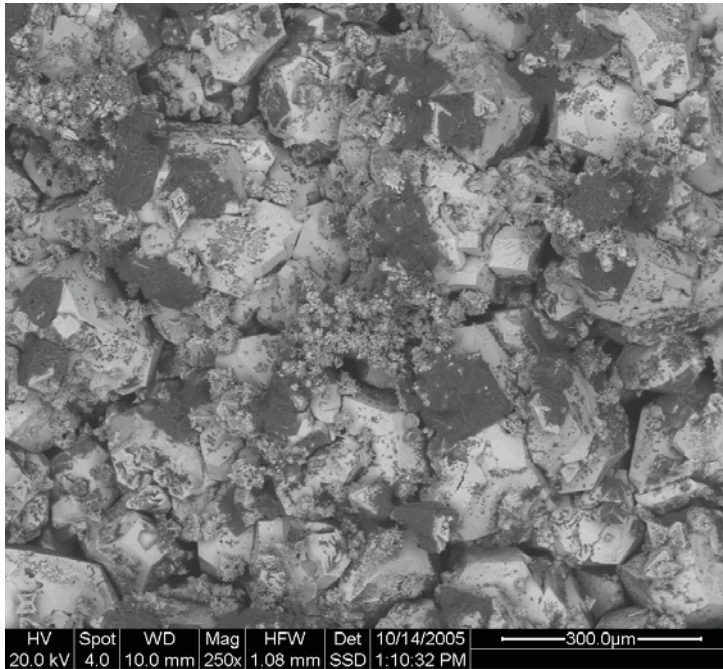
elementarem Blei durch Korrosion an einem Rohrflansch. Wahrscheinlich findet der Elektronenfluss entlang der Schweißnaht statt, da sich dort die Bleiablagerungen konzentrieren. Das Rohr selbst weist keine Ablagerungen auf, lediglich eine erhebliche Wandstärkenreduzierung infolge der Korrosion. Elektrochemisch bedeutet dies, dass die Schweißnaht bzw. Flansch die edlere Kathode bilden und sich dort die Pb-Ionen nach der Aufnahme von zwei Elektronen als Blei(0) abscheiden. Parallel geht das unedle Eisen als Eisen(II) in Lösung. Die Elektronen können auch von Protonen aufgenommen werden, dabei entsteht Wasserstoff.



**Abbildung 3.13:** Schema zeigt die Bildung von elementarem Blei an Stahlflanschen durch Korrosion.

### Galenitkristalle an gummierten Rohren

Besonders hohe Schwefelgehalte wurden, mit fast 15 %, an dem gummierten Rohrsegment Nr. 11 gemessen. Stöchiometrisch ergibt sich daraus ein Galenitanteil der Probe von über 100 %. Tatsächlich zeigen auch die REM-Aufnahmen ausschließlich Galenitkristalle (Abbildung 3.14), die die Rohrwandungen flächig bedecken. Sie bilden geringmächtige, bis maximal 1 mm dicke, sehr kompakte Ablagerungen. Die gummierten Rohre erreichten zum Ausbaupunkt eine Standzeit von 10 Jahren.



**Abbildung 3.14:** REM-Aufnahme einer Probe aus einer gummierten Rohrtour. Galenitkristalle bildeten flächige Ablagerungen an der Rohrwandung.

Die Ausfällung von Galenit setzt das Vorhandensein von Sulfid- bzw.  $\text{HS}^-$ -Ionen im Thermalwasser voraus. Denkbar wäre, dass Sulfidionen durch mikrobielle Sulfatreduktion entstehen oder leicht reduzierbarer Schwefel z.B. aus den Rohrgummierungen austritt. Möglicherweise genügen aber bereits die in Spuren im Wasser gelösten Sulfidgehalte. Dieser Zusammenhang wurde bereits im Zusammenhang mit der Bildung von Galenit auf den Wärmetauschern diskutiert (Kapitel 3.2.1). Der mögliche Beitrag der Mikrobiologie zu derartigen Bildungen wird in Kapitel 3.1 detailliert erläutert.

An dieser Stelle sei lediglich auf den Zusammenhang zwischen der Erhöhung des pH-Werts und der Bildung von Galenit hingewiesen (ANDRITSOS & KARABELAS, 1989). Das Thermalwasser ist mit einem pH-Wert von 5,5 leicht sauer, ein alkalisches Milieu würde die Sulfidfällung begünstigen.  $\text{CO}_2$ -Entgasung, hervorgerufen durch Turbulenzen, kann den pH-Wert lokal erhöhen. Die gleiche Auswirkung auf den pH-Wert kann durch Wasserstoffbildung infolge von Korrosion hervorgerufen werden. Auffällig an diesen Proben ist jedoch, dass sich die hohen Galenitgehalte tatsächlich auf die gummierten Rohrwandungen konzentrieren. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen dem Beschichtungsmaterial und der Bildung von PbS-Scales, der durch die vorliegenden Ergebnisse allerdings weder belegt noch ausgeschlossen werden kann.

### **Bewertung der Ablagerungen am Sondenkopf**

Bei der Einschätzung des Einfluss auf die Betriebssicherheit der Anlage müssen zwei Ablagerungstypen, wie bereits oben geschehen, unterschieden werden. Die vergleichsweise dünnen Lagen auf den gummierten Rohren sind als unkritisch einzustufen. Es handelt sich dabei um Ablagerungen die sehr kompakt sind, langsam wachsen und auch innerhalb des Betriebszyklus von 30 Jahren zu keiner nennenswerten Querschnittsverringering führen werden.

Problematischer sind die Ablagerungen, die sich an den Flanschen gebildet haben, sie sind auf Korrosion zurückzuführen. Dies bedeutet, dass unbeschichtete und einfache Stähle unter den Bedingungen von Neustadt-Glewe nur bedingt einsetzbar sind. Gleichzeitig können sich relativ dicke Ablagerungen bilden, die zu einer Querschnittsreduzierung führen. Abbildung 3.15 zeigt eine Rückschlagklappe der Anlage von Neustadt-Glewe. Sowohl die Korrosion als auch die Querschnittsverringering werden dauerhaft zu Problemen führen, wenn keine Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Durch den Einsatz von GFK

(Glasfaserverstärkter Kunststoff) als Rohrmaterial werden die oben beschriebenen Korrosionsformen und Ablagerungen vermieden.



**Abbildung 3.15:** Rohrflansch mit Ablagerungen der Geothermieranlage von Neustadt-Glewe.

### Literatur

ANDRITSOS, N. & KARABELAS, A.J. (1989): Laboratory Studies of PbS Scale formation in steel pipes. *Geothermics*, 18, pp. 17-24.

CHRISTANIS, K. & SEYMOUR, K., (1995): A study of scale deposition: an analogue of meso- to epithermal ore formation in the volcano of Milos, Aegean Arc, Greece. *Geothermics*, 24, pp. 541–552.

KÜHN, M., FROSCH, G., KÖLLING, M., KELLNER, T., ALTHAUS, E. & SCHULZ, H. D. (1997): Experimenteller Untersuchungen zur Barytübersättigung einer Thermalsole. In: *Grundwasser / Fachsektion Hydrogeologie in der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 2/3. S. 111-117.

NÖTH, S. (1997): High H<sub>2</sub>S contents and other effects of thermochemical sulfate reduction in deeply buried carbonate reservoirs: a review. In: *Geologische Rundschau*, 86 (2), pp. 275 - 287.

SCHMIDT, A. P. (2000): Naturally occurring radioactive materials in the gas and oil industry: origin, transport and deposition of stable lead and <sup>210</sup>Pb from Dutch gas reservoirs. Thesis, Universiteit Utrecht.

SCHRÖDER, H., TESCHNER, M., KÖHLER, M., SEIBT, A., KRÜGER, M., FRIEDRICH, H.-J. & WOLFGRAMM, M. (2007): Long term reliability of geothermal plants – Examples from Germany. In: *Proceedings European Geothermal Congress*, 30.5. – 1.6.2007. S.1-5.

### 3.3 Auswertung der Pumpenschäden

Dr. Dirk Bettge, Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung

Im Zuge von speziellen Untersuchungen zur Analyse von Schäden an Geothermiepumpen wurden an der BAM Prüfstücke aus 3 verschiedenen Pumpen exemplarisch untersucht:

- Tauchpumpe aus dem Geothermie-Kraftwerk in Neustadt-Glewe
- Tauchpumpe aus der Wärmespeicheranlage am Berliner Reichstagsgebäude
- Wellenpumpe des Geothermie-Kraftwerks in Soultz-sous-Forêts

Die Ergebnisse der genannten Untersuchungen wurden auf dem Workshop „GeoHyBe“ am 23.3.2009 in Berlin vorgetragen und sind im Tagungsband veröffentlicht. Deshalb wird innerhalb dieses Berichts auch auf Bilder zur Untersuchung Neustadt-Glewe weit gehend verzichtet, und es werden nur Bilder zu den beiden weiteren Untersuchungen gezeigt.

#### 3.3.1 Pumpenschaden Neustadt-Glewe

Im Jahre 2007 wurden eine Schadensfalluntersuchung an einem defekten Pumpenseal aus der Anlage Neustadt-Glewe durchgeführt, bei dem die Welle versagt hatte. Diese Art von Schaden war nicht der Erste dieser Art der dortigen Anlage, so dass der Verdacht eines systematischen Problems bestand.

Die Anlage wurde auf einem Ortstermin eingehend besichtigt. Das defekte Pumpenseal wurde an die BAM geliefert, dort visuell begutachtet und anschließend in die Einzelteile zerlegt.

Die Bedingungen, unter denen die Pumpe gearbeitet hat, waren die folgenden: Wassertemperatur ca. 100° C, Gesamtsalzgehalt ca. 220 g/l, pH-Wert ca. 5. Das Seal war in ca. 243 m Tiefe verbaut. Die Pumpendrehzahl betrug 30 bis 45 Hz. Dies ergibt bei 30 Hz ca.  $10^7$  Umdrehungen der Welle pro Jahr.

Der Ausfall der Pumpe erfolgte nach einer Betriebszeit von ca. 19 Monaten durch den Bruch der Sealwelle im Bereich der Verzahnung auf der Pumpenseite, also im Bohrloch oben liegend. Die Verzahnung ist in Form einer Keilwellen-Verbindung ausgeführt. Die Teilwellen von Seal und Pumpe sind dabei durch ein entsprechendes Kupplungsstück verbunden.

Das Seal enthält ein Axiallager, das sich auf der Motorseite befindet, und mehrere Radiallager, welche mit Buchsen aus Cu-Bronze ausgeführt sind. Das Radiallager direkt hinter der Bruchstelle war stark beschädigt, während alle anderen Lager keine Schäden oder ungewöhnlichen Abrieb zeigten. Die Schmierung dieser Lager war zum Zeitpunkt des Ausfalls intakt. Das defekte Lager ist wahrscheinlich durch Partikel beschädigt worden, die in das Lager geraten sind. Das Lager ist festgegangen, und die Lagerschale hat sich anschließend mit Welle gedreht. Die Lage und Form der dadurch erzeugten Kerben auf der Welle deuten auf ein kurzzeitiges Ereignis hin, das nicht schadensursächlich gewesen sein kann. Die weiteren Untersuchungen konzentrieren sich daher auf die Sealwelle selbst.

Die chemische Zusammensetzung des Wellenwerkstoffs wurde mittels Funkenspektroanalyse überprüft. Der spezifizierte, austenitische, rostfreie Stahl XM19 bzw. Nitronic 50 liegt demnach vor. Dieser Werkstoff ist mit den Werkstoffen 1.4461 und 1.3964 vergleichbar.

#### Metallographische Untersuchung

Aus dem Wellenbereich wenige Zentimeter von der pumpenseitigen Verzahnung entfernt wurden je ein Längs- und ein Querschliff präpariert. Anhand dieser Proben wurde das Gefüge des Wellenwerkstoffs dargestellt und beurteilt. Beide Schiffe zeigen nach der hier vorgenommenen Farbätzung in den oberflächennahen Bereichen das zu erwartende austenitische Grundgefüge mit einer homogenen Korngrößenverteilung. Im Querschliff sind allerdings Zonen mit Grobkornbereichen vorhanden. In beiden Schriffen ist zudem ein inhomogener Kernbereich deutlich zu erkennen. Letzterer Effekt ist nicht ungewöhnlich bei geschmiedeten Bauteilen.

Zur Aufklärung der vorliegenden Phasen im Kernbereich der Welle wurde eine Analyse mittels EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) im REM durchgeführt. Die Analyse der unter Farbätzung „weiß“ erscheinenden Phase ergab, dass es sich hierbei nicht um  $\delta$ -Ferrit, sondern um eine intermetallische Laves-Phase handelt, die Nb und Mo enthält und sich mechanisch spröde verhält.

Mangels Sollvorgaben kann das Gefüge im Kernbereich nicht bewertet werden. Für die Beanspruchung des Bauteils durch Torsion ist der Kernbereich nicht relevant.



**Abbildung 3.16:** Pumpe Neustadt-Glewe: Pumpenseitiges Ende der gebrochenen Sealwelle.

### Fraktographische Untersuchung

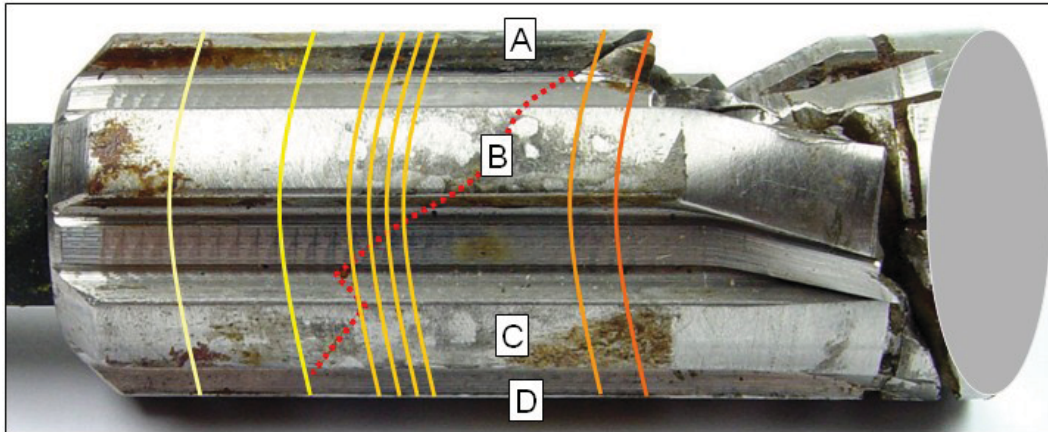
Die Sealwelle ist im Bereich der Verzahnung auf der Pumpenseite gebrochen (Abbildung 3.16). Die Bruchflächen sind – vermutlich durch versuchsweises Anfahren der Pumpe nach dem Bruch – stark verrieben, d.h. die Originalbruchoberfläche ist nur noch an wenigen Stellen auswertbar.

Die Bruchfläche zeigt annähernd die Form eines schrägen Kegels bzw. die dessen Gegenstücks. Der Vergleich mit Literaturstellen zeigt, dass es sich auf Grund dieser makroskopischen Erscheinungsform offenbar um einen Torsions-Schwingbruch handelt. Die Untersuchung der noch erhaltenen Stellen der Original-Bruchfläche im REM bestätigte dies. Es wurden die typischen Strukturen für einen Schwingbruch und ein Restgewaltbruch nachgewiesen. Der Bruchmechanismus war also zunächst Bruch durch Torsions-schwingung.

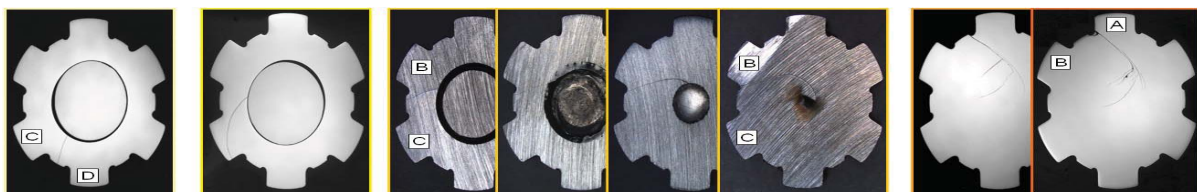
Das abgebrochene Ende der Welle wurde in die zugehörige Kupplung eingesetzt. Die Bauteile passen in genau einer Position exakt zueinander. Dabei zeigte sich, dass die Rissstartstelle der Bruchfläche mit einer Beschädigung in der Kupplung korrespondiert. Die Rissstartstelle befindet sich somit am Ende der Kupplung, also dort, wo „erstmal“ das volle Drehmoment auf die Welle wirkt. Die Spuren an den Zahnflanken der Welle geben Hinweise auf die Belastungsrichtung, nämlich durch die entstandene plastische Verformung und durch asymmetrischen Verschleiß.

Die Untersuchung im Stereomikroskop zeigte, dass der Riss weit in das Wellenende hinein gelaufen ist. Um den gesamten Rissverlauf rekonstruieren zu können, wurde das Wellenende in mehreren Ebenen in Form von metallographischen Querschliffen präpariert (Abbildung 3.17). Dabei wurde offenbar, dass sich der Hauptriss mehrfach verzweigt hat (Abbildung 3.18).

In einer der Schnittebenen konnten weitere Anrisse im Bereich der Zahnflanken der Keilverzahnung nachgewiesen werden. Diese haben ihren Ausgang im Bereich des Kerbgrunds der Zahnflanke, wo unter Torsionsbeanspruchung mechanisch die höchsten Kräfte zu erwarten sind. Diese Anrisse sind fein verzweigt und zeigen sowohl trans- als auch interkristallinen Verlauf durch das Korngefüge des Werkstoffs. Diese spezielle Form der Anrisse deutet auf Schwingungsrissskorrosion hin, also auf das Fortschreiten von Schwingrissen unter dem Einfluss eines korrosiven Angriffs, der den Rissfortschritt beschleunigt und die dazu notwendige Spannung herunter setzt.



**Abbildung 3.17:** Pumpe Neustadt-Glewe: Analyse des Rissverlaufs im Kupplungsteil am Ende der Welle.



**Abbildung 3.18:** Pumpe Neustadt-Glewe: Analyse des Rissverlaufs im Kupplungsteil am Ende der Welle. Montage der Bilder von Querschliffen an den im vorigen Bild dargestellten Ebenen.

### Diskussion

Schwingungsrisskorrosion wird in der Standard-Literatur diskutiert (LANGE, 2001 und WENDLER-KALSCH & GRÄFEN, 1998). Voraussetzung hierfür sind eine schwingende Beanspruchung, ein korrosives Medium und ein Werkstoff, der hierfür unter den Umgebungsparametern anfällig ist. Der Werkstoff der Welle ist bereits ein hoch legierter korrosionsbeständiger Stahl, der auf seiner äußeren Oberfläche unter den vorliegenden Bedingungen keine Anzeichen von Korrosion zeigt. Das hier gezeigte Diagramm aus LANGE (2001) zeigt jedoch, dass auch bei einem solchen Stahl unter hoher Chloridkonzentration und gleichzeitig erhöhter Temperatur die Schwingfestigkeit im Bereich großer Lastspielzahlen ( $n > 10^5$ ) drastisch abnimmt.

Im vorliegenden Fall bleibt die Frage offen, wie eine ausreichend hochfrequente Schwingung erzeugt werden konnte. Das An- und Abfahren der Anlage sowie Lastwechsel ergeben keine hohen Lastspielzahlen. Die Welle erfährt aber in ca. 19 Monaten Betrieb ca.  $1,5 \times 10^9$  Umdrehungen. Sollte hierdurch eine Schwingung angeregt werden, so wäre eine ausreichend hohe Schwingungszahl gegeben gewesen.

Abhilfemaßnahmen gegen Schwingungsrisskorrosion sind nach LANGE (2001) (in Auswahl): Herabsetzen der Beanspruchung (mechanisch und chemisch), das Erzeugen von Druckeigenspannungen an der Bauteiloberfläche und ein „besserer“ Werkstoff.

Es ergibt sich hiermit folgende Hypothese zum Schadensablauf:

- Rissinitiierung an der Stelle mit der höchsten Beanspruchung, nämlich an der Stirnkante der Kupplung. Dort gleichzeitig durch Kraftübertragung Welle/Kupplung volles Drehmoment und geometrische Schwächung.
- Wachstum des Risses durch den Wellenschaft infolge von schwellender Torsionsbelastung im laufenden Betrieb. Schadensmechanismus: Schwingungsriss-Korrosion.
- Relativbewegung, gerissene Welle/Kupplung erzeugt Verschleißpartikel, die die Lagerbuchse schädigen.
- Restgewaltbruch.



- Verreiben der Bruchflächen durch Weiterbetrieb und durch wiederholte Anfahrversuche.

Die Welle ist mithin für diese speziellen Bedingungen (mechanische und korrosive Belastung) in dieser Anlage mit diesem Werkstoff unterdimensioniert.

Folgende Maßnahmen zur Schadensprävention könnten eingeführt werden:

- Wellendurchmesser im Verzahnungsbereich vergrößern. Die mechanische Spannung an der Wellenoberfläche sinkt mit der dritten Potenz des Durchmessers. Dies wäre somit eine sehr wirksame Maßnahme.
- Verzahnung: Evolventenprofil statt Vielnutprofil. Die Schwingfestigkeit des Evolventenprofils gegen schwellende Torsionsmomente ist wegen geringerer Formzahl und daher geringerer Kerbzahl (ca. 1,5 statt 2,0) größer. Die Lebensdauer wäre dadurch ca. um den Faktor 2 bis 3,5 größer.
- Wellenwerkstoff: Ni-Basis-Legierung statt austenitischer Stahl. Nickelbasislegierungen haben im Vergleich zu den nichtrostenden Stählen die höchste Beständigkeit gegenüber der chloridinduzierten transkristallinen Spannungsrisskorrosion. Evtl. wirksam, aber teuer.

### 3.3.2 Pumpenschaden Reichstagsgebäude

Im Aquiferspeicher (Wärme- und Kältespeicher) für das Reichstagsgebäude und weitere Regierungsbauten in Berlin war eine bauart-ähnliche Pumpe eingesetzt wie in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Anlage in Neustadt-Glewe. Die hier untersuchte Pumpe wurde nach ca. 9 Jahren Betriebszeit und einigen Monaten Stillstand zur Überprüfung gezogen (Abbildung 3.19). Dabei wurden äußerlich schwere Korrosionsschäden festgestellt (Abbildung 3.20).

Die Pumpe war unter den folgenden Bedingungen eingesetzt: Förderung aus dem Wärmespeichersystem, daher Betrieb vorzugsweise im Winter, Fördertemperatur max. 65° C, ca. 29 l NaCl. Die geplante Lebensdauer der Pumpe betrug ca. 5 Jahre.

Während eines Ortstermins beim Hersteller wurde die Pumpe komplett zerlegt und das Schadensbild wurde dokumentiert. Mehrere Bauteile mit charakteristischen Schadensbildern wurden dabei zur weiteren Untersuchung ausgewählt, darunter Gehäuseteile und Wellenabschnitte.

Die wesentlichen Schadensbilder waren starke Korrosion und Scaling an den Gehäusebauteilen der Pumpe. Der Pumpeneinlauf war so stark korrodiert, dass die Restfestigkeit in diesem Bereich bereits stark herabgesetzt war (Abbildung 3.21). Starke Korrosion mit Materialabtrag konnte außerdem an Schraubenverbindungen festgestellt werden (Abbildung 3.22).



**Abbildung 3.19:** Pumpe Reichstag: Ziehen der Pumpe. Foto: BGR



**Abbildung 3.20:** Pumpe Reichstag: Korrosion Gehäuseteil. Foto: BGR.



**Abbildung 3.21:** Pumpe Reichstag: Pumpeneinlass.



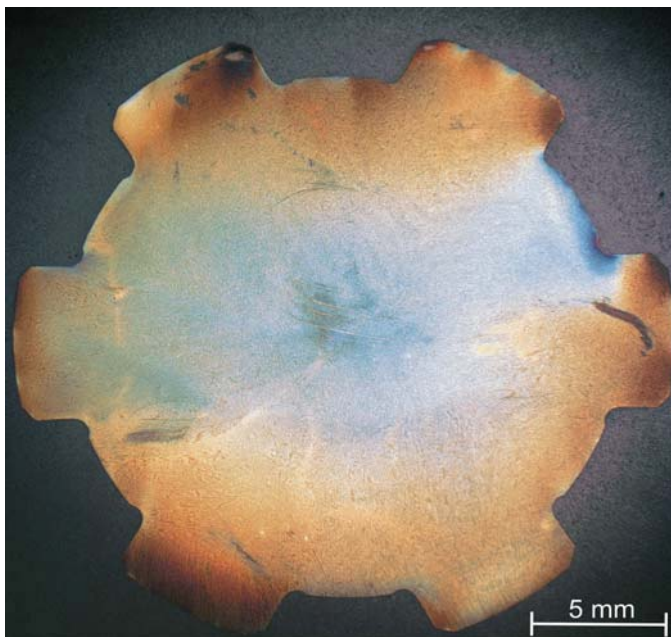
**Abbildung 3.22:** Pumpe Reichstag: Korrodierte Schraubverbindungen Motorgehäuse.

### **Metallographische Untersuchung**

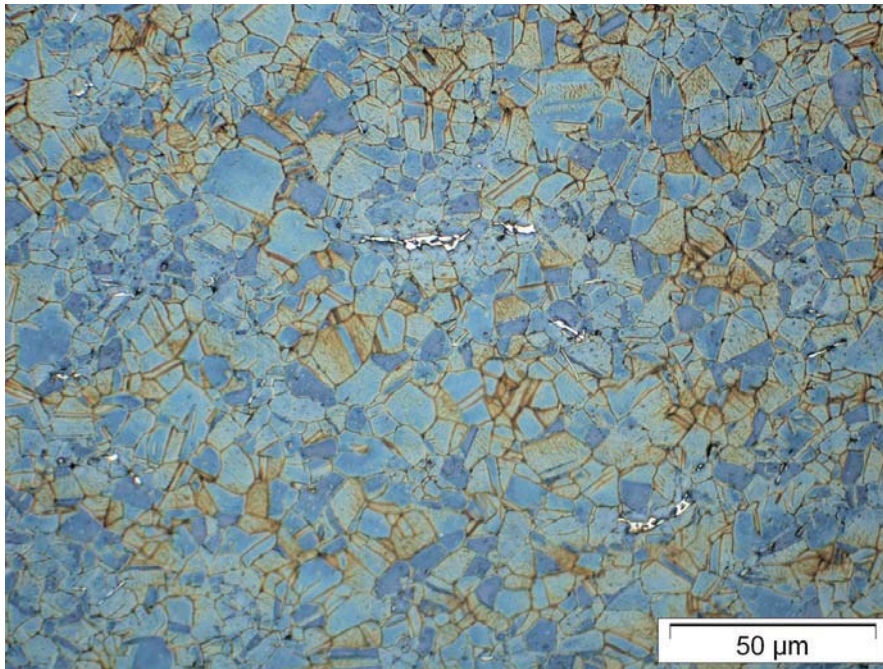
Die Sealwelle wurde an ihrer Pumpenseite (Abbildung 3.23), analog zu der Welle aus Neustadt-Glewe metallographisch im Hinblick auf ihr Gefüge untersucht (Abbildung 3.24). Die Welle besteht demnach aus einem nicht näher spezifizierten austenitischen Stahl (Abbildung 3.25). Im Gegensatz zu der Sealwelle aus der Pumpe in Neustadt-Glewe ist in diesem Fall das austenitische Werkstoffgefüge auch im Kernbereich homogen. Im Bereich der Zahnflanken befinden sich in den Kristalliten vermehrt Verformungslinien, die auf eine plastische Verformung in diesem Bereich hindeuten (Abbildung 3.26).



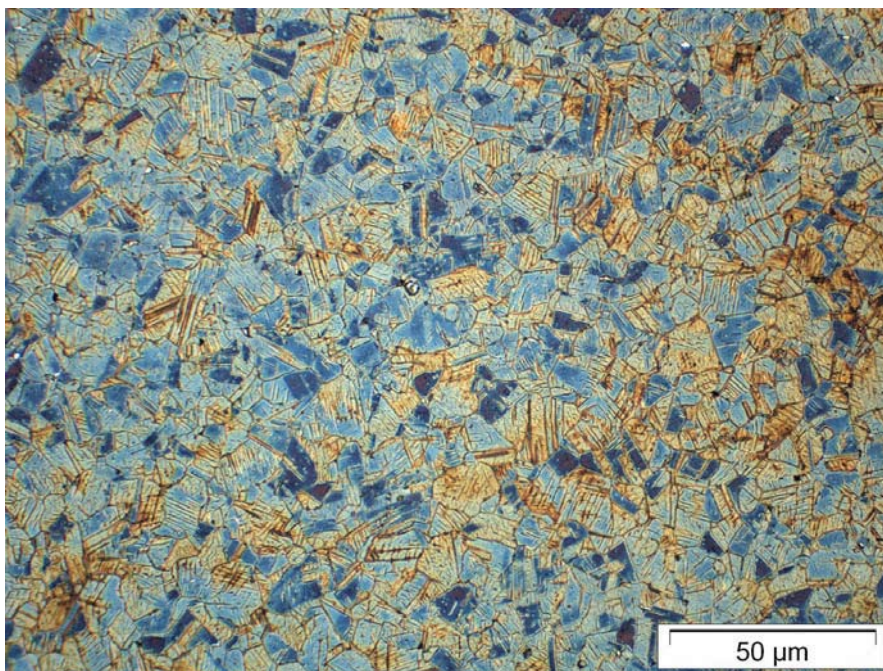
**Abbildung 3.23:** Pumpe Reichstag: Sealwelle, Pumpenseite.



**Abbildung 3.24:** Pumpe Reichstag: Querschliff Sealwelle, Übersicht. Lichtmikroskop. Farbätzung.



**Abbildung 3.25:** Pumpe Reichstag: Gefüge Sealwelle, Detail. Austenitische Matrix mit Karbiden. Lichtmikroskop. Farbätzung.



**Abbildung 3.26:** Pumpe Reichstag: Gefüge Sealwelle, Detail Verzahnungsbereich. Austenitische Matrix mit Verformungslinien und Karbiden. Lichtmikroskop. Farbätzung.

### **Fraktographische Untersuchung**

Die Wellen aus der Pumpensektion und der Sealsektion wurden auf evtl. vorhandene Anrisse untersucht. Dabei wurden insbesondere die Wellenabschnitte mit Verzahnung beachtet. Aus der Sealwelle wurden im Bereich der Verzahnung Querschlitze präpariert. Auch an den Schliffen waren keine Anrisse erkennbar.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass beide Wellenabschnitte weder Anrisse noch nennenswerte Korrosion zeigten.

## Fazit

Schäden auf Grund mechanischer Beanspruchung wurden an den untersuchten Bauteilen nicht festgestellt. Wohl aber schwere Korrosion an verschiedenen Bauteilen wie Gehäusen und Schrauben. Die verwendeten Werkstoffe sind der langen Einsatzzeit unter den gegebenen Bedingungen offenbar nicht gewachsen. Die Korrosion wird möglicherweise verstärkt durch die betriebsbedingt langen saisonalen Stillstandszeiten.

### 3.3.3 Pumpenschaden Soultz-sous-Forêts

Im Gegensatz zu den in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Tauchpumpen handelt es sich bei der hier untersuchten Pumpe um eine Gestängepumpe, die im Geothermie-Kraftwerk in Soultz-sous-Forêts, Elsass, Frankreich, eingesetzt war. Nach nur ca. 2 Monaten erlitt die Pumpe einen Ausfall durch Bruch der Antriebswelle nahe der Oberfläche. Die Pumpe wurde anschließend gezogen. Es wurden weitere Schäden an praktisch allen Lagerstellen der Welle und an Pumpenkomponenten wie Impellern und Diffusoren gefunden. Die Anlage und die ausgebauten Komponenten der Pumpe wurden auf einem Ortstermin besichtigt.

Folgende Bedingungen lagen vor: Die Bohrlöcher der Anlage haben Tiefen um 5.000 m. Daher werden Wassertemperaturen von bis ca. 200° C erreicht. Das geförderte Wasser enthält ca. 100 g/l NaCl.

Der obertägige Motor der Pumpe (Abbildung 3.27), ist über eine 345 m lange Antriebswelle mit dem 17-stufigen Pumpenteil verbunden, der sich somit in ca. 350 m Tiefe befindet.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Impeller der Stufen 3 und 16, der Diffusor aus Stufe 11 sowie ein Stück der Antriebswelle mit einer der beiden Bruchflächen ausgewählt (Abbildung 3.28).



**Abbildung 3.27:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Oberirdischer Motor der Gestängepumpe in Soultz-sous-Forêts.



**Abbildung 3.28:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Prüfstücke der BAM.

### Visuelle Untersuchung

Die Pumpenbauteile zeigen starke Schäden durch Materialabtrag an ihren Schaufeln sowie teilweise an ihren äußeren Oberflächen (Abbildung 3.29 und Abbildung 3.30). Die Form der Oberflächenbereiche in der Nähe der durchlöchernten Schaufeln deutet auf einen Schädigungsmechanismus mit Anteilen an Erosion und Kavitation hin. Dies wurde nicht weiter im Detail untersucht.

Der vorliegende Wellenabschnitt zeigt an den Lagerstellen Anlauffarben, die auf starke Wärmeentwicklung hindeuten. Zudem ist die Welle im Bereich der Lagerstellen mehr oder weniger auffällig plastisch verformt. Die Wellenoberfläche ist teilweise mit kalkartigen Ablagerungen bedeckt. Auf Bildern vom Ziehen der Pumpe ist zu erkennen, dass dieses Scaling ursprünglich praktisch flächendeckend war.



**Abbildung 3.29:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Impeller Stufe 3.



**Abbildung 3.30:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Impeller Stufe 3, Detail.

### **Fraktographische Untersuchung**

Die Bruchfläche der Welle ist plan und senkrecht zur Wellenlängsachse ausgerichtet (Abbildung 3.31). Die Welle ist im Bereich der Bruchstelle stark eingeschnürt. Die Bruchfläche selbst erscheint matt und rau (Abbildung 3.32). Diese äußere Form der Bruchfläche deutet auf einen duktilen Torsions-Gewaltbruch hin.



**Abbildung 3.31:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Bruchstelle der Antriebswelle.

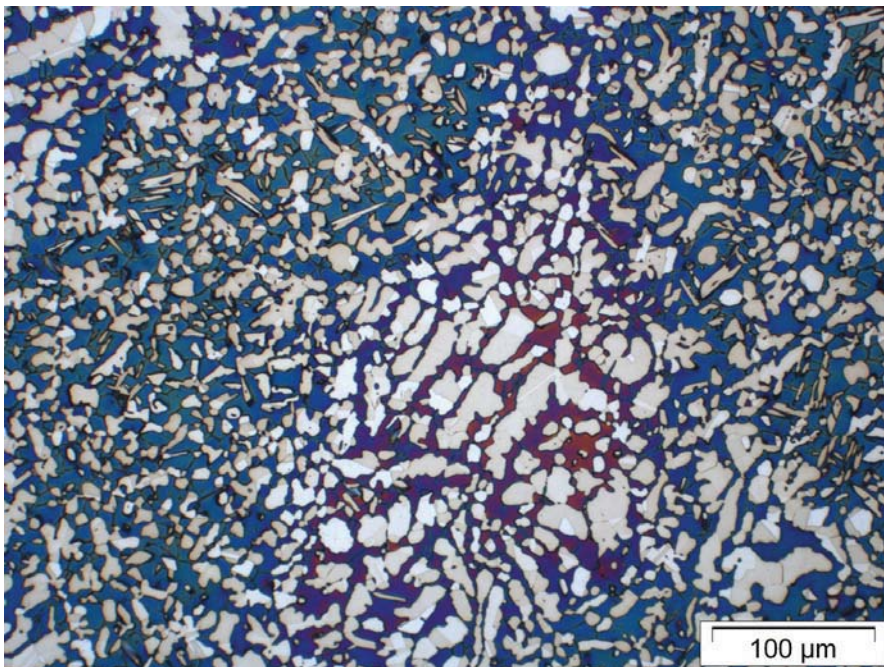




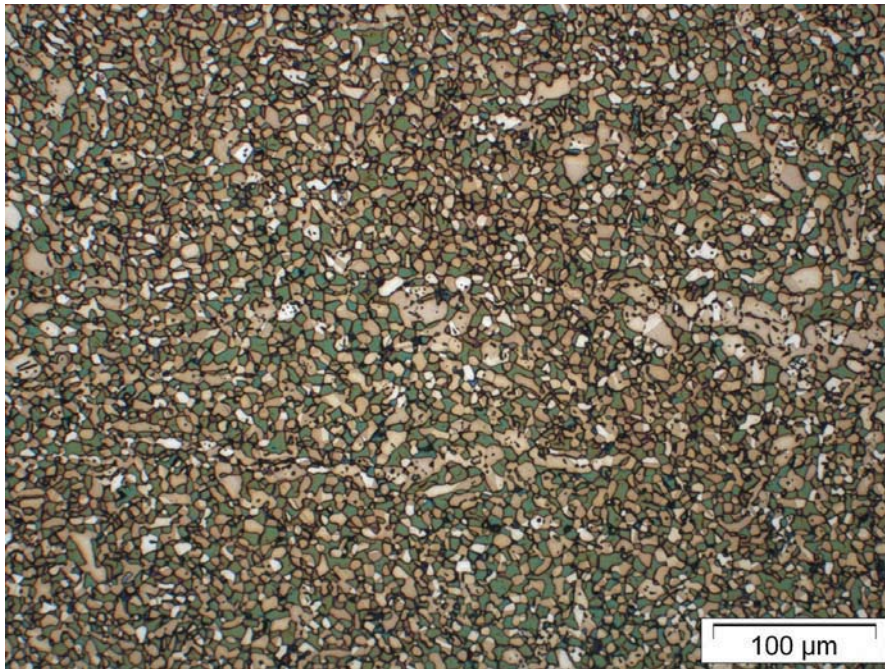
**Abbildung 3.32:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Bruchfläche der Antriebswelle.

### **Metallographische Untersuchung**

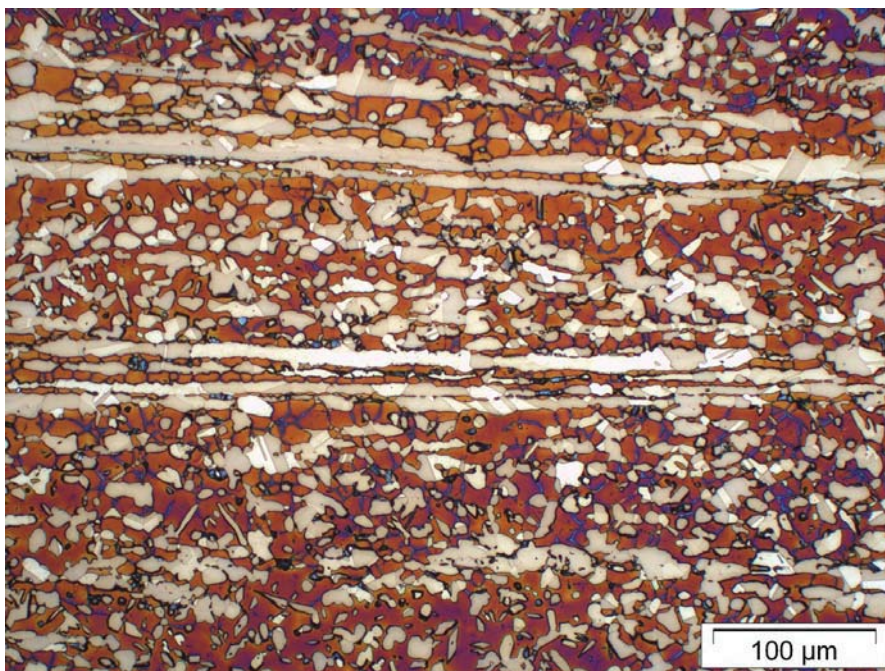
Aus der Welle wurden wie bei den bereits beschriebenen Wellen je ein Längs- und ein Querschliff gefertigt. Beim Wellenwerkstoff handelt es sich demnach um einen Dualphasen-Stahl, der also ein ferritisch-austenitisches Mischgefüge aufweist (Abbildung 3.33) und (Abbildung 3.34). Das Gefüge zeigt eine deutliche Textur in Richtung der Wellenlängsachse, die im Kernbereich am deutlichsten ausgeprägt ist (Abbildung 3.35 und Abbildung 3.36). Es wurden keine auffälligen Gefügefeler gefunden.



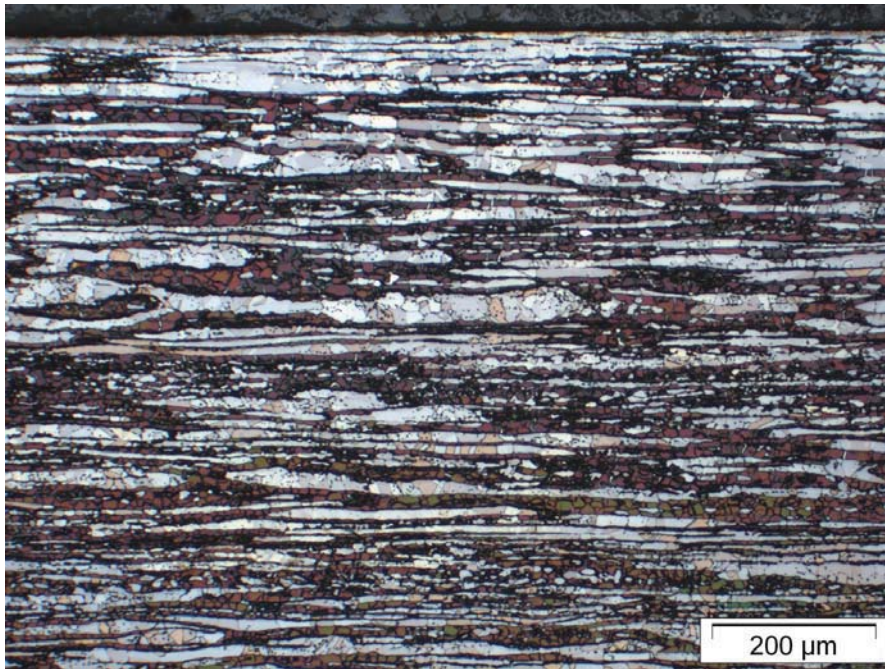
**Abbildung 3.33:** Pumpe Soultz-sous-Forêts: Querschliff Welle Mitte. Lichtmikroskop. Farbätzung.



**Abbildung 3.34:** Pumpe Soutz-sous-Forêts: Querschliff Welle Randbereich. Lichtmikroskop. Farbätzung.



**Abbildung 3.35:** Pumpe Soutz-sous-Forêts: Längsschliff Welle Mitte. Lichtmikroskop. Farbätzung.

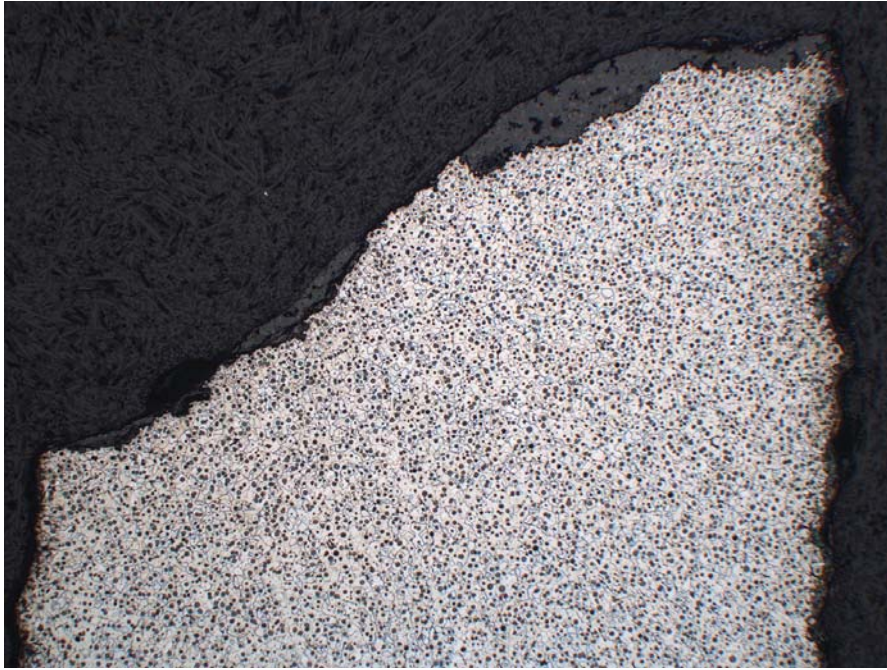


**Abbildung 3.36:** Pumpe Soutz-sous-Forêts: Längsschliff Welle Randbereich. Lichtmikroskop. Farbätzung.

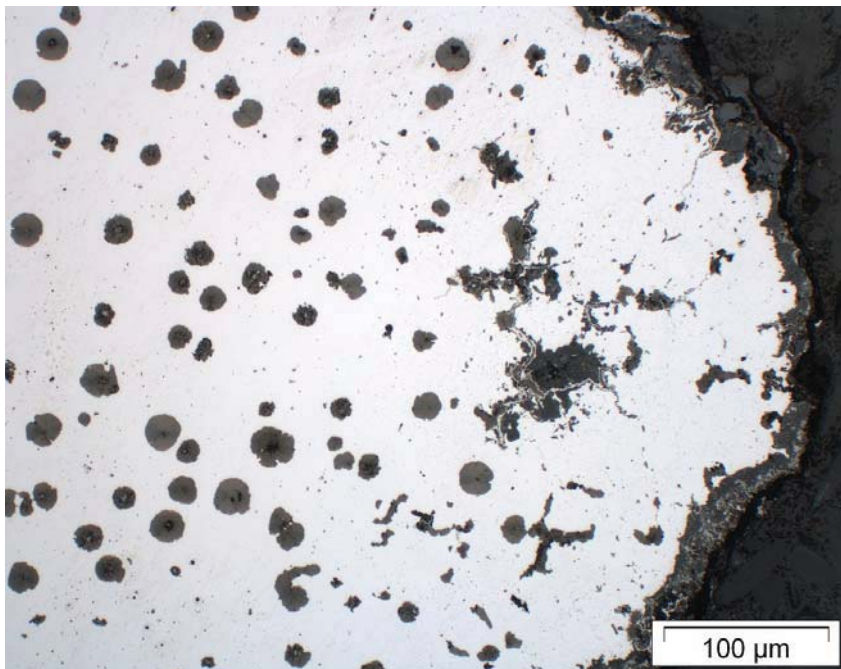
Aus dem Schaufelbereich eines der beiden Impeller wurden ebenfalls zwei metallographische Schliffe präpariert (Abbildung 3.37). Diese zeigen das typische Grundgefüge eines Gusseisens mit Kugelgraphit wie z.B. EN-GJS-40 (Abbildung 3.38). Die Schliffe zeigen im Oberflächenbereich des Bauteils starken korrosiven Angriff, bei dem bevorzugt die ferritische Matrix aufgelöst wird (Abbildung 3.39). Es kann allerdings zum jetzigen Zeitpunkt nicht bewertet werden, ob diese Korrosion vor oder nach dem Schadenseintritt aufgetreten ist.



**Abbildung 3.37:** Pumpe Soutz-sous-Forêts: Übersicht Längsschliff durch Schaufelende Impeller.



**Abbildung 3.38:** Pumpe Sultz-sous-Forêts: Detail Gussgefüge, Vergrößerung aus Abbildung 3.37. Lichtmikroskop.



**Abbildung 3.39:** Pumpe Sultz-sous-Forêts: Detail Gussgefüge, Vergrößerung aus Abbildung 3.38. Lichtmikroskop.

### Fazit

Es liegen zwei voneinander unabhängige Schadenmechanismen vor: Kavitation/Erosion an Diffusor und Impellern sowie Scaling an der Welle mit anschließendem Torsionsgewaltbruch durch Festfressen der Lagerung. Jeder der beiden Mechanismen für sich hätte irgendwann zum Ausfall geführt, weshalb für beide Mechanismen Gegenmaßnahmen ergriffen werden sollten.

### 3.3.4 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Schadensanalysen zeigen, dass Pumpen in Geothermiekraftwerken auf Grund sehr unterschiedlicher Ursachen versagen können:

- Schwingungsrisskorrosion
- klassische Korrosion
- Abrasion
- Kavitation
- Erosion
- Schmierungsprobleme durch Scalingprodukte

Dies liegt neben unterschiedlichen Konstruktionsprinzipien der Pumpen hauptsächlich daran, dass die Bedingungen in den Thermalwasserkreisläufen lokal äußerst unterschiedlich sein können. Die wichtigsten Parameter sind hierbei die Thermalwasserzusammensetzung, die Temperatur, die Gaszusammensetzung in der Bohrung und die Druckverhältnisse. So treten individuelle Schädigungsmechanismen auf, die mangels Erfahrung unterschätzt werden.

Für jede projektierte Bohrung ist daher eine möglichst realitätsnahe Abschätzung der Umgebungsparameter notwendig, unter der die jeweilige Pumpe arbeiten soll. Parameter, die angepasst werden können, sind u. a. die Dimensionierung und Ausformung der Pumpenbauteile, Auswahl der eingesetzten Werkstoffe, die Wahl der Einbautiefe, sowie Maßnahmen zum Korrosionsschutz, zur Schmierung und zur mechanischen Filterung des Thermalwassers. Probleme bereiten können auch ungeplante Standzeiten, die das angenommene dynamische Gleichgewicht im Kreislauf außer Kraft setzen.

In Zukunft vorliegende Betriebserfahrungen über längere Zeit (mehrere Jahrzehnte) sollten das Festlegen von sinnvollen Prüfintervallen erleichtern. Bisher werden sowohl zu lange als auch zu kurze Prüfintervalle angesetzt. Die zukünftigen Anforderungen an die Verfügbarkeit und damit an den Dauerbetrieb im Bereich Energieerzeugung aus Geothermie sind sehr hoch.

#### Literatur

LANGE, G. (2001): Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle, 5. Auflage. Wiley VCH, Weinheim, S. 432.

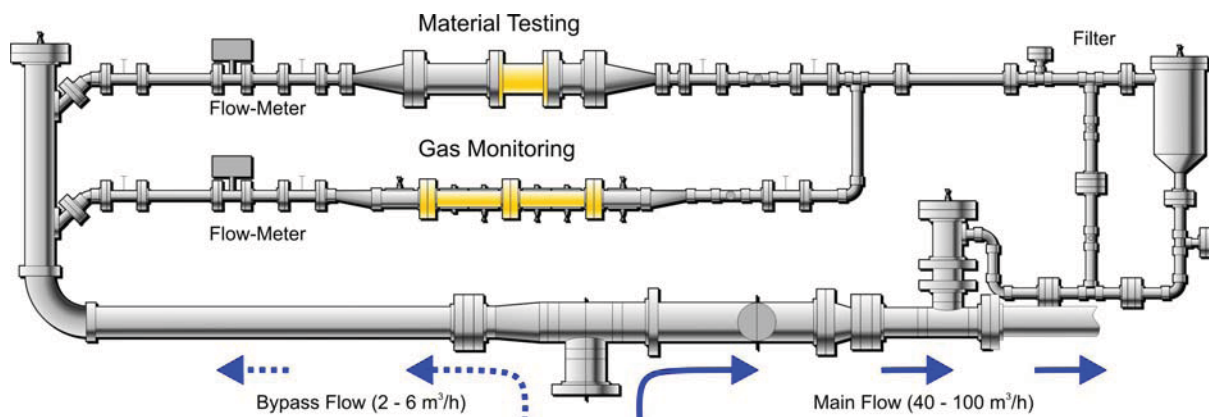
WENDLER-KALSCH, E. & GRÄFEN, H. (1998): Korrosionsschadenskunde, Springer-Verlag GmbH, S. 562.

## 3.4 Online Gasmonitoring im Anlagenbetrieb

Dr. Manfred Teschner, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

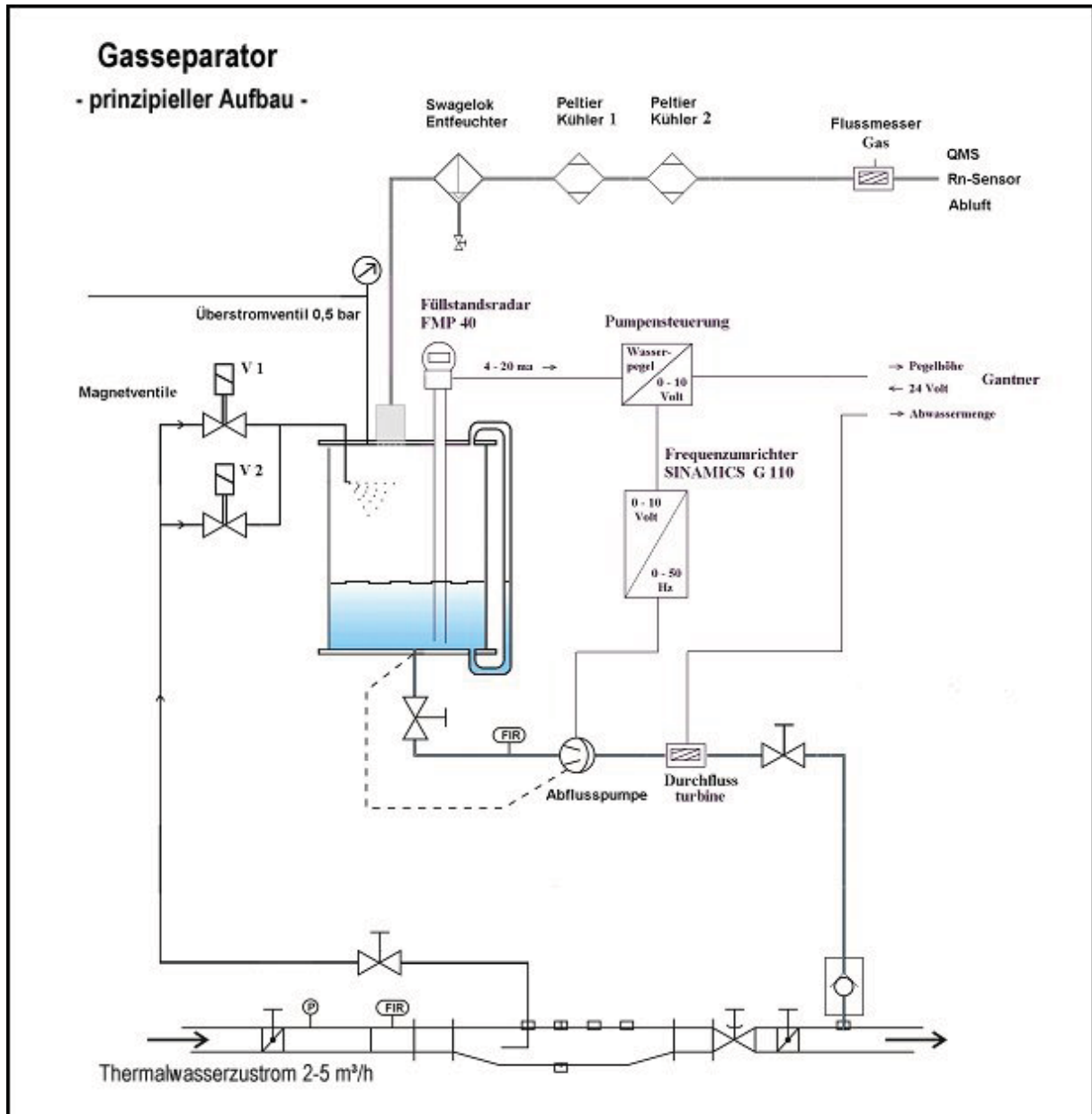
### 3.4.1 Aufbau von Bypass und Gasseparator

Für den Betrieb eines Gasmonitoring wurde ein System entwickelt, das dauerhaft die Gaszusammensetzung der gelösten Gase im Thermalwasser der Geothermieanlage bestimmen kann. Da sowohl die Menge der gelösten Gase als auch deren Zusammensetzung bestimmt werden sollten, kam eine Separatortechnik zum Einsatz, die bereits in ähnlicher Weise für ein Kurzzeit-Monitoring bei NAUMANN (1999, 2000) verwendet wurde. Gleichzeitig wurde bei der Auswahl der Messstelle innerhalb der Anlage darauf geachtet, dass eine weitestgehend ungestörte Gasentnahme stattfinden konnte. Wie aus Abbildung 3.40 ersichtlich ist, wurde ein Teilstrom des geförderten Thermalwassers über einen Bypass abgezweigt und für den Anschluss des Gasseparators verwendet. Die Entnahmeposition (Gas Monitoring: gelb markierter Bereich im mittleren Strang, Durchmesser ca. 100 mm, siehe Abbildung 3.40) befand sich noch vor einem, hier nicht dargestellten Druckausgleichsbehälter ("B01") der Geothermieanlage, der aus dem Thermalwasser selbständig entlöst freie Gase sammelt und unregelmäßig (d.h. automatisch, in Abhängigkeit vom Füllstand) abbläst.



**Abbildung 3.40:** Schemazeichnung der Bypass-Messstrecken. Ein Teilstrom wird von Hauptstrom abgeleitet. Die untere der beiden Messstrecken ist die Gasmessstrecke.

Die Entnahme des Thermalwassers mit den darin gelösten Gasen erfolgte an der Messstrecke (Gas Monitoring) über eine ¼"-Edelstahlleitung, die bis zur Rohrmittle des GFK-Rohres (ca. 10 cm tief) in das Thermalwasser eintauchte und somit einen weitgehend ungestörten, nicht turbulenten Thermalwasserzufluss im Bypass gewährleistete. Anschließend wurde das gashaltige Thermalwasser über eine Zerstäuberdüse in den Gasseparator versprüht. Dabei erfolgte eine weitgehende Trennung in eine Gas- und eine Wasserphase. Das entlöst Gas wurde anschließend in mehreren Schritten getrocknet (Wasserkühler, Koaleszenz-Filter, Peltier-Kühler) und seine Zusammensetzung analysiert. Gleichzeitig wurden außerdem der Gas- und Wasserfluss bestimmt und damit ein Gas/Wasser-Verhältnisses abgeschätzt. Das Prinzip des Gasseparators ist in Abbildung 3.41 dargestellt, Abbildung 3.42 zeigt ein Foto des Gasseparators mit installierter Radar-Sonde (siehe weiter unten) vor dem Bypass.



**Abbildung 3.41:** Aufbau des Gasseparators mit Zu- und Abflüssen.



**Abbildung 3.42:** Gasseparator mit Radar-Sonde; links im Hintergrund der Bypass.

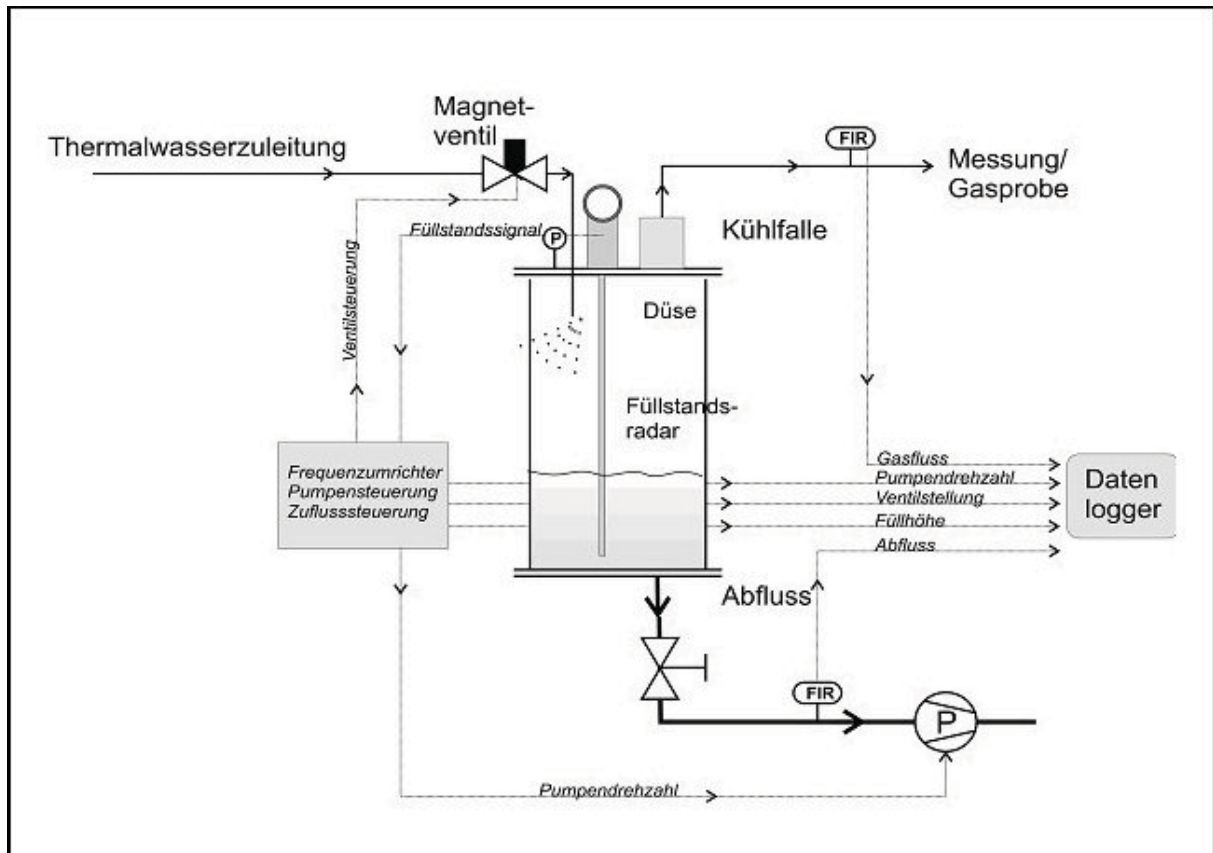
Um einen Dauerbetrieb des Monitoringsystems gewährleisten zu können war es notwendig, das Thermalwasser nach der Entgasung in die Geothermieanlage zurückzuführen. Hierzu sind jedoch eine geeignete Pumpe und eine aufwändige Steuerung notwendig, die gegen den Anlagendruck von bis zu 6 bar das Wasser in die Anlage zurückpumpt. Der Thermalwasserzustrom und die Pumpleistung müssen miteinander abgeglichen werden, um die Leistung der Pumpe zu regeln. Hierzu war eine Reihe von Änderungen, Verbesserungen an dem System des Gasseparators notwendig (siehe unten).

Zunächst wurde das Abwasser mit einer Kreiselpumpe mit Laufrad und Gehäuse aus Bronze zurückgepumpt. Der Wasserstand im Gasseparator wurde durch Schwimmschalter bestimmt. Die Pumpe schaltete sich aus, wenn eine Mindestfüllhöhe im Gasseparator unterschritten wurde. War der Zulauf zu hoch, stoppte ein Magnetventil den Thermalwasserzufluss. Beide Schaltvorrichtungen dienten zusätzlich als Sicherheitssysteme, um ein Trockenlaufen der Pumpe oder den Austritt von Thermalwasser aus dem Separatorsystem zu verhindern. Tatsächlich konnte der Betrieb der Pumpe über mehrere Stunden stabil gehalten werden. Allerdings führten Druckschwankungen in der Anlage dazu, dass die Pumpe durch die Steuerung sehr häufig ein und wieder ausgeschaltet wurde. Der dadurch schwankende Wasserspiegel im Separatorbehälter machte eine Vielzahl von Gegenmaßnahmen notwendig, da beispielsweise ein zu schnell fallender Wasserspiegel im Separator dazu führte, dass durch den entstehenden Unterdruck Außenluft durch den Abgasschlauch angesaugt wurde und so die Messergebnisse in den nachgeschalteten analytischen Instrumenten verfälschen konnte.

Nach weiteren Optimierungsschritten stand am Ende ein System zur Verfügung, bei dem der Thermalwasser-Abfluss über die Drehzahl des Pumpenrotors geregelt wurde. Dazu wurde eine Pumpe vom Typ Speck QY 1044.M4837 eingesetzt, die für eine Förderleistung von 6 L/Minute bei einem Gegendruck von bis zu 7 bar ausgelegt war. Das Niveau des Wasserspiegels im Separatorbehälter wurde mit einem Radar-Füllstandsmesser (Modell Endress & Hauser Levelflex M FMP 40) abgetastet und als Eingangssignal für die Steuerung der Pumpe verwendet. So konnte der Wasserspiegel in Separator auch bei Druckschwankungen in der Geothermieanlage quasi-stationär gehalten werden



(Abbildung 3.43). Für eine Notabschaltung wurden Magnetventile eingesetzt, die bei Stromausfall oder Thermalwasseraustritt in einen Sammelbehälter unterhalb des Separators das gesamte System von der Geothermieanlage trennen.



**Abbildung 3.43:** Gasseparatorsystem zur Bestimmung der gelösten Gase und des Gas/Wasser-Verhältnisses des Thermalwassers. Mit dem Füllstandsradar und der Pumpensteuerung konnte das Wasserspiegelniveau im Separator quasi-stationär gehalten werden.

Während der Einrichtungsarbeiten hat sich immer wieder gezeigt, dass die Rückführung der Sole in den geschlossenen Thermalwasserkreislauf eine sehr große Herausforderung für den Aufbau einer Messanlage für ein gasgeochemisches Dauermonitoring war. Die zur Verfügung stehenden Pumpen zeigten rasch Abnutzungserscheinungen und danach Totalausfälle. Vor diesem Hintergrund und unter dem nachfolgend näher beschriebenen Fehlen von eindeutigen zeitlichen Trends ist für eine Weiterentwicklung der Monitoringanlage zu diskutieren, ob vergleichbare Ergebnisse nicht auch aus der Analyse des selbstentlösten Gases abgeleitet werden können.

### 3.4.2 Gaschromatographische Analysen

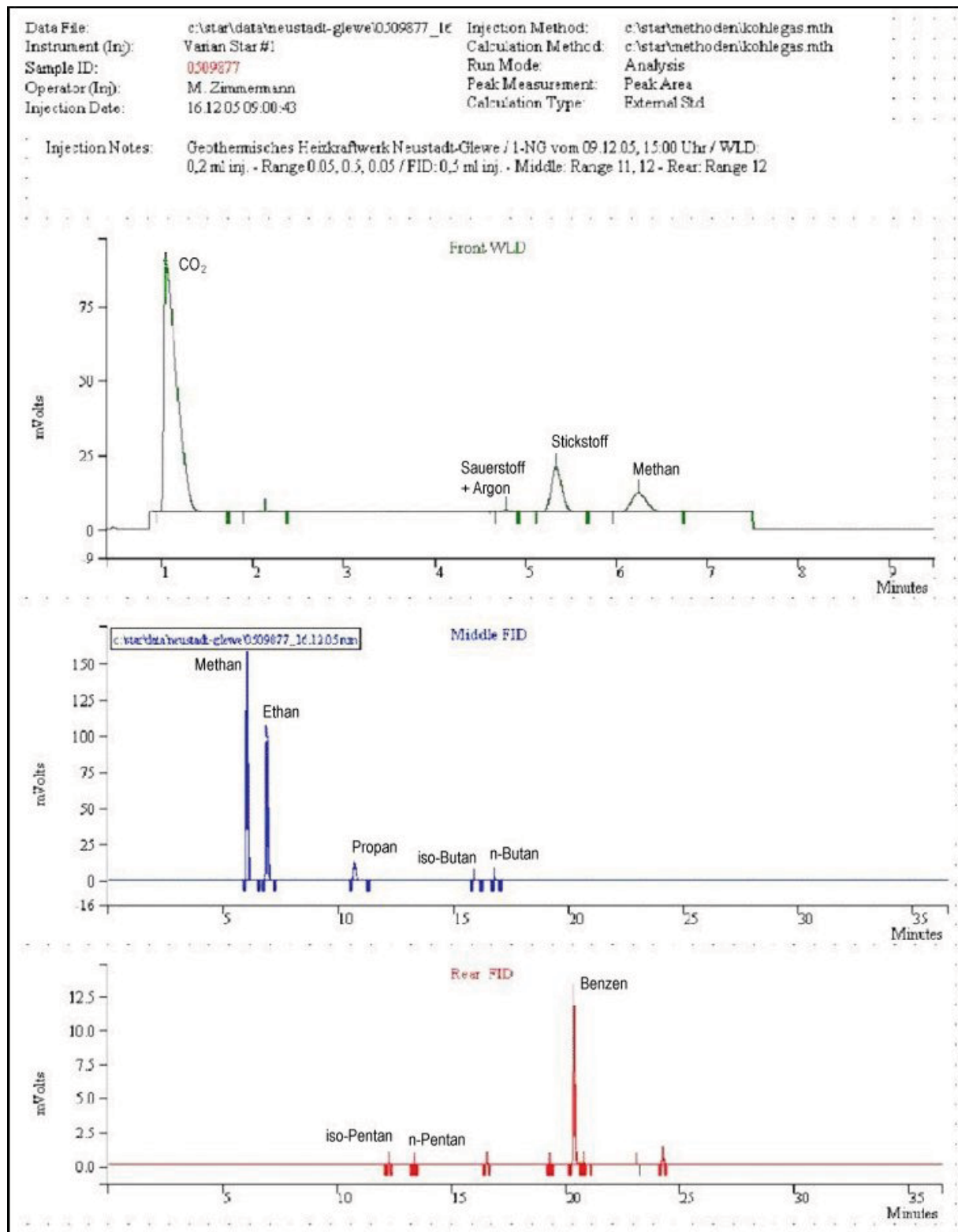
Zur Vorbereitung der Dauermessungen und zur Optimierung der Einstellungen des Gasseparators wurden zunächst Gasproben konventionell entnommen und im Labor mit einem Gaschromatographen analysiert. Diese so erhaltenen Ergebnisse konnten genutzt werden um das später vor Ort installierte Quadrupol-Massenspektrometer zu kalibrieren; für diese Kalibrierung standen zunächst keine kommerziell erhältlichen Gasmischungen zur Verfügung. Bei diesen ersten Untersuchungen wurde das bei der Probennahme anfallende Thermalwasser in eine Slop-Grube abgelassen und nicht in die Anlage zurückgeführt.

Abbildung 3.44 zeigt ein Bild der Entnahmestelle für die konventionelle Gasprobennahme. Der Entnahmepunkt befindet sich in einer Hochstrecke zwischen dem Kopf der Fördersonde (rechts im Bild) und der Weiterleitung in die Geothermieanlage (links im Bild).



**Abbildung 3.44:** Entnahmestelle für Thermalwasser- und Gasproben am Leitungskopf nach der Förderbohrung (rechts unten)

Die Gasproben wurden in den Laboratorien der BGR mit einem Gaschromatograph der Marke Varian CP3800 auf Trennsäulen vom Typ Molsieb-13X (1,5 m \* 1/8"), Hayesep Q bzw. T (0,5 m \* 1/8"), Silicplot sowie CP-Sil 5CB (alle 30 m \* 0,32 mm) untersucht. Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 3.45 dargestellt. Mit dieser analytischen Konfiguration gelingt es jedoch nicht, die Signale von Sauerstoff und Argon voneinander zu trennen und getrennt zu quantifizieren.



**Abbildung 3.45:** Gaschromatogramm einer Gasprobe aus Neustadt-Glewe, entnommen am 09.12.2005. Die identifizierten Komponenten sind entsprechend beschriftet. Das Signal bei einer Retentionszeit von ca. 20,5 Minuten in der untersten Spur ("Rear FID") ist Benzen zuzuordnen.

In Tabelle 3.3 ist eine Auswahl der Analysenergebnisse zusammengestellt. Die konventionell entnommenen Gasproben zeigen eine Zusammensetzung von Stickstoff (40 – 47 %), Kohlendioxid (22 – 31 %) und Methan (22 – 32 %). Sie spiegeln allerdings nur die Zusammensetzung des selbständig entlöstes Gases (z.B. durch Druckentlastung während der Förderung, durch Turbulenzen im Rohrleitungssystem und in der Tiefen-Förderpumpe) wieder und weichen deutlich von der bei NAUMANN (1999) angegebenen Zusammensetzung

eines Gases nach Vollentgasung des Thermalwassers mit Vakuum / Ultraschall ab (Stickstoff ~ 2 %, Kohlendioxid ~ 94 %, Methan ~ 3 %).



<b>n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (ppm)</b>	qual.	24	25	19	2	2	2	2	2	2	0	2
<b>Benzen (ppm)</b>	168.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	(ca. 200)	249	275	333	146		223
<b>δ<sup>13</sup>C CH<sub>4</sub> (‰)</b>		-44,2	-44,1	-43,9	-43,0	-43,2	-31,3	-32,7	-34,8	-43,1		-43,2
<b>δ<sup>13</sup>C C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (‰)</b>		-30,5	-30,3	-31,5	-30,7	-30,7	-28,4	-27,9	-29,2	-30,5		-30,4
<b>δ<sup>13</sup>C C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (‰)</b>		-26,4	-26,4	-27,7	-26,1	-26,8	-26,2	-25,9	-26,3	-24,0		-26,1
<b>δ<sup>13</sup>C CO<sub>2</sub> (‰)</b>		-10,9	-10,9	-12,0	-10,9	-10,8	-9,9	-9,4	-9,5	-11,2		-11,3
<b>δD CH<sub>4</sub> (‰)</b>		-282,4	-282,4	-286,8	-279,6	-291	-287,4	-283,1	-247,2			
<b>Rn (Bq/l)</b>	46	40	40		ca. 20	n.b.	ca. 12	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.

Diese deutlich abweichenden Ergebnisse zeigen sich hauptsächlich auf Grund der stark unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten der analysierten Gasbestandteile. Bei einer klassischen Probennahme entweder in eine (offene) Glasflasche oder in ein (verschlossenes) Headspace-Gläschen wird die Gaszusammensetzung eines Gases, das mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, bestimmt. Die Probennahme aus dem Separator liefert hingegen ein Gasgemisch aus einer praktisch vollständigen Entgasung des Thermalwassers wobei die vorher entlöst Gasbestandteile nicht mehr enthalten sind. Kohlendioxid ist auf Grund seiner polaren chemischen Struktur deutlich besser in wässrigen Phasen löslich als die übrigen gemessenen Gase, vgl. dazu Tabelle 3.4 mit einigen Löslichkeitsangaben. Für weiterführende Angaben zu Gaslöslichkeiten in salzbeladenen Thermalwässern sei auf SEIBT et al. (1999) und die dort zitierte Literatur verwiesen. Die hier diskutierten, unterschiedlichen Entnahmeverfahren sind nur schwer nachzuvollziehen.

Die sehr hohen CO<sub>2</sub>-Gehalte bei den Separator-Proben (74 – 77 %, vgl. Tabelle 3.4) sind ein Hinweis darauf, dass hier ein hoher Grad an Gasentlösung erreicht wurde. Werte entsprechend der bei NAUMANN (1999) angegebenen Gaszusammensetzung nach Vollentgasung im Labor wurden im Dauerbetrieb nicht ganz erreicht. Hier muss eine deutliche Zäsur vorgenommen werden, um zu zeigen was ist konventionell Technik ist und was Monitoring ist. Es war jedoch das vorrangige Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen, den zeitlichen Verlauf von möglichen Änderungen in der Zusammensetzung von repräsentativ und reproduzierbar entnommenen Gasproben aus dem Thermalwasser von Neustadt-Glewe zu untersuchen.

**Tabelle 3.4:** Löslichkeit einiger analysierter Gasbestandteile bei verschiedenen Temperaturen, in Gramm pro Liter Wasser und unter Normaldruck (Quelle: WIKIBOOKS)

Temp.	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	80° C
<b>Gas</b>								
<b>O<sub>2</sub></b>	0,0694	0,0537	0,0434	0,0359	0,0308	0,0266	0,0227	0,013
<b>N<sub>2</sub></b>	0,0294	0,023	0,0190	0,0162	0,0139	0,0122	0,0105	0,0066
<b>H<sub>2</sub></b>	0,0019	0,0017	0,0016	0,0015	0,0014	0,0013	0,0012	0,0008
<b>CO<sub>2</sub></b>	3,346	2,318	1,688	1,257	0,973	0,761	0,576	
<b>H<sub>2</sub>S</b>	7,188	5,232	3,974		2,555	2,143	1,832	1,411
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0,1339	0,0890	0,0640	0,0491	0,0395	0,0333	0,0295	0,0247
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0,285	0,204	0,154	0,113				
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	2,03	1,53	1,21	0,98				

### 3.4.3 Aromatische Kohlenwasserstoffe in der Thermalsole

Mit dem Gaschromatographen wurde in den Proben aus dem Separator ein deutliches Signal für Benzen erhalten. Da Benzen anfangs auf keinem der zur Verfügung stehenden Messsysteme kalibriert war konnte die Konzentration in den Proben vom 09.12.2005 nur grob mit 200 ppm abgeschätzt werden (vgl. Tabelle 3.4). Auch bei den Probennahmen zu späteren Zeitpunkten wurden Konzentrationen zwischen 150 und 280 ppm bestimmt.

Die Herkunft von Benzen in den Separatorgasen ist unklar. Es ist wenig wahrscheinlich, dass diese Verbindung aus Materialien stammt, die beim Bau des Entgasungsbehälters oder der Rohrleitungen der gesamten Anlage verwendet wurden. Eine rein geogene Quelle ist für aromatische Kohlenwasserstoffe nicht auszuschließen, da das Thermalwasser im Untergrund mit (thermisch) gereiftem organischem Material in Kontakt steht. Für eine Überwachung des Benzengehaltes sollte zukünftig eine jährliche Analyse ausreichen, da die im weiteren Verlauf des Projektes bestimmten Gehalte alle im gleichen Konzentrationsbereich ohne einen eindeutigen zeitlichen Trend angetroffen wurden.

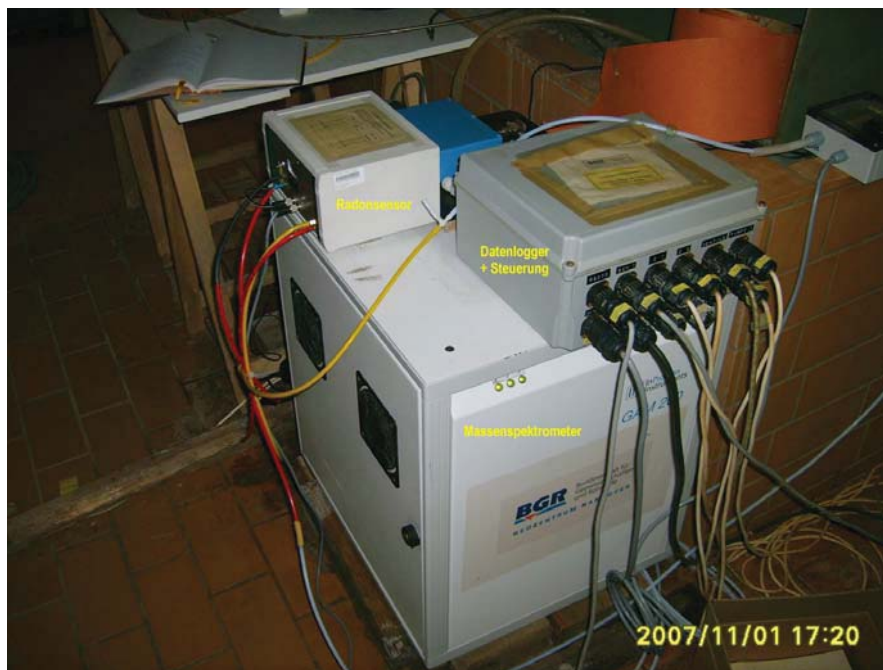
### 3.4.4 Dauermonitoring

Zum Monitoring der Flüssigkeitsströme und der aus dem Separator entnommenen Gase wurden folgende Gerätschaften benutzt:

- elektromagnetischer Durchflussmesser Optiflux IFC010C (Fa. Krohne Messtechnik GmbH & Co. KG, Hamburg) zur Messung des zufließenden Thermalwassers
- Quadrupol-Massenspektrometer GAM 200 (Fa. IPI, Bremen) zur Bestimmung der Zusammensetzung des entlöstes Gases
- alphaspektroskopischer Radon-Sensor RTM-2100 (Fa. Sarad, Dresden) zur Bestimmung der Radon/Thoron-Aktivität im entlöstes Gas
- Flussmesser TSI-41211 (Fa. TSI Incorp., Shoreview MN (USA)) zur Messung der entlöstes Gasflüsse
- Flussmesser Vision 2000 (Fa. B.I.O.Tech e.K., Vilshofen) zur Messung des rückgepumpten Thermalwassers
- intelligenter Datenlogger IDL-100 (Fa. Gantner Instrumentation, Schruns (Österreich)) zur Steuerung und Datenspeicherung

In Abbildung 3.46 ist das Quadrupol-Massenspektrometer zusammen mit dem verwendeten Radon-Monitor sowie der Steuer- und Logging-Einheit abgebildet.





**Abbildung 3.46:** Foto der Analysengeräte für die Gasanalytik (Massenspektrometer GAM-200, Radon-Sensor RTM-2100 sowie Steuer- und Logging-Einheit).

Die massenspektrometrische Analyse erfolgte direkt am Gasgemisch wie es aus dem Separator ausströmte, eine chromatographische Trennung war nicht vorgeschaltet. Bei der Festlegung der für die Detektion auszuwählenden Massenbruchstücke war zu berücksichtigen, dass einige Massenbruchstücke von mehreren Gasbestandteilen gebildet werden konnten, vgl. dazu Abbildung 3.47. Eindeutig zu bestimmen waren zunächst nur die Komponenten Wasserstoff (Masse 2), Helium (Masse 4), Argon (Masse 40), Kohlendioxid (Masse 44) und ggf. Schwefelwasserstoff (Masse 34) und Benzen (Masse 78, nicht in Abbildung 3.47 aufgeführt).

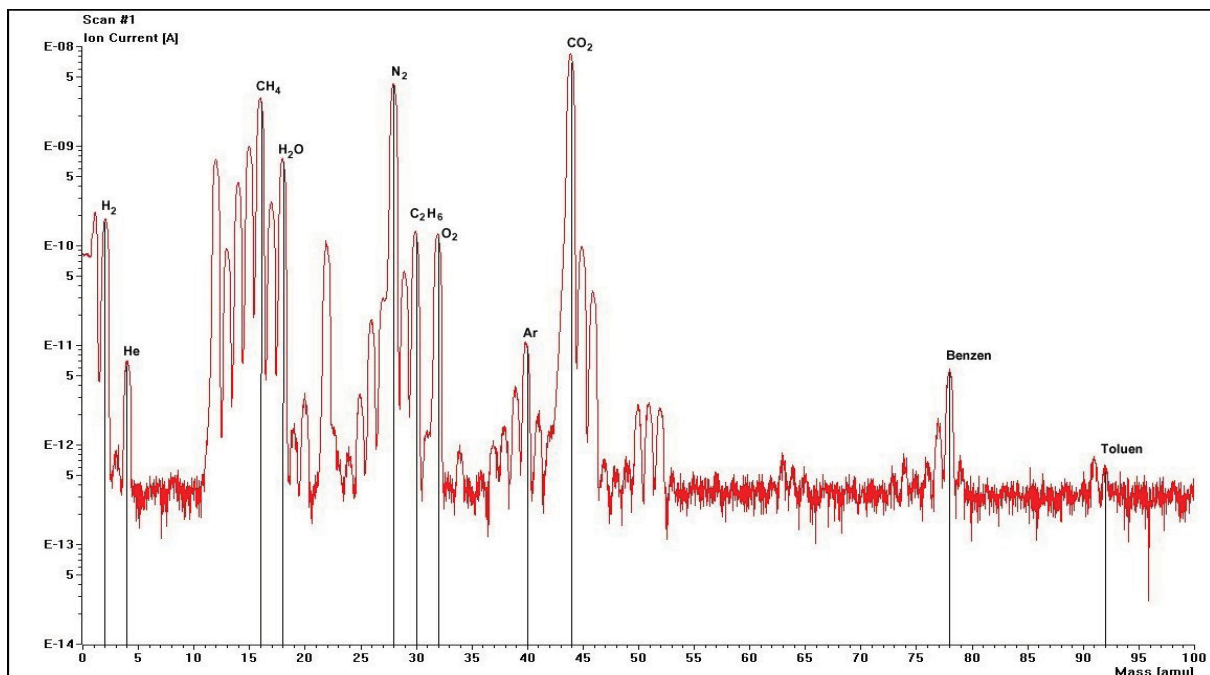
Sauerstoff konnte über die Masse 32 bestimmt werden, die nur in geringem Maß durch hohe Konzentrationen von Schwefelwasserstoff gestört wird. Es war nach allen bekannten Analysen jedoch davon auszugehen dass Schwefelwasserstoff nur in geringen Konzentrationen (wenn überhaupt) auftritt.

Komplexer ist die Situation für Stickstoff. Das Hauptbruchstück bei Masse 28 wird durch ein starkes Signal eines gleichmassigen, intensives Bruchstücks von Kohlendioxid gestört, außerdem fallen Bruchstücke von Kohlenmonoxid (wahrscheinlich nicht vorhanden) sowie von höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen ab Ethan auf Masse 28. Andererseits wird Masse 14 als zweitintensivstes Bruchstück von Stickstoff durch ein Bruchstück von Methan gestört. Dies bedeutet umgekehrt auch Schwierigkeiten bei der Quantifizierung von Methan, dessen Bruchstücke außer von Stickstoff auch von den immer vorhandenen Wasserdampfspuren gestört werden. Durch einen mathematischen Formalismus und Kalibrierung mit diversen Gasgemischen, die jeweils nur eine der jeweils überlagernden Komponenten enthalten, lässt sich das Problem lösen. Darüber hinaus wurde die durch gaschromatographische Analyse im Labor bestimmte Zusammensetzung einer Separator-Gasprobe zur Kalibrierung verwendet. Die verwendete Kalibrationsmatrix ist in der Abbildung 3.47 dargestellt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	amu	H2	He	CH4	N2	O2	Ar	CO2	H2O	H2S	CO	C2H6	C6H6
2	2	✓											
3	4		✓										
4	14			✗	✗								
5	15			✗	✗								
6	16			✗		✗		✗	✗		✗		
7	17								✓				
8	18								✓				
9	20						✓						
10	26											✗	✗
11	27											✗	✗
12	28				✗			✗			✗	✗	✗
13	32					✗				✗			
14	33									✓			
15	34									✓			
16	40						✓						
17	44							✓					

**Abbildung 3.47:** Auswahl von Massenbruchstücken für die massenspektrometrische Gasanalyse.

Die Abbildung 3.48 zeigt einen typischen Massenscan nach der Entgasung des Thermalwassers im Separator.

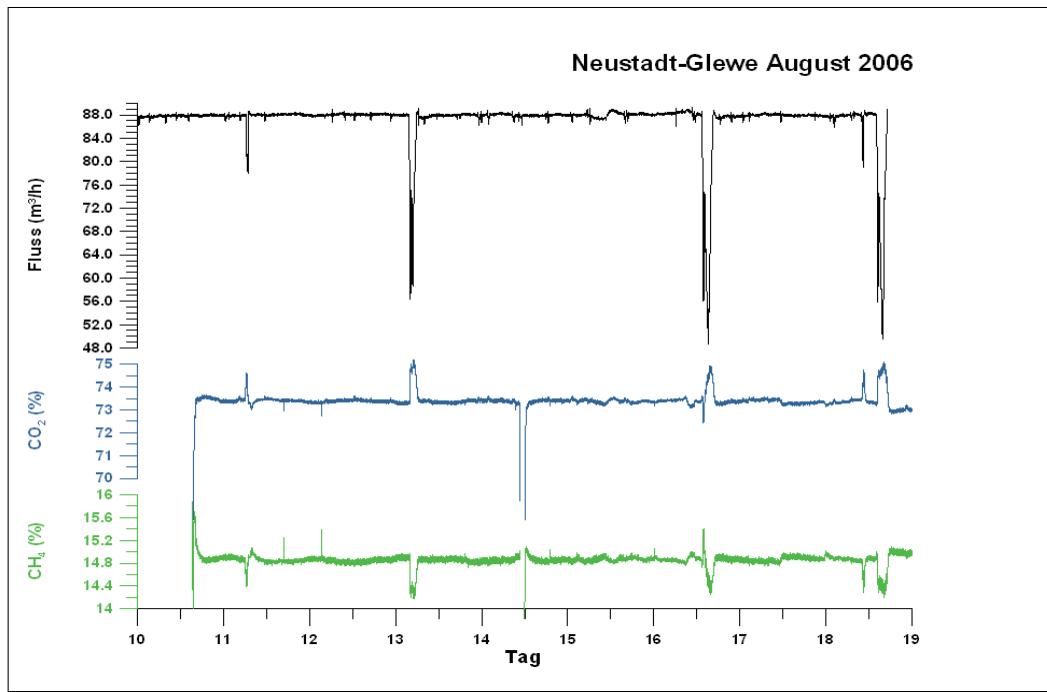


**Abbildung 3.48:** Massenscan eines Gases nach der Entgasung im Separator. Er zeigt neben den zu erwartenden leichten Komponenten, wie z.B. Methan und Kohlendioxid, dass auch Benzen (Masse 78) und wahrscheinlich auch Toluene (Masse 92) im Thermalwasser gelöst waren.

### 3.4.5 Einfluss des Anlagenbetriebes auf die Messergebnisse

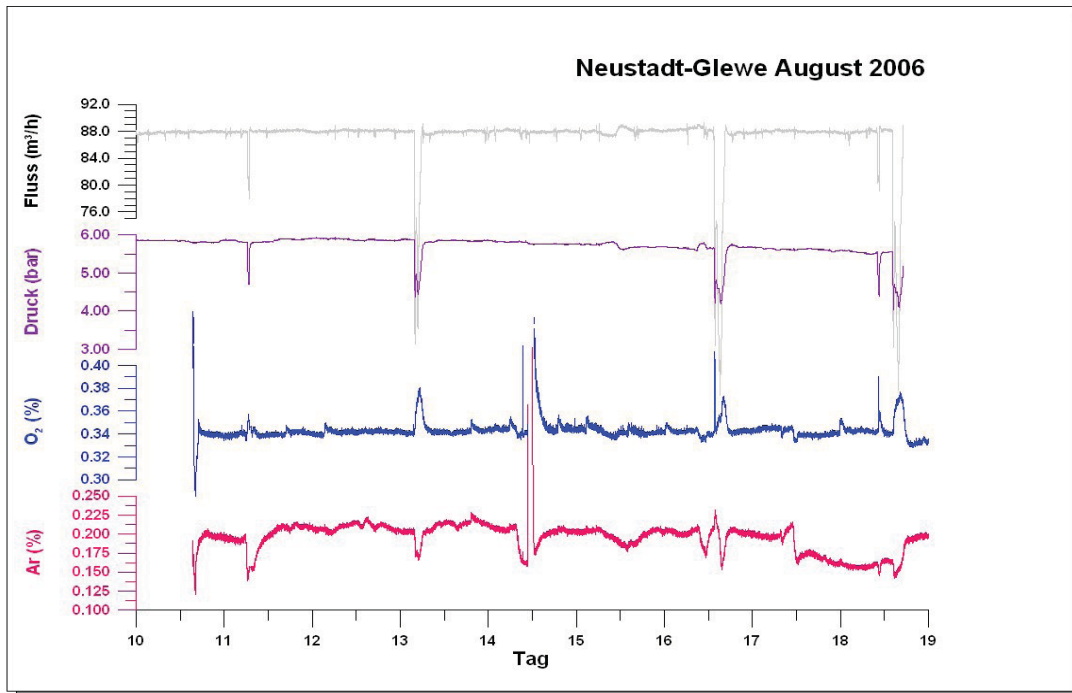
Nachdem die erforderlichen Vorarbeiten durchgeführt waren konnte ab August 2006 der Dauermessbetrieb gestartet werden. Es zeigte sich jedoch bald, dass der Konzentrationsverlauf der entlöstten Gase durch eine Vielzahl von anlagentechnischen

Zuständen beeinflusst wurde. Die wichtigsten dieser Parameter für das Dauermonitoring und ihre Auswirkungen sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.



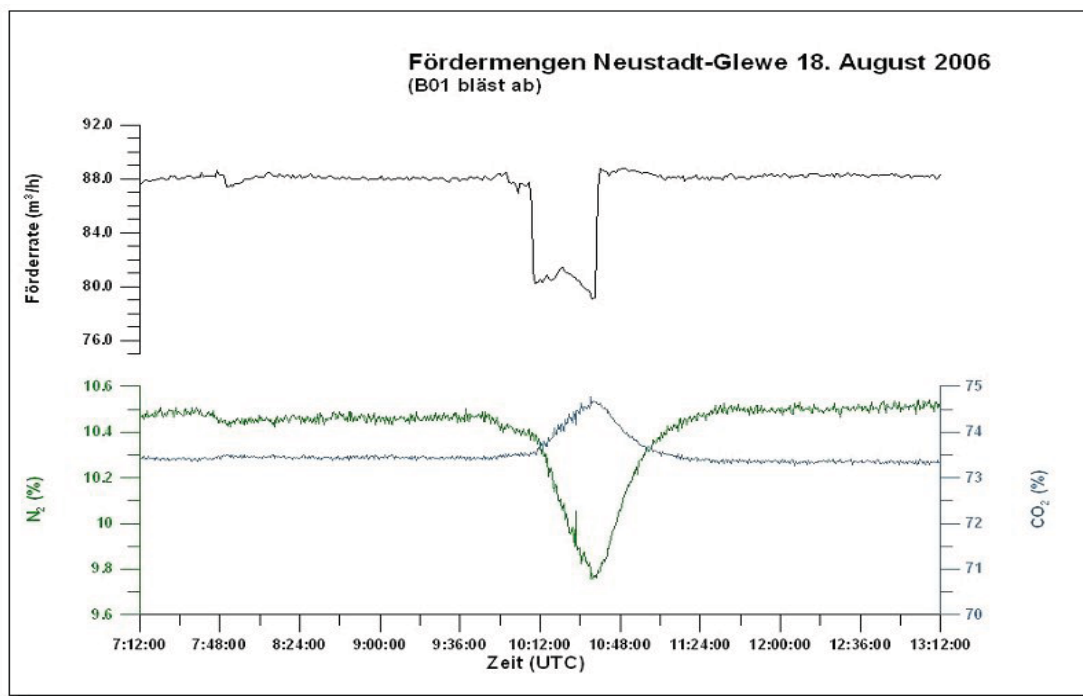
**Abbildung 3.49:** Beeinflussung von Konzentrationsverläufen der entlösten Gasbestandteile Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) in Abhängigkeit vom Fördervolumen der Tiefenpumpe. Am 14.08.2006 gegen Mittag erfolgte eine Wartung der Materialprüfstrecke, bei der der Bypass und damit auch die Gasmessstrecke geöffnet werden mussten.

Zu unterschiedlichen, nicht immer exakt vorhersehbaren Zeitpunkten musste der Förderstrom des Thermalwassers angepasst werden. Dies wurde über eine veränderte Steuerung der Tiefenpumpe erreicht. Es zeigte sich bei der Auswertung der Dauermessungen dass eine Verringerung der Fördermenge auch die mit dem Massenspektrometer bestimmte Gaszusammensetzung des im Separator entlösten Gases beeinflusste. Bei einer Verringerung der Fördermenge kam es zu einem relativen Anstieg der Kohlendioxid- oder Sauerstoff-Konzentration, andere Komponenten wie Methan, Argon oder Stickstoff zeigten eine relative Konzentrationsabnahme (Abbildung 3.49 und Abbildung 3.50). Eine Erklärung für diese Beobachtung ist nicht direkt ableitbar. Eine Veränderung des Entgasungsverhaltens des Thermalwassers im Separator ist bei den dort herrschenden Temperaturverhältnissen (über die Dauer der Änderung im Anlagenbetrieb praktisch unverändert) und Druckverhältnissen (stets offen gegen Atmosphärendruck) nicht anzunehmen. Bezüglich der Konzentrationsangaben aller gemessenen Gasbestandteile ist zu berücksichtigen, dass durch die verwendete Software des Massenspektrometers die Summe aller Bestandteile zu 100 % berechnet wird. Konzentrationsänderungen sind daher im Wesentlichen von der Hauptkomponente Kohlendioxid dominiert.

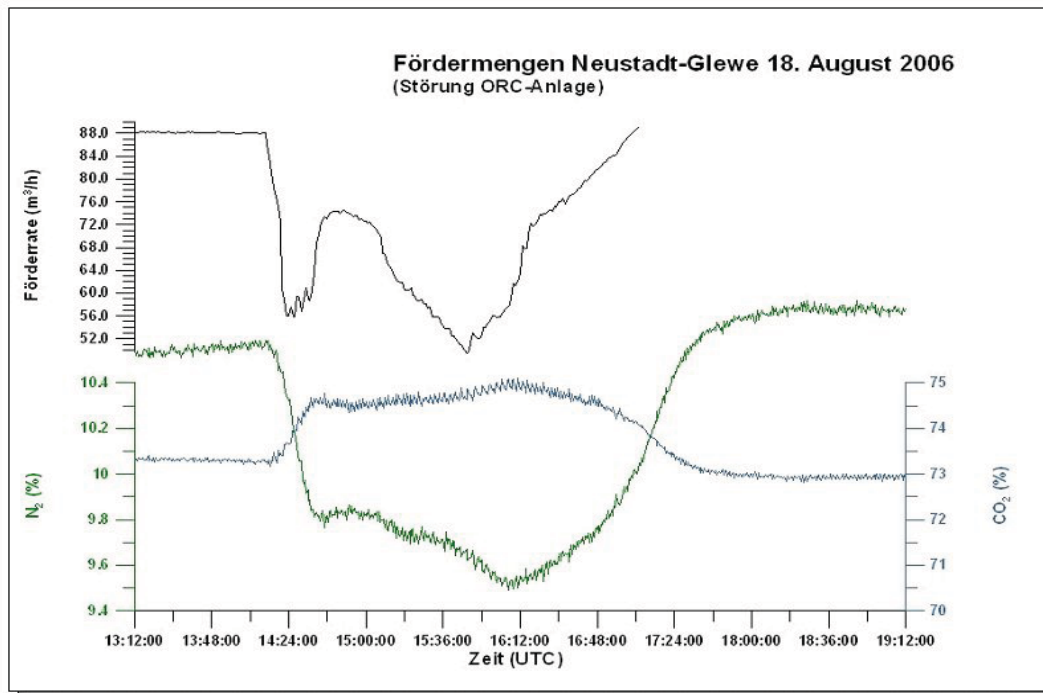


**Abbildung 3.50:** Beeinflussung von Konzentrationsverläufen entlüster Gasen in Abhängigkeit vom Fördervolumen der Tiefenpumpe bzw. Betriebsdruck am Sondenkopf.

Auch Zustandsänderungen von Anlagenteilen hinter der Entnahmestelle im Bypass zeigen eine Auswirkung auf die Gaszusammensetzung. Dies hängt wieder mit der Änderung der Fördermenge und der damit einhergehenden Änderung des Anlagendrucks zusammen. In Abbildung 3.51 ist der Effekt gezeigt, den das Abblasen des gesammelten Gases im Behälter B01 hat, Abbildung 3.52 zeigt den Einfluss einer Störung der ORC-Anlage („Organic Rankine Cycle“, zur Erzeugung von elektrischem Strom durch Verdampfen/Kondensieren einer organischen Flüssigkeit – im Fall von Neustadt-Glewe Perfluorpentan mit einem Siedepunkt von 31° C unter Normalbedingungen).

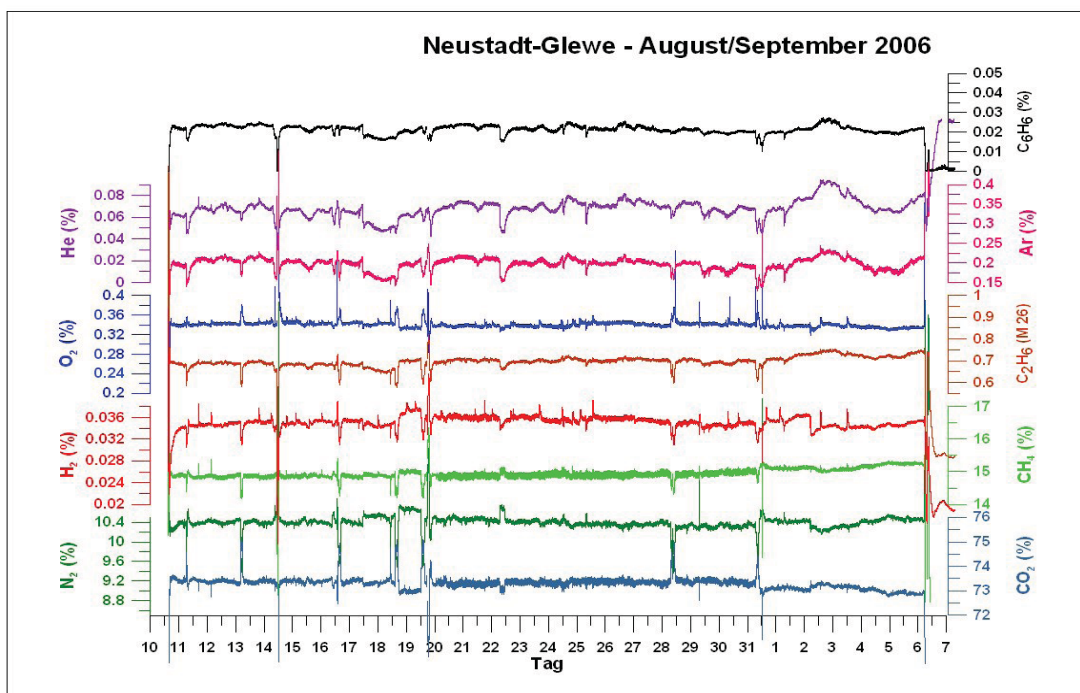


**Abbildung 3.51:** Beeinflussung von Konzentrationsverläufen entlüster Gasen in Abhängigkeit von der Aktivität am Gassammelbehälter B01.



**Abbildung 3.52:** Beeinflussung von Konzentrationsverläufen entlüster Gasen in Abhängigkeit von der Aktivität an der ORC-Anlage (Stromgenerator).

In Abbildung 3.53 sind die Konzentrationsverläufe für die analysierten Gase Helium, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Argon, Methan, Ethan und Benzen für einen Messzeitraum von rund 4 Wochen dargestellt.



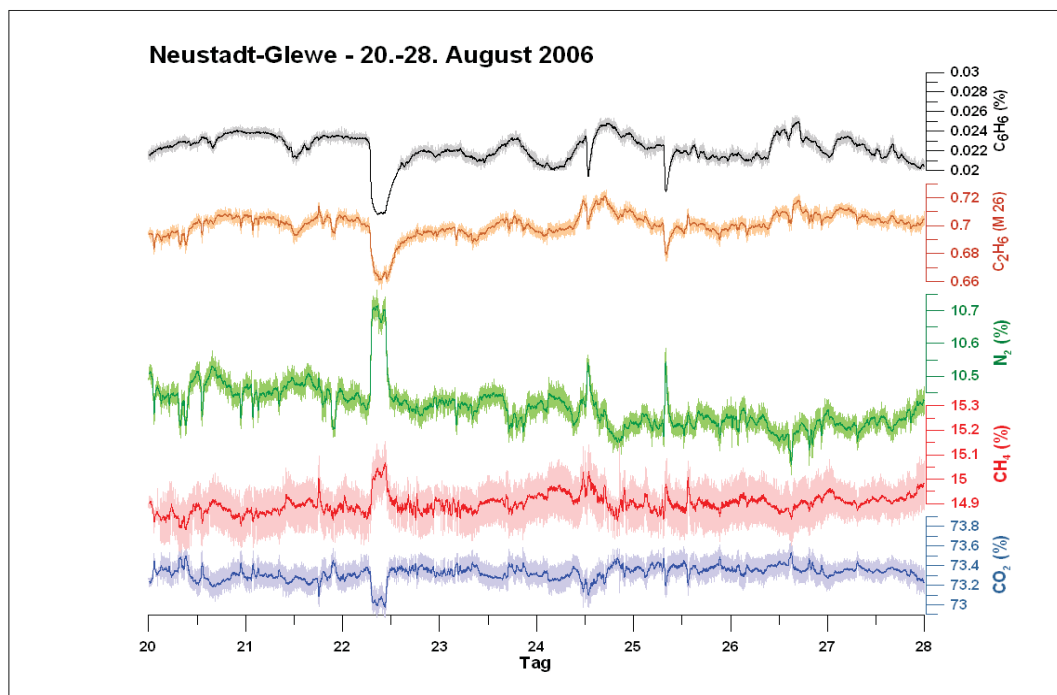
**Abbildung 3.53:** Konzentrationsverläufe einzelner Komponenten im Separatorgas für den Zeitraum 10.08.2006 bis 06.09.2006.

Alle Messkurven zeigen einen wenig schwankenden Verlauf, bei dem jedoch zu verschiedenen Zeitpunkten in allen Signalen die zuvor beschriebenen kurzzeitigen Ereignisse nachweisbar sind. Die Auswertung der Kurve für Wasserstoff sollte mit Vorsicht vorgenommen werden, da in der Literatur Prozesse beschrieben werden, die den Wasserstoffgehalt während der Analytik verfälschen können, vgl. z.B. BACH & ERZINGER

(1995). Auch die Signale für Sauerstoff und Argon, für die mittlere Gehalte von 0,3 bzw. 0,2 % bestimmt wurden, sind gegen Kontamination durch Umgebungsluft empfindlich. Aus früheren Messungen (SEIBT & HOTH, 1997) ist bekannt, dass das entlöstes Gas praktisch sauerstofffrei sein sollte.

In Abbildung 3.54 sind die Messergebnisse für die Gasbestandteile Kohlendioxid (~ 73 %), Methan (~ 15 %), Stickstoff (~ 10 %), Ethan (Ionenstromsignal, nicht kalibriert) und Benzen (~ 0,02 %) für den Messzeitraum 20. bis 27. August 2006 dargestellt. In diesem Zeitraum wurden keine Anlagenparameter der Thermalanlage geändert, die Fördermenge lag weitgehend konstant bei rund 88 m<sup>3</sup> pro Stunde. Dargestellt sind die Einzelmesswerte sowie der gleitende Mittelwert über 31 Messungen (entspricht einem Zeitraum von 15 Minuten).

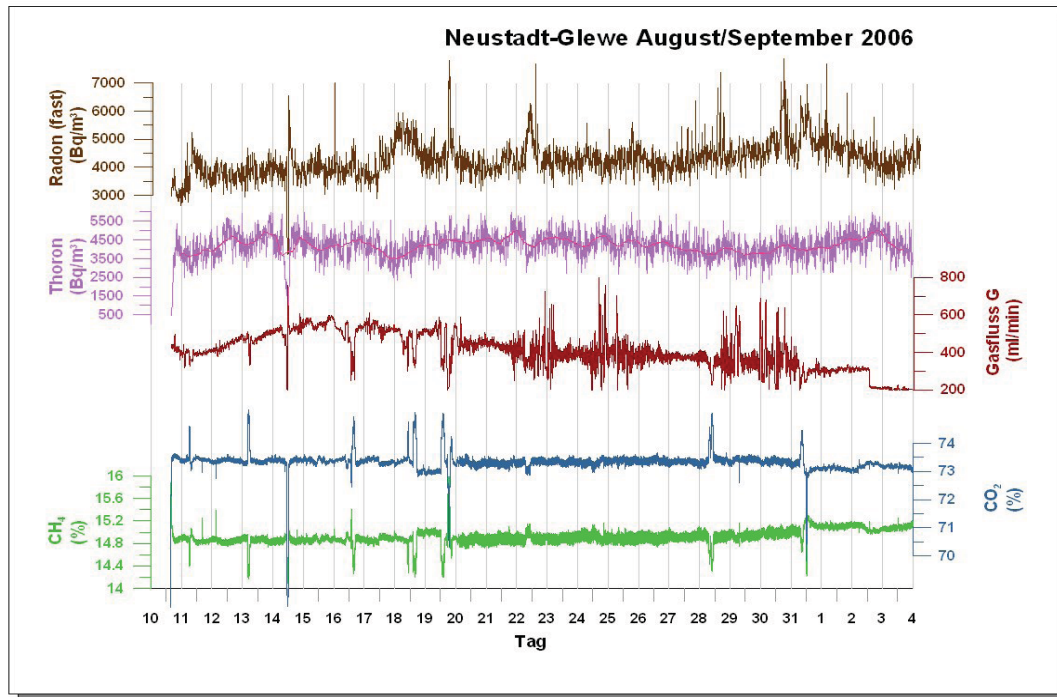
Für das Ereignis am 22.08.2006, vormittags gegen 10:00 Uhr, gibt es keine Aufzeichnungen im Logbuch der Anlage. Es fällt auf, dass nicht nur die Konzentrationsänderung von Kohlendioxid (Hauptkomponente, beste Wasserlöslichkeit) zu geringfügig niedrigeren Werten erfolgt, sondern dass auch die relativ unpolaren Kohlenwasserstoffe Ethan und Benzen ein gleichsinniges Verhalten zeigen. Dem steht das Verhalten von Methan, einem niedrigeren Homologen von Ethan, deutlich gegenüber – hier erfolgt eine Konzentrationsänderung zu höheren Konzentrationen. Gleiches Verhalten zeigt auch Stickstoff. Eine Erklärung dieser Beobachtungen über die Gaslöslichkeiten in Wasser ist nicht möglich.



**Abbildung 3.54:** Konzentrationsverläufe einzelner Komponenten im Separatorgas für den Zeitraum 20.08.2006 bis 27.08.2006. Die Betriebsparameter der Geothermie-Anlage waren während dieses Zeitraums weitgehend unverändert.

Von NAUMANN (1999) wurde eine geringe zeitliche Variation der Gaskomponenten mit einer Frequenz von etwa einem Tag beschrieben und auf einen Einfluss der Erdzeiten zurückgeführt. In den hier erhaltenen Messkurven ist dieser Trend jedoch nicht erkennbar, eine Periodizität lässt sich nicht ableiten.

Zusätzlich zu den oben beschriebene Gasbestandteilen wurden auch die Radonisotope <sup>222</sup>Rn und <sup>220</sup>Rn (Thoron) mit ihrem zeitlichen Verlauf bestimmt. Die Bestimmung mit  $\alpha$ -Spektroskopie ist empfindlich gegenüber Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüssen. Im hier eingesetzten Messgerät RTM-2100 werden durch eine online-Messung von Gasfeuchtigkeit und Temperatur diese Einflüsse rechnerisch direkt im Messgerät eliminiert. In Abbildung 3.55 ist der zeitliche Verlauf der Radon-Konzentration für den Zeitraum 10.08.2006 bis 04.09.2006 neben anderen Komponenten dargestellt.



**Abbildung 3.55:** Zeitlicher Konzentrationsverlauf der Gase Kohlendioxid und Methan sowie der Radon-Isotope  $^{222}\text{Rn}$  und  $^{220}\text{Rn}$  (Thoron) für den Zeitraum 10.08.2006 bis 04.09.2006.

Zunächst fällt auf, dass die kurzzeitigen Störungen, die in den Gassignalen durch Änderungen des Anlagenbetriebes sichtbar werden, in den Radon-Spuren praktisch nicht erkennbar sind. Dies liegt an der integrativen Messtechnik, die einen Messwert über jeweils 30 Minuten ermittelt. Eine Ausnahme bildet der 14.08.2006. An diesem Tag musste die Anlage durch Arbeiten an der Materialprüfstrecke kurzzeitig geöffnet werden.

Im Kurvenverlauf von  $^{222}\text{Rn}$  zeigt sich eine leichte Aktivitätserhöhung von rund  $4000 \text{ Bq/m}^3$  auf rund  $5000 \text{ Bq/m}^3$  mit anschließendem langsamen Rückgang auf den Ausgangswert über einen Tag. Gründe dafür und für ähnliche Verhaltensweisen am 22.08. und am 01.09.2006 sind nicht bekannt. Generell zeigt die Messkurve eine statistisch bedingte Schwankungsbreite ohne eine erkennbare Periodizität. Die erhaltenen Messwerte bleiben über den rund 4-wöchigen Messzeitraum praktisch konstant.

Der Messwert von rund  $4000 \text{ Bq/m}^3$  entspricht umgerechnet  $108 \text{ nCi/l}$ . Dieser Befund weicht deutlich von den Angaben bei NAUMANN (1999) ab, der einen „on-line“-Messwert von durchschnittlich  $1,5 \text{ nCi/l}$  angibt. Nach PHILIPSBORN (1990) enthalten Wässer, die mit Grundgebirgsgesteinen in Kontakt stehen Radonaktivitäten um  $50 \text{ nCi/l}$ . Somit liegen die hier bestimmten Gehalte in einem mit Literaturangaben vergleichbarem Rahmen.

## Literatur

BACH, W. & ERZINGER, J. (1995), Volatile components in basalts and basaltic glasses from the EPR at  $9^{\circ}30' \text{ N}$ , Proceedings ODP, Sci. Results, 142, College Station TX, Seite 23-29.

GTN GMBH (2004), Auswertung der Betriebsparameter der Geothermieanlage Neustadt-Glewe nach 5jährigem Betrieb; Zuarbeit zum Abschlussbericht des FuE-Vorhabens 0327094 (BMU). - unveröffentlicht

NAUMANN, D., ERZINGER, J., ERBAS, K. & FABER, E. (1999), Gasanalytik am Thermalwasser der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe – Ergebnisse und Rekonstruktion der Genese anhand der Isotopie, Scientific Technical Report STR 99/04 GFZ Potsdam (Geothermie Report 99-1), Seite 88-101.

NAUMANN, D. (2000), Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland, Scientific Technical Report STR 00/21 GFZ Potsdam, Dissertation.

PHILIPSBORN, H.V. (1990), Radon und Radonmessung, Teil II, Geowissenschaften **10**, Seite 324-338.

SEIBT, A. & HOTH, P. (1997), Untersuchungen im Thermalwasserkreislauf, Scientific Technical Report STR 97/15 GFZ Potsdam (Geothermie Report 97-1), Seite 116-131.

SEIBT, A, NAUMANN, D. & HOTH, P. (1999), Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern - Konsequenzen für den Anlagenbetrieb, Scientific Technical Report STR 99/04 GFZ Potsdam (Geothermie Report 99-1), Seite 63-86.

WIKIBOOKS: dynamisches Dokument, zuletzt besucht am 04.12.2008:  
[http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung\\_Chemie/ Löslichkeit einiger Gase und Ionensubstanzen](http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/Löslichkeit_einiger_Gase_und_Ionensubstanzen).



### **3.5 Materialuntersuchungen beschichtete Werkstoffe und Verbundwerkstoffe**

Dr. Andrea Seibt, BWG BodenWasserGesundheit GbR,

Bei den in diesem Abschnitt ausgewerteten Versuchen in der Thermalwassermessstrecke handelt es sich um Langzeittests mit beschichteten Werkstoffen und Verbundwerkstoffen.

Durch eine Beschichtung der Werkstoffe erreicht man, dass der Werkstoff selbst vom angreifenden korrosiven Medium getrennt wird. Diese Art des Korrosionsschutzes ändert nichts an dem Medium und daran, dass der Werkstoff selbst noch korrodieren kann. Werkstoffoberflächen müssen auf die gewünschte Funktion des Bauteils und den späteren Einsatz abgestimmt sein. Entsprechend der in der GHZ Neustadt-Glewe herrschenden Medienbedingung sollten Oberflächenbeschichtungen folgende Eigenschaften aufweisen:

- gutes Haftvermögen zum Substrat
- beständig gegen Verschleiß und Abrasion (besonders alle Bauteile vor der Grobfiltration)
- beständig gegen höhere Temperaturen (bis 100° C) und einem hohen Temperaturgradienten (Anlagenstillstand (20° C) - Anfahrprozess (96° C) → < 75° C)
- chemisch stabil gegen salzhaltiges, leicht saures Medium
- geringe Adhäsion (Partikel-Oberfläche)
- geringe Gasdiffusion
- geschlossene Oberfläche
- porenfreie Schutzschicht.

Bei der Beurteilung hinsichtlich Eignung der geprüften Werkstoffe spielen neben den o.g. Qualitätsmerkmalen auch deren Antihafteigenschaften bezüglich neu gebildeter Feststoffe (z.B. Blei, Bleiverbindungen, Erdalkalisulfate, Mikroorganismen) eine große Rolle. Besonders spezielle Polymere, welche eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, sollten wirkungsvoll das Anhaften unterschiedlichster Substanzen weitestgehend verhindern.

Den Untersuchungen selbst ist eine Bestandsaufnahme der im Thermalwasserkreislauf der geothermischen Heizzentrale in Neustadt-Glewe eingesetzten nichtmetallischen Werkstoffe vorausgegangen. Die während und vor der Laufzeit des Forschungsvorhabens durchgeführten Anlageninspektionen sowie die Sondenkopfinstallation 2005 ermöglichten eine Begutachtung der ausgebauten Systemteile. Dadurch konnten erste Schlussfolgerungen hinsichtlich einer Eignung unter den herrschenden Medienbedingungen vorgenommen werden. Auf Basis dieser Ergebnisse erfolgten die Auswahl von Werkstoffen und der Einbau von Probekörpern in den Bypass, welche in regelmäßigen Abständen ausgebaut und hinsichtlich Beständigkeit sowie Oberflächengüte (Haftung von Ablagerungen) untersucht wurden.

#### **3.5.1 Verwendete Beschichtungen in der GHZ Neustadt-Glewe**

##### **Elastomere**

Organische Beschichtungsmaterialien, die in der GHZ Neustadt-Glewe ursprünglich und überwiegend für Rohrleitungen und Behälter eingesetzt wurden, gehören zur Gruppe der Elastomere. Die verwendeten Beschichtungsmaterialien fungierten hauptsächlich als Korrosionsschutz für den Grundwerkstoff Stahl.

Die Elastomere sind weitmaschige dreidimensional durch Wasserstoffbrücken vernetzte Makromoleküle. Sie haben teilkristalline Haftbereiche und eine weichelastische Phase (dehnbarer Bereich). Bei tiefen Temperaturen sind sie spröde, deutlich unter 0° C erstarren sie glasartig. Bei hohen Temperaturen bis zum Zersetzungspunkt verhalten sie sich elastisch und fließen nicht viskos. Bei Beenden der Kraftereinwirkung nehmen die Elastomere ihre verknäulte Lage wieder ein. Sie sind nicht schmelz- oder schweißbar.

Als Rohrbeschichtungsmaterial in der GHZ Neustadt-Glewe wurden vorwiegend als Gummierungssystem Hartgummi (HG) auf Polymerbasis von Naturkautschuk (NR) verwendet. Die wichtigste Eigenschaft des Gummis, nach der er sich hauptsächlich von anderen Materialien unterscheidet, ist seine Elastizität. Neben der Elastizität hat der Gummi noch eine

Reihe anderer guter Eigenschaften, wie geringe Abnutzung, Wasser- und Luftundurchlässigkeit, Verträglichkeit in verschiedenen Lösungen, Widerstandsfähigkeit gegen Säure, Hitzebeständigkeit bis 200° C. Die positiven Eigenschaften ergänzen sich mit denen der zu schützenden Materialien. Die Elastizität des Gummis ist dabei gut mit der Steife des Metalls vereinbar. Die Eigenschaften der Gummiprodukte hängen auch von der Art der Zusammenstellung sowie dem Mischverfahren der Bestandteile und auch von dem Herstellungsverfahren einzelner Produkte ab. Die Wasseraufnahme von Kunststoffen ist bei der Verarbeitung zu berücksichtigen. Der Wassergehalt beeinflusst die Eigenschaften, insbesondere die elektrischen und die Quellung einiger Kunststoffe sehr.

Entsprechend der Beurteilung des Fachverbandes für Gummierungswerkstoffe ist die verwendete Innenbeschichtung NR IIR (Isobutylene-Isopren Kautschuk üblicherweise als Butyl-Kautschuk bezeichnet) bis 120° C resistent gegenüber gesättigten Salzlösungen (Tabelle 3.5) (MOELLER, 1997).

**Tabelle 3.5:** Beständigkeit von Naturkautschuk (NR) hart und weich sowie von anderen Kautschukarten entsprechend einer Ampelfarbenwertung

NaCl-Lösung (gesättigt)	T(° C)	NR hart	NR weich	CR	IIR	CSM
	40	Green	Green	Green	Green	Green
	60	Green	Green	Green	Green	Green
	80	Green	Green	Green	Green	Yellow
	100	Green	Yellow	Yellow	Green	Red
	120	Green	Red	Red	Green	Red

Der IIR Kautschuk soll gegenüber Gasen undurchlässig sein. Zudem ist er beständig gegenüber Säuren. Er hat gute elektrische Eigenschaften.

EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) wurde als Innenbeschichtung in Gehäusen, für Dichtungen und Membrane eingesetzt. Durch Copolymerisation von Ethylen und Propylen wird das Elastomer EPM hergestellt. Es weist eine gute Wärmebeständigkeit auf und hat ein sehr geringes plastisches Fließen. Allerdings ist die Herstellung von Dichtungen aus diesem Werkstoff sehr schwierig. Durch Verwendung eines weiteren Monomers entsteht dann das Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk EPDM. EPDM Kautschuk ist hitzebeständig, gegen aggressive Medien sehr beständig, altert langsamer und ist sehr elastisch.

### Duroplaste

Duroplaste sind Kunststoffe, die durch chemische Reaktion erstarren. Sie reagieren meist mit einer Polykondensation und vernetzen zu einem räumlich engmaschigen Gitter aus Makromolekülen, das dem Duroplast seine hohe mechanische Festigkeit verleiht. Dieses Aushärten mittels Strukturveränderung des Moleküls ist nicht umkehrbar. Duroplaste haben keinen Erweichungsbereich, der Werkstoff behält auch bei hohen Temperaturen seine Festigkeit und verfügt über eine hohe Wärmeformbeständigkeit. Duroplaste zeichnen sich durch ihre Härte und Steifigkeit aus. Der geringe Ausdehnungskoeffizient bringt eine hohe Maßstabstabilität.

Einige Formteile im Thermalwasserkreislauf der GHZ Neustadt-Glewe waren mit Epoxidharzen (CEV 216, Tuboscope Vetco Deutschland GmbH, Celle) ausgekleidet. Bei Epoxidharzen handelt es sich um duroplastische Gießharze. Mit Epoxydharzbeschichtungen können Behälter, Rohrleitungen (ab einem Durchmesser von DN 50, Ausnahme kurze Abgänge (DN 25) an Messflanschen) und Formstücke beschichtet werden.

Beschichtungsstoffe bestehen im Allgemeinen aus den folgenden Hauptkomponenten:

- Bindemittel (Harze und Härter)
- Pigmente und Füllstoffe
- Organische Modifizierungsmittel
- Lösemittel
- Additive und Hilfsstoffe ([http://www.ralicks.de/deutsch/werkstoff\\_elastomere.htm](http://www.ralicks.de/deutsch/werkstoff_elastomere.htm))

Das Bindemittel kann als „polymerspezifisch“ bezeichnet werden. Alle anderen Komponenten sind dies nicht, d.h., sie kommen auch in anderen Beschichtungen vor (polymerunabhängig). Das Bindemittel setzt sich bei Epoxidharzbeschichtungen aus Harzen und Härtern, gegebenenfalls auch unter Zusatz nicht epoxidreaktiver Weichmacher (z.B. Phthalate), polymerer Harze (z.B. Polyacrylate) oder Modifizierungsmittel (z.B. Benzylalkohol) zusammen. Derartige Beschichtungssysteme werden deshalb als Zwei-Komponenten-Reaktions-Beschichtungsstoffe bezeichnet, bei denen die Härtung durch Mischen von zwei Komponenten eingeleitet wird (DIN 55945: 1999-07).

Als Harze werden Polymere auf Basis von Bisphenol A-diglycidylether; Bisphenol F-diglycidylether und andere Glycidylether mit unterschiedlichen Molekulargewichten eingesetzt.

Epoxidharz wird in der Vornorm DIN V 55650: 1998-05 definiert als synthetisches Harz, meist hergestellt aus Epichlorhydrin und Bisphenol A oder durch Epoxidierung bestimmter olefinischer Doppelbindungen. Epoxidharze enthalten mehr als eine Epoxidgruppe je Molekül. Als Härter werden Amine, Amidoamine und Aminaddukte verwendet, deren Aminwasserstoffe mit den Epoxidgruppen reagieren sowie Isocyanate. Darüber hinaus können auch andere Verbindungen wie Säuren oder sonstige H-aktive Verbindungen als Härter eingesetzt werden. Bei Einbrennbeschichtungen (heißhärtend) werden als Bindemittel hochmolekulare Harze eingesetzt. Niedermolekulare Verbindungen werden bei Einbrennsystemen als Bindemittelbestandteile vermieden, da sie unter den Einbrennbedingungen flüchtig sind und dann nicht mehr zum Aufbau der Beschichtung zur Verfügung stehen.

Pigmente und Füllstoffe dienen der mechanischen Stabilisierung der Beschichtung und der Farbgebung. Füllstoffe erhöhen die Schutzfunktion. Durch den Aufbau einer strukturviskosen Konsistenz des Beschichtungsstoffes verbessern sie die Verarbeitungsfähigkeit.

Organische Modifizierungsmittel dienen unter anderem der Verbesserung der Verarbeitungs- und / oder Trocknungseigenschaften.

Lösemittel werden zur Erniedrigung der Viskosität eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit zu ermöglichen. Sie sollen nach der Aushärtung nicht mehr vorhanden sein (<http://www.umweltbundesamt.de>).

Epoxidharze sind weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Säuren, Alkalien, Lösungsmitteln und Wasser. Epoxidharze haben gute elektrische Eigenschaften.

### **Fluorkunststoffe**

In der GHZ Neustadt-Glewe sind die Grob- und die Feinfilter mit einer Beschichtung aus E-CTFE (Chlortriflourethylen-Copolymer – Markenname: Halar) ausgeführt. E-CTFE ist einen relativ teures, in der Schmelze verarbeitbares, halbkristallines, weißliches, halbdurchsichtiges Thermoplast. Fluorkunststoffe verfügen über eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften (Tabelle 3.6).

**Tabelle 3.6:** Eigenschaften von Fluorkunststoffen

✓ universell chemikalienbeständig	✓ antihaftend
✓ thermisch dauerbelastbar (-200° C bis +260° C)	✓ sehr geringer Reibungskoeffizient
✓ beliebig sterilisierbar	✓ unzerbrechlich
✓ unbrennbar	✓ physiologisch unbedenklich
✓ licht- und witterungsbeständig	✓ geruchs- und geschmacksneutral

### Zementmörtelauskleidungen

Die Schutzwirkung der Zementmörtelauskleidung beruht darauf, dass der Zutritt korrosionsfördernder Stoffe zur Rohrwand unterbunden wird. Hierzu zählen die Gase wie Kohlendioxid und wenn vorhanden Sauerstoff. Wasser selbst kann den Zementmörtel durchdringen, da dieser gegenüber Wasser nicht dicht ist. Dies zeigt, dass die für einen Einsatz genauen Kenntnisse über die Reaktion der Wasserinhaltsstoffe und dem Zement notwendig sind. In Allgemeinen wird von der Lösung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Mörtel ausgegangen, wodurch das Wasser stark alkalisch wird und sich somit eine Passivschicht auf der Eisenoberfläche bilden kann. Nicht auszuschließende Rissentstehungen können bei Anwesenheit von Ca- und  $(\text{HCO}_3)$ -Ionen durch Bildung von Kalziumkarbonaten ausgeheilt werden. Diese können allerdings Ausgangspunkt für eine Kristallbildung anderer in der Lösung im übersättigenden Zustand vorliegender Minerallösungsgleichgewichte darstellen.

Aus korrosionschemischer Sicht kommt es also zu einer Zunahme von Ca- Ionen in der Lösung bei gleichzeitiger Erhöhung der Alkalinität. Besonders bei geringen Fließraten und Stillstandszeiten kann es zu einer Erhöhung des pH-Wertes kommen. Dies kann negative Auswirkungen auf den Betriebszustand einer Anlage im Sinne von Scalebildung haben.

CORROPIPE®Coatingsystem (Abbildung 3.56) ist ein mineralisches Zweischichtsystem. Der Einbau des in Abbildung 3.56 dargestellten Formteils in den Kreislauf der geothermischen Heizzentrale Neustadt-Glewe erfolgte am 29.03.2005.

Die erste Schicht ist loch- und rissverfüllend und hat eine hohe Druckwasserundurchlässigkeit. Die zweite Schicht soll diese Eigenschaft ebenso bei gleichzeitiger guter Säure- und Laugenbeständigkeit ausweisen. Neben diesen Produkteigenschaften werden folgende Vorteile ausgewiesen (Produktinformationen Coatingsystem CORROPIPE®Coatingsystem):

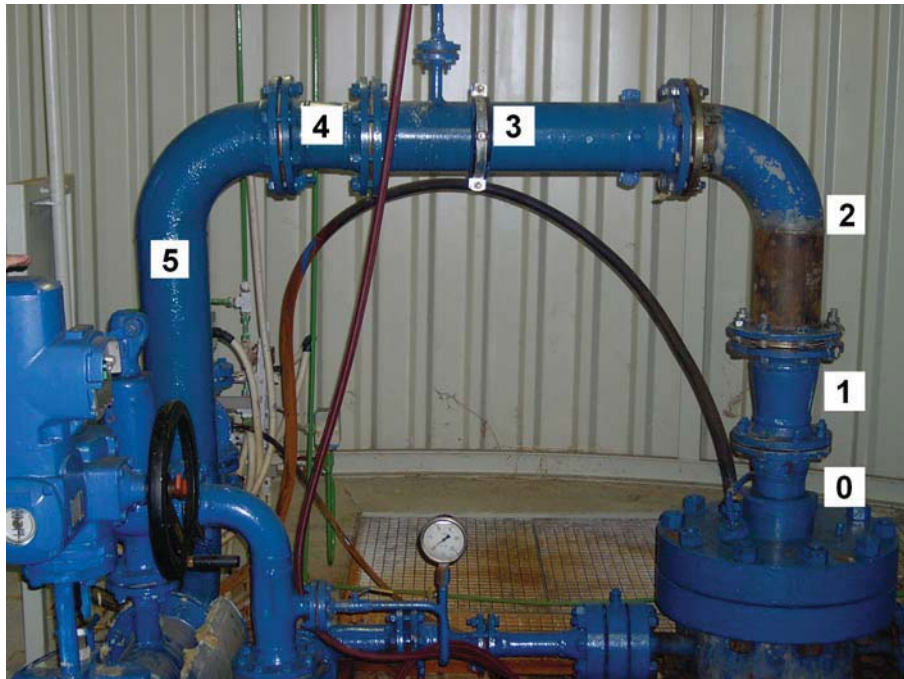
- Langzeitkorrosionsschutz durch hohen pH-Wert
- Calciumhydroxidfreie Endbeschichtung ist säureresistent
- Gute Hydraulik durch glatte Oberfläche
- Einfache Verarbeitung



**Abbildung 3.56:** Rohrstück DN 150 geflanscht, Länge 0,3 m, mit CORROPIPE-Innenbeschichtung

### 3.5.2 Erfahrungsbericht zu den eingesetzten Beschichtungsmaterialien

Am 20.09.2005 erfolgte der Ab- und Umbau der Sondenkopfinstallation im Sondenhaus. Abbildung 3.57 zeigt die einzelnen Bauteile, welche begutachtet wurden. Alle Formteile von 0 - 4 wurden im Verlauf des Betriebes der GHZ Neustadt-Glewe bis zu diesem Zeitpunkt verändert bzw. komplett ausgetauscht. Nach dem Rohrteil Nr. 4 waren dann alle weiteren Formteile seit Bestehen der Heizzentrale im Thermalwasserkreis integriert. Die Rohstücke (Ausnahme Nr. 1 und 4) bestanden aus Stahl mit einer Auskleidung aus Hartgummierung (NR HG, NR Polyisopren) der Dicke von ca. 0,5 cm.



**Abbildung 3.57:** Kennzeichnung der einzelnen ausgebauten Formstücke

Das Formstück Nr. 1 wurde 2000 neu in den Thermalwasserkreislauf eingebaut. Ausgekleidet wurde das Stahlrohr mit einer nur ca. 200 µm dicken CEV 216- Schicht der Firma Tuboscope Vetco Deutschland GmbH, Celle. Die Beschichtung CEV 216 (neue Bezeichnung TK<sup>®</sup>-216) ist ein Bisphenol-A-Harz. Die Glasübergangstemperatur wurde bei 106° C gemessen, welche ein Maß für die Aufweitung der Kette ist (SPOHLER, 2006).

Die Beschichtung zeigt sich in einem optisch guten Zustand mit wenigen, unregelmäßigen, grausilbrigen Ablagerungen (Abbildung 3.58). Bemerkenswert sind aber die hellbraunen rundlichen in unregelmäßigen Abständen hellbraunen Blasen, welche sich leicht abkratzen ließen. Darunter erscheint wieder der dunkelbraune, nicht beschädigte Belag. Wahrscheinlich ist dies bereits der Primer. Nach einer lokalen Entfernung der organischen Beschichtung erschien blanker Stahl.



**Abbildung 3.58:** Blick in das Formstück Nr. 1, roter Pfeil zeigt auf die entfernte hellbraune Schicht

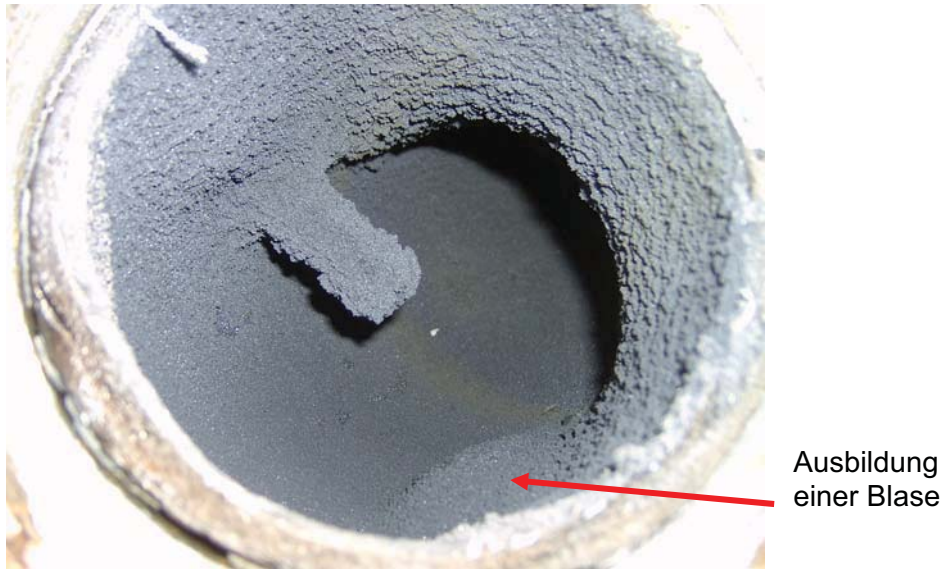
Diese Sprödigkeit der Beschichtung liegt wahrscheinlich daran, dass die Medientemperatur von 98° C nahe der Glasübergangstemperatur liegt. Eine Veränderung der Beschichtungseigenschaften bei bereits niedrigeren Temperaturen ist durch extreme Medienbedingungen, wie hohe Salzgehalte im Fluid, durchaus denkbar (SPOHLER, 2006). Des Weiteren spielt auch bei der Stabilität der Beschichtung der Temperaturgradient über den Rohrquerschnitt eine Rolle. Deshalb sollten diese Abschnitte mit Beschichtung generell wärmeisoliert montiert werden.

Obwohl auf Grund der Oberflächenbeschaffenheit der organischen Beschichtung CEV 216 (nicht leitend, Isolator (SPOHLER, 2006)) keine Scales anhaften dürften, wurden auch hier, zwar nur sehr geringfügig, silbriggraue Ablagerungen beobachtet (Abbildung 3.589). Offensichtlich wird die Oberfläche bei Anfahrprozessen durch kleinste Feststoffpartikel im Thermalwasserstrom aufgeraut.

Deshalb ist diese Beschichtung an dieser Stelle des Thermalwasserkreislaufes ungeeignet. Hinsichtlich einer höheren Temperaturstabilität ist die Beschichtung TK<sup>®</sup> -236 (bis 180° C) eine Alternative. Von Vorteil ist außerdem, dass der darin enthaltene neue grüne organische Farbstoff im Vergleich mit dem eisenhaltigen braunen Farbstoff der CEV 216-Beschichtung nicht mit dem Fluid reagieren kann. Von Nachteil ist die größere Sprödigkeit.



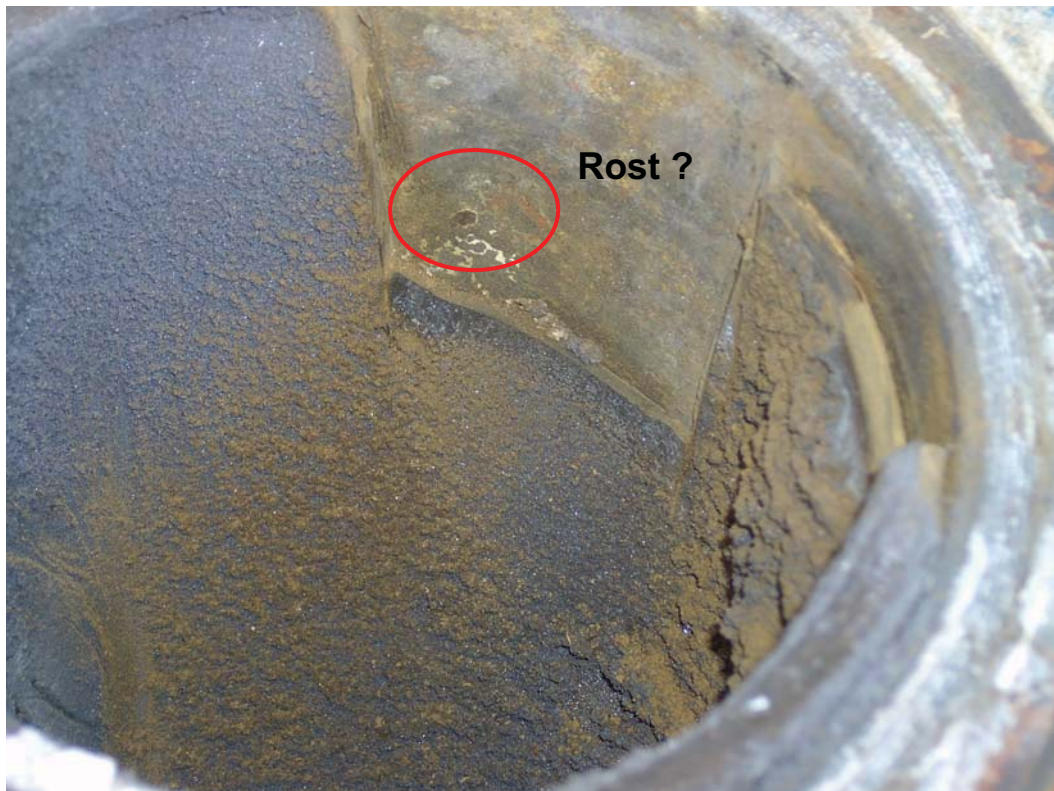
**Abbildung 3.59:** Blick in das Formstück Nr. 4, beginnende Ablagerungen von silbriggrauem Scale, roter Pfeil zeigt die Fließrichtung an. Oben beginnende hauchdünne graufarbige Ablagerungen rechts oben in Fließrichtung schauend



Ausbildung  
einer Blase

**Abbildung 3.60:** Ausgebautes Formstück Nr. 5 mit T-Fühler

Wie in Abbildung 3.60 zu sehen ist, haben sich um den Temperaturfühler, welcher in den Thermalwasserstrom tauchte, Ablagerungen aus porösem, grauem Scalingprodukt gebildet. Der Messfühler aus Edelstahl ließ sich problemlos aus der „Scalingkapsel“ heraus ziehen. Gegenüber dieser Stelle hat sich eine Blase mit einer Länge von ca. 10 cm und einer Breite von ca. 3 cm gebildet. Nach Entfernung der Innenbeschichtung konnten optisch (so gut wie) keine Korrosion festgestellt werden (Abbildung 3.61).



Rost ?

**Abbildung 3.61:** Blick in das Formstück Nr. 5 mit entfernter Gummibeschichtung

Auch unter dem Beschichtungsmaterial der Grob- und Feinfilter aus E-CTFE (Chlortriflourethylen-Copolymer - Markenname: Halar) haben sich Blasen gebildet. Erstmals wurde dies bei einer Revision 1999 im Bereich des Deckels und im oberen Drittel des Filters festgestellt (Abbildung 3.62). Inwieweit die Schutzfunktion noch erhalten ist, konnte nicht beurteilt werden, da sich die Blasen nicht eindrücken ließen.



**Abbildung 3.62:** Filterhaus I, Grobfilter, deutliche Blasenbildung im Bereich des Deckels

### **3.5.3 Auswahl der Beschichtungen für die experimentellen Untersuchungen im Bypass**

Der Auswahl der Probekörper lagen folgende Überlegungen zu Grunde. Zum Einen sollte der bewährte Werkstoff Stahl mit einer effektiv wirkenden Oberflächenbeschichtung geschützt werden und zum Anderen sollten die Eigenschaften des glasfaserverstärkter Kunststoffes (GFK) durch Verbund mit einem anderen Werkstoff verbessert werden.

Bei den chemisch-organischen Kunststoffbeschichtungen haben sich Zwei-Komponenten-Reaktionsharze (Duroplaste) als am effektivsten erwiesen. Neben dem Korrosionsschutz bewirkt die sehr glatte Oberfläche einen hervorragenden Antihafteffekt. Für die Materialuntersuchungen wurden von der Firma Tuboscope Vetco (Deutschland) GmbH zwei Probekörper mit unterschiedlicher Beschichtung aus Epoxidharz eingesetzt.

Außerdem wurden Experimente mit glasfaserverstärkten Kunststoffen durchgeführt. Gute Erfahrungen wurden mit GFK-Rohren gesammelt, wobei hier ein Einsatz bis 100° C begrenzt ist. Da die Untersuchungen zur Materialbeständigkeit auch auf Werkstoffe ausgerichtet werden sollten, die neben einer guten Chemikalienbeständigkeit, einer sehr guten Oberflächenqualität (geringe Rauigkeit) auch eine hohe Temperatur tolerieren sollen, wurde in die Tests ein Verbundwerkstoff (GFK/PTFE) der Firma KCH Group GmbH in das Untersuchungsprogramm einbezogen.

#### **Beschichtungen aus Epoxidharz**

Bei Epoxidharzen handelt es sich um duroplastische Gießharze. Beschichtungsstoffe bestehen im Allgemeinen wie bereits erwähnt aus den folgenden Hauptkomponenten:

- Bindemittel (Harze und Härter)
- Pigmente und Füllstoffe
- Organische Modifizierungsmittel
- Lösemittel
- Additive und Hilfsstoffe



Die Stahloberfläche wird mit Aluminiumoxid bearbeitet. Der Vorteil ist, dass dadurch eine Oberflächenbeschaffenheit erzielt wird, die zum Einen die Qualität des Werkstückes erkennen lässt und zum Anderen ein sofortiges Auftragen des Primers auf Phenolharzbasis (Verbinder zwischen Metall und organischem Material) ermöglicht. Dieser Primer zeichnet sich durch seine geringe Dicke und durch sein sehr gutes Benetzungsverhalten aus. Ausschlaggebend für die Wirksamkeit der Beschichtung ist ein langlebiger Verbund zwischen Werkstoff und Beschichtung, was sich in der Qualität des Primers widerspiegelt.

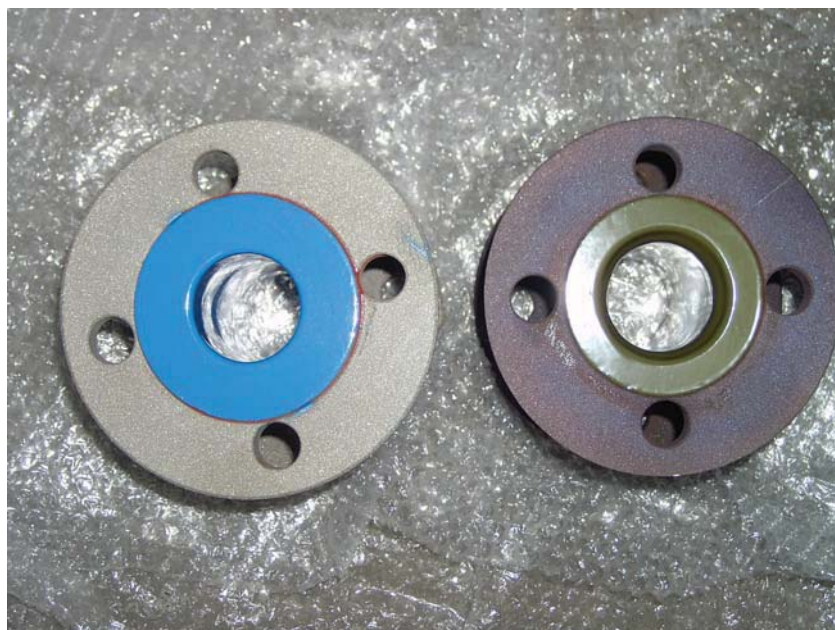
### **Beschreibung der Probekörper**

Die bereits in der Anlage eingesetzte Beschichtung TK<sup>®</sup> -216 ist ein Bisphenol-A-Harz. Die Glasübergangstemperatur wurde bei 106° C gemessen, welche ein Maß für die Aufweitung der Kette ist (GLOEDE, W. et al., 2004). Wie bereits ausgeführt, wies die Beschichtung bei der Revision Mängel auf, so dass Alternativen gesucht werden mussten.

Hinsichtlich einer höheren Temperaturstabilität ist die Beschichtung TK<sup>®</sup> -236 (bis 180° C (GLOEDE, W. et al., 2004)) eine Alternative. Von Vorteil ist außerdem, dass der darin enthaltene neue, grüne, organische Farbstoff im Vergleich zum eisenhaltigen, braunen Farbstoff der TK<sup>®</sup> 216-Beschichtung inert in Bezug auf das Fluid ist. Von Nachteil ist die größere Sprödigkeit.

Die zwei Probekörper mit Epoxidharzpulver-Beschichtungen TK<sup>®</sup> -236 und RESICOAT<sup>®</sup> R4 von der Firma Tuboscope Vetco (Deutschland) GmbH sind in Abbildung 3.63 zu sehen.

Beide Probekörper sind 155 mm lang. Vorgesehen war ursprünglich nur ein Einbau in die Materialstrecke nach dem Entgaster, welche eine Nennweite von DN 32 hat. Da so viele Materialien wie möglich eingebaut werden sollten, wurde der Hersteller um möglichst kleine Bauteile mit möglichst großer Innenfläche gebeten. Vorgabe war einseitig DN 32, so dass das in Abbildung 3.63 (a und b) dargestellte rechte Rohrstück (Beschichtung TK<sup>®</sup> -236) ein Reduzierstück DN 40→ DN 32 darstellt. Beide Beschichtungen sind visuell durchgängig sehr gut glatt ausgearbeitet.



**Abbildung 3.63 a:** Rohrstücke, beschichtet mit Epoxidharz-Pulver Beschichtungen (links: blaue Beschichtung- RESICOAT<sup>®</sup> R4; rechts: grüne Beschichtung TK<sup>®</sup> -236)



**Abbildung 3.63 b:** Rohrstücke, beschichtet mit Epoxidharz-Pulver Beschichtungen (links: blaue Beschichtung- RESICOAT® R4; rechts: grüne Beschichtung TK® -236)

In der Tabelle 3.7 werden die Eigenschaften der Beschichtungsmittel TK® -236 und TK® -216 im Vergleich zu dem neuen blauen RESICOAT® R4 aufgeführt.

**Tabelle 3.7:** Eigenschaften der Beschichtungsmittel der Firma Tuboscope Vetco (Deutschland)

<b>Eigenschaften</b>	<b>Beschichtungsstoffe für die Rohrbeschichtung</b>		
	TK® -236	RESICOAT® R4	TK® -216
	Epoxiertes Novolakharz	Epoxidharz	Epoxidharz
Zustand	Pulver	Pulver	Pulver
Farbe	grün	blau, ca. RAL 5017	braun
Primer	TK-8007 (TK 8008)		
Korngrößenverteilung		< 32 µm (30- 50 %) <160 µm (99-100 %)	
Schichtdicke	225 ± 75 µm	>250 µm	225 ± 75 µm
Glasübergangstemperatur	200° C		106° C
Temperaturbeständigkeit	bis 200° C		bis 95° C, kurzfristig 130° C

Die Innenbeschichtung der Rohrstücke erfolgte gemäß dem SOP (Standard Operation Procedure) der Firma Tuboscope Vetco (Deutschland) GmbH. Danach erfolgt zum einen eine visuelle Qualitätskontrolle mit Lichtquelle hinter dem Rohr zur Sichtbarmachung von Unebenheiten (NKOUNDJO, M.; 2005) sowie ein Porositätstest (Holiday Testing) und die Schichtdickenmessung (Produktdatenblatt TK® -236: high temperatur, high pressure modified novolac coating und Produktdatenblatt TK® -216: Flexible coating for extremly corrosive environments, Tuboscope (Deutschland)).

## Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe bestehen aus zwei oder mehr verschiedenen Werkstoffen, welche in geeigneter Weise fest miteinander verbunden sind. Ein wesentlicher Vorteil von Verbundwerkstoffen ist die Gewichtsersparnis – beispielsweise gegenüber Stahl. Zum Einen sind die Ausgangsmaterialien leicht und mit spezifischen Eigenschaften versehen. Darüber hinaus zeichnen sich faserverstärkte Kunststoffe gegenüber traditionellen Werkstoffen durch weitere Vorzüge aus – u. a. hohe Korrosions- und Chemikalienbeständigkeit sowie elektrische und thermische Isolation.

Bekannt sind folgende Werkstoffkombinationen:

- GFK: Glasfaserverstärkter Kunststoff
- SFK: Synthefaserverstärkter Kunststoff
- CFK: Kohlefaserverstärkter Kunststoff
- CMC: Faserverstärkte Keramik

GFK zeichnet sich durch ein sehr niedriges Gewicht mit extremer Festigkeit aus. Dabei werden die statischen Eigenschaften durch die Glasfasern bestimmt. GFK-Material ist beständig gegen aggressive Substanzen, wie Säuren und Laugen, Erdölprodukten, Rauchgase etc. Allerdings ist der Einsatz auf 100° C begrenzt. Durch Integration eines Innenliners in Rohrstücken sollen die Eigenschaften noch verbessert werden.

### Produktauswahl und –eigenschaften

Eingesetzt wurden zwei Verbundwerkstoffe der weltweit operierende Unternehmensgruppe KCH Group, wo der glasfaserverstärkte Kunststoff mit einem thermoplastischen Innenliner ausgestattet ist. Dabei wurden zwei Probekörper mit dem thermoplastischen Auskleidungswerkstoff PP (Polypropylen) und ein Probekörper mit PTFE (Polytetrafluorethylen) getestet. Der Einsatz von zwei gleichen Probekörpern mit demselben Auskleidungswerkstoff PP war so ursprünglich nicht geplant. Da die KCH Group neben glasfaserverstärkten Kunststoffen mit und ohne Innenliner als Spezialprodukt @KERA einen Phenolharz-Werkstoff mit besonderen Eigenschaften (mit Glas- und/oder Kohlenstofffasern sowie speziellen Füllstoffen verstärkt) anbietet und dieser bis 140° C einsetzbar sein soll, sollte dieser in das Untersuchungsprogramm aufgenommen werden. Allerdings hat die KCH Group ohne Angaben von Gründen das Angebot zur Bereitstellung zurück gezogen. Bei den ersten Kontaktgesprächen wurden Bedenken hinsichtlich der Stabilität der Beschichtung bei einem hohen Temperaturgradienten geäußert (DÖHRING, R., 2006).

PP hat eine gute Temperatur- als auch gute chemische Beständigkeit und wird nur durch stark oxidierende Chemikalien, was allgemein für Tiefenwässer (reduzierende Bedingungen) nicht relevant ist. Probleme könnten möglicherweise durch den im Tiefenwasser von Neustadt-Glewe nachgewiesenen BTEX-Anteil im Fluid auftreten, denn PP erweicht bei Kontakt mit unpolaren Lösemitteln wie Benzen und Toluol.

PTFE (bekannt als Teflon) ist ein vollständig fluoriertes Polymer. PTFE ist ein sehr teures Material, allerdings weist es eine hervorragende chemische Beständigkeit auf. Durch seine Elastizität ist es leicht formbar. Obwohl es noch bei hohen Temperaturen (bis 260° C) allein als Werkstoff einsetzbar ist, sind Grenzen beim Druck gesetzt. PTFE ist sehr kriechanfällig und dadurch nicht belastbar.

PTFE ist der Kunststoff mit der höchsten Chemikalienbeständigkeit und einer extrem niedrigen Adhäsion. Er ist ein weicher Sinterwerkstoff mit einem niedrigen mechanischen Eigenschaftsniveau. Seine wichtigsten Eigenschaften sind:

- Beständigkeit gegen nahezu alle Chemikalien
- sehr hohe Temperaturfestigkeit
- geringer Reibwert
- extrem niedrige Adhäsion
- geringe Festigkeit und Härte
- hoher Gleitverschleiß

Fluorkunststoffe sind bekannt für ihre außerordentlichen Gleiteigenschaften durch niedrige Reibwerte gegen unterschiedlichste Substrate.

Bei dem Material GFK/PTFE wird laut der Produktangaben der Firma KCH Group GmbH die hohe mechanische Belastbarkeit des glasfaserverstärkten Kunststoffs mit der guten Chemikalienbeständigkeit des thermoplastischen Innenliners verbunden. Allerdings sollte auf Grund des für PTFE allgemein geltenden hohen Gleitverschleißes ein Einsatz des Verbundwerkstoffes vor der Grobfiltration erst nach intensiver Untersuchung in Erwägung gezogen werden.

In Abbildung 3.64 ist der Aufbau des Verbundwerkstoffes dargestellt. Dieser Verbundwerkstoff kann ständig Temperaturen bis 180° C, maximale Temperatur 200° C ausgesetzt werden.



**Abbildung 3.64:** Aufbau eines PTFE-/GFK-Verbundes aus [www.kch-group.com](http://www.kch-group.com)

Entsprechend der Produktunterlagen (®KERAVERIN ®KERAPOLIN ®KERA) der Firma KCH Group GmbH werden die Eigenschaften wie folgt beschrieben:

®Keraverin PP glasfaserverstärkter Kunststoff mit PP-Innenliner:

- glasfaserverstärkter ungesättigter Polyesterharz mit Polypropylen-Innenliner
- gute Beständigkeit gegenüber Salzlösungen
- Einsatzgrenze 95° C

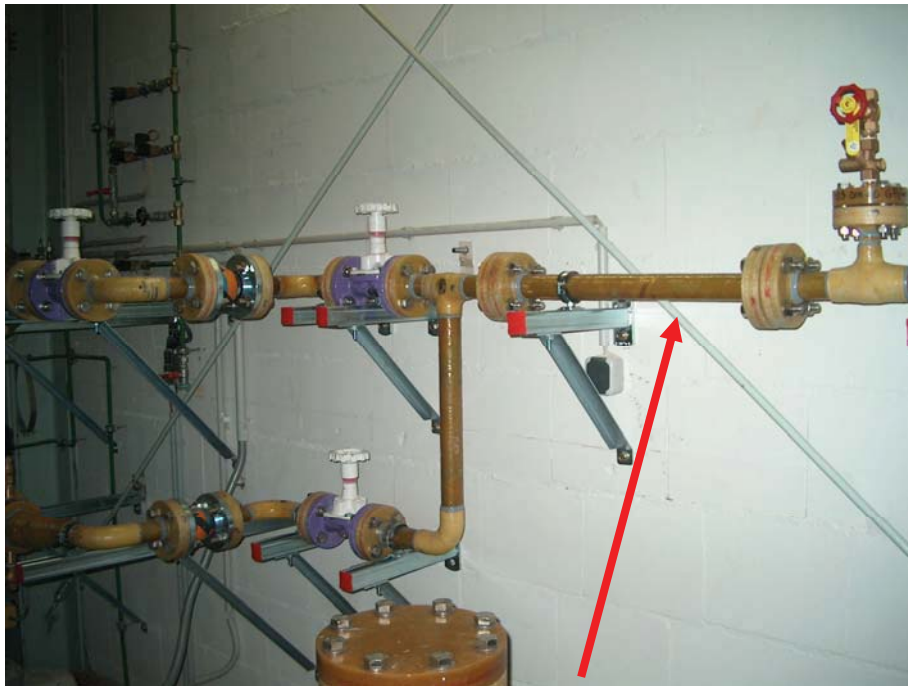
®Keraverin PTFE glasfaserverstärkter Kunststoff mit Innenliner aus modifiziertem PTFE:

- glasfaserverstärkter ungesättigter Polyesterharz mit Polypropylen-Innenliner
- Höchste Chemikalienbeständigkeit
- Einsatzgrenze max. 200° C

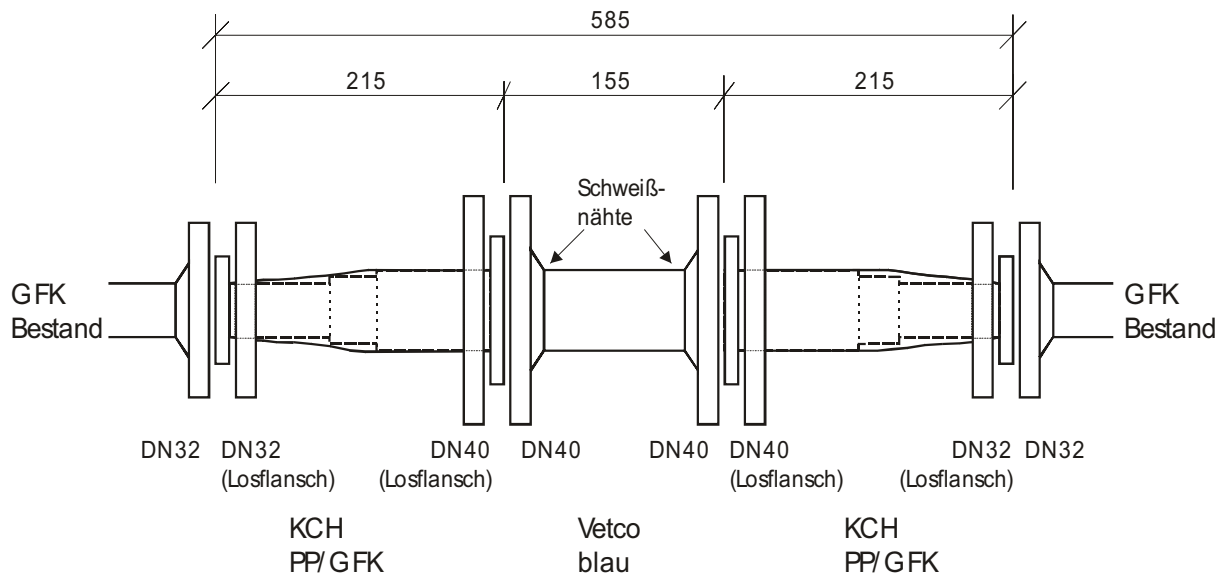
### 3.5.4 Versuchsstand

Neben der ursprünglich vorgesehenen Prüfstrecke für organische Beschichtungen nach dem Entgaser (Abbildung 3.65) wurde ein weiterer Abschnitt im Bypass (Abbildung 3.67) vorgesehen. Nach dieser Entscheidung lagen bereits die Proberohrstücke der Firma Tuboscope Vetco (Deutschland) GmbH vor, so dass die 3 Probestücke entsprechend angepasst werden mussten. Eine Beeinflussung der Gasmessungen und der parallel durchzuführenden Potenzialmessungen an metallischen Werkstoffen ist durch die Auswahl der Werkstoffe unwahrscheinlich.

Abbildung 3.65 und Abbildung 3.66 zeigen die Materialmesstrecke und deren schematische Darstellung nach dem Entgaser mit den 3 Probekörpern.



**Abbildung 3.65:** Materialprüfstrecke nach dem Entgaser und Probekörper mit Dichtungsringen für PP/GFK



**Abbildung 3.66:** Schematische Darstellung der Prüfstrecke „Organische Beschichtungen“

Wie in Abbildung 3.66 ersichtlich, wurden 2 Reduzierstücke konzentrisch nach DIN 16966-5 KCH PP/GFK (Produktinformationen Firma KCH Group GmbH) angefertigt:

- DN 40 → DN 32 Ausführung für eine minimale Gesamtlänge  $L_1=200$  mm möglich (also kleinstmögliches Bauteil);
- DN 40 bis zur Schräge  $L_2=85$  mm, Schräge  $L_3=25$  mm (Minimum), maximal zulässiger Betriebsdruck über  $50-80^\circ\text{C}=10$  bar.

Abbildung 3.67 zeigt einen Blick in das Innere eines Reduzierstückes. Deutlich werden die ca. 2 mm Kanten vor und nach der Schräge  $L_3$ . Dies könnte dazu führen, dass hier die Strömung turbulent wird.

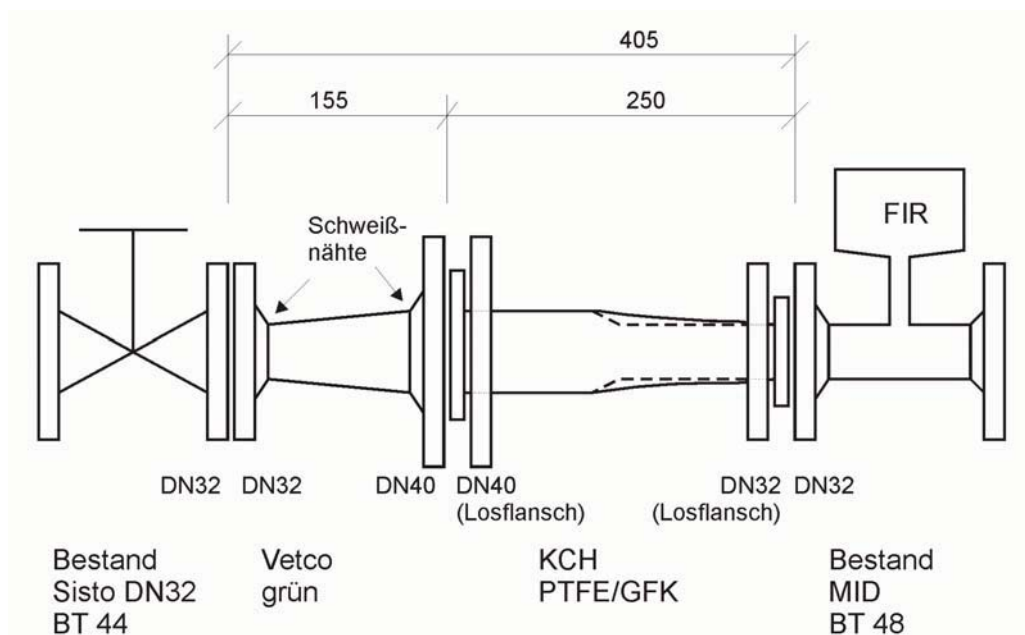


**Abbildung 3.67:** Innere des ©Keraverin PP glasfaserverstärkter Kunststoff mit PP-Innenliner

In Abbildung 3.67 und Abbildung 3.68 sind die Materialmesstrecke und deren schematische Darstellung vor dem Entgaser mit den 2 Probekörpern abgebildet.



**Abbildung 3.67:** Materialprüfstrecke (zusätzlich)



**Abbildung 3.68:** Schematische Darstellung der Prüfstrecke

Nachfolgende Abbildung 3.69 belegt zwar, dass die Verengung des Rohres über 25 mm größtenteils ziemlich gleichmäßig und ohne Kanten ist, jedoch sind gewisse Materialunreinheiten erkennbar. Auch im oberen Teil des Rohres wurden geringfügige Kratzspuren festgestellt.



**Abbildung 3.69:** Blick in das Innere dieses Reduzierstückes ©Keraverin PTFE

### 3.5.5 Versuchsdurchführung

Ziel der Untersuchungen war es, zum Einen die Beständigkeit der verwendeten Werkstoffe im Medium zu testen und zum Anderen Belagbildungen in Abhängigkeit vom eingesetzten Material sowie dessen Oberflächenstruktur zu beobachten.

Die Probekörper wurden nach Integration einer Pumpe in den Bypass eingebaut. Entsprechend der anderen Untersuchungen (Gasmessungen, Potenzialmessung metallischer Werkstoffe) wurden die Rohre mit 96° C heißem Fluid durchströmt. Geeignet wurde sich zunächst auf eine minimale Durchströmung von 1 m<sup>3</sup>/h, die auch über den gesamten Versuchszeitraum nahezu erreicht werden konnte (Tabelle 3.8). Diese geringe Fließgeschwindigkeit entspricht zwar nicht den realen Verhältnissen, spiegelt aber den worst case hinsichtlich der Möglichkeit einer Keimbildung und Agglomeration von Partikeln in einer Strömung wieder. Des Weiteren kam es, bedingt durch die parallel durchzuführenden Versuche und Havarien besonders an der Pumpe am Entgaser, zu Stillstandzeiten. Durch längere Verweilzeiten des Fluids an einem Ort ist die Ablagerung von Feststoffen an den Oberflächen noch wahrscheinlicher.

Entsprechend der beschriebenen Durchströmungsbedingungen und der Bauart der Probekörper (konzentrische Reduzierstücke anströmend und abströmend) wird ruhende, laminare oder



turbulente Strömung simuliert. Die Durchflussmenge, -geschwindigkeit und die Stillstandszeiten wurden über den Versuchszeitraum von eineinhalb Jahren erfasst (siehe Tabelle 3.8).

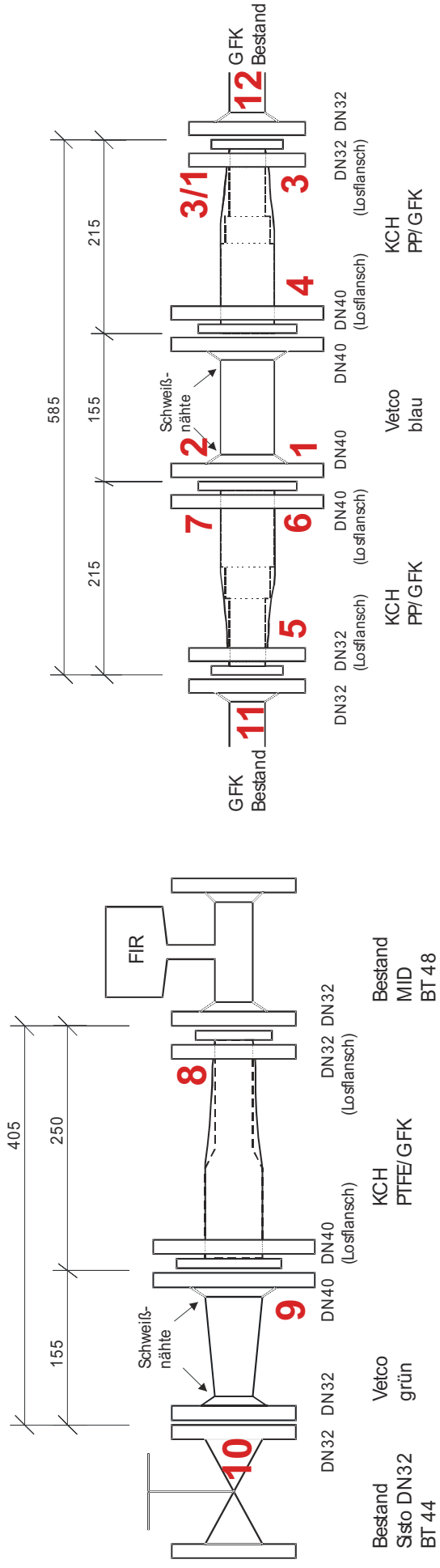
In unterschiedlichen Zeitintervallen wurden die Probekörper ausgebaut und auf ihre Beständigkeit visuell kontrolliert. Die gebildeten Beläge wurden mittels üblicher Methoden (REM, chemische und mikrobiologische Analyse) charakterisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Feststoffablagerungen erfolgt im Bericht der Geothermie Neubrandenburg GmbH, die die REM-Untersuchungen im Rahmen dieses Verbundforschungsvorhabens durchgeführt hat.

### **3.5.6 Ergebnisse der Materialuntersuchungen im Bypass**

Die vier eingesetzten verschiedenen Werkstoffe wurden entsprechend der in Tabelle 3.8 aufgelisteten Verweilzeiten dem Thermalwasser ausgesetzt und insgesamt viermal ausgebaut. Ca. einundeinhalbes Jahr war der Bypass mit Thermalwasser gefüllt, wobei ca. 1 Jahr eine Durchströmung erfolgte. Der letzte Ausbau erfolgte am 15.02.2008 auf Grund des durch eine Leckage am Bypass verursachten Stillstands der gesamten geothermischen Anlage am 31.01.2008. Ein weiteres Betreiben des Bypasses wurde aus Sicherheitsgründen nicht vorgenommen. Eine Tendenz hinsichtlich der Feststoffabscheidung sowie deren Zusammensetzung zeigte sich mit der dritten Probennahme am 22.11.2007, so dass im Folgenden auf diese ausführlich eingegangen wird. Die Abbildung 3.70 dokumentiert die Probennahmestellen.

**Tabelle 3.8:** Dokumentation der Durchflussmenge Thermalwasser (96°C) und der Stillstandzeiten

Nr. Proben-nahme	Datum	Kontaktzeit [h]	realer Durchfluss [h]	vor Entgaser		nach Entgaser		Bemerkung
				Durchfluss-geschwindigkeit [m³/h]	Durchfluss-menge [m³]	Durchfluss-geschwindigkeit [m³/h]	Durchfluss-menge [m³]	
	14.8.06 10:00							Einbau aller Probekörper
1	12.12.06 12:00	2882	2235.5	1.37	3060.3	1.20	2687.6	
2	19.6.07 10:00	4530	4521.5	1.00	4521.5	1.00	4521.5	
3	22.11.07 11:00	3212	2116.0	0.45	955.0	0.44	927.2	2008 h nur unter Stickstoff
4	15.2.08 9:00	2035	1367.0	0.90	1230.3	0.90	1230.3	
	<b>Summe</b>	<b>12659</b>	<b>10240</b>	<b>0.93</b>	<b>9767</b>	<b>0.89</b>	<b>9367</b>	



**Abbildung 3.70:** Entnahmestellen von Feststoffproben

### **Materialmesstrecke vor Entgaser (linke Seite der Abbildung 3.70)**

Unabhängig von der Werkstoffzusammensetzung und –oberflächenrauigkeit unterschieden sich die Menge der Feststoffablagerungen und die Zusammensetzung der Scalings der beiden Messplätze (vor und nach dem Entgaser). Prinzipiell wurden wesentlich weniger Ablagerungen im vorderen Bereich des Bypasses beobachtet.

### **Epoxidharzpulver-Beschichtungen TK<sup>®</sup> -236 (kurz: Vetco grün)**

Obwohl das Proberohr, mit „Vetco grün“ beschichtet, vom Eingang zum Ausgang den gleichen Rohrdurchmesser ausweist, sind die braunen Ablagerungen wahrscheinlich auf Grund turbulenter Strömung verursacht durch den verschobenen und zu großen Dichtungsring (Abbildung 3.71 links), entstanden. Hauptanteil des Feststoffes bilden Eisenhydroxide und Barium-Coelestine, deren Verhältnis zueinander im oberen und unteren Rohrbereich stark variiert (siehe Bericht GTN GmbH). Die Eisenhydroxide bilden ein feines Pulver und keine massiven Krusten. In diesem Pulver schwimmen gut kristallin ausgebildete, tafelige Baryto-Coelestine. Die Entstehung letzterer war sicherlich bei der Abkühlung des Fluids in den Stillstandsphasen des Bypasses vorwiegend im unteren Bereich des Rohres, wo ständig Fluid enthalten war, möglich. Galenite gibt es nur sehr vereinzelt.



**Abbildung 3.71:** Materialprüfstrecke vor Entgase, Bauteil mit Beschichtung Vetco Grün

### **®Keraverin PTFE**

Die braun-schwarzen Feststoffe (Eisenverbindungen) am Eingang des Rohres sind das Resultat der in 2006 aufgetretenen Undichtigkeiten (linkes Bild der Abbildung 3.72). Ansonsten sind keine Beläge feststellbar



**Abbildung 3.72:** Materialprüfstrecke vor Entgaser, Verbundwerkstoff PTFE/GFK (Probe 8 aus Abbildung 3.70)

### **Materialmesstrecke vor Entgaser (rechte Seite der Abbildung 3.70)**

### **Epoxidharzpulver-Beschichtungen RESICOAT® R4 (kurz: Vetco blau)**

Bereits nach dem zweiten Ausbau der Probekörper war die blaue Innenbeschichtung nicht mehr sichtbar. Kaum ein Unterschied bestand zwischen der zweiten und der dritten Beprobung (siehe Abbildung 3.73). Der gesamte Rohrrinnenraum enthielt vor allem rotbraune und in Spuren silbriggraue Ablagerungen.



**Abbildung 3.73:** Vetco blau: gesamter Rohrquerschnitt enthält braun-schwarze Ablagerungen mit silbrig glänzenden Spuren (links Beprobung 19.06.2007, rechts Beprobung 22.11.2007)

Die Feststoffzusammensetzung variiert stark zwischen dem oberen und dem unteren Rohrabschnitt. Im Rohrverlauf selber vom Eingang zum Ausgang gibt es kaum Unterschiede. Wie bereits bei der Innenbeschichtung „Vetco grün“ dominieren im unteren Rohrbereich Barium-Coelestine. Neben erhöhten Gehalten an Eisenhydroxiden bzw. -sulfiden, konnten auch Galenite nachgewiesen werden. Die  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration ist insgesamt sehr gering, nimmt aber vom Rohreingang zum Rohrausgang und im oberen Rohrbereich leicht zu. Hier setzten sich auch Spuren von Al-Silikaten und Kupferverbindungen ab (siehe. Bericht der GTN GmbH). Diese sind sicherlich ein Resultat der im vorgelagerten Bereich des Bypasses stattgefundenen Korrosionsexperimente mit metallischen Werkstoffen (siehe Bericht VKTA Rossendorf e.V.).

### **®Keraverin PP glasfaserverstärkter Kunststoff mit PP-Innenliner**

Die Rohroberfläche war am 22.11.2007 wie bereits im Juni 2007 vollständig mit relativ einfach abkratzbaren, rotbraunen bis schwarzen Belag ausgekleidet (Abbildung 3.74). Nahezu die gleiche Feststoffzusammensetzung wie bei „Vetco blau“ wurde hier detektiert.



**Abbildung 3.74:** PP/GFK: Blick in den rechten Rohrabschnitt-Thermalwasseraustritt (rechts: Kratzspuren durch die Probennahme)

### 3.5.7 Fazit

Auf allen getesteten Werkstoffen haben sich mehr oder weniger große mengen an Feststoffe aus unterschiedlichen Ursachen, wobei mikrobiologischen Aktivitäten ausgeschlossen werden konnten, abgelagert. Bereits nach relativ kurzer Versuchsdauer, d.h. nach ca. 3 Monaten (Ende 2006) wurden erste Ablagerungen beobachtet.

Nach über einem Jahr Versuchsdauer sind die Scales zu 5-20 µm dicken Krusten angewachsen. Auf den Innenflächen der Bauteile, nach der Entgasungsstrecke, haben sich makroskopisch gesehen mehr sehr feine Feststoffe abgesetzt. Bei den Probekörpern mit Innenbeschichtung „Vetco blau“ und den Verbundwerkstoffen PP/GfK sind die Beläge ziemlich gleichmäßig über den gesamten Rohrquerschnitt verteilt. Die geringsten Ablagerungen weist der Verbundwerkstoff @Keraverin PTFE auf.

Erst nach ca. einem Jahr Versuchsdauer konnten eindeutige Unterschiede in der Zusammensetzung nachgewiesen werden. Die Feststoffe bestehen hauptsächlich aus Eisenverbindungen (Hydroxide und Sulfide) sowie Barium-Coelestinen. Erstere sind hauptsächlich auf den Oberflächen der Verbundwerkstoffe zu finden und teilweise auf Grund von Undichtigkeiten gebildet worden. Bemerkenswert ist, dass in den beschichteten Rohren der Firma Tuboscope Vetco (Deutschland) GmbH es zu einer Anreicherung von Barium-Coelestinen kam.

Offensichtlich konnten sich dort, wo durch Rohrquerschnittserweiterung nicht jederzeit das gesamte Rohr mit Thermalsole gefüllt gewesen ist, Kristalle in Ruhezeiten bilden und ablagern. Hier findet durch eine Teilentgasung eine Verschiebung der Lösungsgleichgewichte statt, wodurch Carbonate ausfallen können.

Die nur in Spuren nachweisbaren Bleiverbindungen in der organischen Materialmessstrecke zeigen, dass Bleiablagerungen in Bereichen stattfinden, die noch durch elektrochemische Prozesse beeinflusst sind.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen konnte keine Blasenbildung und -Ablösung beobachtet werden. Auf Grund der angefallenen Feststoffmenge ist @Keraverin PTFE sicherlich ein geeigneter Werkstoff, wobei der Kostenfaktor eine genaue Abwägung erfordert. Die Epoxidharzpulver-Beschichtungen TK<sup>®</sup> -236 (Vetco grün) scheint eine gute Alternative hinsichtlich Festigkeit zur Epoxidharzpulver-Beschichtungen TK<sup>®</sup> -216 zu sein.

#### Literatur

DÖHRING, R. Vertriebsing. & Augustin, G. Mitarbeiter F/E der Firma KCH Group GmbH, Pers. Mitteilung.

GLOEDE, W, FASSHAUER, D. & HANDREG, I (2004): „Scaling auf kritischen Anlageteilen-Literaturstudie“, DGMK-Forschungsbericht 599/1.

MOELLER, F. (1997): Keramische Schichten-Hinweise aus der Praxis, Konstruktionspraxis 10.

NKOUNDJO, M. (2005): „Technisch-wirtschaftliche Untersuchungen der Korrosionserscheinungen an untertägigen Bohrlochausrüstungen, Casings und Komplettierungen in offenen geothermischen Systemen“, Dipl.-arbeit, TU Berlin

SPOHLER, G. (2006): Vertriebsing. der Firma Vetco Coating GmbH, Pers. Mitteilung.

## 4 Zusammenfassung

Als vorrangiges Projektziel wurde eingangs die Erhöhung der Betriebssicherheit geothermischer Anlagen definiert. Um dieses Ziel zu erreichen wurden verschiedene Aspekte geothermischer Anlagen im Detail untersucht. Zunächst sollen hier die Ergebnisse aus den überregionalen Untersuchungen aufgezeigt werden.

Die aus der Literatur bekannten Besonderheiten der drei geothermischen Regionen in Deutschland wurden bei der Untersuchung der Wasserproben bestätigt, dies schließt auch die Ergebnisse der organischen Geochemie ein. Zusätzlich konnten neue Erkenntnisse zur Gasgeochemie der Wässer gewonnen werden. Es hat sich gezeigt, dass ein hohes, für den Betrieb einer Geothermieanlage ungünstiges Gas/Wasser-Verhältnis in allen drei Provinzen auftreten kann. Die Zusammensetzung der Gase unterscheidet sich regional jedoch deutlich und die Übertragbarkeit der Ergebnisse selbst auf benachbarte Standorte ist mit großen Unsicherheiten behaftet.

Anhand der Wasser- und Gasanalysen erfolgt eine geochemische Sättigungsberechnung, die für die jeweiligen Standorte die Bildung unterschiedlicher Festphasen vorhersagt. Soweit Betriebserfahrungen und Feststoffproben an den jeweiligen Standorten vorlagen, konnte überprüft werden ob die Prognose mit der Realität übereinstimmt. Auf Grund der Ergebnisse der Sättigungsmodellierungen soll in der Geothermieanlage Neustadt-Glewe nicht mit einer Ausfällung von Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ) zu rechnen sein. Dies widerspricht dem Befund der Untersuchungen der Ablagerungen an den Wärmetauschern der Heizanlage. Die Analysen zeigen, dass die großen dort auftretenden Mengen (mehrere Kilogramm) an Ablagerungen aus Barium-Coelestin ( $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ ) bestehen. Die Modellierungsergebnisse für die Thermalsole im Oberrheingraben waren hingegen zutreffend. Wie in den Berechnungen ermittelt können dort Kalziumkarbonate ausfallen. Die Untersuchungen an der Förderpumpe aus Riehen (Schweiz) und die Erfahrungen aus Bruchsal (beide Oberrheingraben) bestätigen diese Ergebnisse.

Um künftig sichere Prognosen erstellen zu können, mit welchen Risiken an den jeweiligen Standorten zu rechnen ist, sind zuverlässige Wasser- und Gasanalysen nötig. Hierzu bedarf es zunächst der Vereinheitlichung der Beprobungs- und Analysetechniken. Ferner müssen wesentlich mehr Analysen von unterschiedlichen Standorten ausgewertet werden, um ein klares Bild der Streuung zu erhalten. Das Projekt hat in einem ersten Schritt eine Empfehlung zur Vereinheitlichung der Probennahme erstellt, die geeignete Techniken und Materialien vorschlägt. In einem zweiten Schritt müssen die Datenbanken für die in der Geothermie auftretenden Bedingungen erweitert werden. Eine Anpassung der Parameter für hohe Temperaturen, Drücke und Salzgehalte ist sinnvoll.

An der Geothermieanlage Neustadt-Glewe wurden des Weiteren mikrobiologische Untersuchungen angestellt. Hierbei wurden neben Wasserproben auch Feststoffe aus der Anlage untersucht. Die Bakterien, die in der Anlage gefunden wurden, sind allerdings nicht ursächlich für Korrosion und die Bildung von Ablagerungen verantwortlich. Bei den detektierten Bakterien handelt es sich nicht um die mit mikrobieller Korrosion assoziierten Mikroorganismen. Die möglichen zur Korrosion führenden Prozesse werden im Teilbericht des VKTA genauer diskutiert.

In Neustadt-Glewe wurden im Wesentlichen zwei Ablagerungstypen beobachtet. Für beide konnten Aussagen zur Bildung getroffen werden. Während die Bildung von Galenit ( $\text{PbS}$ ) und elementarem Blei sehr wahrscheinlich eine Folge von Stahlkorrosion ist, fällt Barium-Coelestin aus der übersättigten Lösung aus. Die Übersättigung stellt sich entlang von abgekühlten Gas/Wasser-Phasengrenzen im Thermalwasser ein. Die Materialuntersuchungen am Thermalwasserbypass haben die These zur Bildung von Bleiablagerungen bestätigt. Nähere Informationen sind im Abschlussbericht der VKTA Rossendorf e.V. zum Verbundprojekt nachzulesen.

An der Thermalwasserbypassstrecke wurden parallel zu den übrigen Untersuchungen Werkstoffbeschichtungen getestet. Die Untersuchungen dienten der Ermittlung von

geeigneten Materialien für die Anlagenteile. Weitere Beschichtungen aus dem Bestand der Anlage wurden nach mehreren Betriebsjahren in der Anlage auf ihren Zustand hin überprüft. Es zeigte sich, dass sich auf allen Beschichtungen bereits nach wenigen Wochen Ablagerungen bilden. Mit Hilfe der Untersuchungen konnten für die Thermalsole in Neustadt-Glewe zwei Beschichtungen für geeignet erklärt werden. Die PTFE-Beschichtung ist sehr wahrscheinlich technisch die beste Lösung, es muss allerdings geprüft werden, ob eine PTFE-Beschichtung auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vertretbar ist. Als gute Alternative konnte eine Epoxidharzpulver-Beschichtung (Vetco-Grün) vorgeschlagen werden.

Eng verknüpft mit Fragen der Korrosion und der Bildung von Ablagerungen ist die Betriebssicherheit von Pumpen. Drei Pumpenausfälle an unterschiedlichen Standorten wurden untersucht. Im Fall der Pumpe von Neustadt-Glewe wurde ein Ermüdungsschwingbruch als Schadensursache festgestellt, der auf eine verringerte Schwingfestigkeit der Pumpenwelle in korrosivem Thermalwasser zurückzuführen ist. Die Schäden an der Pumpe der Geothermieanlage in Soultz-sous-Forêts (Frankreich) sind auf Erosion durch abrasive Stoffe im Thermalwasser und Kavitation zurückzuführen. Die Untersuchungen, die innerhalb des Projektes durchgeführt wurden, zeigen die großen Schwierigkeiten, die bei der Auslegung von Pumpen für Geothermieanlagen bestehen. Im Fall der Pumpe aus Neustadt-Glewe führten die Ergebnisse zu einer neuen Auslegung der Pumpenwelle, so dass nach dem Ermessen der Bearbeiter mittelfristig mit keinen erneuten Schäden zu rechnen ist.

Das Online-Gasmonitoring konnte trotz gewisser technischer Schwierigkeiten über den Zeitraum von vier Wochen betrieben werden. Es wurde ein Online-Gasmonitoringsystem entwickelt, das in kurzen Abständen die Zusammensetzung der im Thermalwasser gelösten Gase und das Gas/Wasser-Verhältnis bestimmt. Das Besondere an diesem Monitoringsystem ist, dass im geschlossenen System das genaue Gas/Wasser-Verhältnis bestimmt werden konnte. In der vierwöchigen Messperiode wurde die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt. Bemerkenswert ist, dass sich Änderungen im Anlagenbetrieb auf die Konzentration bestimmter Gase niederschlagen.

Zusammenfassend gilt Folgendes: Die lokale Wasserchemie bestimmt zusammen mit den Fördermengen und den Thermalwassertemperaturen das Konzept und die Werkstoffauswahl einer geothermischen Anlage. Aus diesem Grund sollten frühzeitig Wasserproben genommen werden, die wichtige Informationen für die Ausführung der Anlage geben. Hohe Gasgehalte erfordern eine Druckhaltung oder den Einsatz von Scale-Inhibitoren, korrosive Inhaltsstoffe bedingen den Einsatz geeigneter Werkstoffe. Im Betrieb der Anlage muss gewährleistet sein, dass sich keine Gaspolster bilden, Hochpunkte und Reduzierungen sollten aus diesem Grund vermieden werden. In die Standortauswahl können, wegen der unzureichenden Datenlage zur Wasserchemie, zum jetzigen Zeitpunkt nur grobe, überregionale Einschätzungen zur Geochemie einfließen.

## **5 Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Schutzwürdige Erfindungen wurden innerhalb des Projektes nicht entwickelt. Es besteht allerdings bereits jetzt eine große Nachfrage nach den Erfahrungen beim Bau und Betrieb von Bypassstrecken, da vergleichbare Anlagen für Materialtests in neuen Geothermieprojekten zum Einsatz kommen sollen. Auch hinsichtlich der Fragen zur Bildung von Ablagerungen besteht großes Interesse an den Ergebnissen, gleiches gilt für die Pumpenuntersuchungen, die gemeinsam mit der Bundesanstalt für Materialprüfung durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse und das Know-how für Bau und Betrieb einer Bypassstrecke sind privatwirtschaftlich verwertbar. An verschiedenen Geothermieprojekten in Süddeutschland wird derzeit geprüft, ob dort Bypassstrecken für Materialtests zum Einsatz kommen können.

Das entwickelte Gasmonitoringsystem ist in der momentanen Form für den Dauereinsatz an Geothermieanlagen ungeeignet, da das Ausfallrisiko noch zu hoch ist. Langfristig ist der

Einsatz solcher Systeme innerhalb von geothermischen Anlagen jedoch sinnvoll, da so zusätzlich wichtige Betriebsparameter erfasst werden können. Eine Weiterentwicklung der Technik sollte angestrebt werden.

Eine wissenschaftliche Anschlussfähigkeit ist in einigen Punkten gegeben. Vor allem bei Themen wie Qualifizierung von Werkstoffen, Radioaktivität und die Bildung von Ablagerungen besteht unter regionalgeologischen Aspekten Anschlussfähigkeit. Denkbar wäre eine Datenbank, die chemische Parameter und günstige Materialkombinationen für die einzelnen geothermischen Regionen in Deutschland verwaltet.

## 6 Ergebnisse Dritter

Als Ergebnisse Dritter ist zunächst das Verbundprojekt „Langzeit-Korrosionsuntersuchungen und -Monitoring in salinarem Thermalwasser“ und das Projekt „AquaScreen“, das sich mit Fragen der Geo-Mikrobiologie und Korrosion an Geothermiebohrungen beschäftigt, zu nennen. Beide Projekte wurden nach dem Projektstart von „Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen“ begonnen. Für beide Projekte liegen noch keine öffentlichen Abschlussberichte vor.

Aktuelle Forschungsergebnisse werden in den einzelnen Kapiteln zitiert und in Beziehung zu den Ergebnissen des Projektes „Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen“ gestellt. Auf eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse wird aus Gründen der Übersichtlichkeit an dieser Stelle verzichtet.

## 7 Veröffentlichungen

BETTGE, D.; BIRKLE, S. & KLINGER, C. (2009): Pumpen in der Praxis: Betriebserfahrungen und Schadensfälle, Tagungsband GeoHyBe (Geothermische Anlagen unter hydrogeochemischen Aspekten der Betriebssicherheit), 23.-24.2.2009 in Berlin. S. 47-56.

SCHRÖDER, H.; WOLFGGRAMM, M.; HOTH, P. & KÖHLER, M. (2005): Heavy Metal Precipitations in the Neustadt-Glewe Geothermal Heating Plant (Germany) In: *GeoErlangen 2005. System Earth - Biosphere Coupling. Regional Geology of Central Europe. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften e.V.*, Heft 39 (Hrsg.: A. Freiwald, H.-G. Röhlings & S.-B. Löffler), S. 346.

SCHRÖDER, H., TESCHNER, M.; SEIBT, A.; WOLFGGRAMM, M.; MÖLLMANN, G. & HOTH, P. (2006): Langfristige Betriebsicherheit geothermischer Anlagen. In: *Mehr Energie von unten, Tagungsband der 9. Geothermischen Fachtagung 2006 in Karlsruhe* (Hrsg. Geothermische Vereinigung e.V. –Bundesverband Geothermie), S. 134-140.

SCHRÖDER, H.; KÖHLER, M.; HINRICHS, T. & HOTH, P. (2006): Origin of Lead in Mesozoic Formation waters and its Relevance for Geothermal Energy Production. In: *GeoBerlin2006 3D-Geologie - eine neue Chance für die Nutzung und den Schutz des Untergrundes. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften e.V.*, Heft 50 (Hrsg. W. Dominik, H.-G. Röhlings, J. H. Schroeder, W. Stackebrandt & O. Uhlmann), S. 112.