

Forschungsvorhaben PERFORM

Improving Geothermal System Performance through Collective Knowledge
Building and Technology Development (GEOTHERMICA)

Teilvorhaben B:

Verbesserung der Leistungsfähigkeit geothermischer Anlagen durch „Collective
Knowledge Building“ und Technologieentwicklung

Kennzeichen 0324265B

Abschlussbericht

der Hydroisotop GmbH

11.05.2022

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

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

Schweitenkirchen, den 11.05.2022

Dr. F. Eichinger

Vorhabentitel: Forschungsvorhaben: Improving Geothermal System Performance through Collective Knowledge Building and Technology Development Teilvorhaben B: Verbesserung der Leistungsfähigkeit geothermischer Anlagen durch „Collective Knowledge Building“ und Technologieentwicklung
Nationale Verbundpartner: Helmholtz-Zentrum Potsdam – Deutsches GeoForschungszentrum (GFZ), Hydroisotop GmbH (HI)
Internationale Projektpartner: Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO) (Niederlande), Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS) (Dänemark), FORCE Technology (Dänemark)
Projektträger: Projektträger Jülich (PtJ)
Zuwendungsgeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)
Zuwendungsempfänger: Hydroisotop GmbH
Förderkennzeichen: 0324265B
Bearbeiter: Joy Iannotta, Dr. Florian Eichinger
Bearbeitungszeitraum von/bis: 01.06.2018-30.11.2021
Redaktionelle Angaben: 33 Seiten 10 Abbildungen 7 Tabellen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einführung	6
1.1 Gesamtziel des Vorhabens	6
1.2 Ziele des Teilvorhabens und Aufgabenstellung der Hydroisotop	6
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	6
1.4 Stand der Wissenschaft und Technik	8
1.4.1 Alternative Forschungs- und Entwicklungsansätze zur Optimierung des Betriebs geothermischer Anlagen	8
1.4.2 Bisherige Arbeiten und Erkenntnisse	9
1.4.3 Verwendete Literatur	10
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	10
2 Arbeiten und Methoden.....	12
2.1 Arbeitspaket 1.1	12
2.2 Arbeitspaket 1.3	12
2.3 Arbeitspaket 2.1 & 2.2.....	12
2.4 Arbeitspaket 3.1	13
2.5 Arbeitspaket 3.2	13
2.6 Arbeitspaket 3.3	14
2.7 Methodenbeschreibung.....	14
2.7.1 Durchführung der Probenahmen	14
2.7.2 Bestimmung der hydrochemischen Parameter und der stabilen Isotope	15
2.7.3 Bestimmung der Adsorptionsisotherme	15
3 Ergebnisse	16
3.1 Arbeitspaket 1.1	16
3.2 Arbeitspaket 1.3	16
3.3 Arbeitspaket 2.1 & 2.2.....	20
3.4 Arbeitspaket 3.1	20
3.5 Arbeitspaket 3.2	23
3.6 Arbeitspaket 3.3	33
4 Wichtigste Erkenntnisse aus den Arbeitsinhalten.....	33

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Organigramm mit Arbeitspaketen zum Verbundvorhaben PERFORM mit Verantwortlichen (fett markiert) und Beteiligten.....	8
Abbildung 2:	Aufbau des HydroGeoFilt Filtersystems auf dem Firmengelände der Hydroisotop.	21
Abbildung 3:	Erster Testeinsatz und Dichtigkeitsprüfung des HydroGeoFilt Filtersystems auf dem ausgelagerten Firmengelände der Firma Hydroisotop.	22
Abbildung 4:	Einsatz des Filtersystems HydroGeoFilt am Geothermiekraftwerk Insheim (15.06. - 18.06.2020).....	22
Abbildung 5:	Auftragung der Sorbat-Gleichgewichts-Konzentration gegenüber der Sorbens-Beladung und Freundlich-Isotherme (Modellkurven) hinsichtlich des Zielstoffes Barium.	26
Abbildung 6:	Barium Adsorptionskapazität von Zeolith I und II bei 0,1 M und 1 M NaCl.	26
Abbildung 7:	Testeinsatz des HydroGeoFilt Filtersystems unter geothermischen Bedingungen an der Geothermieanlage Insheim.....	27
Abbildung 8:	Durchführung der Vor-Ort Batch Experimente mit Thermalwasser nach Wärmetauscher und den Filtermaterialien Zeolith und GEH.....	27
Abbildung 9:	Blei- und Bariumgehalte der Versuchsansätze mit Zeolith, GEH und einer Mischung aus Zeolith und GEH nach unterschiedlichen Kontaktzeiten bei den Versuchen zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Thermalwasser des Geothermiekraftwerks Insheim.	31
Abbildung 10:	Eisen- und Kupfergehalte der Versuchsansätze mit Zeolith, GEH und einer Mischung aus Zeolith und GEH nach unterschiedlichen Kontaktzeiten bei den Versuchen zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Thermalwasser des Geothermiekraftwerks Insheim.	32

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die innerhalb der Laufzeit des Projektes PERFORM durchgeführt wurden.	16
Tabelle 2: Hydrochemische Zusammensetzung des Thermalwassers der Geothermieanlage Grünwald, entnommen an der Förderbohrung.	16
Tabelle 3: Hydrochemische Zusammensetzung des Thermalwassers der Geothermieanlage Insheim, entnommen an der Förderbohrung und nach dem Wärmetauscher; Die grau hinterlegten Schwermetallgehalte wurden als problematische Komponenten des Thermalwassers in Bezug auf Ausfällungs- und Korrosionsprozesse gekennzeichnet.	17
Tabelle 4: Hydrochemische Zusammensetzung des Thermalwassers der Therme Wien, Oberlaa als Mischung der Förderbohrungen TH1 und TH2.....	19
Tabelle 5: Versuchsansätze zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Zeolith I und Zeolith II hinsichtlich des Zielstoffes Barium.	24
Tabelle 6: Analyseergebnisse der Laborversuche zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Zeolith I und Zeolith II hinsichtlich des Zielstoffes Barium (nach 7 Tagen Kontaktzeit)...	24
Tabelle 7: Analyseergebnisse des Feldversuchs an der Geothermieanlage in Insheim zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Thermalwasser nach Wärmetauscher.	29

Anlagen

Anlage 1: Deliverable D3.1 „Report on stability and effectivity of particle filters in lab and field“	
Anlage 2: Deliverable D3.3 „Report on evaluation of the H ₂ S removal technique“	

1 Einführung

1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit geothermischer Anlagen ist ein konstant hoher Fluidfluss im gesamten Thermalwasserkreislauf. Häufig nimmt dieser aber über die Zeit ab, was zu verringerter Leistung, vermehrten Stillstandzeiten oder gar zur Schließung der Anlagen führen kann. Das übergeordnete Ziel des GEOTHERMICA Projektes PERFORM war es daher den Betrieb von geothermischen Anlagen zu optimieren, indem die wesentlichen Prozesse, die den Fluidfluss und die Injektivität vermindern, verhindert werden. Bei diesen Prozessen handelt es sich um (a) Ausfällungen (Scaling) in der Anlage oder im bohrloch-nahen Bereich des Reservoirs, (b) um Transport und Anreicherung von feinsten Partikeln an bestimmten Engstellen (Clogging) und (c) um thermisch-mechanische Prozesse im Reservoir, die zur Schließung von Transportwegen des Fluides entlang Poren und Rissen im Gestein führen. Innerhalb von PERFORM sollten die Ursache dieser Probleme verstanden und Lösungsmethoden dafür entwickelt und evaluiert werden.

Der Fokus lag dabei auf mitteleuropäischen Anlagen deren Thermalwasser durch hohe Salinitäten, einen hohen Schwermetallgehalt und Temperaturen im Niedrigenthalpiebereich (60-170 °C) gekennzeichnet sind.

1.2 Ziele des Teilvorhabens und Aufgabenstellung der Hydroisotop

Hauptziel der geplanten Arbeiten der Hydroisotop war die Entwicklung und der Test im Technikumsmaßstab von Methoden zur adsorptiven Entfernung von bestimmten gelösten Metallen, die ein Scaling-Risiko in geothermischen Anlagen darstellen. Diese Metalle neigen dazu bei betriebsbedingten Veränderungen des chemischen Gleichgewichtes zu übersättigen und als schwerlösliche Verbindungen auszufallen. Als Adsorbentien, also Materialien an denen die Metallionen adsorbieren, sollten Chitosan, Eisenoxid, natürliche Zeolithe sowie in der Abwasseraufbereitung angewandte Flockungsmittel getestet werden, da sie hohe Oberflächen besitzen, preislich günstig sind und deren Wirksamkeit aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt ist, die aber bisher nicht für geothermische Bedingungen getestet wurden. Die Materialien, die sich in den Versuchen am effektivsten und stabilsten erwiesen haben, wurden dann für die Feldversuche an geothermischen Anlagen ausgewählt.

Ein weiteres Ziel war es Techniken zur effektiven und kostengünstigen Entfernung von den zugegebenen oder ausgefallenen Partikeln zu entwickeln. Dazu wurde auf Filtertechniken, die bereits in Entwicklung sind, zurückgegriffen.

Zusätzlich zur Technologieentwicklung sollte auch die im Projekt entwickelte Datenbank erweitert werden, indem existierende Daten von geothermischen Anlagen bereitgestellt und neue Daten in-situ an geothermischen Anlagen gemessen werden. Die Datenbank ist die Grundlage für geochemische Modellierungen und soll somit ein Vorhersagemodell für mögliche Scaling- oder Korrosionsprobleme darstellen. Diese Modellierungen wurden mit im Projekt erhobenen und aus der Literatur bekannten hydrochemischen Datensätzen validiert. Dadurch sind eine Anpassung und Verifizierung der Modelle möglich, die zu einer besseren Anwendung dieser führt.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Mit Beginn am 01.06.2018 war das Forschungsvorhaben PERFORM ursprünglich auf eine Laufzeit von 3 Jahren bis zum 31.05.2021 ausgelegt. Es war geplant die Laborversuche, die am GFZ durchgeführt wurden zu unterstützen und die Versuche im Technikumsmaßstab an 2-3 Geothermieanlagen zu planen und durchzuführen. Hierzu sollte eine Hochtemperatur- und Hochdruckfilteranlage bereitgestellt werden. Die Laborversuche und Versuche im Technikumsmaßstab sollten dazu dienen, Methoden zur Vermeidung von Metall- und Sulphatausfällungen zu entwickeln.

Das Verbundvorhaben gliederte sich in insgesamt fünf Arbeitspakete, die von unterschiedlichen Verantwortlichen hauptsächlich bearbeitet wurden, sowie durch Arbeiten der nationalen und internationalen Verbundpartner unterstützt wurden. In Abbildung 1 ist eine Übersicht der Arbeitspakete (AP) und Teilarbeitspakete, an denen die Hydroisotop beteiligt war, dargestellt.

Im Rahmen des PERFORM Projektes waren für den 5. bis 9. Oktober 2020 Experimente an der Geothermieranlage Amerlaan in den Niederlanden geplant, bei der auch das im Forschungsprojekt HydroGeoFilt entwickelte Filtersystem installiert werden sollte. In dieser Zeit kam es aufgrund der Pandemie-Situation zu deutlichen Reiserestriktionen, sodass die deutschen Partner nicht ohne Quarantäne in die Niederlande hätten einreisen können. Zusätzlich kam es bei unseren Projektpartnern am GFZ durch einen zeitweise stark eingeschränkten Laborbetrieb zu erheblichen Verzögerungen bei den geplanten Laborversuchen. Daher wurde am 03.03.2021 ein Antrag auf kostenneutrale Verlängerung gestellt, der mit dem Schreiben vom 23.03.2021 angenommen wurde. Die Projektlaufzeit verlängerte sich dementsprechend um 6 Monate bis zum 30.11.2021.

Es haben sich folgende Änderungen der Arbeitspakete gegenüber dem Antrag ergeben:

Arbeitspaket 1.3: Beprobung und Analyse der Thermalwässer der Anlagen (3-4 Anlagen), an denen die im Projekt entwickelten Systeme eingesetzt werden sollen.

Arbeitspaket 3.1: Planung, Aufbau und Test von Methoden zur Vermeidung von Metall- und Sulphatausfällungen im Technikumsmaßstab an 2 Geothermieranlagen.

Im Verlauf des Projektes kam es zu erheblichen Änderungen in Bezug auf die geplanten Probenahmen und Experimente im Anlagenmaßstab. Es konnten weder an der dänischen Geothermieranlage Margrethholm noch an der niederländischen Anlage Honselersdijk Proben genommen und mehrtägige Filterversuche durchgeführt werden. Stattdessen wurden zweimalig am Geothermiestandort Insheim Versuche zur Adsorption von Schwermetallen und anschließender Filtration mit dem HydroGeoFilt Filtersystem durchgeführt. Zudem wurden im Rahmen des **AP 3.5** (CO₂-Reinjektion und pH-Kontrolle), an dem wir gemäß dem Antrag nicht beteiligt gewesen wären, Thermalwasserproben und Gasproben an der Geothermieranlage Ammerlaan in den Niederlanden genommen.

Abgesehen von den Inhalten des Änderungsantrages konnten grundsätzlich alle Arbeitspakete komplett abgedeckt und erfolgreich abgeschlossen werden. In einigen Details musste nach vorheriger Absprache mit dem Projektleiter bzw. dem Projektträger Jülich und den jeweiligen Projektpartnern im Laufe des Projektes nachjustiert werden, um die Ziele des Gesamtvorhabens zu erreichen.

In der Projektlaufzeit wurden insgesamt sieben Zwischenberichte (05.09.2018; 13.02.2019; 19.08.2019, 20.03.2020, 12.08.2020, 08.01.2021 und 16.08.2021) erstellt und vorgelegt.

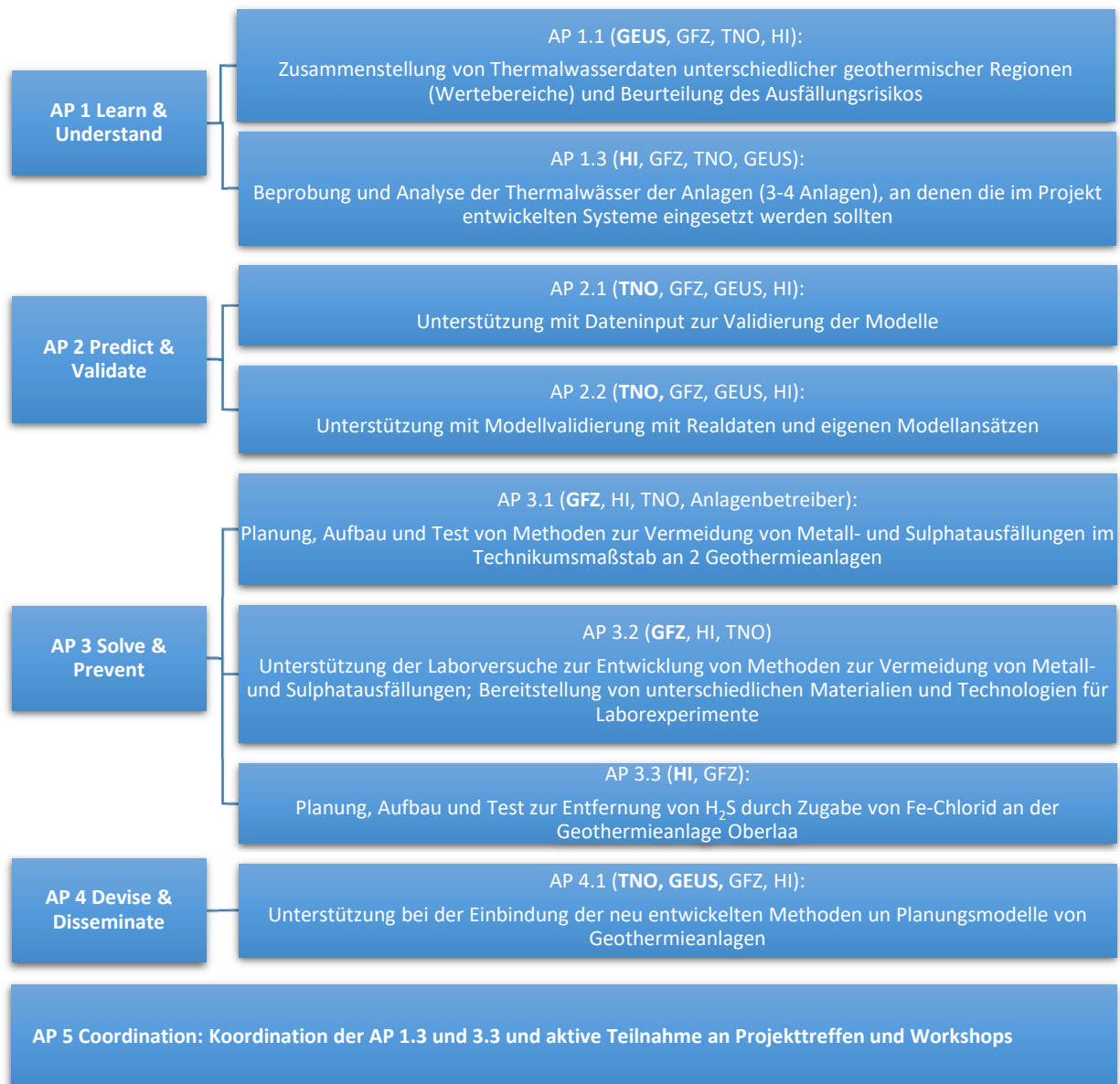


Abbildung 1: Organigramm mit Arbeitspaketen zum Verbundvorhaben PERFORM mit Verantwortlichen (fett markiert) und Beteiligten.

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

1.4.1 Alternative Forschungs- und Entwicklungsansätze zur Optimierung des Betriebs geothermischer Anlagen

Die Problematiken von Scaling und Clogging sind ein bekanntes, häufig auftretendes Problem in geothermischen Anlagen (Regenspurg et al., 2010; Tomaszewska & Pająk, 2012). Um die dafür ursächlichen Prozesse zu verhindern oder abzuschwächen werden meist chemische Zusätze dem Thermalwasser zugegeben. Dadurch werden z.B. die Partikel oder Ablagerungen durch Säurezugabe aufgelöst oder Ausfällungen durch Inhibitorenzugabe oder pH-Wert Kontrolle verhindert (Hirowatari, 1996).

Scaling-Inhibition: Nachteile der Inhibitorzugabe sind die meist sehr hohen Kosten und die unbekannte Langzeitreaktion der Inhibitoren im Untergrund. Insbesondere die Interaktion mit Mikroorganismen stellt ein hohes Risiko dar, da Inhibitoren meist organische Komponenten enthalten, die als Kohlenstoffquelle das Wachstum der thermophilen Mikroorganismen begünstigen können (Scheiber et al., 2012; Zotzmann & Regenspurg, 2015).

Injektivitätsverbesserung durch Säuerung und Stimulation: Alternative Lösungen um Scaling und Clogging und somit ein Abfallen von Produktivität oder Injektivität zu verhindern, ist die Zugabe starker Säuren wie HCl, HF, Essigsäure oder Zitronensäure. Diese Methoden können kurzfristig wirksam sein, doch die hohe Aggressivität der Säuren verursacht Korrosion an den Anlagenteilen und dem Casing. Zudem stellt ein unsachgemäßer Umgang mit den Chemikalien ein erhöhtes Risiko hinsichtlich weiterer Cloggingprozesse dar, wenn beispielsweise die falsche Säure zugegeben wird (Salzsäure in Sandsteinaquifere) oder die Säure mit den gelösten Bestandteilen nicht rückgefördert wird. Generell kann die Injektivität von geothermischen Anlagen durch Stimulationsmaßnahmen erhöht werden. Diese sind aufwendig und teuer und finden aufgrund des seismischen Risikos in der Bevölkerung oft wenig Zustimmung.

Adsorption von Metallen/Wasseraufbereitung: Aus der Wasseraufbereitung ist eine Vielzahl von Methoden (Oxidation, Flockung, mikrobielle Prozesse, Ionenaustausch, Adsorption...) bekannt, mit deren Hilfe unerwünschte Komponenten aus einer Lösung entfernen werden können z.B. mittels Adsorption. Als bekanntestes Adsorptionsverfahren gilt die Filtration über Aktivkohle. Zahlreiche Literaturstudien haben jedoch gezeigt, dass andere Materialien kostengünstiger und effektiver sind. Eine Auswahl dieser Methoden soll im Rahmen des beantragten Projektes getestet werden. So werden natürliche Zeolithe zur Entfernung von Schwermetallen in der Trink- und Abwasserbehandlung eingesetzt (e.g. Wang & Peng, 2010). Eisenoxide werden in der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung von Schwer- und Halbmetallen verwendet. Chitosan wurde umfangreich geochemisch getestet und zeichnet sich durch eine besonders hohe Adsorptivität aus (Babel & Kurniawan, 2003). Wenn es durch Elektrospinning zu sehr dünnen Fäden versponnen wird, stellt ein daraus herstellbares Vlies-Material einen geeigneten Filter dar, um Kationen aus dem Wasser zu binden, wie es bereits für geothermische Fluide untersucht wurde (Celik et al., 2017).

Partikelfilter: Die Filtration von Partikeln, meist bis zu einer Größe von 1-2 μm ist eine gängige Praxis in der Geothermie. Dazu werden entweder Kerzenfilter oder Beutelfilter angewendet. Vor allem erstere müssen regelmäßig gereinigt werden, was zu einem erheblichen Kostenaufwand führt. Aus diesem Grund wird im Projekt HydroGeoFilt ein auf geothermische Bedingungen angepasstes Filtersystem entwickelt, das automatisch rückspülbar und reinigend ist. Dieses System wird in Anlagen im Bayerischen Molassebecken getestet und eingesetzt. Im Projekt PERFORM wird dieses System auf die Herausforderungen in anderen Geothermieregionen (Niederlande, Dänemark, Oberrheingraben) angepasst.

1.4.2 Bisherige Arbeiten und Erkenntnisse

Die Firma Hydroisotop beschäftigt sich seit ca. 15 Jahren mit Ausfällungen und Korrosion im Primärsystem von Geothermieranlagen. Daraus ergibt sich der Bedarf und die Notwendigkeit an den in diesem Projekt zu entwickelnden Methoden.

Folgende Vorarbeiten wurden von der Hydroisotop durchgeführt:

- Mineralogische und geochemische Charakterisierung und Interpretation von Ausfällungen in Geothermiesystemen im Bayerischen/Oberösterreichischen Molassebecken, Österreichischen/Slowenischen Pannonischen Becken, im Norddeutschen Becken sowie

Oberheingraben (Industrieprojekte, vom BMWi gefördertes Forschungsprojekt „Thermolnhibitor“ FKZ: 0325424, Laufzeit: 01.04.2012-31.03.2016)

- Entwicklung und Einsatz von Inhibitoren und Evaluierung deren Einfluss auf geothermische Systeme in Anlagen verschiedener geothermischer Regionen (Industrieprojekte, Forschungsprojekte „Einfall!Reich“, „Thermolnhibitor“ und „EvA-M“ (FKZ: 0324215B, Laufzeit: 01.10.2017-31.03.2021).
- Hydrochemische und isotopische Charakterisierung von Thermalwässern unterschiedlichster geothermischer Regionen und Interpretation bezüglich Reservoircharakterisierung, Nutzbarkeit und Materialauslegung (Industrieprojekte).
- Neuartiges Adsorptionsverfahren mit Mikro-Adsorbentien zur Halb- und Schwermetallentfernung aus Wasser mit vorrangigem Bezug auf Arsen „MikroAd“ (AIF-Projekt, FKZ: KF2285306SA4, Laufzeit: 01.07.2015-31.12.2017).
- Entwicklung eines neuen Filtersystems für den Einsatz in tiefen geothermischen Anlagen „HydroGeoFilt“ (FKZ: 0384118A, Laufzeit: 01.10.2016-30.09.2018).

1.4.3 Verwendete Literatur

Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003): Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. - *Journal of hazardous materials*, 97, 1, 219-243.

Çelik, A., Koç, G., Erdoğan, E., Shahwan, T., Baba, A., Demir, M. M (2017): Use of electrospun fiber mats for the remediation of hypersaline geothermal brine.

Hirawatari, K. (1996): Scale prevention method by brine acidification with biochemical reactors. – *Geothermics*, 25, 2, 259-270

Regenspurg, S., Wiersberg, T., Brandt, W., Huenges, E., Saadat, A., Schmidt, K., Zimmermann, G. (2010): Geochemical properties of saline geothermal fluids from the in-situ geothermal laboratory Groß Schönebeck (Germany). – *Chemie der Erde-Geochemistry*, 70, 3-12.

Scheiber, J., Nitschke, F., Seibt, A., Genter, A. (2012): Geochemical and mineralogical monitoring of the geothermal power plant in Soultz-sous-Forêts (France). - In *Proceedings of the 37th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, 1033-1042

Tomaszewska, B., Pająk, L. (2012): Dynamics of clogging processes in injection wells used to pump highly mineralized thermal waters into sandstone structures lying under the Polish Lowlands. - *Archives of Environmental Protection*, 38, 3, 105-117.

Wang, S., Peng, Y. (2010): Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. - *Chemical Engineering Journal*, 156, 1, 11-24.

Zotzmann, J., Regenspurg, S. (2015): Evaluating the Efficiency of Scaling Inhibitors in Geothermal Fluids at High Pressures and High Temperatures.- *Proceedings to the World Geothermal Congress, Melbourne Australia*.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Koordination des GEOTHERMICA Projektes PERFORM wurde von TNO (Niederlande) durchgeführt. Weitere im Projekt beteiligte Partner waren das GeoForschungsZentrum (GFZ) aus Deutschland, das Geological Survey of Denmark (GEUS) und Force Technology aus Dänemark, sowie Betreiber von Geothermieanlagen (Ammerlaan The Green Innovator (AGI) und Greenwell Westland (GGW)) aus den Niederlanden. Das deutsche Verbundprojekt wurde vom GFZ koordiniert. Zudem waren die

deutschen Anlagenbetreiber Pfalzwerke Geofuture in Insheim und die Erdwärme Grünwald bei München Stakeholder im Projekt.

2 Arbeiten und Methoden

2.1 Arbeitspaket 1.1

Im Projekt soll eine Datenbank erstellt werden, die die Wertebereiche der Wasserzusammensetzung unterschiedlicher Thermalwässer in Europa zusammenfasst und das Risiko von mineralischen Ausfällungen und Korrosion in einzelnen Anlagenteilen beschreibt. Diese Datenbank ist als Fortsetzung der in Opera entwickelten Magna Carta zu sehen und stellt die mögliche Problematik von Ausfällungen und Korrosion in verschiedenen Regionen als Funktion der Wasserchemie, der Reservoireigenschaften und Betriebsweisen dar.

Im Zuge des Aufbaus der Datenbank werden von Seiten der Hydroisotop anonymisierte Datensätze, die reale Wertebereiche wiedergeben zur Verfügung gestellt, die von TNO in die Datenbank eingepflegt werden. Die Datensätze, die die deutschen Geothermieregionen Bayerisches / Oberösterreichisches Molassebecken, Oberschwaben, Oberrheingraben und Norddeutsches Becken repräsentieren, werden mit Datensätzen des GFZ und aus der Literatur ver- und abgeglichen.

Auf Grund der Einpflegung von Wertebereichen sowie publizierten Daten in die Datenbank ist eine Freigabe durch die einzelnen Betreiber nicht notwendig.

2.2 Arbeitspaket 1.3

Die Thermalwässer der Anlagen, an denen die im Projekt entwickelten Methoden angewendet werden sollen, werden beprobt und analysiert. Dabei werden Proben vor und nach Wärmetauscher genommen und analysiert. Die Ergebnisse bilden die Grundlage für die Auslegung der Laborversuche und späteren Technikumsversuche.

Folgende Thermalwässer werden beprobt und analysiert: Insheim (Deutschland), Oberlaa (Österreich), Ammerlaan (Niederlande).

Folgende Parameter werden an den Proben bestimmt:

Vor-Ort Parameter: pH, SK4,3, BK8,2, Redoxpotential, sp. el. Leitfähigkeit

Laborparameter:

Chemo-physikalische Parameter: pH, SK4,3, BK8,2, sp. el. LF

Hauptanionen/-kationen (Na, K, Ca, Mg, Sr, Cl, SO₄, HCO₃)

Metalle und Spurenstoffe (Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Sb, Li, NH₄, H₂S, Br, Ba)

Gase quantitativ (CO₂, CH₄, C_xH_x, N₂, Ar, H₂, O₂)

Summenparameter (DOC/TOC, DIC/TIC)

Radionuklide (Uran- und Radiumisotope)

Die Analysen werden durchgeführt und in Hinblick auf geeignete Entfernungsmethoden interpretiert.

2.3 Arbeitspaket 2.1 & 2.2

Die hydrogeochemischen Modelle zur Vorhersagbarkeit von Ausfällungen werden v.a. von Seiten des TNOs angewandt und an Hand von Realdaten validiert.

Die Modellentwicklung wird von Seiten der Hydroisotop durch die Bereitstellung von Datensätzen durch die Analyse der beprobten Thermalwässer unterstützt.

2.4 Arbeitspaket 3.1

Die vielversprechendsten Materialien zur Entfernung von Schwermetallen, Barium und H₂S werden im Technikumsmaßstab an 2 Anlagen (Insheim, Deutschland (Entfernung von Pb, Cu, Fe, Ba) und Oberlaa, Österreich (Entfernung von H₂S)) getestet.

Diese Technikums- Bypassversuche werden von Hydroisotop geplant und zusammen mit den anderen Partnern begleitet.

Dazu sollen die im AP3.2 beschriebenen Materialien in Suspension gebracht werden und mit Hilfe des im Projekt „HydroGeoFilt“ entwickelten Trommelfilter wieder entfernt werden. Das aufbereitete Wasser wird wieder in die Anlage zurückgeführt. Die Position der Filteranlage (vor oder nach Wärmetauscher) hängt von der Wasserzusammensetzung ab, die in AP 1.3 bestimmt wird. Die Versuche müssen in Hinblick auf die Konzentration an Filtermaterial, die benötigte Kontaktzeit sowie die Adsorptionskapazität angepasst werden.

Die Versuche werden im Rahmen mehrtägiger Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt und von der Hydroisotop analytisch begleitet.

2.5 Arbeitspaket 3.2

Methoden aus der Trink- und Abwasseraufbereitung werden im Laufe des Projektes zuerst im Labormaßstab getestet. Diese Versuche werden vorwiegend beim GFZ durchgeführt. Zielstoffe, die entfernt werden sollen, sind Fe, Cu, Pb und Ba.

Hydroisotop stellt dazu geeignete Materialien (Filtermaterialien, Mikroadsorbentien, Flockungsmittel) und Technologien zur Verfügung und unterstützt die Versuche analytisch.

Folgende Verfahren und Materialien werden von Hydroisotop zur Verfügung gestellt:

- Natürliche Zeolithe zur Entfernung von Ba und Schwermetallen: Natürliche Zeolithe werden in der Trink- und Abwasserbehandlung v.a. zur Entfernung von Ammonium und Radium eingesetzt. Diese adsorbieren jedoch auch Schwermetalle sowie Barium. Die Adsorptionskapazität von unterschiedlichen Zeolithen wird in den Laborversuchen evaluiert. Zudem wird die Sorption von in den Thermalwässern gelösten Radionukliden evaluiert und mögliche Entsorgungskonzepte schon in dieser Phase in Betracht gezogen.
- Eisenoxide zur Entfernung von Schwermetallen: Eisenoxide werden v.a. in der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung von Schwer- und Halbmetallen eingesetzt. Im Rahmen des Forschungsprojektes MikroAd wurden für den Trinkwasserbereich Mikroadsorbentien zur Entfernung von Schwermetallen entwickelt, die in Suspensionsfiltern eingesetzt werden. Diese Materialien werden in den Laborversuchen in Suspension getestet.
- Flockungsmittel: In der Abwasseraufbereitung werden Flockungsmittel zur Entfernung von Schwermetallen eingesetzt. Diese werden in den Laborversuchen eingesetzt, um Schwermetalle aus den Thermalwässern zu entfernen.
- Zur Filtration von Mikroadsorbentien und Metallflocken wird ein in den Projekten MikroAd und HydroGeoFilt entwickeltes selbstreinigendes Filtersystem eingesetzt, das im Labormaßstab bei Hydroisotop zur Verfügung steht.

Die Laborversuche werden von der Hydroisotop methodisch und analytisch begleitet.

2.6 Arbeitspaket 3.3

Um das korrosive und toxische Gas H_2S aus dem Thermalwasser zu entfernen, wurden in der Vergangenheit bereits erste Experimente von Hydroisotop durchgeführt. Dabei wurde der Sulfidanteil des H_2S durch Zugabe von Eisen (II) in Form von $FeCl_2$ als Pyritschwefel gebunden. Der gebildete Pyrit kann anschließend durch Filtration aus dem Wasser entfernt werden. Hydroisotop wird diesen Versuch an der Anlage in Oberlaa durchführen, der vom GFZ begleitet wird. Dabei werden die Eisenverbindungen (Eisenhydroxid oder Eisenchlorid) dem Thermalwasser in einem Reaktionsstank zugegeben, das Gemisch durch das Fluidmonitoringsystem des GFZ geleitet, die optimale Kontaktzeit durch Vor-Ort Messungen optimiert und anschließend die Rückführbarkeit der gefilterten Partikel mit dem HydroGeoFilt Filtersystem in den Suspensionsbetrieb getestet.

2.7 Methodenbeschreibung

2.7.1 Durchführung der Probenahmen

Die Thermalwasser-Probenahmen an den Geothermieranlagen Insheim, Oberlaa und Ammerlaan wurden während des regulären Betriebs durchgeführt.

In Insheim wurden Thermalwasserproben vor und nach dem Wärmetauscher entnommen. Zudem wurden im Rahmen der Adsorptionsversuche in Insheim Thermalwasserproben entnommen und im Labor analysiert.

Beim Feldversuch zur Entfernung von H_2S bei der Therme Wien, Oberlaa wurde zunächst eine Thermalwasserprobe als Mischprobe der Bohrungen TH1 und TH2 als Referenz ohne Zusatz von Eisenchlorid oder Eisenhydroxid entnommen. Während der Feldversuche wurden zusätzlich Thermalwasserproben entnommen, um den Erfolg der Methoden im Labor zu evaluieren.

Der Feldversuch in Ammerlaan, der im Rahmen des AP 3.5 „ CO_2 -Reinjektion und pH-Kontrolle“ stattfand, wurde durch Thermalwasser- und Gasprobenahmen am Gasseparator, an der Förderbohrung, vor Wärmetauscher, nach Filter, und vor der Reinjektion, sowie anschließender Analytik der Proben im Labor begleitet.

Die Probenahmen sowie die Analytik der Thermalwasserproben wurden von Seiten der Hydroisotop durchgeführt und von den Projektpartnern GFZ und TNO unterstützt.

Bei den Probenahmen wurden die vor-Ort Parameter (pH-Wert, spezifische elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt (O_2)) mit WTW Messgeräten der Firma Xylem Analytics GmbH & Co. KG gemessen. Zudem wurden die Säure- und Basenkapazität (Sk 4,3 und Bk 8,2) mittels Titration bestimmt. Am Standort Oberlaa wurde zusätzlich der Sulfidgehalt vor-Ort photometrisch mit einem Multilab P5 bestimmt.

Für die Analyse der im Thermalwasser gelösten Gase (CO_2 , N_2 , He, Ar, H_2 , CH_4 , C_xH_y) und deren Isotope ($\delta^{13}C$ an CH_4 und C_xH_y , δ^2H an CH_4) wurden Probenahme-Stahlzylinder unter Anlagendruck- und -temperatur befüllt und diese im Labor entgast.

Für die Analyse von Schwermetallen und Radionukliden wurden mit HNO_3 angesäuerte und für die Analyse von NH_4^+ mit HCl angesäuerte Probenflaschen befüllt. Die Proben für die $\delta^{13}C$ -DIC Analytik wurden mit $NaOH$ und die Proben für die $\delta^{34}S$ -Analytik am Sulfid ($\delta^{34}S$ - H_2S) und Sulfat ($\delta^{34}S$ - SO_4) mit Cadmiumacetat stabilisiert.

2.7.2 Bestimmung der hydrochemischen Parameter und der stabilen Isotope

Im Labor wurden an den Thermalwasserproben die Parameter pH-Wert und die spez. el. Leitfähigkeit mit einem WTW LF325 Messgerät gemessen und die Säurekapazität (Sk 4,3) mit einem Metrohm Titrationssystem bestimmt.

Die Hauptionen (Na, K, Ca, Mg, SO₄, Cl, NO₃) wurden mittels Ionenchromatographie (Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC) und die Gehalte an Ammonium, Sulfid, Silizium, Eisen und Mangan photometrisch (Multilab P5) analysiert. Die Schwermetallgehalte wurden mittels AAS mit Graphitrohr (Analytik Jena) oder ICP-MS (Thermo Fischer) bestimmt.

Der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) wurde mit einem TOC-VCSH von Shimadzu gemäß DIN EN 1484-H3 (1997) bestimmt.

Die im Thermalwasser gelösten Gase wurden im Labor aus den Stahlzylindern entgast und mittels GC-WLD bzw. GC-FID (Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Flammenionisationsdetektor) analysiert. Die stabilen Isotope an den im Thermalwasser gelösten Gasen wurden anschließend mittels IRMS (Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie) untersucht.

2.7.3 Bestimmung der Adsorptionsisotherme

Die ermittelte Gleichgewichts-Konzentration (c_{eq}) des jeweiligen Zielstoffs (Sorbit) nach Versuchsende wurde gegenüber der berechneten Beladung des Adsorbens (q) aufgetragen. Neben den empirisch ermittelten Wertepaaren wurden die berechneten Adsorptions-Isothermen berechnet und vergleichend dargestellt. Die Ermittlung der Adsorptions-Isothermen erfolgt dem Ansatz nach Freundlich entsprechend:

$$q = K_f \cdot c_{eq}^n$$

mit q : Beladung des Sorbens (Masse Sorbat bezogen auf Masse Sorbens); K_f : Freundlich Koeffizient; c_{eq} : Konzentration des Sorbats in Lösung nach Versuchsende; n : Freundlich-Exponent.

Aus den empirisch gewonnenen Daten wurde der Freundlich-Koeffizient (K_f) und Freundlich-Exponent (n) über eine logarithmierte Auftragung der Sorbat-Gleichgewichts-Konzentration gegenüber der Sorbens-Beladung ($\log(c_{eq})$ gegenüber $\log(q)$) ermittelt (siehe Abbildung 3). Aus den gewonnen Daten wurde eine Modellfunktion der Adsorptions-Isotherme nach Freundlich abgeleitet.

3 Ergebnisse

3.1 Arbeitspaket 1.1

Es wurden Daten zur hydrochemischen Zusammensetzung der Thermalwässer aus Insheim, Oberlaa, Ammerlaan und Grünwald an GEUS weitergegeben und diese in die Datenbank des Projektes eingepflegt.

3.2 Arbeitspaket 1.3

Eine Übersicht über die im Forschungsvorhaben PERFORM durchgeführten Probenahmen ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht über die innerhalb der Laufzeit des Projektes PERFORM durchgeführt wurden.

Geothermieranlage	Entnahmeort	Datum der PN
Grünwald, Deutschland	Förderbohrung	20.09.2018
Insheim, Deutschland	Förderbohrung & Nach Wärmetauscher	13.03.2019
Oberlaa, Österreich	Mischung aus Bohrungen TH1 und TH2	20.06.2019
Insheim, Deutschland	Förderbohrung & Nach Wärmetauscher	18.06.2020
Ammerlaan, Niederlande	Förderbohrung, vor Wärmetauscher (nach Filter), vor Reinjektion & am Gasseparator	28.06.-01.07.2021

Die Probenahme an der Geothermieranlage Grünwald im Bayerischen Molassebecken fand am 20.09.2018 gemeinsam mit dem Projektpartner GFZ im Rahmen eines Testeinsatzes des FluMo (FluidMonitoringsystems) statt. Der Standort wurde von Seiten des GFZ ausgewählt, da das Thermalwasser in Grünwald keine starken korrosiven Eigenschaften oder Ausfällungsprobleme (Scaling) aufweist. Es wurde eine Thermalwasserprobe an der Förderbohrung entnommen und im Labor auf ihre hydrochemische Zusammensetzung hin untersucht (Tabelle 2). Die Analyseergebnisse wurden für die Datenbank des Projekts zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2: Hydrochemische Zusammensetzung des Thermalwassers der Geothermieranlage Grünwald, entnommen an der Förderbohrung.

Labor-Nr.		318644
Entnahmeort		Grünwald Förderbohrung
PN-Datum		20.09.2018
spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor	µS/cm	1049
pH-Wert Labor		8,1
Temperatur Labor	°C	24,3
Sk-Wert (pH 4,3) Labor	mmol/l	3,64
Natrium (Na ⁺)	mg/l	170
Kalium (K ⁺)	mg/l	31
Calcium (Ca ²⁺)	mg/l	20
Magnesium (Mg ²⁺)	mg/l	5,2
Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	mg/l	222
Chlorid (Cl ⁻)	mg/l	180
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	42
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	< 0,2
Nitrit (NO ₂ ⁻)	mg/l	< 0,01
Ionenbilanzfehler	%	0,65

Labor-Nr.		318644
Entnahmeort		Grünwald Förderbohrung
PN-Datum		20.09.2018
DOC	mg/l	2,8
Gesamthärte berechnet	mmol/l	0,71
Gesamthärte berechnet	°dH	3,98

Am 13.03.2019 wurde das Geothermiekraftwerk Insheim (Pfalzwerke geofuture GmbH) gemeinsam mit dem Projektpartner GFZ besichtigt und der Einsatz des FluMo-Systems und des HydroGeoFilt Filtersystems mit dem Anlagenbetreiber Hr. Jörg Uhde geplant. Im Rahmen der Besichtigung wurde das Thermalwasser an der Förderbohrung und nach Wärmetauscher beprobt und auf einen ausführlichen Parametersatz hin untersucht (Tabelle 3). Die Analyseergebnisse wurden wiederum dem Anlagenbetreiber und dem Projektpartner GEUS für die Projekt-Datenbank mitgeteilt. Die in Tabelle 3 grau hinterlegten Schwermetall- und Radionuklidgehalte wurden als potentielle problematische Komponenten des Thermalwassers, die zu Scaling oder Korrosionsprozessen führen können, eingestuft und wurden bei den Adsorptionsversuchen (siehe AP 3.2) untersucht.

Tabelle 3: Hydrochemische Zusammensetzung des Thermalwassers der Geothermieanlage Insheim, entnommen an der Förderbohrung und nach dem Wärmetauscher; Die grau hinterlegten Schwermetallgehalte wurden als problematische Komponenten des Thermalwassers in Bezug auf Ausfällungs- und Korrosionsprozesse gekennzeichnet.

Labor-Nr.		324459	324460
Entnahmeort		Förderbohrung Insheim	Nach Wärmetauscher Insheim
PN-Datum		13.03.2019	13.03.2019
Kopftemperatur	°C	163	65
Kopfdruck	bar	19,3	17
Entgasungsdruck	bar	15,5	15
Färbung		farblos	farblos
Trübung visuell		leicht	leicht
Geruch		organisch	leicht organisch
Geschmack		sehr salzig	-
Temperatur bei Probenahme	°C	18,1	19
spez. el. Leitfähigkeit (25°C) vor Ort	µS/cm	140400	140500
spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor	µS/cm	138600	138600
pH-Wert (tgem) vor Ort		4,9	4,9
pH-Wert Labor		4,9	7,9
Temperatur Labor	°C	20,7	20,7
gelöster Sauerstoffgehalt	mg/l	0,4	< 0,1
Redoxspannung (berechnet)	mV	93	125
Bk-Wert (pH 8,2)	mmol/l	25,5	36,6
Sk-Wert (pH 4,3) vor Ort	mmol/l	2,9	2,7
Sk-Wert (pH 4,3) Labor	mmol/l	2,46	2,46
Natrium (Na ⁺)	mg/l	29000	30000
Kalium (K ⁺)	mg/l	4000	4300
Calcium (Ca ²⁺)	mg/l	7100	7500
Magnesium (Mg ²⁺)	mg/l	70	72
Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg/l	39,2	39,9

Labor-Nr.		324459	324460
Entnahmeort		Förderbohrung Insheim	Nach Wärmetauscher Insheim
PN-Datum		13.03.2019	13.03.2019
Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	mg/l	150	150
Chlorid (Cl ⁻)	mg/l	61000	63000
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	140	150
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	1,6	1,2
Ionenbilanzfehler	%	0,51	0,72
Antimon	mg/l	0,33	0,23
Barium (Ba ²⁺)	mg/l	26	26
Bromid (Br ⁻)	mg/l	181	205
Fluorid (F ⁻)	mg/l	< 1	< 1
Jodid (I ⁻)	mg/l	< 1	< 1
Lithium (Li ⁺)	mg/l	167	180
Molybdän	mg/l	-	< 0,001
Phosphat ges.	mg/l	-	0,96
ortho-Phosphat (PO ₄ ³⁻)	mg/l	-	0,96
Silizium	mg/l	73,4	72,4
Strontium (Sr ²⁺)	mg/l	130	160
Sulfid ges. (H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻)	mg/l	< 0,1	< 0,1
Aluminium	mg/l	< 0,005	< 0,005
Arsen	mg/l	16	18
Blei	mg/l	1,6	1,7
Eisen ges.	mg/l	26,3	28,4
Kupfer	mg/l	0,024	0,13
Mangan ges.	mg/l	30,7	30,6
Nickel	mg/l	< 0,001	< 0,001
Uran	mg/l	< 0,0001	< 0,0001
Zink	mg/l	8,8	9,5
DOC	mg/l	1,5	5,1
Gesamthärte berechnet	mmol/l	179	189
Gesamthärte berechnet	°dH	1000	1060
Kohlenwasserstoffe (H-53)	mg/l	< 0,05	-
Wasserstoff	Nml/kg	< 0,3749	< 0,3469
Sauerstoff	Nml/kg	< 0,01	< 0,01
Stickstoff	Nml/kg	67,7	44,9
Kohlenstoffdioxid	Nml/kg	660	631
Methan	Nml/kg	16,87	13,18
Ethan	Nml/kg	0,1994	0,1499
Propan	Nml/kg	0,0165	0,0104
Butan	Nml/kg	0,0082	0,0035
Pentan	Nml/kg	0,0082	0,0014
Helium	Nml/kg	1,12	0,972
Argon	Nml/kg	0,35	0,3
Summe gelöste Gase	Nml/kg	746	691
Sauerstoff	Nml/kg	0,52	0,97
Radium-226 (*226Ra)	Bq/kg	15,7 ± 0,8	35,4 ± 1,8
Radium-228 (*228Ra)	Bq/kg	10,9 ± 0,7	25,5 ± 1,3
Radon-222	Bq/kg	20,9 ± 2,3	23,2 ± 7,1
Blei-210 (*210Pb)	Bq/kg	21,0 ± 6,0	21,0 ± 6,0
Uran-234 (*234U)	Bq/kg	< 0,01	< 0,01
Uran-238 (*238U)	Bq/kg	< 0,01	< 0,01

Labor-Nr.		324459	324460
Entnahmeort		Förderbohrung Insheim	Nach Wärmetauscher Insheim
PN-Datum		13.03.2019	13.03.2019
Polonium-210 (*210Po)	Bq/kg	< 4,5	< 4,5
Sauerstoff-18 ($\delta^{18}\text{O}$)	‰	-1,49	-
Deuterium ($\delta^2\text{H}$)	‰	-44	-
Deuterium-Exzess	‰	-32,08	-
Kohlenstoff-13 ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC direkt)	‰	-3,6	-
Schwefel-34 ($\delta^{34}\text{S}$ -SO ₄)	‰	14,4	n.b.
Schwefel-34 ($\delta^{34}\text{S}$ -H ₂ S)	‰	12,9	n.b.
Sauerstoff-18 ($\delta^{18}\text{O}$ -SO ₄)	‰	7,2	n.b.
Kohlenstoff-13 ($\delta^{13}\text{C}$ -CO ₂)	‰	-4,6	-4,5
Kohlenstoff-13 ($\delta^{13}\text{C}$ -CH ₄)	‰	-34,1	-34,8
Deuterium ($\delta^2\text{H}$ -CH ₄)	‰	-148	-148
Naphthalin	µg/l	3,4	-
1-Methylnaphthalin	µg/l	1,6	-
2-Methylnaphthalin	µg/l	1,6	-
Acenaphthylen	µg/l	< 0,1	-
Acenaphthen	µg/l	< 0,1	-
Fluoren	µg/l	< 0,1	-
Phenanthren	µg/l	1,3	-
Anthracen	µg/l	< 0,1	-
Fluoranthren	µg/l	< 0,1	-
Pyren	µg/l	< 0,1	-
Benzo(a)anthracen	µg/l	< 0,1	-
Chrysen	µg/l	< 0,1	-
Benzo(b)fluoranthren	µg/l	< 0,1	-
Benzo(k)fluoranthren	µg/l	< 0,1	-
Benzo(a)pyren	µg/l	< 0,1	-
Dibenz(ah)anthracen	µg/l	< 0,1	-
Benzo(ghi)perylene	µg/l	< 0,1	-
Indeno(1,2,3 cd)pyren	µg/l	< 0,1	-
Summe PAK	µg/l	7,9	-

Am 20.06.2019 wurde im Rahmen der Experimente zur Entfernung von H₂S an der geothermischen Anlage Oberlaa der Therme Wien das Thermalwasser als Mischung der zwei Förderbohrungen TH1 und TH2 beprobt und auf die Gehalte an Kationen und Anionen, sowie Eisen und Mangan hin analysiert (Tabelle 4). Die Sulfidgehalte wurden ausschließlich vor Ort gemessen (siehe AP 3.3).

Tabelle 4: Hydrochemische Zusammensetzung des Thermalwassers der Therme Wien, Oberlaa als Mischung der Förderbohrungen TH1 und TH2.

Labor-Nr.		328493
Entnahmeort		TH1+TH2 Oberlaa
PN-Datum		20.06.2019
spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor	µS/cm	4930
pH Wert Labor		7,3
Temperatur Labor	°C	23
Sk-Wert (pH 4,3) Labor	mmol/l	3,82
Natrium (Na ⁺)	mg/l	510
Kalium (K ⁺)	mg/l	22

Labor-Nr.		328493
Entnahmeort		TH1+TH2 Oberlaa
PN-Datum		20.06.2019
Calcium (Ca ²⁺)	mg/l	420
Magnesium (Mg ²⁺)	mg/l	130
Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg/l	0,86
Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	mg/l	233
Chlorid (Cl ⁻)	mg/l	800
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	1300
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	< 0,5
Nitrit (NO ₂ ⁻)	mg/l	0,03
Ionenbilanzfehler	%	0,64
Eisen ges.	mg/l	< 0,02
Mangan ges.	mg/l	< 0,01
Gesamthärte berechnet	mmol/l	15,7
Gesamthärte berechnet	°dH	88,3

Zwischen dem 28. Juni und 02. Juli 2021 wurde die Probenahme Kampagne im Rahmen der Anlagenversuche zu AP 3.5 (CO₂-Reinjektion und pH-Kontrolle) an der Geothermieanlage Ammerlaan gemeinsam mit den Forschungspartnern TNO und GFZ durchgeführt. Dabei wurden unter unterschiedlichen Anlagendruckbedingungen und Reinjektionstemperaturen an der Förderbohrung, vor den Wärmetauschern (nach Filter) und vor der Reinjektionsbohrung (nach Filter) die Vor-Ort Parameter bestimmt und Thermalwasserproben entnommen. Zudem wurden Gase am Gasseparator beprobt. Die Ergebnisse aus den hydrochemischen Analysen und der Gasanalytik wurden dem Forschungspartner TNO als Datensatz für die Modellierungen zur Verfügung gestellt.

3.3 Arbeitspaket 2.1 & 2.2

Die bei den Feldversuchen in Ammerlaan erhobenen Daten wurden dem Projektpartner TNO mitgeteilt und für die Modellentwicklung verwendet.

3.4 Arbeitspaket 3.1

Die vielversprechendsten Materialien zur Entfernung von Schwermetallen (Eisen, Kupfer und Blei) und Barium, die in Arbeitspaket 3.2 getestet wurden, wurden im Technikumsmaßstab an der Geothermieanlage Insheim und in der Therme Wien (Oberlaa) getestet. Dazu wurden je nach Zielstoff unterschiedliche Adsorptionsmaterialien und Flockungsmittel (Zeolithe, granuliertes Eisenhydroxid (GEH), Chitosan und Eisenchlorid) in Suspension gebracht und mit dem im Forschungsprojekt HydroGeoFilt entwickelten Filtersystem wieder entfernt (Abbildung 2 und Abbildung 3).

Der Bau des Filtersystems, das im Rahmen des Forschungsprojektes HydroGeoFilt konzipiert wurde, wurde im Juni 2019 fertig gestellt. Derzeit sind für den Filter Filterkerzen mit fünf verschiedenen Maschenweiten (5, 10, 25, 50 und 100 µm) verfügbar. Je nach Anwendungsgebiet können jedoch auch Filterkerzen mit anderen Maschenweiten hergestellt und in das Filtersystem eingebaut werden. Die selbstreinigende Funktion der Filterkerzen erfolgt über eine Ultraschallsonde, die in ein Edelstahlgehäuse eingebaut ist und bis zu einer Temperatur von 80 °C stabil läuft. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Kühlung der Ultraschallsonde über einen Kühlkreislauf (derzeit: Wasserkühlung).

In der Regel soll beim Einsatz des Filters im Anlagenmaßstab das Thermalwasser über einen mobilen Bypass in den Filter geleitet werden. Es ist jedoch auch möglich die jeweiligen Adsorptionsmaterialien oder Flockungsmittel zunächst mit dem zu behandelnden Thermalwasser in einem Reaktionsbehälter

in Suspension zu bringen und die Partikel anschließend mit dem HydroGeoFilt-Filter aus dem Thermalwasser zu entfernen.

Vom 17.-21.06.2019 fand ein Feldversuch mit dem HydroGeoFilt Filtersystem in der Therme Wien (Oberlaa) gemeinsam mit den Forschungspartnern des GFZ statt (siehe AP 3.3).

Ein weiterer Feldversuch mit dem HydroGeoFilt Filtersystem wurde zwischen dem 27.11.2019 und 29.11.2019 am Geothermiekraftwerk Insheim durchgeführt (siehe AP 3.2, Abbildung 7). Bei diesem Versuch wurde das Filtersystem nach Wärmetauscher bei einer moderaten Temperatur von circa 62 °C und einer hohen spez. el. Leitfähigkeit von 140 ms/cm des Thermalwassers für fünf Stunden erfolgreich getestet. Es wurden ebenfalls die unterschiedlichen Filterkerzen einzeln und zeitgleich getestet, wobei es während des Einsatzes zu keiner Verstopfung der Filterkerzen kam. Nach dem Testeinsatz wurden die Filterkerzen unter Verwendung des Ultraschallgebers rückgespült.

Vom 15. bis 18. Juni 2020 wurde der Filter wiederholt am Geothermiekraftwerk Insheim getestet (Abbildung 4). Hierbei wurde Thermalwasser aus der Förderbohrung ($T = 160\text{ °C}$) mithilfe von zwei Wärmetauschern auf eine Temperatur von circa 40 °C abgekühlt und in einen Reaktionsbehälter für unterschiedliche Adsorptionsversuche eingeleitet. Der Reaktionsbehälter wurde mit 250 Liter Thermalwasser (bzw. bei Versuch mit Chitosan: 225 Liter) aufgefüllt und anschließend das jeweilige Adsorptionsmaterial (Zeolith, Chitosan oder GEH) in den Reaktionsbehälter zugegeben. Nach einer Kontaktzeit von 30 Minuten wurde die Suspension durch das HydroGeoFilt Filtersystem (5 µm Kerze) geleitet. Es zeigte sich, dass die Partikel von der 5 µm Kerze zurückgehalten werden.

Die Ergebnisse der Filtertests, die in der Therme Oberlaa in Wien und an der Geothermieanlage Insheim durchgeführt wurden, wurden im für das im Projekt PERFORM zugesagte Deliverable D3.1 „Report on stability and effectivity of particle filters in lab and field“ eingereicht (siehe Anlage 1).



Abbildung 2: Aufbau des HydroGeoFilt Filtersystems auf dem Firmengelände der Hydroisotop.



Abbildung 3: Erster Testeinsatz und Dichtigkeitsprüfung des HydroGeoFilt Filtersystems auf dem ausgelagerten Firmengelände der Firma Hydroisotop.

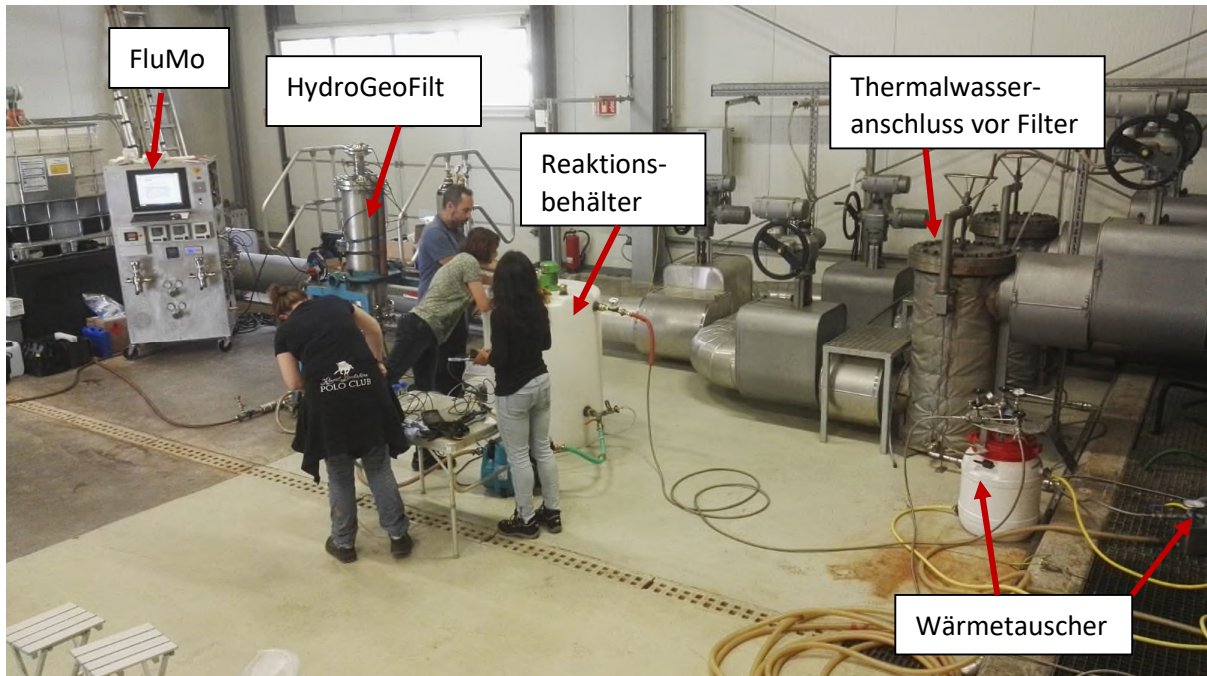


Abbildung 4: Einsatz des Filtersystems HydroGeoFilt am Geothermiekraftwerk Insheim (15.06. - 18.06.2020).

3.5 Arbeitspaket 3.2

Um Ausfällungen durch die selektive Entfernung von den Schwermetallen Eisen, Kupfer, Blei und Barium an den geothermischen Anlagenteilen zu vermeiden, wurden drei unterschiedliche Adsorptionsmaterialien im Labor und in Feldversuchen getestet.

Dazu wurden Mikroadsorbentien und Flockungsmittel, die bereits für die Trink- und Abwasseraufbereitung verwendet werden, im Labormaßstab und in Feldversuchen getestet.

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurde von den deutschen Partnern (GFZ und HI) entschieden, folgende Materialien zu testen:

- Feinkörniges granuliertes Eisenhydroxid (GEH) (<0,2 mm) für die Entfernung von Kupfer
- Natürlicher Zeolith: Klinoptilolith (<0,2 bzw. 0,5-1 mm) für die Entfernung von Blei und Barium
- Organisches Flockungsmittel Chitosan für die Entfernung von Schwermetallen

Von Seiten der Hydroisotop wurden GEH und Zeolith (Zeolith I: Zeolite-Clinoptilolite Micro 200, <0,2 mm und Zeolith II: Zeolite Clinoptilolite, <0,2 mm) für die Laborversuche im Batch und im Durchfluss zur Verfügung gestellt. Die Adsorptionsversuche mit Chitosan wurden ausschließlich von Seiten des GFZ durchgeführt.

Die Laborversuche zur Adsorptionskapazität, die am GFZ durchgeführt wurden, wurden von der Hydroisotop durch die Analytik der Schwermetalle (Blei, Kupfer, Eisen, Barium) unterstützt.

Laborversuche zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Barium an Zeolith I und Zeolith II:

Aus der chemischen Analyse der Zeolithe I und II am GFZ ging hervor, dass der natürliche Bariumgehalt des Zeoliths mit 180 mg/kg deutlich höher als die Blei- und Kupfergehalte (< 5 mg/kg) lag. Es wurde daher vermutet, dass Barium aus dem Zeolith herausgelöst werden könnte, anstatt das Barium aus der Flüssigkeit zu entfernen.

Es wurden daher im Labor der Hydroisotop und am GFZ Versuche zur Adsorptionskapazität von Barium an den Zeolithen I und II durchgeführt.

Hierzu wurden zunächst folgende Stammlösungen hergestellt:

- deionisiertes Wasser + 0,05 mmol/l Barium + 10 mmol/l NaCl
- deionisiertes Wasser + 0,05 mmol/l Barium + 0,1 mol/l NaCl
- deionisiertes Wasser + 0,05 mmol/l Barium + 1 mol/l NaCl

Nach einer unterschiedlich langer Kontaktzeit (1 Tag, 7 Tage) mit Zeolith I und Zeolith II wurden Proben zur Analyse der Bariumkonzentration entnommen.

Zur Gewährleistung konstanter Rahmenbedingungen wurden die pH-Werte in den Versuchslösungen zu Beginn des Versuchs und nach 1 Stunde Kontaktzeit mit dem Adsorptionmaterial durch die Zugabe von verdünnter HCl und NaOH auf $5,95 < x < 6,05$ eingestellt. Die Adsorptionsmaterialien Zeolith I und Zeolith II wurden für die unterschiedlichen Versuchsansätze eingewogen und mit je 200 ml Stammlösung in Schottgläser gefüllt (Tabelle 5). Die Versuchsansätze wurden über die gesamte Versuchsdauer von 7 Tagen geschüttelt.

Tabelle 5: Versuchsansätze zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Zeolith I und Zeolith II hinsichtlich des Zielstoffes Barium.

Adsorptionsmaterial	Einwaage Adsorptionsmaterial [g/L]	Zielstoff	Salinität
Zeolith I	0,01	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith I	0,05	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith I	0,075	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith I	0,15	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith I	0,175	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith I	0,2	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith II	0,01	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith II	0,05	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith II	0,075	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith II	0,15	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith II	0,175	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl
Zeolith II	0,2	Barium	10 mmol/l, 0,1 mol/l, 1 mol/l NaCl

Nach einer Kontaktzeit von 7 Tagen wurden aus jedem Versuchsansatz je 50 ml Probe über einen 0,45 µm-Spritzenvorsatzfilter entnommen und mit HNO₃ bis pH-Wert von 2 angesäuert. Die Konzentrationen von Barium wurde mittels AAS gemessen. Die Konzentration an Barium der Stammlösungen wurde ebenfalls analysiert.

Die Analyseergebnisse des Versuchs sind in Tabelle 6 und Abbildung 5 und Abbildung 6 zusammengefasst.

Abbildung 5 stellt die Barium-Adsorption an den beiden Zeolithen (Zeolith I und Zeolith II) bei einer geringen Salinität von 10 mmol/l vergleichend dar. Bei einer Gegenüberstellung der Barium-Adsorptions-Eigenschaften von Zeolith I und Zeolith II zeigt sich, dass die Adsorptionskapazität beider Materialien quasi identisch ist.

Bei einer geringen Salinität von 10 mmol/l stimmen die Analyseergebnisse gut mit den freundlich Isothermen (Modellkurven) überein. Dies war bei den Analyseergebnissen der Batchversuche bei den höheren Salinitäten von 0,1 mol/l und 1 mol/l NaCl nicht möglich. Die Ergebnisse dieser Adsorptionsversuche sind daher in Abbildung 6 in Säulendiagrammen dargestellt. Es zeigte sich bei den Versuchen mit höherer Salinität, dass Zeolith I eine leicht höhere Adsorptionskapazität als Zeolith II aufweist. Die Laborversuche am GFZ führten zu vergleichbaren Ergebnissen. In den darauffolgenden Laborversuchen am GFZ und Feldversuchen wurde daher nur noch Zeolith I verwendet.

Tabelle 6: Analyseergebnisse der Laborversuche zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Zeolith I und Zeolith II hinsichtlich des Zielstoffes Barium (nach 7 Tagen Kontaktzeit).

Labor-Nr.	Bezeichnung	Adsorbens	Zeolith Konzentration	Barium
			g/L	mg/L
328942	Zeolith I, 2mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith I	0,01	5,6
328943	Zeolith I, 10mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith I	0,05	5,1
328944	Zeolith I, 15mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith I	0,075	3,9
328945	Zeolith I, 30mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith I	0,15	1,3
328946	Zeolith I, 35mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith I	0,175	1
328947	Zeolith I, 40mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith I	0,2	0,54

Labor-Nr.	Bezeichnung	Adsorbens	Zeolith Konzentration	Barium
			g/L	mg/L
328948	Zeolith II, 2mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith II	0,01	7,5
328949	Zeolith II, 10mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith II	0,05	5,4
328950	Zeolith II, 15mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith II	0,075	3,8
328951	Zeolith II, 30mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith II	0,15	1,5
328952	Zeolith II, 35mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith II	0,175	0,92
328953	Zeolith II, 40mg, 10 mmol/l NaCl	Zeolith II	0,2	0,69
328978	Stammlösung, 10 mmol/l NaCl	-		8,7
328954	Zeolith I, 2mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolite I	0,01	6,4
328955	Zeolith I, 10mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith I	0,05	5
328956	Zeolith I, 15mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith I	0,075	4,3
328957	Zeolith I, 30mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith I	0,15	2,5
328958	Zeolith I, 35mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith I	0,175	2,2
328959	Zeolith I, 40mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith I	0,2	3,4
328960	Zeolith II, 2mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolite II	0,01	6,2
328961	Zeolith II, 10mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith II	0,05	5,5
328962	Zeolith II, 15mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith II	0,075	4,7
328963	Zeolith II, 30mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith II	0,15	3,5
328964	Zeolith II, 35mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith II	0,175	4,8
328965	Zeolith II, 40mg, 0,1mol/l NaCl	Zeolith II	0,2	4,5
328979	Stammlösung, 0,1mol/l NaCl	-		9
328966	Zeolith I, 2mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith I	0,01	10,2
328967	Zeolith I, 10mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith I	0,05	9,3
328968	Zeolith I, 15mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith I	0,075	9,2
328969	Zeolith I, 30mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith I	0,15	9,2
328970	Zeolith I, 35mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith I	0,175	9,5
328971	Zeolith I, 40mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith I	0,2	8,7
328972	Zeolith II, 2mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith II	0,01	10,5
328973	Zeolith II, 10mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith II	0,05	9,9
328974	Zeolith II, 15mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith II	0,075	10,8
328975	Zeolith II, 30mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith II	0,15	8,7
328976	Zeolith II, 35mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith II	0,175	8,8
328977	Zeolith II, 40mg, 1 mol/l NaCl	Zeolith II	0,2	8,3
328980	Stammlösung, 1 mol/l NaCl	-		10,2

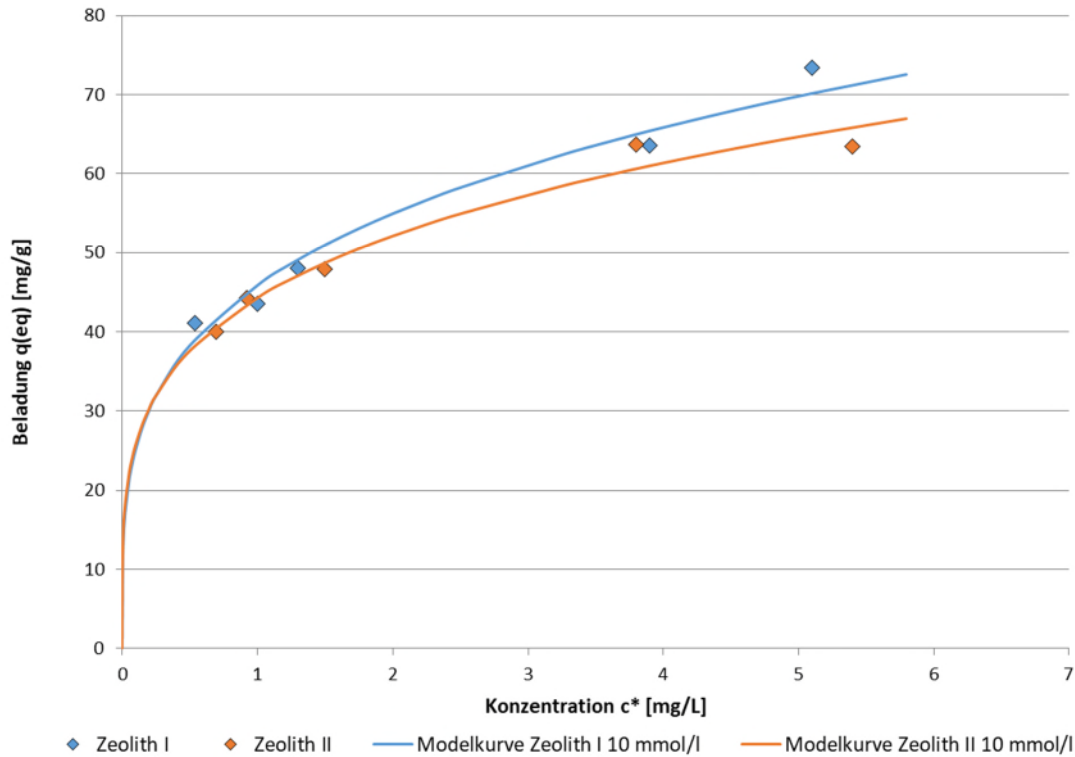


Abbildung 5: Auftragung der Sorbat-Gleichgewichts-Konzentration gegenüber der Sorbens-Beladung und Freundlich-Isotherme (Modellkurven) hinsichtlich des Zielstoffes Barium.

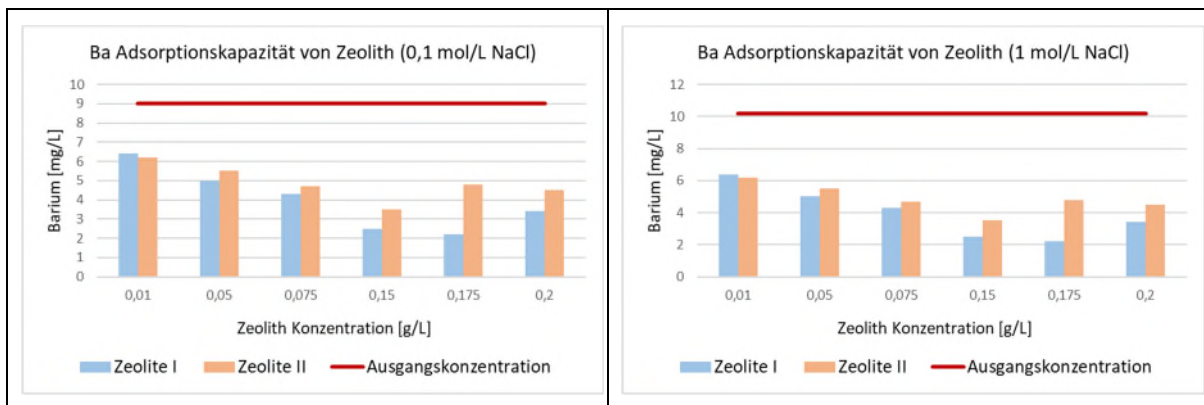


Abbildung 6: Barium Adsorptionskapazität von Zeolith I und II bei 0,1 M und 1 M NaCl.

Feldversuche zur Entfernung von Schwermetallen mit Zeolith und GEH an der Geothermieanlage in Insheim:

Vom 27.11. bis 29.11.2019 wurden Adsorptionsversuche zur Entfernung von Schwermetallen an der Geothermieanlage in Insheim durchgeführt. Hierzu wurde Thermalwasser nach dem Wärmetauscher als Rohwasser entnommen und mit den Adsorptionsmaterialien GEH und Zeolith im Batch in Kontakt gebracht. Hierbei wurden nach kurzer Kontaktzeit (1 Minute, 2 Minuten, 5 Minuten, 10 Minuten, 30 Minuten) Proben für die Schwermetall Analysen in unserem Labor entnommen (Abbildung 7 und Abbildung 8).

Für die Batch Versuche in Insheim wurden hohe Zeolith und GEH Konzentrationen gewählt, um beobachten zu können, ob die unterschiedlichen Schwermetalle aus dem Thermalwasser

insbesondere nach sehr kurzer Kontaktzeit (1 bis 5 Minuten) an den Materialien GEH und Zeolith adsorbieren. Die Wasserproben aus den unterschiedlichen Batch Versuchen wurden mit der AAS auf die Gehalte an Blei, Barium, Eisen und Kupfer hin untersucht. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 7 und in den Abbildung 9 und Abbildung 10 zusammengefasst.



Abbildung 7: Testeinsatz des HydroGeoFilt Filtersystems unter geothermischen Bedingungen an der Geothermieanlage Insheim.



Abbildung 8: Durchführung der Vor-Ort Batch Experimente mit Thermalwasser nach Wärmetauscher und den Filtermaterialien Zeolith und GEH.

Adsorption von Blei an GEH und Zeolith:

Das Thermalwasser nach Wärmetauscher weist zum Zeitpunkt der Batchversuche eine Bleikonzentration von 1,7 mg/l auf (Tabelle 7).

Bei den Batch Versuchen, die alleinig mit Zeolith durchgeführt wurden, sinkt der Bleigehalt bei der höchsten Zeolith Konzentration von 40 g/l auf 0,8 mg/l nach 1 Minute Kontaktzeit und bis auf 0,31 mg/l nach einer Kontaktzeit von 30 Minuten. Insgesamt ist die Adsorptionskapazität von Zeolith für Blei jedoch deutlich geringer als die des GEH (Tabelle 7 und Abbildung 9).

Die Analyseergebnisse zeigen bei den Batch Versuchen mit GEH, dass bereits ab einer geringen Kontaktzeit von 1 Minute die Bleikonzentration auf 0,22 bzw. 0,03 mg/l sinkt (Versuche mit 4 g/l bzw. 20 g/ GEH). Beim Versuch mit 40 g/ GEH ist bereits nach 1 Minute Kontaktzeit kein Blei mehr nachweisbar (Tabelle 7 und Abbildung 9).

Es ist zu berücksichtigen, dass dem Thermalwasser nach Wärmetauscher bereits ein Blei-Inhibitor zugegeben wurde, der das Anwachsen von Bleisulfidausfällungen in Form eines Filmbildners verhindern soll. Möglicherweise legt sich dieser Inhibitor, wie eine Art Film um die feinkörnigen Adsorptionsmaterialien. Daher wurde bei den Feldversuchen mit dem HydroGeoFilt Filtersystem im Juni 2020 (siehe AP 3.1) Thermalwasser auf der heißen Seite und somit vor Zugabe des Inhibitors für die Adsorptionsversuche verwendet.

Adsorption von Barium an GEH und Zeolith:

Das Thermalwasser nach Wärmetauscher weist zum Zeitpunkt der Batchversuche eine Bariumkonzentration von 26 mg/l auf (Tabelle 7).

Bei den Batch Versuchen mit Zeolith, feinkörnigem GEH und einer Mischung aus Zeolith und feinkörnigem GEH, ist zu beobachten, dass die Bariumkonzentration im Laufe des Versuches sinkt und wieder ansteigt. Hierbei könnte die Konkurrenz zwischen unterschiedlichen Schwermetallionen zu wechselnden Adsorptions- und Desorptionsprozesse – womöglich aber auch aufgrund der Zugabe des Inhibitors – führen.

Insgesamt scheint Barium besser an GEH als an Zeolith zu adsorbieren. Es konnte hierbei eine Reduzierung von 26 auf 14-17 mg/L an Barium bei den Versuchen mit 4 g/L und 20 g/L GEH erreicht werden. Beim Versuch mit 40 g/L steigt die Bariumkonzentration nach 30 Minuten jedoch wieder von zuvor 16 auf 26 mg/L an (Tabelle 7 und Abbildung 9).

Adsorption von Eisen an GEH und Zeolith:

Der Eisengehalt des Thermalwasser nach Wärmetauscher liegt zu Beginn der vor-Ort Batchversuche bei 28 mg/L (Tabelle 7).

Sowohl bei den Versuchen mit Zeolith, als auch mit feinkörnigem GEH und einer Mischung aus Zeolith und feinkörnigem GEH konnte vor allem bei den höheren Konzentrationen an Adsorptionsmaterial eine deutliche Reduzierung des Eisengehaltes erreicht werden. Bei fast allen Versuchsreihen ist zudem ein deutlich abnehmender Trend bei längerer Kontaktzeit des Thermalwassers mit den Adsorptionsmaterialien erkennbar (Abbildung 10).

Beim Versuch mit 40 g/L GEH ist bereits nach einer Kontaktzeit von 2 Minuten der Eisengehalt auf 1,3 mg/L gesunken, nach 30 Minuten Kontaktzeit liegt der Eisengehalt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 mg/L. Auch durch die Zugabe von Zeolith (40 g/L) konnte der Eisengehalt bereits nach 1 Minute auf 0,12 mg/L reduziert werden, wobei dieser nach 30 Minuten mit 3,6 mg/L wieder anstieg (Tabelle 7 und Abbildung 10).

Adsorption von Kupfer an GEH und Zeolith:

Zu Beginn der Adsorptionsversuche liegt der Gehalt an Kupfer beim Thermalwassers nach Wärmetauscher bei 1,6 mg/L (Tabelle 7).

Kupfer war beim Versuch mit 40 g/L Zeolith bereits nach 1 Minute Kontaktzeit nicht mehr nachweisbar (<0,002 mg/L). Bei geringeren Zeolith Konzentrationen konnte der Kupfergehalt jedoch nur geringfügig reduziert werden. Bei den Versuchen mit GEH konnte nur bei der Probe mit 40 g/L GEH, nach 1 Minute noch ein Kupfergehalt von 1,6 mg/L bestimmt werden. Nach einer Kontaktzeit von 2 Minuten ist bei allen Versuchsansätzen kein Kupfer mehr nachweisbar (Tabelle 7 und Abbildung 10).

Die Ergebnisse der vor-Ort Batchversuche mit den Adsorptionsmaterialien Zeolith und GEH sollten eine erste Abschätzung über die Adsorptionskapazität der beiden Materialien bei kurzer Kontaktzeit liefern. Beim Testeinsatz des HydroGeolFit Filtersystems im Juni 2020 wurden deutlich geringere Konzentrationen von 0,4 g/L Zeolith und GEH, bzw. 0,07 g/L Chitosan gewählt, da diese für den Technikumsmaßstab realistische Einsatzkonzentrationen darstellen.

Tabelle 7: Analyseergebnisse des Feldversuchs an der Geothermieanlage in Insheim zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Thermalwasser nach Wärmetauscher.

Labor-Nr.	Einsatzkonzentration	Bezeichnung	Blei mg/L	Barium mg/L	Eisen mg/L	Kupfer mg/L
326110		Thermalwasser nach Wärmetauscher	1,7	26	28	1,6
336120	4 g/L Zeolith	Zeolith I 1 Minute	0,97	33	20	1,3
336121		Zeolith I 2 Minuten	1,00	34	25	1,6
336122		Zeolith I 5 Minuten	1,03	40	26,1	1,9
336123		Zeolith I 10 Minuten	1,07	19	21	1,5
336124		Zeolith I 30 Minuten	1,07	10	11	0,75
336126	20 g/L Zeolith	Zeolith I 1 Minute	0,98	23	21	1,5
336127		Zeolith I 2 Minuten	1,05	27	20	1,5
336128		Zeolith I 5 Minuten	0,98	28	19	1,5
336129		Zeolith I 10 Minuten	1,05	24	18	1,5
336130		Zeolith I 30 Minuten	0,85	18	15	1,3
336132	40 g/L Zeolith	Zeolith I 1 Minute	0,80	32	0,12	< 0,002
336133		Zeolith I 2 Minuten	0,30	38	< 0,01	< 0,002
336134		Zeolith I 5 Minuten	0,28	31	2,7	< 0,002
336135		Zeolith I 10 Minuten	0,25	39	0,67	0,033
336136		Zeolith I 30 Minuten	0,31	27	3,6	< 0,002
336144	4 g/L GEH	GEH 1 Minute	0,22	18	17	< 0,002
336145		GEH 2 Minuten	0,07	18	14	< 0,002
336146		GEH 5 Minuten	0,10	14	13	< 0,002
336147		GEH 10 Minuten	< 0,01	16	13	< 0,002
336148		GEH 30 Minuten	< 0,01	17	8,5	< 0,002
336150	20 g/L GEH	GEH 1 Minute	0,03	19	12	< 0,002
336151		GEH 2 Minuten	< 0,01	20	9,4	< 0,002
336152		GEH 5 Minuten	0,10	14	6,9	< 0,002
336153		GEH 10 Minuten	< 0,01	16	5	< 0,002
336154		GEH 30 Minuten	< 0,01	15	1,4	< 0,002
336138	40 g/L GEH	GEH 1 Minute	< 0,01	22	21	1,6

Labor-Nr.	Einsatzkonzentration	Bezeichnung	Blei mg/L	Barium mg/L	Eisen mg/L	Kupfer mg/L
336139		GEH 2 Minuten	< 0,01	15	1,3	< 0,002
336140		GEH 5 Minuten	< 0,01	15	0,37	< 0,002
336141		GEH 10 Minuten	< 0,01	16	0,1	< 0,002
336142		GEH 30 Minuten	< 0,01	26	< 0,01	< 0,002
336156	4 g/L Zeolith + 4 g/L GEH	Z + GEH 1 Minute	0,18	25	17	< 0,002
336157		Z + GEH 2 Minuten	< 0,01	16	12	< 0,002
336158		Z + GEH 5 Minuten	0,05	16	11	0,02
336159		Z + GEH 10 Minuten	0,05	27	10	0,025
336160		Z + GEH 30 Minuten	< 0,01	29	4	0,03
336162	8 g/L Zeolith + 8 g/L GEH	Z + GEH 1 Minute	0,24	24	15	0,052
336163		Z + GEH 2 Minuten	0,26	34	16	0,026
336164		Z + GEH 5 Minuten	0,11	17	10	0,012
336165		Z + GEH 10 Minuten	< 0,01	16	6,9	0,019
336166		Z + GEH 30 Minuten	< 0,01	14	0,24	0,022
336168	20 g/L Zeolith + 20 g/L GEH	Z + GEH 1 Minute	< 0,01	22	9	< 0,002
336169		Z + GEH 2 Minuten	< 0,01	21	8,2	< 0,002
336170		Z + GEH 5 Minuten	< 0,01	19	4,5	< 0,002
336171		Z + GEH 10 Minuten	< 0,01	15	1,7	< 0,002
336172		Z + GEH 30 Minuten	< 0,01	12	< 0,01	< 0,002

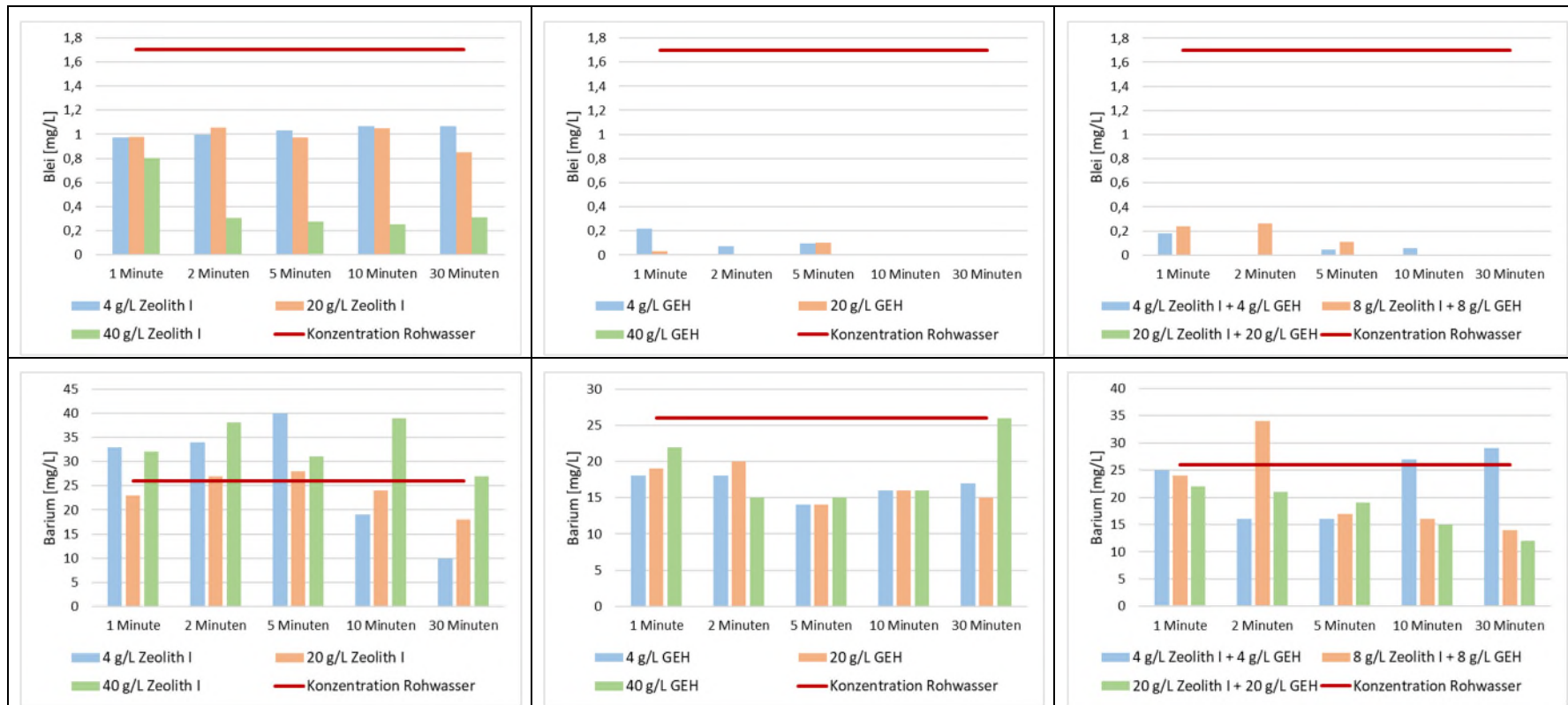


Abbildung 9: Blei- und Bariumgehalte der Versuchsansätze mit Zeolith, GEH und einer Mischung aus Zeolith und GEH nach unterschiedlichen Kontaktzeiten bei den Versuchen zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Thermalwasser des Geothermiekraftwerks Insheim.

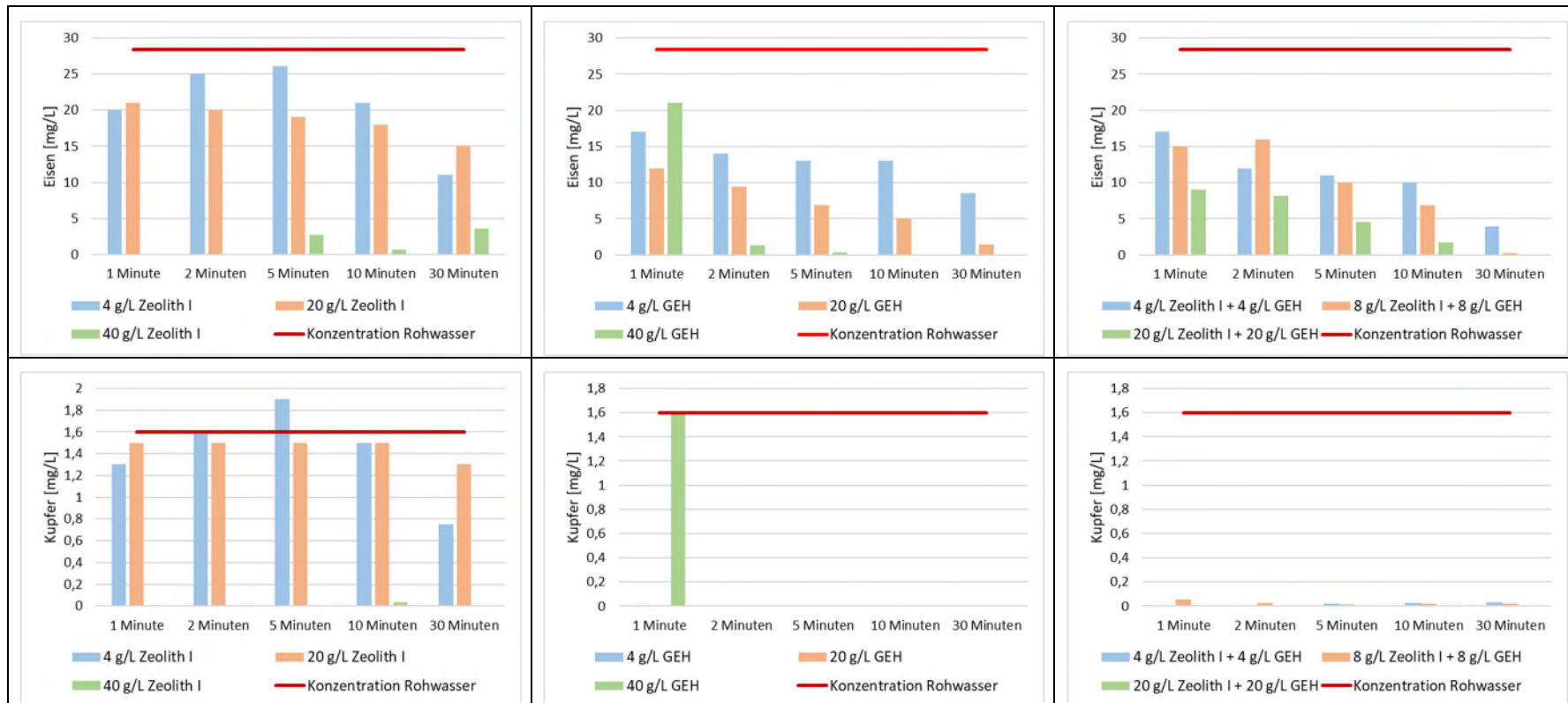


Abbildung 10: Eisen- und Kupfergehalte der Versuchsansätze mit Zeolith, GEH und einer Mischung aus Zeolith und GEH nach unterschiedlichen Kontaktzeiten bei den Versuchen zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Thermalwasser des Geothermiekraftwerks Insheim.

3.6 Arbeitspaket 3.3

In diesem Arbeitspaket wurden gemeinsam mit dem Projektpartner GFZ Experimente zur Entfernung des korrosiven und toxischen H_2S -Gases aus dem Thermalwasser der Therme Wien (Oberlaa) durchgeführt. Dabei wurde Thermalwasser als Mischung der beiden Förderbohrungen TH1 und TH2 in einen 1 m^3 Reaktionsstank geleitet, wo anschließend Eisenhydroxid (GEH) oder Eisenchlorid dem Thermalwasser zugegeben wurde. Das Gemisch wurde durch das Fluidmonitoringsystem des GFZ geleitet, die optimale Kontaktzeit durch Vor-Ort Messungen im FluMo, in einer Messkaskade (pH-Wert, spez. el. Leitfähigkeit, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt und Temperatur) und photometrischer Bestimmung des Sulfidgehalts optimiert. Anschließend wurde die Rückführbarkeit der gefilterten Partikel mit dem HydroGeoFilt Filtersystem in den Suspensionsbetrieb getestet. Die Messungen zeigten, dass diese Methode zur Entfernung von H_2S erfolgreich war, da H_2S nach kurzer Kontaktzeit aus dem Thermalwasser entfernt werden konnte. Es war zu beobachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Eisen als Eisen(III)chlorid höher war und diese im Falle des GEH von der Menge des zugegebenen Materials abhängt. Die Durchführung und Auswertung der Filterversuche zur Entfernung von H_2S an der Geothermieanlage Oberlaa wurden im zugesagten PERFORM Deliverable D3.3 mit dem Titel „*Report on evaluation of the H_2S removal technique*“ (siehe Anlage 2) eingereicht. Zudem wurden die Ergebnisse in einer Veröffentlichung im Journal of Environmental Chemical Engineering eingereicht und akzeptiert (Regenspurg, S., Iannotta, J., Zimmermann, F. J., Eichinger, F. (2020). Hydrogen sulfide removal from geothermal fluids by Fe(III).based additives. – Geothermal Energy 8, 1, 1-22.).

4 Wichtigste Erkenntnisse aus den Arbeitsinhalten

Im Forschungsvorhaben PERFORM wurden Methoden zur Entfernung von in Thermalwässern ungewollten Komponenten (Schwermetalle und H_2S), die zu Ausfällungen und Korrosion führen können, entwickelt. Die Methode zur Entfernung von H_2S wurde erfolgreich am Thermalwasser der Therme Wien (Oberlaa) in Österreich getestet und wird dort zukünftig dauerhaft eingesetzt. Die Feldversuche mit dem im Forschungsprojekt HydroGeoFilt entwickelten HydroGeoFilt Filtersystem unter moderaten Temperaturbedingungen zeigten im Projekt ebenfalls vielversprechende Ergebnisse. Das Filtersystem soll für die Anwendung bei hohen Temperaturen und Anlagendrücken weiter optimiert und getestet werden.