

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

### Abschlussbericht

### zum Teilprojekt TP6:

"Numerische Simulation geochemischer Reaktionen zwischen Wasserstoff, Formationsfluiden und Mineralbestand"

im Verbund-Forschungsvorhaben



Untersuchung der geohydraulischen, mineralogischen, geochemischen und biogenen Wechselwirkungen bei der Untertage-Speicherung von Wasserstoff in konvertierten Gaslagerstätten

Förderkennzeichen:	03SF0434B
Autoren:	Marco De Lucia, Michael Kühn
Projektlaufzeit:	01.07.2013 bis 31.12.2015
Zuwendungsempfänger:	Helmholtz-Zentrum Potsdam,
	Deutsches GeoForschungsZentrum -
	GFZ

Potsdam, Juli 2016

#### Kontaktadresse:

Dr. Marco De Lucia Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum – GFZ Sektion 3.4 - Fluidsystemmodellierung Telegrafenberg, 14473 Potsdam Tel.: +49 (0) 331 288-2829 Fax: +49 (0) 331 288-1529 E-Mail: delucia@gfz-potsdam.de URL: <u>http://www.gfz-potsdam.de</u>

### Inhaltsverzeichnis

1 Teil I - Kurzdarstellung	4
1.1 Aufgabenstellung	4
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4 Stand von Technik und Wissenschaft	
1.5 Eigene Veröffentlichungen	
2 Teil II - Eingehende Darstellung der Ergebnisse	9
<ul> <li>2 Teil II - Eingehende Darstellung der Ergebnisse</li> <li>2.1 Zustandsgleichung und Löslichkeitsmodelle für H<sub>2</sub> in Salzlösungen</li> </ul>	<b>9</b> 9
<ul> <li>2 Teil II - Eingehende Darstellung der Ergebnisse</li> <li>2.1 Zustandsgleichung und Löslichkeitsmodelle für H<sub>2</sub> in Salzlösungen</li> <li>2.2 Geochemische Modellierung von H2-induzierten Reaktionen in Batch-Versuchen</li> </ul>	<b>9</b> 9 14
<ul> <li>2 Teil II - Eingehende Darstellung der Ergebnisse</li> <li>2.1 Zustandsgleichung und Löslichkeitsmodelle für H<sub>2</sub> in Salzlösungen</li> <li>2.2 Geochemische Modellierung von H2-induzierten Reaktionen in Batch-Versuchen</li> <li>2.3 Charakterisierung räumlicher Heterogenität poröser Medien mittels geostatistischer Simulationen</li> </ul>	<b>9</b> 9 14 20

#### 1 Kurze Darstellung

#### 1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Teilprojektes *"Numerische Simulation geochemischer Reaktionen zwischen Wasserstoff, Formationsfluiden und Mineralbestand*" war die Entwicklung und Durchführung der Modellierung geochemischer Wechselwirkungen – Mineralalterationen und Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen – von Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und H<sub>2</sub>-Mischungen (z.B. mit CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) und Reservoirgesteinen auf unterschiedlichen zeitlichen und räumlichen Skalen. Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten aus anderen Teilprojekten des Vorhabens sollten als Datengrundlage zur integrierten Auswertung und zu quantitativen Prognosen unterschiedlicher Aspekte dienen. Die Ziele, die im Teilprojekt verfolgt wurden, waren wie folgt:

- 1) Erstellung eines Löslichkeitsmodells für H<sub>2</sub> für einen für Reservoirbedingungen relevanten Zielbereich von Druck, Temperatur und Chemismus
- 2) Modellierung der Batch-Experimente mit H<sub>2</sub>-Exposition aus anderen Teilprojekten
- 3) Untersuchung der Korrelationen zwischen den Parametern Porosität, Permeabilität, reaktiver Oberfläche sowie deren räumlicher Verteilung in porösen Medien aus 3D-Bildern auf mikroskopischer Skala mittels geostatistischer Methode
- 4) Parametrisierung und Durchführung von gekoppelten Modellen des reaktiven Transports

Gesamtziel des Vorhabens war es, die Qualität der Parametrisierung großskaliger geochemisch-hydraulisch gekoppelter Modelle zu erhöhen und so zu einem verbesserten Verständnis der zeitlichen Entwicklung der H<sub>2</sub>-Injektivität und Reaktivität der Speicherformation auf Reservoirskala zu kommen. Dabei spielen die Fluid-Fluid-Wechselwirkungen wie die Löslichkeit und die Thermodynamik und Kinetik der geochemischen Reaktionen eine wesentliche Rolle. Das Vorhaben trug durch die Auswertung der Experimente und durch den Einsatz von Modellen dazu bei, diese vielfältigen Aspekte besser zu verstehen und zu quantifizieren.

## 1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Teilprojekt "Numerische Simulation geochemischer Reaktionen zwischen Wasserstoff und Formationsfluiden und Mineralbestand" war Teil des Verbundvorhabens H2STORE, Förderkennzeichen 03SF0434.

#### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Teilprojekt hat planmäßig in Monat 12 von H2STORE begonnen. Grund dafür war der notwendige Vorlauf für die durchzuführenden Experimente und für die Bereitstellung ausreichend umfangreicher Messdaten für die weitere Bearbeitung und Simulation. Aufgrund von Verzögerungen beim Aufbau der Wasserstofflabore am GFZ sowie an anderen Instituten der Projektpartner, konnte nur ein Teil der ursprünglich geplanten Experimente erfolgen und rechtzeitig für eine ausführliche Auswertung zur Verfügung gestellt werden. Insbesondere fanden keine Durchflussexperimente statt. Die Ergebnisse der Batch-Experimente haben darüber hinaus keine geochemische Wirkung vom Wasserstoff auf die untersuchten Proben ergeben. Aus diesem Grundwurde im Projekt in Absprache zwischen den Partnern entschieden, gekoppelte Simulationen des reaktiven Transports nicht durchzuführen. Anstatt dessen wurde in diesem Teilprojekt intensiv das Problem der Sensitivitätsanalyse und der Visualisierung von hochdimensionalen Datenmengen bearbeitet, die insbesondere bei der geochemischen Modellierung vorkommen und ein noch nicht gelöstes Problem darstellen. In Kooperation mit Wissenschaftlern am GFZ, die ursprünglich nicht für Arbeiten in H2STORE geplant waren, wurde ein Konzept zur Entwicklung eines Visualisierungswerkzeuges für geochemische Modelle erstellt. Dieses neue Programmpaket ist für die Analyse von geochemischen Reaktionen in einem sehr umfangreichen Parameterbereich (Druck, Temperatur, Chemismus) anwendbar.

Da die geplanten Experimente aus den genannten Gründen nicht durchgeführt werden konnten, haben auch benötigte 3D-Bilder der mit Wasserstoff behandelten Proben von vor und nach den Experimenten gefehlt. Trotzdem wurde der gesamte Ablaufprozess zur Auswertung und Charakterisierung als auch zur darauf folgenden geostatistischen Simulation poröser Medien geplant, umgesetzt und erfolgreich abgeschlossen und kann eingesetzt werden, sobald ausreichende Daten verfügbar sind.

#### 1.4 Stand von Technik und Wissenschaft

Studien zur Wirtschaftlichkeit der geologischen Speicherung von Wasserstoff kamen in der Regel zum Schluss, dass in natürlichen Gesteinen aufgrund der niedrigen Temperaturen, der geringen Löslichkeit von Wasserstoff in den Formationsfluiden und der Langsamkeit der assoziierten Redoxprozesse ein eher nicht-reaktives Verhalten des Wasserstoffes zu erwarten ist (Lord et al., 2011). Eine abiotische Reaktion von Wasserstoff mit CO<sub>2</sub> zu Methan (*Fischer-Tropsch Reaktion*) ist nur bei Temperaturen über 300 °C und Drücken über 500 bar sowie bei Anwesenheit eines Eisen-Katalysators zu erwarten. Kurz vor Beginn des Teilprojektes sind allerdings sehr interessante Ergebnisse über die reduktive Auflösung von Pyrit und die Ausfällung von Pyrrothit unter Freisetzung von H<sub>2</sub>S in Verbindung mit H<sub>2</sub>-Beaufschlagung und bei niedriger Temperatur (<90 °C) veröffentlicht worden (Truche et al., 2013). Diese Reaktion bietet eine mögliche Erklärung für die Entstehung von H<sub>2</sub>S, das in einem französischen Stadtgas-Speicher festgestellt wurde. Allerdings konnten die Autoren diese Reaktion in Laborexperimenten nicht reproduzieren.

Es sind nur wenige experimentelle Daten zur Löslichkeit von  $H_2$  in Wasser bzw. salinaren Lösungen in der Literatur verfügbar (Wiebe et al., 1932; Pray et al., 1952; Crozier et al, 1974; Wiesenburg et al., 1979; Jáuregui-Haza et al., 2004). Aus diesen Daten lässt sich ableiten, dass die Wasserstofflöslichkeit über einen großen Druckund Temperaturbereich dem Henry Gesetz folgt (Jáuregui-Haza et al., 2004). Allerdings decken die verfügbaren Daten nicht den Salinitätsbereich ab, der in den natürlichen Formationsfluiden der zu untersuchenden Speicherformationen zu erwarten ist. Bei einer so niedrigen Löslichkeit, wie der von Wasserstoff (etwa zwei Größenordnungen geringer als die von  $CO_2$ ) könnten auch Aussalzungseffekte in Lösungen mit erhöhten Salinitäten relevant sein. Die Arbeiten im Projekt H2STORE hatten zum Ziel, diese bestehende Wissenslücke zu schließen.

#### 1.5 Eigene Veröffentlichungen

De Lucia M, Pilz P, Liebscher A, Kühn M (2015a): Measurements of H<sub>2</sub> solubility in saline solutions under reservoir conditions: preliminary results from project H2STORE, Energy Procedia 76, 487-494, doi:10.1016/j.egypro.2015.07.892.

De Lucia M, Jatnieks J, Sips M (2015b): GCex: a Visual Analytics approach for interactive exploration of geochemical models, Energy Procedia 76, 612-622, doi:10.1016/j.egypro.2015.07.881.

Henkel S, Pudlo D, Gaupp R and the H2STORE-Team (2013): Research sites of the H2STORE project and the relevance of lithological variations for hydrogen storage at depths, Energy Procedia 2013, 40; pp. 25-33.

Pudlo D, Ganzer L, Henkel S, Kühn M, Liebscher A, De Lucia M, Panfilov M, Pilz P, Reitenbach V, Albrecht D, Würdemann H and Gaupp R (2013): The H2STORE project: Hydrogen underground storage - a feasible way in storing electrical power in geological media? In: Hou, M. Z., Xie, H. & Were, P. (eds.): Clean Energy Systems in the Underground: Production, Storage and Conversion – Proceedings of the 3rd Sino-German Conference "Underground Storage of CO<sub>2</sub> and Energy", Goslar, Germany, 21-23 May 2013.

#### Internationale Konferenzen

De Lucia M, Jatnieks J, Sips M & Kühn M (2015): Introducing GCex: A Tool for Setup and Interactive Visual Exploration of Geochemical Simulations, Oral presentation at Goldschmidt 2015, Prague, Goldschmidt Abstracts 2015, 710.

De Lucia M, Pilz P (2015): Experimental investigations and geochemical modelling of site-specific fluid-fluid and fluid-rock interactions in underground storage of  $CO_2/H_2/CH_4$  mixtures: the H2STORE project, Poster presentation at EGU 2015, Vienna.

Jatnieks J, De Lucia M, Sips M & Dransch D (2015): Interactive Visual Analytics Approch for Exploration of Geochemical Model Simulations with Different Parameter Sets, Poster presentation at EGU 2015, Vienna.

De Lucia M, Kühn M (2015): Geostatistical analysis of 3D microCT images of porous media for stochastic upscaling of spatially variable reactive surfaces, Poster presentation at EGU 2015, Vienna.

Pilz P, De Lucia, M (2014): Investigating the chemical reactivity for hydrogen in sliciclastic sediments: two work packages of the H2STORE project. Poster Presentation at AGU 2014, San Francisco, USA.

Pudlo D, Ganzer L, Henkel S, Liebscher A, Kühn M, De Lucia M, Panfilov M, Pilz P, Reitenbach V, Albrecht D, Würdemann H & Gaupp R (2013): Hydrogen underground storage in siliciclastic reservoirs - intention and topics of the H2STORE project. Geophys. Res. Abstr., 15, EGU2013-4179-3.

#### 2 Teil II - Eingehende Darstellung der Ergebnisse

# 2.1 Zustandsgleichung und Löslichkeitsmodelle für H<sub>2</sub> in Salzlösungen

Die Recherche und Erweiterung der Datengrundlage bzgl. der Löslichkeit von Wasserstoff und Wasserstoffmischungen in Salzlösungen waren Schwerpunkte des Teilprojektes. Entsprechende Daten sind für die numerische Modellierung sowohl in Bezug auf die Migration von Wasserstoff im Untergrund, als auch bzgl. der Verfügbarkeit von Wasserstoff für geochemische und biologische Prozesse sehr wichtig. Die gezielte Auswertung der in dem Rahmen in TP5 durchgeführten Experimente ermöglichte es die bisher bestehende Wissenslücke zu schließen.

Eine umfassende Literaturrecherche am Anfang des Projektes hat ergeben, dass kaum experimentelle Daten über die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in Salzlösungen unter den zu erwartenden Reservoirbedingungen zur Verfügung stehen. Die verfügbaren Daten stammen zum großen Teil aus den 1970er Jahren (Wiesenburg et al., 1979) und sind entweder auf niedrige Drücke (1 bar) begrenzt oder lediglich für Salinitäten bis zur Meerwasserkonzentration (4 % NaCl) geeignet. Daten aus Versuchen unter erhöhten Drücken (bis 150 bar) und Temperaturen (bis 150 °C) stehen nur für salzfreie Lösungen zur Verfügung. Für hohe Salinitäten, die aus geologischen Porenspeichern bekannt sind, gab es bis zum Projekt H2STORE keine Informationen. Die verfügbaren Daten und die sich daraus ergebene Vorhersage der Modelle sind in Abbildung 1 zusammenfassend dargestellt.



Abbildung 1: Überblick über die wenigen in der Literatur verfügbaren experimentellen Daten der H<sub>2</sub>-Löslichkeit und deren Vergleich mit den Vorhersagen der geochemischen Modelle (Details zu den Berechnungen im Text). Verändert aus De Lucia et al., 2015b.

Die Löslichkeit eines Gases in Wasser kann durch ein modifiziertes Henry-Gesetz berechnet werden, welches das nicht-ideale Verhalten des Gases bei höherem Druck berücksichtigt (De Lucia et al., 2012):

$$a_{H2(aq)} = \frac{\varphi_{H2}P_{H2}}{K_h} \cdot \exp\left\{-\frac{\bar{v}_{H2}}{RT}(P_{H2}-1)\right\},\,$$

wobei  $a_{H2(aq)}$  die Aktivität der gelösten Spezies  $H_2$ ,  $P_{H2}$  der Gaspartialdruck,  $v_{H2}$  das durchschnittliche scheinbare Molarvolumen von Wasserstoff im Druckbereich [1, P], Fugazitätskoeffizient und  $K_h$  die Henry Konstante sind.  $\varphi_{H2}$ der Der Aktivitätskoeffizient, der den funktionellen Zusammenhang der Aktivität mit der tatsächlichen Konzentration herstellt, wird mit Hilfe erweiterter Ansätze der Debye-Hückel- oder Pitzer-Theorie durch geochemische Simulatoren berechnet. Der Fugazitätskoeffizient muss dagegen mit einer Zustandsgleichung (im Folgenden abgekürzt mit EOS, aus dem Englischen Equation Of State) für Wasserstoff ermittelt werden. Als Ergebnis der Literaturrecherche wurde festgestellt, dass insbesondere für höhere Drücke und Temperaturen wesentlich umfangreichere Daten vorhanden sind. Es sind zahlreiche PVT-Daten und daraus resultierende EOS unterschiedlicher Ansätze für reines H<sub>2</sub> vorhanden (z.B. Sakoda et al., 2012). Für die Ziele dieses Vorhabens wurde eine viriale Zustandsgleichung ausgewählt (Spycher und Reed, 1988), welche die Kriterien der notwendigen Genauigkeit und der erwünschten Rechengeschwindigkeit erfüllt, die Voraussetzung für eine Implementierung in einen Simulator für reaktiven Transport sind. Es handelt sich hierbei um eine bzgl. des Drucks expliziten Virialgleichung dritter Ordnung mit sechs experimentellen Parametern (a bis f), welche die Dichte der Gasphase mit sehr hoher Genauigkeit abbilden kann. Mit dieser Gleichung lässt sich der Fugazitätskoeffizient eines Gases extrem schnell errechnen, was sehr vorteilhaft für die geochemische Modellierung ist.

$$\frac{PV}{nRT} = Z = 1 + \left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c\right)P + \left(\frac{d}{T^2} + \frac{e}{T} + f\right)P^2$$

In der Gleichung ist P der absolute Druck in bar, n die Masse Wasserstoff in mol, R die allgemeine Gaskonstante, V das Molarvolumen des Gases und T die Temperatur in Kelvin.

Die erste Messreihe, mit der Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur im TP5 durchgeführt wurde, zielte auf PVT-Daten von reinem Wasserstoff und diente sowohl

zur Überprüfung der Apparatur als auch zur Abdeckung eines P-T-Bereiches, der bislang in dieser Form noch nicht in der Literatur publiziert wurde. In diesen Versuchen wurde schrittweise eine bekannte, gemessene Menge n an Wasserstoff in den Autoklaven gepumpt, wobei am Anfang ein Vakuum erzeugt wurde und der Wasserstoff bei einer bestimmten Temperatur T expandiert; dabei wurde der Druck Pabgelesen. Sobald sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurde erneut eine Menge H<sub>2</sub> in den Autoklaven gegeben, so dass der Druck dementsprechend stieg. Die auszuwertenden experimentellen Daten, beinhalten daher jeweils drei Werte für Zustandsgrößen ( $n_i$ ,  $T_i$ ,  $P_i$ ), die das des Fluid im Autoklaven vollständig beschreiben. Nach Aufstellung der Zustandsgleichung für zwei unterschiedliche Zustände *i* und *j* und anschließender Subtraktion beider Seiten, und nach einfacher Umstellung erhält man die Form:

$$\frac{V_i - V_j}{R} - \frac{n_j T_j}{P_j} - \frac{n_i T_i}{P_i} = a \left( \frac{n_i}{T_i} - \frac{n_j}{T_j} \right) + b(n_i - n_j) + c(n_i T_i - n_j T_j) + d \left( \frac{n_i P_i}{T_i} - \frac{n_j P_j}{T_j} \right) + e(n_i P_i - n_j P_j) + f(n_i P_i T_i - n_j P_j T_j)$$

Da das Volumen des Autoklaven in erster Näherung konstant ist, kann diese Gleichung genutzt werden, um eine Regression der Koeffizienten *{a, ..., f}* aus Paaren von gemessenen Daten zu ermitteln. Tabelle 1 bildet die so gewonnenen Koeffizienten ab. Daten aus Sakoda et al. (2012) für höhe P-T-Werte, die mit der im Projekt verfügbaren Apparatur nicht erreichbar waren, wurden dabei in die Regression mit einbezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 1: Koeffizienten der virialen Zustandsgleichung aus den im TP5 durchgeführten Experimenten. Die Genauigkeit der Zustandsgleichung wurde insbesondere bei niedrigen Pund T-Bedingungen verbessert.

	Spycher and Reed, 1988	H2STORE
а	-12,5908	-1,158 30 E+2
b	0,259 78	7,230 62 E−1
c	-7,247 30 E-5	−5,951 11 E−4
d	0,471 94 E−2	1,219 98 E−1
е	-2,699 62 E-5	−5,606 51 E−4
f	2,156 22 E-8	6,317 37 E-7



Abbildung 2: Vergleich der Zustandsgleichung mit den in H2STORE abgeleiteten Koeffizienten und Dichtedaten von Sakoda et al., (2012).

Die mit der gleichen Apparatur durchgeführten H<sub>2</sub>-Löslichkeitsversuche in Frisch- und Salzwasser wurden unter Anwendung der zuvor bestimmten Zustandsgleichung ausgewertet. Diese konnte nur indirekt erfolgen, denn die Apparatur misst nur den Druck, der im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur herrscht, und die Menge des injizierten Wasserstoffes  $N_{tot}$ . Das gesamte Volumen des Autoklaven und die Masse des Lösungsmittels sind am Anfang jedes Versuches bekannt. Zunächst wird das Volumen des Lösungsmittels durch gängige PVTx-Modelle für Salzwasser (Rowe und Chou, 1970) berechnet; auf diese Weise wird das Volumen  $V_{gas}$  bestimmt, das für die Gasphase zur Verfügung steht. Sobald  $V_{gas}$  bekannt ist, wird die Zustandsgleichung erneut herangezogen, um die Menge an H<sub>2</sub> in der Gasphase zu berechnen:

$$N_{gas} = \frac{V_{gas}}{R} \left( \frac{T}{P_{H2}} + \frac{a}{T} + b + cT + \frac{dP_{H2}}{T} + eP_{H2} + fP_{H2}T \right)^{-1}$$

worin  $P_{H2}$  der Partialdruck des Wasserstoffs (korrigiert durch den Wasser-Dampfdruck) ist. Aus der Differenz zwischen der injizierten Menge H<sub>2</sub>  $N_{tot}$  und  $N_{gas}$  resultiert die Menge an gelöstem Wasserstoff. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in den Abbildungen 3 und 4 jeweils als Funktion von Temperatur und Druck und im Vergleich

zu den bislang verfügbaren Modellen dargestellt. Die gemessene Löslichkeit von H<sub>2</sub> in Wasser mit 20 % NaCl ist um einen Faktor 5 bis 10 größer als die Modelle vorhergesagt haben. Wiederholungsexperimente mit veränderten Wasser/Gas-Volumenverhältnissen (gleichfarbige Punkte Regressionslinien und in den Abbildungen) stellten die Reproduzierbarkeit der Messungen und der Auswertungsmethode sicher: die experimentelle Unsicherheiten sind deutlich kleiner als die beobachteten Effekte.



Abbildung 3: Auswertung der Löslichkeitsversuche von H<sub>2</sub> in Frischwasser (links) und Salzlösungen (rechts) im Vergleich mit den bislang verfügbaren Modellen. Die gleichfarbigen Punkte (und Regressionslinien) zeigen Versuche mit unterschiedlichen Gas/Wasser-Verhältnissen.



Abbildung 4: Löslichkeit von H<sub>2</sub> in Frischwasser und Salzlösungen als Funktion von Druck und Temperatur.

Die starke Abweichung zwischen den in H2STORE experimentell bestimmten und den mit den Modellen berechneten Löslichkeiten, ist nicht erklärbar. Auf der einen Seite ist

der Autoklav zwar nicht die optimale Apparatur für solche hochpräzisen und kurzzeitigen Messungen, da sein großes Volumen (1.25 dm<sup>3</sup>) und die Genauigkeit der angeschlossenen Sensorik eher für Langzeitversuche an Gesteinsproben konzipiert sind. Aufgrund des Volumens sind signifikante Messfehler und Undichtigkeiten nicht vollkommen auszuschließen. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl die Daten für die Parametrisierung der Zustandsgleichung, als auch die Messungen der Löslichkeit in der gleichen Apparatur bestimmt wurden, sollten sich systematische Fehler automatisch korrigieren. Eine Sensitivitätsstudie hat weiterhin gezeigt, dass ein Messfehler von circa 12 % in den gemessenen Parametern Druck oder Menge H2 zum großen Teil die Abweichungen zwischen den Modellen und Experimenten erklären würde. Die Höhe der Messfehler scheint bezogen auf die eingesetzte Sensorik zu hoch zu sein. Schließlich ergaben Wiederholungsmessungen mit unterschiedlichen Mengen an Salzwasser vergleichbare Werte, was für die Korrektheit des Auswerteverfahrens und für die Reproduzierbarkeit der Versuche spricht. Aus Zeitmangel war es im Projektverlauf nicht mehr möglich, weitere Löslichkeitsversuche durchzuführen. Dies stellt unserer Ansicht nach eine Priorität für die Zukunft dar. Wenn sich die in H2STORE erzielten Ergebnisse bestätigen, müsste man eine deutlich höhere Löslichkeit von Wasserstoff in Salzlösungen annehmen, was praktische Konsequenzen für die Speicherung in porösen Medien hätte.

### 2.2 Geochemische Modellierung von H<sub>2</sub>-induzierten Reaktionen in Batch-Versuchen

Eine gewisse Anzahl an Laborexperimenten mit H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung von Gesteinsproben unterschiedlicher Standorte wurde in der Projektlaufzeit durchgeführt. Darunter befanden sich je ein Versuch mit Gestein aus dem Rotliegenden vom Standort in der Altmark (Experimente: TP1, Analytik: TP3) und unterschiedliche Kernprobe vom Standort Ketzin (Experimente und Analytik: TP5).

Im Fall der Gesteinsprobe aus der Altmark, wurde einerseits vor der Inkubation die Ausgangslösung analysiert bei 25 °C . Andererseits wurden die experimentellen Bedingungen für 120 °C und bei einem hohen Partialdruck CO<sub>2</sub> reproduziert (Abbildung 5).



Abbildung 5: Berechnete Sättigungsindizes unterschiedlicher Mineralphasen für die Experimente einer synthetischen Sole mit Kernproben des Standorts Altmark. Die Sättigungsindizes sind dargestellt in Abhängigkeit von Temperatur, thermodynamischer Datenbank und Anwesenheit von CO<sub>2</sub> im Autoklav.

Die Sulfate Anhydrit und Baryt sind über den gesamten Temperaturbereich untersättigt und daher wird erwartet, dass sie sich lösen während der Versuche. Die Sättigung von Calciumcarbonat (Calcit) ist wiederum Temperatur- und CO<sub>2</sub>-abhängig. Es könnte also beim Aufheizen der Probe auf Reservoirtemperatur ausfallen und sich wiederum lösen, wenn bei Versuchsende der Autoklav geöffnet wird und Raumtemperatur annimmt. Analysen untermauern, dass nach der Inkubation (Abbildung 6) die Sulfatkonzentration in der Lösung der Sättigung von Baryt und Anhydrit entspricht für 120 °C. Es ist davon auszugehen, dass anhydritischer Zement während des Versuchs aus der Kernprobe gelöst wurde. Das wird nicht auf die Wirkung von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> zurückgeführt, sondern auf die Zusammensetzung der synthetischen Lösung.

Für die Berechnungen in Abbildung 5 wurden verschiedenen Salze (Hydrophillit = CaCl<sub>2</sub> oder Sylvin = KCl) mit berücksichtigt, weil diese die einzige Möglichkeit für die beobachtete Erhöhung der Chloridkonzentrationen darstellen. Insbesondere Sylvin ist nahezu gesättigt in der Ausgangslösung vorhanden, was darauf hindeutet, dass solche Salze bei der Probenvorbereitung (Trocknung) sehr wahrscheinlich ausgefallen und nach der Inkubationszeit wieder in Lösung gegangen sind.



Abbildung 6: berechnete Sättigungsindizes nach Beaufschlagung mit H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>.

Der große Unterschied bei Goethit und Haematit, zwei exemplarisch ausgewählte *Proxies* für Eisenoxide und –hydroxide, zwischen den eingesetzten Datensätzen von einerseits *IInI.dat* (basierend auf Debye-Hückel) und andererseits *Pitzer* ist der mangelhaften Berücksichtigung der Redox-Prozessen mit Letzterem zuzuschreiben. Bei höheren Temperaturen ist der *IInI.dat* Datensatz trotz der erhöhter Salinität, die entsprechend die Verwendung des Pitzer-Datensatzes empfiehlt, verlässlicher.

Auch bei den Experimenten mit Kernmaterial aus Ketzin (TP 5), konnten durch die H<sub>2</sub>-Beaufschlagung keine eindeutigen Auswirkungen gegenüber Vergleichsversuchen ohne Wasserstoff festgestellt werden. Alle beobachteten Effekte waren nicht signifikant und ließen sich wiederum über die experimentellen Randbedingungen erklären, insbesondere die Verdampfung von Wasser während der Experimente und die Auflösung von Salzen und anhydritischem Zement, die bei der Präparation der Kernprobe stattgefunden haben könnten.

Die wasserstoffinduzierten Reaktionen im System, wurden durch umfangreiche Modellierungen von binären bis quaternären Mineralkombinationen überprüft, durch die systematische Suche nach thermodynamisch favorisierten abiotischen Reaktionen mit H<sub>2</sub>. Diese Art der kombinatorischen Untersuchung ist ähnlich zu der von Fischer et al. (2013). In dem Rahmen wurden alle Minerale, die sich in zwei thermodynamischen Datensätzen befinden (*IInI.dat* und *thermoddem* von BRGM) über einem großen Bereich verschiedener Temperaturen, Redoxpotenziale und Partialdrücke Wasserstoff untersucht. Die daraus resultierenden und zu modellierenden Kombinationen machen mehrere 100.000 Simulationen notwendig. Die Ergebnisse zeigten vor allem, dass nur wenige Minerale bei niedrigen Temperaturen (< 120 °C) eine signifikante Reaktivität aufweisen. Darüber hinaus sind diese Minerale in den Gesteinsproben der im Projekt H2STORE untersuchten Standorte kaum oder nicht vorhanden. Allerdings muss man bedenken, dass eine so extensive kombinatorische Untersuchung auch für viele Mineralkombinationen zu nicht-physikalischen Ergebnissen geführt hat, weil die beteiligten Minerale nicht im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander existieren können und aus diesem Grund Konvergenzprobleme auftreten. Die Anzahl an Mineralkombinationen, bei denen Konvergenzprobleme auftraten, machte es unmöglich, die einzelnen Simulationen noch weiter und im Detail zu analysieren, um möglicherweise Anzahl erfolgreicher Simulationen zu erhöhen. Die reduktive Auflösung von Pyrit mit Ausfällung von Pyrrhotit und Freisetzung von H<sub>2</sub>S war im Rahmen der gesamten Untersuchungen der einzige Reaktionspfad, der eindeutig bei Temperaturen unter 120 °C stattfinden könnte. Diese chemische Reaktion wäre bei einer H<sub>2</sub>-Speicherung ungünstig, denn das injizierte H<sub>2</sub> würde so reaktiv verbraucht werden. Weiterhin könnte die Auflösung von Pyrit zu einer Schädigung des Gesteins führen. Durch die Entwicklung und den Einsatz der Software GCex (De Lucia et al., 2015b) ist es nunmehr zum ersten Mal möglich, eine so umfangreiche Sensitivitätsanalyse mit Blick auf die Thermodynamik der Prozesses durchzuführen, und die Ergebnisse von Truche et al. (2013) zu ergänzen und in einer innovativen Art und Weise synthetisch darzustellen.

Diese Art der Visualisierung multivariater Verhältnisse unterschiedlicher Eingangs- und Ausgangsvariablen wird Stacked Parameter Relation (SPR, Abbildung 7) genannt. SPR ist modellunabhängig und eignet sich, beliebige multivariate Modelle darzustellen. Mit ihr lassen sich bis zu fünf oder mehr kontinuierliche oder auch qualitative Variablen in einem Diagramm darstellen. Es dient so als wichtiges Instrument zur Exploration von komplexen, mehrdimensionalen Datensätzen. Der Einsatz dieses Werkzeugs für die geochemische Modellierung von Wasserstoffreaktionen und die Implementierung in das Open-source Werkzeug GCex wurde auf verschiedenen internationalen Konferenzen präsentiert und in De Lucia et al. (2015b) veröffentlicht.



Abbildung 7: Skizze des Aufbaus der **Stacked Parameter Relationship** (SPR) - Diagramme Die verschiedenen Eingangsvariablen werden ineinander verschachtelt, so dass eine Hierarchie der x-Achsen entsteht, über die es möglich ist, 5- oder 6-dimensionale Parameterräume darzustellen.

Im konkreten Fall der Pyrit-Pyrrhotitreaktion wurden die Abhängigkeiten von folgenden Parametern untersucht:

- Salzgehalt des Formationsfluids von 0.01 mol/kg Wasser NaCl bis zu 4 mol/kg Wasser;
- 2) Temperatur von 25 bis 75 °C;
- 3) Partialdruck des H<sub>2</sub> von 1 bis 10 atm;
- Anwesenheit von Puffern, die den pH des Systems jeweils im basischen (Anwesenheit von Calcit) oder im sauren Bereich (höherer Partialdruck CO<sub>2</sub>) puffern;
- 5) Auswahl der thermodynamischen Datensätze für die Modellierung.

Die Variationen der einzelnen Parameter ergab 1.800 mögliche Mineral-Kombinationen, die mit dem geochemischen Simulator PHREEQC berechnet wurden. Wie die Ergebnisse in

Abbildung 8 zeigen, findet in saurem Milieu keine Reaktion statt. Sie tritt geringfügig im nicht gepufferten System auf und ist favorisiert im alkalischen Milieu. Die Reaktion ist positiv korreliert mit der Temperatur. Die Ionenstärke der Formationsfluide hat einen nur begrenzten Einfluss auf die Thermodynamik der Reaktion. Interessanterweise ist ein spiegelbildliches Verhalten je nach verwendetem Datensatz zu beobachten. Mit der *Ilnl.dat* Datenbank korreliert die Reaktion negativ bei niedrigen und positiv bei höheren Temperaturen und umgekehrt, wenn die *thermoddem* Datenbank eingesetzt wird. Diese Beobachtung ist ein Beispiel für Nicht-Linearität geochemischer Modelle, was über SPR-Abbildungen sehr anschaulich visualisiert werden kann.



Abbildung 8: Darstellung der Sensitivität der Pyrit-Pyrrhotit-Reaktion ausgelöst durch Wasserstoff in Abhängigkeit der Salinität, Temperatur, den pH-Bedingungen sowie der thermodynamischen Datensätze (Modif. aus De Lucia et al., 2015b).

Weitere kinetische Modellierungen der Pyrit-Pyrrhotit-Reaktion basierend auf einer Parametrisierung mit Literaturdaten (Palandri und Kharaka, 2004) haben ergeben, dass diese extrem langsam verläuft (Größenordnung: 0,01 mol Pyrit pro m<sup>3</sup> Gestein wird in 10.000 Jahren gelöst). Das heißt, dass sie auf der Zeitskala einer möglichen Untergrundspeicherung praktisch irrelevant wäre. Ein Vergleich mit Daten aus Experimenten wäre notwendig, um die Unsicherheit der Parametrisierung zu verringern.

## 2.3 Charakterisierung räumlicher Heterogenität poröser Medien mittels geostatistischer Simulationen

Die in TP3 (Universität Jena) erzeugten 3D-Bilder poröser Medien mittels Mikro-CT-Scans bildeten eine vielversprechende Datengrundlage, um eine innovative Charakterisierung der Heterogenität auf Porenskala und deren Korrelation mit Eigenschaften wie der reaktiven Oberfläche, Porosität und Permeabilität zu Die grundlegende Idee ist eine Bildverarbeitungsmethode entwickeln. mit Simulationen zu geostatistischen kombinieren, um gleich wahrscheinliche Realisierungen von 3D-Porenräumen zu erzielen. Durch den Vergleich zwischen Bilder vor und nach den Experimenten, ist es möglich, Korrelationen abzuleiten, die auf höhere Skalen (m bis dam) übertragbar sind. Die am Anfang des Vorhabens durchgeführte Literaturrecherche hat ergeben, dass weder im kommerziellen noch im open source-Bereich eine geeignete Software verfügbar ist, mit der die angestrebte Auswertung und Simulation der porösen Medien hätte vorgenommen werden können. Darüber hinaus existierte auch keine Software, deren Effizienz ausreicht, um die sehr großen Datensätze von 3D-Bildern zu verarbeiten. Solche Datensätze bestehen aus stacks von circa 1.000 2D-Bilder jeweils mit rund 1000<sup>2</sup> Pixeln. Es war daher notwendig, die entsprechenden Instrumente selbst zu entwickeln.

Ein Teil der Funktionen, insbesondere die für die Visualisierung, konnten effizient über etablierte *open source*-Bibliotheken wie VTK implementiert werden. Aufgrund der vorhandenen Erfahrung bei der Entwicklung und Anwendung von HPC- (*High Performance Computing*) Infrastruktur sowie der Notwendigkeit der Parallelisierung und Skalierbarkeit der eingesetzten Computerwerkzeuge, wurde eine Kombination aus FORTRAN und C/C++ Routinen in Verbindung mit der Programmierumgebung und - sprache R eingesetzt. Es wurden Instrumente zur Konversion und zur Visualisierung von 3D-Bildern implementiert, die sowohl interaktiv in der R Programmierumgebung als auch mit anderen in der wissenschaftlichen Gemeinschaft etablierten Werkzeugen wie ParaView zusammen verwendet werden können.



Abbildung 9: Konversion und Export von 3D-Bildern der porösen Medien in unterschiedlichen Formaten wurden implementiert, darunter ein VTK Format für Visualisierung mit ParaView (www.kitware.org).

Die Algorithmen und Softwareinstrumente für geostatistische Simulationen von 3D-Porenstrukturen sind ein viel versprechendes Forschungsfeld. Zwei Klassen von Simulationsverfahren wurden mit besonderem Interesse für das Vorhaben verfolgt: die Variogramm-basierte Methode der *Sequential Indicator Simulation* (*SISIM*) auf einer Seite (Soares, 1998; Nunes et al., 2010), und die Klasse der Methode basierend auf *Multiple Point Geostatistics (SNESIM, IMPALA)* auf der anderen (Straubhaar et al., 2011; Huang et al., 2013; Zhang et al., 2015).

Die Berechnung der experimentellen Variogramme solcher 3D-Bilder ist die Voraussetzung für den Einsatz von SISIM. Das Variogramm – auch räumliche Autokorrelationsfunktion genannt - einer räumlichen Variable f ist wie folgt definiert:

$$\gamma\left(\vec{h}\right) = \frac{1}{2} \left[ E\left(f\left(x+\vec{h}\right) - f(x)\right)^2 \right]$$

Das Variogramm ist eine möglicherweise anisotrope (richtungsabhängige) Funktion bei der die Entfernung  $\vec{h}$  als Vektor dargestellt wird.

Jedes Voxel (Punkt) eines 3D-Bildes kann einer bestimmten Mineralphase zugeordnet werden. Es wird so für jedes Mineral eine Variable definiert, die den Wert 1 annimmt wenn der Voxel zu diesem Mineral gehört und ansonsten 0 gesetzt wird. Solche Variablen werden Indikatoren genannt: experimentelle, direkte und gekreuzte Variogramme solcher Variablen, zusammen mit den experimentellen Histogrammen (statistische Momente der zweiten Ordnung), bilden die Grundlage der geostatistischen Charakterisierung. Eine extrem effiziente OpenMP-basierte und parallelisierte Implementierung der Berechnung der Variogramme (Abbildung 10) ermöglicht die Auswertung eines Datensatzes in wenigen Minuten. Der in der Abbildung gezeigte Datensatz aus dem Buntsandstein des Norddeutschen Beckens enthält 1024 x 1024 x 960 Voxel und fünf verschiedene Mineralphasen im Porenraum. Mit keiner der bislang verfügbaren Software-Pakete wäre diese Berechnung in einer vergleichbaren Zeit möglich gewesen.



Abbildung 10: Experimentelle Variogramme der Indikatoren in den drei Hauptrichtungen für drei Mineralbestandteile im 3D-Bild. Diese Variogrammfunktionen kommen zum Einsatz für die Simulation von porösen Medien mit der Methode der "Sequential Indicator Simulation".

Wenn die experimentellen Variogramme bekannt sind, wird eine lineare Kombination von Basisfunktionen, sogenannte "Variogrammmodelle", darauf angepasst. Die resultierenden Gleichungen werden direkt im SISIM-Algorithmus verwendet. In Abbildung 11 sind zwei 2D-SISIM-Realisationen des porösen Mediums von Abbildung 10 gezeigt, die mit unterschiedlichen Variorammodellen erzeugt worden sind. Jeweils nur eine spherische Komponente und die Summe eines "Nugget-Effektes", einer spherischen und einer gaußschen Komponente. Wie auch im Bild erkennbar ist, weißt diese Simulationsmethode eine hohe Sensitivität bzgl. der Modellierungsannahmen auf. Das bedeutet, dass eine sehr genaue Anpassung bei der Erstellung der Simulationen durchgeführt werden muss, was den gesamten Ablaufplan erschwert. Die Implementierung dieser Methode erfolgte basierend auf bestehenden opensource-Komponenten wie SGeMS ("Stanford Geostatistical Modeling Software"), die in unsere Softwareumgebung integriert wurde.



Abbildung 11: Zwei exemplarische 2D-Simulationen durch "Sequential Indicator Simulation" (SISIM) mit zwei unterschiedlichen Variogrammodellen weisen auf eine hohe Sensitivität der Modelliererannahmen hin.

Die zweite für diese Aufgabe verfolgte Klasse von geostatistischen Methoden basiert nicht auf Variogrammen sondern auf "Multiple Points". Hier wird kein analytisches Modell erzeugt, mit dem die Simulationen erfolgen; sondern eines, das auf der Häufigkeit von "Patterns", die im "Training image" vorkommen, basiert. Diese Methoden sind deutlich aufwendiger hinsichtlich ihrer Implementierung und Berechnung und daher wurde entschieden, eine kommerzielle Software zum Einsatz zu bringen. Es handelt sich dabei um einen patentierten, parallelen Algorithmus (*IMPALA*), der über die Software *Isatis* verfügbar ist. Weitere Methoden (insbesondere *SNESIM*) sind als open-source Software verfügbar und könnten in Zukunft im Arbeitsablauf integriert werden. Die MPG-Methode wie IMPALA ergibt realistischere Simulationen als SISIM, wie in Abbildung 12 deutlich zu erkennen ist. Problem ist, dass sie nicht auf größeren Bildern skalieren . Diese haben weiterhin den Vorteil, nahezu unabhängig von Modelliererannahmen zu sein.



Abbildung 12: Erzeugung von IMPALA (Multiple Point Geostatistics) Simulationen aus einem Trainingsbild. Auf der rechten Spalte sind vier gleich-wahrscheinliche Simulationen abgebildet.

Im Rahmen der Vorhabenslaufzeit herrschte ein Mangel an 3D-Bildern ausreichender Auflösung von Kernmaterial vor und nach Exposition mit H<sub>2</sub>. Das hat dazu geführt, dass eine entsprechende Auswertung für H2STORE-Standorte nicht erfolgt ist. Der nächste Schritt im Arbeitsablauf wäre die Bestimmung von Eigenschaften, wie die zugängliche reaktive Oberfläche von allen Mineralphasen (exemplarisch in Abbildung 13 dargestellt) gewesen. Die Analyse der Änderungen im porösen Medium aufgrund der Experimente wäre dann die Grundlage für die Erzeugung von Korrelationen zwischen Mineralalterationen und Porosität sowie Permeabilität. Diese innovative Methode ermöglicht die Parametrisierung der Kinetik der Reaktionen als auch die Skalierung der räumlichen Heterogenitäten. Die entsprechende Software wurde im Rahmen von H2STORE entwickelt und zusammengestellt und ist für zukünftige Arbeiten verfügbar.



Abbildung 13: Zugängliche reaktive Oberfläche bestimmt durch Zählung der Voxel an der Grenze zwischen Porenraum und jeweiliger Mineralphase

#### 2.4 Literatur

Crozier T, Yamamoto S (1974): Solubility of Hydrogen in Water, Seawater, and NaCl Solutions, Journal of Chemical and Engineering Data. Vol. 19, 3.

De Lucia M, Bauer S, Beyer C, Kühn M, Nowak T, Pudlo D, Reitenbach V, Stadler S (2012): Modelling CO2-induced fluid-rock interactions in the Altensalzwedel gas reservoir. Part I: from experimental data to a reference geochemical model, Environmental Earth Sciences, 67, 2, p. 563-572.

De Lucia M, Kühn M (2013): Coupling R and PHREEQC: Efficient Programming of Geochemical Models, Energy Procedia, 40, p. 464-471.

De Lucia M, Pilz P, Liebscher A, Kühn M (2015a): Measurements of H2 solubility in saline solutions under reservoir conditions: preliminary results from project H2STORE, Energy Procedia 76, 487- 494, doi:10.1016/j.egypro.2015.07.892.

De Lucia M, Jatnieks J, Sips M (2015b): GCex: a Visual Analytics approach for interactive exploration of geochemical models, Energy Procedia 76, 612-622, doi:10.1016/j.egypro.2015.07.881.

Fischer S, Liebscher A, De Lucia M, Hecht L (2013): Reactivity of sandstone and siltstone samples from the Ketzin pilot CO2 storage site-Laboratory experiments and reactive geochemical modeling, Environmental Earth Sciences, 70, 8, p. 3687-3708.

Huang T, Lu D-T, Li X, Wang L (2013): GPU-based SNESIM implementation for multiple-point statistical simulation, Computers & Geosciences 54, p. 75–87.

Jáuregui-Haza, Pardillo-Fontdevila, Wilhelm, Delmas (2004): Solubility Of Hydrogen And Carbon Monoxide In Water And Some Organic Solvents, Latin American Applied Research 34:71-74.

Lord, Kobos, Klise, Borns (2011): A life cycle cost analysis framework for geologic storage of hydrogen: a user's tool, Scientific Report of Sandia National Laboratories, SAND2011-6221.

Nunes R, Almeida J (2010): Parallelization of sequential Gaussian, indicator and direct simulation algorithms, Computers & Geosciences 36, p. 1042–1052.

Parkhurst DL, Appelo CAJ (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2), U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, CO.

Pray HA, Schweickert CE, Minnich B (1952): Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at elevated temperatures, industrial and engineering chemistry, Vol. 44 (5), 1146-1151.

Rowe AM, Chou JCS (1970): Pressure–volume–temperature–concentration relation of aqueous NaCl solutions. J. Chem. Eng. Data 15, 61-66.

Sakoda N, Shindo K, Motomura K, Shinzato K, Kohno M, Takata Y, Fujii M (2012): Burnett PVT Measurements of Hydrogen and the Development of a Virial Equation of State at Pressures up to 100 MPa, Int J Thermophys 33, 381-395.

Soares A (1998): Sequential indicator simulation with correction for local probabilities, Mathematical Geology 30, 761–765.

Straubhaar J, Renard P, Mariethoz G, Froidevaux R, Besson O (2011): An Improved Parallel Multiple-point Algorithm Using a List Approach, Math Geosci 43: 305–328.

Spycher N, Reed M. (1988): Fugacity coefficients of H2, CO2, CH4, H2O and of H2O-CO2-CH4 mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling, Geochim Cosmochim Acta 52, 739-749.

Tedds S, Walton A, Broom P, Book D (2011): Characterisation of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs, Faraday Discuss., 151, 75-94.

Truche L, Jodin-Caumon MC, Lerouge C, Berger G, Mosser-Ruck R, Giffaut E, Michau N (2013): Sulphide mineral reactions in clay-rich rock induced by high hydrogen pressure. Application to disturbed or natural settings up to 250°C and 30 bar, JChem Geo 351, 217-228.

Wiebe R, Gaddy VL, Heiivs C (1932): Solubility of Hydrogen in Water at 25°C, from 25 to 1000 Atmospheres, Industrial and engineering chemistry, 24 (7), 823-825.

Wiesenburg DA, Guinasso N Jr (1979): Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Water and Sea Water, Journal of Chemical and Engineering Data, 24(4), 356-360.

Zhang T, Du Y, Huang T, Li X (2015): GPU-accelerated 3D reconstruction of porous media using multiple-point statistics, Comput Geosci 19: 79.