



# PATENTSCHRIFT 131 461

Wirtschaftspatent

Teilweise aufgehoben gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

(11) 131 461 (45) 06.08.80 Int. Cl.<sup>3</sup> B 65 G 5/00  
(21) WP B 65 G / 199 065 (22) 23.05.77  
(44)<sup>1)</sup> 28.06.78

---

(71) siehe (72)

(72) Hircho, Christina, Dr. Dipl.-Chem.; Köckritz, Volker,  
Dipl.-Ing.; Müller, Tilo; Ziegler, Klaus, Dr. Dipl.-Ing.;  
Gutzschebauch, Oskar, DD

(73) siehe (72)

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

---

(54) Abdeckmedium

---

199065

Abdeckmedium

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung bezieht sich auf ein Abdeckmedium zur qualitätsgerechten Lagerung trockener Gase, insbesondere von CO<sub>2</sub> in Kavernenspeichern, das die Aufnahme von Feuchtigkeit aus angrenzenden flüssigen Phasen verhindert.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß bei der Lagerung von trockenen Gasen in Kavernenspeichern entsprechend den gegebenen Temperaturen und Drücken aus der in der Kaverne verbleibenden Restsole Wasserdampf in den Gasraum übertritt, der beim Ausspeisen des Gases zur Bildung von Kondenswasser führen kann. Damit verbunden sind eine Qualitätsminderung des Speichergases, erhöhte Korrosionsgefährdung der Sondeninstallationen sowie Störungen im Ausspeisevorgang infolge Rohrleitungsverstopfung durch die Bildung von Gashydraten.

Eine Behebung dieser Mängel durch Entfernen der Restsole aus der Kaverne ist gegenwärtig mit vertretbarem techno-

199065

logischen und ökonomischen Aufwand nicht möglich. Es sind verschiedene Lösungen bekannt, die den Stoffübergang von der flüssigen in die angrenzende Gasphase durch Aufbringen einer Abdeckschicht auf die Flüssigkeit einschränken sollen.

Für Erdgasspeicher werden zur Verhinderung der Wasserdampfaufsättigung Abdeckmittel auf Styrol- oder Polyurethanbasis vorgeschlagen.

Für die Bedingungen der Inertgasspeicherung, speziell der CO<sub>2</sub>-Speicherung, erweisen sich diese Abdeckmittel jedoch als ungeeignet aufgrund nicht befriedigenden Polymerisationsablaufes. Durch unvollständige Umsetzung der Monomeren bzw. Präpolymerisate werden zusätzliche Verunreinigungen des Speichergases durch das Abdeckmittel bewirkt.

Weiterhin sind Rohöle und deren Fraktionen sowie Bitumen als Abdeckmittel diskutiert worden. Diese Stoffe führen auf Grund ihres Gehaltes an tiefsiedenden Bestandteilen zur Verunreinigung der Speicherprodukte. Speziell für die Äthylenspeicherung sind Abdeckmittel bekannt, die aus festen oder flüssigen Polyäthylenprodukten bestehen und zur Sicherung der Äthylenqualität beitragen.

Verschiedene Abdeckmittel wurden mit dem Ziel vorgeschlagen, die Verdunstungsverluste leicht flüchtiger Flüssigkeiten zu reduzieren. Sie weisen den Nachteil auf, daß geeignete Einbringmöglichkeiten für die Anwendung in Kavernenspeichern fehlen und/oder daß ihre Formbeständigkeit bei den in der Kaverne herrschenden Drücken nicht gewährleistet ist. Darüber hinaus werden zur Einschränkung der Verdunstung flüchtiger Kohlenwasserstoffe Schwimmschäume beschrieben, die jedoch für Normaldruckbedingungen bestimmt sind.

23.JAN.1980\*837355

199065

Ziel der Erfindung:

Die Erfindung verfolgt das Ziel, durch Gewährleistung einer qualitätsgerechten Lagerung trockener Gase, insbesondere Kohlendioxid, d.h. durch Vermeidung der Feuchteaufnahme und Verunreinigung des Speicherproduktes eine wesentliche Einschränkung der Korrosionsgefährdung und damit eine Verlängerung der Standzeiten der Sondeninstallationen und des Obertage-Gasfortleitungssystems bei Einsparung hoher Kosten für Material und Umrüstung der Sonden zu bewirken.

Ziel der Erfindung ist es weiterhin, die Anforderungen der Gasverbraucher an die Gasqualität ohne Errichtung zusätzlicher Obertage-Aufbereitungsanlagen zur Gastrocknung und -reinigung zu erfüllen. Derartige Anlagen können wegen ihrer begrenzten jährlichen Nutzungsdauer und der für maximale Volumenströme auszulegenden Kapazität wirtschaftlich nicht effektiv betrieben werden.

Desweiteren führt diese Erfindung zur Vermeidung von Rohrverstopfungen durch Gashydrate. Zusätzliche Anlagen zur Verhinderung der Hydratbildung, z.B. Methanoleindüsung können damit eingespart werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den direkten Kontakt zwischen der Restsole in der Kaverne und dem Speichergas durch ein Abdeckmittel zu unterbinden und den Übergang von Wasserdampf aus der Sole sowie von niedriger siedenden Bestandteilen des Abdeckmittels selbst in den Gasraum zu vermeiden bzw. unter einen zulässigen Grenzwert zu reduzieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein über die gesamte Dauer der Lagerung fließfähig bleibendes, gegen lokal mechanische Zerstörungen unempfindliches, sich selbst wieder

23.03.1910\*532.333

199065

schließendes Abdeckmedium aus einem Flüssigkeits-Feststoffgemisch gelöst.

Das Flüssigkeits-Feststoffgemisch besteht aus einem Mineralöl mit geringem Wassergehalt und sehr geringem Eigendampfdruck und aus druckbeständigen, anorganischen Hohlkörpern mit einer Partikelgröße von 0,06 ... 0,5 mm und einer Dichte  $\leq$  der Dichte des Mineralöles.

Die anorganischen Hohlkörper sind vorzugsweise hydrophobierte, gasgefüllte Hohlkugeln, die vorteilhafterweise aus Glas hergestellt werden.

Die Schichtdicke des Abdeckmediums beträgt vorzugsweise 10 .... 40 mm und der Feststoffanteil vorzugsweise 15 - 40 Volumenprozent.

Erfindungsgemäß sind beide Komponenten des Abdeckmittels inert gegeneinander sowie gegenüber Sole und Speicherprodukt und weisen eine geringere Dichte als die Sole auf. Das Abdeckmittel läßt sich ohne zusätzlichen technologischen Aufwand mit herkömmlichen Mitteln über die Rohrtour der Kaverne auf die Oberfläche der Restsole aufbringen, breitet sich dort aus und bildet eine gegen die üblichen Drücke, Temperaturen und mechanischen Störungen unempfindliche, sich selbst schließende Schicht.

Das Abdeckmittel verhindert infolge seiner geringen Wasseraufnahmefähigkeit und seines hohen Stofftransportwiderstandes für Wasser eine Wasserdampfaufsättigung trockener Speichergase, insbesondere CO<sub>2</sub> während der Kavernenlagerung bei gleichzeitiger Gewährleistung der Reinheitsparameter, da es einen minimalen Eigendampfdruck besitzt. Der Feststoffanteil schwimmt innerhalb des Öles als breiartige Schicht im wesentlichen unterhalb der Phasengrenze Gas/Öl und erhöht den Transportwiderstand für Wasser erheblich.

199065

Als Feststoffkomponente des Abdeckmediums kann auch das unter dem Handelsnamen Perlit bekannte Mineralprodukt vorteilhaft eingesetzt werden. Durch die Erfindung kann der Wassergehalt gespeicherter, trocken eingebrachter Gase über lange Zeit gering bzw. unterhalb eines zulässigen Grenzwertes gehalten werden, wobei keine Verunreinigung des Speichergases durch Kohlenwasserstoffe oder andere Bestandteile des Abdeckmittels eintritt.

Ausführungsbeispiel:

Für einen Großverbraucher sollen zum Beispiel  $10 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  Kohlendioxid gasförmig in einem unterirdischen Hohlraum in einer Salzformation eingelagert werden. Die Hohlraumform entspricht etwa der eines Zylinders mit dem Verhältnis Durchmesser : Höhe = 1 : 5.

Ausgehend von trockenem Gas soll nach einem Jahr Lagerungszeit jegliche Wasserdampfkondensation während des Auspeisevorganges verhindert werden. Die Gasfeuchte in der Kaverne muß deshalb auf einen Wert begrenzt werden, der weit unter der Sättigungskonzentration des Wasserdampfes bei Kavernendruck und -temperatur liegt.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die folgende geeignete Variante des Abdeckmittels gewählt:

Öl : Verdichteröl V155, Schichthöhe 20 mm

Feststoff: Perlit, Schichthöhe 6 mm.

Ein Teil des Öles wird über die Rohrtour der Kaverne direkt, der Rest des Öles mit Feststoff vermischt auf die Restsole aufgetragen.

199065

Erfindungsanspruch

Abdeckmedium zur qualitätsgerechten Lagerung trockener Gase insbesondere Kohlendioxid in Kavernenspeichern unter Verwendung eines bei der Einbringung fließfähigen Gemisches, dessen eine Komponente ein Öl ist, wobei das Gemisch auf die Restsole der Kaverne aufgebracht wird und sich gegenüber der Sole und dem Speicherprodukt inert verhält und seine Dichte geringer als die der Sole ist, gekennzeichnet dadurch, daß es ein über die gesamte Dauer der Lagerung fließfähig bleibendes, gegen lokale mechanische Zerstörungen unempfindliches, sich selbst wieder schließendes Flüssigkeits-Feststoffgemisch aus Mineralöl mit geringem Wassergehalt und sehr geringem Eigendampfdruck und aus druckbeständigen, anorganischen Hohlkörpern mit einer Partikelgröße von 0,06 ... 0,5 mm und einer Dichte  $\leq$  der Dichte des Mineralöles ist, vorzugsweise hydrophobierten, gasgefüllten Hohlkugeln, die vorteilhafterweise aus Glas hergestellt sind, wobei die Schichtdicke des Abdeckmittels vorzugsweise 10 ... 40 mm und der Feststoffanteil vorzugsweise 15 - 40 Volumenprozent beträgt.

14 JAN 1989 \* 835382