

DE 102015107252 A1

Anmeldeland: DE

Anmeldenummer: 102015107252

Anmeldedatum: 08.05.2015

Veröffentlichungsdatum: 10.11.2016

Hauptklasse: E21B 33/035(2006.01,A)

Nebeklasse: C09K 8/60(2006.01,A)

Nebeklasse: C09K 17/00(2006.01,A)

MCD-Hauptklasse: E21B 33/035(2006.01,A)

MCD-Nebeklasse: C09K 8/60(2006.01,A)

MCD-Nebeklasse: C09K 17/00(2006.01,A)

CPC: E21B 43/164(2013.01)

CPC: E21B 2043/0115(2013.01)

Entgegenhaltung (PL): DE 102009055175 B4

Entgegenhaltung (PL): DE 102010026524 A1

Entgegenhaltung (PL): GB 000002188699 A

Entgegenhaltung (NPL):DEUSNER, Christian [et al] : Methane Production from Gas Hydrate Deposits through Injection of Supercritical CO₂. In: *Energies*, 2012, Nr. 5, S. 2112-2140. - ISSN 1996-1073

Entgegenhaltung (NPL):DEUSNER, Christian [et al.]: Technical aspects of gas hydrate conversion and secondary gas hydrate formation during injection of supercritical CO₂ into CH₄-hydrate-bearing sediments. In: *Proceedings of the 8 th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*, Beijing, China, 28 July - 1 August, 2014, 8 S.

Entgegenhaltung (NPL):KOSSEL, Elke [et al] : Magnetic Resonance Imaging of Gas Hydrate Formation and Conversion at Sub-Sea-floor Conditions. In: *The Open-Access Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application*, Vol. 18, 2013, Nr. 15, S. 1-4.

Entgegenhaltung (NPL):KOSSEL, Elke [et al.]: Experimental investigation of water permeability in quartz sand as function of CH₄-hydrate saturation. In: *Proceedings of the 8 th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*, Beijing, China, 28 July - 1 August, 2014, 6 S.

Entgegenhaltung (NPL):NING, Fulong [et al] : Mechanical properties of clathrate hydrates: status and perspectives. In: *Energy & Environmental Science*, 2012, Nr. 5, S. 6779-6759. - ISSN 1754-5692

Erfinder: Deusner, Christian, Dr., 24114, Kiel, DE

Erfinder: Haeckel, Matthias, Dr., 24116, Kiel, DE

Anmelder: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel - Stiftung des öffentlichen Rechts, 24148, Kiel, DE

[DE]Mechanisches Tiefseesedimente-, marine Rohstofflagerstätten- und/oder Unterseehang-Stabilisierungsverfahren und/oder Regulierungs-/Konditionierungsverfahren der hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten

[DE]Die Erfindung betrifft ein mechanisches Tiefseesedimente-, marine Rohstofflagerstätten- und/oder Unterseehang- Stabilisierungsverfahren und/oder Regulierungs-/Konditionierungs-verfahren der hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten aufweisend ein Injizieren einer gashydratbildenden Substanz in marine oder submarine Sedimente, wobei Gashydrat-Sediment-Verbünde gebildet werden.

Seite 1 --- ()

Seite 2 --- ()

[0001] Die Erfindung betrifft ein mechanisches Tiefseesedimente-, marine Rohstofflagerstätten- und/oder Unterseehang-Stabilisierungsverfahren und/oder Regulierungs-/Konditionierungs-verfahren der hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten.

[0002] Im Allgemeinen betrifft die Erfindung ein Verfahren, das es ermöglicht Tiefsee-Sedimente, marine Rohstoff-Lagerstätten und unterseeische Hänge mechanisch zu stabilisieren, sowie die hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten zu regulieren. In besonderen Anwendungen dient die Erfindung der Errichtung und mechanischen Stabilisierung von Tiefsee-Fundamenten, Verankerungen und Bohrlöchern, sowie dem Verschluss von unterseeischen Leckagen. Eine mechanische Stabilisierung und hydraulische Konditionierung von Tiefsee-Sedimenten ist in besonderem Maße notwendig bei der Produktion von Erdgas aus marinen Gashydrat-Lagerstätten, um unter anderem Sand- und Wasserproduktion zu verhindern.

[0003] Für zahlreiche industrielle und wissenschaftliche Anwendungen (z.B. Tiefseebohrungen, Öl- und Gasförderung, Umweltmonitoring) müssen sehr wertvolle technische Apparate am Meeresboden oder in submarinen Sedimenten platziert und über definierte Zeiträume sicher betrieben werden. Es werden hier feste Fundamente für die Platzierung und den Betrieb dieser technischen Plattformen am Meeresboden benötigt. Dabei können technische Probleme (z.B. Absinken von schweren Apparaten, Kollaps von Bohrlöchern, Verkrümmung und Knicken von Förderleitungen) durch eine Destabilisierung der Sedimente innerhalb der Betriebszeiträume auftreten.

[0004] Verankerungen werden für alle Offshore-Plattformen (z.B. Bohrinseln oder Subsea-Installationen in der Öl- und Gasindustrie) benötigt, die im Tiefseebereich betrieben werden. Die Verankerungssysteme dienen der Positionierung der Plattformen, die in der Regel für einen langfristigen Betrieb ausgelegt sind. Da die industriellen Anwendungen in immer größere Wassertiefen vordringen, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Verankerungskonzepte für verschiedene Belastungsszenarien entwickelt. Dabei stellt es ein besonderes Problem dar, dass gerade auch dynamische Belastungen durch Wind und Wellengang von den Verankerungen am Meeresboden ausgehalten werden müssen. Alle Verankerungssysteme dienen dem Lasteintrag in das Sediment. Je nach Grad und Art der Konsolidierung der natürlichen Sedimente ist dieser Lasteintrag problematisch, da beispielsweise schlecht konsolidierte Sedimente Zug- und Scherkräfte nur in sehr geringem Maße aufnehmen und im Meeresboden verteilen können. Entsprechend sind die Verankerungen groß dimensioniert und haben einen erheblichen „Footprint“ am Meeresboden. Das Ausbringen und besonders die Positionierung der Systeme im Sediment ist sehr schwierig, häufig werden mehrere große Offshore-Plattformen für diese Arbeiten benötigt, die koordiniert die Anker ausbringen.

[0005] Aus der GB 2188699 ist eine Methode der Schwingungsdämpfung bei offshore Bohrungen bekannt, welche dynamische Belastungen mittels Elastomeren auffängt.

[0006] Die Durchführung und Errichtung von Tiefseebohrungen ist besonders in der Öl- und Gasindustrie von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Zunächst ist die Durchführung von Bohrungen in unkonsolidierten Sedimenten problematisch, da die Bohrung schwierig zu stabilisieren ist und ein Kollaps bereits infolge der Bohrbelastung nicht auszuschließen ist. Insbesondere bei der Durchdringung von

Sedimentlagen mit natürlichen Gashydraten kann es infolge des erheblichen lokalen Energieeintrags durch die Bohraktivität zu einer Dissoziation der natürlichen Gashydrate, zu einer Erhöhung des Porendrucks und zu einer Schwächung des Sedimentes und Bedrohung der Bohrung kommen. Eine Destabilisierung der natürlich vorhandenen Gashydrate kann ebenfalls z.B. durch die Förderung von heißem Öl und Gas oder die Injektion von heißem Wasser (SAGD = steam assisted gravity drainage), verursacht werden. Auch Bewegungen des Sedimentes können zu einer Bedrohung der Bohrung werden.

[0007] Die Rohstoffgewinnung aus marinen Gashydratlagerstätten erfordert eine mechanische Stabilisierung und hydraulische Konditionierung der Gashydrat-Lagerstätten während der Produktion und späteren Verwertung der ausgebeuteten Lagerstätte. Der derzeitige Stand der Technik für eine zukünftige Gasproduktion aus marinen Gashydratlagerstätten ist mit mehreren ungelösten technischen Problemen konfrontiert. Diese Probleme wurden in den 2012 und 2013 abgeschlossenen Feldtests im Permafrost Alaskas und im Nankai-Trog offshore Japan deutlich und haben den Erfolg der Feldtests gefährdet. Ein zentrales Problem war die Sandproduktion, die sich in der Folge der Destabilisierung der Gashydrate durch Druckentlastung und induzierte Gas-Wasser-Fluidströmungen ergeben hat. Die Destabilisierung der Umgebung des Bohrlochs, die der massiven Sandproduktion vorausgeht, kann zu einem unwiderruflichen Verlust des Bohrlochs und erheblichen Kosten führen. Ein weiteres Problem war besonders bei der Durchführung des Offshore-Feldtests in Japan die früh einsetzende Wasserproduktion. Die Wasserproduktion ist ein Indiz für die Anwesenheit permeabler Zonen, durch die zusätzliches Formationswasser in die Lagerstätte eindringt. Das Eindringen von Wasser definiert den maximal einstellbaren

Seite 3 --- ()

Druckgradienten und limitiert die maximalen Ausbeuten bei der Gasförderung. Modellberechnungen haben darüber hinaus gezeigt, dass auch und besonders nach Beendigung der Produktion mit einer Destabilisierung der Sedimente aufgrund dynamischer Belastungen gerechnet werden muss, da die Produktion destabilisierende Lastwechsel bewirkt (Erhöhung der Effektivspannung im Zuge der Produktion und Minderung der Effektivspannung nach Abschluss der Produktion).

[0008] Sowohl infolge einer Gasproduktion aus marinen Gashydratlagerstätten als auch durch eine Destabilisierung von natürlichen Gashydraten aufgrund klimatischer Veränderungen (Erwärmung des Meeresbodens) kann es zu einer Destabilisierung von unterseeischen Hängen kommen. Unterseeische Hangrutschungen können erheblich größere Volumina an Feststoffen über größere Distanzen transportieren als Rutschungen an Land. Besonders Bereiche mit schnell sedimentiertem, unkonsolidiertem Material sind gefährdet oder Bereiche mit hohem Porendruck. Der Versagensmechanismus in den beschriebenen Situationen resultiert aus einem relativ hohen Porendruck im Vergleich zur Sedimentauflast, was zu einer Minderung des Scherwiderstandes führt. Der relativ hohe Porendruck entsteht durch Dissoziation von Gashydraten bzw. durch Lastwechsel bei der Produktion von Gas aus Gashydraten. Auch andere Ursachen und Mechanismen der Hang-Destabilisierung sind bekannt (z.B. natürliche Gasquellen).

[0009] Die DE 10 2010 026 524 A1 schlägt vor, Leckagen, welche bei der Förderung von Ergas, Erdöl, Wasser auftreten temporär und reversibel mit Hilfe eines Kryogen zu verschließen. Als Kryogen ist der Einsatz von flüssigem Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Trockeneis vorgesehen. Es wird kein Verbund mit den Sedimenten erzielt, das System ist nicht für Gründungen und Fundamente geeignet oder gedacht.

[0010] Aus der DE 10 2009 055 175 B4 sind Gründungen für Masten von Off-shore-Windenergieanlagen bekannt, die für den Fall dass es zu Schiefen kommt, durch das Füllen von vorher dort platzierten "leeren Kissen" mit "Verpressmaterial" nachjustiert werden können. Das System ist nicht für die Stabilisierung von Sedimenten gedacht, sondern es kann nur in einem vorher festgelegten Umfang auf Schiefen von Masten reagiert werden.

[0011] Es ist Aufgabe der Erfindung, ein System zur Verfügung zu stellen, das die auftretenden hydraulischen und mechanischen Probleme destabilisierter Fundamente, statischer und dynamischer Belastungen von Sedimenten, Destabilisierung von Bohrungen, Leckagen und Wasserproduktion, Destabilisierung von Gashydrat-Lagerstätten und Destabilisierung von Tiefseehängen löst.

[0012] Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch 1. Mechanisches Tiefseesedimente-, marine Rohstofflagerstätten- und/oder Unterseehang-Stabilisierungsverfahren und/oder Regulierungs-/Konditionierungsverfahren der hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten.

[0013] Das Mechanische Tiefseesedimente-, marine Rohstofflagerstätten- und/oder Unterseehang-Stabilisierungsverfahren und/oder Regulierungs-/Konditionierungsverfahren der hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten weist ein Injizieren einer gashydratbildenden Substanz in marine oder submarine Sedimente auf, wobei Gashydrat-Sediment-Verbünde gebildet werden.

[0014] Das Verfahren kann weiter aufweisen, dass zur Bildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde für statische Belastungen und geringe Permeabilität die Injektion der gashydratbildenden Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenen fluiden Phase unter Wasser-limitierten Bedingungen erfolgt.

[0015] Weiter kann das Verfahren aufweisen, dass die Gashydrat-Sediment-Verbünde fest, steif, gering-verformbar und gering-permeabel ausgebildet werden.

[0016] In einer weiteren Ausgestaltung kann das Bilden der Gashydrate an Fluid-Fest und/oder Fluid-Fluid-Phasengrenzflächen und/oder Porenhälsen erfolgen. Die Sedimentpartikel verbinden sich diesbezüglich vorwiegend formschlüssig.

[0017] Das Verfahren kann weiter aufweisen, dass zur Bildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde für dynamische Belastungen und hohe Permeabilität die Injektion der gashydratbildenden Substanzen in einer Oberflächen-benetzenen fluiden Phase unter nicht-Wasser-limitierten Bedingungen erfolgt. Ferner kann das Verfahren weiter ausgebildet sein, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen verformbare, permeable Gashydrat-Sediment-Verbünde ausbildet.

[0018] Das Verfahren kann weiter aufweisen, dass die durch das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen gebildeten Gashydrate in Porenräumen gebildet werden und die Sedimentpartikel nicht oder vorwiegend kraftschlüssig verbinden.

[0019]

Seite 4 --- ()

Erfindungsgemäß kann vor, während oder nach der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde ein Errichten eines Tiefseefundamentes, einer Tiefseeverankerung, eines Bohrloches und/oder eines Verschlusses eines Bohrloches erfolgen. Weiter kann mit der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde eine Filterschicht und/oder technische Barriere errichtet werden, sowie Hangrutschungen und/Sedimentbewegungen verhindert werden. Erfindungsgemäß kann vor, während oder nach der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde Erdgas oder Erdöl gefördert werden.

[0020] Das Verfahren kann weiter aufweisen, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen unter zeitlicher und/oder örtlicher Verfügbarkeit von Wasser erfolgt, wobei eine Wasser-Limitierung vorliegt, wenn zum Zeitpunkt der Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbünden kein mobiles Wasser vorhanden ist oder das vorhandene Wasser nicht als kontinuierliche Phase vorliegt, wobei das zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandene Wasser Oberflächen im Gashydrat-Sediment-Verbund benetzt und durch Kapillarkräfte in Porenhälsen zurückgehalten oder als Bestandteil des Injektionsfluides vorübergehend als dispergierte, nicht-kontinuierliche Phase vorliegt.

[0021] Das Verfahren kann ferner aufweisen, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen unter zeitlicher und/oder örtlicher Verfügbarkeit von Wasser erfolgt, wobei während der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde bei Wasser-Limitierung das gashydratbildende Gas im Überschuss vorhanden ist und die maximale Menge an Gashydrat, die zum jeweiligen Zeitpunkt gebildet werden kann, durch die Menge an Wasser begrenzt wird.

[0022] Weiter kann das Verfahren aufweisen, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen unter zeitlicher und/oder örtlicher Verfügbarkeit von Wasser erfolgt, wobei die Verfügbarkeit von Wasser durch die Injektion einer nicht-Sediment-benetzenden Phase und die gezielte Verdrängung von vorhandenem Porenwasser oder durch die definierte Zugabe von Wasser als Bestandteil des Injektionsfluides reguliert wird.

[0023] Das Verfahren kann weiter aufweisen, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen mittels eines definierten Oberflächen-benetzenden oder Oberflächen-nicht-benetzenden Fluides oder Fluidgemisches erfolgt, wobei die Wasserverfügbarkeit reguliert und limitiert oder nicht limitiert wird, wobei der Ort der Gashydratbildung und der vorrangige Verbindungstyp auf Kornskala definiert werden.

[0024] Das Verfahren kann hierzu insbesondere die folgenden Merkmale aufweisen: – als Oberflächen-benetzende fluide Phasen wässrige Lösungen mit hoher CH_4 - oder CO_2 -Konzentration verwendet werden

und/oder – als Nicht-Oberflächen-benetzende fluide Phasen CH_4 Gas oder flüssiges CO_2 verwendet werden

und/oder – als relevante Oberflächen die Oberflächen von Sedimentpartikeln, Gashydraten und injizierten technisch relevanten Feststoffen verwendet werden.

und/oder – die unterschiedlichen hydratabildenden Komponenten CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2S , Ethan, Propan, und/oder iso-Butan in den fluiden Phasen enthalten sind.

[0025] Das Verfahren kann weiter aufweisen, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen abwechselnd / alternierend das Injizieren von Hydratbildner und Wasser umfasst.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren zur mechanischen Stabilisierung bzw. hydraulischen Konditionierung von marinen Sedimenten, Fundamenten, Gründungen, Bohrlöchern, Tiefseehängen und Rohstoffreservoirs, ist dadurch gekennzeichnet, dass durch Injektion von gashydratbildenden Substanzen in marine oder submarine Sedimente Gashydrat-Sediment-Verbünde erzeugt werden.

[0027] In einer Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass zur Stabilisierung gegen statische Belastungen die Injektion der gashydratbildenden Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter Wasser-limitierten Bedingungen erfolgt.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Stabilisierung gegen dynamische Belastungen die Injektion der gashydratbildenden Substanzen in einer Oberflächen-benetzenden fluiden Phase oder in einer nicht-Oberflächen-benetzenden Phase unter nicht-Wasser-limitierten Bedingungen erfolgt.

[0029] Überraschenderweise zeigte sich, dass für die Ausbildung der definierten Gashydrat-Sediment-Verbünde die zeitliche und örtliche Verfügbarkeit von Wasser von großer Bedeutung ist. Wasser-Limitierung ist dann gegeben, wenn zum Zeitpunkt der Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbünden kein mobiles Wasser vorhanden ist, bzw. das vorhandene Wasser nicht als kontinuierliche Phase vorliegt. Das unter diesen Bedingungen zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandene Wasser benetzt Oberflächen im Gashydrat-Sediment-Verbund, wird durch Kapillarkräfte in Porenhälsen zurückgehalten oder liegt als Bestandteil des Injektionsfluides vorübergehend als dispergierte, nicht-kontinuierliche Phase vor. Wasser-Limitierung ist auch dadurch gekennzeichnet, dass während der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde das gashydratbildende Gas im Überschuss vorhanden ist und die maximale Menge an Gashydrat, die zum jeweiligen Zeitpunkt gebildet werden kann, durch die Menge an Wasser begrenzt wird. Die Verfügbarkeit von Wasser wird durch die Injektion einer nicht-Sediment-

Seite 5 --- ()

benetzenden Phase und die gezielte Verdrängung von vorhandenem Porenwasser, bzw. durch die definierte Zugabe von Wasser als Bestandteil des Injektionsfluides reguliert. Durch die Injektion eines definierten Oberflächen-benetzenden bzw. Oberflächen-nicht-benetzenden Fluides oder Fluidgemisches und die Regulation der Wasserverfügbarkeit (limitiert bzw. nicht limitiert) werden der Ort der Gashydratbildung und der vorrangige Verbindungstyp auf Kornskala definiert.

[0030] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können durch die geeignete Injektion von gashydratbildenden Substanzen in marine oder submarine Sedimente zwei unterschiedliche Typen von Gashydrat-Sediment-Verbünden ausgebildet werden. 1. Durch die Injektion von gashydratbildenden chemischen Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter Wasser-limitierten Bedingungen werden feste, steife, gering-verformbare und gering-permeable Gashydrat-Sediment-Verbünde schnell ausgebildet. Diese Gashydrat-Sediment-Verbünde sind dadurch charakterisiert, dass präferentiell Gashydrate an Fluid-Fest- bzw. Fluid-Fluid-Phasengrenzflächen und insbesondere in Porenhälsen gebildet werden und Sedimentpartikel vorwiegend formschlüssig verbinden. 2. Durch die Injektion von gashydratbildenden chemischen Substanzen in einer Oberflächen-benetzenden fluiden Phase oder durch die Injektion von gashydratbildenden chemischen Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter nicht-Wasser-limitierten Bedingungen werden verformbare permeable Gashydrat-Sediment-Verbünde ausgebildet. Diese Gashydrat-Sediment-Verbünde sind dadurch charakterisiert, dass präferentiell Gashydrate in Porenräumen gebildet werden und Sedimentpartikel nicht oder vorwiegend kraftschlüssig verbinden.

[0031] Fig. zeigt schematisch die unter Wasser-limitierten Bedingungen durch Injektion einer nicht oberflächenbenetzenden fluiden Phase schnell gebildeten festen, steifen, gering verformbaren und gering permeablen Gashydrat-Sediment-Verbünde. Wasser als sedimentbenetzender Fluidanteil lagert sich an der Oberfläche der formschlüssigen Verbünde an.

[0032] Fig. zeigt schematisch die unter nicht-Wasser-limitierten Bedingungen langsamer ausgebildeten elastisch und plastisch verformbaren, permeablen, vorwiegend kraftschlüssigen Gashydrat-Sediment-Verbünde. Durch Wachstum während der Injektion von Sediment-benetzendem Fluid entstehen Kontaktstellen und Reibungsflächen.

[0033] Typische technische Anwendungsfälle für 1.) sind: – Fundamente und Plattformen für technische Anwendungen bei vorrangig statischen Belastungen, – Technische Barrieren, Einhausungen und Abdichtungen, – Bohrllochstabilisierung, – Hangstabilisierung.

[0034] Typische technische Anwendungen für 2.) sind: – Fundamente und Plattformen für technische Anwendungen bei vorrangig dynamischen Belastungen, – Filter- und Stüttschichten, – Stabilisierung und Verwahrung von Gashydrat-Lagerstätten.

[0035] Oberflächen-benetzende fluide Phasen sind unter geeigneten Bedingungen beispielsweise wässrige Lösungen mit hoher CH_4 - oder CO_2 -Konzentration.

[0036] Nicht-Oberflächen-benetzende fluide Phasen sind unter geeigneten Bedingungen beispielsweise CH_4 Gas oder flüssiges CO_2 .

[0037] Relevante Oberflächen sind Oberflächen von Sedimentpartikeln, Gashydraten und injizierten technisch relevanten Feststoffen.
Experimentelle Untersuchungen

[0038] In experimentellen Arbeiten konnte überraschenderweise gezeigt werden, dass Gashydrat-Sediment-Verbünde zur technisch kontrollierten, mechanischen Stabilisierung und hydraulischen Konditionierung von marinen Sedimenten genutzt werden können. Diese Erfindung eröffnet ein breites Spektrum an möglichen technischen Anwendungen, die in späteren Abschnitten beschrieben werden. Es wurden unterschiedliche Hochdruckexperimente durchgeführt, in denen CH_4 , CO_2 oder $\text{CO}_2\text{:CH}_4\text{:N}_2$ Gasgemische in sandige Sedimente eingeleitet wurden. Viele Experimente wurden dabei unter Durchflussbedingungen durchgeführt, das Schema einer Versuchsanordnung findet sich in Fig. . Es hat sich dabei überraschenderweise gezeigt, dass nach Einleiten des Fluides unterschiedliche Prozesse ablaufen, die die Ausbildung von Gashydraten und

Gashydrat-Sediment-Verbänden und ihre Eigenschaften in einem weiten Bereich bestimmen und technisch in unerwarteter Weise beeinflusst werden können.

[0039] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei geeigneter Wahl der technischen Parameter Temperatur, Druck, Injektionsraten, Injektionssequenzen und Fluidzusammensetzungen sich die mechanische Stabilität und hydraulische Leitfähigkeit des Sedimentes in folgender Hinsicht verändern lässt:

Seite 6 --- ()

1.) Durch die Injektion von gashydratbildenden chemischen Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter Wasser-limitierten Bedingungen werden feste, steife, gering-verformbare und gering-permeable Gashydrat-Sediment-Verbände schnell ausgebildet. Es zeigte sich, dass diese Gashydrat-Sediment-Verbände dadurch charakterisiert sind, dass präferentiell Gashydrate an Fluid-Fest- bzw. Fluid-Fluid-Phasengrenzflächen und insbesondere in Porenhälsen gebildet werden und Sedimentpartikel vorwiegend formschlüssig verbinden. 2.) Durch die Injektion von gashydratbildenden chemischen Substanzen in einer Oberflächen-benetzenden fluiden Phase oder durch die Injektion von gashydratbildenden chemischen Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter nicht -Wasser-limitierten Bedingungen werden elastisch und plastisch verformbare permeable Gashydrat-Sediment-Verbände ausgebildet. Diese Gashydrat-Sediment-Verbände sind dadurch charakterisiert, dass präferentiell Gashydrate in Porenräumen gebildet werden und Sedimentpartikel nicht oder vorwiegend kraftschlüssig verbinden.

[0040] Bei Verwendung einer Sediment-benetzenden fluiden Phase werden Gashydratpartikel ausgebildet, die zunächst nahezu keinen direkten oder lediglich kraftschlüssigen Kontakt zu den Sedimentpartikeln haben und die Porenräume füllen (**Fig.**). Durch die Ausbildung dieser Gashydrat-Sediment-Verbände können die mechanischen und hydraulischen Eigenschaften (z.B. Scherfestigkeit, Permeabilität) langsam und stetig beeinflusst werden.

[0041] Bei Einsatz einer nicht-Sediment-benetzenden fluiden Phase unter Wasser-limitierten Bedingungen ist es möglich sehr schnell massive formschlüssige Gashydrat-Sediment-Verbände auszubilden, die eine hohe Festigkeit haben und auch bei hohen Drücken nicht durchdrungen werden können.

[0042] Es kann je nach Anwendungsfall (siehe auch “Anwendungsbeispiele“) gewünscht sein beide Arten von Gashydrat-Sediment-Verbänden zu erzeugen.

[0043] Auch bei Verwendung einer Sediment-benetzenden fluiden Phase können bei anhaltender Versorgung mit gashydratbildenden chemischen Substanzen gering permeable Gashydrat-Sediment-Verbände mit hohem hydraulischen Widerstand ausgebildet werden (**Fig.**). Durch die Wahl geeigneter technischer Parameter können die erforderlichen Verbund-Strukturen und technischen Eigenschaften also übergangslos eingestellt werden.

[0044] Des Weiteren ist es möglich, zunächst ein nicht-Sediment-benetzendes Fluid z.B. zweiphasiges CO₂-Wasser-Gemisch zu injizieren. Im weiteren Injektionsverlauf kann ein Übergang zu einem Sediment-benetzenden Wasser-CO₂-Gemisch, d.h. einem zweiphasigen Fluid mit höherem Wasseranteil eingeleitet werden. Auf diesem Weg wird zunächst ein Gashydrat-Sediment-Verbund mit relativ hohem Vernetzungsgrad ausgebildet und im Anschluss der Porenraum mit Gashydrat aufgefüllt.

[0045] Oberflächen-benetzende fluide Phasen sind unter geeigneten Bedingungen beispielsweise wässrige Lösungen mit hoher CH₄- oder CO₂-Konzentration. Nicht-Oberflächen-benetzende fluide Phasen sind unter geeigneten Bedingungen beispielsweise CH₄ Gas oder flüssiges CO₂. Relevante Oberflächen sind Oberflächen von Sedimentpartikeln, Gashydraten und injizierten technisch relevanten Feststoffen.

[0046] Für die Ausbildung der definierten Gashydrat-Sediment-Verbände ist die zeitliche und örtliche Verfügbarkeit von Wasser von großer Bedeutung. Wasser-Limitierung ist dann gegeben, wenn zum Zeitpunkt der Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbänden kein mobiles Wasser vorhanden ist, bzw. das vorhandene Wasser nicht als kontinuierliche Phase vorliegt. Das unter diesen Bedingungen zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandene Wasser benetzt Oberflächen im Gashydrat-Sediment-Verbund, wird durch Kapillarkräfte in Porenhälsen zurückgehalten oder liegt als Bestandteil des Injektionsfluides vorübergehend als dispergierte, nicht-kontinuierliche Phase vor. Wasser-Limitierung ist auch dadurch gekennzeichnet, dass während der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbände das gashydratbildende Gas im Überschuss vorhanden ist und die maximale Menge an Gashydrat, die zum jeweiligen Zeitpunkt gebildet werden kann, durch die Menge an Wasser begrenzt wird. Die Verfügbarkeit von Wasser wird durch die Injektion einer nicht-Sediment-benetzenden Phase und die gezielte Verdrängung von vorhandenem Porenwasser, bzw. durch die definierte Zugabe von Wasser als Bestandteil des Injektionsfluides reguliert. Durch die Injektion eines definierten Oberflächen-benetzenden bzw. Oberflächen-nicht-benetzenden Fluides oder Fluidgemisches und die Regulation der Wasserverfügbarkeit (limitiert bzw. nicht limitiert) wird in Verbindung mit Kenntnissen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandenen Oberflächen im Gashydrat-Sediment-Verbund der Ort der Gashydratbildung und der vorrangige Verbindungstyp auf Kornskala (formschlüssige oder kraftschlüssige Verbindung bzw. keine Verbindung zwischen Sedimentkörnern und Gashydraten) definiert.

[0047] Eine präferentiell formschlüssige Verbindung auf Kornskala ist insbesondere dann gegeben, wenn unter Wasser-limitierten Bedingungen Gashydrate zunächst mit nicht-mobilem Wasser in Porenhälsen gebildet und dann unter anhaltender Wasser-Limitierung verstärkt werden. Nicht-mobiles Wasser ist

Seite 7 --- ()

Wasser, das aufgrund von Oberflächen- bzw. Kapillarkräften im Sediment bzw. im Gashydrat-Sediment-Verbund zurückgehalten wird. Eine formschlüssige Verbindung im Gashydrat-Sediment-Verbund kann auch dann gegeben sein, wenn Gashydrate und Sedimentpartikel keine direkte chemische Verbindung im Sinne einer Zementierung eingehen und die gemeinsame Grenzfläche durch die Anwesenheit eines Wasserfilms auf Molekülskala gekennzeichnet ist. Eine präferentiell kraftschlüssige Verbindung auf Kornskala ist insbesondere dann gegeben, wenn Gashydrate zunächst im Porenraum als disperse Phase gebildet werden und mit voranschreitendem Kornwachstum Kontakte und Reibungsflächen zwischen Gashydrat- und Sediment-Partikeln entstehen.

[0048] Die Erkenntnis lässt sich zur Lösung verschiedener technischer Problem umsetzen, diese sind im Folgenden (technische Anwendung) beschrieben.

Stabilität von Gashydraten

[0049] Die Stabilität von Gashydraten hängt von den Druck- und Temperaturbedingungen, der Art und Konzentration des jeweiligen Hydratbildners und der Anwesenheit zusätzlicher anorganischer und organischer chemischer Verbindungen ab. **Fig.** zeigt die Stabilität von Gashydraten (in diesem Fall CH₄ und CO₂) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Diese Parameter sind in technischen Verfahren beeinflussbar, so dass die Ausbildung und Stabilität der Gashydrate entsprechend den anwendungsspezifischen Anforderungen definiert und reguliert werden kann. Mit den in dieser Erfindung vorgeschlagenen und unten näher erläuterten technischen Maßnahmen zur Ausbildung definierter Gashydrat-Sediment-Verbände aus unterschiedlichen Gashydraten steht somit eine ideale Vorgehensweise zur Verdichtung und Verfestigung von Sedimenten in der Tiefsee zur Verfügung.

Strukturen von Gashydrat-Sediment-Verbänden und ihre technisch nutzbaren Eigenschaften

[0050] Die mechanischen und hydraulischen Eigenschaften von Gashydrat-Sediment-Verbänden hängen von zahlreichen chemisch-physikalischen und strukturellen Eigenschaften ab, die technisch beeinflusst werden können. Zu den vorrangigen Einflussfaktoren zählen Druck und Temperatur,

die Zusammensetzung der hydratbildenden einphasigen oder mehrphasigen Fluide, d.h. Art und Konzentration des Hydratbildners (z.B. CH₄, CO₂ oder H₂S), Wasseranteile und anorganische oder organische chemische Additive. Weitere Einflussfaktoren sind ebenfalls direkt zugängliche Prozessparameter wie Injektionsraten und -sequenzen, Verweilzeiten und Fließstrecken.

[0051] In Abhängigkeit von diesen Einflussfaktoren werden unterschiedliche Gashydratstrukturen ausgebildet, die z.B. vorrangig in den Porenräumen zu finden sind, die Sedimentpartikel beschichten oder massive Verbünde und lasttragende Verbindungen mit den Sedimentpartikeln ausbilden. Gashydrat-Sediment-Verbünde können unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben und unterschiedliche Strukturen ausbilden.

[0052] Die chemisch-physikalischen und strukturellen Eigenschaften der ausgebildeten Gashydrat-Sediment-Verbünde, z.B. die Art der Verbindung bzw. der Vernetzungsgrad zwischen Gashydraten und Sedimentpartikeln, definieren die veränderten mechanischen und hydraulischen Eigenschaften der Sedimentformation. So können unkonsolidierte Sedimente, die eine geringe Festigkeit aufweisen und sich bei Druck-, Zug-, Scher- und Rotationsbelastungen plastisch verformen, im Rahmen von technischen Anwendungen gezielt verfestigt werden, so dass erheblich höhere Belastungen z.B. durch Scherung oder Rotation toleriert werden können.

[0053] Die Hydratsättigung, d.h. der Volumenanteil an Gashydrat im ansonsten mit Fluid gefüllten Porenraum, und die Art des Verbundes zwischen Sedimentpartikeln und Hydratstrukturen bestimmen direkt die mechanischen und hydraulischen Eigenschaften des Gashydrat-Sediment-Verbundes. Gashydrat-Sediment-Verbünde mit hoher Gashydratsättigung bewirken eine geringe Permeabilität und einen hohen Strömungswiderstand. Eigene Experimente haben beispielsweise gezeigt, dass die Gashydratbildung aus flüssigem CO₂ und freiem Porenwasser zur Ausbildung von massiven und festen Gashydrat-Sediment-Verbänden führt, die auch bei sehr hohen Druckdifferenzen (> 150 bar) nicht aufgebrochen werden können. Diese Art von Gashydrat-Sediment-Verbänden kann gezielt für die Limitierung von Porenwasserflüssen bis hin zur hydraulischen Abtrennung von hochpermeablen Bereichen genutzt werden, die für eine hohe Wasserproduktion und frühzeitiges Versagen der Gasproduktion aus Gashydrat-Lagerstätten verantwortlich sein kann (vgl. Anwendungsbeispiel 4: Mechanische Stabilisierung und hydraulische Konditionierung von Gashydrat-Lagerstätten während der Produktion und Verwahrung).

[0054] Gleichzeitig zu den hydraulischen Eigenschaften werden die mechanischen Eigenschaften, Festigkeiten und das elastisch-plastische Verhalten bei Belastung und Verformung beeinflusst. Das ist wichtig, da unterschiedliche technische Anwendungen verschiedene geomechanische Eigenschaften des belasteten Sedimentes verlangen. Während Fundamente für technische Aggregate und Rohrleitungen vorzugsweise begrenzt elastisch-plastisch auf dynamische Belastungsänderungen reagieren sollten (vgl. Anwendungsbeispiel 1: Ausbildung von

Seite 8 --- ()

festen Fundamenten für die Platzierung und den Betrieb von technischen Plattformen am Meeresboden), ist im Bereich der Bohrlochstabilisierung ein sehr steifes Verhalten und geringe Verformung im Belastungsfall notwendig (vgl. Anwendungsbeispiel 3: Stabilisierung von Bohrungen). Auch die Reaktion bei Destabilisierung bis hin zum Versagensfall kann auf diesem Weg beeinflusst werden. Gashydrat-Sediment-Verbünde mit sehr ausgeprägtem elastisch-plastischem Verhalten werden bei mittlerer bis starker Belastung mit messbarer Verformung reagieren, der ggfs. technisch begegnet werden kann. Hingegen werden sich sehr feste und steife Strukturen bis kurz vor Versagen kaum verformen und sehr plötzlich nachgeben. Selbst dieser Versagensfall kann in einzelnen technischen Anwendungen sinnvoll genutzt werden, wenn es beispielsweise in einer Verfahrensabfolge darum geht, bestimmte Sedimentbereiche zunächst gezielt zu verfestigen und die Permeabilität zu minimieren, und im Anschluss bestimmte Bereiche für eine gezielte und schnelle Durchströmung wieder zu öffnen.

[0055] Einflussfaktoren zur Regulation der Ausbildung von definierten Gashydrat-Sediment-Verbänden (GSC, Gashydrate Sediment Composites)

[0056] Es wurden unterschiedliche technische Einflussfaktoren im Rahmen einer Technologie zur Stabilisierung und hydraulischen Konditionierung von marinen Sedimenten durch die gezielte Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbänden identifiziert, wobei die Gashydrat-Sediment-Verbünde durch Gashydratbildung oder auch durch die Umwandlung von bereits vorhandenen Gashydraten ausgebildet werden können.

[0057] Das technische Vorgehen ist dadurch charakterisiert, dass definierte ein- oder mehrphasige Fluide unter optimierten verfahrenstechnischen Bedingungen in das Sediment injiziert werden und die Ausbildung der erforderlichen Gashydrat-Sediment-Verbünde bewirken. Die injizierten Fluide können unterschiedliche hydratbildende Komponenten (z.B. CO₂, CH₄, N₂, H₂S, Ethan, Propan, iso-Butan), Wasser, sowie unterschiedliche chemische oder biologische Additive enthalten. Die Injektion dieser Komponenten muss nicht zwingend gleichzeitig erfolgen, sondern kann auch definierten Injektionsabläufen folgen (z.B. wechselnde, alternierende Injektion von Hydratbildner und Wasser), um Gashydrat-Sediment-Verbünde mit speziellen Eigenschaften auszubilden. Die chemischen und biologischen Additive können sehr unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Es kann sich bei diesen Additiven u.a. um organische oder anorganische Inhibitoren wie Polymere, organische Säuren, Alkohole oder Salze handeln, die die Stabilität der Gashydrat-Sediment-Verbünde, ihre Bildungsgeschwindigkeit oder die Gashydratsättigung im Gashydrat-Sediment-Verbund direkt beeinflussen oder auch die Fluideigenschaften verändern. Insbesondere wird im Rahmen der Erfindung die Beeinflussung der Gashydratbildung durch mikrobielle Aktivität genutzt. Hierfür können dem injizierten Fluid Mikroorganismen, ihre Substrate und andere Substanzen zugefügt werden, um die Aktivität der Mikroorganismen zu beeinflussen.

Technische Anwendung

[0058] Die Erfindung zur mechanischen Stabilisierung und hydraulischen Konditionierung von marinen Sedimenten durch die Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbänden soll in unterschiedlichen technischen Szenarien angewendet werden. Diese Anwendungsszenarien sind: 1.) Ausbildung von festen Fundamenten für die Platzierung und den Betrieb von technischen Plattformen am Meeresboden, 2.) Tiefgründungen für Verankerungen, 3.) Stabilisierung von Bohrungen, 4.) Mechanische Stabilisierung und hydraulische Konditionierung von Gashydrat-Lagerstätten während der Produktion und Verwahrung, 5.) Mechanische Stabilisierung von Tiefseehängen.

[0059] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten chemischen Verbindungen in großen Mengen bereits im natürlichen marinen System vorhanden sind und somit keine unverhältnismäßige Belastung des marinen Lebensraumes durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Gegensatz zu Verfahren, welche nicht-natürliche Fremdkörper oder Substanzen z.B. zwecks Zementierung einführen, zu erwarten ist. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Nutzung ergänzender technischer Maßnahmen erfolgen, die auf den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden müssen. In diesem Rahmen muss die Injektion, Strömung und Ausdehnung der Fluide technisch ermöglicht, und das Fortschreiten der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde kontrolliert werden. Die Ausbreitung der Gashydrat-Sediment-Verbünde wird dabei durch Installation und Betrieb von Injektions- und Saugvorrichtungen definiert. Gerade bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Ausbildung von Fundamenten am Meeresboden wird aber auch eine undurchlässige Trennschicht zur Wassersäule eingesetzt werden, um die frühzeitige und unkontrollierte Auflösung der Gashydrat-Sediment-Verbünde zu verhindern. Gegebenenfalls werden zusätzliche elektrische oder mechanische Maßnahmen genutzt, um die Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde zu regulieren. Zur Veranschaulichung des technischen Vorgehens werden im folgenden Abschnitt einige mögliche Anwendungsbeispiele beschrieben.

Seite 9 --- ()

Anwendungsbeispiele 1.) Ausbildung von festen Fundamenten für die Platzierung und den Betrieb von technischen Plattformen am Meeresboden (Abb. 7)

[0060] Eine Pumpstation zur Verteilung von Erdöl soll am Meeresboden platziert und über einen Zeitraum von 3 Jahren kontinuierlich betrieben werden. Die Station befindet sich in der Nähe des Kontinentalhangs und die Sedimentationsrate ist hoch. Das Oberflächensediment ist sehr locker geschichtet und in seiner Struktur und Schichtung schlecht definiert. Es existieren von Betreiberseite erhebliche Bedenken, ob herkömmliche Fundamenttechniken, wie Mudmats oder Pfahlgründungen, unter allen Belastungsszenarien ein Einsinken oder Kippen des Aggregates verhindern können. Um das Sediment im Vorfeld der Aufstellung des Pumpaggregates zu verfestigen, werden Injektions- und Sauglanzen installiert und das Sediment mit einer undurchlässigen Abdeckung gegenüber der Wassersäule abgetrennt. Während über die Sauglanzen ein definierter Unterdruck erzeugt wird, wird über die Injektionslanzen zunächst ein nicht-Sediment-benetzendes zweiphasiges CO₂-Wasser-Gemisch injiziert. Im weiteren Injektionsverlauf findet ein Übergang zu einem Sediment-benetzendes Wasser-CO₂-Gemisch, d.h. einem zweiphasigen Fluid mit höherem Wasseranteil statt. Auf diesem Weg wird zunächst ein Gashydrat-Sediment-Verbund mit relativ hohem Vernetzungsgrad ausgebildet und im Anschluss der Porenraum mit Gashydrat aufgefüllt. Da in einem geringem Maße ein elastisch-plastisches Verhalten des Gashydrat-Sediment-Verbundes aufgrund des vibrationsreichen Betriebes des Aggregates gewünscht ist, wurde das injizierte Wasser zuvor mit einem biologisch abbaubarem Polymer angereichert, das die Ausbildung von Gashydraten zunächst verlangsamt, so dass sich das injizierte Fluid gleichmäßig ausbreiten kann. Die im Sediment vorhandenen Mikroorganismen bauen das Polymer langsam ab. Nach Unterschreiten einer limitierenden Konzentration des Polymers setzt die Hydratbildung ein und bildet einen gleichmäßigen Gashydrat-Sediment-Verbund mit mittlerem Vernetzungsgrad zwischen CO₂-Hydrat und Sedimentpartikeln aus. Die Festigkeit des Gashydrat-Sediment-Verbundes ermöglicht das sichere Abstellen des Pumpaggregates am Meeresboden, das so ausgebildete Sediment zeigt darüber hinaus noch ein elastisch-plastisches Verhalten, was vorteilhaft für den vibrationsreichen Betrieb des Aggregates ist.

2.) Tiefgründungen für Verankerungen (Abb. 8)

[0061] Eine Förderplattform soll errichtet und für einen Zeitraum von 20 Jahren betrieben werden. Aufgrund der Wassertiefe ist eine durchgehende Pfahlgründung technisch sehr aufwendig und wird aus ökonomischen Erwägungen ausgeschlossen. Stattdessen soll ein herkömmliches Verankerungskonzept angewendet werden, in dem mehrere TORPEDO-Anker über eine Zugbelastung in das Sediment gezogen werden. Diese Anker sollen über Seilverbindungen die Positionierung der schwimmfähigen Förderplattform sicherstellen. Allerdings ist das vorhandene Sediment wenig konsolidiert und schlecht definiert. Es wird befürchtet, dass die Zuganker bei extremer Witterung und Wellendynamik über eine maximale Zugbelastung aus dem Sediment gezogen werden. Aus diesem Grund wird nach Positionierung des Zugankers über Saug- und Injektionslanzen ein nicht-Sediment-benetzendes CH₄-CO₂-Gemisch alternierend mit Wasser zur Einstellung einer exakten Wassersättigung injiziert. Das Wasser wurde mit einem Mikroorganismus angereichert, der unter Verwendung einer kurzkettigen organischen Säure ein Anti-freeze-Protein bildet, das die Gashydratbildung in seiner Umgebung verhindert. Nach Aufzehren des exakt zudosierten Substrates setzt die Gashydratbildung ein und verfestigt das Sediment. Bei der Einstellung der Fluidzusammensetzung und der Wahl des Injektionsverfahrens wird darauf geachtet, dass eine residuale Permeabilität des Sedimentes erhalten bleibt und dass aufgrund des sehr langen Nutzungszeitraums durch spätere Wartungsinjektionen die Gashydrate um den Zuganker nachgebildet werden können. Saug- und Injektionslanzen werden daher aus einem sehr korrosionsresistenten Werkstoff gefertigt und verbleiben betriebsbereit am Standort.

3.) Stabilisierung von Bohrungen (Abb. 9)

[0062] Bei der Errichtung und Betrieb einer Bohrung für die Gasförderung werden von den Reservoiringenieuren erhebliche Probleme erwartet, da einige heterogene Gashydratschichten in einer Sedimenttiefe zwischen 200 und 400 m durchdrungen werden müssen. Darüber hinaus befindet sich der Standort in einem sehr steilen Abschnitt des Kontinentalhangs, das Sediment ist sehr schlecht verfestigt und einige kritische Stimmen erwarten aufgrund des hohen Organikgehaltes erhebliche Gasproduktionsraten und Veränderungen des Porendruckes. Daher wird entschieden, bereits vor Beginn der Bohraktivität einen ausgedehnten Bereich in entsprechender Tiefe durch die Ausbildung eines definierten Gashydrat-Sediment-Verbundes zu verfestigen und dem Verlust der Bohrung bei Errichtung oder im laufenden Betrieb vorzubeugen. Die Ausbildung des Gashydrat-Sediment-Verbundes erfolgt über eine Anordnung von Injektions- und Sauglanzen. Die Injektionsprozedur und Fluidzusammensetzung wird so gewählt, dass sich im zentralen Bereich in unmittelbarer Nähe der Bohrung feste CO₂-Hydrate ausbilden und stark und formschlüssig mit dem Sediment vernetzen. Hierzu wird zunächst ausschließlich und kontinuierlich eine stark CO₂-angereicherte wässrige Phase (Sediment-benetzend) injiziert. Im weiteren Injektionsverlauf wird zusätzlich zu der CO₂-angereicherten

Seite 10 --- ()

wässrigen Phase eine fein dispergierte reine CO₂ Phase injiziert, um die Verfügbarkeit an gashydratbildenden Verbindungen zu erhöhen. Durch dieses Vorgehen werden im Nahfeld der Bohrung massive Gashydrat-Sediment-Verbünde ausgebildet, in der weiteren Umgebung des Bohrloches die Gashydratsättigung jedoch relativ gering gehalten, um bei Veränderungen des Porendruckes ein Abfließen der Fluide zu ermöglichen. Nach Bildung der Gashydrate kann die Bohrung ohne technische Probleme durch das verfestigte Sediment durchgeführt werden. Aufgrund der hohen Hydratsättigung wird die mechanische oder thermische Destabilisierung der Bohrung durch den Wärmeeintrag während der Bohrung verhindert, da das Sediment in diesem Bereich durch die Gashydratdissoziationen im relevanten Zeitraum extrem abkühlt.

4.) Mechanische Stabilisierung und hydraulische Konditionierung von Gashydrat-Lagerstätten während der Produktion und Verwahrung (Abb. 10)

[0063] In zwei in den Jahren 2012 und 2013 durchgeführten Feldtests, onshore im Alaska Permafrost und offshore im Nankai-Trog in Japan, wurden erhebliche technische Probleme resultierend aus einer Destabilisierung des Sedimentes und dem unkontrollierten Eindringen von Wasser in die Gashydratlagerstätte beobachtet. Die resultierende Sand- und Wasserproduktion hat nur eine kurzzeitige Gasproduktion über einige Tage zugelassen. Im Rahmen einer langfristigen Gasproduktion aus marinen Gashydratlagerstätten, vorrangig durch Druckentlastung, kann das erfindungsgemäße Verfahren in 3-facher Hinsicht eingesetzt und technische Probleme behoben werden. 1.) Nach Einrichtung der Produktionsbohrung wird zunächst über Injektionslanzen, die in geringer Entfernung von der Produktionsbohrung installiert wurden, erwärmtes überkritisches CO₂ alternierend mit salzhaltigem Wasser injiziert. Mit dieser Injektionsprozedur werden sehr stabile Gashydrate langsam ausgebildet und verfestigen nach und nach die Umgebung des Bohrloches. Durch die erhöhte Salzkonzentration wird die maximale Hydratsättigung effektiv limitiert, so dass eine Rest-Permeabilität des Sedimentes bestehen bleibt. Nach Abschluss der Verfestigung werden kurze Horizontalbohrungen in einen tieferen Bereich des Reservoirs eingebracht, über die die Gasproduktion durchgeführt wird. Die technisch produzierten Gashydrat-Sediment-Verbünde in der Umgebung der Produktionsbohrung verhindern bzw. minimieren die Sandproduktion, da die Umgebung des Bohrloches nicht kollabieren kann. Zusätzlich wirkt der stabilisierte, gering-permeable Bereich als Sandfilter. Die Injektionslanzen bleiben über den gesamten Produktionszeitraum installiert, um in Abständen die Verfestigung erneuern zu können. 2.) Im Bewusstsein, dass die Lagerstätte in einigen Bereichen an hoch-permeable Sedimentbereiche mit geringer Hydratsättigung anschließt und an diesen Stellen im Falle der notwendigen Druckabsenkung zur Gasproduktion Wasser in die Lagerstätte einzudringen droht, sollen diese Bereiche mit unserer Erfindung abgetrennt und versiegelt werden. Hierzu werden wiederum Injektionslanzen installiert und gezielt CO₂ und Wasser alternierend als Sediment-benetzend Phase injiziert. Die Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde wird durch Zugabe eines geringkonzentrierten Gashydrat-Inhibitors (z. B. organisches Polymer) kinetisch limitiert, so dass die Eindringtiefe des Fluides ausreichend hoch ist. Es bilden sich nach kurzer Zeit massive nicht-permeable Gashydrat-Sediment-Verbünde aus, die auch hohen Belastungen durch Druckgradienten standhalten. Über die verbleibenden Injektionslanzen werden die Gashydratbarrieren in regelmäßigen Abständen erneuert. 3.) Nach Abschluss der Gasproduktion durch Druckentlastung ist der Porendruck in der Lagerstätte und die Effektivspannung hoch (d.h. hohe Sedimentauflast bei geringem Fluidruck) und das Sediment überkonsolidiert. Es ist absehbar, dass mit langsamem Einströmen des umgebenden Formationswassers, die Effektivspannung abnehmen wird, und eine Destabilisierung der nunmehr gashydratarmen Lagerstätte zu befürchten ist. Um die Lagerstätte für die Langzeitverwahrung

sicher zu stabilisieren, wurden in der letzten Produktionsphase ein CO₂-Wasser-Gemisch als Sediment-benetzende Phase über Injektionslanzen dosiert. Das Wasser wurde zuvor hoch angereichert mit organischen Inhibitoren, die biologisch durch Mikroorganismen abgebaut werden können. Die Mikroorganismen mindern die Inhibitor-Konzentration mit einer zuvor experimentell bestimmten Rate, so dass das Einsetzen der Gashydratbildung im Vorfeld der Injektion genau abgeschätzt werden kann. Die Injektionsgeschwindigkeit wird mit Kenntnis dieser mikrobiellen Abbauraten angepasst. 5.) Mechanische Stabilisierung von Tiefseehängen (**Fig.**) Eine Bohrung wird in unmittelbarer Nähe zu einer steilen Hanglage durchgeführt. Es ist bekannt, dass im Hangbereich große Mengen Gas austreten. An den unregelmäßig verteilten Gasaustrittspfad ist das Sediment gestört und mechanisch instabil. Mit einer unkontrollierten Hangrutschung muss daher gerechnet werden, wobei die technischen Aggregate und die Bohrung beschädigt oder verloren werden könnten. Um den Hang zu stabilisieren, wird über Injektionslanzen ein CH₄-CO₂-Fluidgemisch (nicht-Sediment-benetzende Phase) injiziert und an Sauglanzen ein definierter Unterdruck und eine langsame Durchströmung des Sedimentes bewirkt. Im ersten Schritt wird angestrebt, eine mittlere

Seite 11 --- ()

Hydratsättigung im Sediment zu erreichen, wobei die Gasaustrittspfade nicht verschlossen werden sollen. Eine Messung der Gaszusammensetzung ergibt, dass das austretende natürliche Gas überwiegend aus Methan besteht und zusätzlich geringe aber signifikante Anteile an höheren Kohlenwasserstoffen vorhanden sind. Dieses Gasgemisch führt in der Umgebung der Gasaufrüstspfade zu einem verstärkten Gashydratwachstum ausgehend von den zuvor technisch gebildeten Gashydrat-Sediment-Verbänden und die natürlichen Gasaufrüstspfade werden zusätzlich stabilisiert. Abschließend wird die Injektion mit einem CO₂-reichen Gasgemisch und Wasser fortgesetzt, um eine höhere Gashydratsättigung und einen besseren Vernetzungsgrad im Gashydrat-Sediment-Verbund zu erreichen.

[0064] Fig. zeigt schematisch die unter Wasser-limitierten Bedingungen durch Injektion einer nicht-oberflächenbenetzenden fluiden Phase schnell gebildeten festen, steifen, gering verformbaren und gering permeablen Gashydrat-Sediment-Verbände. Wasser als sedimentbenetzender Fluidanteil lagert sich an der Oberfläche der formschlüssigen Verbände an.

[0065] Fig. zeigt schematisch die unter nicht-Wasser-limitierten Bedingungen langsamer ausgebildeten elastisch und plastisch verformbaren, permeablen, vorwiegend kraftschlüssigen Gashydrat-Sediment-Verbände. Durch Wachstum während der Injektion von Sediment-benetzendem Fluid entstehen Kontaktstellen und Reibungsflächen.

[0066] Fig. zeigt das Versuchsschema für Hochdruck-Durchfluss-Experimente.

[0067] Fig. zeigt porenfüllende Gashydrat-Sediment-Verbände, die keinen direkten Kontakt zwischen Gashydrat- und Sedimentpartikeln aufweisen.

[0068] Fig. zeigt den Einfluss des Gashydrat-Sediment-Verbände auf die lokale Permeabilität und dass auch bei Verwendung einer Sediment-benetzenden fluiden Phase bei anhaltender Versorgung mit gashydratbildenden chemischen Substanzen gering permeable Gashydrat-Sediment-Verbände mit hohem hydraulischen Widerstand ausgebildet werden.

[0069] Fig. zeigt die Stabilität von Gashydraten (in diesem Fall CH₄ und CO₂) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

[0070] Fig. zeigt die Nutzung der Erfindung zur Ausbildung von festen Fundamenten für die Platzierung und den Betrieb von technischen Plattformen am Meeresboden.

[0071] Fig. zeigt die Nutzung der Erfindung für Tiefgründungen für Verankerungen.

[0072] Fig. zeigt die Nutzung der Erfindung für die Stabilisierung von Bohrungen.

[0073] Fig. zeigt die Nutzung der Erfindung bei der Förderung von Gas aus marinen Gashydratlagerstätten, **Fig.** Bohrlochstabilisierung, **Fig.** Vermeidung des Eindringens von Wasser in die Lagerstätte, **Fig.** : Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbänden zur Langzeitverwahrung nach Produktionsende.

[0074] Fig. zeigt die Nutzung der Erfindung für die mechanische Stabilisierung von Tiefseehängen.

Seite 12 --- ()

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

[0075] Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

[0076] GB 2188699 **[0005]**DE 102010026524 A1 **[0009]**DE 102009055175 B4 **[0010]**

Seite 13 --- ()

[1] Mechanisches Tiefseesedimente-, marine Rohstofflagerstätten- und/oder Unterseehang-Stabilisierungsverfahren und/oder

Regulierungs-/Konditionierungsverfahren der hydraulischen Eigenschaften von Tiefseesedimenten aufweisend

ein Injizieren einer gashydratbildenden Substanz in marine oder submarine Sedimente, wobei Gashydrat-Sediment-Verbände gebildet werden.

[2] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Bildung der Gashydrat-Sediment-Verbände für statische Belastungen und geringe Permeabilität die Injektion der gashydratbildenden Substanzen in einer nicht-Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter Wasser-limitierten Bedingungen erfolgt.

[3] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gashydrat-Sediment-Verbände fest, steif, gering-verformbar und gering-permeabel ausgebildet werden.

[4] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bilden der Gashydrate an Fluid-Fest und/oder Fluid-Fluid-Phasengrenzflächen und/oder Porenhälsen erfolgt.

[5] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sedimentpartikel vorwiegend formschlüssig verbunden werden.

[6] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Bildung der Gashydrat-Sediment-Verbände für dynamische Belastungen und hohe Permeabilität die Injektion der gashydratbildenden Substanzen in einer Oberflächen-benetzenden fluiden Phase unter nicht-Wasser-limitierten Bedingungen erfolgt..

[7] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass durch das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen verformbare, permeable Gashydrat-Sediment-Verbände ausgebildet werden.

[8] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach Anspruch 1, 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die durch das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen gebildeten Gashydrate in Porenräumen gebildet werden und die Sedimentpartikel nicht oder vorwiegend kraftschlüssig verbinden.

[9] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor, während oder nach der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde ein Errichten eines Tiefseefundamentes, einer Tiefseeverankerung, eines Bohrloches und/oder eines Verschlusses eines Bohrloches erfolgt.

[10] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mit der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde eine Filterschicht und/oder technische Barriere errichtet wird.

[11] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor, während oder nach der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde Erdgas oder Erdöl gefördert wird.

[12] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mit der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde Hangrutschungen und Sedimentbewegungen verhindert werden.

[13] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen unter zeitlicher und/oder örtlicher Verfügbarkeit von Wasser erfolgt, wobei eine Wasser-Limitierung vorliegt, wenn zum Zeitpunkt der Ausbildung von Gashydrat-Sediment-Verbänden kein mobiles Wasser vorhanden ist oder das vorhandene Wasser nicht als kontinuierliche Phase vorliegt, wobei das zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandene Wasser Oberflächen im Gashydrat-Sediment-Verbund benetzt und durch Kapillarkräfte in Porenhälsen zurückgehalten oder als Bestandteil des Injektionsfluides vorübergehend als dispergierte, nicht-kontinuierliche Phase vorliegt.

[14] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen unter zeitlicher und/oder örtlicher Verfügbarkeit von Wasser erfolgt, wobei während der Ausbildung der Gashydrat-Sediment-Verbünde bei Wasser-Limitierung das gashydratbildende Gas im Überschuss vorhanden ist und die maximale Menge an Gashydrat, die zum jeweiligen Zeitpunkt gebildet werden kann, durch die Menge an Wasser begrenzt wird.

[15] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen unter zeitlicher und/oder örtlicher Verfügbarkeit von Wasser erfolgt, wobei die Verfügbarkeit von Wasser durch die

Seite 14 --- ()

Injektion einer nicht-Sediment-benetzen Phase und die gezielte Verdrängung von vorhandenem Porenwasser oder durch die definierte Zugabe von Wasser als Bestandteil des Injektionsfluides reguliert wird.

[16] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen mittels eines definierten Oberflächen-benetzen oder Oberflächen-nicht-benetzen Fluides oder Fluidgemisches erfolgt, wobei die – Wasserverfügbarkeit reguliert und limitiert oder nicht limitiert wird, wobei der Ort der Gashydratbildung und der vorrangige Verbindungstyp auf Kornskala definiert werden.

[17] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

– als Oberflächen-benetzen fluide Phasen wässrige Lösungen mit hoher CH₄- oder CO₂-Konzentration verwendet werden und/oder

– als Nicht-Oberflächen-benetzen fluide Phasen CH₄ Gas oder flüssiges CO₂ verwendet werden

und/oder

– als relevante Oberflächen die Oberflächen von Sedimentpartikeln, Gashydraten und injizierten technisch relevanten Feststoffen verwendet werden.

und/oder

– die unterschiedlichen hydratbildenden Komponenten CO₂, CH₄, N₂, H₂S, Ethan, Propan, und/oder iso-Butan-in den fluiden Phasen enthalten sind.

[18] Stabilisierungs- und/oder Regulierungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Injizieren der gashydratbildenden Substanzen abwechselnd / alternierend das Injizieren von Hydratbildner und Wasser umfasst.

Seite 15 --- ()

Seite 16 --- ()

Seite 17 --- ()

Seite 18 --- ()

Seite 19 --- ()

Seite 20 --- ()

Seite 21 --- ()