

EINSATZ VON INHIBITOREN ZUR REDUZIERUNG VON SCALES: MONITORING VON FLUID UND ABLAGERUNGEN

SABINE JÄHNICHEN¹, DETLEV DEGERING¹,
ANDREA SEIBT², JULIA SCHEIBER³, CHRISTIAN BUSE⁴,
JUSTINE MOUCHOT⁵

VKTA Dresden
STRAHLENSCHUTZ | ANALYTIK | ENTSORGUNG
Labor für Radionuklid- und Umweltanalytik

1

 **BWG**
GEOCHEMISCHE
BERATUNG GmbH
ZUR UNTERSUCHUNG
VON WASSER UND GAS

2

 **BESTEC** GmbH
best technology for nature

3


GTN

4


és géothermie

5

AUSGANGSZUSTAND

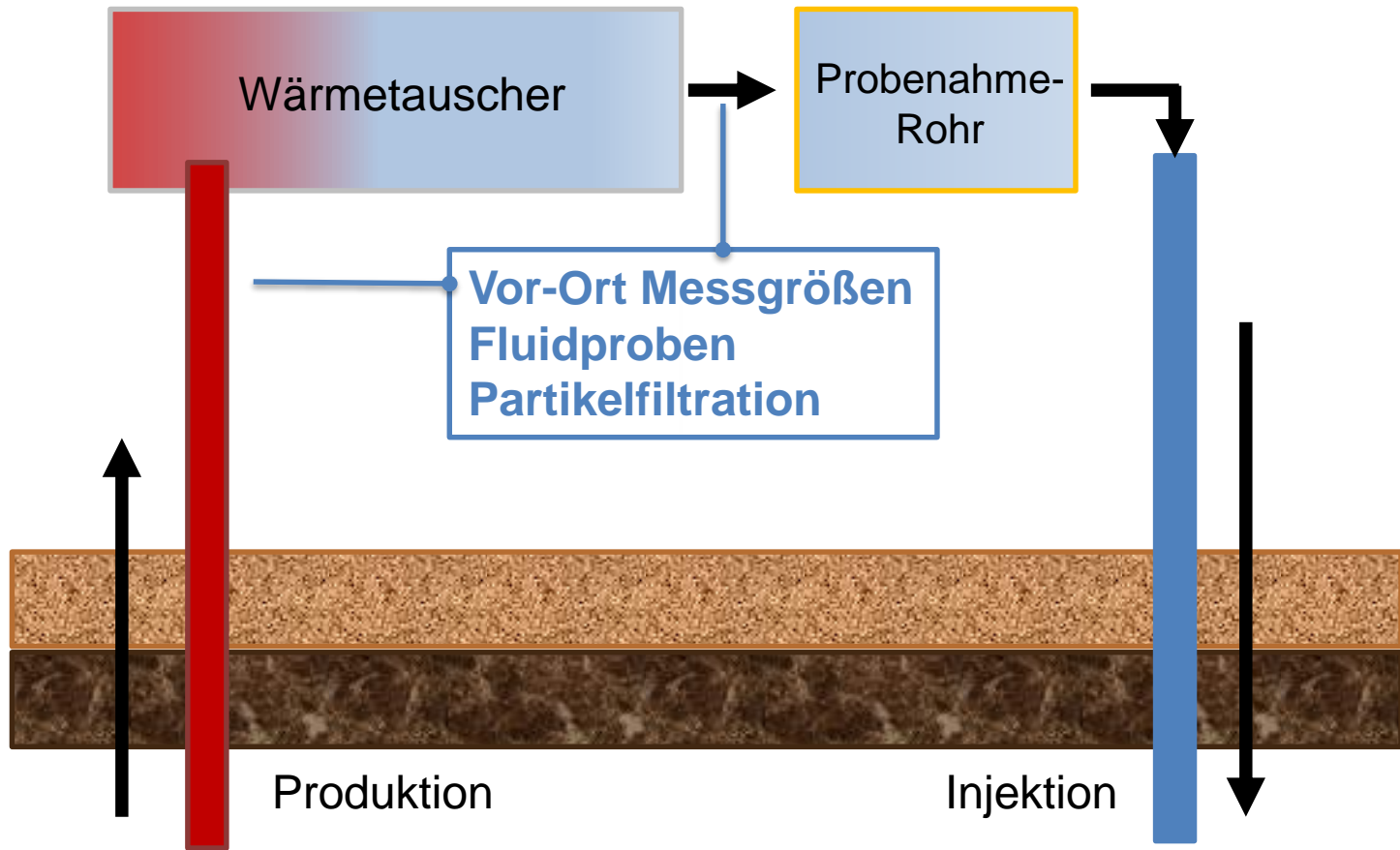
Nach erfolgreicher Inhibierung von BaSO_4 - SrSO_4 -Ablagerungen bilden sich Restablagerungen, die Pb, As, Sb dominiert sind.



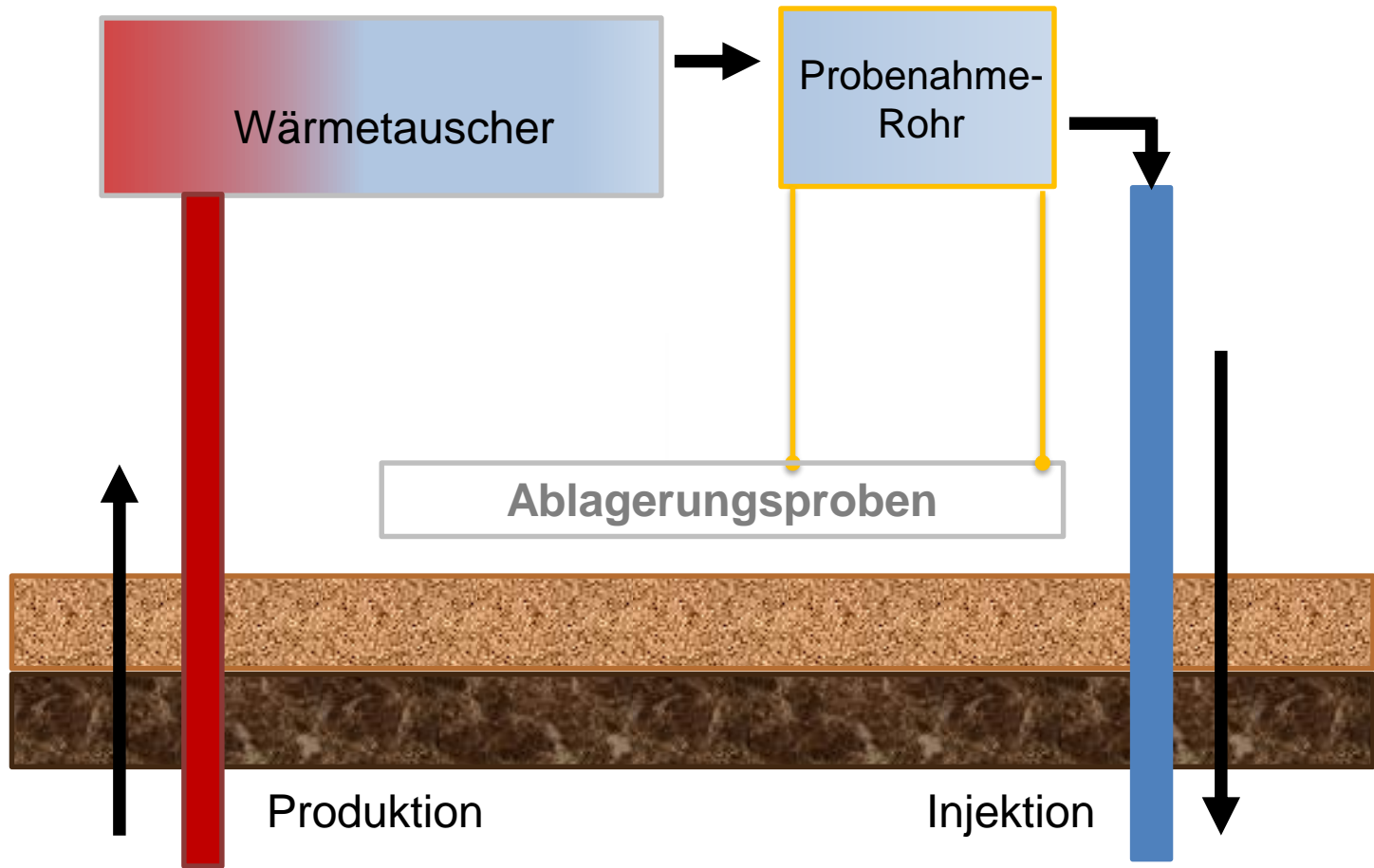
PROJEKTZIEL SUBITO

Reduzierung

- der Gesamtmenge Restablagerungen bzw.
- partielle Reduzierung der toxischen (As, Pb, Sb) Bestandteile und/oder
- partielle Reduzierung der radioaktiven (^{210}Pb) Bestandteile.



Ablagerungen



VON DER PROBENAHME ZUR ANALYTIK

Fluidproben			Partikuläre Bestandteile des Fluids			Ablagerungsproben		
			Probenahme					
BWG (GTN), VKTA						Bestec (Geothermieanlage Insheim), ESG (Geothermieanlage Soultz-sous-Forêts)		
			Analytik					
Elemente	Anionen	²¹⁰ Pb	Elemente	Mineralogie	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Pb	Mineralogie	Elemente
ICP-MS (VKTA)			ICP-MS (VKTA)					ICP-MS (VKTA)
	IC (VKTA)							
		γ-Spektr. (VKTA)			γ-Spektr. (VKTA)	γ-Spektr. (VKTA)		
				REM-EDX (GTN)				
							INE-KIT Vortrag W4.3 Heberling	

W 4.3

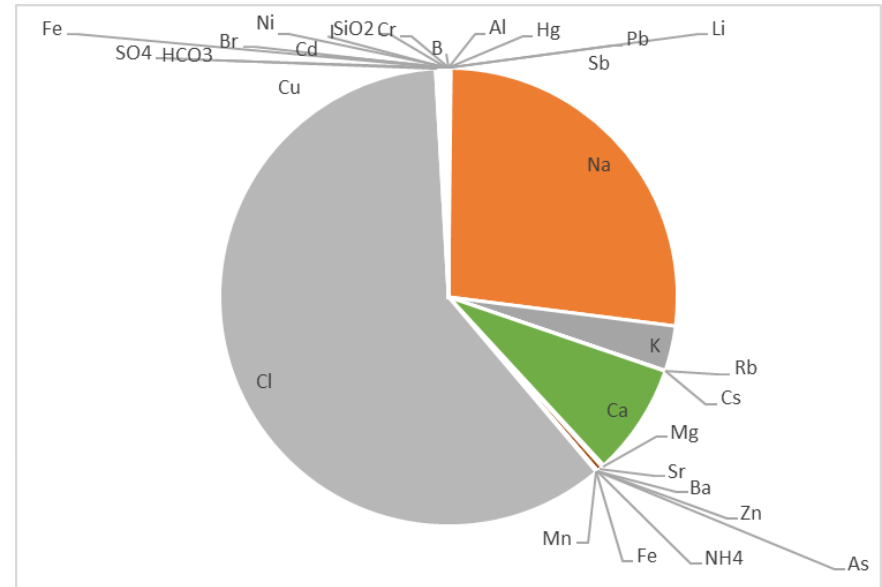
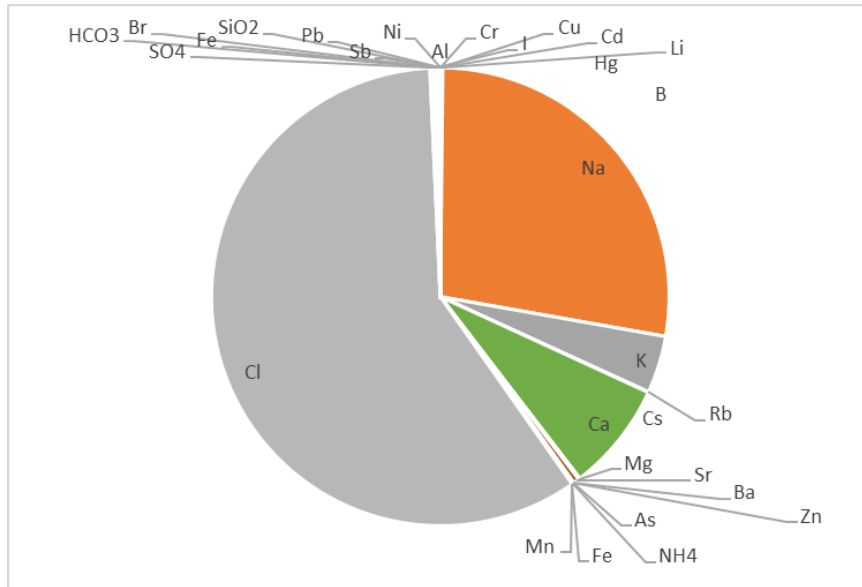
Mineralogical characteristics of scalings formed in presence of a sulfate inhibitor
– indications for links between scale formation and corrosion

FRANK HEBERLING, Karlsruhe Institute of Technology

Workshop 27.11.2018

FLUIDE

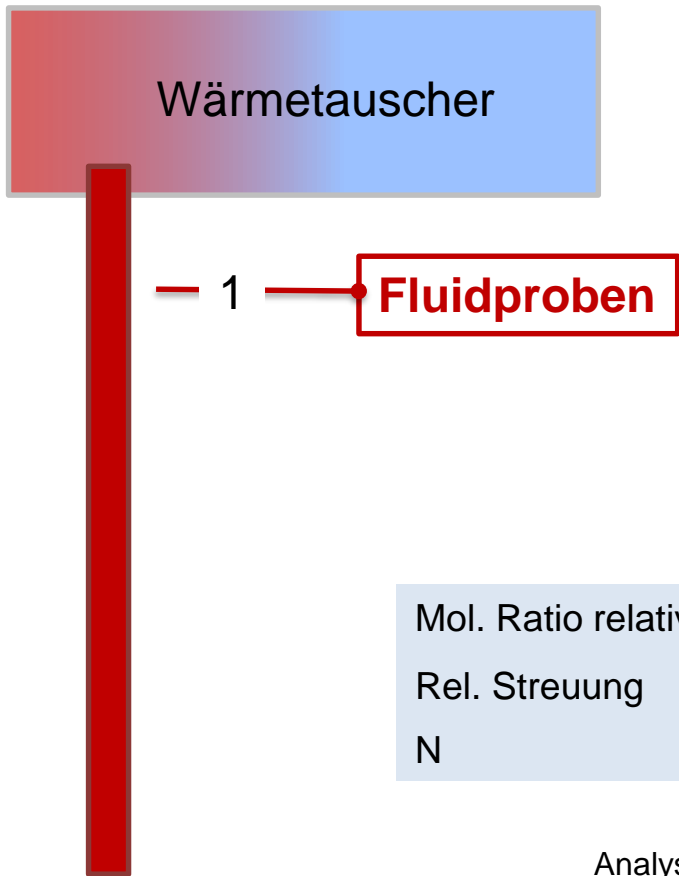
TDS ca. 100 g/L



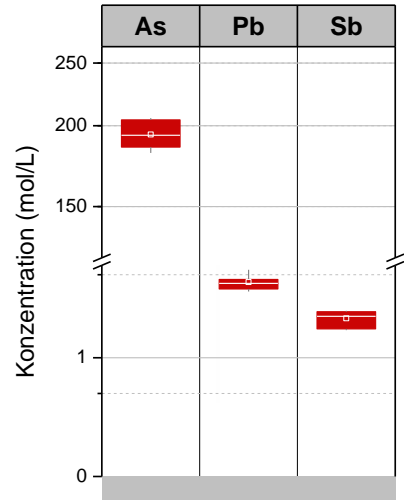
Sulfat ≈ 150 mg/L

Ba 20 – 30 mg/L

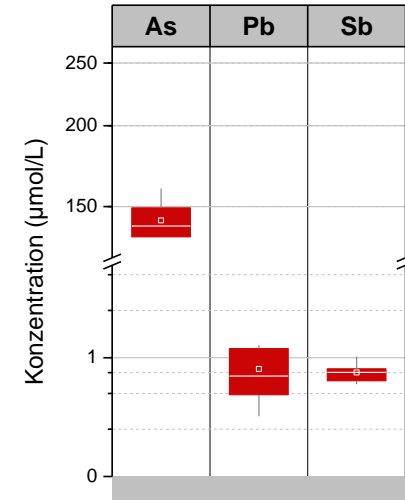
DIE ABLAGERUNGS-BILDENDEN ELEMENTE As, Pb und Sb IM FLUID



Insheim
nur Barytininhibitor



Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren

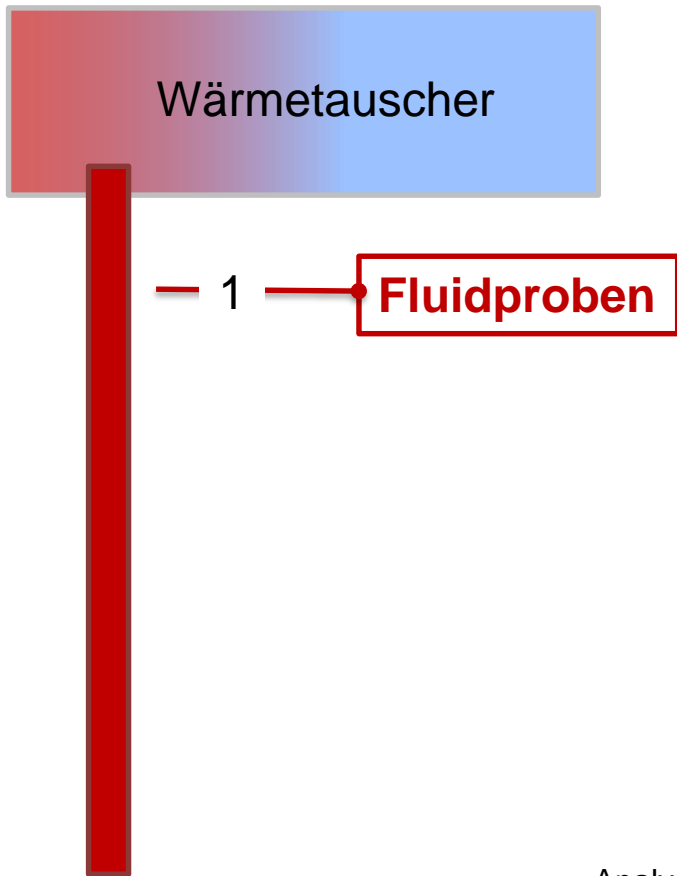


Mol. Ratio relativ	90	2	1
Rel. Streuung	5%	14%	14%
N	7	7	7

Mol. Ratio relativ	190	1,1	1
Rel. Streuung	8%	50%	18%
N	9	9	9

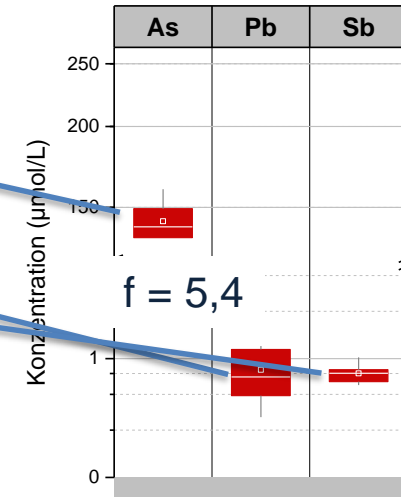
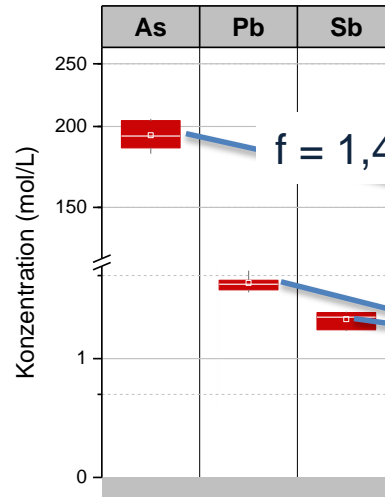
Analyse mit ICP-MS; Boxplot mit Mittelwert, Median, 25%, 75% Perzentil
N- Anzahl der Messungen

DIE ABLAGERUNGS-BILDENDE ELEMENTE As, Pb und Sb IM FLUID



Insheim
nur Barytininhibitor

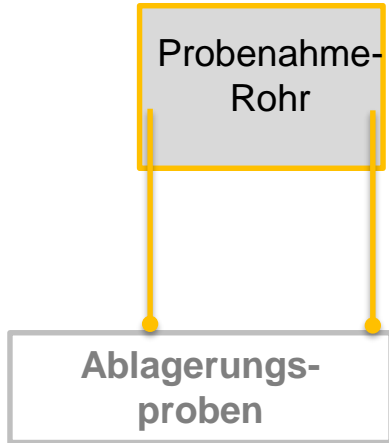
Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren



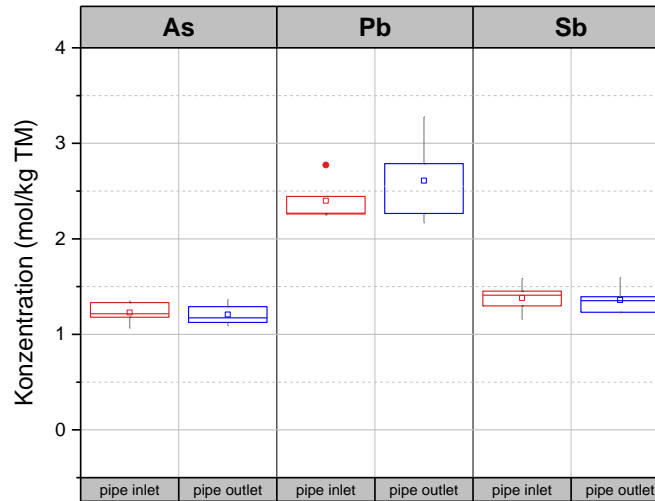
$f = 2,9$

Analyse mit ICP-MS; Boxplot mit Mittelwert, Median, 25%, 75% Perzentil

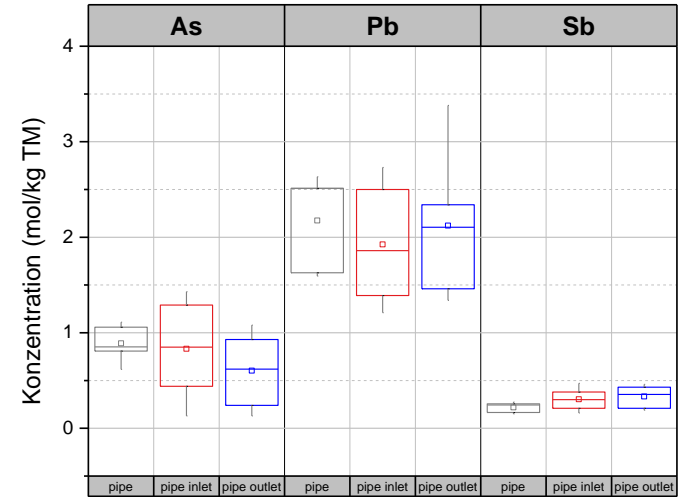
DIE ELEMENTE As, Pb und Sb IN DEN ABLAGERUNGEN



Insheim
nur Barytininhibitor



Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren



Ablagerung	Ratio relativ	0,9	1,8	1
	Rel. Streuung	9%	14%	11%
	N	10	10	10

2,7	7,3	1
54%	29%	36%
18	18	18

Analyse mit ICP-MS nach Total-Aufschluss; Boxplot mit Mittelwert, Median, 25%, 75% Perzentil

VOM FLUID ZU DEN ABLAGERUNGEN

Insheim
nur Barytininhibitor

Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren

FLUID

	As	Pb	Sb
mol. Ratio relativ	90	2	1
Rel. Streuung	5%	14%	14%
N	7	7	7

	As	Pb	Sb
mol. Ratio relativ	190	1,1	1
Rel. Streuung	8%	50%	18%
N	9	9	9

Ablagerungen

mol. Ratio relativ	0,9	1,8	1
Rel. Streuung	9%	14%	11%
N	10	10	10

mol. Ratio relativ	2,7	7,3	1
Rel. Streuung	54%	29%	36%
N	18	18	18

DIE ELEMENTE As, Pb und Sb IN DEN ABLAGERUNGEN

Insheim
nur Barytininhibitor

Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren

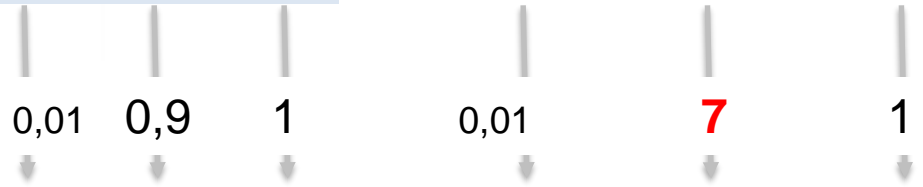
FLUID

	As	Pb	Sb
mol. Ratio relativ	90	2	1
Rel. Streuung	5%	14%	14%
N	7	7	7

	As	Pb	Sb
mol. Ratio relativ	190	1,1	1
Rel. Streuung	8%	50%	18%
N	9	9	9

Ablagerungen

f_{rel}



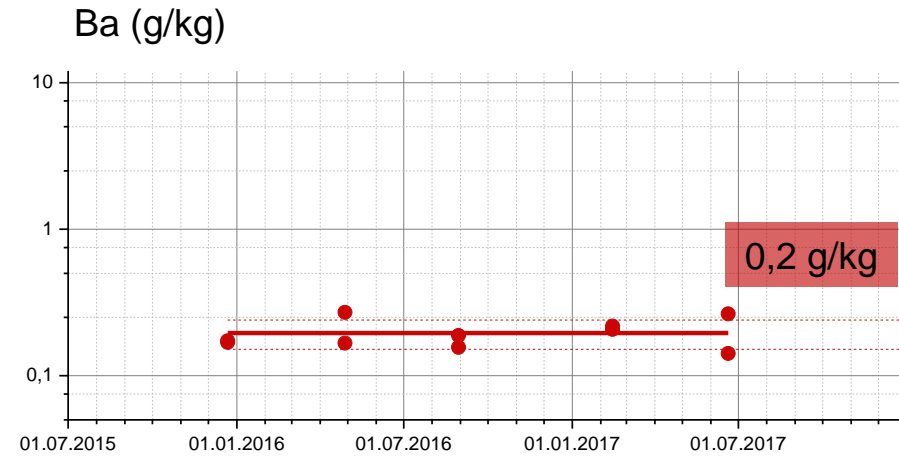
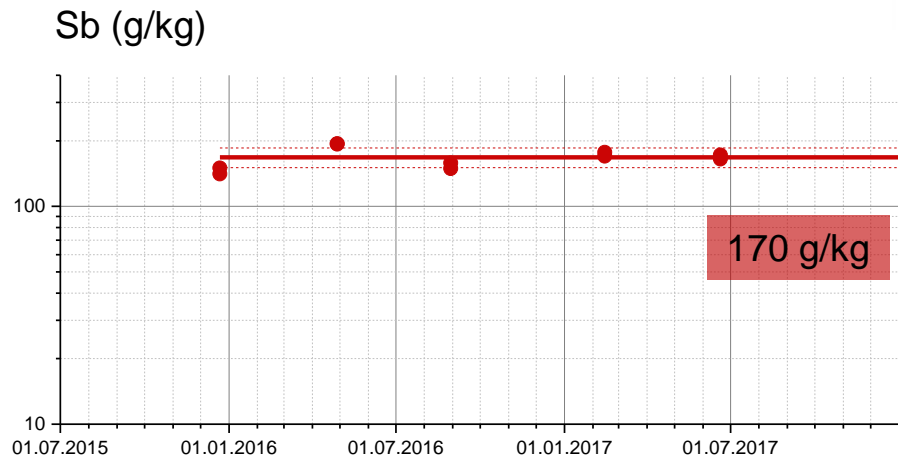
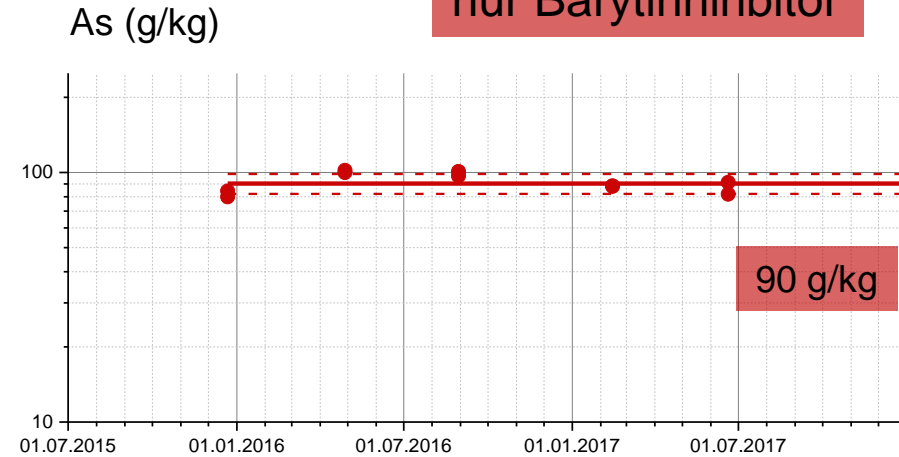
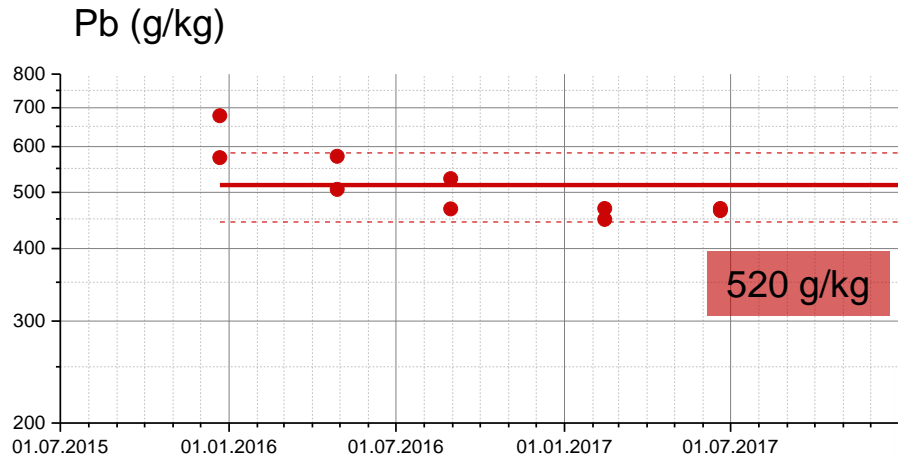
0,01 0,9 1 0,01 **7** 1

Ablagerung	mol. Ratio relativ	0,9	1,8	1
	Rel. Streuung	9%	14%	11%
	N	10	10	10

mol. Ratio relativ	2,7	7,3	1
Rel. Streuung	54%	29%	36%
N	18	18	18

ZUSAMMENSETZUNG DER RESTABLAGERUNGEN

Insheim
nur Barytinhibitor

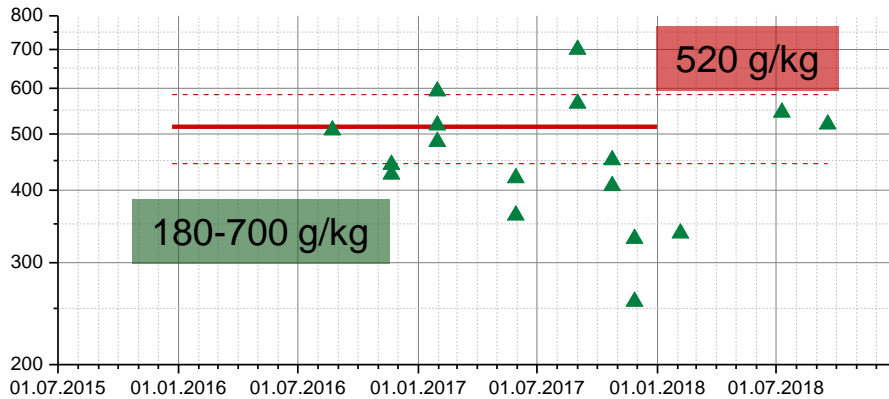


ZUSAMMENSETZUNG DER RESTABLAGERUNGEN

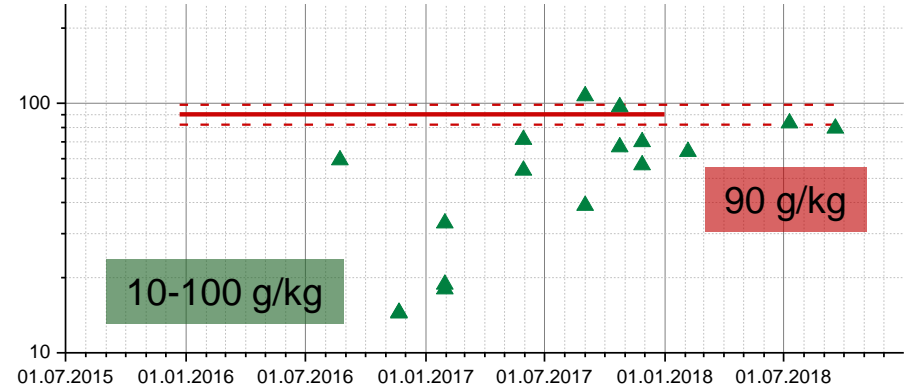
Insheim nur Barytininhibitor

Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren

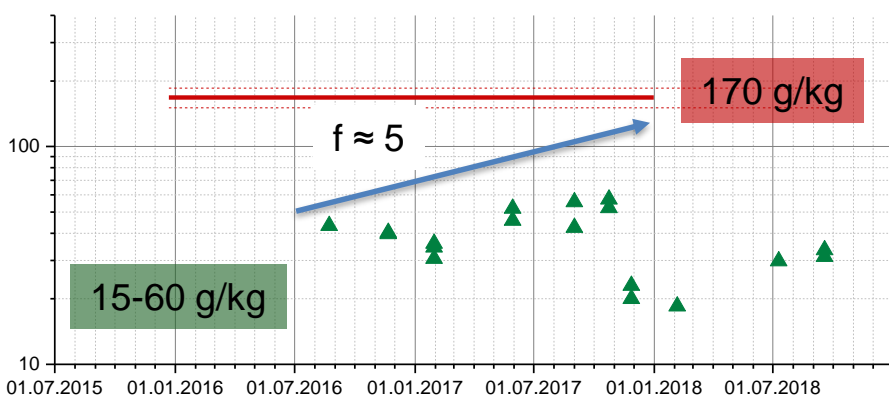
Pb (g/kg)



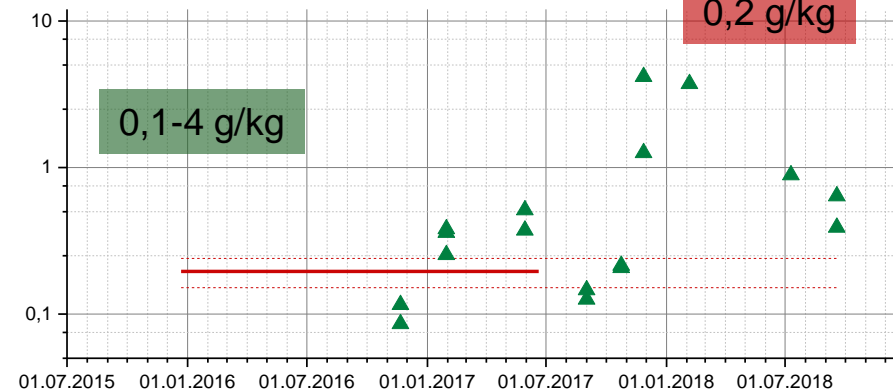
As (g/kg)



Sb (g/kg)

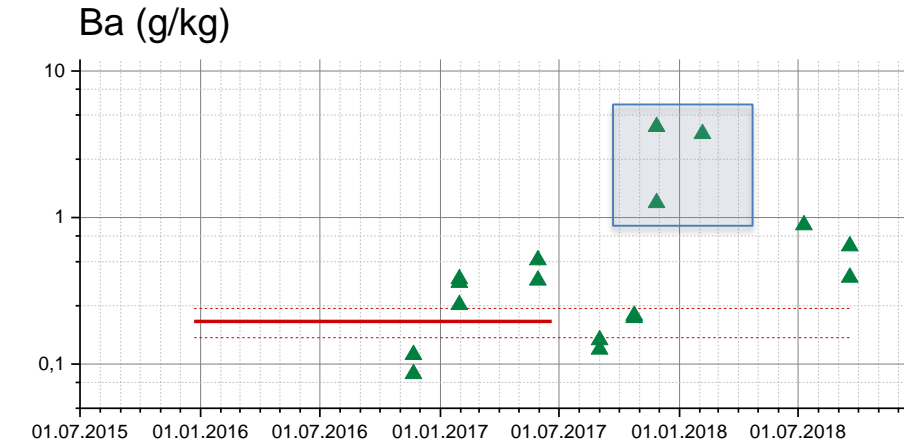
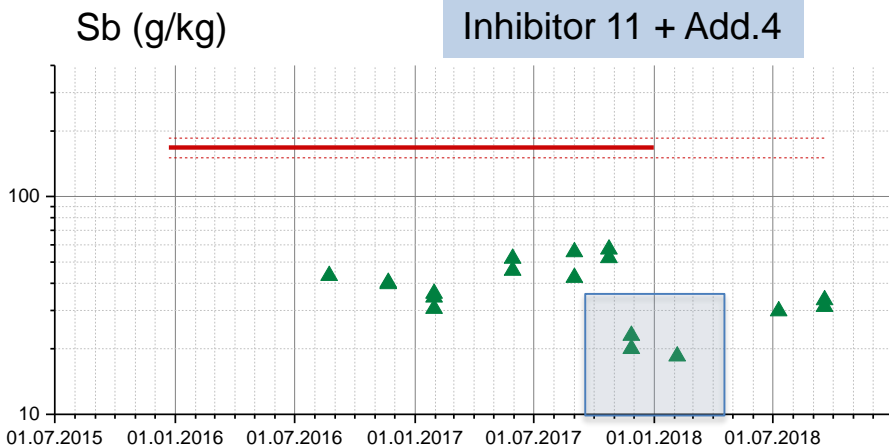
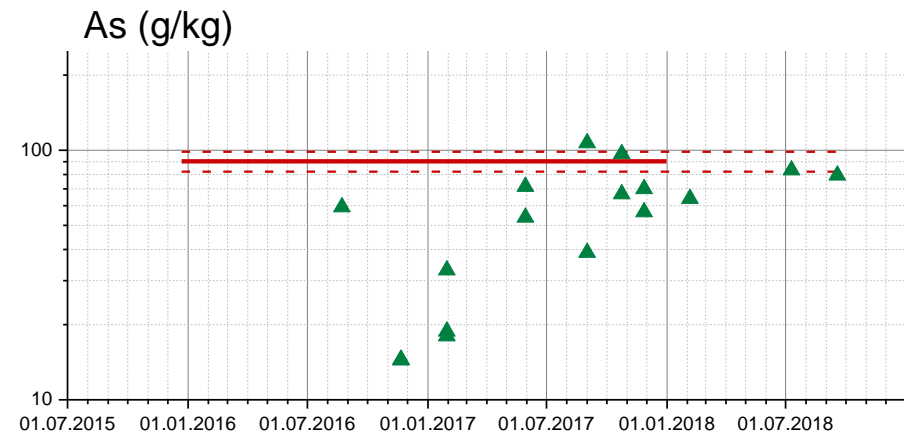
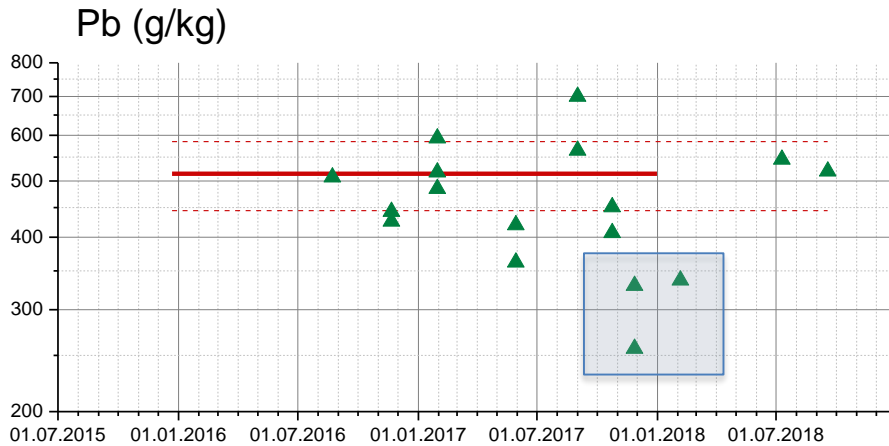


Ba (g/kg)



ZUSAMMENSETZUNG DER RESTABLAGERUNGEN

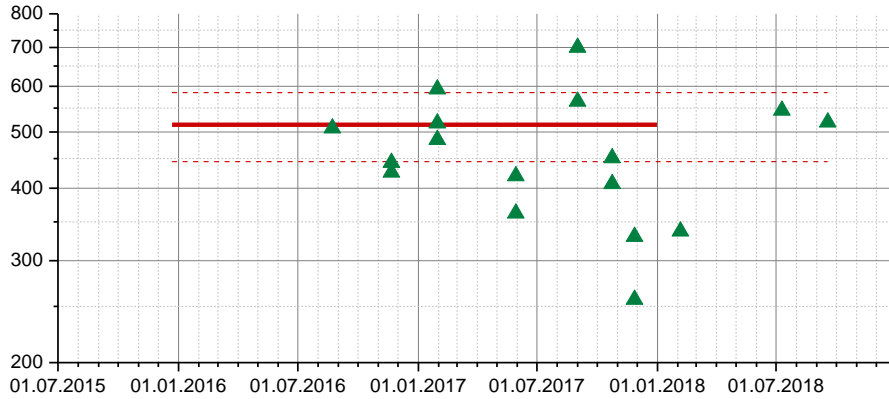
Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren



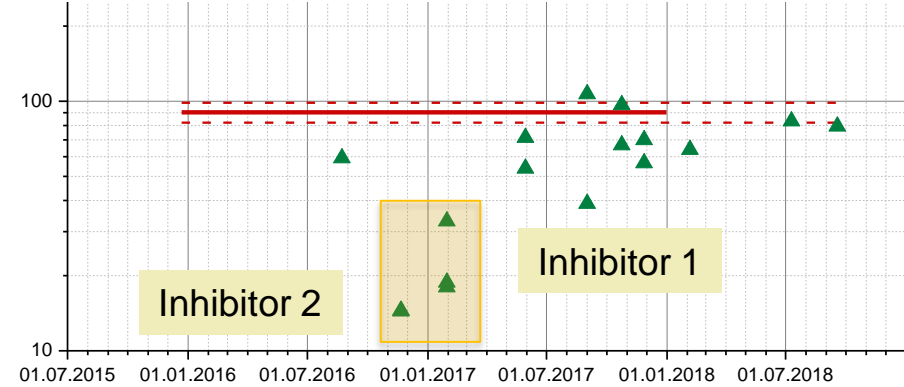
ZUSAMMENSETZUNG DER RESTABLAGERUNGEN

Soultz-sous-Forêts
var. Inhibitoren

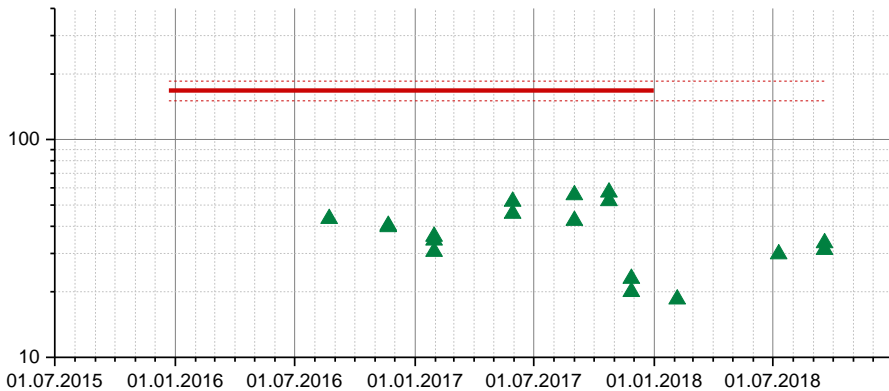
Pb (g/kg)



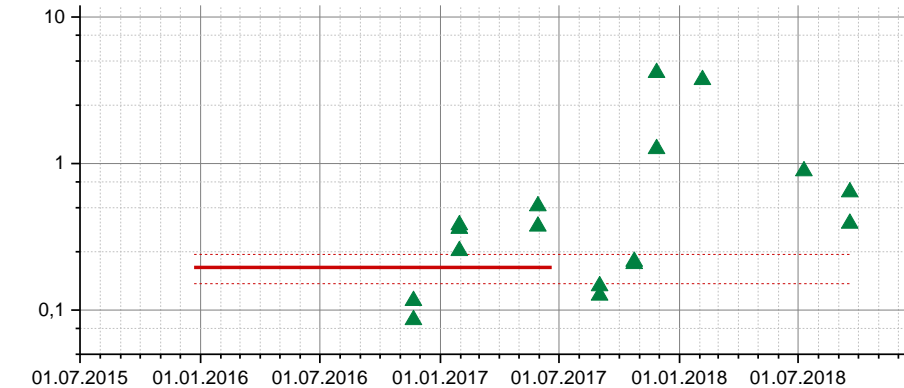
As (g/kg)



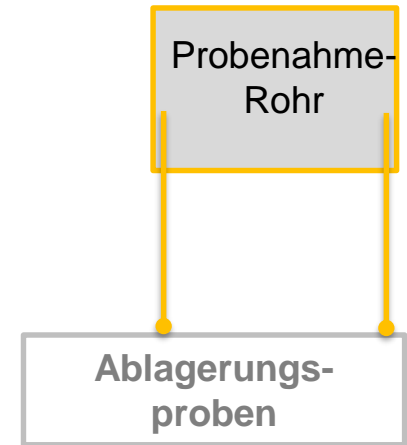
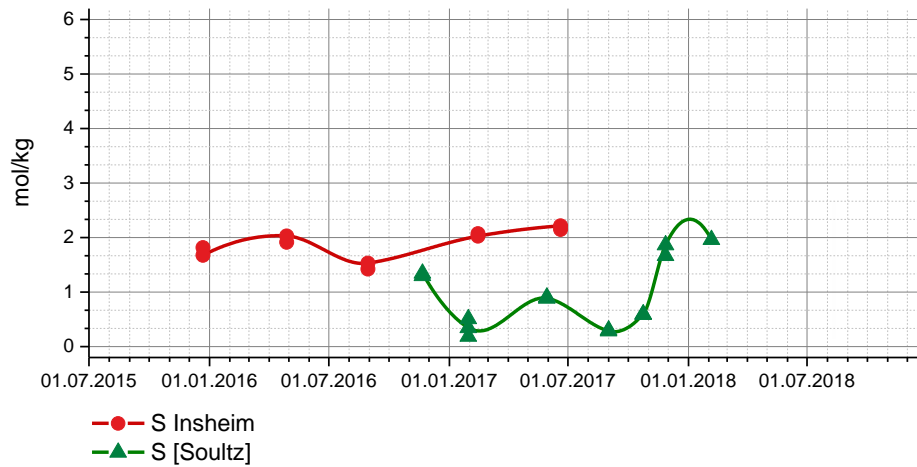
Sb (g/kg)



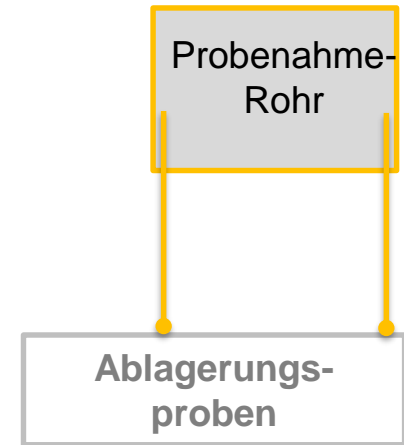
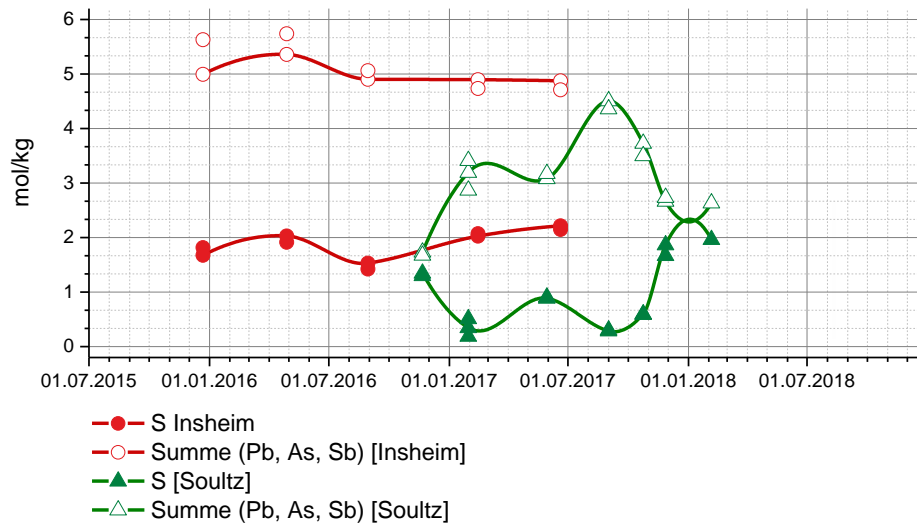
Ba (g/kg)



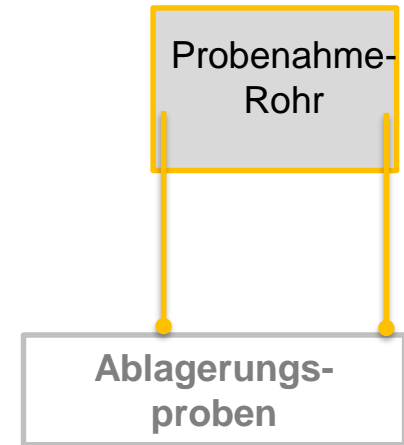
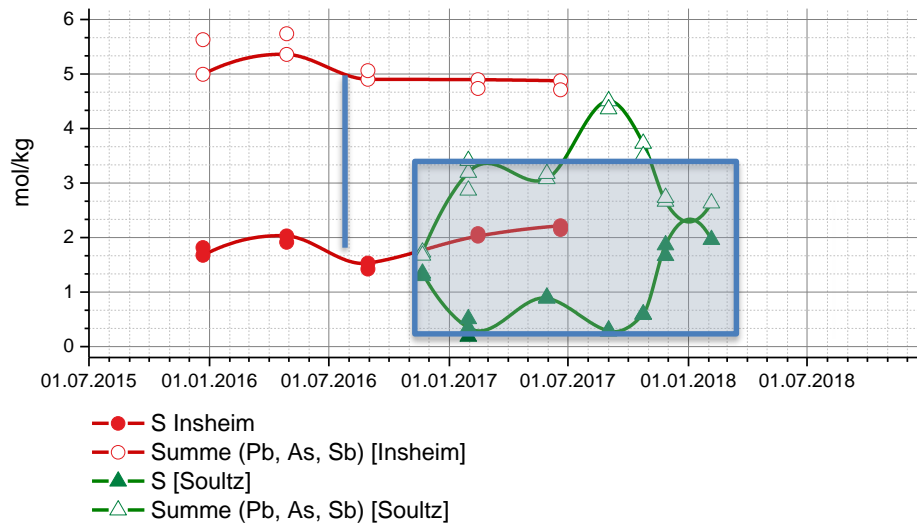
RESTABLAGERUNGEN – SCHWEFEL



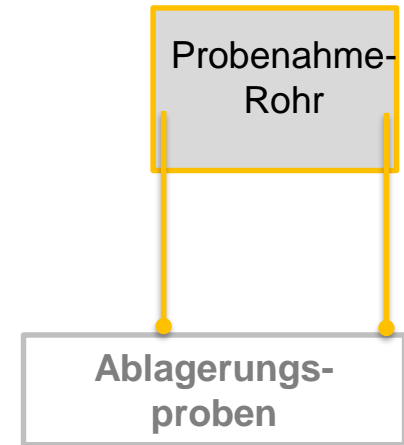
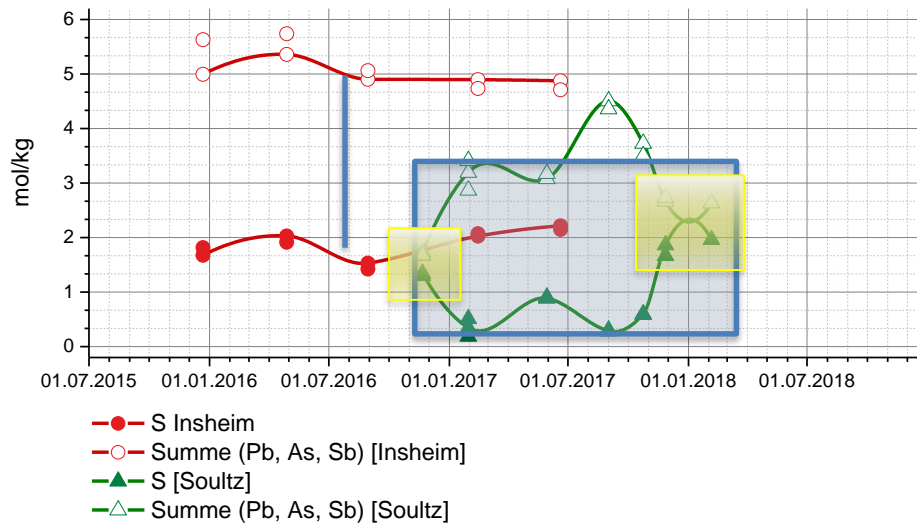
RESTABLAGERUNGEN – SCHWEFEL



RESTABLAGERUNGEN – SCHWEFEL

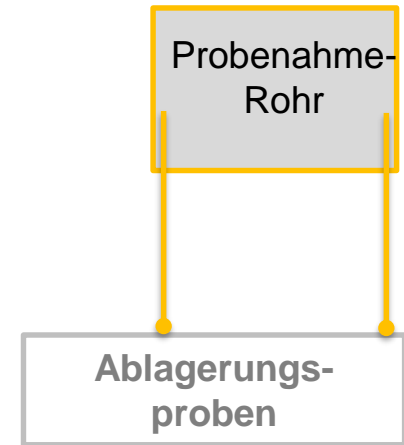
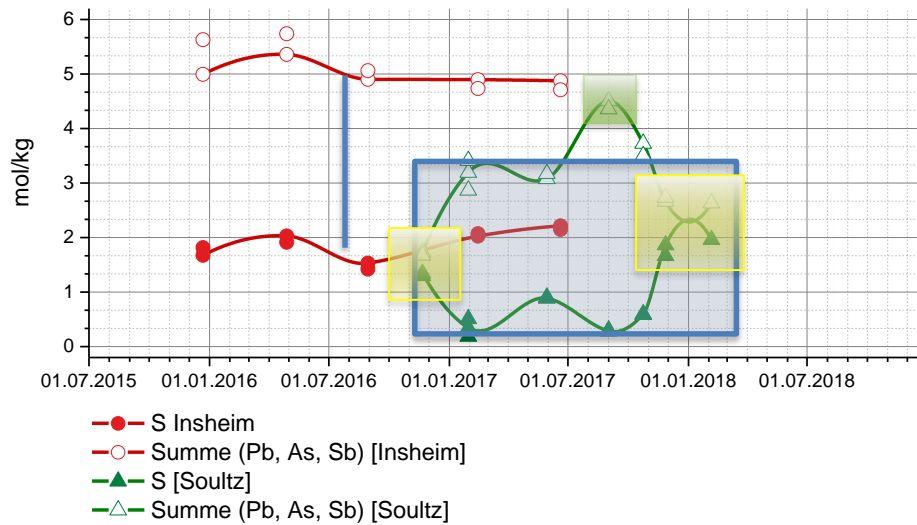


RESTABLAGERUNGEN – SCHWEFEL



S hoch

RESTABLAGERUNGEN – SCHWEFEL



S hoch

S niedrig

RESTABLAGERUNGEN – SULFIDE?

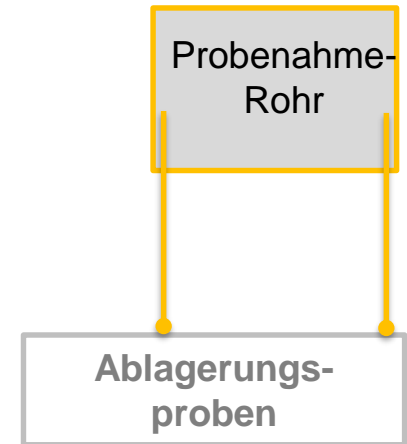
-> MINERALOGISCHE ZUSAMMENSETZUNG

S in Ablagerungsproben

Molares Verhältnis $\Sigma(\text{As}, \text{Pb}, \text{Sb}) : \text{S}$

für Insheim $2,8 \pm 0,5$ (mol/mol), nach Stöchiometrie (As_2S_3 , PbS , Sb_2S_3) ≈ 5

-> S reicht nicht aus, um As, Pb, Sb als Sulfide erklären zu können



-> mineralogische Untersuchungen

Kristalline Phasen:

PbS, Pb (elementar), PbCl(OH) Laurionit, Halit, Eisenkarbonat

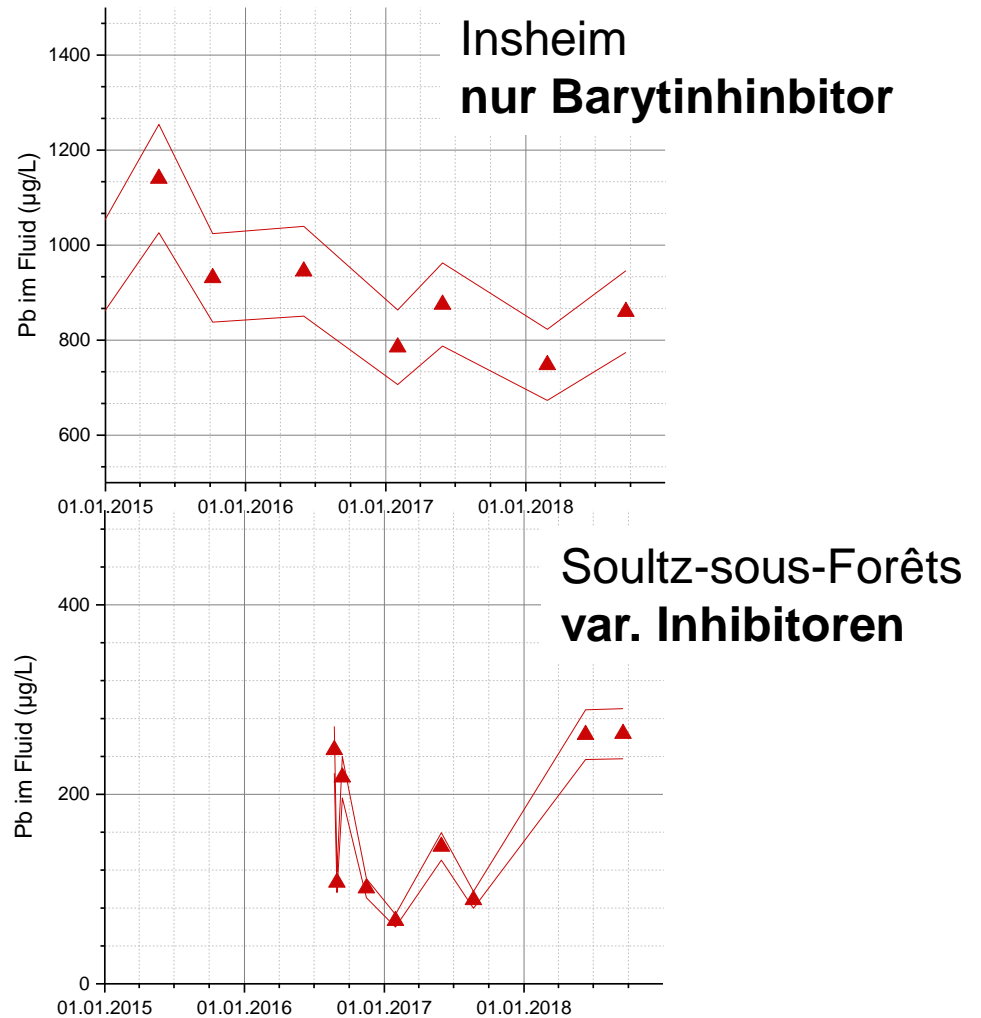
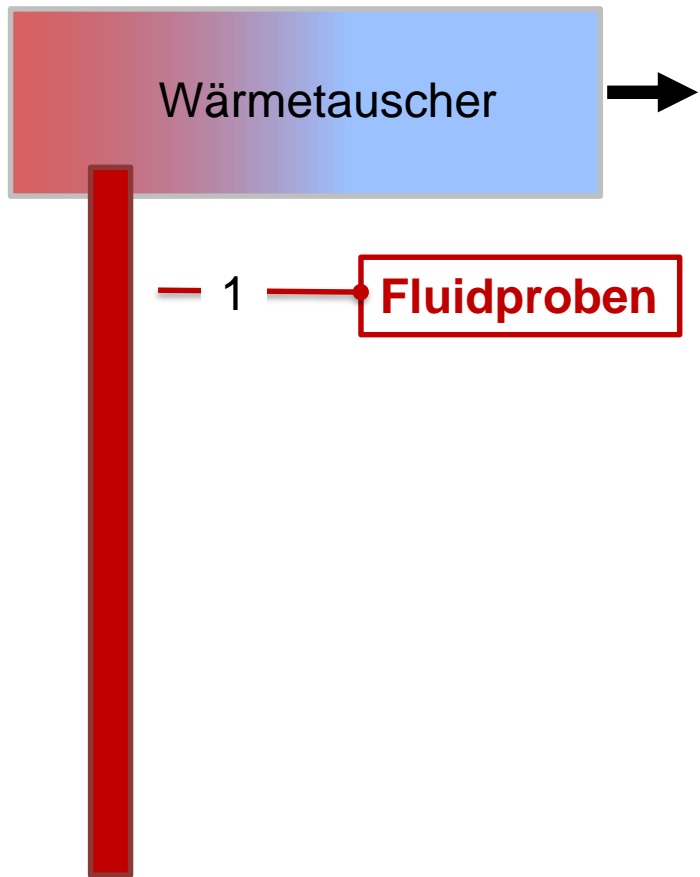
Nanokristalline Phasen, amorphe Phasen:

As (elementar)

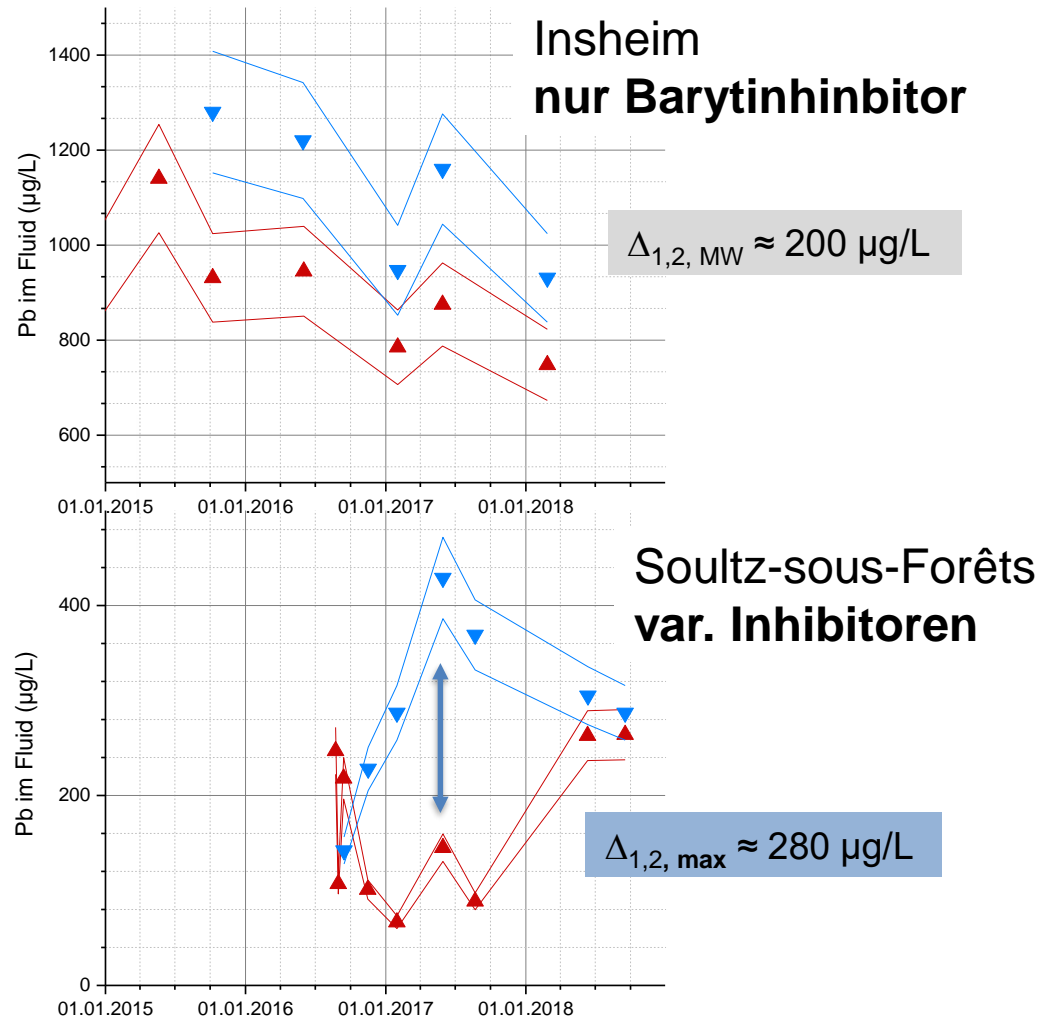
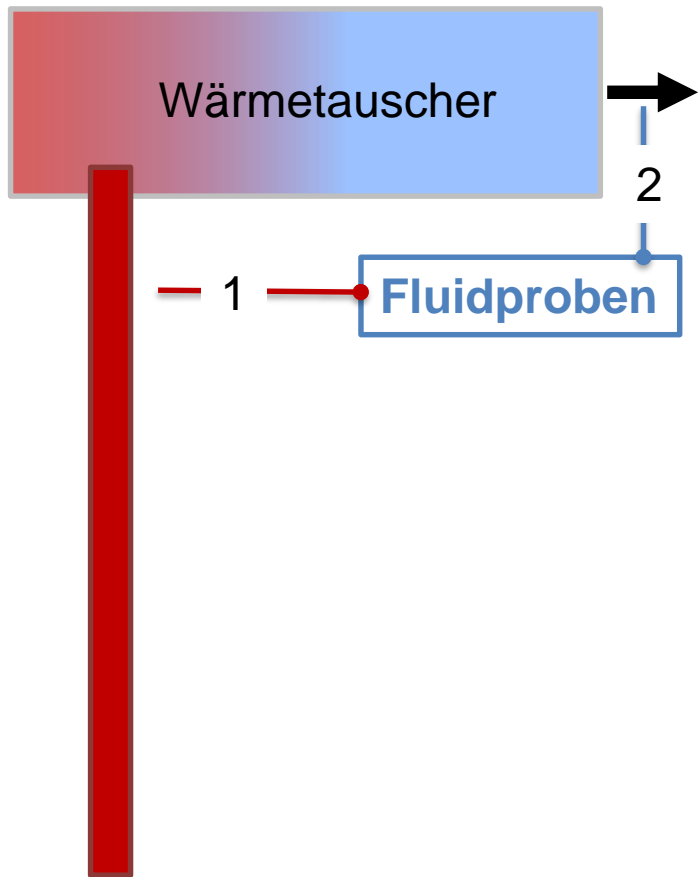
Sb (elementar)

Mischungphase As, Sb (inhomogen, untergeordnet)

INHIBIERUNG DER ABLAGERUNGEN – Response im Fluid?



INHIBIERUNG DER ABLAGERUNGEN – Response im Fluid?



ABLAGERUNG IM WÄRMETAUSCHER – Response im Fluid?

Pb ($\mu\text{g/L}$)	gelöste Bestandteile		partikuläre Bestandteile	
	Förderbohrung (in)	Injektionsbohrung (out)	Förderbohrung (in)	Injektionsbohrung (out)
Insheim	890	1150	46	43
Soultz	120	220	58	110

part. Anteil

$\approx 5\%$

$\approx 50\%$

ABLAGERUNG IM WÄRMETAUSCHER – Response im Fluid?

Pb (µg/L)	gelöste Bestandteile		partikuläre Bestandteile		part. Anteil
	Förderbohrung (in)	Injektionsbohrung (out)	Förderbohrung (in)	Injektionsbohrung (out)	
Standort					
Insheim	890	1150	46	43	≈ 5%
Soultz	120	220	58	110	≈ 50%
Sb (µg/L)					
Standort					
Insheim	278	158	10	9	< 20%
Soultz	57	49	8	8	
As (µg/L)					
Standort					
Insheim	14700	14500	2,9	3,2	< 0,1%
Soultz	10800	10400	3,5	3,9	

EINSATZ VON INHIBITOREN- EINFLUSS AUF SCALE- UND FLUID-ZUSAMMENSETZUNG

- **Pb, Sb, As, Ba, S** in Ablagerungen mit Barytinhhibition konstant
- **bei Einsatz neuer Inhibitoren -> verschiedene Effekte**
 - Reduzierung von Pb, Sb unter Zunahme von Ba oder
 - Reduzierung von As oder
 - Reduzierung von S und/oder
 - Reduzierung der Gesamtmasse der Ablagerungen (Vortrag Julia Scheiber)
- Pb im Fluid nach Wärmetauscher erhöht (Rücklösung von Pb-(Verbindungen))-
mit Einfluss der neuen Inhibitoren
- $Pb_{\text{partikulär}}$, $Sb_{\text{partikulär}}$ im Fluid nachweisbar, Anteil gelöst, partikulär möglicher Weise
über neue Inhibitoren beeinflusst

Fazit von DGK 2017:

Komplexität der Restablagerungen = Herausforderung für die Inhibierung dieser.

DANK

für die Förderung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



an die Anlageneigentümer für die Untersuchungsmöglichkeit und die Unterstützung besonders zu den Probenahmen