

# Kombinierter Einsatz von Inhibitoren zur Vermeidung von Scaling und Korrosion: Lessons Learned

<sup>1</sup> Julia Scheiber, Gitta Wahl, Jörg Baumgärtner

[scheiber@bestec-for-nature.com](mailto:scheiber@bestec-for-nature.com)

<sup>2</sup> Andrea Seibt

<sup>3</sup> Sabine Jähnichen, Detlev Degering

<sup>4</sup> Justine Mouchot

<sup>5</sup> Frank Heberling



# Agenda

## SUBITO: BMWi Verbundprojekt

- Hintergrund
  - Bildung von Ablagerungen im Oberrheingraben
- Ziel
- Verbundpartner und Organisation
- Beiträge von SUBITO Verbundpartnern und UA beim DGK 2018
- Standorte

## Referenzinhibitor

## Test von Sulfidinhibitoren

## Test von Korrosionsinhibitoren

## Lessons Learned

## Ausblick

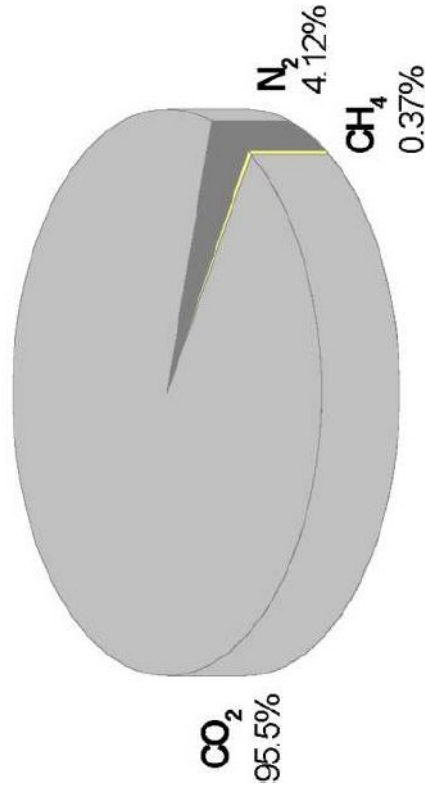
# SUBITO Verbundprojekt (1)

---

## Bildung von Ablagerungen im Oberrheingraben (ORG) – Stand 2014 (Förderantrag SUBITO)

### Thermalwässer (Sanjuan et al., 2016, Scheiber et al., 2015)

- Typ: Na-Cl
- Gesamtsalzgehalt: 96 – 125 g/L
- pH ~ 5
- Schwermetalle und Metalloide im µg bis mg Bereich



Gas Flüssigkeitsverhältnis (Volumen): 1:1

H<sub>2</sub>S wurde bisher nicht nachgewiesen

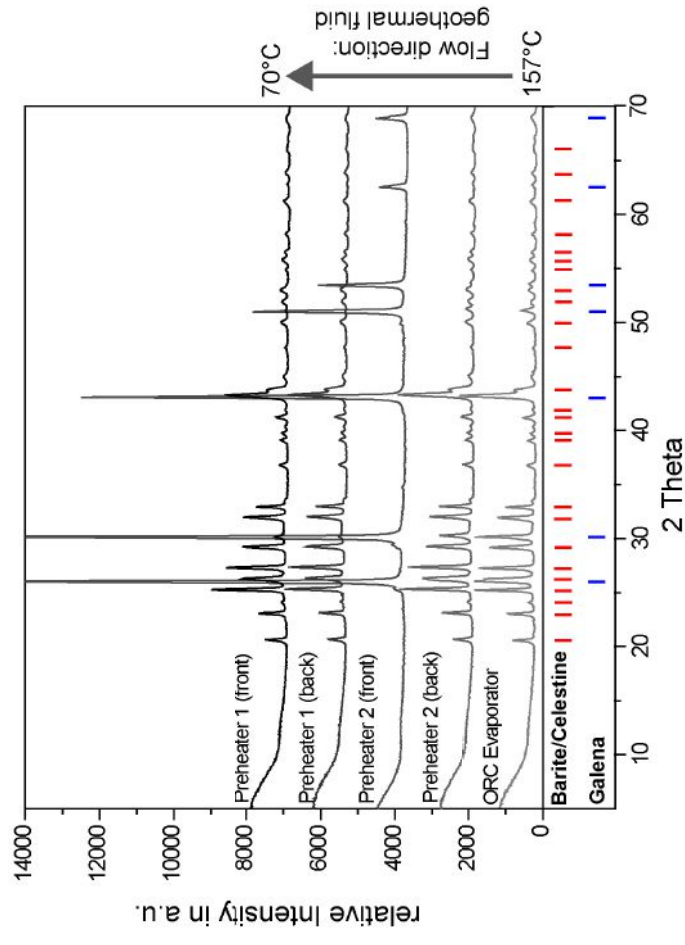
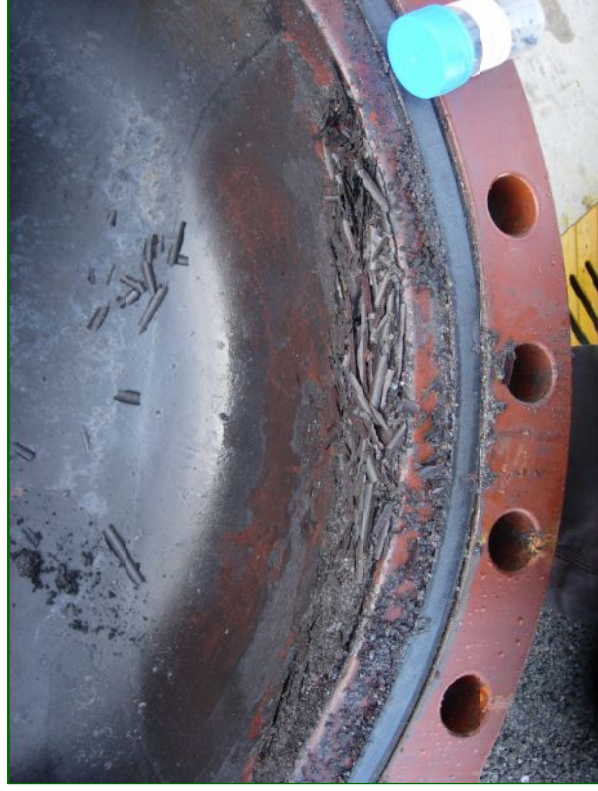
# SUBITO Verbundprojekt (2)

## Bildung von Ablagerungen im Oberrheingraben (ORG) – Stand 2014 (Förderantrag SUBITO)

**Beispiel Soultz-sous-Forêts** (Scheiber et al., 2012, Nitschke et al., 2014)

mineralische Ablagerung	Formel	p	T	pH	Eh
Calciumcarbonat	$\text{CaCO}_3$	x			
Barium-/Strontiumsulfate	$\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{SO}_4$	(x)	x		
Bleisulfid, Eisen/Kupfersulfid	$\text{PbS, FeS}_2$	(x)	x	x	x

**Scalevermeidung: Druckhaltung > GBO**

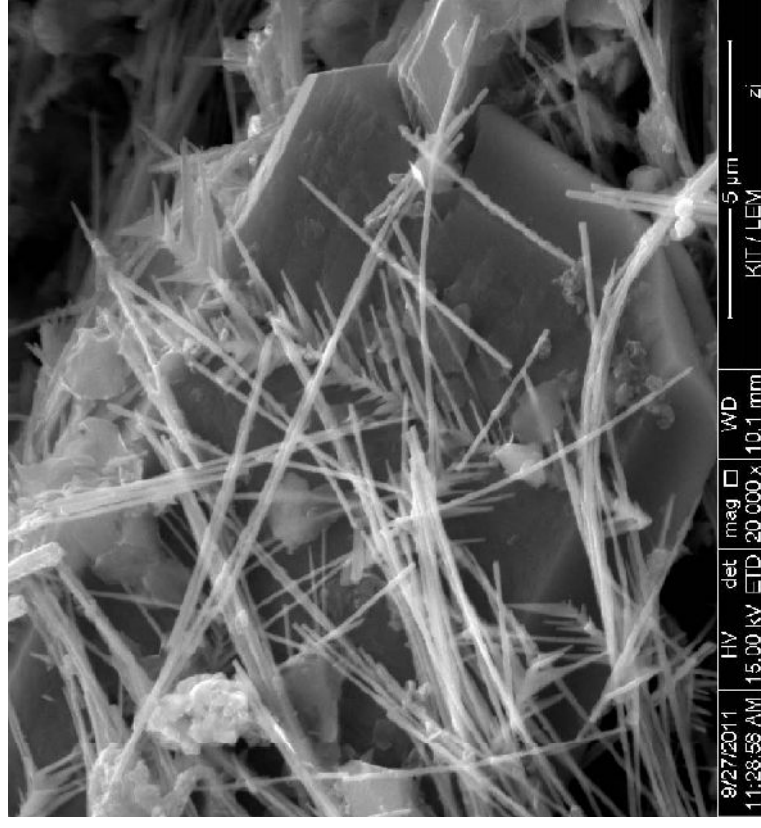
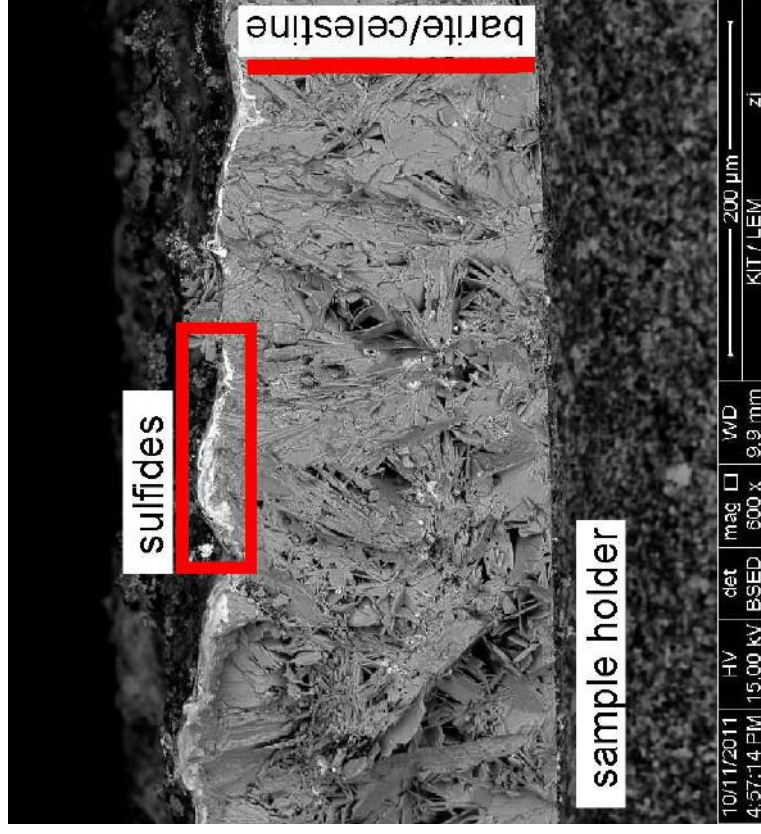


## SUBITO Verbundprojekt (3)

### Bildung von Ablagerungen im Oberrheingraben (ORG) – Stand 2014 (Förderantrag SUBITO)

**Beispiel Soultz-sous-Forêts** (Scheiber et al., 2012, Nitschke et al., 2014)

- Barium/Strontiumsulfat dominiert
- Pb, As, Sb, Cu, Fe haltige Ablagerungen nur untergeordnet

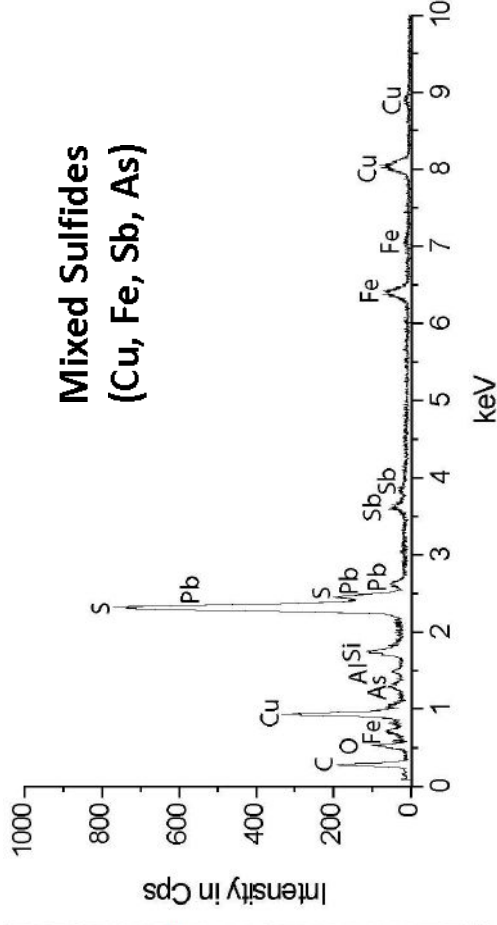
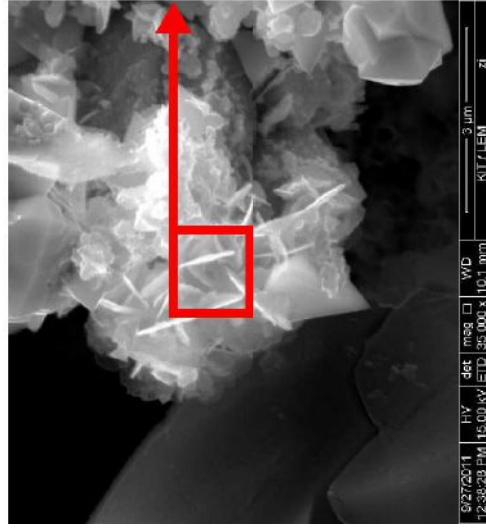
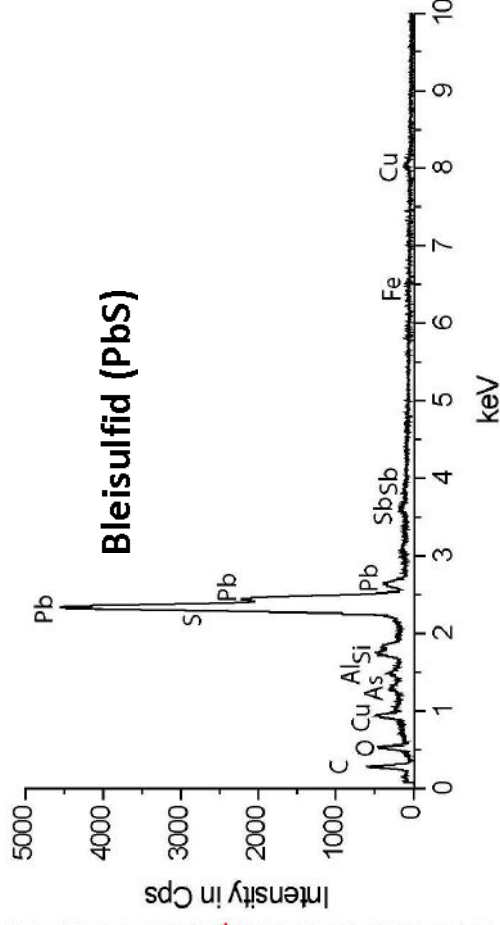
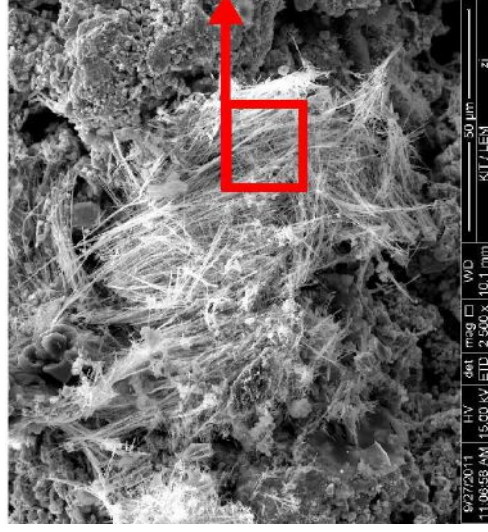




# SUBITO Verbundprojekt (4)

## Bildung von Ablagerungen im Oberrheingraben (ORG) – Stand 2014 (Förderantrag SUBITO)

Beispiel Soultz-sous-Forêts (Scheiber et al., 2012, Nitschke et al., 2014)



# SUBITO Hintergrund und Ziel

---

## Auswirkungen der Bildung von metallhaltigen Ablagerungen

- Ablagerungen ab dem Wärmetauscher, gesamter Rücklauf, Ventile, Filter, Injektionsbohrung
- Reinigung der Wärmetauscher: jährlich
- fachgerechte Entsorgung der Ablagerungen
- Arbeitsschutz

## SUBITO Projektziele

- **Reduzierung der Gesamtmenge der gebildeten Ablagerungen**
- **Reduzierung der toxischen und der NORM Bestandteile**

## SUBITO Herangehensweise

- Auswahl, Labor- und On-Site Tests von geeigneten Inhibitoren
- intensives, begleitendes Monitoring von Thermalwasser und Ablagerungen
- Untersuchungen zum Einfluss der elektrochemischen Wechselwirkungen zwischen Metallen und Thermalwasser

# SUBITO Projekt

---

## **SUBITO – Sulfid Inhibierung und Deponierbarkeit**

**Förderung:** BMWi / PTJ

**Projektlaufzeit:** 01.03.2015 – 28.02.2018

Dokumentation „Referenzbetrieb“: Inhibition von Bariumsulfat

Test von Sulfidinhibitoren

- Vermeidung oder Verringerung der Blei-, Eisen- und Kupfersulfide
- Bariumsulfatinhibition darf dadurch nicht beeinträchtigt werden

**Projektverlängerung und Aufstockung:** bis 31.08.2019

Test von kombinierten Inhibitoren:

- Bariumsulfatinhibitoren und
- Korrosionsinhibitoren



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie



Projektträger Jülich  
Forschungszentrum Jülich



# SUBITO Projektpartner und Unterauftragnehmer



Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und Realisierung der on-site Tests zur Sulfidinhitorinjektion mit begleitendem Monitoring



Dynamische und statische Effizienztests zur Bewertung ausgewählter Inhibitoren und begleitende geochemische Untersuchungen beim Feldeinsatz



Analytische Bewertung und Vor-Ort Monitoring



Entwicklung von Bleisulfidinhitoren und elektrochemische Untersuchungen hinsichtlich ihrer korrosionsinhibierenden Eigenschaften

bis 02/2018

# DGK 2018 Beiträge SUBITO

---

## **Projektpartner**

### **BWG GmbH**

F10.3

Auswahl und Labortests von Inhibitoren bei der Nutzung saliner Fluide in der Tiefen Geothermie

### **VKTA – Strahlenschutz, Analytik & Entsorgung Rossendorf e. V.**

F 10.4

Einsatz von Inhibitoren zur Reduzierung von Scales: Monitoring von Fluid und Ablagerungen

### **BESTEC GmbH**

F 10.5

Kombinierter Einsatz von Inhibitoren zur Vermeidung von Scaling und Korrosion: Lessons Learned

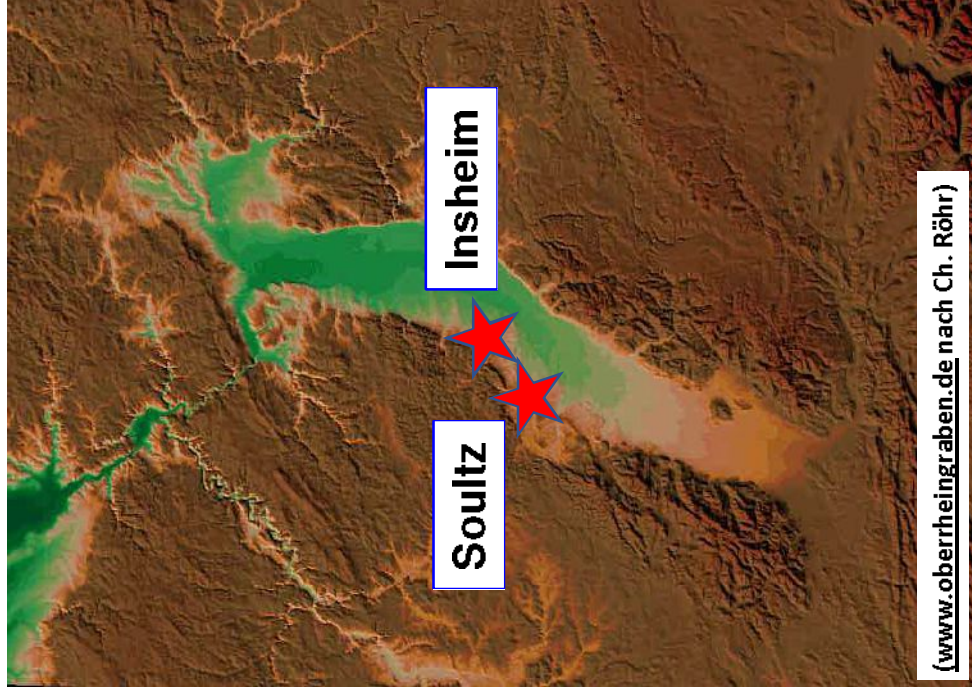
### **KIT-INE**

W 4.3

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

# SUBITO Anlagen zum Test von Inhibitoren (1)

SUBITO: Anlagen der Tiefen Geothermie zum Test von Inhibitoren



Oberrheingraben (ORG)



## SUBITO Anlagen zum Test von Inhibitoren (2)

Geothermiekraftwerk	Insheim	Soultz-sous-Forêts
T produktion in °C	163	150
p produktion in bar	22	23
Q produktion in L/s	69	30
T nach Wärmetauscher in °C	63	65
p nach Wärmetauscher in bar	21	22,5
Referenzbetrieb (Bariumsulfatinhibitor)	ab 2012	ab 2016
Test von Sulfidinhibitoren	ab 02/2018 (1)	ab 06/2016 (5)
Test von Korrosionsinhibitoren	ab 2018 (1)	ab 11/2017 (1)



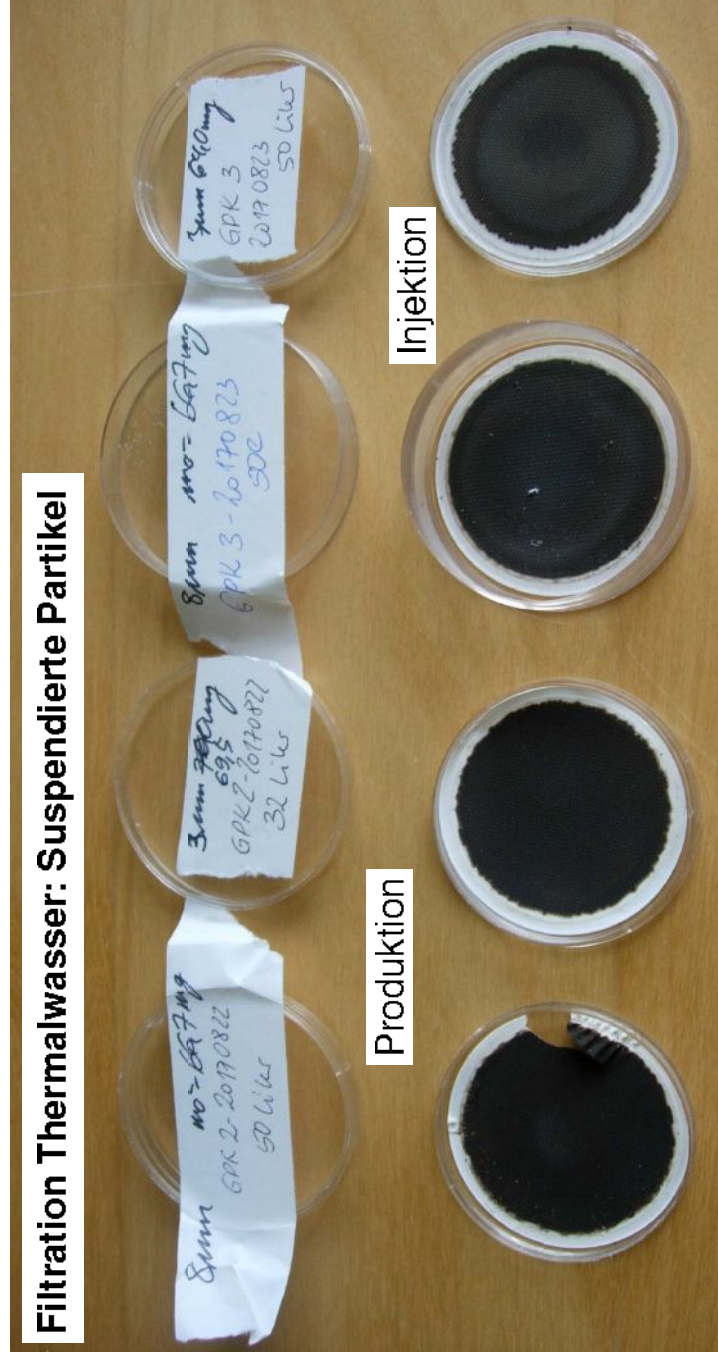
# SUBITO Monitoring der In-Situ Tests

## Thermalwasser (Produktion und Injektion)

- **Vor-Ort Parameter:** elektr. Leitfähigkeit, pH, Eh, Säure- und Basekapazität
- **Haupt- und Nebenbestandteile:** Anionen und Kationen

## Feststoffe

- **Filtration Thermalwasser:** Masse suspendierter Partikel / Volumen Thermalwasser
- **Ablagerungen aus Rohren und Wärmetauschern:** Masse, Schichtdicke, Anhaftung, Morphologie, mineralogische Charakterisierung, Elementanalyse, NORM

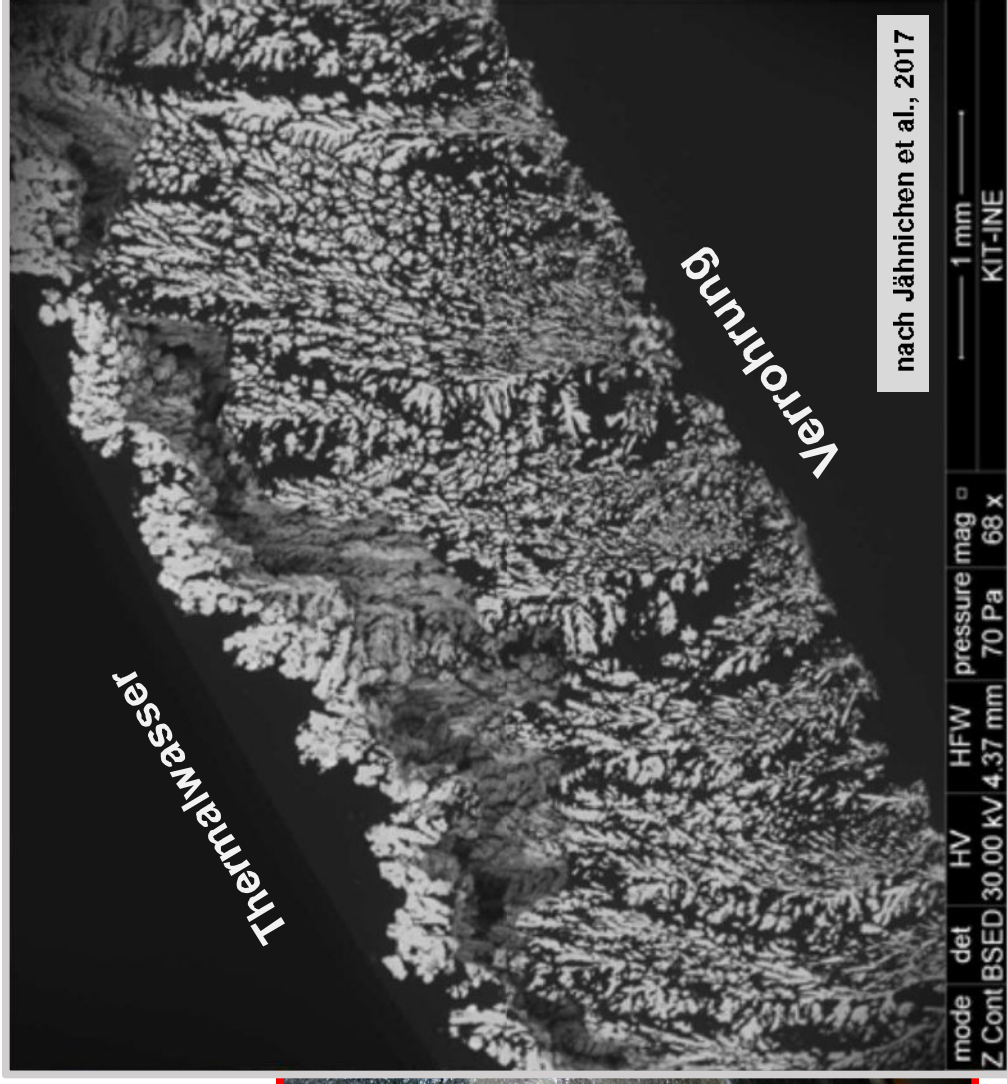


# Referenzinhibitor = Bariumsulfatinhibitor (1)

## Einsatz von Bariumsulfatinhibitoren – Ergebnisse SUBITO

(Scheiber et al., 2017, Haas-Nüesch et al., 2018, Jähnichen et al., 2017)

- Einsatz in Insheim seit Anlagenstart 2012
- Effizienz Inhibition Bariumsulfat >98%





## Referenzinhibitor = Bariumsulfatinhibitor (2)

### Einsatz von Bariumsulfatinhibitoren – Ergebnisse SUBITO

(Scheiber et al., 2017, Haas-Nüesch et al., 2018, Jähnichen et al., 2017)

- 3-4 mm starke Ablagerungen innerhalb von 4 Monaten
- baut sich weiter auf zu 5-8 mm
- Schichtdicke bleibt nahezu konstant bei 5-8 mm
- Referenzbetrieb 29 Monate
- sehr einfach von Rohrwandung zu lösen
- ~40 Gew.% PbS
- ~ 8 Gew.% Pb(0)
- Röntgenamorphe Phase mit Pb(0), As(0), Sb(0) → Beitrag W4.3 KIT-INE
- Elementzusammensetzung → Beitrag F 10.4 VKTA



# Test von Sulfidinhibitoren

## Einsatz von Sulfidinhibitoren

„Sulfidinhibitor“ SUBITO

- Inhibition von Bariumsulfat **UND** Blei-, Eisen-, Kupfersulfiden in einem Produkt
- Inhibition des Bariumsulfats darf **NICHT** beeinträchtigt werden
- 4 Servicefirmen: 12 Produkte (teilweise Produktanpassungen aufgrund der SUBITO Ergebnisse)
  - davon insgesamt 5 bereits getestet, 2 weitere werden noch eingesetzt
  - 3 Produkte zeigten deutliche bis mäßige Inkompatibilität mit dem Thermalwasser bei 150-164°C

INHIBITOR	Kompatibel bei 60°C	Kompatibel bei 170°C	Standort	Reduzierung Masse
Inhibitor 1	+	<b>X</b>	<b>Soultz</b> <b>Insheim</b>	++
Inhibitor 2	+	+	Soultz	+
Inhibitor 4	+	+	Soultz	(+)
Inhibitor 8	+	+	Insheim	Test Beginnt 12/2018
Inhibitor 10	+	<b>X</b>	Soultz	+++
Inhibitor 11	+	<b>X</b>	Soultz	(+)
Inhibitor 12	+	+	Soultz	Test Beginnt 11/2018

# Test von Sulfidinhibitoren GWK Insheim

## Test von Inhibitor 1

- wurde aufgrund der guten Resultate von Soutlz für den Einsatz am GWK Insheim empfohlen
- Innerhalb von 10d stieg Differenzdruck des Produktionsfilters stark an
- **INKOMPATIBEL** am Injektionspunkt
- Inhibitorlanze verstopft
- 2 Wochen keine Injektion von Inhibitoren möglich
- Anlage musste abgefahren werden, um Lanze zu säubern
- Produkt ist bei 164°C nicht mit dem Thermalwasser kompatibel





# Test von Korrosionsinhibitoren (1)

## Warum nicht gleich zu Projektbeginn in 2015?

- Analysen der Mineralphasen ergaben eine Sulfidmineral dominierte Matrix
- das Vorhandensein von Pb(0), As(0) und Sb(0) war nicht bekannt, nur Pb(0) wurde in Ablagerungen in unmittelbarer Nähe zur Korrosion vermutet aber nicht analytisch nachgewiesen
- Elektrochemische Wechselwirkungen wurden bei der Bildung von Sulfidminerale als eine mögliche Ursache in Betracht gezogen
- Korrosion in Anlagen des Oberrheingrabens
  - hauptsächlich Oberflächenkorrosion mit  $< 0,15$  mm/a bei  $70^{\circ}\text{C}$  (Baticci et al., 2010)
  - dieses Ergebnis wurde mittlerweile in Insheim bestätigt und wird beim EGC 2019 veröffentlicht
  - Oberflächenkorrosion im Vorlauf noch geringer
  - vereinzelt lokale Korrosion, vor allem sobald  $p < \text{GBO}$



## Test von Korrosionsinhibitoren (2)

---

### Warum liegt heute der Fokus auf Korrosionsinhibitoren zur Ablagerungsvermeidung?

- Pb(0), As(0), Sb(0) in den Ablagerungen nachgewiesen (KIT-INE, Beitrag W 4.3)
- nicht nur lokal, flächendeckend
- Servicefirmen mussten davon überzeugt werden Korrosionsinhibitoren in Soultz und Insheim einzusetzen, aufgrund der geringen Oberflächenkorrosion !
- Projektverlängerung bis 08/2019 zur Bearbeitung dieses Schwerpunktes
- 6 Additive für Vortests ausgewählt
- 2 bereits In-Situ getestet
- Additiv 4: Soultz-Sous-Forêts
- Additiv 3: Insheim
- gute bis sehr gute Ergebnisse für beide Produkte
- ABER geringe Beeinträchtigung der Bariumsulfatinhibition am GWK Soultz

# Test von Korrosionsinhibitoren Soutz

## Test von Additiv 4 in Kombination mit Inhibitor 11 bzw. Inhibitor 4

- starker Rückgang der Ablagerungsmasse
- PN normalerweise: 10x15 cm
- Scalemasse reichte nicht aus für Analytik





# Test von Korrosionsinhibitoren Insheim

---

## Test von Additiv 3 in Kombination mit Referenzinhibitor 1

- 10 ppm Additiv 3: 10 Wochen
- starker Rückgang der Ablagerungsmasse um ~65-70 Gew.%
- 5 ppm Additiv 3: 10 Wochen
- Proben wurden erst vor zwei Wochen entnommen



# Lessons Learned

---

## Lessons Learned

- Kompatibilitätstest bei Produktionstemperatur: Nachweis einfordern
- Korrosionsinhibitoren können als Ablagerungsinhibitoren eingesetzt werden
- Bariumsulfatinhibition kann durch den Einsatz von Korrosionsinhibitoren beeinträchtigt werden
- Ablagerungsbildung von Korrosionsbedingten Ablagerungen scheint kein linearer Prozess zu sein
- Ablagerungsvermeidung muss direkt nach Anfahren der Anlage erfolgen, nicht erst nach Tagen oder Wochen

## Ausblick

- Test von weiteren Produktkombination: Inhibitor 12 + Additiv 5 → Soultz-sous-Forêts
- Test von Inhibitor 8: im Laborversuch gute Wirkung hinsichtlich Korrosionsvermeidung obwohl reiner Scaleinhibitor

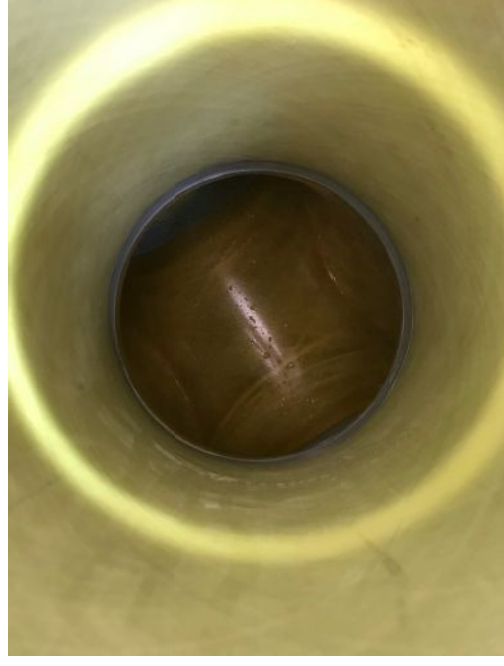
# Ausblick

## Ausblick SUBITO

- Test von weiterer Produktkombination:
- Inhibitor 12 + Additiv 5 → Soultz-sous-Forêts
- Test von Inhibitor 8 → Insheim
  - im Laborversuch gute Wirkung hinsichtlich Korrosionsvermeidung obwohl reiner Ablagerungsinhibitor

## Ausblick über SUBITO hinaus

- Tiefeninjektion der Korrosionsinhibitoren
- Materialauswahl Vorlauf und Rücklauf in Kombination mit geeigneter Kombination von Korrosions- und Ablagerungsinhibitoren



# DANKSAGUNG

## VERBUNDPARTNER



## UNTERAUFTRAGNEHMER & KOOPERATIONSPARTNER



## FÖRDERUNG



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie



Projekträger Jülich  
Forschungszentrum Jülich

## ANLAGENEIGENTÜMER



PFALZWERKE  
GEOFUTURE GMBH

