

Modellierung der Verhinderung von Calcit-Ausfällungen mit Hilfe von biologisch abbaubaren Inhibitoren in Geothermieranlagen im bayerischen Molassebecken

Broder Merkel und Alireza Arab



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Warum gibt es Ausfällungen?

- Mineralphase thermodynamisch übersättigt
- Kinetik der Mineralbildung schnell
- Einfluss von Inhibitoren und Katalysatoren



Sättigungsindex SI_{Calcit}



$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K}\right)$$

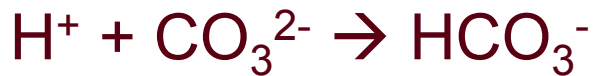
IAP: Ionen-Aktivitätsprodukt

K : Löslichkeitsprodukt Calcit (25°C)

Aktivitäten aller Ionen (Ionenstärke!)

Carbonate \neq reiner Calcit

IAP berechnen



.....

T ↑

T ↓ P ↑

Kinetik

Kinetik (Diffusion)

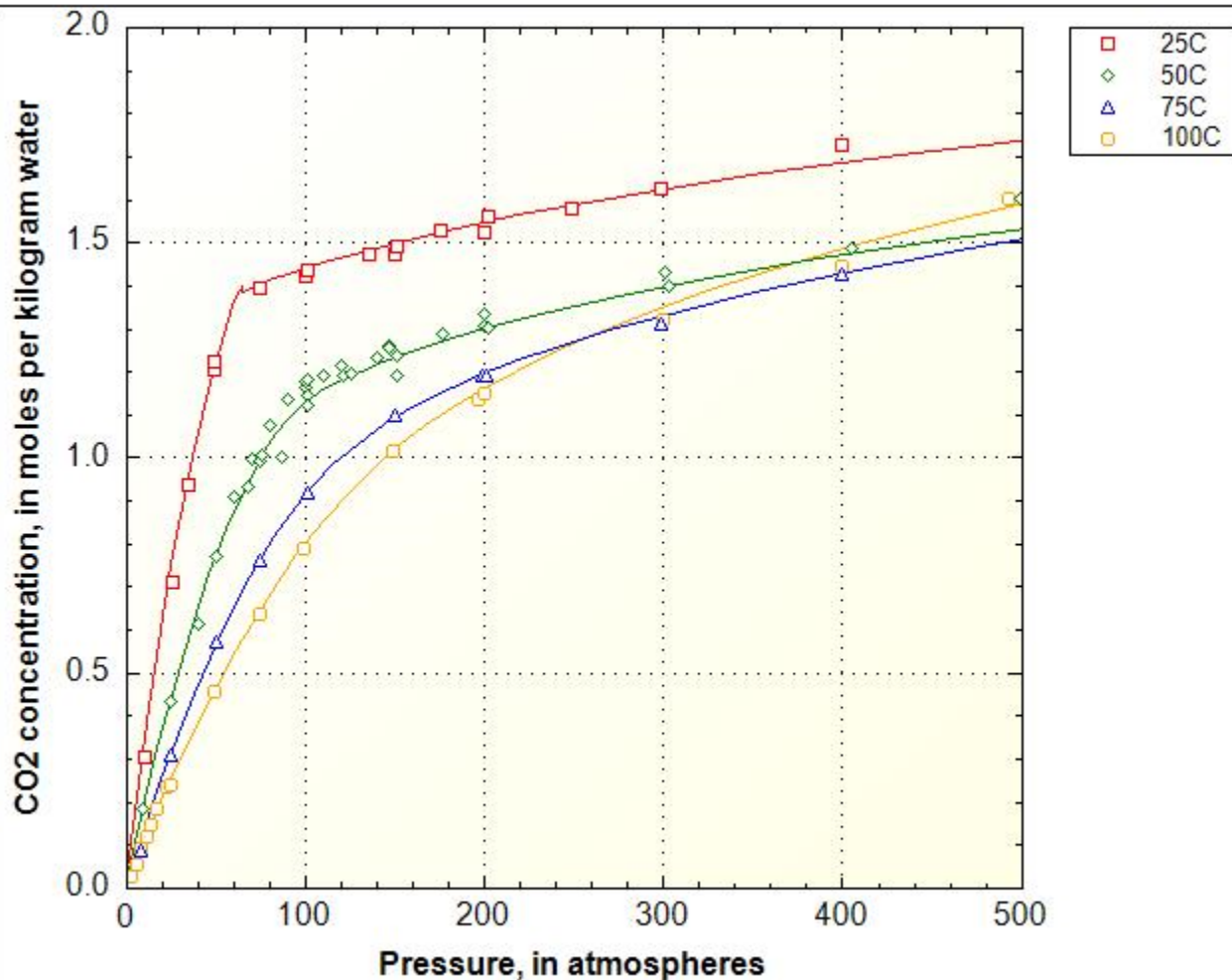
T ↑

< 1 Sekunde

CO₂-Löslichkeit

0 bis 50 bar: Henry Gesetz

$$C_{\text{gas}} = K_H \cdot p_{(\text{gas})}$$



> 50 bar: Peng-Robinson EOS

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$
$$a = \frac{0,457235 \cdot R^2 T_c^2}{p_c}$$
$$b = \frac{0,077796 \cdot RT_c}{p_c}$$

Kinetik Calcitbildung und Lösung

- Plummer & Busenberg
- $R = F^k \cdot (k_1 \cdot aH^+ + k_2 \cdot aCO_2 + k_3 \cdot aH_2O)(1 - 10^{\frac{2}{3} \cdot SI})$
- R = Rate (mol/s)
F = Fläche (cm³ per mol calcite); k = Exponent
- k₁, k₂, k₃ = thermodynamische Konstante ; a = Aktivität
- Lösung und Fällung können unterschiedlich sein
- CO₂ Diffusion \longleftrightarrow Wasser
- Laminares oder turbulentes Fließen

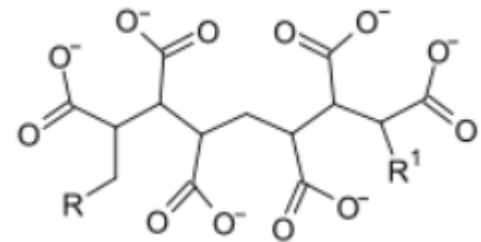
Welche Möglichkeiten gibt es?



- Temperatur- Druck Regime
- CO₂-Partialdruck erhöhen
- Inhibitor
 - Komplexbildner
 - Kristallbildung behindern

Anforderungen an Inhibitor

- Keine negative Beeinflussung Grundwasser
- Biologisch gut abbaubar
- In kleinen Mengen wirksam
- Kostengünstig
- z.B. Polycarboxylate



Problem: unbekannte Struktur / Zusammensetzung
kommerzieller Polycarboxylate

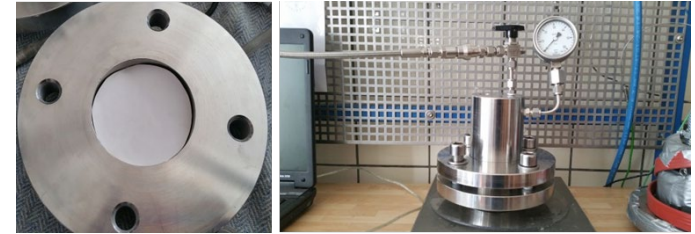
Polycarboxylate



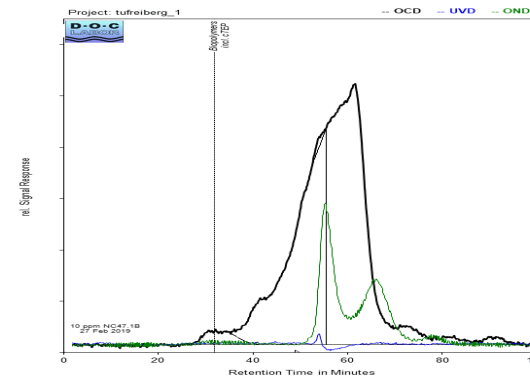
- Polymere der Acrylsäure
 - Einsatz in Waschmitteln
 - Komplexbildner
 - Kristallwachstums-Hemmer
 - Molmasse, Anzahl und Eigenschaften funktionaler Gruppen oft unbekannt
- Untersuchungen um Konstanten zu für Modellierung zu bestimmen

Untersuchungsmethoden

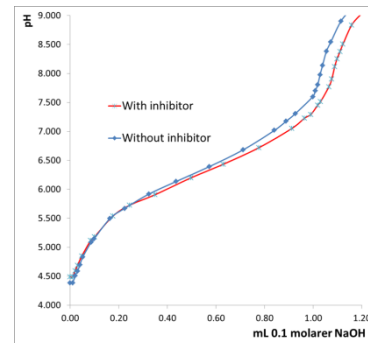
- Sequentielle Nanofiltration



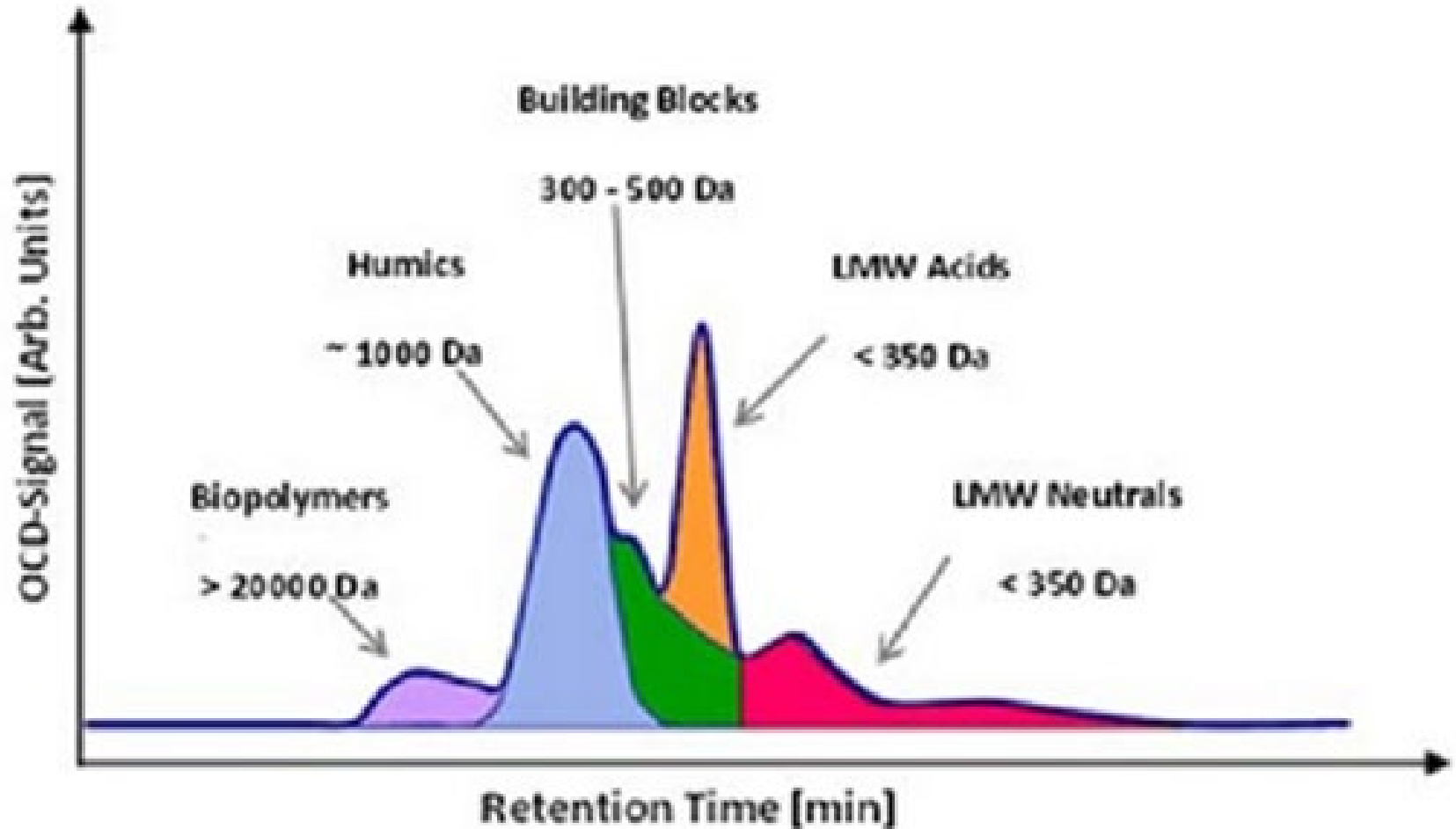
- LC-OCD



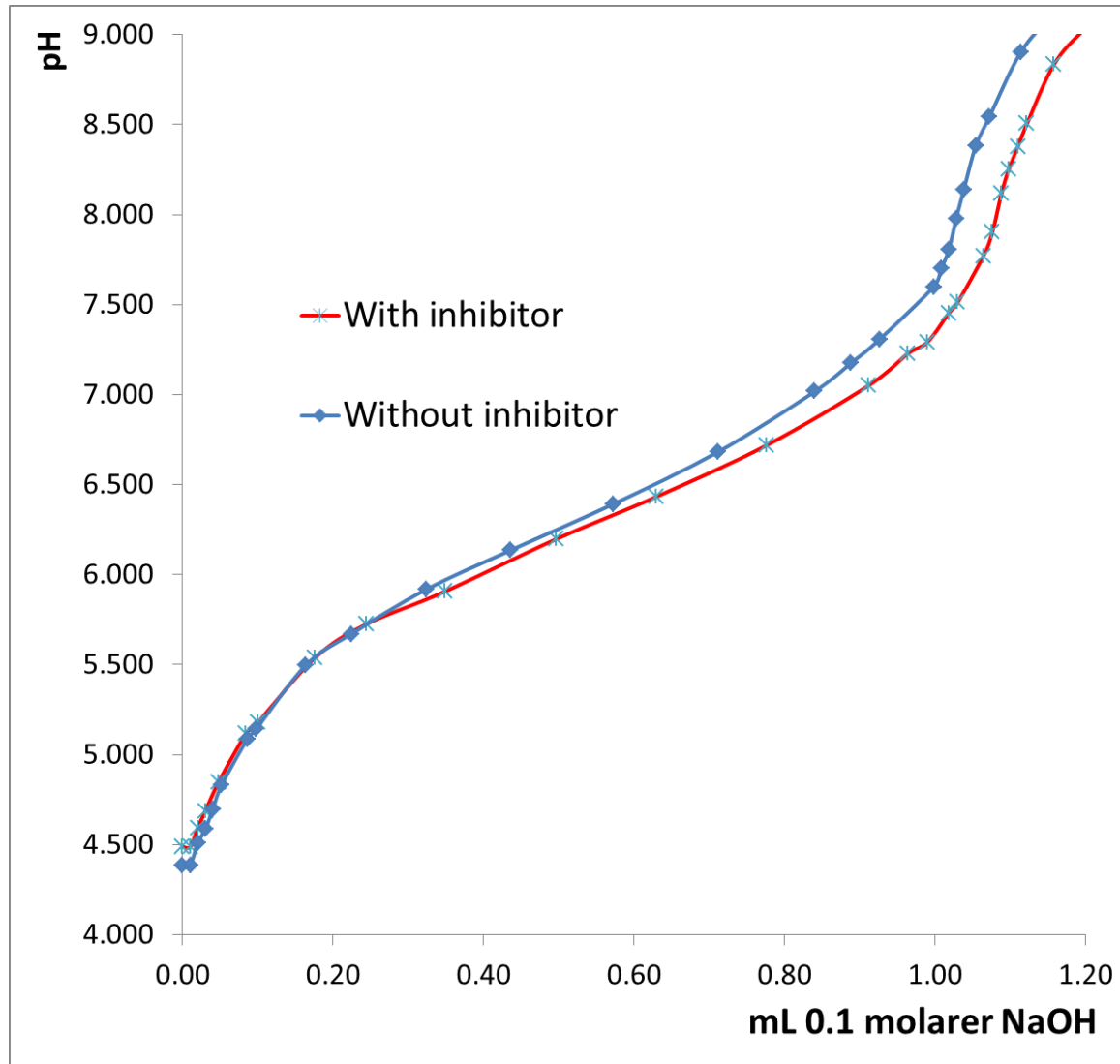
- Titration



LC - OCD



Komplexbildungs-Konstante (logK) von Carboxyl Gruppe bestimmen

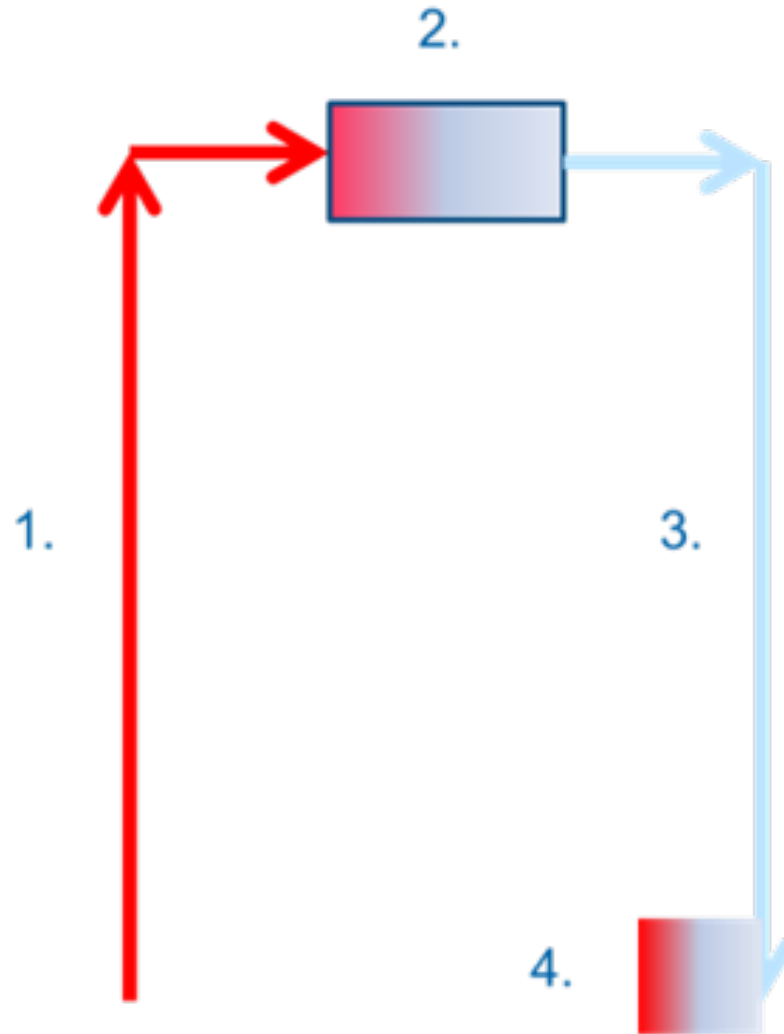


Behinderung Calcitwachstum

- Kinetische Fällungsversuche
 - Raster Elektronenmikroskop (REM)
(mit und ohne Inhibitor)
- Anpassung der kinetischen Konstante

Übertragbarkeit fraglich
Zeitaufwendig

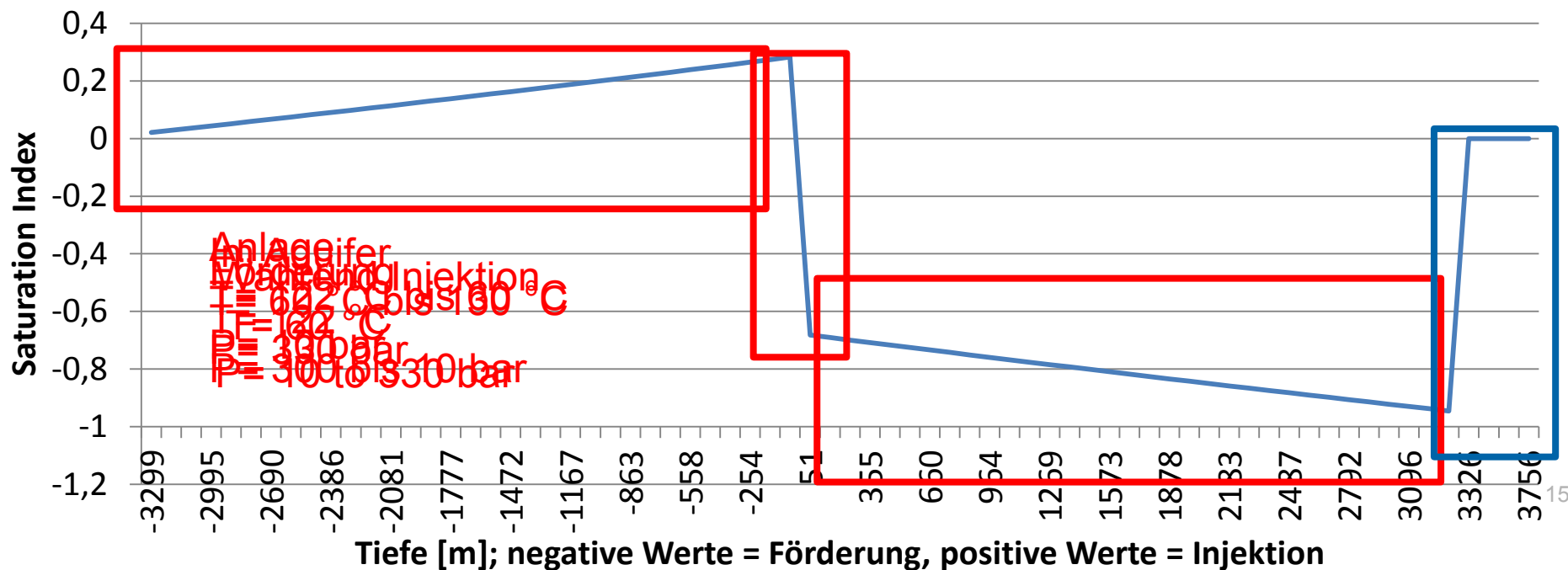
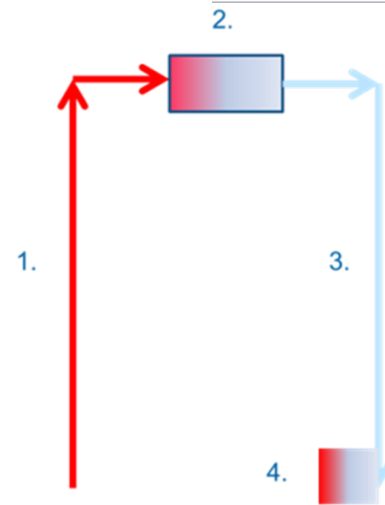
Geothermische Doublette



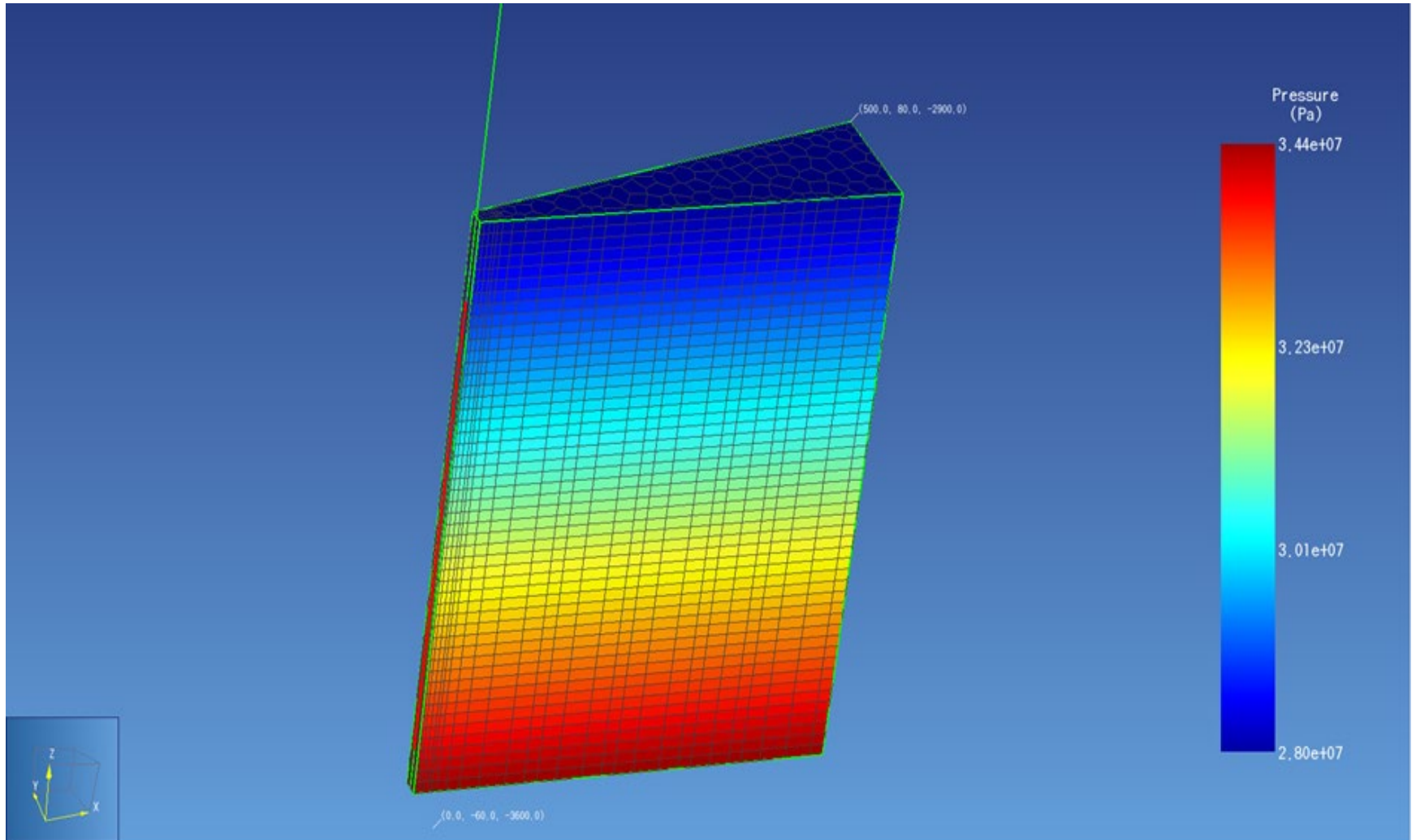
Reaktives Stofftransport Modell

Phreeqc 3.3.7 und ToughReact

- Peng Robinson EOS
- Chemische Zusammensetzung, pH, Redox-Paare und Eh
- Druck und Temperatur
- Thermodynamische Modellierung
- Kinetik der Calcit-Lösung und Fällung



3d Ausbreitung von der Injektionsbohrung mit ToughReact



Zusammenfassung

- Scalings können ein großer finanzieller Faktor sein
- Organische Inhibitoren sind eine Option
- Wirkung kann deterministisch modelliert werden
- Zusammensetzung kommerzieller Inhibitoren meist nicht bekannt
- Experimentelle Ermittlung der notwendigen Parameter ist Zeit- und kostenintensiv

Verbundprojekt EvA-M



Einsatz von Ausfällungsinhibitoren im Molassebecken