

Hemslingen – 21.07.2015

Regionaldialog Rotenburg/ Wümme

2. Veranstaltung

Themenschwerpunkt Lagerstättenwasser

Energy lives here™

ROW 2. – 4. Dialog: Thema: Lagerstättenwasser (LAWA)

Schwerpunkte der 2. Veranstaltung: Prozesse / Chemie / Ausblick

1) Begrüßung/ Tagesordnung

2) Aktuelle Standorte

- Betriebsplatz Söhlingen, Produktionsbohrungen, Messstationen, Einpressbohrungen
- Feldesentwicklung

3) Übersicht über den Prozess der Gasgewinnung (Fokus: Lagerstättenwasser)

- Vorkommen in Lagerstätten (Sandstein / Schiefergas)
- Abtrennung des Lagerstättenwassers vom Gas (Trocknungsprozess)
- Transport des Lagerstättenwassers (LKW / Pipeline / nass, trocken / Decomplexing)
- Versenkung des Lagerstättenwassers (Schwerkrafttrennung / Überwachung)

4) Chemie des Lagerstättenwassers

- Was ist Lagerstättenwasser (Inhaltsstoffe / Analysen)?
- Unterschiede der Zusammensetzung (Sandstein- / Schiefergaslagerstätten)
- Vertiefung: Quecksilber / Radioaktivität

5) Ausblick

- Ausstieg aus dem Kalkarenit (Kalkstein)
- Modelle zur weiteren Aufbereitung von Lagerstättenwasser

ROW 2. – 4. Dialog: Thema: Lagerstättenwasser (LAWA)

6) Hinweis auf die nächsten Veranstaltungen

Schwerpunkte der 3.Veranstaltung: Geologie / Erdbeben

- Dichtigkeit des Deckgebirges / Störungen / Besonderheit von Salz / Tiefenwasser
- Erdbebenzonen / Häufigkeit / Messgröße / Überwachungsnetz / Livekontrolle (WEG-Internetseite)

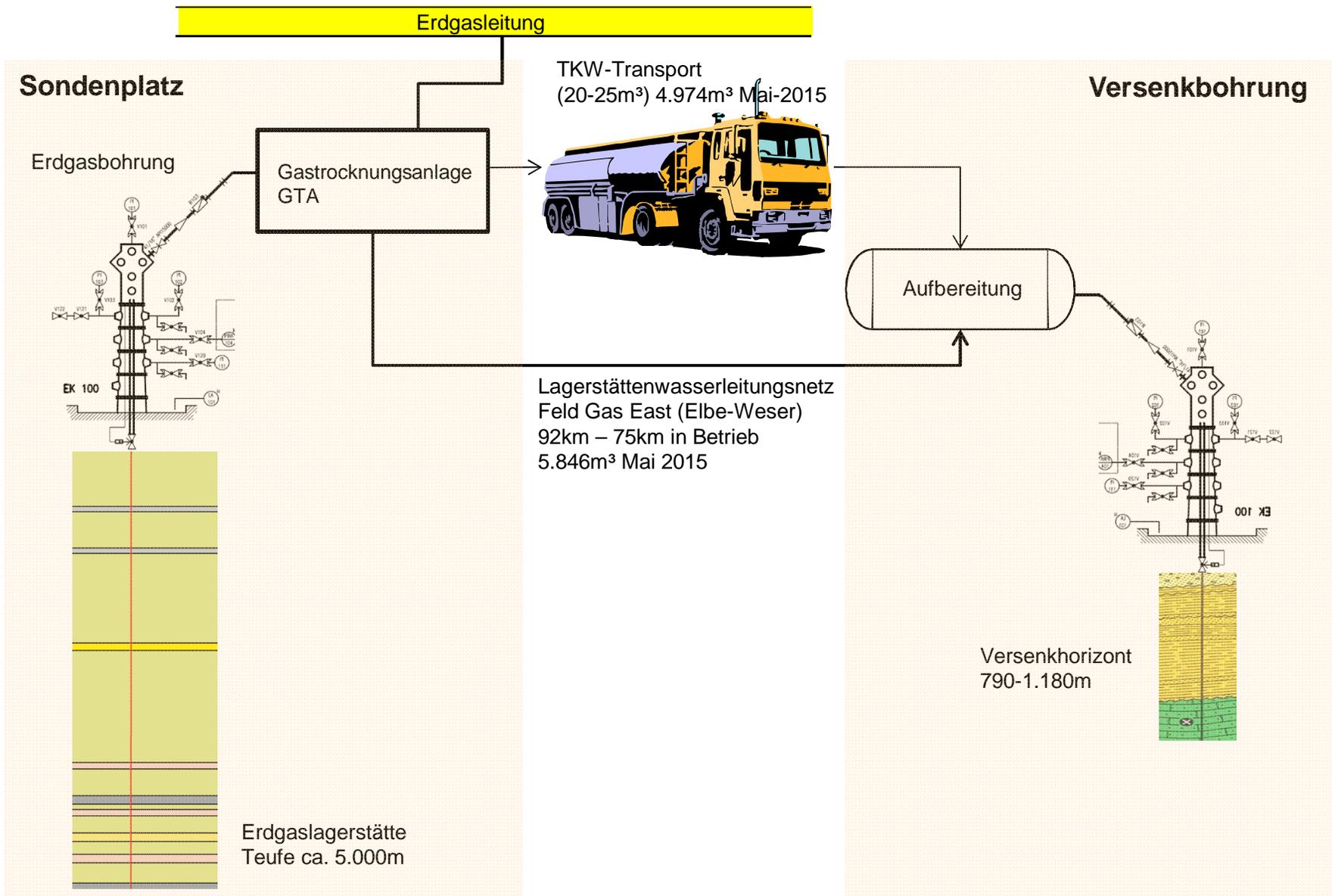
Schwerpunkte der 4.Veranstaltung: Bohrungsintegrität (Zement) / Trinkwassermonitoring

- Bauwerk Bohrung / Zementierung / Drucküberwachung / Dichtigkeitsprüfung / Kontrolle
- Hydrogeologische Gutachten / Standorte von Brunnen / Messprogramme / Kontrolle

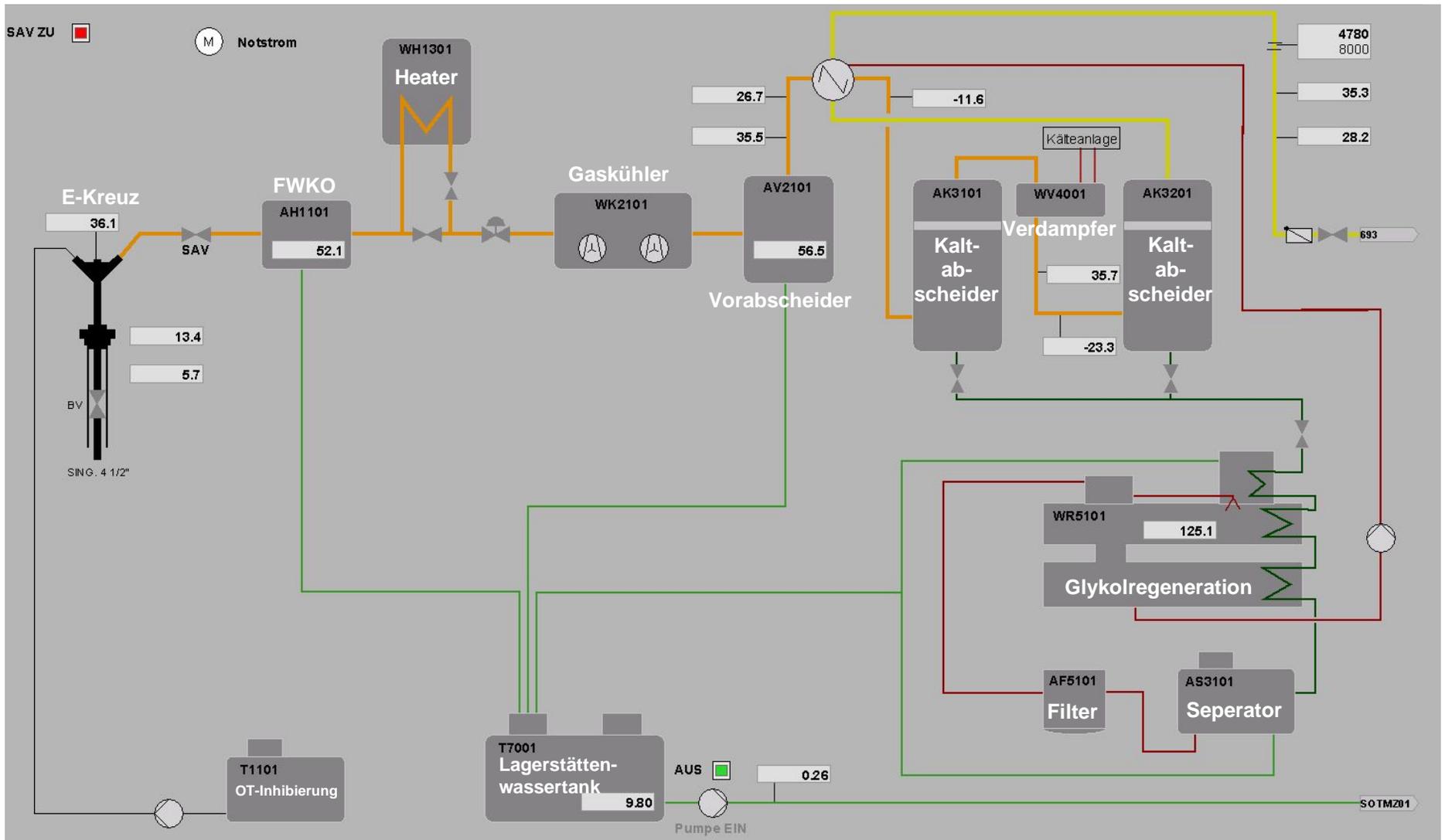
7) Weitere Veranstaltungen/ Themen

- Fracking/ REACH/ Monitoring usw.

Lagerstättenwasser (LaWa)



Schema Gastrocknungsanlage

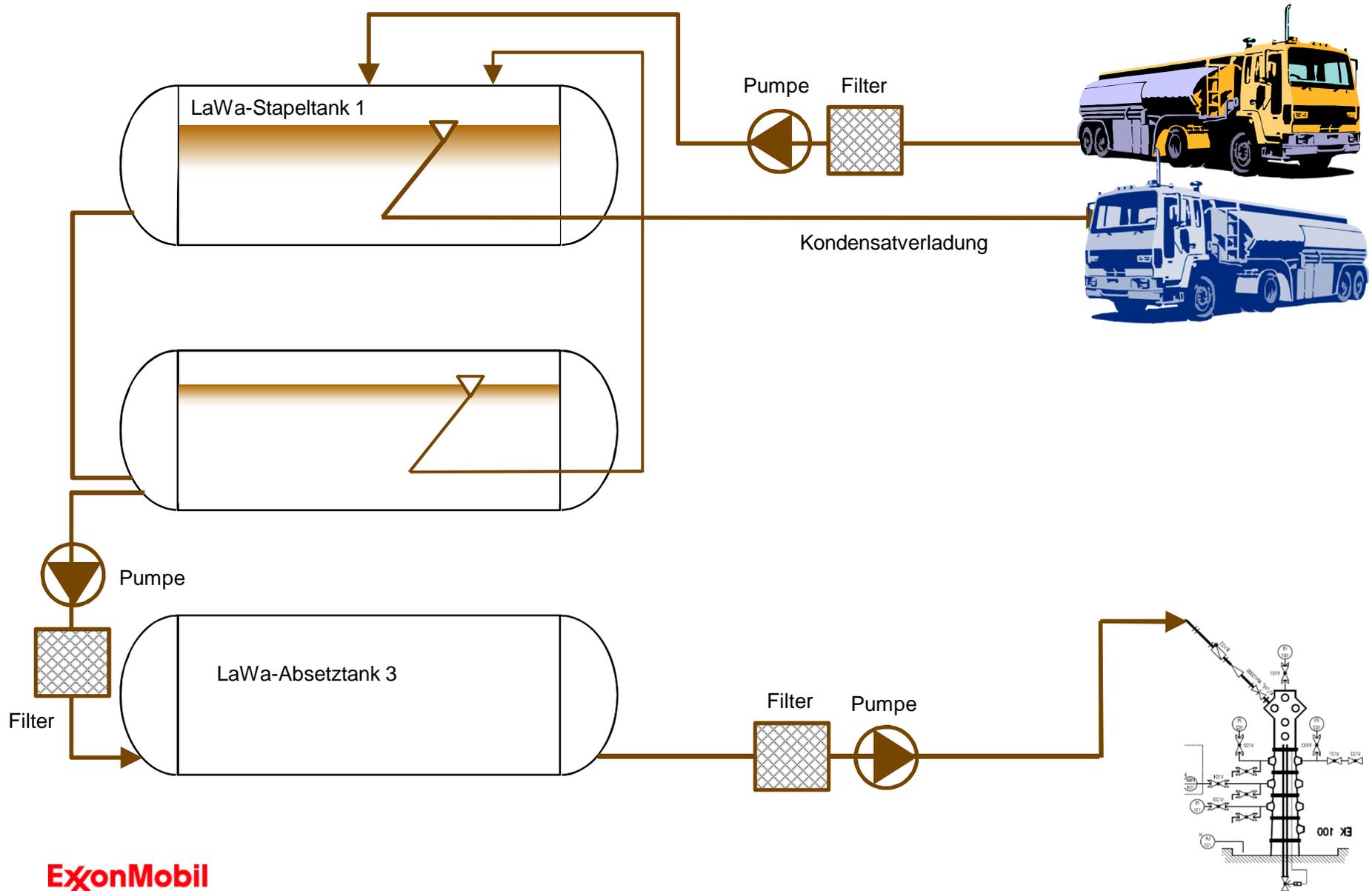


Versenkbohrung (Sottrum Z1)

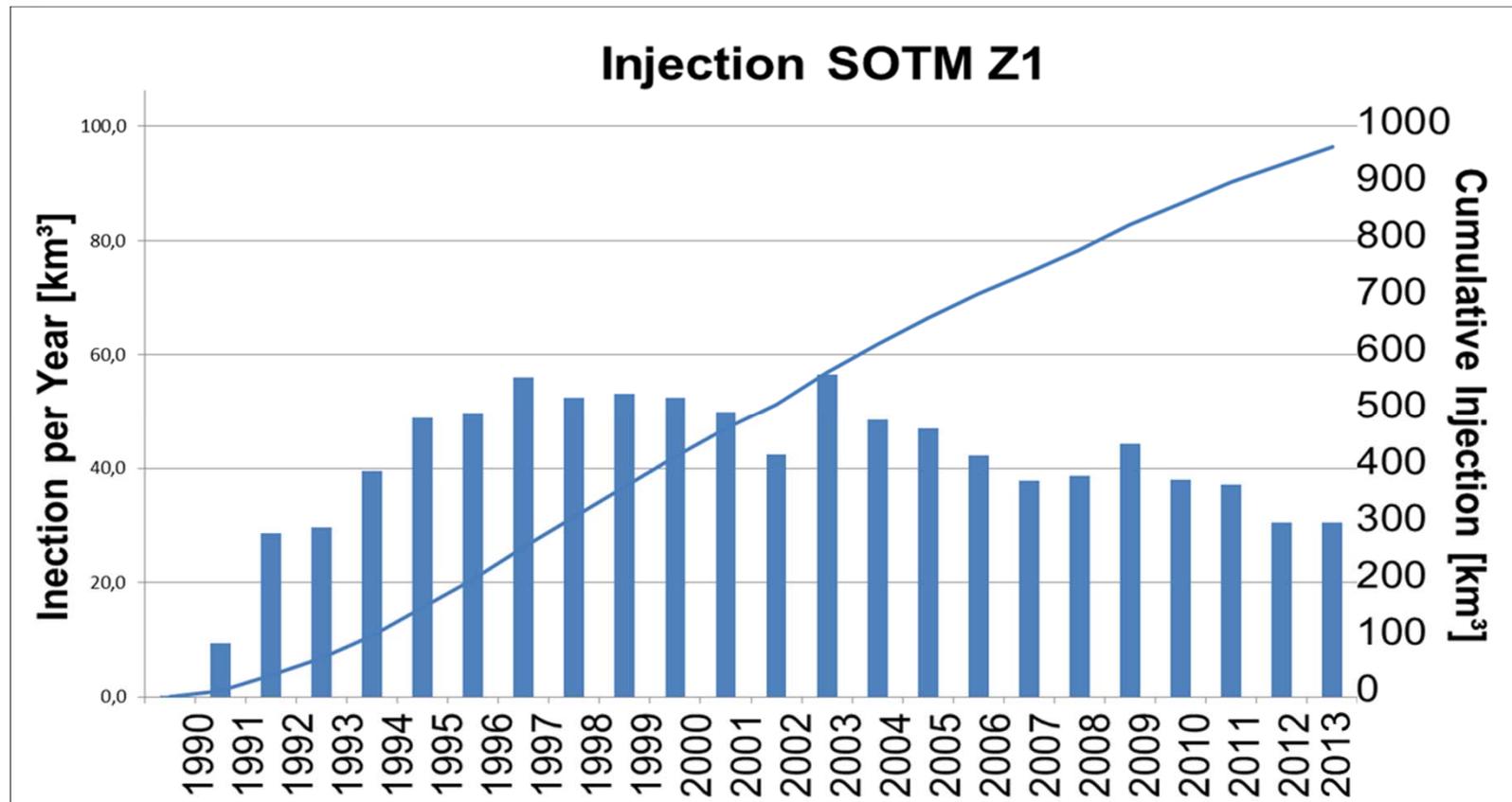


ExxonMobil

Schema Versenkbohrung (Sottrum Z1)



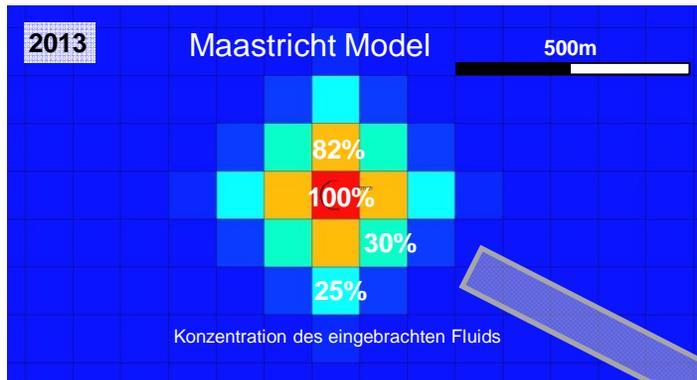
Injektionshistorie Sottrum Z1



Injektionshistorie Sottrum Z1:

- Zulassung für die Injektion in den Maastricht: 08-1990
- Kumulative Injektionsmenge bis Ende 2013: 963,351 m³
- Durchschnittlich eingebrachte Menge / Jahr: ~42.000m³
- Initial gemessener Aquiferdruck: 86.6 bar
- Gemessener Drücke: 85.2 bar - 87.2 bar
- Zuletzt gemessener Druck: 87.2 bar (10-2014)

Sottrum Z1 - Ergebnisse der Simulation



Projektion des simulierten Konzentrationsgefälles auf die Oberfläche um die Bohrlokation Sottrum Z1



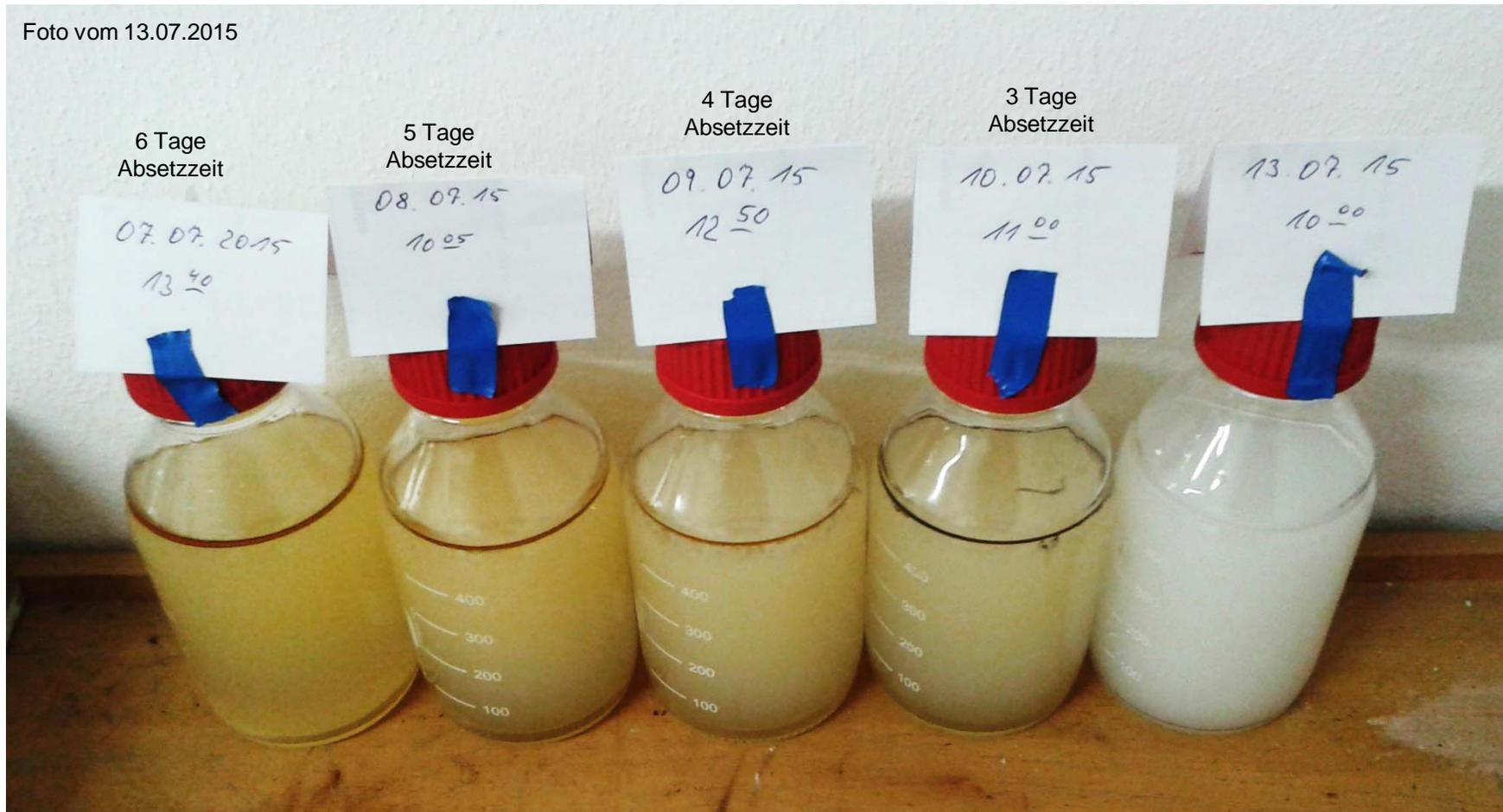
Lagerstättenwasser



ExxonMobil

Lagerstättenwasser

Foto vom 13.07.2015



LaWa „Süss“ - Sicherheitsdatenblatt

Inhaltsstoffe:

Enthält bis zu < 0,1 Gew.-% an Benzol (CAS 71-43-2; ohne Kondensatphase)

SONSTIGES: Das Lagerstättenwasser ist hoch salin. Mittlere Zusammensetzung der gelösten Salze:

NaCl	26 bis 63 %
CaCl ₂	8 % (bis 29 %)
KCl	2 - 3 %
MgCl ₂	0,5 - 3 %
SrCl ₂	1 %

Sonstige Salze ca. 1 %:(Natriumbromid, Natriumjodid, Natriumsulfat, Natriumhydrogencarbonat)

PH-Wert des Wassers meist zwischen 5 und 6,5 (leicht sauer)

Einstufung des Stoffs oder Gemischs

Gefahrenbezeichnungen:

F - Leichtentzündlich,

Xn - Gesundheitsschädlich,

N - Umweltgefährlich



Erfahrungswerte:

Benzol: bis zu 300 mg/l

BTEX: bis 900 mg/l

Quecksilber: bis zu 0,5 mg/l

Nationale Vorschriften

Klassifizierung nach VbF: A1 - Flüssigkeit mit Flpkt. < 21 °C

Wassergefährdungsklasse: 2 - wassergefährdend

ExxonMobil

LaWa-Analyse Sottrum Z1

Dichte	g/cm ³	1,0266
pH-Wert		6,2
Leitfähigkeit	mS/cm	50,7
Lithium	mg/l	15
Natrium	mg/l	8550,0
Kalium	mg/l	315,0
Magnesium	mg/l	123,0
Calcium	mg/l	5099,0
Strontium	mg/l	200,0
Barium	mg/l	7,1
Eisen	mg/l	24,0
Fluorid	mg/l	1,7
Chlorid	mg/l	22730
Bromid	mg/l	170
Jodid	mg/l	<2,5
Sulfat	mg/l	390,0
Borat (BO ₂)	mg/l	67,0
Gesamthärte titriert	GdH	754
Hydrogenkarbonat	mg/l	891

Kohlendioxid, gelöstes	mg/l	7,2
Arsen	mg/l	<0,5
Chrom	mg/l	15
Kupfer	mg/l	<0,5
Quecksilber	mg/l	<0,5
Mangan	mg/l	15
Nickel	mg/l	<0,2
Blei	mg/l	1,5
Antimon	mg/l	<0,4
Vanadium	mg/l	<0,2
Zink	mg/l	<0,2
Zirkonium	mg/l	<0,2
Formiat	mg/l	8,7
Acetat	mg/l	81,0
Propionsäure	mg/l	<5
Buttersäure	mg/l	<5
Sulfid	mg/l	<1
Farbe		leicht gelb-klar

LaWa-Analyse Sottrum Z1

Probeneingang	11.12.2014	
Probenehmer	Kunde	
Prüfzeitraum	11.12.2014-01.01.2015	
Labor-Nr.	145949	
Parameter	Einheit	Ergebnis
Kohlenwasserstoff-Index	mg/l	73
Benzol	µg/l	200.000
Toluol	µg/l	55.000
Ethylbenzol	µg/l	4.700
p/m-Xylol	µg/l	27.000
o-Xylol / Styrol	µg/l	27.000
Cumol	µg/l	1.960
Summe BTEX	µg/l	315.660
Vinylchlorid	µg/l	< 100
1,1-Dichlorethen	µg/l	< 10
Dichlormethan	µg/l	< 10
trans-Dichlorethen	µg/l	< 10
1,1-Dichlorethan	µg/l	< 10
cis-Dichlorethen	µg/l	< 10
Trichlormethan	µg/l	< 10
1,1,1-Trichlorethan	µg/l	< 10
Tetrachlormethan	µg/l	< 10
1,2-Dichlorethan	µg/l	< 10
Trichlorethen	µg/l	< 10
Tetrachlorethen	µg/l	< 10
1,1,2-Trichlorethan	µg/l	< 10
Summe LHKW	µg/l	n.n.

Naphthalin	µg/l	610
Acenaphthylen	µg/l	0,1
Acenaphthen	µg/l	50,5
Fluoren	µg/l	53,8
Phenanthren	µg/l	88,7
Anthracen	µg/l	0,4
Fluoranthren	µg/l	0,1
Pyren	µg/l	0,2
Benz(a)anthracen	µg/l	< 1
Chrysen	µg/l	< 1
Benzo(b)fluoranthren	µg/l	< 1
Benzo(k)fluoranthren	µg/l	< 1
Benzo(a)pyren	µg/l	< 1
Dibenz(a,h)anthracen	µg/l	< 1
Benzo(ghi)perylene	µg/l	< 1
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	µg/l	< 1
Summe PAK (EPA)	µg/l	803,8

ExxonMobil

LaWa-Analyse Söhlingen H1

Dichte	g/cm ³	1,0388
pH-Wert		4,9
Leitfähigkeit	mS/cm	50,3
Lithium	mg/l	28
Natrium	mg/l	10290,0
Kalium	mg/l	740,0
Magnesium	mg/l	90,0
Calcium	mg/l	8590,0
Strontium	mg/l	340,0
Barium	mg/l	24,0
Eisen	mg/l	47,0
Fluorid	mg/l	2,8
Chlorid	mg/l	32850
Bromid	mg/l	240
Jodid	mg/l	<2,5
Sulfat	mg/l	26,0
Borat (BO ₂)	mg/l	103,0
Gesamthärte titriert	GdH	1275
Hydrogenkarbonat	mg/l	731

Karbonat	mg/l	93
Arsen	mg/l	<0,5
Chrom	mg/l	7,6
Kupfer	mg/l	<0,5
Quecksilber	mg/l	<0,5
Mangan	mg/l	35
Nickel	mg/l	<0,5
Blei	mg/l	5
Antimon	mg/l	<0,5
Vanadium	mg/l	<0,5
Zink	mg/l	12
Zirkonium	mg/l	<0,5
Formiat	mg/l	6,3
Acetat	mg/l	20,0
Propionsäure	mg/l	<2,5
Buttersäure	mg/l	<2,5
Sulfid	mg/l	<1
Farbe		gelblich-klar

LaWa-Analyse Söhlingen H1

Probeneingang	11.12.2014	
Probenehmer	Kunde	
Prüfzeitraum	11.12.2014-01.01.2015	
Labor-Nr.	145951	
Parameter	Einheit	Ergebnis
Kohlenwasserstoff-Index	mg/l	410
Benzol	µg/l	301.000
Toluol	µg/l	167.000
Ethylbenzol	µg/l	33.000
p/m-Xylol	µg/l	162.000
o-Xylol / Styrol	µg/l	140.000
Cumol	µg/l	17.200
Summe BTEX	µg/l	820.200
Vinylchlorid	µg/l	< 100
1,1-Dichlorethen	µg/l	< 10
Dichlormethan	µg/l	< 10
trans-Dichlorethen	µg/l	< 10
1,1-Dichlorethan	µg/l	< 10
cis-Dichlorethen	µg/l	< 10
Trichlormethan	µg/l	< 10
1,1,1-Trichlorethan	µg/l	< 10
Tetrachlormethan	µg/l	< 10
1,2-Dichlorethan	µg/l	< 10
Trichlorethen	µg/l	< 10
Tetrachlorethen	µg/l	< 10
1,1,2-Trichlorethan	µg/l	< 10
Summe LHKW	µg/l	n.n.

Naphthalin	µg/l	1.860
Acenaphthylen	µg/l	1,8
Acenaphthen	µg/l	123
Fluoren	µg/l	317
Phenanthren	µg/l	506
Anthracen	µg/l	< 1
Fluoranthren	µg/l	< 1
Pyren	µg/l	< 1
Benz(a)anthracen	µg/l	< 1
Chrysen	µg/l	< 1
Benzo(b)fluoranthren	µg/l	< 1
Benzo(k)fluoranthren	µg/l	< 1
Benzo(a)pyren	µg/l	< 1
Dibenz(a,h)anthracen	µg/l	< 1
Benzo(ghi)perylen	µg/l	< 1
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	µg/l	< 1
Summe PAK (EPA)	µg/l	2.807,8

Wichtige Eigenschaften von Quecksilber

Symbol:	Hg
Dichte :	13.6 kg/l (Stahl=7,86kg/l; Blei=11,34 kg/l)
Schmelzpunkt:	-39 °C
Siedepunkt:	357 °C
Dampfdruck:	0.002 mbar (14 mg/m ³)
Löslichkeit in Wasser:	ca. 60 µg Hg/L
Deutscher AGW:	0.02 mg/m ³
STEL (Kurzzeitwert):	0,075 mg/m ³

Natürliche Quecksilber-Emissionen durch Vulkanismus/ Verwitterung von 55.000 – 180.000t /Jahr

Kohle enthält bis zu 35mg/kg Hg

Erdgas aus deutschen Quellen enthält 0,02 bis 5mg/m³ Hg

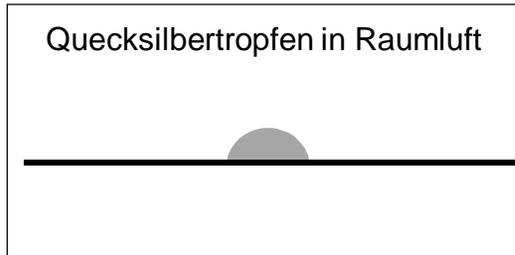
Lagerstättenwasser enthält bis zu 0,5 mg/l Hg

Nahrungsmittel enthalten 0,0 – 1 mg/kg Hg

Umgebungsluft 0,0004µg/m³ max. 0,0025µg/m³ Hg

Raumluftgehalte von <4µg/m³ führen zu keiner Erhöhung der Hg-Gehalte im Blut oder im Urin

Verdampfen von Quecksilber bei Raumtemperatur



Versuchsaufbau und Ergebnisse:

- Quecksilbertropfen mit Durchmesser von 3mm und einem Gewicht von ca. 0,2 g
- Raumtemperatur 20°C

Der Tropfen wurde täglich gewogen und hat nach 82 Tagen nur ~ 0,003 Gramm verloren. Die projizierte Lebensdauer des Tröpfchens: 3,1 Jahre

Die Ergebnisse zeigen eine hohe Hg-Konzentration sehr nahe am Tröpfchen (d.h. innerhalb von einigen Zentimetern) und sehr stark abnehmende Hg-Konzentrationen mit zunehmendem Abstand.

Konzentration	Abstand	AGW
<1 µg/ m ³	> 40cm	20µg/m ³
2,1 µg/ m ³	18 – 40cm	
4,6 +/- 0,5 µg/ m ³	13 cm	
7,0 +/- 0,8 µg/ m ³	9 cm	
10 +/- 1 µg/ m ³	4,5 cm	
66 +/- 6 µg/ m ³	2,8 cm	
410 +/- 20 µg/ m ³	1,9 cm	



Arbeitsplatzmessung

Tätigkeit (Kurzzeitmessung 12°-15°C)	Messdauer	Ergebnisse
Innere Sichtprüfung von Druckbehältern	43 Min.	0,012 mg/m ³
Überwachung der Wartung	15 Min.	0,020 mg/m ³
Reinigung Glykolfilter (mit Hg - Sauger)	32 Min.	0,072 mg/m ³
Schwimmer im FWKO eingebaut	34 Min.	0,013 mg/m ³

Tätigkeit (Schichtmittelwertmessung 12°-15°C)	Messdauer	Ergebnisse
Gesamte Schicht: Filterwechsel, Glykolfilter geöffnet	6 h	nicht nachweisbar
Gesamte Schicht: LaWa-Filterwechsel, Demontage Glykolpumpe, Kontrollfahrten im Feld	3 h 25 Min.	nicht nachweisbar

Tätigkeit (Tätigkeitsbezogene Messung 17°-20°C)	Messdauer	Ergebnisse
Reinigung Auffangwanne 1	47 Min.	0,099 mg/m ³

Behandlung/ Entsorgung/ Recycling

Abfallarten

Elementares Quecksilber (Reinheit > 99%): < 10 t/a (~0,7m³)

Mit Quecksilber verunreinigter Schrott: < 600 t/a



Elementares Quecksilber wird in HgS (Zinnober) umgewandelt

- HgS ist:
 - Chemisch sehr stabil
 - Sehr gering wasserlöslich
 - Nicht wassergefährdend
 - Ungiftig
- Die Endablagerung erfolgt in dafür zugelassenen Deponien



Entsorgung / Aufbereitung

Vakuum Recyclinganlage: Fa. GMR – Gesellschaft für Metallrecycling

Einschmelzen des Stahlschrotts / Verwertung: SIEMPELKAMP, Krefeld.

Direkte Ablagerung von Schrott mit NORM / Hg-Belastung: Sonderabfalldeponie; WETRO, Puschwitz

Entsorgung von Hg-haltigem Schrott mit geringer Aktivität: Untergrund-Deponie HERFA-NEURODE.

Wofür steht NORM

NORM

Naturally Occurring Radioactive Materials.

- In der Natur allgemein vorkommende natürliche radioaktive Materialien
- Ab einer spezifischen Aktivität von 0,4 Bq/g handelt es sich nach Strahlenschutzverordnung „radioaktive Materialien“.
- Geologisch besteht ein Bezug zwischen Gehalt an Radio-Nukliden im Wasser und dem Gehalt an organischen Stoffen in der Formation bzw. im Muttergestein von Kohlenwasserstofflagerstätten.
- Das Radium (Ra-226 + Ra-228) wird bei Druck- und Temperaturabsenkung – bei Chlorid- und Barium-Sättigung - zusammen mit dem Barium als Radium-Bariumsulfat ausgefällt (Kesselsteinartige Krusten / Scale).
- Das Blei-210 entstammt entweder aus dem Zerfall von Radon-222 im Erdgas-(Kondensat) und / oder es wird gelöst als Bleichlorid im LaWa mit gefördert!

ExxonMobil

UMWELT-Radioaktivität

Spezifischen Aktivitäten von Trinkwasser und Boden

- Spezifische Aktivität von Trinkwasser (BRD Mittel) : 4,8 Bq/l
- Spezifische Aktivität von Trinkwasser (Bergbauregionen): 14,0 -24,0 Bq/l
- Spezifische Akt. von Sedimenten in Norddeutschland : 0,03 – 0,1 Bq/g

Die Quellen der Belastung durch natürliche radioaktive Stoffe

- Kosmische Strahlung : 0,3 mSv/a → 0,034 µSv/h
- Terrestrische Strahlung : 0,5 mSv/a → 0,057 µSv/h
- Aufnahme mit der Nahrung : 0,3 mSv/a → 0,034 µSv/h
- Aufnahme über die Atmung (RADON) : 1,3 mSv/a → 0,148 µSv/h

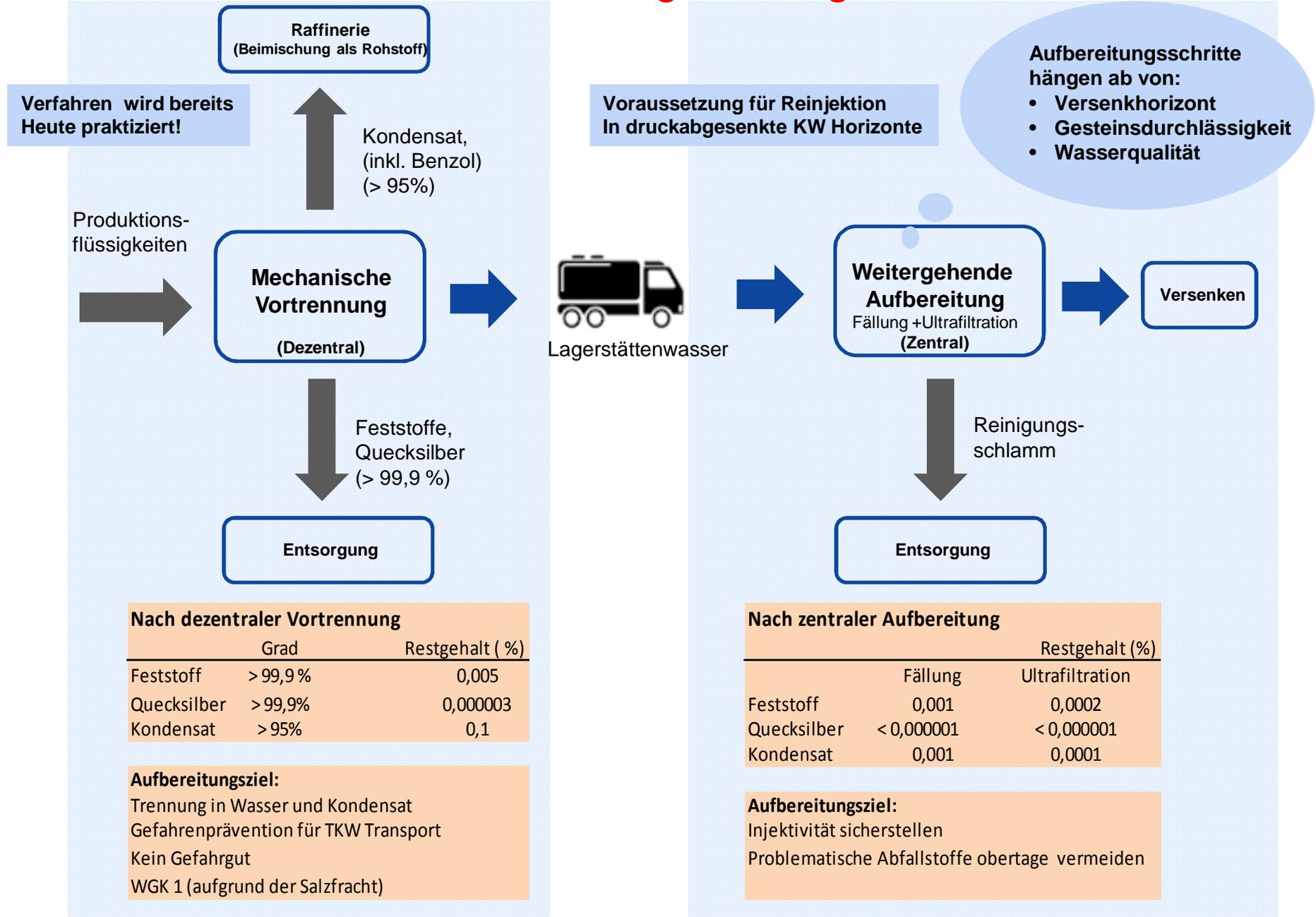
Insgesamt beträgt die effektive Dosis des Menschen durch natürliche Quellen etwa 2,4 mSv pro Jahr. Der Wert schwankt jedoch regional und liegt in Deutschland zwischen 1 bis 5 mSv pro Jahr.

Radionuklidanalyse

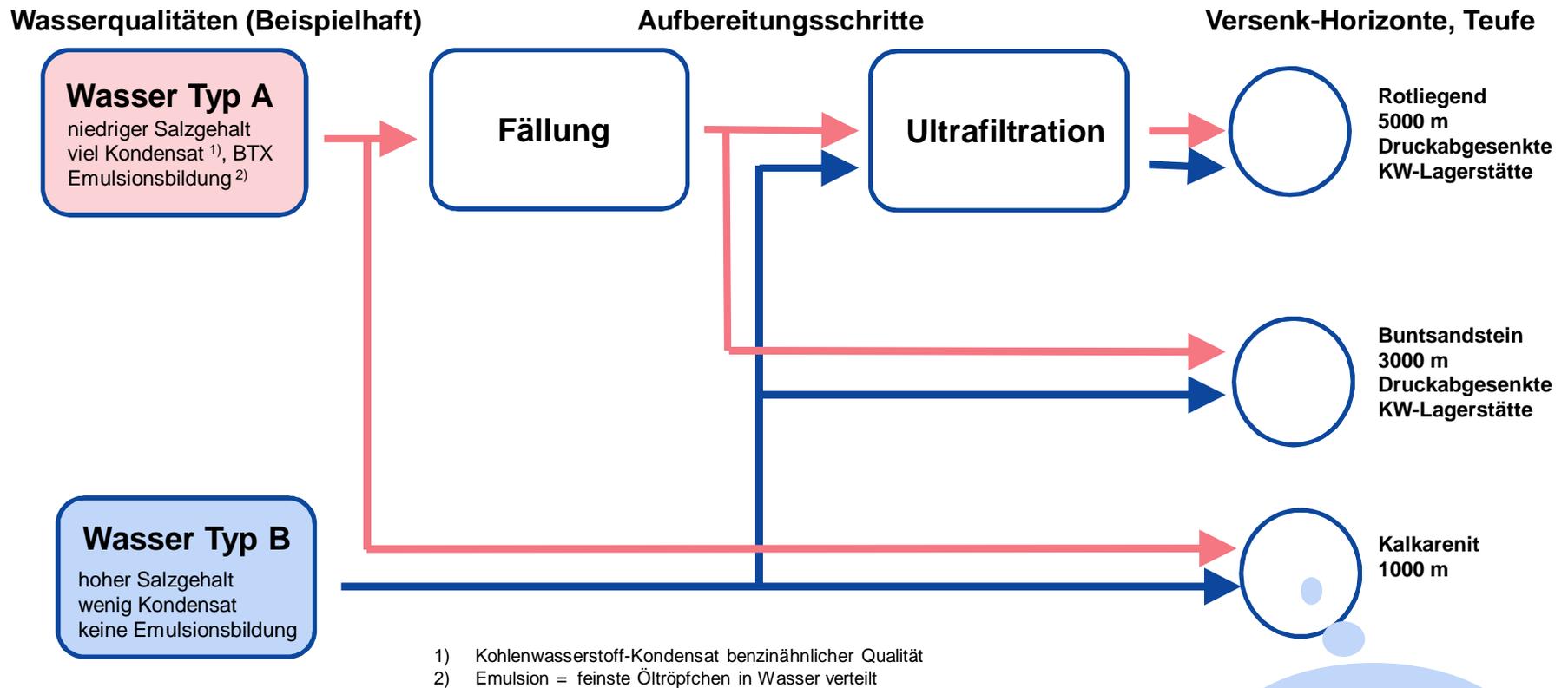
			Probe 1	Probe 2
Probenbezeichnung			Söhlingen H1 (SOLG H1)	Sottrum Z1
Bezugsdatum			05.12.2013	05.12.2013
Radionuklid	<i>Einheiten</i>	<i>Verfahren</i>		
<i>U-238-Reihe</i>				
Ra-226	[Bq/l]	γ	9,8 ± 1,2	2,5 ± 0,6
Pb-210	[Bq/l]	γ	9 ± 2	< 0,8
Po-210	[Bq/l]	α	0,32 ± 0,06	0,013 ± 0,004
<i>Th-232-Reihe</i>				
Ra-228	[Bq/l]	γ	8,2 ± 0,9	1,5 ± 0,3
α: alphaspektrometrische Bestimmung γ: gammaspektrometrische Bestimmung				

1 bis 100 Bq führt bei einem Abstand von 10cm zu einer Dosis <0,1 µSv/h entspricht <1mSv/a

Modell zur weiteren Aufbereitung von Lagerstättenwasser



Modell zur weiteren Aufbereitung von Lagerstättenwasser



Ausstieg aus dem Kalkarenit

- Fällung**
- Chemisch-physikalische Behandlung, z.B. mit Eisen-III-Chlorid
 - Kohlenwasserstoffemulsionen werden durch das Fällungsverfahren aufgespalten. Es entsteht Fällungsschlamm, welcher obertägig entsorgt wird
- Ultrafiltration**
- Mechanische Trennung im Bereich 1-10 µm durch Membran oder Keramik
 - Kleinste Kohlenwasserstofftropfen und Feinstpartikel werden durch Ultrafiltration entfernt und obertägig entsorgt