

**Aufgabenstellung**  
**für die Masterarbeit (M. Eng.)**  
**von Herrn Otten**  
**MCUI 16**

**Thema:** Charakterisierung eines organischen Scalinginhibitors und dessen Abbauprodukte mit Hilfe verschiedener Analyseverfahren

**Betreuer:** Prof. Dr.-Ing. Hilke Würdemann  
Prof. Dr. Valentin Cepas  
Dr. Florian Eichinger (Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen)

**Aufgabenstellung**

Ökologisch unbedenkliche, abbaubare Scaling-Inhibitoren sind für die Anwendung in der tiefen Geothermie erforderlich, um die Wirtschaftlichkeit der Anlagen zu verbessern und eine Genehmigung für die Einleitung der Inhibitoren in den Untergrund zu erhalten. Im Forschungsvorhaben EvA-M werden erstmalig Inhibitoren zur Vermeidung bzw. Verminderung von Ausfällungen in Geothermieranlagen des Bayerischen Molassebeckens eingesetzt. Die Inhibitorzugabe erfolgt in enger Zusammenarbeit von Betreibern, Industrie und wird wissenschaftlich evaluiert.

In einigen Geothermieranlagen ist in Folge der Ausfällung von Carbonaten derzeit kein geregelter Betrieb zur Förderung von Thermalwasser mit Temperaturen von  $> 100\text{ °C}$  und Fördervolumina  $> 100\text{ L/s}$  möglich. Zur Vermeidung solcher Ausfällungen soll nun der Inhibitor NC47.1B im Rahmen eines Langzeitversuches unterhalb der Tauchkreislumpumpe injiziert werden. Hierbei sollen wertvolle Informationen a) zur Wirksamkeit des Inhibitors im Anlagenmaßstab, b) zum Abbau des Inhibitors im Untergrund, c) zur Verbreitung des Inhibitors im Untergrund, d) zur Wechselwirkung des Inhibitors mit den Gesteinen des Reservoirs sowie e) zum mikrobiellen Abbau und dem Einfluss auf die Biozönose beim Einsatz des Inhibitors gewonnen werden. Diese Erkenntnisse sind wichtig, um die Folgen eines Langzeiteinsatzes von Inhibitoren sowohl für die Anlagen als auch für das hydrogeologische Fließsystem des Malmaquifers zu bewerten. Um diese Ziele zu erreichen, sind Versuche in unterschiedlichen Maßstäben und an verschiedenen Bypass- und Testsystemen sowie ein umfangreiches technisches, hydrochemisches und mikrobiologisches Monitoring notwendig. Die Inhibitoren werden sowohl in synthetischen als auch in natürlichen geothermischen Fluiden getestet und für standortspezifische Thermalwässer und unterschiedliche Temperaturen erprobt.

## Schwerpunkte

1. Literaturrecherche zu Betriebsproblemen wie Scaling und Korrosion an Geothermieranlagen sowie zu organischen Scale-Inhibitoren und Methoden zur Quantifizierung von organischen Polymeren in aquatischen Systemen
2. Beschreibung und Bestandsaufnahme der Geothermieranlage
3. Betrieb und Optimierung des Bypasses zur Geothermieranlage in Zusammenarbeit mit Hydroisotop und Herrn Teitz und Dokumentation des Anlagenbetriebs
4. Probennahme für die Bestimmung von Ausfällungen und zur Quantifizierung des Inhibitors sowie seiner Abbauprodukte
5. Test und Auswertung von verschiedenen Methoden zur Quantifizierung des Inhibitors und möglicher Abbauprodukte in Zusammenarbeit mit Hydroisotop
6. Auswertung der Untersuchungen zur Effektivität des Inhibitors, zur Bildung von Abbauprodukten sowie des Betriebsmitteleinsatzes. Erstellung einer Kostenkalkulation für den Betrieb der Inhibitorzugabe.
7. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

abzugebende Exemplare: 4 + PDF-Datei

.....  
Prof. Dr.rer.nat. Regina Walter  
Vorsitzende des Prüfungsausschusses

.....  
Prof. Dr.-Ing. Hilke Würdemann  
Themenstellender Hochschullehrer

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst gebührt mein Dank Frau Prof. Würdemann, die meine Masterarbeit betreut und begutachtet hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung möchte ich mich herzlich bedanken.

Auch bei den Betreuern der Hydroisotop GmbH, insbesondere Herrn Dr. Eichinger und Herrn Pichlmaier, möchte ich mich herzlich für die Zeit in der Firma und die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche bedanken.

Mein besonderer Dank geht auch an die Forschungsgruppe von Frau Prof. Würdemann an der Hochschule Merseburg, insbesondere Frau Dr. Schulz, die die Arbeit durch Korrekturlesen und der Bereitstellung von Abbildungen und Daten unterstützt hat.

Zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Familie und meinem engen Freundeskreis bedanken, die mich stets moralisch und mit Rat und Tat unterstützt haben.

---

**Ort, Datum**

---

**Christoph Otten**

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, dass ich die vorstehende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und mich anderer als der in den beigefügten Verzeichnissen angegebenen Hilfsmittel nicht bedient habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Alle Quellen, die dem World Wide Web entnommen oder in einer digitalen Form verwendet wurden, sind der Arbeit beigefügt. Der Durchführung einer elektronischen Plagiatsprüfung stimme ich hiermit zu. Die eingereichte elektronische Fassung der Arbeit entspricht der eingereichten schriftlichen Fassung exakt. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht. Ich bin mir bewusst, dass eine unwahre Erklärung rechtliche Folgen haben kann.

---

**Ort, Datum**

---

**Christoph Otten**

# Inhalt

Tabellen- und Abbildungsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	IX
1 Einleitung und Zielsetzung .....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Herausforderungen der Energiewende.....	3
2.1.1 Der Energiemix in Deutschland.....	3
2.1.2 Zukünftige Entwicklung der Energiewirtschaft.....	4
2.2 Geothermie.....	6
2.2.1 Geothermisches Potential der Erde.....	6
2.2.2 Nutzung der Erdwärme.....	8
2.2.3 Oberflächennahe Geothermie.....	15
2.2.4 Tiefe Geothermie.....	17
2.2.5 Beschreibung einer Geothermieranlage am Beispiel Unterhaching.....	19
2.2.6 Hydrochemische Beschaffenheit der Thermalwässer in Deutschland.....	22
2.2.7 Probleme und Lösungsansätze im Betrieb von Geothermieranlagen.....	28
2.3 Scaling und Scaling-Inhibitoren.....	29
2.3.1 Ausfällungen von Carbonat.....	29
2.3.2 Biologisches Fouling.....	33
2.3.3 Chemie der Scaling-Inhibitoren.....	37
2.3.4 Umweltverträglichkeit von Scaling-Inhibitoren.....	40
2.3.5 Der biologisch abbaubare Scaling-Inhibitor NC47.1B.....	43
2.3.6 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Scaling-Inhibitoren in Geothermieprojekten.....	46
3 Entwicklung von Analysemethoden.....	53
3.1 Material und Methoden.....	54
3.1.1 Inhibitormessung mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie.....	54
3.1.2 Inhibitormessung mithilfe der HPLC.....	56
3.1.3 Messung der Zusammensetzung des Gasraumes durch Gaschromatografie.....	59
3.2 Versuchsplanung.....	60
3.2.1 Nachweis mit UV/VIS-Verfahren.....	61
3.2.2 Nachweis mit HPLC-Verfahren.....	62

3.2.3 Gasanalyse durch Gaschromatographie .....	62
3.2.4 Untersuchung der stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^2\text{H}$ in der Gasphase.....	62
3.2.5 Untersuchung von Abbauprodukten durch Ionenchromatografie.....	63
4 Ergebnisse und Diskussion .....	64
4.1 Nachweis mit UV/VIS-Verfahren .....	64
4.1.1 Vorversuche .....	64
4.1.2 Kalibrierversuche .....	69
4.1.3 Probenvermessung .....	73
4.2 Nachweis mit HPLC .....	76
4.2.1 Vorversuche .....	76
4.2.2 Probenvermessung .....	78
4.2.3 Weiterentwicklung und Monitoring .....	80
4.3 Gasanalyse durch Gaschromatografie.....	83
4.3.1 Probenreihe A .....	83
4.3.2 Probenreihe B .....	85
4.4 Untersuchung der stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^2\text{H}$ in der Gasphase .....	88
4.5 Untersuchung von Abbauprodukten durch Ionenchromatografie .....	90
5 Fazit .....	92
6 Ausblick.....	94
Literatur.....	95
Anhang.....	99

## Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Kenndaten der Geothermieranlage Unterhaching, Quelle: (Schneider 2019).....	21
Tabelle 2: Thermalwässer des Malm-Aquifers aus unterschiedlichen Regionen, (Birner 2017, 9).....	27
Tabelle 3: Interpretation des Langelier Saturation Index .....	31
Tabelle 4: Interpretation des Ryznar Stability Index .....	31
Tabelle 5: Biologische Abbaubarkeit verschiedener gängiger Inhaltsstoffe von Scaling-Inhibitoren nach OECD-Richtlinien, Quelle: (Biodegradation and Testing of Scale Inhibitors - Chemical Engineering).....	43
Tabelle 6: Getroffene Annahmen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren für den Standort Unterhaching .....	47
Tabelle 7: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Unterhaching.....	48
Tabelle 8: Getroffene Annahmen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren für den Standort Dürrnhaar .....	49
Tabelle 9: Getroffene Annahmen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren für den Standort Kirchstockach.....	50
Tabelle 10: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Dürrnhaar .....	50
Tabelle 11: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Kirchstockach .....	50
Tabelle 12: Einsparung von Kosten bei den betrachteten Szenarien im Gegensatz zu einer vierteljährlichen Wartung ohne Inhibitoreinsatz.....	52
Tabelle 13: Probenreihe A, Abbauversuche.....	60
Tabelle 14: Probenreihe B, Abbauversuche.....	60
Tabelle 15: Versuchsbedingungen Abbauversuche .....	60
Tabelle 16: Versuchsparameter Vorversuche .....	61
Tabelle 17: Versuchsparameter Kalibrierversuche .....	61
Tabelle 18: Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung, statistische Angaben .....	71
Tabelle 19: Per UV/VIS gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe A.....	74
Tabelle 20: Per UV/VIS gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe B.....	75
Tabelle 21: Per HPLC gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe A.....	78
Tabelle 22: Per HPLC gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe B.....	79
Tabelle 23: Mehrfachbestimmung Probe Kraftwerksausgang 1/1, Quelle: Pichlmaier, Hydroisotop GmbH.....	81
Tabelle 24: Statistische Auswertung der Messdaten Probe Kraftwerksausgang 1/1 Mehrfachbestimmung.....	81
Tabelle 25: Messdaten aus dem Monitoring der Reinjektion des Geothermiefluids aus der Anlage Unterhaching, Quelle: Pichlmaier, Hydroisotop GmbH.....	82

Tabelle 26: Isotopensignatur des Methans in Proben der Versuchsreihe B, Quelle: Hydroisotop GmbH..... 88

Abbildung 1: Entwicklung des Energiemixes in Deutschland (Uwe Maaßen 2018) ..... 4

Abbildung 2: Beitrag und Ziele der Erneuerbaren Energien (Bundesverband der Energie und Wasserwirtschaft e.V. 2013) ..... 5

Abbildung 3: Geothermische Wärmeflussdichte in Europa, Hot-Spots sind Rot gekennzeichnet (Energie Atlas GmbH 2005)..... 6

Abbildung 4: Übersicht über Gebiete, die für eine hydrogeothermische Nutzung möglicherweise geeignet sind (Bauer, Freedon, Jacobi, Neu 2014a) ..... 7

Abbildung 5: Entwicklung der geothermischen Wärmenutzung in Deutschland (Agemar 2018, 6)..... 8

Abbildung 6: Mögliche Zusammensetzung von Wärmeenergie in einer Prognose des Leibniz-Instituts für angewandte Geophysik für 2050 (Agemar 2018, 11) ..... 9

Abbildung 7: Zusammenhang von Wirkungsgrad (Carnot-Faktor) in Abhängigkeit von der Temperatur (Stober, Bucher 2014, 57) ..... 11

Abbildung 8: Kraft-Wärme-Kopplung nach Rankine, 1: Kompression des Arbeitsmediums, 2: Verdampfen, 3: Entspannung des Arbeitsmediums in einer Turbine, 4: Kondensation des Arbeitsmediums (Desai, Bandyopadhyay 2009) ..... 12

Abbildung 9: Ts-Diagramme unterschiedlicher Arbeitsfluide, a: trockene Fluide, b: nasse Fluide, c: isentrope Fluide (Desai, Bandyopadhyay 2009) ..... 13

Abbildung 10: Schema des Kalina-Prozesses (Walraven, Laenen, D'haeseleer 2012)..... 14

Abbildung 11: Wärmetransfer im Kalina-Prozess (Walraven, Laenen, D'haeseleer 2012) ..... 14

Abbildung 12: Beispiel für einen Erdkollektor zur Beheizung eines Gebäudes (Agentur für Erneuerbare Energien) ..... 15

Abbildung 13: Spezifische Investitionskosten verschiedener Wärmepumpensysteme (Eberhard Hinz 2012, 45)..... 16

Abbildung 14: Geothermische Nutzungssysteme (Stober, Bucher 2014, 37) ..... 18

Abbildung 15: Entwicklung der Heizkosten in Deutschland (Heizspiegel: Das Portal zum Heizkosten senken, 2019) ..... 19

Abbildung 16: Anlagenschema der Geothermieanlage Unterhaching (Berger, Richter, Imolauer, Hepp, Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein 2012) ..... 20

Abbildung 17: Schnitt durch den Oberrheingraben. Die geothermischen Nutzhorizonte: Buntsandstein (s), Oberer Muschelkalk (mo) und Hauptrogenstein (bjHR), (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 343) ..... 24

Abbildung 18: Norddeutsches Becken mit bekannten Bohrungen und Geothermieprojekten (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 363)..... 25

Abbildung 19: Geothermische Erschließungen im Süddeutschen Molassebecken im Großraum München, (Bauer, Freedon, Jacobi, Neu 2014b, 582) ..... 26



Abbildung 20: Abgrenzung unterschiedlicher Tiefenwässer des Malm-Aquifers nach Region, (Birner 2017, 9).....	27
Abbildung 21: Ausfällungen in Anlagenteilen der Geothermieanlage Kirchstockach, a: Pumpenrad, b: Pumpengehäuse, c: Anlagenteile an der Oberfläche, (Wanner, Eichinger, Jahrfeld, Diamond 2017) .....	28
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Entstehung eines Biofilms auf einer Oberfläche nach Dr. Thomas Schwartz (Dr. Thomas Schwarz 07.03.2011).....	34
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Korrosion von Eisen durch sulfatreduzierende Bakterien, electrical microbial influenced corrosion (EMIC), chemical microbially influenced corrosion (CMIC) und der langsamere abiotische Korrosionsprozess (Enning und Garrelfs 2014).....	36
Abbildung 24: Struktur für ein kammförmiges Polycarboxylat, häufig als Antiscalant oder Disperdant eingesetzt (Marchon <i>et al.</i> 2013) .....	37
Abbildung 25: Polyphosphonate, häufig als Antiscalant eingesetzt; HEDP(1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid); ATMP (Amino Trimethylene Phosphonic Acid); DTPMP (Diethylene Triamine Penta (Methylene Phosphonic Acid)); PPCA (Poly Phosphino-Carboxylic Acid (Khormali <i>et al.</i> 2018) .....	38
Abbildung 26: Scale-Bildung durch Kristallisation (Darton 2000).....	38
Abbildung 27: Stören der Keimbildung durch den Treshold-Effekt (Darton 2000) .....	39
Abbildung 28: Störung des Kristallwachstums durch Disortion-Effekt (Darton 2000) .....	39
Abbildung 29: Hydrolyse einer chemischen Bindung (Gajjar und King 2014, 8) .....	40
Abbildung 30: Vorgeschlagener metabolischer Abbauweg für Polyacrylat (Doi, Fukuda 1994, 36).....	42
Abbildung 31: Struktur des biologisch abbaubaren Scaling-Inhibitors NC47.B, Quelle: Niederrhein Chemie GmbH.....	44
Abbildung 32: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieanlage Unterhaching.....	48
Abbildung 33: Entwicklung der jährlichen laufenden Kosten gegenüber der fixen Kosten abhängig vom Preis des eingesetzten Inhibitors mit den Kenndaten der Geothermieanlage Unterhaching.....	49
Abbildung 34: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieanlage Dürrnhaar.....	51
Abbildung 35: Entwicklung der jährlichen laufenden Kosten gegenüber der fixen Kosten abhängig vom Preis des eingesetzten Inhibitors mit den Kenndaten der Geothermieanlage Dürrnhaar .....	51
Abbildung 36: Übersicht des Arbeitsablaufes bei der Entwicklung der Verfahren .....	53
Abbildung 37: Typisches Spektrum einer UV/VIS-Messung, Probe: Standard 500 ppm .....	55
Abbildung 38: Fmoc-Hydrazonderivat (Fluorenylmethoxycarbonyl), R stellt das Zielmolekül dar (Yuh, Chen, Chiang 1998).....	56

Abbildung 39: Chromatogramm einer Thermalwasserprobe mit 5ppm Inhibitorkonzentration, Raptor Core-Shell 2,7 $\mu\text{m}$ Säule, 1: Analyt; 2: Fmoc-Hydrazin, 3-5: Reaktionsprodukte mit Analyten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar .....	58
Abbildung 40: Chromatogramm einer Thermalwasserprobe mit 5ppm Inhibitorkonzentration, DuPont BioSeries C-18 5,0 $\mu\text{m}$ Säule, 1: Analyt; 2: Fmoc-Hydrazin, 3: Reaktionsprodukte mit Analyten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar .....	58
Abbildung 41: Strukturformel Brilliantblau FCF (Sigma Aldrich).....	64
Abbildung 42: Spektrum eines Vorversuches mit Brilliantblau, 10ppm Inhibitorkonzentration .....	65
Abbildung 43: Messung mit 10 $\mu\text{l}$ Brilliantblau, Analytkonzentrationen bei 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm, $\lambda_{\text{Max}}=590\text{ nm}$ .....	65
Abbildung 44: Strukturformel Eriochromschwarz T (Sigma Aldrich) .....	66
Abbildung 45: Strukturformel Quinaldinblau (Sigma Aldrich) .....	66
Abbildung 46: Spektrum eines Vorversuches mit Quinaldinblau, 1 ppm Inhibitorkonzentration .....	67
Abbildung 47: Messung mit 10 $\mu\text{l}$ Quinaldinblau, Analytkonzentrationen bei 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm, $\lambda_{\text{Max}}= 600\text{ nm}$ .....	68
Abbildung 48: Messung mit 30 $\mu\text{l}$ Quinaldinblau, Analytkonzentrationen bei 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm, $\lambda_{\text{Max}}= 600\text{ nm}$ .....	68
Abbildung 49: Kalibrierreihe 10 ppm - 100 ppm, Verdünnung 100 $\mu\text{l}$ Inhibitorlösung in 1000 $\mu\text{l}$ Küvette .....	69
Abbildung 50: Kalibrierreihe 50 ppm - 500 ppm, Verdünnung 10 $\mu\text{l}$ Analyt in 1000 $\mu\text{l}$ Küvette .....	70
Abbildung 51: Kalibrierreihe, Analytkonzentrationen 0 ppm (leerwert), 1 ppm, 10 ppm, Verdünnung 100 $\mu\text{l}$ Analyt in 1000 $\mu\text{l}$ Küvette .....	70
Abbildung 52: Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung, Analytkonzentrationen 10 ppm - 500 ppm, Verdünnung 10 $\mu\text{l}$ Analyt in 1000 $\mu\text{l}$ Küvette.....	71
Abbildung 53: Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung, Konfidenzband und grafische Bestimmung der Nachweisgrenze $x_N$ und der Erfassungsgrenze $x_E$ .....	72
Abbildung 54: Kalibrierreihe mit Kalibrierfunktion für die Auswertung der Messreihen A und B.....	73
Abbildung 55: Per UV/Vis gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe A (rot) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün).....	73
Abbildung 56: Per UV/VIS gemessene Inhibitorkonzentration der Messreihe B (rot) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün).....	75
Abbildung 57: Chromatogramm Vorversuche, Geothermiefluid mit 10 ppm Inhibitorkonzentration, 10 $\mu\text{l}$ Injektionsvolumen, DuPont BioSeries C-18 5,0 $\mu\text{m}$ Säule, 1: Analyt, 2: ungebundenes Fmoc-Hydrazin, 3: Reaktionsprodukt , 4-6: unbekannte Komponenten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar.....	76
Abbildung 58: Chromatogramm Vorversuche, Geothermiefluid (Probe A6), 1 $\mu\text{l}$ Injektionsvolumen, DuPont BioSeries C-18 5,0 $\mu\text{m}$ Säule, 1:Analyt, 2: ungebundenes Fmoc-	

Hydrazin, 3: Reaktionsprodukt. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar. .....	76
Abbildung 59: Chromatogramm Vorversuche, Geothermiefluid mit 5ppm Inhibitor-konzentration, 1µl Injektionsvolumen, Raptor Core-Shell 2,7 µm Säule, 1:Biozid oder Monomer, 2: Fmoc-Hydrazin, 3-5: Reaktionsprodukte mit Analyten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar.....	77
Abbildung 60: Korrelation der Fläche von Peak 3, 4 und 5 mit der Inhibitor-konzentration der Probe, Messungen an Proben B5 und B7.....	77
Abbildung 61: Inhibitor-konzentration von Teilen der Messreihe A aus der UV/VIS Messung (rot) und der HPLC Messung (violett) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün).....	78
Abbildung 62: Inhibitor-konzentration der Messreihe B aus der UV/VIS Messung (rot) und der HPLC Messung (violett) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün).....	79
Abbildung 63: Chromatogramm, Analytenpeak des Inhibitors bei 8,1 min, Inhibitor-konzentrationen: 1µg (pink), 5 µg (blau), 10 µg (braun), Peak 1: Analyt, Peak 2: Fmoc-Hydrazin, Quelle: Pichlmaier Hydroisotop GmbH.....	80
Abbildung 64: Chromatogramm Analytenpeak bei 8,1 min, Inhibitor-konzentration: 20 µg, Variation der eingesetzten Menge Essigsäure, 50 µl (schwarz), 100 µl (pink), 200 µl (blau), Peak 1: Analyt, Peak 2: Fmoc-Hydrazin, Quelle: Pichlmaier, Hydroisotop GmbH.....	80
Abbildung 65: Entwicklung des H <sub>2</sub> -Anteils in der Gasphase, Versuchsreihe A, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg .....	83
Abbildung 66: Entwicklung des CO <sub>2</sub> -Anteils in der Gasphase, Versuchsreihe A, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg .....	84
Abbildung 67: Entwicklung der Methankonzentration in Probenreihe A über den Versuchszeitraum von 300 Tagen, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg .....	84
Abbildung 68: Entwicklung der Wasserstoffkonzentration in Versuchsreihe B, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg .....	85
Abbildung 69: Entwicklung der Methankonzentration in Versuchsreihe B über den Versuchszeitraum von 150 Tagen, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg .....	86
Abbildung 70: Entwicklung der Methan- und CO <sub>2</sub> -Konzentration in Versuchsansätzen der Probenreihe B, Quelle:Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg.....	87
Abbildung 71: Diagramm δ <sup>14</sup> C gegen δ <sup>2</sup> H des Methans aus drei Abbaueversuchen, B4, B8 und B9.....	88
Abbildung 72: Abschätzung des Ursprungs von Methan durch die Isotopensignatur nach (Whiticar 1999).....	89
Abbildung 73: Sulfatgehalt nach 154 Tagen in Versuchsreihe B, von links: B1, B2, B3, B4, B6, B7, B8, B9. In den Proben B4 bis B9 ist ein Absinken der Sulfatkonzentrationen im Vergleich zu den nicht angeimpften Proben B1 bis B3 zu beobachten. Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg.....	90
Abbildung 74: Organische Säuren (Acetat) nach 154 Tagen in Versuchsreihe B, von links: B1, B2, B3, B4, B6, B7, B8, B9. In den Proben B4 bis B9 ist ein Anstieg der Acetatkonzentration im	

Vergleich zu den nicht angeimpften Proben B1 bis B3 zu beobachten. Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg..... 91

## Abkürzungsverzeichnis

CLP	Classification, Labeling and Packaging of Substances and Mixtures
CMIC	chemical microbially influenced corrosion
DMSO	Dimethylsulfoxid
ECU	European Credit Unit
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
EGS	Enhanced-Geothermal-System
EMIC	electrical microbially influenced corrosion
EPS	extrapolymere Substanzen
EWS	Erdwärmesonde
FCKW	Flour-Chlor-Kohlenwasserstoff
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl
HDR	Hot-Dry-Rock
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LSI	Langelier Saturation Index
MTVO	Mineral- und Trinkwasserverordnung
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
ORC	Organic-Rankine-Cycle
PBT/vPvB	Persistent, Bioaccumulative and Toxic; very Persistent and very Bioaccumulative
RSI	Ryznar Stability Index
TDS	Gesamtlösungsinhalt
UN	United Nations
UNCED	United Nations Conference on Environment and Development
WPS	Wärmepumpensystem

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Energiewirtschaft ist eine zentrale Herausforderung unserer Zeit. Während neue Gesetzgebungen und Verordnungen zum Sparen von Energie animieren sollen, findet auch auf der Seite der Energieerzeugung ein tiefgreifender Wandel statt. Der bestehende Energiemix der Bundesrepublik soll sich in den nächsten Jahrzehnten zugunsten von erneuerbaren Energieträgern wandeln. Diese historische Neuausrichtung der Energiepolitik, die im Allgemeinen als „Energiewende“ titulierte wird, wirft eine Vielzahl von organisatorischen und technischen Fragestellungen auf. Zahllose Projekte und Forschungsvorhaben beschäftigen sich mit Problemstellungen, um den Übergang zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft zu ermöglichen. Ein Bereich der Energiegewinnung, der zurzeit in der Bundesrepublik noch wenig Beachtung findet, ist die Geothermie. Diese gewinnt im Zuge der Energiewende zur Deckung der Grundlast von Strom und Wärme eine immer größere Bedeutung. Die wirtschaftliche Energieerzeugung stellt die Betreiber von Geothermieranlagen vor immer neue Herausforderungen. Eine davon ist die Bildung von mineralischen Ausfällungen während des Betriebs. Als Gegenmaßnahme soll ein neuartiger umweltfreundlicher Inhibitor zum Einsatz kommen. Um den Prozess zu überwachen sind Nachweisverfahren für den eingesetzten Stoff notwendig. Zusätzlich soll auch das Abbauverhalten unter den Bedingungen innerhalb der Anlage untersucht werden.

Gegenstand des Forschungsprojektes (EVA-M) ist die Evaluierung und das Monitoring des von der Firma Niederrhein Chemie entwickelten biologisch abbaubaren Scaling-Inhibitors NC47.1B für den Einsatz in Geothermieranlagen im süddeutschen Molassebecken. Das Projekt wird vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert, und durch ein Konglomerat aus Betreibern, Hersteller, Hochschulen und privaten Unternehmen durchgeführt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von zwei analytischen Nachweisverfahren in Kooperation mit Hydroisotop GmbH, die für das Monitoring der Inhibitorkonzentration in den Fluiden von Geothermieranlagen zum Einsatz kommen sollen. Zur Erprobung der Verfahren wurden zwei Langzeit-Versuchsreihen untersucht, die von der Forschungsgruppe von Frau Prof. Würdemann an der Hochschule Merseburg zur Beobachtung des mikrobiellen Abbaus des Inhibitors NC47.1B unter anaeroben Bedingungen konzipiert wurden.

Konkret soll die vorliegende Arbeit folgende Fragestellungen beantworten:

- Welche Rolle spielt die Geothermie in der Energiewirtschaft der Bundesrepublik heute, und welche Bedeutung könnte ihr in Zukunft zukommen?
- Wie wirkt der neu entwickelte Scaling-Inhibitor NC47.1B?
- Ist der Einsatz eines Inhibitors eine wirtschaftlich sinnvolle Lösung für die Scaling-Problematik?
- Wie umweltfreundlich sind „grüne“, biologisch abbaubare Inhibitoren, und welche Abbauprodukte können entstehen?

- Wie lässt sich der Scaling-Inhibitor NC47.1B direkt nachweisen?
- Lässt sich ein Abbau des Inhibitors NC47.1B unter anaeroben Bedingungen beobachten?

Um die Geothermie im Kontext der Energiepolitik der Bundesrepublik zu betrachten, werden im ersten Abschnitt dieser Arbeit die Herausforderungen der Energiewende, und zukünftige Entwicklungen der Energiewirtschaft beleuchtet. Als praktisch unerschöpfliche Energiequelle, ohne saisonal bedingte Schwankungen und Emissionen, kann die tiefe Geothermie zur Bereitstellung von Wärme- und Elektroenergie beitragen. Der zweite Abschnitt des Grundlagenteils beschäftigt sich daher mit den technischen Aspekten der Geothermie und deren Einsatzmöglichkeiten zur Gewinnung von Energie. Dabei wird zuerst auf Grundlagen und das Potential der Technik eingegangen. Anschließend wird die Bedeutung der Gewinnung von Wärme- und Elektroenergie diskutiert. Es werden verschiedene Formen der Erdwärmennutzung, von kleinen Heizungsanlagen für Einfamilienhäuser bis zu Großprojekten, die ganze Fernwärmenetze speisen, betrachtet. Im Anschluss erfolgt ein Abriss über die hydrochemische Beschaffenheit der Thermalwässer in Deutschland. Auch wenn die erforderliche Technologie bereits weltweit im Einsatz ist, stellt der Betrieb von Geothermieranlagen die Energieversorger in der Bundesrepublik vor Herausforderungen. Eine häufige Problematik in vielen wasserführenden Anlagen ist die Bildung von mineralischen Ausfällungen („Scaling“) und chemische bzw. mikrobiologisch induzierte Korrosion („Fouling“). Im dritten Kapitel dieser Arbeit werden die Ursachen und Auswirkungen des Scalings und biologischen Foulings betrachtet, und der Einsatz von Scaling-Inhibitoren als Gegenmaßnahme sowie deren Wirkprinzipien diskutiert. Anschließend folgt der experimentelle Teil der Arbeit, in dem die neu entwickelten Nachweisverfahren vorgestellt werden. Dabei wird ein Schnelltest mit einem UV/VIS-Spektrophotometer, und ein empfindlicheres Nachweisverfahren mithilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) vorgestellt. Im Ergebnisteil werden die Messergebnisse der genannten Abbauversuchsreihen vorgestellt und diskutiert. Dabei werden, neben den Messergebnissen des Inhibitornachweises, auch Untersuchungen der Zusammensetzung der Gasphase und mögliche Abbauprodukte in der flüssigen Phase mithilfe der Ionenchromatographie in den Versuchsansätzen durch Frau Dr. Beate Schulz von der Hochschule Merseburg vorgestellt. Es wird weiterhin eine Untersuchung der Isotopensignatur der enthaltenen Gase durch die Firma Hydroisotop GmbH vorgestellt und im Kontext diskutiert. Zum Abschluss werden die Ergebnisse in einem Fazit zusammengefasst.

## **2 Grundlagen**

### **2.1 Herausforderungen der Energiewende**

Mit dem Beschluss der „Agenda 21“ während der UNCED (United Nations Conference on Environment and Development) im Jahre 1992 haben sich die United Nations, zu denen auch die Bundesrepublik Deutschland gehört, auf ein unverbindliches Zukunftskonzept für eine nachhaltige Entwicklung geeinigt (United Nations Conference on Environment & Development 1992). Neben sozialen und ökonomischen Angelegenheiten spielt die Energiewirtschaft in diesem ambitionierten Projekt eine wichtige Rolle. Diese Vereinbarungen werden mit dem „Kyoto Protokoll“ im Jahre 1997 konkretisiert (United Nations Treaty Collection 1997). Die unterzeichnenden Staaten verpflichteten sich, die Emission von Treibhausgasen und FCKWs (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe) einzuschränken.

Der tatsächliche Startschuss für die Energiewende fiel jedoch erst mit dem im Jahre 2000 verabschiedeten EEG (Erneuerbare Energien Gesetz). Dieses dient als zentrales Steuerungselement für den Ausbau erneuerbarer Energien (Bundesministerium Für Energie und Wirtschaft). Mit diesem Gesetz sollen die volkswirtschaftlichen Kosten der Energieversorgung verringert, die fossilen Energieressourcen geschont und die Technologieentwicklung im Bereich der erneuerbaren Energiequellen vorangetrieben werden. Das EEG wurde in den Jahren 2004, 2009, 2012 und 2017 weiter entwickelt und aktualisiert. Das ambitionierte Ziel ist der Ausbau des Anteils an regenerativen Energien bis 2050 auf mindestens 80 %. Im Mittelpunkt stehen dabei Solar- und Windenergie. Diese Technologien verändern die Energieversorgung und den Energiemarkt fundamental (Baake 2012).

#### **2.1.1 Der Energiemix in Deutschland**

Seit den 1990ern hat sich der Energiemix in Deutschland stark gewandelt. Zu Beginn der 90er waren Kernenergie, Stein- und Braunkohle die Grundpfeiler der Energieversorgung (siehe Abbildung 1).

Seit der Umsetzung des EEG und dem daraus resultierenden Ausstieg aus der Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung ab dem Jahr 2000 ist der Anteil dieser Energiequellen stetig gesunken. Im Jahre 2017 machte er nur noch etwa 40 % aus. Dabei blieb der Anteil an Braunkohle fast konstant. Die Einbußen von Atomkraft und Steinkohle wurden durch den Ausbau erneuerbarer Energiequellen, insbesondere Biomasse, Photovoltaik und Windkraft kompensiert.



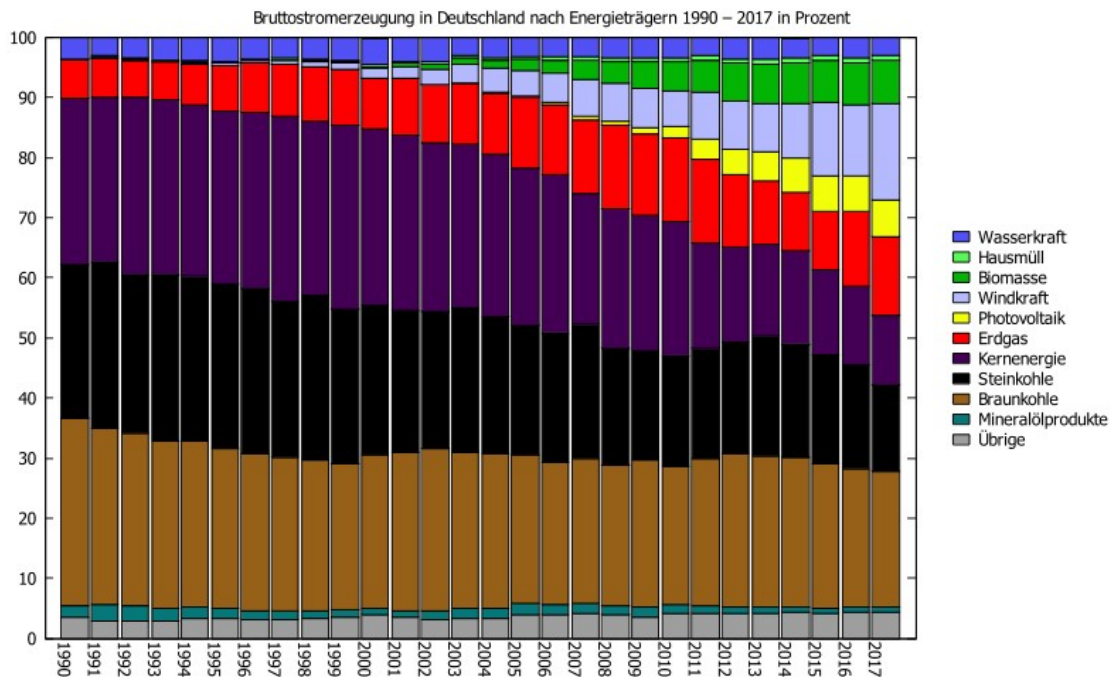


Abbildung 1: Entwicklung des Energiemixes in Deutschland (Uwe Maaßen 2018)

## 2.1.2 Zukünftige Entwicklung der Energiewirtschaft

Das angekündigte Ziel der Bundesregierung ist der Ausbau des Anteils der regenerativen Energiequellen auf 80% bis zum Jahr 2050 (siehe Abbildung 2). Als neue tragende Säulen sollen dabei Solar- und Windenergie dienen, da diese zwar hohe Kapitalkosten, jedoch nur geringe Betriebskosten vorweisen (Baake 2012). Die Entwicklung der letzten Jahre zeigt, dass dieser Plan stetig voranschreitet, jedoch machen sich bereits erste Probleme bemerkbar. Während ein hoher Anteil von fossilen Energiequellen und Kernenergie eine hohe Versorgungssicherheit bei konstantem Betrieb erlauben, liefern die neuen regenerativen Technologien Wind- und Solarenergie nur zeit- und saisonabhängig zuverlässig Strom. Die gelieferte Kapazität deckt sich zudem nicht mit dem Verbrauch.

Erdöl, Kohle und Atomenergie dienen zurzeit noch als „Grundlast“ und sollen die schwankende Kapazität der regenerativen Energiequellen abfedern. Eine weitere Reduzierung dieser Grundlastkraftwerke, wie der Plan der Bundesregierung vorsieht, könnte sich jedoch auf die Versorgungssicherheit auswirken. Die Praxis zeigte auch, dass die flexible Fahrweise der konventionellen Kraftwerke mit dem derzeitigen Stand der Technik nicht wirtschaftlich durchführbar ist. Daraus resultiert eine Überversorgung während der Spitzenzeiten, bei der die aus regenerativen Quellen gewonnene Energie in ausländische Netze zu negativen Preisen eingespeist werden muss. Im Jahr 2018 ist dies über einen Zeitraum von 134 Stunden geschehen (Bulgrin 2019).

## Beitrag und Ziele der Erneuerbaren Energien

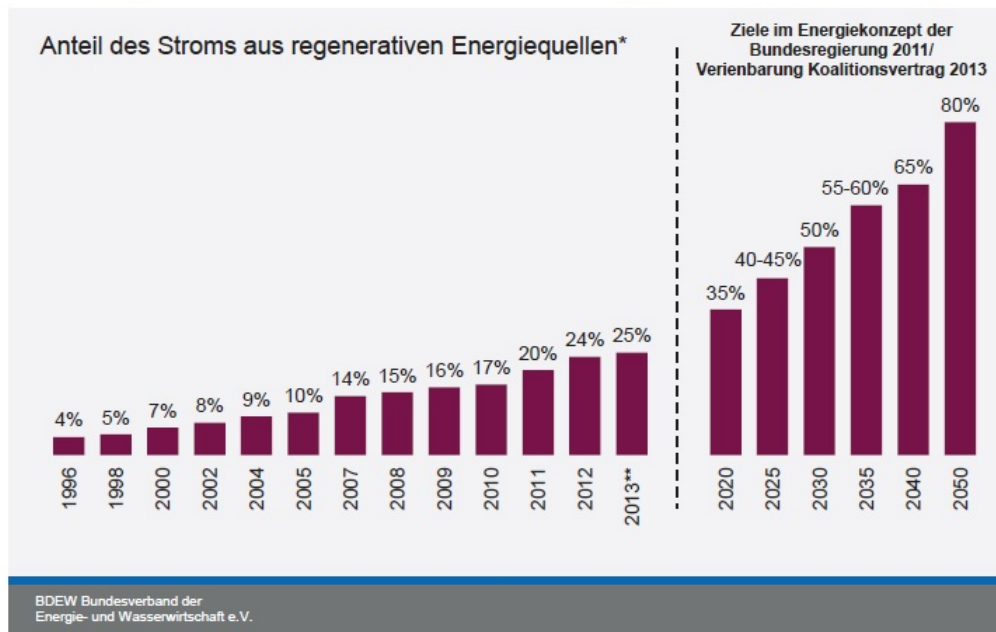


Abbildung 2: Beitrag und Ziele der Erneuerbaren Energien (Bundesverband der Energie und Wasserwirtschaft e.V. 2013)

Um dieser Entwicklung entgegenzuwirken, wurde in der Neuauflage des EEG von 2014 die „Sechs Stunden Regelung“ eingeführt. Diese bestraft Betreiber von Anlagen für das Einspeisen von Strom während der Negativpreisperioden mit dem Entzug der Marktprämie für diesen Zeitraum. Dennoch wird für das Jahr 2018 ein weiterer Negativrekord für Stunden mit negativen Strompreisen erwartet (Zeitung für kommunale Wirtschaft 19.04.18). Um diese Problematik langfristig zu lösen, sind Energiespeicher und eine Netzinfrastruktur notwendig, die technisch zurzeit noch nicht umsetzbar ist.

Für eine zuverlässige Grundsicherung werden Technologien benötigt, welche unabhängig von saisonalen Einflüssen die Grundlast bedienen können. Eine solche Technologie könnte die Stromerzeugung mittels Geothermie sein. Im aktuellen Energiemix in Deutschland ist diese mit nur etwa 1 % vertreten, jedoch bietet sie ein theoretisch unbegrenzt Potential (Stober und Bucher 2014, 2). Ein 2003 erstellter TAB-Arbeitsbericht (Nr. 84, Februar 2003) sieht für die Bundesrepublik ein Potenzial von 500 Mrd. kWh durch hydrothermale Kraftwerksanlagen. Rein rechnerisch könnte ein Neubau von 1500 Geothermiekraftwerken den Grundlastträger Kernenergie ersetzen (Bauer *et al.* 2014a, 21).

## 2.2 Geothermie

### 2.2.1 Geothermisches Potential der Erde

Die Oberfläche der Erde weist eine durchschnittliche Temperatur von 14 °C auf, im Erdkern wird eine Temperatur von bis zu 5000 °C angenommen. In der Erdkruste nimmt die Temperatur im Durchschnitt um etwa 3 °K pro 100 m Tiefe zu. Dieser Trend wird als geothermischer Gradient bezeichnet. Je nach geologischer Beschaffenheit kann der geothermische Gradient variieren (siehe Abbildung 3). Für die geothermische Nutzung sind vor allem sogenannte „Geothermische Anomalien“ oder „Hot Spots“ interessant. Dabei handelt es sich um Bereiche in denen die kontinentale Erdkruste eine geringe Mächtigkeit aufweist (z.B. entlang Subduktionszonen), oder Magmakammern in die Erdkruste aufsteigen. (Stober, Bucher 2014, 2–5).

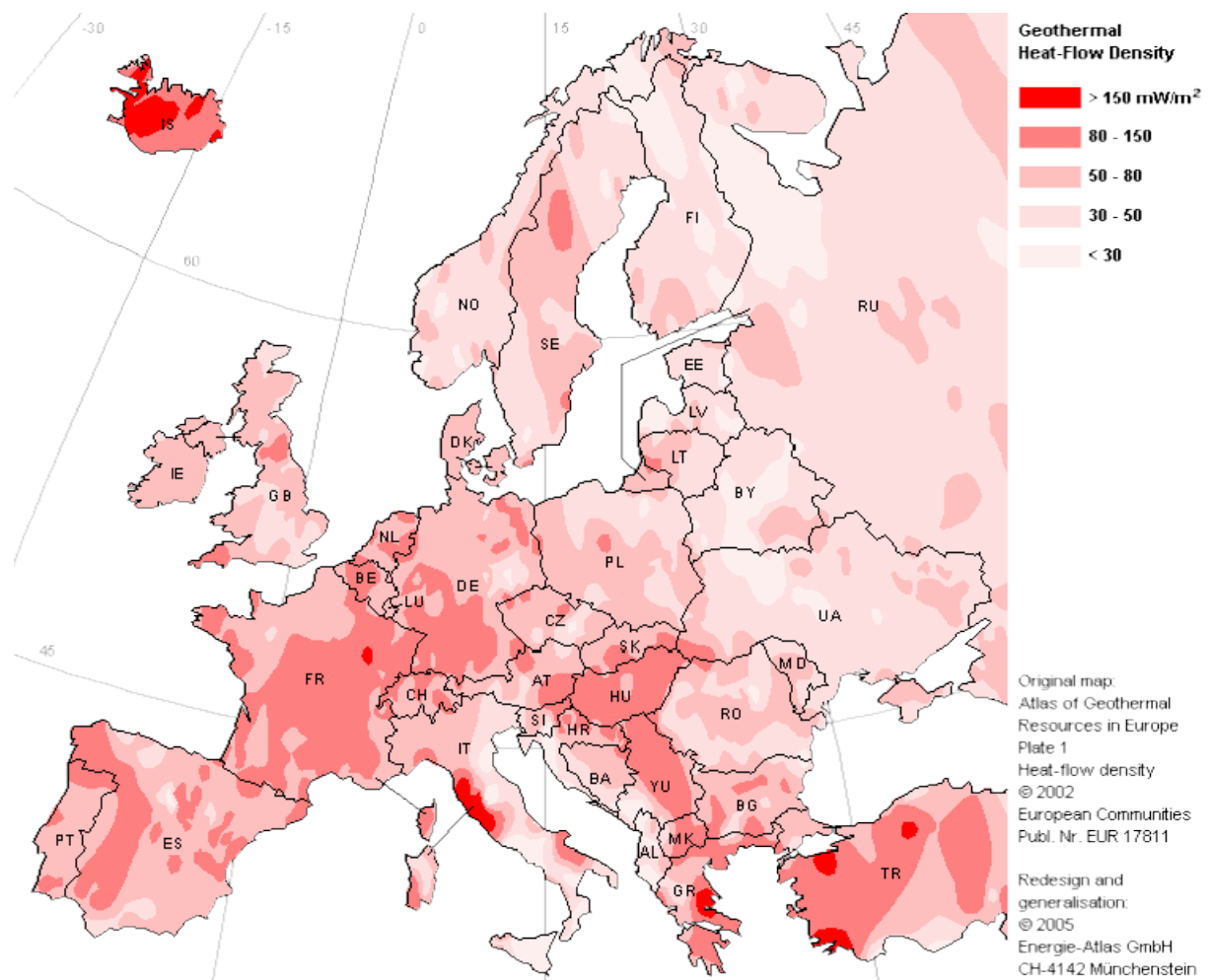


Abbildung 3: Geothermische Wärmeflussdichte in Europa, Hot-Spots sind Rot gekennzeichnet (Energie Atlas GmbH 2005)

In der Bundesrepublik Deutschland sind drei Provinzen aus Sicht der geothermischen Nutzung von besonderem Interesse. Im nördlichen Raum erstreckt sich das Norddeutsche Becken, im südlichen Teil gibt es das Molassebecken, und im Südwesten den Oberrheingraben. In diesen Regionen liegen Heißwasservorkommen in etwa 2000 – 5000 m Tiefe (siehe Abbildung 4).



Abbildung 4: Übersicht über Gebiete, die für eine hydrogeothermische Nutzung möglicherweise geeignet sind (Bauer, Freeden, Jacobi, Neu 2014a)

Die Tiefenwässer der unterschiedlichen Regionen unterscheiden sich stark voneinander. Es handelt sich überwiegend um hoch mineralisierte und Gasreiche Thermalwässer mit unterschiedlichen hydrochemischen Eigenschaften (Stober *et al.* 2014). Insgesamt geht man in der Bundesrepublik von einem zugänglichen Energievorrat von 650.000 EJ aus (Ehrlich *et al.* 1998). Um Wärmeenergie aus der Erde an die Oberfläche zu transportieren wird ein Medium verwendet. Dabei handelt es sich in der Regel um Grundwasser, welches im Untergrundreservoir natürlich vorkommt und zirkuliert. Die in Europa vorkommenden Niederenenthalpie-Reservoirs liegen unter hohem Druck in Tiefen von über 1000 m bei Temperaturen bis zu 200 °C. Bis zur Erschließung liegen die unterirdischen Reservoirs in einem thermodynamischen Gleichgewicht vor. Durch die Druckentspannung und Wärmeentnahme wird dieser Gleichgewichtszustand gestört und es kann zu Ausfällungen, Entgasung und Korrosion an Anlagenteilen kommen, welche den technischen Betrieb negativ beeinflussen können. (Bauer *et al.* 2014b, 560)

## 2.2.2 Nutzung der Erdwärme

### *Wärmegewinnung aus der Geothermie*

Laut dem Bundesverband Geothermie sind zum Jahresende 2018 insgesamt 37 Geothermianlagen in der Bundesrepublik Deutschland mit einer Bohrtiefe von über 400 m in Betrieb. Diese liefern eine Wärmeleistung von 336,16 MW an Wärmeenergie, welche überwiegend in Fernwärmenetze eingespeist wird. Die Nutzung von oberflächennaher Geothermie ist noch weiter fortgeschritten. Hiervon befinden sich im selben Zeitraum 370.000 in Betrieb, welche insgesamt eine Wärmeleistung von 4.300 MW liefern. Dem gegenüber steht eine Verstromung von Erdwärme mit einer Leistung von 37,13 MW (Bundesverband Geothermie 1/15/2019). Ein großer Anteil des Wärmebedarfs in Haushalten könnte mittelfristig durch Erdwärme gedeckt werden. Ein Positionspapier des Leibnitz-Instituts für Angewandte Geophysik prognostiziert eine mögliche Deckung des Wärmebedarfs durch regenerative Energiequellen von 60 % bis zum Jahr 2050, wovon ein großer Teil durch Erdwärme gedeckt werden könnte (siehe Abbildung 6).

Die Zahlen zeigen, dass die zurzeit bedeutendste Technologie zur Deckung der Wärmeenergie von Haushalten die Nutzung von oberflächennaher Geothermie darstellt. Dabei handelt es sich um lokale Heizungsanlagen die, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, durch eine Wärmepumpenanlage das Temperaturniveau anheben. Für eine flächendeckende Deckung des Wärmebedarfs gewinnt jedoch die tiefe Geothermie immer weiter an Bedeutung. Seit dem Jahr 2004 steigt die Versorgung von Haushalten mit Wärmeenergie durch Fernwärme, die aus tiefen Geothermianlagen gewonnen wird, jährlich um etwa 10 % (siehe Abbildung 5).

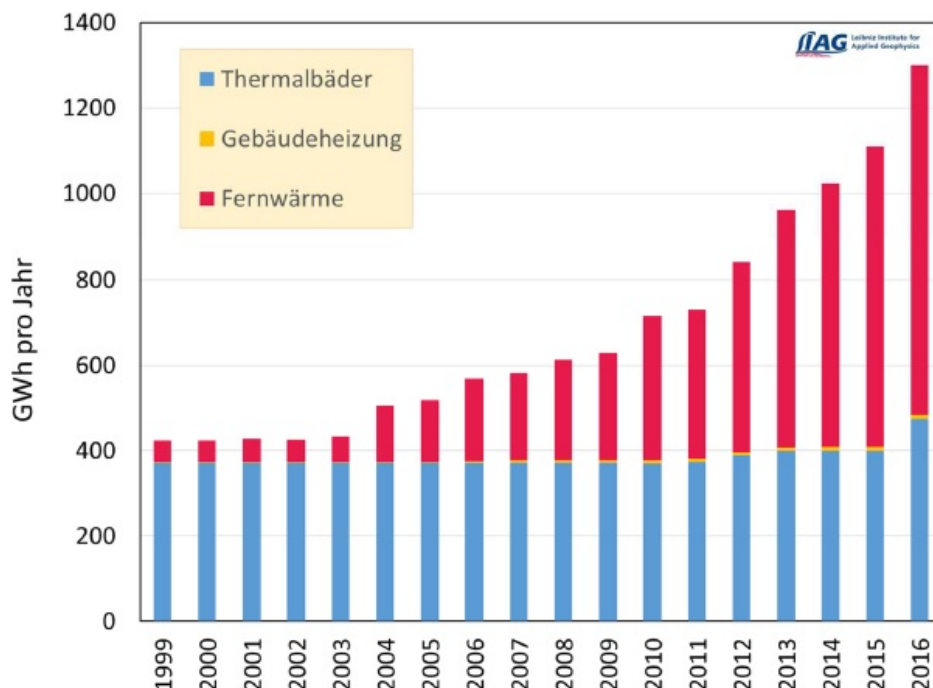


Abbildung 5: Entwicklung der geothermischen Wärmenutzung in Deutschland (Agemar 2018, 6)

Wärme aus tiefer Geothermie weist ein höheres Temperaturniveau auf, daher muss keine zusätzliche Elektroenergie für eine Niveauanhebung aufgebracht werden. Damit ist der mit dem Betrieb verbundene Ausstoß an CO<sub>2</sub>, Stickoxiden und Feinstaub pro Kilowattstunde Wärmeenergie deutlich geringer als beim Einsatz von Wärmepumpen (Agemar 2018, 12).

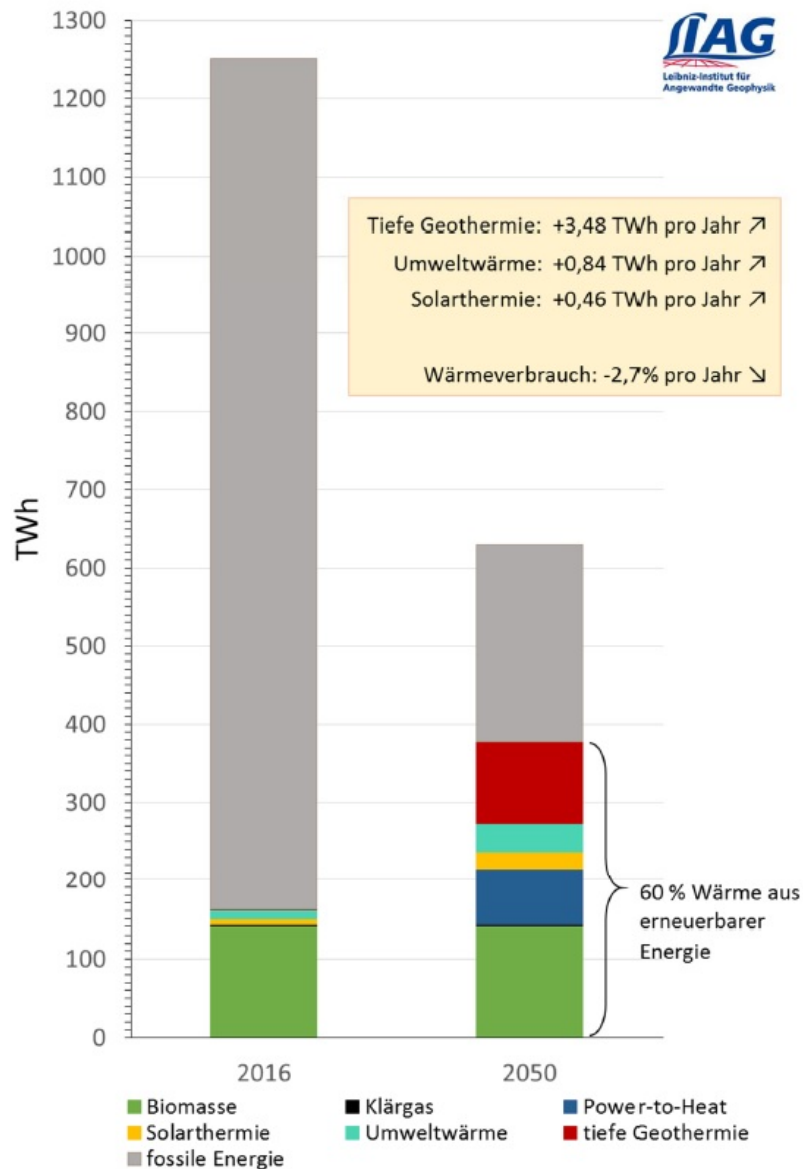


Abbildung 6: Mögliche Zusammensetzung von Wärmeenergie in einer Prognose des Leibniz-Instituts für angewandte Geophysik für 2050 (Agemar 2018, 11)

Der wirtschaftliche Nutzen eines Geothermie-Heizkraftwerks hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Dazu zählen die mögliche Förderrate, die Auslastung, die Thermalwassertemperatur und die Investitionskosten. Die Wassertemperatur sowie die Kosten für eine Bohrung nehmen mit der Tiefe zu. Damit bleiben die mögliche Förderrate und die Auslastung als variable Parameter. Die maximale Förderrate ist dabei durch das Bergrecht und die verfügbare Pumpentechnik begrenzt. Die Auslastung, definiert als die Anzahl von Stunden, in der die Anlage unter Volllast arbeitet, stellt neben dem

Wärmebedarf die wichtigste Größe dar, nach der eine Anlage dimensioniert wird. Dabei sind der saisonal unterschiedliche Wärmebedarf und die Spitzenlast zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit diesen wechselnden Bedarf zu kompensieren, ist die Implementierung einer Kaskadennutzung. Dabei könnte der hochtemperierte Vorlauf aus der Geothermiebohrung zuerst für industrielle Anwendungen genutzt und anschließend mit niedriger Temperatur in ein Fernwärmenetz gespeist werden. Geothermisch erzeugte Fernwärme rechnet sich bereits in vielen Orten in Deutschland.

Nach der derzeitigen Gesetzgebung profitieren Geothermieanlagen nur dann von einer Einspeisevergütung, wenn ein Temperaturniveau von mindestens 120 °C für eine mögliche Verstromung verfügbar ist. Für die meisten großen Geothermieanlagen in Deutschland ist jedoch die Wärmebereitstellung durch Fernwärme die hauptsächliche Ertragsquelle. Mit dem derzeitigen Stand der Technik kann Geothermisch erzeugte Wärme zu einem Nettopreis von 5 ct/kWh erzeugt werden. Damit liegt der Preis deutlich höher als der von herkömmlicher Fernwärmebereitstellung aus fossilen Brennstoffen, der bei etwa 2-3 ct/kWh liegt. Im Vergleich zu Einzelfeuerungsanlagen sind jedoch auch Nettowärmegestehungskosten von 7-8 ct/kWh marktfähig. (Agemar 2018, 11–13)

### ***Geothermische Stromerzeugung***

Für eine Verstromung geothermischer Energie ist ein entsprechend hohes Temperaturniveau notwendig. In Regionen mit hoher geologischer Aktivität kann auf direktem Wege Nassdampf aus einer Tiefenbohrung entnommen werden und in einem konventionellen Kraft-Wärme-Kopplungsprozess verstromt werden. In Zentraleuropa sind solche günstigen Bedingungen nicht vorzufinden, daher kommen andere Technologien zum Einsatz. Etablierte Prozesse zur Verstromung von Erdwärme sind der Organic-Rankine-Cycle (ORC) Process und der Kalina-Prozess. Eine Verstromung ist prinzipiell mit einem Temperaturniveau ab 80 °C möglich, jedoch ist der Wirkungsgrad erst ab einem Temperaturniveau von 120 °C wirtschaftlich sinnvoll. (Stober, Bucher 2014, 46)

Der Wirkungsgrad, oder Carnot-Faktor ( $\eta$ ), ist auf eine Gesetzmäßigkeit der Thermodynamik zurückzuführen. Als Grundlage dient die Annahme eines idealen Kraft-Wärme-Kopplungsprozesses, in dem der Wirkungsgrad nur von den Temperaturen des Zulaufes ( $T_z$ ) und des Ablaufes ( $T_a$ ) abhängt. (Stober, Bucher 2014, 56)

$$\eta = 1 - \left( \frac{T_a}{T_z} \right) \quad 1$$

Bezogen auf eine Geothermieanlage folgt aus dieser Gesetzmäßigkeit, dass der maximal erreichbare Wirkungsgrad bei einer Zulauftemperatur von 100 °C bis 120 °C und einer Rücklaufemperatur von 20 °C nur bei 20 % bis 25 % liegt. (siehe Abbildung 7) Der Tatsächliche Anlagenwirkungsgrad liegt typischerweise jedoch nur bei 5 % bis 7 %.

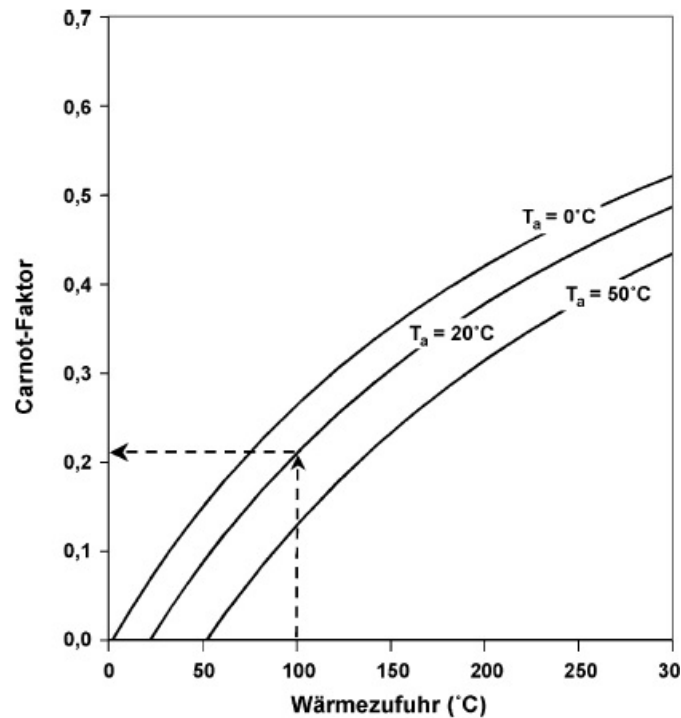
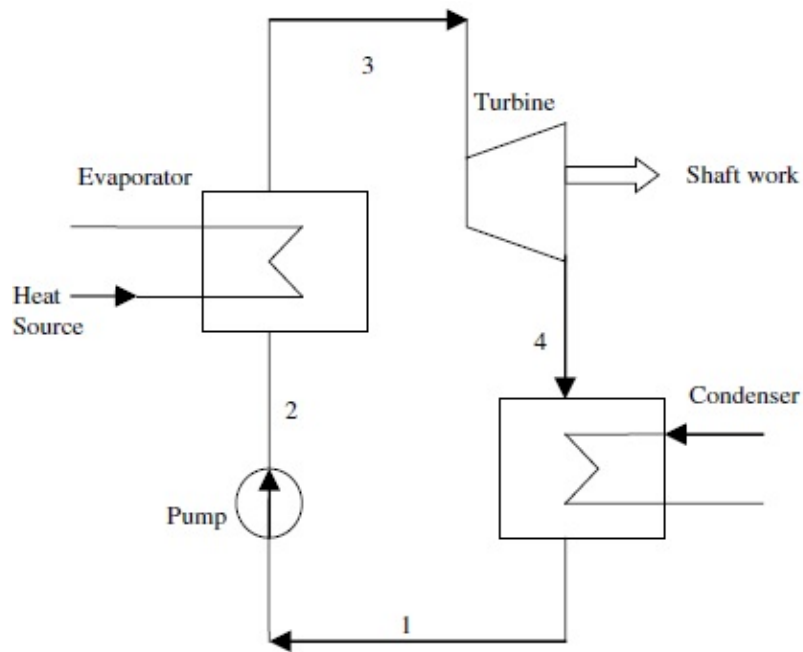


Abbildung 7: Zusammenhang von Wirkungsgrad (Carnot-Faktor) in Abhängigkeit von der Temperatur (Stober, Bucher 2014, 57)

Der ORC-Prozess gleicht dem herkömmlichen Kraft-Wärme-Kopplungsprozess nach Rankine (Siehe Abbildung 8). Anstatt Wasser wird jedoch eine organische Verbindung mit einer niedrigeren Siedetemperatur eingesetzt. Der Rankine-Prozess besteht im Wesentlichen aus 4 Arbeitsschritten. Im ersten Arbeitsschritt wird das Arbeitsfluid durch einen Kompressor oder eine Pumpe komprimiert (Abbildung 8, 1). Anschließend wird das komprimierte Fluid in einen Verdampfer geleitet. Durch die Wärmeaufnahme verdampft das Arbeitsfluid und nimmt eine große Menge Energie auf (Abbildung 8, 2). Diese wird im nächsten Schritt durch eine Turbine in kinetische Energie und damit über einen Generator in Elektroenergie umgewandelt (Abbildung 8, 3). Durch die Entspannung in der Turbine beginnt das Arbeitsfluid als Nassdampf zu kondensieren. Durch Kühlung in einem Kondensator (Abbildung 8, 4) wird es wieder in einen flüssigen Zustand gebracht und der Prozess beginnt von neuem. Durch moderne Prozessführung kann die Effizienz gesteigert werden. Dabei kommen ein Turbinensystem mit mehreren Druckstufen und ein Regenerator zur Vorerwärmung des Arbeitsfluids zwischen Kondensator und Kompressor zum Einsatz. (Desai und Bandyopadhyay 2009)





**Abbildung 8: Kraft-Wärme-Kopplung nach Rankine, 1: Kompression des Arbeitsmediums, 2: Verdampfen, 3: Entspannung des Arbeitsmediums in einer Turbine, 4: Kondensation des Arbeitsmediums (Desai, Bandyopadhyay 2009)**

Der wesentliche Unterschied zwischen dem herkömmlichen Rankine-Prozess und dem Organic-Rankine-Prozess ist das Arbeitsmedium. Abhängig vom verfügbaren Temperaturniveau kommen verschiedene organische Verbindungen zum Einsatz. Die Arbeitsfluide können in drei Kategorien eingeteilt werden: trockene Fluide, nasse Fluide und isentrope Fluide. Diese weisen sehr unterschiedliche Eigenschaften auf, die in den Dampf-Sättigungskurven als Ts-Diagramme in Abbildung 9 dargestellt sind. Trockene Fluide, zu denen etwa Benzol und Toluol zählen, weisen eine positive Steigung in der Dampf-Sättigungs-Kurve auf (Abbildung 9, a). Dies bedeutet, dass auch bei einer Entspannung in der Turbine ein überkritischer Zustand gehalten werden kann, dass also keine Flüssigkeitstropfen entstehen, welche die Turbine beschädigen können. Nasse Fluide wie Wasser und Ammoniak zeigen hingegen eine negative Steigung (Abbildung 9, b). Diese Fluide tendieren bei einer Entspannung zu Nassdampfbildung. In einem idealen Rankine-Prozess entspannt sich das Arbeitsfluid isentrop in der Turbine (Abbildung 9, c). Flourierte und Chlorierte Kohlenwasserstoffe weisen ein solches Verhalten auf. Wegen dem relativ niedrigen Temperaturniveau werden in ORC-Anlagen vorzugsweise trockene oder isentrope Fluide eingesetzt. (Desai, Bandyopadhyay 2009)

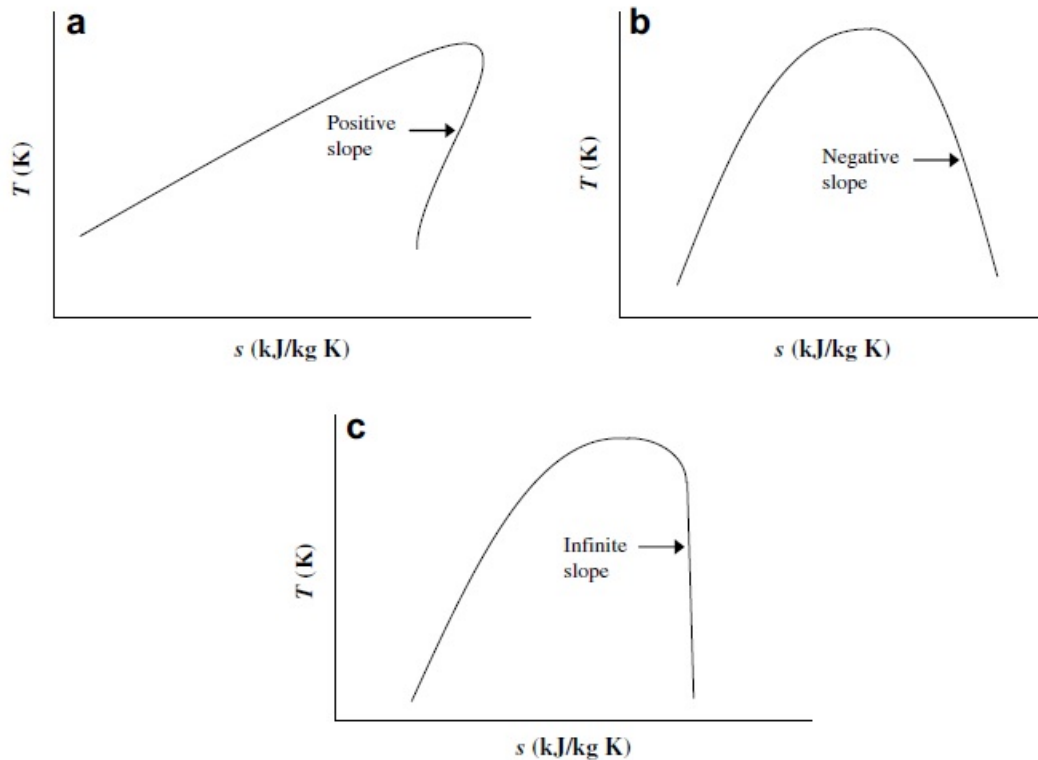


Abbildung 9: Ts-Diagramme unterschiedlicher Arbeitsfluide, a: trockene Fluide, b: nasse Fluide, c: isentrope Fluide (Desai, Bandyopadhyay 2009)

Der Kalina-Prozess ist eine Modifikation des Rankine-Prozesses. Die Besonderheit ist die Verwendung eines Gemisches aus Wasser und Ammoniak als Arbeitsfluid. Die Konzentration des Ammoniaks in der wässrigen Phase verändert sich im Laufe des Prozesses aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen. In Abbildung 10 ist ein typischer Kalina-Prozess dargestellt. Das Arbeitsfluid erfährt auch hier eine Druckerhöhung durch eine Pumpe (Abbildung 10, 1). Es wird in einem Regenerator vorgewärmt (Abbildung 10, 2) und in den Verdampfer geleitet (Abbildung 10,3). Durch die unterschiedlichen Siedetemperaturen von Wasser und Ammoniak entsteht hinter dem Verdampfer (Abbildung 10, 5) eine Phase mit hohem Ammoniakanteil (Abbildung 10, 6) und eine Phase mit geringem Ammoniakanteil (Abbildung 10, 9), die sich durch einen Separator trennen lassen. Die Phase mit hohem Ammoniakanteil wird über eine Turbine entspannt und zur Energieerzeugung genutzt. Nach der Entspannung wird die ammoniakreiche Phase wieder mit der wässrigen Phase zusammengeführt (Abbildung 10, 11). Die verbleibende Wärmeenergie wird im Regenerator zum Vorwärmen des Gemisches, das in den Verdampfer geleitet wird, genutzt. Das vorgekühlte Gemisch wird anschließend in einem Kondensator verflüssigt (Abbildung 10, 8) und der Kreislauf damit geschlossen. (Walraven, Laenen, D'haeseleer 2012)

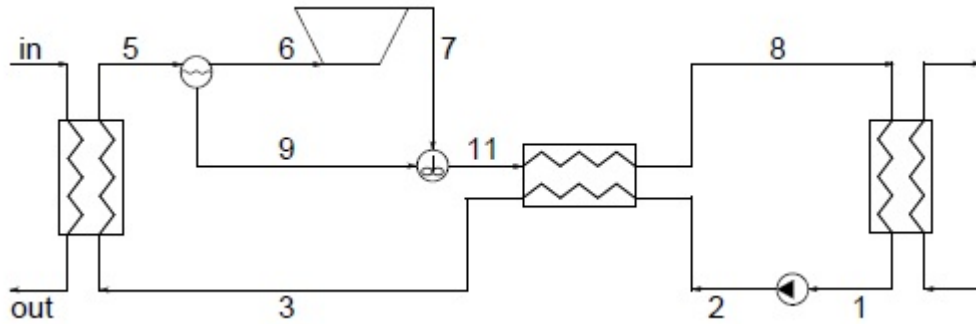


Abbildung 10: Schema des Kalina-Prozesses (Walraven, Laenen, D'haeseleer 2012)

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem ORC-Prozess liegt in der Effizienz der Wärmeübertragung. Abbildung 11 zeigt die Wärmeübertragung des gesamten Prozesses in einem Diagramm. Da das Arbeitsfluid aus einem Gemisch besteht, verläuft der Wärmeübergang im Verdampfer (Abbildung 11, 3-5) und im Regenerator (Abbildung 11, 8-11 und 2-3) nicht bei einer konstanten Temperatur, sondern verringert die Temperaturdifferenz. Dadurch wird der Wärmeverlust minimiert und die Effizienz des Systems gesteigert. (Walraven, Laenen, D'haeseleer 2012)

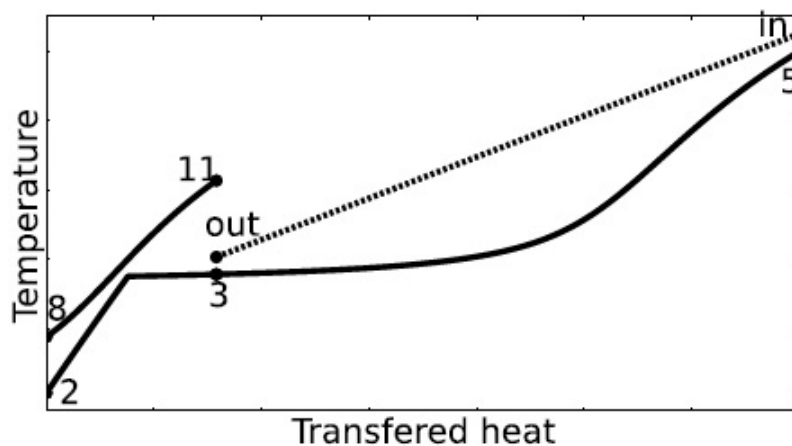


Abbildung 11: Wärmetransfer im Kalina-Prozess (Walraven, Laenen, D'haeseleer 2012)

Der Kalina-Prozess ist eine neuere Technologie und bisher weniger etabliert als der Organic-Rankine-Cycle-Prozess. Dennoch wurde die Technik aufgrund des hohen Innovationsgrades vom Bundesinnenministerium für Umwelt als besonders förderungswürdig eingestuft und in der Geothermieanlage Unterhaching implementiert.

### 2.2.3 Oberflächennahe Geothermie

Zur Unterteilung von unterschiedlichen Tiefenlagen zur Nutzung von geothermischer Energie unterscheidet man zwischen oberflächennahen und tiefen geothermischen Systemen. Der Übergang ist dabei jedoch fließend. Eine Unterscheidung ist trotzdem sinnvoll, da unterschiedliche Techniken zur Energiegewinnung und unterschiedliche Parameter zur Beschreibung der Nutzungsmöglichkeiten Anwendung finden (Stober, Bucher 2014, 38).

Von oberflächennaher Geothermie spricht man, wenn Energie aus oberflächennahen Bereichen der Erde entnommen wird. Dabei handelt es sich, je nach Anwendungsgebiet, um Tiefen bis maximal 400 m. Es kommen dabei oft Systeme wie Erdwärmekollektoren, Erdwärmesonden, Grundwasserbohrungen oder Energiepfähle zum Einsatz. Da das Temperaturniveau in den beschriebenen Tiefen bis etwa 25 °C im Vergleich zur tiefen Geothermie relativ niedrig liegt, kommt hier meist eine Niveaueinhebung in Form von Wärmepumpenanlagen zum Einsatz. Es gibt jedoch auch Anwendungen für eine direkte Nutzung als Heizsystem, z.B. um die Eisfreiheit von Bahnweichen sicherzustellen (Stober, Bucher 2014, 38).

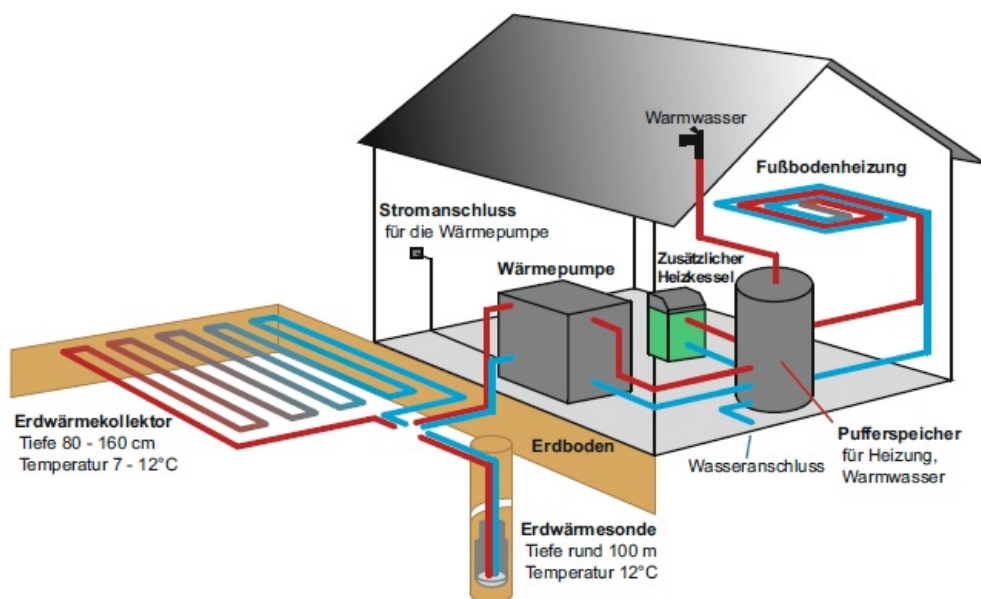


Abbildung 12: Beispiel für einen Erdkollektor zur Beheizung eines Gebäudes (Agentur für Erneuerbare Energien)

Diese Kombination von Wärmepumpen und oberflächennaher Geothermie ist insbesondere zur Wärmeversorgung von Wohnräumen attraktiv. Ein Beispiel für eine solche Heizungsanlage ist in Abbildung 12 dargestellt. Zum Betrieb einer Wärmepumpenanlage als Heizung wird anstatt fossiler Brennstoffe Elektroenergie verwendet. Damit tragen Wärmepumpensysteme zum Erreichen der Klimaschutzziele bei, da sie unmittelbar vom steigenden Anteil an erneuerbaren Energiequellen der öffentlichen Stromversorgung profitieren. Mit steigendem Anteil regenerativer Energien sinken die Emissionen an CO<sub>2</sub> zur Bereitstellung von Heizwärme. Als Wärmequelle ist Erdwärme quasi ubiquitär verfügbar, sofern entsprechende Freiflächen zur Verfügung stehen. Flächenabsorber, die nur wenige

Meter unter der Erdoberfläche verlegt werden, dürfen nicht überbaut oder überpflanzt werden, abgesehen von Flachwurzeln wie etwa einer Rasenfläche. Dies schränkt die Einsatzmöglichkeit in dicht bebauten Innenstädten ein, jedoch existieren auch Erdwärmesonden mit geringerem Flächenbedarf. Diese werden typischerweise in tiefere Bohrungen eingebracht. Da das Temperaturniveau eines Erdwärmesystems unabhängig von Jahreszeit und Witterung konstant bleibt, arbeiten Wärmepumpenanlagen konstant mit einem günstigen Wirkungsgrad. Dies ist ein bedeutender Vorteil gegenüber einem Umgebungswärmesystem, welches Maximalleistungen abrufen muss, wenn die Umgebungstemperatur besonders niedrig ist und genau dann einen schlechten Wirkungsgrad aufweist. Die Betriebskosten einer solchen Heizungsanlage sind geringer als der Betrieb einer konventionellen Brennwerttherme. Die Investitionskosten für ein Wärmepumpensystem sind jedoch bedeutend höher (Abbildung 13). Für ein Einfamilienhaus von 150 m<sup>2</sup> liegen die Investitionskosten für eine Wärmepumpenanlage mit Erdsonde bei etwa 30.000 €, während eine vergleichbare Erdgasbrennwertheizung nur etwa 8250 € kosten würde. Die hohen Kosten sind mit dem erheblichen Aufwand für die Bohrung und dem Einbringen der Erdsonde bzw. des Kollektors verbunden. (Bauer *et al.* 2018, 52–55)

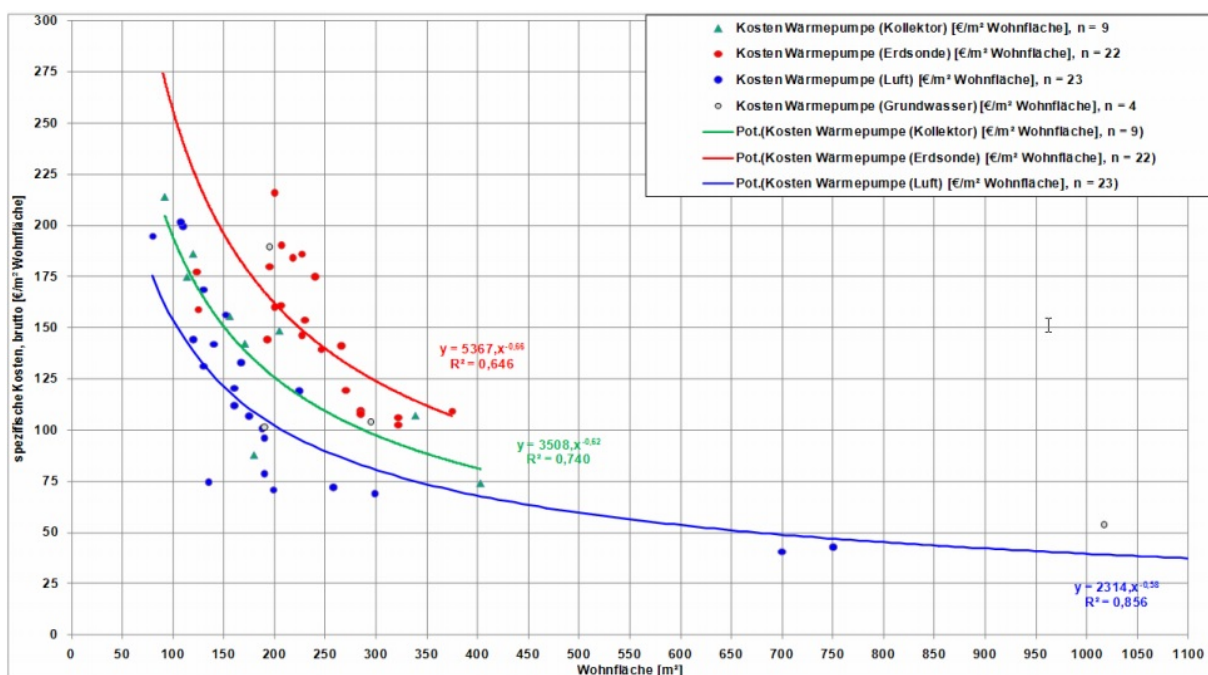


Abbildung 13: Spezifische Investitionskosten verschiedener Wärmepumpensysteme (Eberhard Hinz 2012, 45)

Wärmepumpensysteme bieten ein beträchtliches Potential für den Einsatz in Gebäuden und Quartieren. Durch gezielte Förderung durch Bund, Länder und Kommunen wird die Technik vom Markt gut angenommen. Etwa 20 % der Neubauten im Segment der Einfamilienhäuser werden bereits mit einer Wärmepumpenanlage zur Beheizung ausgestattet, davon sind knapp ein Drittel Erdwärmeanlagen. Die Wärmeerzeugung durch eine solche Anlage ist, bis auf die Erzeugung des Stroms, emissionsfrei und ein Einsatz ist prinzipiell überall möglich. Aus ökologischer Sicht ist die Beheizung über Wärmepumpenanlagen sinnvoll, da diese

automatisch von technischen Verbesserungen in der Stromerzeugung wie etwa dem geringeren Anteil von Primärenergie und der Reduktion von Emissionen profitieren. (Bauer, Freedon, Jacobi, Neu 2018, 62) In Kombination mit Wärme- oder Kältespeichersystemen sind in Zukunft auch Heizungsanlagen denkbar, die zu Spitzenproduktionszeiten von regenerativen Energiequellen wie Wind- und Sonnenenergie elektrischen Strom in Form von thermischer Energie speichern. Dies setzt jedoch eine enge Kooperation von Energieversorgern und Herstellern von Heizungssystemen voraus.

#### **2.2.4 Tiefe Geothermie**

Die tiefe Geothermie umfasst Systeme bei denen die geothermische Energie über Tiefbohrungen erschlossen wird und deren Energie unmittelbar, ohne eine Niveauehebung, genutzt werden kann. Die erreichten Tiefen liegen dabei bei über 1000 m und die Temperatur des Mediums in der Regel über 60 °C (Stober, Bucher 2014, 38). Durch eine Wärmepumpenkopplung können auch niedrigere Temperaturen auf ein nutzbares Temperaturniveau angehoben werden, dies senkt jedoch den Anlagenwirkungsgrad.

Als häufigste Nutzungsart werden hydrothermale Systeme mit niedriger Enthalpie verwendet. Dabei wird in der Regel ein im Untergrund in Grundwasserleitern (Aquifer) vorhandenes warmes oder heißes Wasser durch eine Tiefenbohrung erschlossen. Je nach Tiefenlage sind die Tiefenwässer durch Temperaturen von 25 °C bis 150 °C gekennzeichnet. (Kaltschmitt und Wiese 1993, 295) Die Nutzung eines solchen Systems erfolgt meist in Form einer „Dublette“. Dabei handelt es sich um eine Bohrtechnik mit der eine Injektionsbohrung und eine Förderbohrung in den gleichen Aquifer, jedoch oft in unterschiedlichen Tiefenlagen eingebracht werden. Über die Förderbohrung wird Fluid aus dem System entnommen und an der Oberfläche über einen Wärmetauscher abgekühlt. Das kühle Fluid wird anschließend über die Injektionsbohrung wieder in den Aquifer zurückgeführt. Dadurch entsteht ein geschlossenes System, welches eine nachhaltige Nutzung garantiert (Siehe Abbildung 14, Hydrothermale Dublette). In geologisch aktiven Zonen, wie etwa aktiven Grabensystemen oder vulkanisch aktiven Regionen, kann geothermische Energie aus Dampf- oder Nassdampfsystemen gewonnen und in einem konventionellen Dampfprozess zur Elektrizitätserzeugung genutzt werden. Man bezeichnet diese als hydrothermale Systeme mit hoher Enthalpie. Der Einsatz ist jedoch nur dort technisch sinnvoll, wo günstige geologische Bedingungen gegeben sind. Solche Bedingungen finden sich z.B. in Italien (Taskana), den USA und Neuseeland, nicht jedoch in Mitteleuropa. Zudem ist die Nutzung derartiger Vorkommen mit dem Risiko von möglicher induzierter vulkanischer Eruption und der möglichen Freisetzung von giftigen Gasen wie Schwefelwasserstoff aus dem gefördertem Dampf behaftet. (Kaltschmitt, Wiese 1993, 296)

Eine weitere Nutzungsart der tiefen Geothermie sind die petrothermalen Systeme. Dabei wird kein natürlich vorkommendes Dampf- oder Wasserreservoir erschlossen, sondern es wird die natürliche Wärme eines heißen Gesteins genutzt. Daher werden solche Systeme als Hot-Dry-Rock oder Enhanced-Geothermal-System bezeichnet. Das Gestein in solchen Tiefen

erreicht Temperaturen von etwa 200 °C. (Kaltschmitt, Wiese 1993, 296) Der größte Teil der oberen Erdkruste besteht aus Gesteinsformationen mit niedriger Porosität und geringer Permeabilität. Dieses sogenannte kristalline Grundgebirge ist zum Teil durch natürliche Prozesse geklüftet. Durch Aufbringen eines hohen Drucks, etwa durch Einpressen von Wasser, wird dieses natürliche Kluftsystem erweitert und so eine verbesserte Wasserwegsamkeit geschaffen (siehe Abbildung 14, Hot-Dry-Rock). Auf diese Weise entsteht ein Gesteins-Wärmetauscher, durch den über eine Injektionsbohrung Wasser als Wärmeträger eingespeist wird. Das heiße Fluid wird über eine zweite Bohrung an die Oberfläche gefördert und kann energetisch genutzt werden. (Stober, Bucher 2014, 53–54)

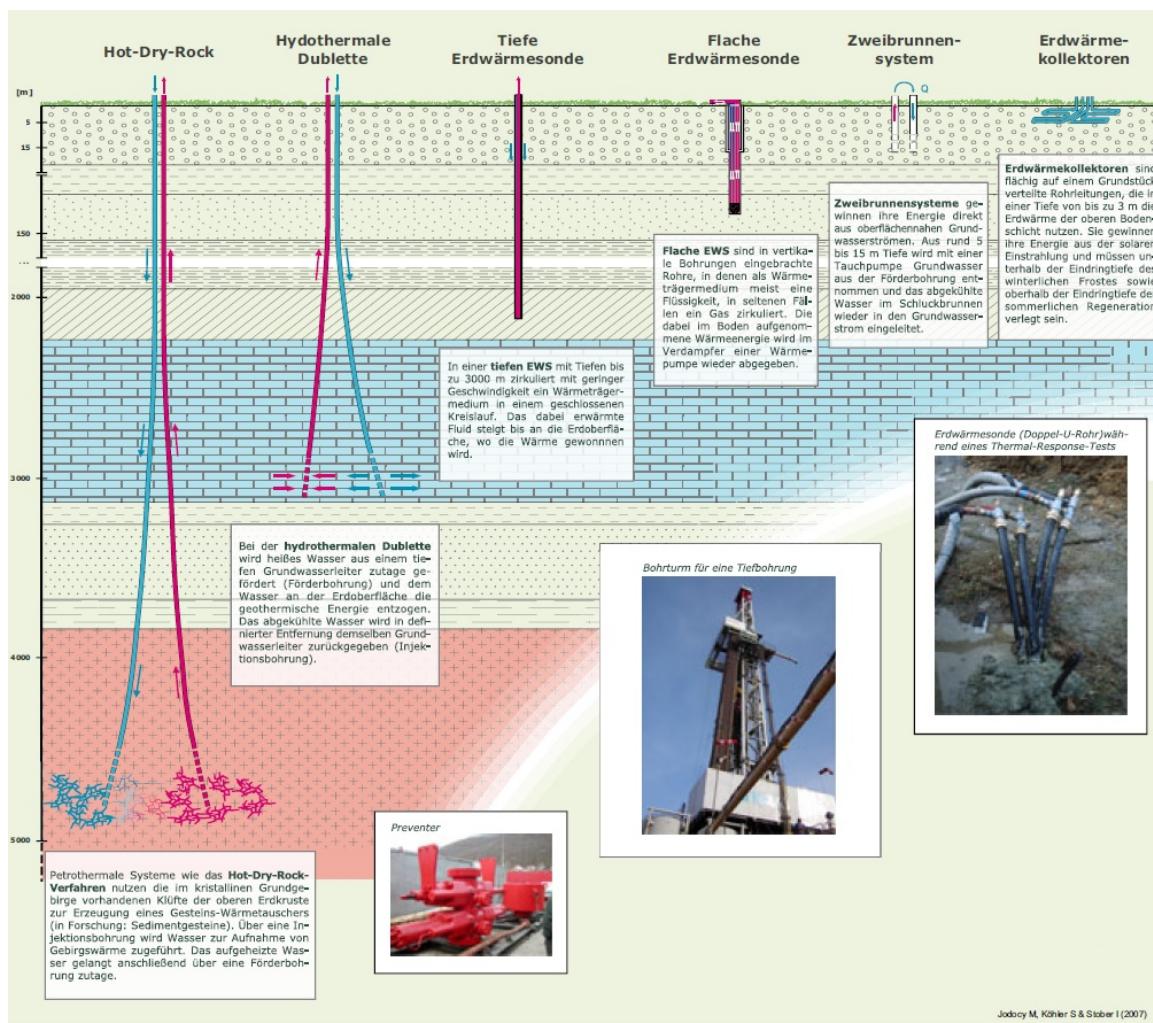


Abbildung 14: Geothermische Nutzungssysteme (Stober, Bucher 2014, 37)

## 2.2.5 Beschreibung einer Geothermieanlage am Beispiel Unterhaching

Das Geothermieprojekt Unterhaching, welches nach einer Machbarkeitsstudie im Jahr 2001 durch den Gemeinderat beschlossen wurde, hat besonderen Pioniercharakter. Es ist der erste Erlaubnisfeldbesitzer in der Bayrischen Molasse, der auch eine Erlaubnis für die Stromerzeugung beantragt hat. Die Aufnahme einer Einspeisevergütung für Strom aus der Geothermie in das Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) im Jahre 2000 setzte die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen für eine erfolgreiche Umsetzung des Projektes. (Berger, Richter, Imolauer, Hepp, Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein 2012, 8)

Ursprünglich war das Geothermieprojekt Unterhaching als stromführende Anlage konzipiert. Die Bereitstellung von Fernwärme spielte in den frühen Planungsphasen 2001-2002 nur eine untergeordnete Rolle. Die Wärmegewinnung aus Erdwärme war aufgrund des niedrigen Preises von fossilen Energieträgern nicht wirtschaftlich. Dies änderte sich jedoch im Laufe der folgenden Jahre. Seit 2012 sind die Kosten für Heizöl und Heizgas gegenüber einer Versorgung mit Fernwärme gesunken. Dies ist auf die sinkende Nachfrage nach fossilen Energieträgern mit dem Ausbau regenerativer Energien zurückzuführen. (siehe Abbildung 15).



Abbildung 15: Entwicklung der Heizkosten in Deutschland (Heizspiegel: Das Portal zum Heizkosten senken, 2019)

Zum Zeitpunkt der Planung stellte eine Fernwärmeversorgung, ergänzt durch Stromerzeugung das wirtschaftlichste Anlagenkonzept dar. Der Bereitstellung von Fernwärme wurde bei der Planung der Anlage Priorität eingeräumt (Anlagenschema in Abbildung 16 dargestellt).



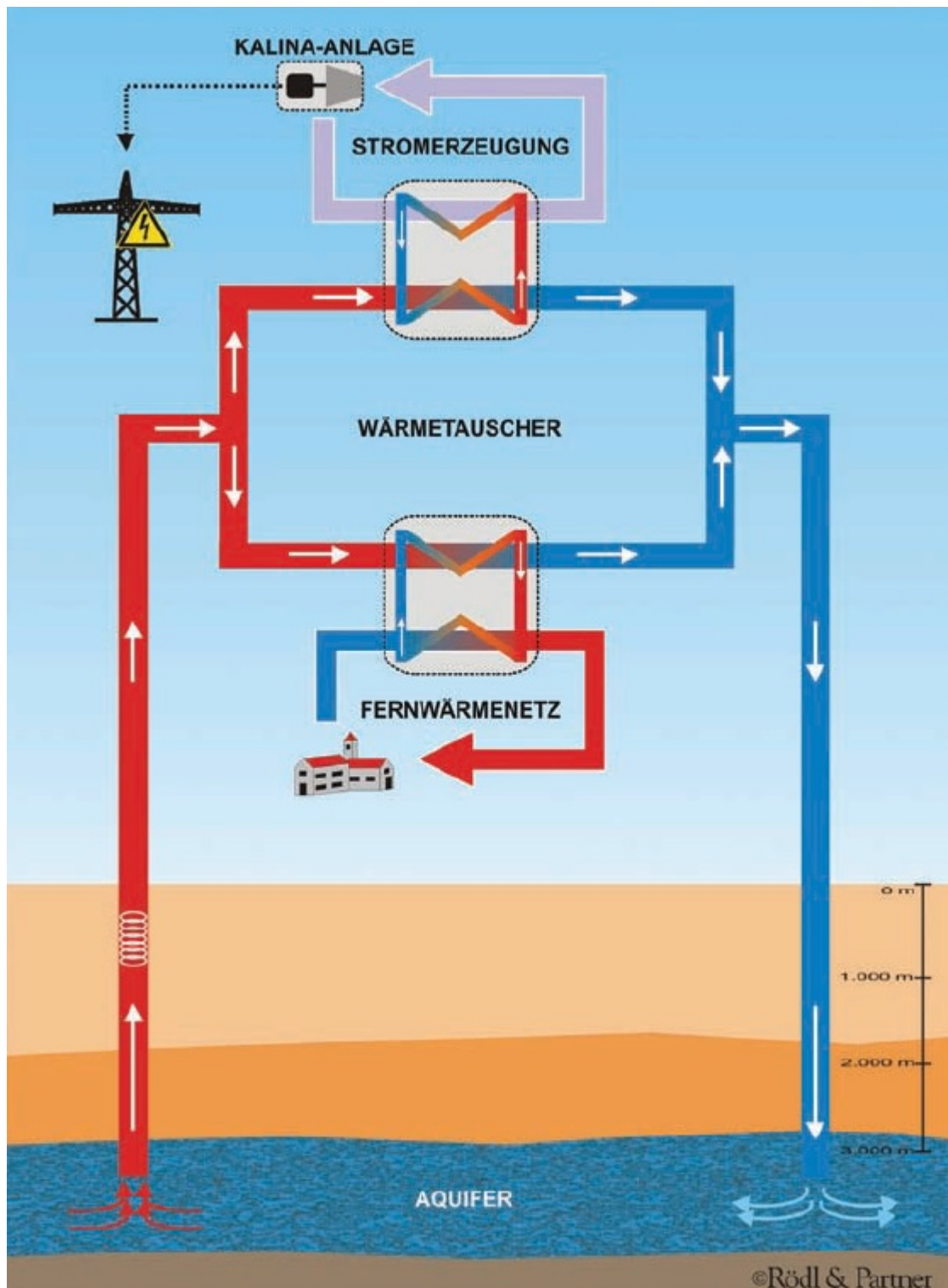


Abbildung 16: Anlagenschema der Geothermieanlage Unterhaching (Berger, Richter, Imolauer, Hepp, Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein 2012)

Dazu wurde ein komplett neues Fernwärmenetz mit Redundanzheizwerk mit einer Gesamtleitungslänge von etwa 56 km errichtet. Bei Projektabschluss und Inbetriebnahme im Jahre 2009 erreichte die Anlage eine Leistung von 30 MW thermischer Energie und eine Durchschnittsleistung von 3,36 MW an elektrischer Energie (Berger, Richter, Imolauer, Hepp,

Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein 2012, 9). Die aktuelle Wärmeleistung der Anlage wird mit 38 MW angegeben. (Schneider 2019)

Als Anlagenkonzept wurde im Geothermieprojekt Unterhaching eine „wärmegeführte“ Betriebsweise konzipiert. Dies bedeutet dass die Außentemperatur als regelnde Größe bestimmt, welcher Anteil des aus der Bohrung geförderten Heißwasserstroms zur Stromerzeugung und Wärmebereitstellung genutzt wird. Damit kann die Anlage bedarfsabhängig geschaltet werden. Zu Spitzenlastzeiten kann die Stromerzeugung zugunsten der Wärmeversorgung gedrosselt werden. Möglich ist dies durch eine parallele Anordnung der Wärmetauscher (siehe Abbildung 16) (Berger, Richter, Imolauer, Hepp, Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein 2012, 11). Einige Kenndaten des Projekts sind in Tabelle 1 dargestellt.

Zur Stromerzeugung wurde für das Projekt erstmalig in Deutschland eine Kalina-Anlage von der Siemens AG konzipiert. Ursprünglich sollte diese eine elektrische Spitzenleistung von 4,7 MW vorweisen, sie wurde jedoch aufgrund der Neuausrichtung zugunsten der Fernwärmebereitstellung auf eine Spitzenleistung von 4,1 MW herunter skaliert. Der Bau wurde durch das Bundesministerium für Umwelt als Pilot- und Demonstrationsanlage gefördert (Berger, Richter, Imolauer, Hepp, Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein 2012, 21). Während des Betriebs zeigte sich, dass sich die Stromproduktion nur während der Sommermonate mit niedrigem Wärmebedarf wirtschaftlich lohnt. Während der Wintermonate produzierte die Anlage ausschließlich Wärme zur Einspeisung in das Fernwärmenetz. Anfang 2018 wurde die Kalina-Anlage in Unterhaching vollständig stillgelegt (Schneider 2019).

**Tabelle 1: Kenndaten der Geothermieanlage Unterhaching, Quelle: (Schneider 2019)**

Projektdauer	7 Jahre (2001-2009)
Investitionsvolumen	~100 Mio €
Amortisationszeit	15 Jahre
Teufe	1. Bohrung: 3350 m 2. Bohrung: 3580 m
Wassertemperatur	1. Bohrung: 122 °C 2. Bohrung: 133 °C
Förderrate	150 L/s; 540 m <sup>3</sup> /h
Wärmeleistung	Max 38 MW thermisch

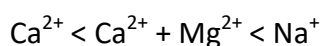
## 2.2.6 Hydrochemische Beschaffenheit der Thermalwässer in Deutschland

Wasser liegt in der Natur niemals in chemisch reiner Form vor. Stoffe werden gelöst, transportiert und fallen teilweise an anderer Stelle wieder aus. Es kommt auf diese Weise zu einer Umverteilung von Stoffen in den vom Wasser durchflossenen Schichten. Sekundäre Gesteine werden gebildet und die Konzentration von gelösten Stoffen im Grundwasser verändert sich. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit eines Wassers lässt sich auf Herkunft und die Bewegung eines Wassers schließen (Hölting und Coldewey 2013, 113). Die chemische Beschaffenheit des Grundwassers hängt von den aus der Erdoberfläche durch die versickernden Wässer eingetragenen Lösungsinhalten, sowie von der chemisch-petrographischen Beschaffenheit des durchflossenen Grundwasserleiters ab. Dabei finden Wechselwirkungen mit dem Grundwasserleiter und unterschiedlich beschaffener Grundwässer statt (Hölting, Coldewey 2013, 163). Da die Beschaffenheit von Grundwasserleitern in der Regel nicht homogen ist, verändern sich die möglichen Gleichgewichtszustände mit dem Fließweg. Die jeweilige Beschaffenheit eines Grundwassers stellt also das Ergebnis von physikalisch-chemischen Prozessen in Richtung eines Gleichgewichtszustandes dar (Hölting, Coldewey 2013, 163).

Eine grundlegende Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein ist das Lösen und Fällern von Mineralien. Die verbreitetsten löslichen Salze im Untergrund sind karbonatische, sulfatische und chloridische Verbindungen. Dazu zählen insbesondere Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ), Steinsalz ( $\text{NaCl}$ ) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Die Löslichkeit hängt vom Löslichkeitsprodukt, der Ionenaktivität, der Anwesenheit von gelöstem Gas (insbesondere  $\text{CO}_2$ ), Druck, Temperatur, Redoxpotential und dem pH-Wert ab. Durch Hydrolyse können auch schwer wasserlösliche Mineralien wie Silikate in Lösung gehen. Die auf diese Weise herausgelösten Ionen bilden mit Anionen und gelöstem  $\text{CO}_2$  neue Verbindungen. So kann z.B. Hydrogencarbonat in einem Grundwasser gebildet werden, welches kein Kalkgestein durchflossen hat. Abhängig von der Länge des Fließweges, stellen sich unterschiedliche chemische Gleichgewichte ein. Bezogen auf Anionen ist dabei die folgende Abfolge typisch:



Fehlt im Untergrund durch die petrografische Beschaffenheit  $\text{Cl}^-$  hört die Abfolge an einem Schritt auf (Hölting, Coldewey 2013, 166). bei Kationen ist in der Regel eine relative Zunahme von Magnesium gegenüber Calcium zu beobachten, da Calcium eher als schwer lösliches Calciumsulfat ausfällt. Natrium-Verbindungen sind am leichtesten löslich, daher ergibt sich entlang eines Fließweges folgende Reihenfolge dominierender Kationen:



Kalium ist seltener im Grundwasser anzutreffen, da es meist durch Adsorption im Grundwasserleiter gebunden wird (Hölting, Coldewey 2013, 166). Verändert sich die Löslichkeit, etwa durch Mischung unterschiedlicher Grundwässer, kann dies zu Ausfällungen

führen. Dies lässt sich auf eine Änderung des Löslichkeitsproduktes zwischen verschiedenen gelösten Salzen, eine Änderung des Redoxpotentials oder eine Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zurückführen.

Ein weiterer Prozess, der die Beschaffenheit von Grundwässern prägt, ist die Adsorption und Desorption von gelösten Bestandteilen. Dabei werden Moleküle durch eine Van der Waals-Wechselwirkung an einer kristallinen oder kolloiden Oberfläche gebunden. Sorbierend wirken dabei z.B. Tonminerale, Zeolithe, Eisen- und Manganhydroxide, Aluminiumhydroxid, Humusstoffe, und mikrobielle Biofilme. Der Vorgang läuft nicht unbeschränkt ab, sondern wird von der stoffbedingten Sorptionskapazität begrenzt (Hölting, Coldewey 2013, 168). Wenn Adsorption und Desorption gleichzeitig auftreten, kann dies zu einem Ionenaustausch führen. Dieser Austausch betrifft in der Regel nur Kationen, da Anionen in Verbindung mit freien Protonen zersetzend auf Tonmineralien wirken. Tonmineralien sind insbesondere im Sedimentgestein anzutreffen, daher finden dort Austauschvorgänge bevorzugt statt (Hölting, Coldewey 2013, 168).

Auch Diffusionsvorgänge und Ionensiebeeffekte in Tongestein und Zeolith können Auswirkungen auf die Beschaffenheit eines Grundwassers haben. Ein weiterer Faktor sind Oxidations- und Reduktionsprozesse. Diese können durch Mikroorganismen katalysiert werden. Häufig beobachtete Prozesse sind z.B. die Reduktion von Sulfat und Nitrat unter anaeroben Bedingungen durch die Einwirkung von Mikroorganismen. Dabei werden organische Bestandteile, entweder aus natürlichen Quellen oder durch Eintrag von der Oberfläche, oxidiert (Hölting, Coldewey 2013, 185).

### ***Beschaffenheit der Thermalwässer des Oberrheingrabens***

Der Oberrheingraben ist das zentrale Segment des Europäischen känozoischen Riftsystems, einer von Norden nach Süden verlaufenden Großstruktur zwischen Nordsee und Mittelmeer, die in zahlreichen Grabenbrüchen angeordnet ist und in direktem Zusammenhang mit großräumigen plattentektonischen Bewegungen steht (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 340). Es liegen verschiedene Reservoirs mit heißen Thermalwässern mit Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C vor. Als Nutzhorizonte kommen im Oberrheingraben vor allem der Obere Muschelkalk, der Buntsandstein, und im südlichen Grabenbereich der Hauptrogenstein in Frage (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 342). Ein schematischer Schnitt mit den verschiedenen Nutzhorizonten ist in Abbildung 17 dargestellt.

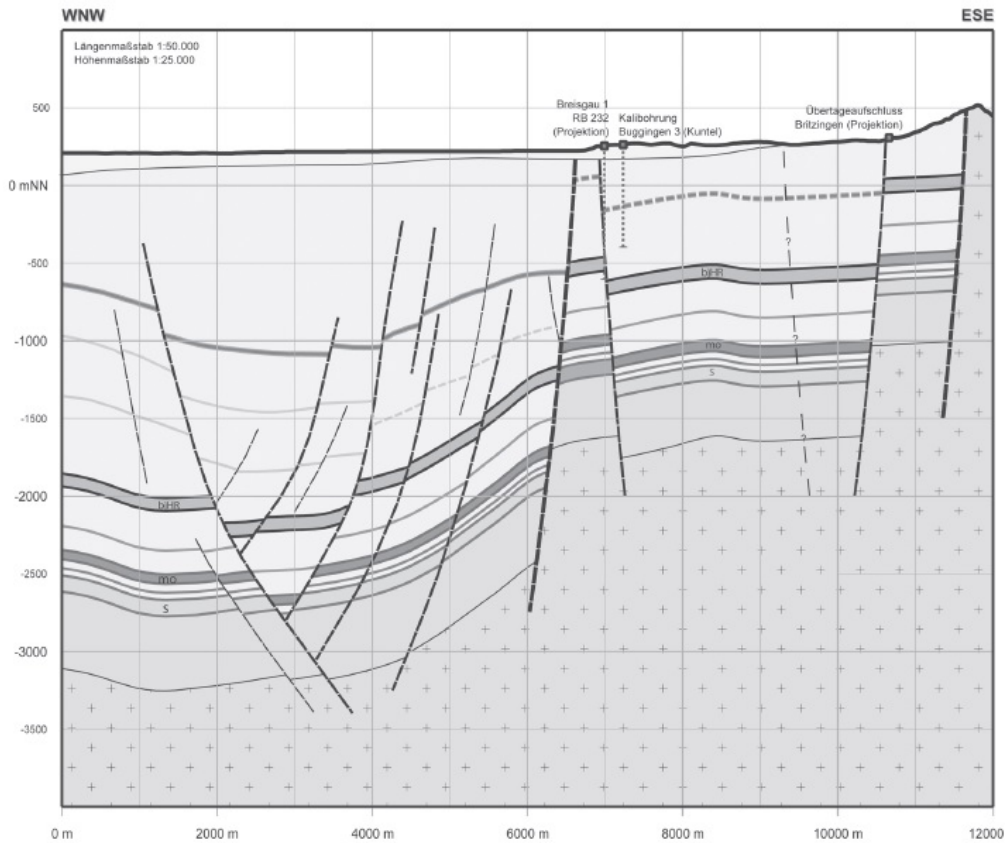
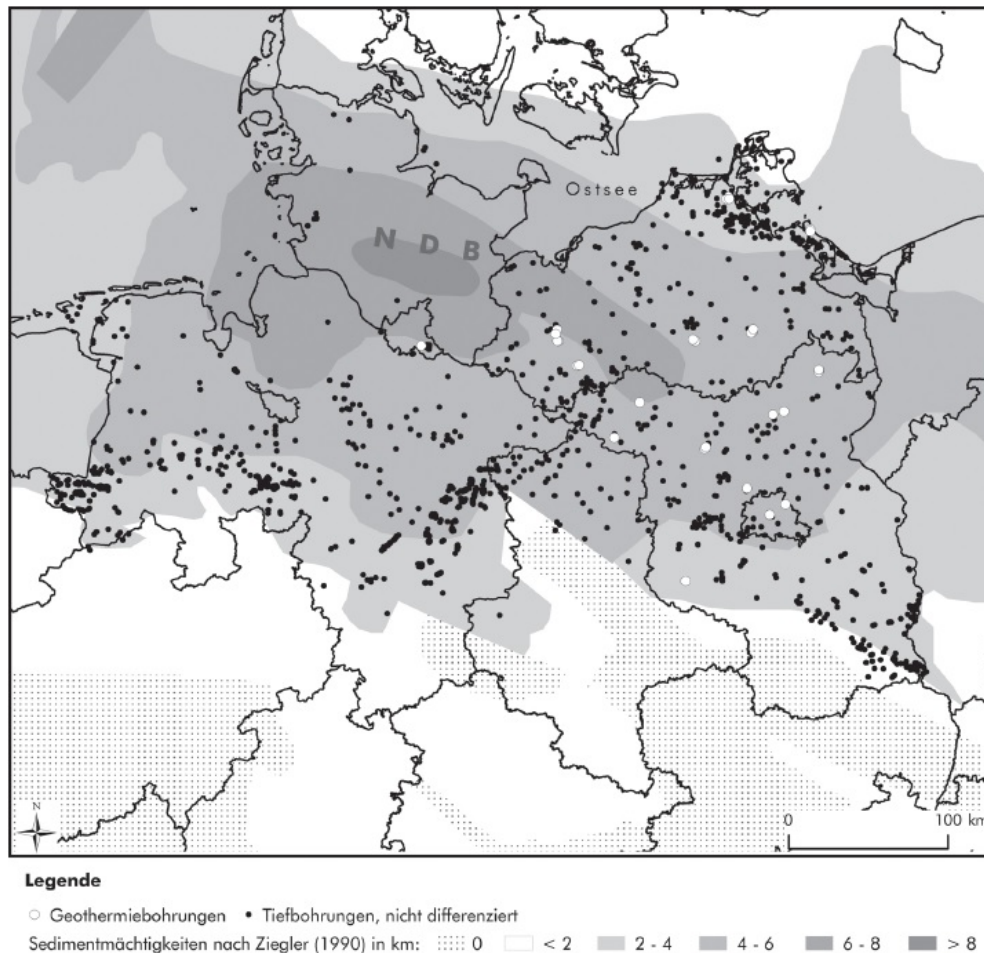


Abbildung 17: Schnitt durch den Oberrheingraben. Die geothermischen Nutzhorizonte: Buntsandstein (s), Oberer Muschelkalk (mo) und Hauptrogenstein (bjHR), (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 343)

Die Tiefenwässer des Oberrheingrabens sind durchweg hochmineralisiert. In einer Tiefe von über 500 m ist mit einem Gesamtlösungsinhalt (TDS) von über 1000 mg/L zu rechnen. Der Gehalt ist von der jeweiligen Tiefenlage abhängig. Der Aquifer des Buntsandsteins weist zwei unterschiedliche Wässer auf. In geringeren Tiefen von unter 1000 m finden sich relativ gering mineralisierte Wässer mit Anreicherungen an Calcium, Hydrogencarbonat und teilweise auch Sulfat. Die tiefer liegenden Wässer weisen eine höhere Mineralisierung bis zu 128,4 g/kg auf und sind reich an Natrium, Chlorid und Sulfat (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 344). Das Wasser des Oberen Muschelkalks wird durch karbonatisches Gestein und Sulfat aus Gips und Anhydrit charakterisiert. Die tiefer liegenden Wässer werden durch Natrium und Chlorid dominiert und weisen eine höhere Mineralisierung bis zu 85,2 g/kg auf. Den höchsten Gesamtlösungsinhalt weisen die Hauptrogensteinwässer mit bis zu 312,1 g/kg auf. Diese werden ebenfalls, je nach Tiefenlage, von Calcium und Hydrogencarbonat oder Natrium und Chlorid dominiert. Die Wässer des Oberrheingrabens weisen pH-Werte zwischen 5,5 und 9,0 auf, wobei die meisten Wässer im Bereich 6,0 und 7,0 liegen. Stellenweise wurden hohe Gehalte an CO<sub>2</sub> von bis zu 1000 mg/kg gemessen. Simulationen zeigten eine Sättigung an Quarz, Calcit, Dolomit und Baryt. Bei einer Verminderung der Temperatur ist vor allem mit Ausfällungen von Baryt zu rechnen (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 350).

### ***Beschaffenheit der Thermalwässer des Norddeutschen Beckens***

Das Norddeutsche Becken erstreckt sich über einen weiten Bereich Norddeutschlands (siehe Abbildung 18). Es wurde seit den 50er Jahren durch Explorationsbohrungen der Erdölindustrie erkundet. Erste Versuche zur wirtschaftlichen Nutzung der Erdwärme in Deutschland wurden in dieser Region durchgeführt.



**Abbildung 18: Norddeutsches Becken mit bekannten Bohrungen und Geothermieprojekten (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 363)**

Das Norddeutsche Becken weist eine Vielzahl von möglichen geothermischen Nutzungshorizonten auf. Dazu zählen die Unterkreide-Sandsteine, Dogger-Sandsteine, Lias-Sandsteine, Keuper-Sandsteine, Buntsandstein, Rotliegend-Sandsteine und permokarbone Vulkanite. Die Tiefengrundwässer des Norddeutschen Beckens weisen eine ähnliche Zusammensetzung auf. Natrium und Chlorid sind die dominierenden Ionen. Die Konzentration nimmt mit der Tiefenlage zu. In sehr großen Tiefen nimmt der Gehalt von Natrium ab, und der Calciumanteil nimmt zu. Die Wässer des Norddeutschen Beckens sind durchgängig hoch mineralisiert, teilweise über 250 g/kg. Der hohe Anteil an Chlorid begünstigt insbesondere die Korrosion an Anlagenteilen (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 361).

### **Beschaffenheit der Thermalwässer im Süddeutschen Molassebecken**

Das süddeutsche Molassebecken erstreckt sich als langgezogene Hochebene im Norden der Alpen von der Schweiz im Westen über etwa 300 km bis an die Grenze nach Oberösterreich. Der bedeutendste geothermische Nutzungshorizont ist der Oberjura-Aquifer (auch Malm-Aquifer genannt) (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 351). Dieser wird insbesondere im Großraum München bereits intensiv kommerziell zur Gewinnung von Wärme genutzt (siehe Abbildung 19).

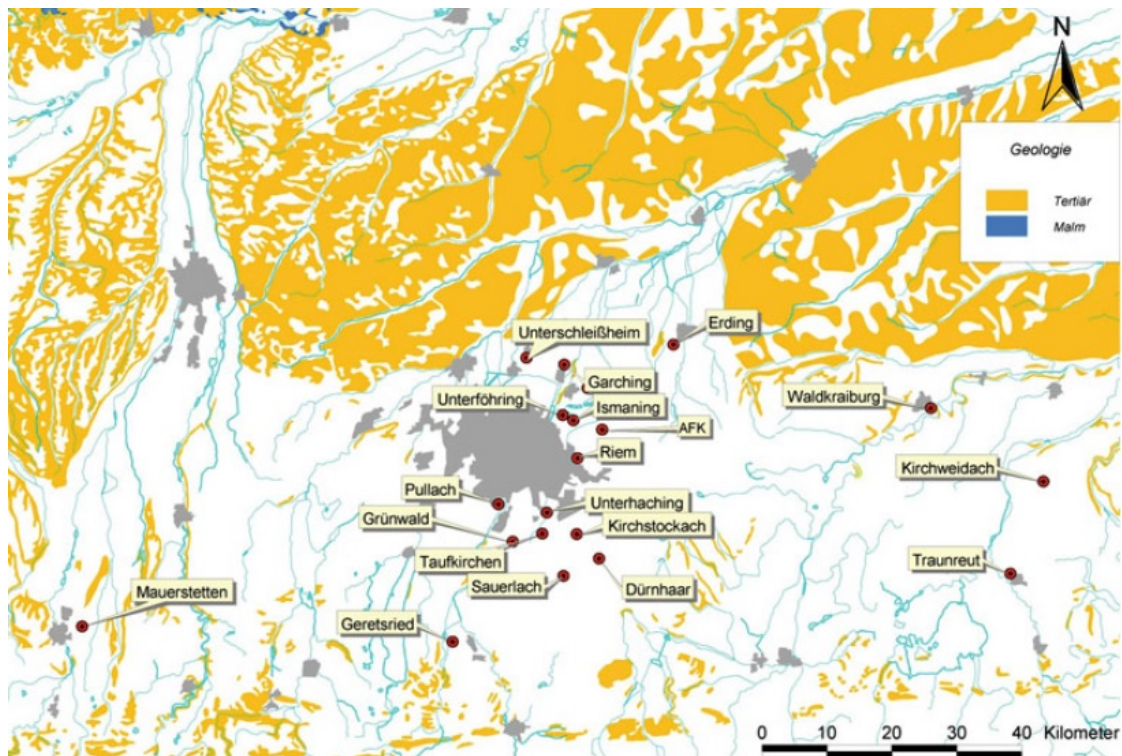


Abbildung 19: Geothermische Erschließungen im Süddeutschen Molassebecken im Großraum München, (Bauer, Freeden, Jacobi, Neu 2014b, 582)

Weitere potentielle Nutzhorizonte sind das kristalline Grundgebirge, die Sedimente des Oberen Muschelkalks, Keuper und Dogger. Diese Aquifere sind jedoch aufgrund ihrer niedrigen Ergiebigkeit oder geringen Temperatur nur lokal von Bedeutung. Das Tiefengrundwasser des Oberjura-Aquifers ist vergleichsweise gering mineralisiert. Vom nördlichen Beckenrand bis in den Großraum München kann in großen Tiefen von über 1000 m noch Süßwasser mit Gesamtlösungsinhalten unter 1 g/kg angetroffen werden. Dominierende Ionen sind Calcium, Magnesium und Hydrogencarbonat. Im Westlichen Teil des Oberjura-Aquifers nimmt der Chloridgehalt mit der Tiefenlage zu. Dies wird mit der Verteilung der Gebirgsdurchlässigkeit erklärt, die eine kürzere Verweilzeit und einen rascheren Umsatz erlauben. Im Niederbayerischen Becken und im Südwesten sind höhere Mineralisierungen mit Natrium, Calcium, Hydrogencarbonat und Chlorid von bis zu 2,2 g/kg anzutreffen. Im Oberjura-Aquifer besteht keine Korrelation zwischen Tiefenlage und Anstieg der Gesamtmineralisierung. Die im Thermalwasser gelösten Gase sind je nach Bohrung unterschiedlich. Es wurden Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Methan und Schwefelwasserstoff in

unterschiedlichen Konzentrationen gemessen (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 359). Trotz der relativ geringen Mineralisierung besteht eine Sättigung bezüglich Quarz, Chalcedon, Calcit, Aragonit, Dolomit und Baryt. (Stober, Birner, Wolfgramm 2014, 357). Abbildung 20 und Tabelle 2 geben einen Überblick über die Beschaffenheit verschiedener Wässer aus dem Malm-Aquifer.

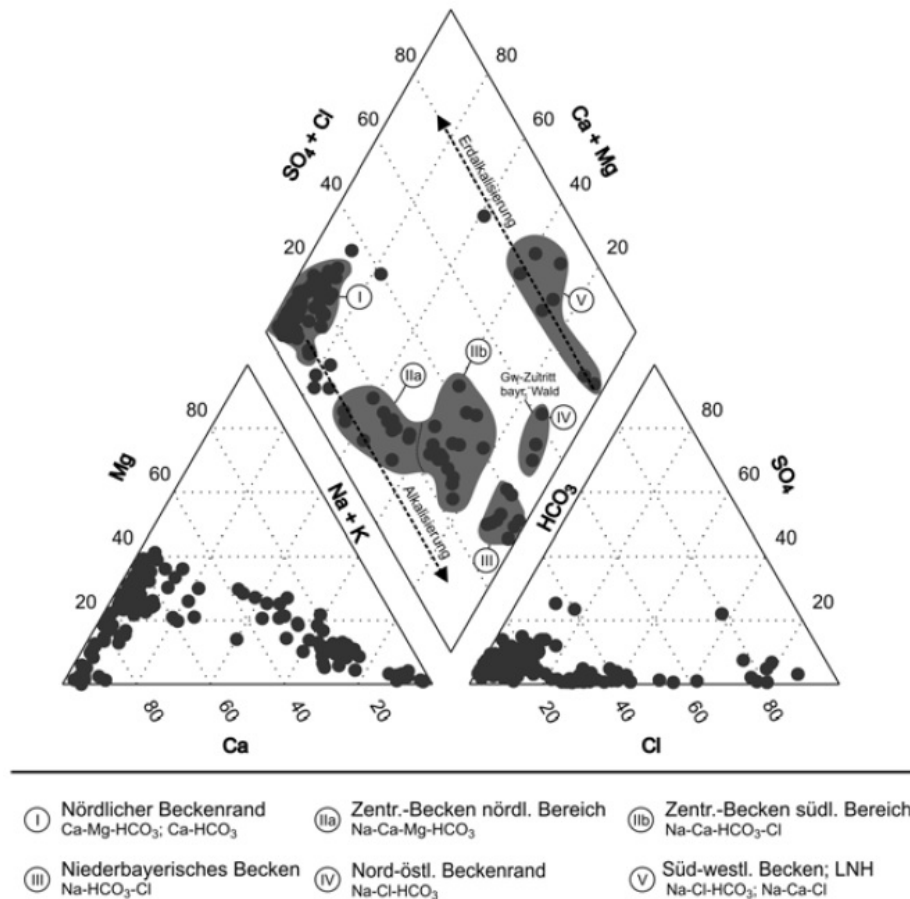


Abbildung 20: Abgrenzung unterschiedlicher Tiefenwässer des Malm-Aquifers nach Region, (Birner 2017, 9)

Tabelle 2: Thermalwässer des Malm-Aquifers aus unterschiedlichen Regionen, (Birner 2017, 9)

	Na [mg/L]	K [mg/L]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]	HCO <sub>3</sub> [mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	Cl [mg/L]	TDS [mg/L]
Nördlicher Beckenrand	1-44	<NG-27	58-147	<NG-39	223-444	4-135	1-72	365-922
Zentr. Becken nördl. Bereich	34-102	2-14	33-51	9-26	256-439	5-17	2-62	386-729
Zentr. Becken südl. Bereich	95-180	8-29	26-47	7-23	294-448	<NG-18	60-180	551-855
Niederbayer. Becken	274-430	7-23	5-23	2-5	573-766	2-8	147-243	1106-1473
Nord-östl. Beckenrand	303-374	10-13	15-35	2-9	392-531	1-7	282-368	1051-1310
Süd-westl. Becken; LNH	243-3500	35-120	47-1200	5-145	348-1300	33-780	276-7100	1105-12400
Nördlicher Beckenrand	1-44	<NG-27	58-147	<NG-39	223-444	4-135	1-72	365-922



### 2.2.7 Probleme und Lösungsansätze im Betrieb von Geothermieranlagen

Durch die chemische Beschaffenheit der Thermalwässer kann es bei der Förderung zu Ausfällung verschiedener Mineralphasen und Korrosion an Anlagenteilen kommen, was die wirtschaftliche Nutzung einer hydrogeothermischen Anlage enorm einschränkt. Insbesondere das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist von Interesse, da die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  stark vom Druck (Partialdruck des  $\text{CO}_2$ ), der Temperatur, dem pH-Wert und dem Gesamtlösungsinhalt abhängt. Bei der Förderung der Tiefenwasser aus dem Malm-Aquifer ist vor allem mit dem Ausfall von Carbonat zu rechnen (Birner 2017, 19). Um das Entgasen von gelöstem  $\text{CO}_2$  zu verhindern werden Geothermieranlagen geschlossen betrieben. Der Entgasungsdruck ist von den jeweiligen Reservoirbedingungen abhängig, bei einer im Großraum München betriebenen Anlage (Kirchstockach) wurde er bei etwa 2-10 bar bestimmt. der Anlagendruck muss oberhalb dieser Grenze liegen, in der beschriebenen Anlage z.B. bei 10-20 bar (Wanner *et al.* 2017). Beim Eindringen von Sauerstoff können bereits bei niedrigen Konzentrationen von gelöstem Eisen Ausfällungen von Eisenhydroxid entstehen. In einem stark reduzierenden Milieu, etwa durch die Aktivität von Mikroorganismen, können auch Eisensulfide ausfallen. Die geringe Sulfatkonzentration der Wässer des Malm-Aquifers macht den Ausfall von Baryt oder Coelestin unwahrscheinlich (Birner 2017, 19). Die Anwesenheit von gelöstem Schwefelwasserstoff kann Korrosion begünstigen. Es verursacht Lochfraß und Rissbildungen, sowie eine spezielle Art der Wasserstoffversprödung die als „Sulfide Stress Corrosion“ bekannt ist. Bei der Konzipierung einer Anlage muss diese Möglichkeit bei der Auswahl von geeignetem Material berücksichtigt werden (Birner 2017, 21).



Abbildung 21: Ausfällungen in Anlagenteilen der Geothermieranlage Kirchstockach, a: Pumpenrad, b: Pumpengehäuse, c: Anlagenteile an der Oberfläche, (Wanner, Eichinger, Jahrfeld, Diamond 2017)

Trotz einer funktionierenden Druckhaltung konnte im Betrieb von einigen Geothermieranlagen im süddeutschen Molassebecken der Ausfall von Carbonaten beobachtet werden (siehe Abbildung 21). Aufgrund von Untersuchungen an der Geothermieranlage Kirchstockach und Simulationen geht man davon aus, dass ein plötzlicher Druckabfall an der Pumpe dafür verantwortlich ist. Das mit Calcit und Dolomit gesättigte Thermalwasser wird durch den Transport durch die Förderleitung entspannt und erfährt damit eine Übersättigung. An der Pumpe führt die schnelle Bewegung des Impellerrades auf der Saugseite zu einem plötzlichen Druckabfall auf etwa 4-6 bar. Dadurch kocht das Thermalwasser lokal auf und es bilden sich Gasblasen aus Dampf und Stickstoff. Dieses

Phänomen ist als Kavitation bekannt, und kann zu schweren Schäden an der Pumpe führen. Das im Thermalwasser gelöste  $\text{CO}_2$  kann nun in die Gasphase entweichen und sorgt für eine weitere Übersättigung an Dolomit und Calcit. Dies führt zu Calcitausfällungen in der Pumpe, der Förderleitung und nachfolgenden Anlagenteilen (Wanner, Eichinger, Jahrfeld, Diamond 2017). Als Gegenmaßnahme wird derzeit der Einsatz von Ausfällungs-Inhibitoren erprobt.

### **2.3 Scaling und Scaling-Inhibitoren**

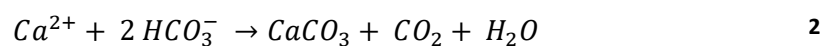
Ausfällungen und Ablagerungen von Mineralien aus der flüssigen Phase in einer Anlage werden häufig als „Scaling“ oder „Fouling“ bezeichnet, wobei der Begriff des Foulings eher mit mikrobiellen Prozessen in Verbindung gebracht wird. Solche Ablagerungen können zu festen Krusten in Rohrleitungen und Wärmetauschern führen. Dies führt zwangsläufig zu einer Verengung des Rohrdurchmessers und einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit, was zu einer Verschlechterung der Wärmeleiteigenschaften und einem erhöhten Fließwiderstand führt. Diese unerwünschten Effekte wirken sich negativ auf den Anlagenbetrieb aus und erhöhen die anfallenden Betriebskosten.

Man unterscheidet bei den Ursachen von Scaling zwischen verschiedenen Wirkmechanismen. Zu den häufigsten gehören Partikelablagerungen, mineralische Ausfällungen und biologisches Fouling. Partikelablagerungen sind auf feste Bestandteile in einem Fluid zurückzuführen, die sich in Suspension befinden. Diese Partikel sammeln sich in Totzonen in Rohrleitungen und Apparaten, oder fallen durch Sedimentation aus der Fluidphase aus (Melo *et al.* 1988, 143). Mineralische Ausfällungen beschreiben die Bildung von wasserunlöslichen Salzen wie Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) aus einer flüssigen Phase durch Änderung von Parametern, die die Löslichkeit beeinflussen (Melo, Bott, Bernardo 1988, 251). Unter chemischem Fouling versteht man alle Arten von Reaktionen die zu Ablagerungen und Veränderungen der Oberfläche von Rohrleitungen und Apparaturen führen. Beispiele dafür sind Polymerisationsreaktionen oder Korrosion (Melo, Bott, Bernardo 1988, 293). Biologisches Fouling ist auf die Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen zurückzuführen. Diese können andere Foulingprozesse wie Korrosion begünstigen (Melo, Bott, Bernardo 1988, 207). Die häufigsten Formen von Fouling, die im Betrieb von Geothermieranlagen auftreten sind mineralische Ausfällungen, Korrosion und biologisches Fouling. Die Chemie dieser Prozesse wird in diesem Abschnitt näher beschrieben.

#### **2.3.1 Ausfällungen von Carbonat**

Die chemische Beschaffenheit eines Wassers bestimmt, wie es mit Anlagenteilen interagiert. Ein Wasser kann korrosiv wirken oder zu Ausfällungen von Feststoffen neigen. Solche Ausfällungen können auf eine Vielzahl von gelösten Stoffen zurückzuführen sein. Die häufigste Form von Scale ist jedoch die Ausfällung von schwer löslichen Calcium- und Magnesiumsalzen. Zuverlässige Parameter zur Beurteilung von Scalebildung sind die Wasserhärte und die Alkalinität (Kevin Rafferty 1999, 1–6).

Die Gesamthärte ist ein Maß für die gelöste Konzentration von Kationen der Erdalkalimetalle. Die Hauptbestandteile sind Calcium- und Magnesiumsalze. Betrachtet man die gelösten Anionen, kann die Härte eines Wassers über die Konzentration von Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) definiert werden. Man unterscheidet dabei zwischen der Carbonathärte und der Nicht-Carbonathärte. Als Carbonathärte wird dabei der Anteil an Erdalkalikationen bezeichnet, der als Gegenion zu der Konzentration an Hydrogencarbonat gelöst ist. Die im Wasser gelösten Kationen und Anionen liegen in einem komplexen Gleichgewicht vor, das als Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bezeichnet wird. Wird dieses gestört, etwa durch eine Veränderung des pH-Wertes durch das Ausgasen von gelöstem  $\text{CO}_2$ , fallen schwer lösliche Erdalkalisalze in Form von Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) oder Dolomit ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ) aus (Brown *et al.* 2018, 760).

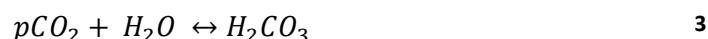


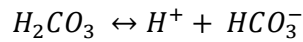
Aus diesem Grund wird die Carbonathärte auch als temporäre oder vorrübergehende Härte bezeichnet. Die Carbonathärte ist die Hauptursache für Ausfällungen.

Dem gegenüber ist die Nicht-Carbonathärte als der Anteil an Erdalkalikationen definiert, der nicht als Gegenion für Hydrogencarbonat gelöst ist. Typische Gegenionen sind dabei Chloride, Nitrate und Sulfate. Die Nicht-Carbonathärte wird auch als permanente oder bleibende Härte bezeichnet. Dieser Anteil an Erdalkalikationen weist eine deutliche höhere Löslichkeit auf und trägt in der Regel nicht zu Ausfällungen bei (Jander *et al.* 1995, 346).

Die Härte von Wässern wird gemäß dem SI-Einheitensystem als Konzentration in mmol/L angegeben. Jedoch sind auch Angaben in Härtegraden die durch nationale Gesetzgebungen definiert wurden, üblich. In Deutschland und Österreich wird die Wasserhärte als °dH (Grad deutscher Härte) angegeben, welches formal als 10 mg/L gelöstes Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) definiert ist. Dies entspricht einer Erdalkalimetallkonzentration von 0,1783 mmol/L (Jander, Blasius, Strähle, Schweda, Rossi 1995, 346).

Die Alkalinität bezeichnet die Eigenschaft eines Wassers eine Säure zu neutralisieren. Sie wird deshalb auch als Säurebindungsvermögen bezeichnet. Die Alkalinität hängt von der Konzentration von basisch wirkenden Anionen ab. In natürlichen Gewässern sind dies hauptsächlich Carbonate ( $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Bei pH-Werten von über 8,3 tragen neben Carbonaten auch Hydroxide zur Alkalinität bei (Kevin Rafferty 1999, 2). In einigen natürlichen Gewässern kann auch ein Phosphat-Puffersystem ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) eine Rolle spielen, aber aufgrund der geringen Konzentration kann dieses System in der Regel vernachlässigt werden (Evangelou 1998, 83). Bei Oberflächengewässern und Regenwasser besteht ein chemisches Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre:





4

Damit stellt sich im Gleichgewicht ein natürlicher pH-Wert von etwa 5,6 ein. Im Boden oder Gestein wird zusätzliches  $HCO_3^-$  gelöst, was den pH-Wert von Grundwässern erhöht. Die Alkalinität von Grundwässern hängt damit stark von dem umgebenden Gestein ab (Evangelou 1998, 85). Wasserhärte und Alkalinität stehen in engem Zusammenhang: Wenn die Alkalinität eines Wassers (gemessen in ppm  $CaCO_3$ ) die Gesamthärte übersteigt, ist alle Härte auf Carbonate und Bicarbonate zurückzuführen. Wenn die Alkalinität unterhalb der Gesamthärte liegt, spiegelt die Alkalinität die Carbonathärte wieder. Der restliche Anteil der Gesamthärte ist der Nicht-Carbonathärte zuzuschreiben (Kevin Rafferty 1999, 2).

Zur Bewertung der Eigenschaften eines Wassers werden häufig der Langelier-Index (Langelier Saturation Index, LSI) und der Ryznar-Index (Ryznar Stability Index, RSI) ermittelt.

$$LSI = pH - pH_s \quad 5$$

$$RSI = 2 pH_s - pH \quad 6$$

Die Berechnung der Indices stellt einen Vergleich zwischen dem berechneten pH-Wert eines Wassers und der Sättigung an Carbonaten ( $pH_s$ ) dar. Die berechneten Indices lassen sich wie folgt interpretieren (Kevin Rafferty 1999, 3):

**Tabelle 3: Interpretation des Langelier Saturation Index**

LSI-Index	Interpretation
2,0	Scaling ist zu erwarten, aber keine Korrosion
0,5	Leichtes Scaling und leichte Korrosion
0,0	Kein Scaling, mögliche Lochfraß Korrosion
-0,5	Leichte Korrosion, aber kein Scaling
-2,0	Starke korrosion

**Tabelle 4: Interpretation des Ryznar Stability Index**

RSI-Index	Interpretation
4,0 – 5,0	Starkes Scaling zu erwarten
5,0 – 6,0	Leichtes Scaling zu erwarten
6,0 – 7,0	Leichtes Scaling und Korrosion
7,0 – 7,5	Signifikante Korrosion
7,5 – 9,0	Starke Korrosion
> 9,0	Sehr starke Korrosion

In die Rechnung gehen die Summe der gelösten Feststoffe (TDS, mg/L), die Temperatur (T, K), die Konzentration an CaCO<sub>3</sub> (C, mg/L), die Alkalinität (A, mg/L) und der pH-Wert des Wassers ein. Die Berechnungsvorschrift (Kevin Rafferty 1999, 4) lautet:

$$pH_s = (9,3 + a + b) - (c + d) \quad 7$$

Wobei die Parameter a bis d wie folgt definiert sind:

$$a = \frac{\log(TDS) - 1}{10} \quad 8$$

$$b = -13,12 \cdot \log(T) + 34,55 \quad 9$$

$$c = \log(C) - 0,4 \quad 10$$

$$d = \log(A) \quad 11$$

Als Beispiel für ein Modellwasser mit folgenden Parametern:

Parameter		Wert	
Gelöste Feststoffe TDS		120 mg/L	
Temperatur T		90°C (363,15 K)	
Calciumhärte C		100 mg/L	
Alkalinität A		100 mg/L	
pH		7,5	
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
0,1079	0,9617	1,600	2,000

$$pH_s = (9,3 + 0,1079 + 0,9617) - (1,600 + 2,00) \quad 12$$

$$pH_s = 6,769 \quad 13$$

Damit ergeben sich die Indices:

$$LSI = 7,5 - 6,769 = 0,731 \quad 14$$

$$RSI = 2 \cdot 6,769 - 7,5 = 6,038 \quad 15$$

Für ein solches Wasser wäre im Ruhezustand laut diesem Modell nur leichtes Scaling zu erwarten. Wenn die Temperatur des Wassers, etwa durch einen Wärmetauscher, auf 20 °C abgekühlt würde verändern sich die Indices:

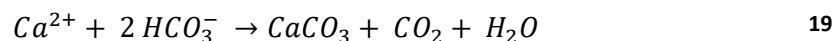
a	b	c	d
0,1079	0,1467	1,600	2,000

$$pH_s = 9,554 - 3,600 = 5,954 \quad 16$$

$$LSI = 7,5 - 5,954 = 1,546 \quad 17$$

$$RSI = 2 \cdot 5,954 - 7,5 = 4,408 \quad 18$$

Durch die Abkühlung des Wassers von 90 °C auf 20 °C sagt das Modell eine starke Scale-Bildung voraus. Ein weiterer Faktor, der die Bildung von Scale in Geothermieranlagen begünstigt, ist der Druckabfall den das Fluid durch Pumpen, Ventile und Apparaturen erfährt. Durch den Druckabfall nimmt die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> ab. Wie zu Anfang des Kapitels besprochen, ist CO<sub>2</sub> ein Teil des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts:



Mit dem Entweichen des Gases aus der Flüssigkeit verschiebt sich das Gleichgewicht und Erdalkalimetallionen fallen als Calcit und Dolomit aus. Ausfällungen durch Druckabfall führen insbesondere auf der Saugseite zu verstopften Rohrleitungen und Schäden an Pumpen und Armaturen (Melo, Bott, Bernardo 1988, 649).

### 2.3.2 Biologisches Fouling

Biofilme und biologische Ablagerungen sind in der Natur allgegenwärtig, insbesondere in der Gegenwart fließender Gewässer. Auch wenn die Konzentration an verfügbaren Energie- und Kohlenstoffquellen in einem Gewässer sehr niedrig sind, können sich Mikroorganismen ansiedeln. Unter solchen ungünstigen Wachstumsbedingungen tendieren Mikroorganismen zu einer Filmbildung an Phasengrenzflächen. Organische Moleküle, insbesondere Proteine und Enzyme, finden durch die Wechselwirkung unpolarer Gruppen mit Wassermolekülen an diesen Grenzflächen halt und fördern die Anlagerung von Mikroorganismen. Die Mikroorganismen scheiden extrapolymeren Substanzen (EPS) aus und bilden komplexe Lebensgemeinschaften. Die EPS reichern Nährstoffe aus dem fließenden Wasser an und machen sie für Mikroorganismen nutzbar (Würdemann *et al.* 2016). Die Anlagerung von Biofilm in Rohrleitungen und Anlagenteilen wird als „Biofouling“ bezeichnet. Biofouling kann in allen wasserdurch- oder umflossenen Systemen auftreten. Es wurde an Schiffsrümpfen, Kühltürmen, Gasbehältern und wasserführenden Rohrleitungen beobachtet. In der

Abwassertechnik wird die Filmbildung von Mikroorganismen, etwa in Form von Tropfkörpern, industriell genutzt. (Melo, Bott, Bernardo 1988, 208)

Die Biofilme erscheinen in der Form einer klebrigen Substanz oder eines Schleims, der eine komplexe heterogene Population aus Bakterien, Pilzen, Protozoen und Algen enthalten kann. In freier Natur dienen sie oft als Nahrung, oder leben in Symbiose mit höher entwickelten Organismen.

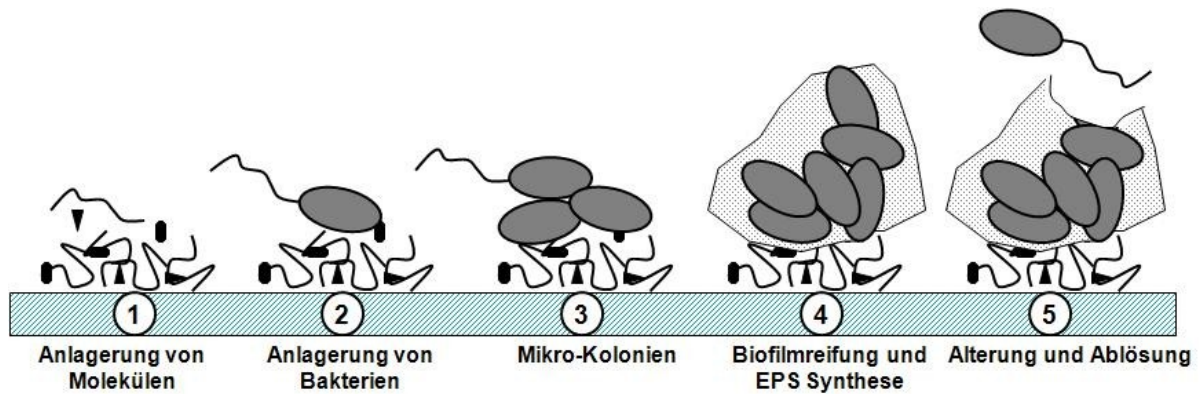


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Entstehung eines Biofilms auf einer Oberfläche nach Dr. Thomas Schwarz (Dr. Thomas Schwarz 07.03.2011)

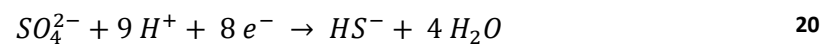
Die Bildung eines Biofilmes erfolgt in mehreren Phasen (Siehe Abbildung 22). Bakterien, einzellige Pilze oder Algen nähern sich einer Oberfläche an und finden daran Halt. Die angelagerten Mikroorganismen sezernieren eine Schicht aus Polysacchariden, Proteinen und Nukleinsäuren nach außen und bilden so einen mechanisch schwer ablösbaren Belag aus. Durch Vermehrung und weitere Anlagerung von Mikroorganismen reift der Biofilm und dehnt sich weiter aus. Es siedeln sich oft unterschiedliche Species an, die eine symbiotische Gemeinschaft bilden. Ein ausgereifter Biofilm ist sehr resistent gegenüber Störungen von außerhalb. Selbst wenn die äußere Schicht durch Desinfektionsmittel, Hitze, Strahlung oder Antibiotika abgetötet wird, überlebt das System weiter und kann sich regenerieren. (Dr. Thomas Schwarz 07.03.2011)

In fließenden Systemen wie Rohrleitungen verändern Biofilme die Oberflächenbeschaffenheit und den Durchmesser der Leitung. Dies führt zu erhöhter Reibung der Flüssigkeit, was in der Regel zu einem Druckabfall führt. Dieser kann, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, Ausfällungen begünstigen. (Melo, Bott, Bernardo 1988, 212)

Ein Biofilm auf einer wärmeübertragenden Oberfläche, wie etwa in einem Wärmetauscher, senkt dessen Wärmeübertragungskoeffizient. Dies kann die Effizienz eines Wärmetauschers signifikant beeinträchtigen. Beispielsweise würde ein Biofilm von nur etwa 0,05 mm dicke die Wärmeübertragung in einem Wärmetauscher einer OTEC-Anlage (Oceanic Thermal Energy Conversion) um ein Drittel senken. (Melo, Bott, Bernardo 1988, 213)

Der mikrobielle Stoffwechsel kann Korrosion an metallischen Oberflächen begünstigen. Korrosion ist ein chemischer Prozess, bei dem die Oberfläche eines fluidführenden Systems chemisch mit einem Bestandteil reagiert und beschädigt wird. Wenn ein ausreichend dicker Biofilm aufwächst, kann dies zu einer lokalen Verarmung von Sauerstoff auf der Oberfläche führen. Dadurch entstehen Ladungsunterschiede auf der metallischen Oberfläche, was zu Korrosion führt. Dieses wurde beispielsweise im Zusammenhang mit aeroben, eisenoxidierenden Bakterien der *Gallionella* und *Sphaerotilus* Species beobachtet. (Melo, Bott, Bernardo 1988)

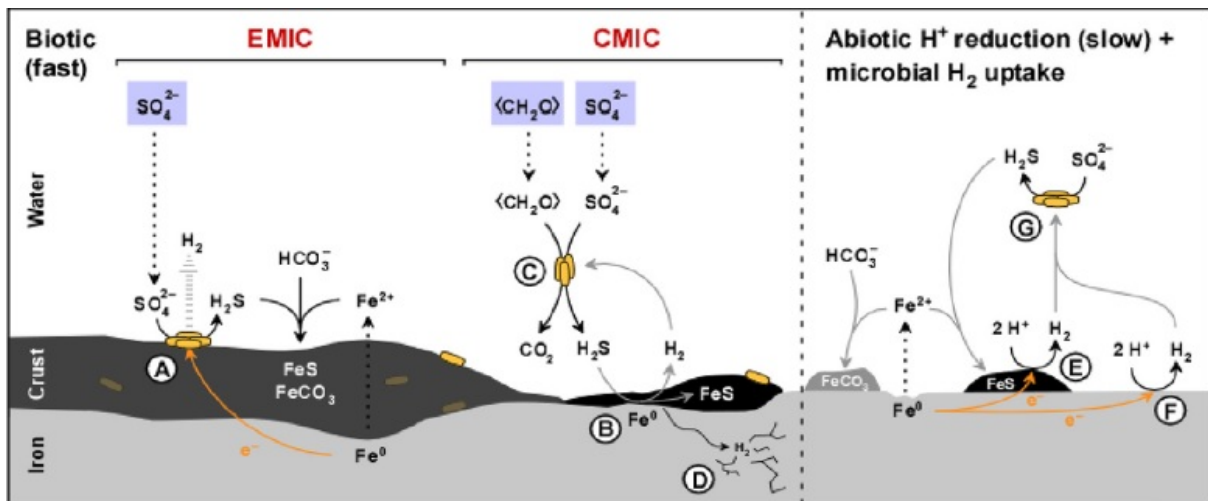
Die Sulfatreduktion läuft unterhalb der Erdoberfläche fast ausschließlich durch den Einfluss von sulfatreduzierenden Mikroorganismen ab. Die Schwefelreduzierer gewinnen dabei Energie aus der Oxidation von organischen Verbindungen wie organischen Säuren oder Alkoholen. Sulfat dient dabei als Elektronenakzeptor. (Miao *et al.* 2012). Generell verläuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:



Die Reaktion verbraucht dabei eine große Menge an  $H^+$  Ionen. Unter natürlichen Bedingungen entsteht dabei oft ein Bicarbonat. Dies führt zu einer Erhöhung des pH-Werts (Miao, Brusseau, Carroll, Carreón-Diazconti, Johnson 2012). Wasserstoff kann dabei aus der Korrosion von eisenhaltigen Oberflächen oder aus anderen biologischen Prozessen stammen. Der bei der Reaktion freigesetzte Schwefelwasserstoff begünstigt dabei die Korrosion.

Erste Beobachtungen und Modelle zur biologisch begünstigten Korrosion gehen auf die Forschungsarbeit von Kuhr und v.d. Vlugt in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts zurück (Kuhr und van der Vlugt 1934).



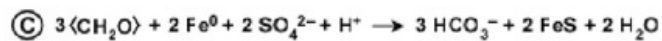
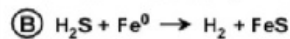


### Stoichiometry of corrosive reactions

#### Electrical Microbially Influenced Corrosion (EMIC):



#### Chemical Microbially Influenced Corrosion (CMIC):



#### Sulfide Stress Cracking (SSC):



#### Abiotic:

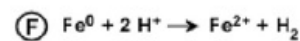
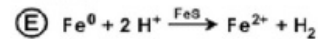


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Korrosion von Eisen durch sulfatreduzierende Bakterien, electrical microbial influenced corrosion (EMIC), chemical microbially influenced corrosion (CMIC) und der langsamere abiotische Korrosionsprozess (Enning und Garrelfs 2014)

Unter anaeroben Bedingungen tragen sulfatreduzierende Mikroorganismen zur Korrosion bei (Siehe Abbildung 23). Sulfatreduzierende Mikroorganismen finden sich in fünf phylogenetischen Abstammungslinien, von denen die meisten den organotrophen mesophilen Deltaprotobacteria zuzuordnen sind. Biologische Korrosionsprozesse sind komplex, jedoch wurden zwei Mechanismen identifiziert, nach denen die Hauptursachen erklärbar sind. Der CMIC-Mechanismus (Chemical Microbially Influenced Corrosion) geht davon aus, dass eine intrazelluläre Oxidation von organischem Kohlenstoff zu einer Sulfidbildung führt. Die ausgeschiedenen Sulfide reagieren mit der Metalloberfläche zu Eisensulfid. Während dieses Korrosionsprozesses wird Wasserstoff frei, welcher wiederum die Reduktion des Sulfats unterstützt. Der EMIC-Mechanismus (Electrical Microbially Influenced Corrosion) kommt hingegen ohne die Bildung von Wasserstoff aus. Dieser Mechanismus geht davon aus, dass ein direkter Übergang von Elektronen aus der Metalloberfläche in die Zellen stattfindet und die Energie für die Reduktion liefert. Das Eisen wird dadurch oxidiert und es bilden sich Krusten aus Metallsulfiden und anderen Metallsalzen. Beide Mechanismen verlaufen um ein Vielfaches schneller als die abiotische Korrosion ab (Enning, Garrelfs 2014, 1228).

Mikrobiell induzierte Korrosion wurde in Geothermieranlagen weltweit beobachtet. Eine Filmbildung ist auf der kalten Seite des Wärmetauschers, und in der kälteren Injektionsbohrung möglich. Der Einsatz eines biologisch abbaubaren Inhibitors fügt dem System eine mögliche Kohlenstoff- und Energiequelle zu, daher kann die Möglichkeit einer Verstärkung der mikrobiell induzierten Korrosion nicht ganz ausgeschlossen werden. Besonders anfällig sind Anlagen, die aus Kostengründen aus Schwarzstahl konstruiert wurden (Würdemann, Westphal, Kleyböcker, Miethling-Graff, Teitz, Kasina, Seibt, Wolfgramm, Eichinger, Lerm 2016).

### 2.3.3 Chemie der Scaling-Inhibitoren

In vielen technischen Prozessen ist die Bildung von Ausfällungen problematisch. Eine Lösung für dieses Problem ist der Einsatz von Scaling-Inhibitoren oder Antiscalant. Dabei handelt es sich um Chemikalien die mit potentiell ausfallenden Bestandteilen reagieren oder das Kristallwachstum unterbinden. Scaling-Inhibitoren lassen sich in zwei Kategorien einteilen: thermodynamische Inhibitoren und kinetische Inhibitoren. (Fink 2015, 256)

Kinetische Inhibitoren sind oberflächenaktive Substanzen. Häufig werden Polyelektrolyte mit zahlreichen geladenen Gruppen eingesetzt. Mehrere hundert verschiedene Substanzen sind derzeit auf dem Markt. Zu den am weitesten verbreiteten Produkten zählen Polycarboxylate (siehe Abbildung 24) und Polyphosphonate (siehe Abbildung 25). Um auf dem Markt zu bestehen, muss ein Inhibitor eine Reihe von Kriterien erfüllen. Dazu gehören eine hohe Wirksamkeit bei niedriger Inhibitorkonzentration, ein balanciertes Absorptions- und Desorptionsverhalten, eine hohe thermische Stabilität, eine geringe Toxizität und geringe Kosten. Zusätzlich dazu wird auch immer mehr Wert auf eine biologische Abbaubarkeit gelegt. Der Inhibitor-Effekt wird durch die Adsorption an der Oberfläche von Partikeln und morphologische Veränderungen an der Wachstumsstelle von Kristallkeimen erreicht. Die Oberflächenbeschaffenheit und die oberflächenchemischen Eigenschaften werden derart verändert, dass ein weiteres Wachstum verhindert oder zumindest verzögert wird (Fink 2015, 257).

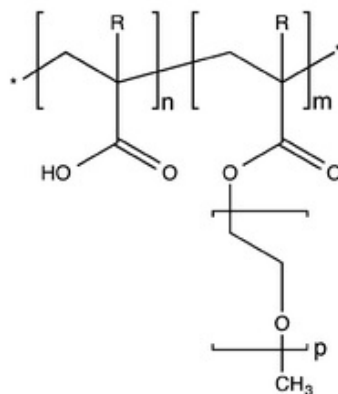


Abbildung 24: Struktur für ein kammförmiges Polycarboxylat, häufig als Antiscalant oder Disperdant eingesetzt (Marchon *et al.* 2013)

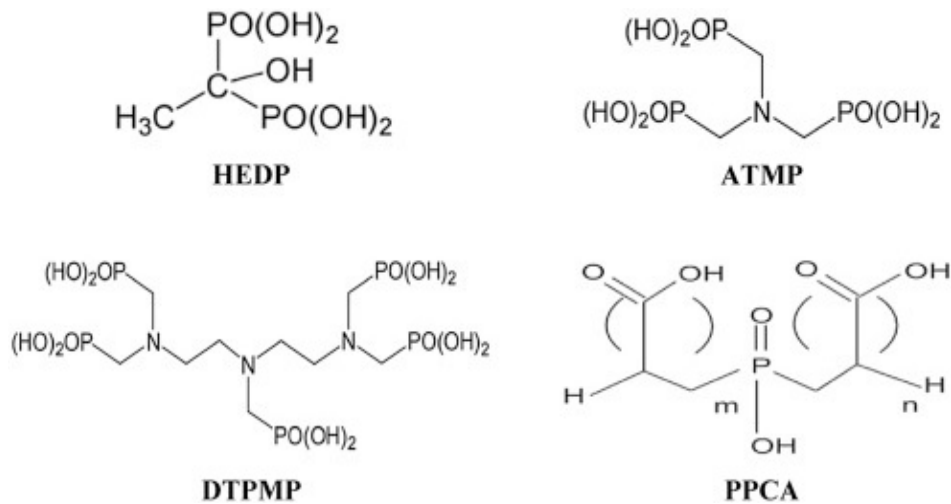


Abbildung 25: Polyphosphonate, häufig als Antiscalant eingesetzt; HEDP(1-Hydroxyethylidene-1,1- Diphosphonic Acid); ATMP (Amino Trimethylene Phosphonic Acid); DTPMP (Diethylene Triamine Penta (Methylene Phosphonic Acid)); PPCA (Poly Phosphino-Carboxylic Acid (Khormali *et al.* 2018))

Das Scaling verläuft in drei Schritten (siehe Abbildung 26). Wenn eine Lösung z.B. durch eine Temperaturänderung übersättigt, lagern sich freie Ionen zu Clustern zusammen. Diese Cluster ordnen sich zusammen und vergrößern sich zu Kristallkeimen. Die Kristallkeime nehmen weitere Ionen und Cluster aus der Lösung auf und wachsen damit zu Kristallen heran. Der letzte Schritt verläuft irreversibel, die Kristalle wachsen somit immer weiter. Ein kinetischer Scaling-Inhibitor zielt darauf, einen dieser Schritte zu hemmen (Darton 2000).

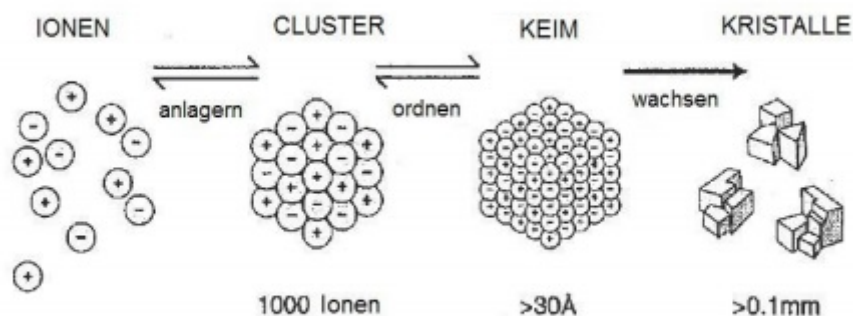


Abbildung 26: Scale-Bildung durch Kristallisation (Darton 2000)

Phosphonate und Polycarboxylate mit geringer Molmasse (1000 g/mol – 2500 g/mol) stören die Zusammenlagerung der Cluster zu Kristallkeimen indem sie sich zwischen Clustern anlagern (siehe Abbildung 27). Diese Art von Inhibierung wird als Treshold-Effekt bezeichnet.

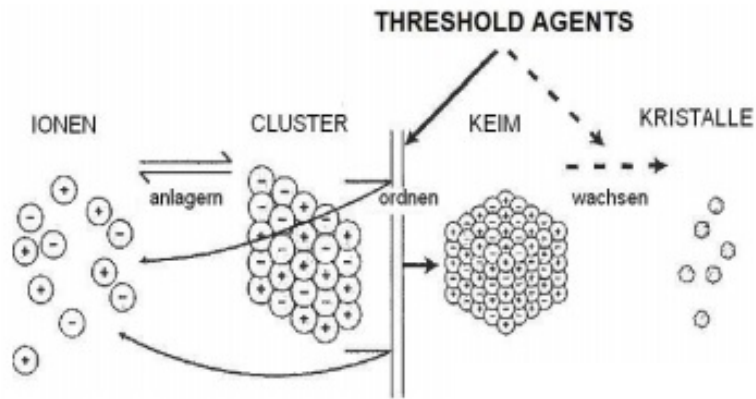


Abbildung 27: Stören der Keimbildung durch den Treshold-Effekt (Darton 2000)

Polycarboxylate mit mittlerer Molmasse (bis 5000 g/mol) lagern sich auf der Oberfläche von Kristallkeimen an. Dadurch wird zwar die Bildung von Keimen nicht verhindert, jedoch das Kristallwachstum gestört. Es entsteht eine unregelmäßige Struktur an der Oberfläche, die nur schwaches Scale-Wachstum zulässt (siehe Abbildung 28) (Darton 2000).

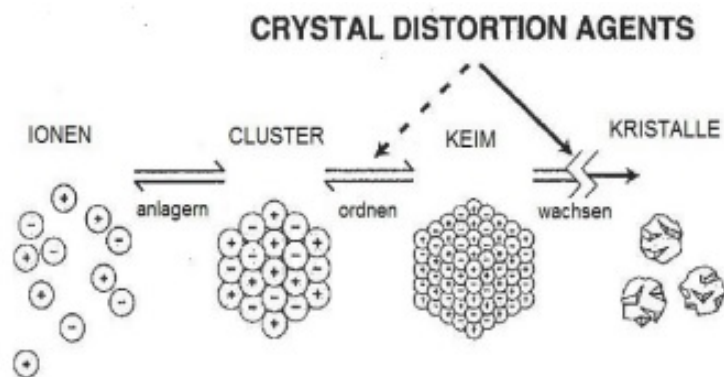


Abbildung 28: Störung des Kristallwachstums durch Disortion-Effekt (Darton 2000)

Ein Polyelektrolyt mit sehr hoher Molmasse (größer als 20000g/mol) adsorbiert an der Oberfläche von Kristallkeimen und Kristallen. Diese „Umhüllung“ verleiht der Kristalloberfläche eine Ladung, die identisch geladene Ionen abstößt. Dieser Dispersionseffekt verhindert ebenfalls ein Kristallwachstum (Darton 2000).

Thermodynamische Inhibitoren sind komplexbildende Substanzen, die gezielt für eine bestimmte Art von Scaling eingesetzt werden können. Ein Beispiel dafür ist die Inhibition von Bariumsulfat-Ausfällungen durch EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid). Auch eine Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse, etwa durch eine Säuerung oder eine Erhöhung des Partialdrucks von CO<sub>2</sub>, kann als thermodynamische Inhibitierung betrachtet werden (Fink 2015, 257).

### 2.3.4 Umweltverträglichkeit von Scaling-Inhibitoren

In industriellen Anwendungen wie Kühlwassersystemen, Wasserentsalzungsanlagen, Ölförderanlagen und Geothermieanlagen kommen große Mengen an polymeren Scaling-Inhibitoren zum Einsatz. Wie die meisten konventionellen Polymere können Scaling-Inhibitoren über Jahre hinweg stabil bleiben und könnten sich nach ihrer Verwendung in der Umwelt akkumulieren. Besonders problematisch sind dabei Phosphat-basierte Inhibitoren. Wenn diese in natürliche Gewässer gelangen, dienen sie als Nährstoffe für Mikroorganismen und Algen, und führen zwangsläufig zu einer Eutrophierung. Der Einsatz von phosphorhaltigen Emissionen ist daher streng reglementiert. Jede Art von Chemikalie, die in die freie Umwelt gelangt, hat potentielle Langzeitauswirkungen auf Wasserorganismen. Die Auswirkungen hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie etwa der Toxizität und der Konzentration des emittierten Stoffes. Auch wenn als Scaling-Inhibitor eingesetzte Stoffe wie Polycarboxylate eine geringe Toxizität aufweisen, besteht das Risiko, dass andere natürliche Prozesse gestört werden. Scalinginhibitoren, die durch Dispersion oder Komplexion von Calcium-Ionen wirken, könnten auch Auswirkungen auf andere divalente Metallionen haben (Hasson *et al.* 2011).

Infolge des gestiegenen Umweltbewusstseins in den letzten Jahrzehnten ist ein großes Interesse an umweltfreundlichen „grünen“ Technologien zur Vermeidung von Scale entstanden. Die anhaltenden Bestrebungen führten zur Entwicklung von biologisch abbaubaren Scaling-Inhibitoren mit geringer Mobilität, um Auswirkungen auf die Umwelt zu minimieren. Die Herausforderung ist dabei die Entwicklung eines wirtschaftlichen Produkts mit akzeptabler Performance und kosteneffizienter Dosierung (Hasson, Shemer, Sher 2011).

Der biologische Abbau eines Polymers erfolgt durch eine enzymatisch katalysierte Reaktion im Stoffwechsel von Bakterien, Pilzen oder Algen. Polymerketten können auch durch nicht katalysierte chemische Prozesse zersetzt werden. Die ausschlaggebende Reaktion beider Prozesse ist die Hydrolyse von Bindungen im Molekül (Siehe Abbildung 29). Im einfachsten Fall wird eine Bindung, z.B. zwischen zwei Kohlenstoffatomen, aufgebrochen und die Enden mit einem Wasserstoffatom bzw. einer OH-Gruppe versehen (Hasson, Shemer, Sher 2011).

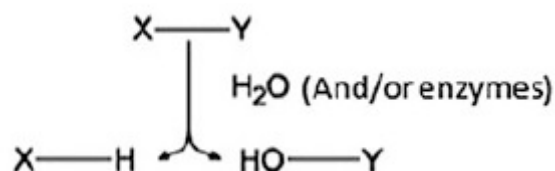


Abbildung 29: Hydrolyse einer chemischen Bindung (Gajjar und King 2014, 8)

Die anaerobe Biodegradation von Polymerketten resultiert in der Regel in der Bildung von CO<sub>2</sub>, Methan, Wasser, Biomasse, Huminstoffen und anderer organischer Verbindungen. Am Beispiel von Polyacrylsäure, einem häufig verwendeten Scaling-Inhibitor, soll der biologische Abbau näher beschrieben werden.

Der Abbau von Polyacrylat erfolgt ähnlich wie die  $\beta$ -Oxidation von gesättigten Fettsäuren. Das Oxidationssystem von Bakterien befindet sich in den äußeren Membranen, daher muss ein Polymer für eine Zersetzung entweder mit Enzymen im periplasmatischen Raum oder mit außgeschiedenen Exoenzymen in Kontakt kommen. Enzyme unterscheiden dabei nicht, ob das Substrat dem Zielmolekül entspricht, oder ob es sich um ein Analog handelt. Die Proteinase K kann etwa das Polymer Polymilchsäure zersetzen, da die Milchsäure ein Analog zum eigentlichen Zielmolekül Alanin darstellt (Singh 2012, 412). Für den metabolischen Abbau von Polyacrylsäure bestehen zwei mögliche Mechanismen. Die erste ist eine Decarboxylierung von depolymerisierten Fragmenten von Acrylsäure, gefolgt von einer  $\beta$ -Oxidation zu Essigsäure. Die zweite Möglichkeit ist die wiederholte Freisetzung von Malonsäure. (Doi und Fukuda 1994, 37)

In Abbildung 30 ist ein vorgeschlagener Stoffwechselweg durch eine  $\beta$ -Oxidation dargestellt. Im ersten Schritt werden Wasserstoffatome durch eine Oxidation vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom abgespalten. Es bildet sich eine Doppelbindung aus. Im zweiten Schritt erfolgt eine konjugierte Addition von Wasser. Der dritte Schritt stellt eine Oxidation des sekundären Alkohols zu einem Keton dar. Anschließend findet eine umgekehrte Claisen-Kondensation, gefolgt von einer Keto-Enol-Tautomerisierung statt. Dadurch wird das Molekül um zwei Kohlenstoffatome verkürzt (Bruice 2011, 1058–1059). An dieser Stelle wiederholt sich die Reaktion an dem freigesetzten Ende. Je nach Position der Doppelbindung kann in diesem Schritt ein Succinat oder ein Oxalat freigesetzt werden.

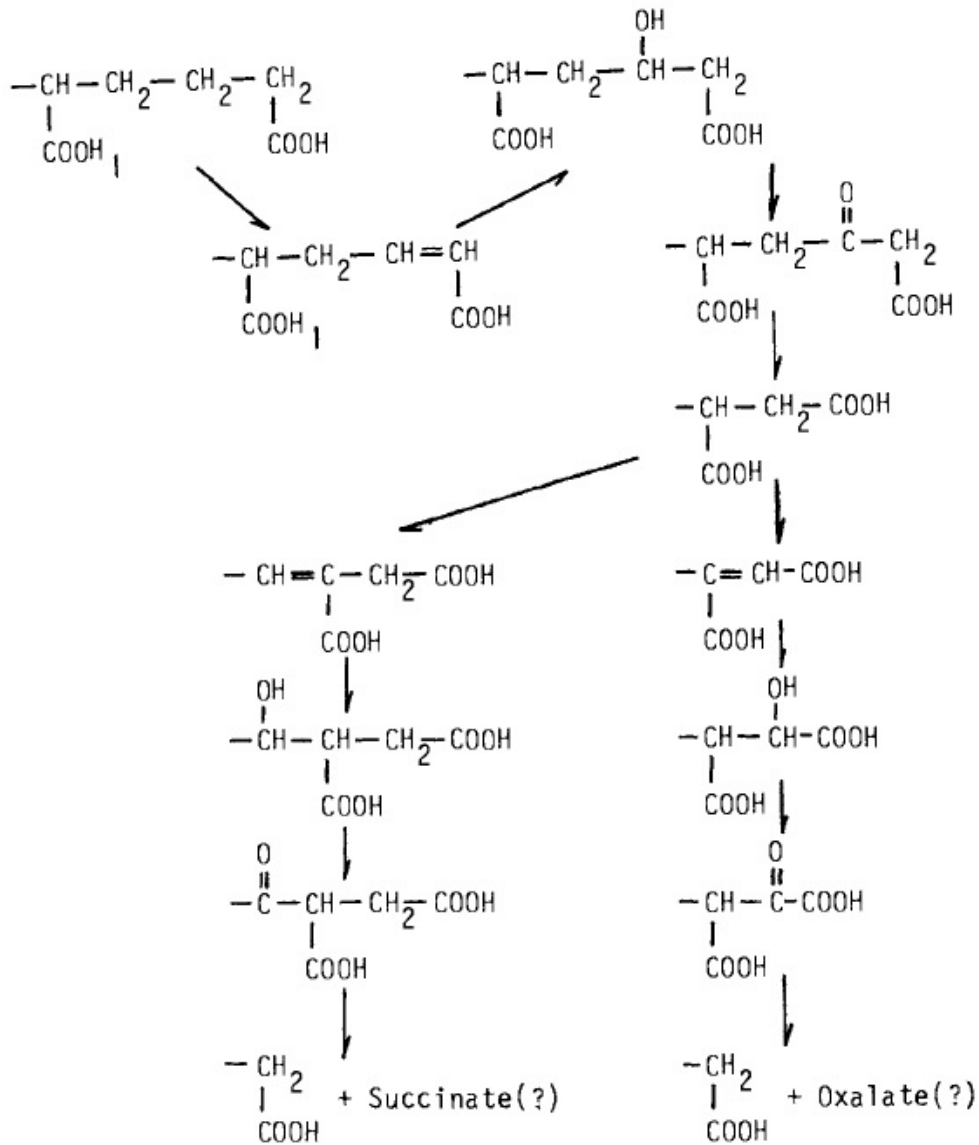


Abbildung 30: Vorgeschlagener metabolischer Abbauweg für Polyacrylat (Doi, Fukuda 1994, 36)

Die biologische Abbaubarkeit von Polymeren wird anhand verschiedener Kriterien charakterisiert. Eine häufig verwendete Methode zur Einschätzung der Abbaubarkeit ist der OECD-Test (Organisation for Economic Co-operation and Development). Der Test zur Bewertung der biologischen Abbaubarkeit von Substanzen geht auf das OECD Test Guidelines Programm zurück. Dieses bietet eine Sammlung von international anerkannten Testverfahren zur Bewertung der Sicherheit von Chemikalien. (OECD 2019)

Sektion 3 der "OECD Guidelines for Testing of Chemicals" beschreibt die Versuchsbedingungen und Einstufungskriterien für den Abbau-Test. Dieser erfolgt unter aeroben Bedingungen mit relativ hohen Konzentrationen des zu untersuchenden Stoffes (2-100 mg/L) und beobachtet den biologischen Sauerstoffbedarf (BOD), den gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff (DOC) und die Bildung von  $\text{CO}_2$  während eines Versuchszeitraums von 28 Tagen. Für das Bestehen des Tests und eine Einstufung als „readily

biodegradable“ muss eine Chemikalie in einem 10-Tage Versuchsfenster unter den beschriebenen Bedingungen auf 60 % der Ursprungskonzentration abgebaut werden. Eine Übersicht über die biologische Abbaubarkeit von gängigen Inhaltsstoffen von Scaling-Inhibitoren ist in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5: Biologische Abbaubarkeit verschiedener gängiger Inhaltsstoffe von Scaling-Inhibitoren nach OECD-Richtlinien, Quelle: (Biodegradation and Testing of Scale Inhibitors - Chemical Engineering)**

Inhibitortyp	Abkürzung	Abbaurrate
Phosphonat	PBTC	17 % in 28 Tagen
Phosphonat	ATMP	23 % in 28 Tagen
Phosphonat	HEDP	33 % in 28 Tagen
Polyacrylsäure	PAA	10 % in 35 Tagen
Phosphinopolyacrylat	PPCA	0 % in 35 Tagen
Polymaleinsäure	PMA	18 % in 35 Tagen
Maleinsäure-terpolymer	MAT	35 % in 35 Tagen
Sulfonsäure-copolymere	SPOCA	7 % in 28 Tagen
Polyaspartat	PASP	83 %-87% in 28 Tagen
Polycarboxylsäure	PCA	68 % in 28 Tagen
Maleinsäurepolymer	MAP	55 % in 35 Tagen

Viele der herkömmlich verwendeten Scaling-Inhibitoren sind nur schwer biologisch abbaubar. Insbesondere Polycarboxylate wie Polyacrylsäure (PAA) sind außerordentlich stabil und bauen sich in der Natur nur sehr langsam ab. Sie gelten als weitestgehend ungiftig, die akute Toxizität  $LC_{50}$  wird für viele Polycarboxylate mit mehr als 1000 mg/L angegeben (Van Nieuwenhuysse 1993, 23). Moderne „grüne“ Inhibitoren wie Polyaspartat weisen eine gute Abbaubarkeit auf, inhibieren jedoch Ausfällungen bei weitem nicht so effizient wie herkömmliche Antiscalanten. Einen guten Kompromiss zwischen Performance und biologischer Abbaubarkeit bietet das Maleinsäurepolymer (MAP), deshalb gehört es heute zu den am häufigsten eingesetzten, umweltfreundlicheren Inhibitoren. Es besteht jedoch noch weiterer Forschungsbedarf, um Produkte zu entwickeln, die den hohen Anforderungen an Wirtschaftlichkeit und Umweltschutz gerecht werden.

Der Abbau unter anaeroben Bedingungen wird in den gängigen Tests zur Produktbewertung nicht mit einbezogen, da diese sich an den Bedingungen in Oberflächengewässern orientieren. Die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche (siehe Abschnitt 3) belegen jedoch, dass auch unter den Bedingungen die in den kälteren Anlagenteilen einer Geothermianlage vorkommen, ein biologischer Abbau möglich ist.

### **2.3.5 Der biologisch abbaubare Scaling-Inhibitor NC47.1B**

Der Scaling-Inhibitor NC47.1B ist ein Produkt der Firma Niederrhein Chemie GmbH. Das Verfahren zur Genemigung des Einsatzes in Geothermianlagen erfolgte in enger Kooperation mit dem Bayerischen Landesamt für Umwelt. Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines umweltfreundlichen Scaling-Inhibitors für den Einsatz in Geothermianlagen in Bayern. Der Scaling-Inhibitor NC47.1B ist die Weiterentwicklung des



Inhibitors NC48.1. Dieser wurde im Zuge eines Forschungsvorhabens „ThermoInhibitor“ am Deutschen Geo-Forschungs-Zentrums (GFZ) Potsdam auf Wirksamkeit, Langzeitstabilität und biologische Abbaubarkeit unter verschiedenen, standorttypischen Bedingungen untersucht (Eichinger 2016, 35–37).

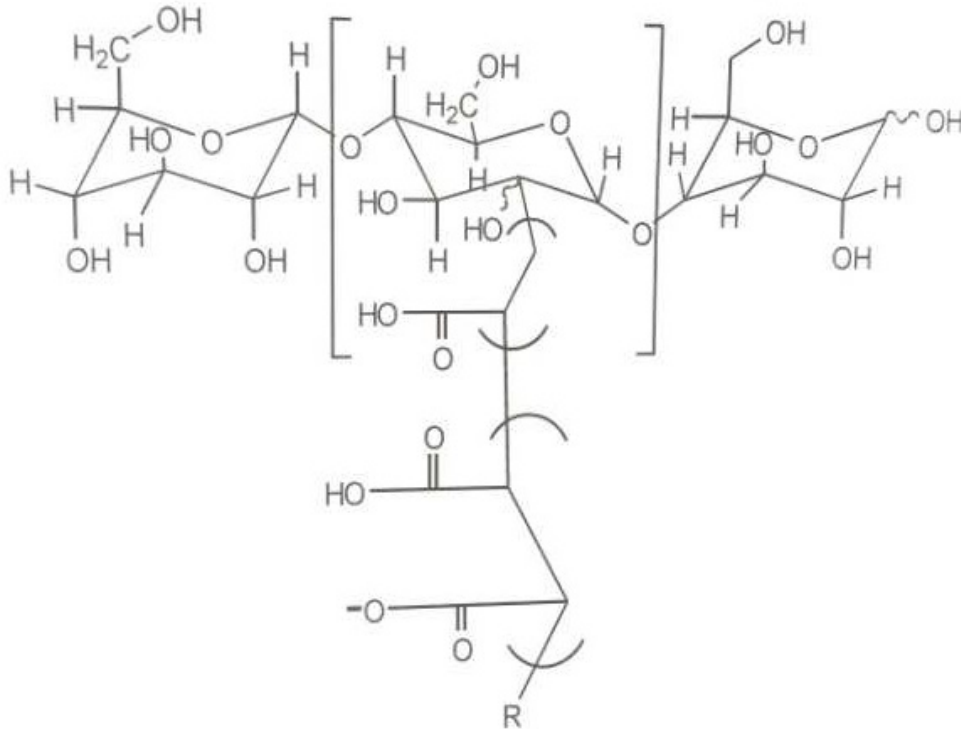


Abbildung 31: Struktur des biologisch abbaubaren Scaling-Inhibitors NC47.1B, Quelle: Niederrhein Chemie GmbH

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei dem Inhibitor NC47.1B um ein Kammpolymer, bestehend aus einer Hauptkette aus einem Polysaccharid mit Seitenketten aus einem Acryl- und Maleinsäurecopolymer (siehe Abbildung 31). Nach Herstellerangaben wird das Polymer hauptsächlich aus nachwachsenden Rohstoffen produziert. Eine Isotopenuntersuchung der Firma Hydrolsotop GmbH bestätigt diese Angabe (Eichinger 2016, 37). Als Wirkungsprinzip für die Inhibierung gibt der Hersteller den Threshold-Effekt an, also die Hinderung der Kristallkeimbildung durch die Bindung von mikrokristallinen Ausfällungen.

Gemäß dem Sicherheitsdatenblatt der Substanz (siehe Anhang 1) besteht keine Notwendigkeit für Kennzeichnungselemente. Es existiert keine Einstufung gemäß der CLP-Verordnung (Classification, Labeling and Packaging of Substances and Mixtures) und der Stoff wird nicht als PBT/vPvB (Persistent, Bioaccumulative and Toxic; very Persistent and very Bioaccumulative) identifiziert. Als Symptome bei Haut und Augenkontakt wird lediglich eine mögliche leichte Reizung angegeben.

Das besondere Leistungsmerkmal des Scaling-Inhibitors NC47.1B ist die biologische Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen. Da die Hauptkette, die laut Herstellerangaben 70 % des Moleküls ausmacht, aus einem Polysaccharid besteht, ist sie leicht für eine

biologische Degradation zugänglich. Polysaccharide kommen in der Natur in vielfältiger Form vor; sie sind Kohlenhydrate mit der allgemeinen Formel  $C_x(H_2O)$ . Beispiele für natürliche Polysaccharide sind Stärke, Baumwolle, Chitin oder Cellulose. Sie spielen im Stoffwechsel vieler Organismen eine wichtige Rolle. Stoffwechselprodukte, die aus der Degradation dieses Molekülteils entstehen könnten, sind Wasser,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , Monosaccharide und Biomasse.

Die Seitenketten stellen ein klassisches Polycarboxylat dar. Diese sind in der Regel nur schlecht biologisch abbaubar. Versuche mit langkettigen Copolymeren (Molmasse 70.000 g/mol) aus Acrylsäure und Malonsäure zeigten in einer Reihe von Abbauprobungen nur geringe Abbauraten (Van Nieuwenhuyse 1993, 11). Die leicht zugängliche Angriffsstelle an der Hauptkette verbessert die biologische Abbaubarkeit erheblich. Gemäß dem Sicherheitsdatenblatt wurden die OECD-Tests 301 B (Respirometrische Untersuchung der  $CO_2$  Bildung unter aeroben Bedingungen, Modifizierter Sturm-Test) und 311 TG (Anaerobe Biodegradation in Klärschlamm) mit aufgenommenen Abbauraten von 64 % und 61 % durchgeführt. Damit wurde dem Inhibitor NC47.1B eine geringe Ökotoxizität ohne Bioakkumulationspotential attestiert. Abbauprodukte, die bei der Degradation der Seitenketten entstehen könnten sind neben oben genannten typischen Stoffwechselprodukten für Kohlenhydrate die Monomere Acrylsäure und Malonsäure sowie deren Salze. Zusätzlich können durch die  $\beta$ -Oxidation der Polymerkette Acetat, Succinat und Oxalat freigesetzt werden (Doi, Fukuda 1994).

### **2.3.6 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Scaling-Inhibitoren in Geothermieprojekten**

Scaling und Fouling in Wärmetauschern, Reaktoren und Katalysatoren ist eines der größten Probleme der chemischen Industrie. Im Zuge der Ölkrise 1979/80 fand diese Thematik ein breites wissenschaftliches Interesse. Infolge der gestiegenen Kosten entstand ein großes Interesse an ökonomischem Energiemanagement. Über die letzten Jahrzehnte wurde viel Forschungsarbeit geleistet, um die Ursachen und Mechanismen des Foulings aufzudecken und zu bekämpfen. (Melo, Bott, Bernardo 1988) Studien in den 1980er Jahren schätzen den Schaden durch Fouling für eine typische Erdölraffinerie auf etwa zehn Millionen Dollar pro Jahr. In den 90er Jahren wurde der gesamte Schaden durch Fouling im europäischen Raum auf zehn Milliarden ECU (European Credit Unit) geschätzt. Inflationbereinigt entspräche dies heute einer Zahl von 25 Milliarden ECU. Etwa 20-30 % davon sind auf zusätzlichen Energiebedarf aufgrund von verschlechterten Wärmeübertragungseigenschaften zurückzuführen. Dieselben Studien beschreiben, dass der Einsatz von Additiven und Inhibitoren diese Kosten um fast 50 % reduzieren könnte. (Bott 1995, 15)

Die durch Fouling entstehenden Kosten sind auf eine Vielzahl von Ursachen zurückzuführen. Die Verminderung der Wärmeübertragung erfordert oftmals ein zusätzliches Aufheizen oder Abkühlen des Produktstroms, was zu einem Mehraufwand an Energie und damit fossilen Brennstoffen oder im Bereich der Energiegewinnung zu einer geringeren Effizienz der Anlage führt. Um dem entgegen zu wirken werden Anlagen, in denen mit Fouling zu rechnen ist, mit redundanten oder erheblich überdimensionierten Wärmetauschern ausgestattet, was sich in den Investitionskosten niederschlägt. Zusätzlich müssen von Scale betroffene Anlagenteile häufiger gereinigt und gewartet werden. Dies verringert die Betriebszeit und führt zu zusätzlichen Kosten bei der Wartung und Instandhaltung. Zum Lösen von Ablagerungen werden häufig große Mengen saurer Spüllösungen verwendet, die nach der Verwendung entsorgt werden müssen. Beläge durch Ausfällungen und die regelmäßige saure Spülung beanspruchen das Material und begünstigen Korrosion. Somit wird die Lebensdauer von Anlagenteilen beeinträchtigt, und es müssen bei der Konzipierung beständigere und damit teurere Materialien eingeplant werden. Weniger offensichtlich ist der Druckabfall im Fluid durch eine Verengung des Rohrdurchmessers. Infolge des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Fließgeschwindigkeit, Rohrdurchmesser und Fluiddruck können Rohrverengungen von wenigen Millimetern zu erheblichen Druckabfällen führen, die durch zusätzliche Pumpleistung kompensiert werden müssen (Bott 1995, 15–18).

Die Problematik des Foulings ist auch im Zusammenhang mit Geothermieranlagen von Interesse. Insbesondere stark mineralisierte Tiefengrundwässer, wie sie im Norddeutschen Becken zu finden sind, führen zu enormen Problemen an allen Anlagenteilen, die mit dem Wasser in Kontakt kommen. Insbesondere Rohrleitungen, Filter, Pumpen und Wärmetauscher sind davon betroffen. Aber auch mit relativ schwach mineralisierten Wässern, wie im Molassebecken, treten Ausfällungen auf. Besonders dramatisch sind diese Ausfällungen in der Umgebung der Pumpe, da diese mit hohem Zeit- und Kostenaufwand

geborgen werden muss. Weil ein Ausfall der Pumpe nach einer relativ geringen Betriebszeit von wenigen hundert Stunden keinesfalls hinnehmbar ist, ist der Einsatz von Gegenmaßnahmen nicht nur wirtschaftlich sinnvoll, sondern auch technisch erforderlich (Eichinger 2016, 27). Die Fragestellung dieses Kapitels ist daher, ob der Zusatz eines Inhibitors eine wirtschaftliche Lösung für die Ausfällungsproblematik bieten kann. Die Auswirkungen von mineralischen Ausfällungen auf Anlagenteile ist ein komplexer Prozess, daher können nicht alle möglichen Einflüsse berücksichtigt werden. Für die modellhafte Betrachtung wird eine Anlage, wie am Beispiel Unterhaching beschrieben, angenommen. Es werden 8300 jährliche Volllaststunden mit einer konstanten Leistung von 38 MW an Wärmeenergie angenommen, die zu einem Preis von 0,05 €/kWh bereitgestellt wird. Es wird ein regelmäßiges Wartungsintervall mit einer Stillstandzeit von 24 h, und zusätzliche Kosten für die Spülung von Anlagenteilen von 10000 € pro Wartungsintervall angenommen. Der Einkaufspreis für den Inhibitor wird mit 3,95 €/kg angenommen. Verschiedenartige Scalinginhibitoren werden auf dem derzeitigen Markt bei großen Abnahmemengen mit einem Preis von 3-10 \$/kg angeboten. Eine Übersicht über die getroffenen Annahmen ist in Tabelle 6 dargestellt.

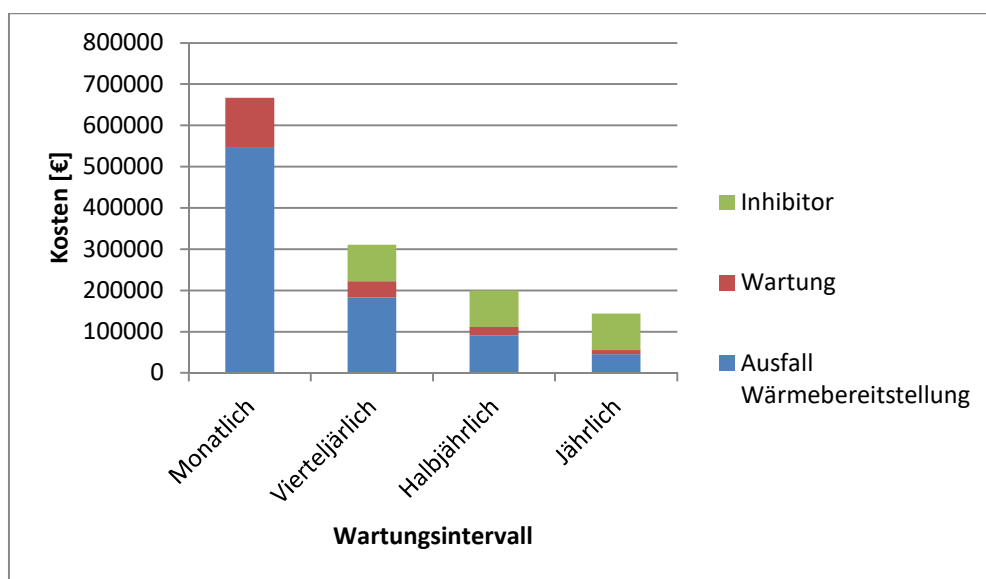
**Tabelle 6: Betroffene Annahmen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren für den Standort Unterhaching**

Volllaststunden	8300 h
Anlagenleistung	38 MW Wärme
Bereitstellungspreis der Wärmeenergie	0,05 €/kWh
Förderrate	150 L/s
Ausfallzeit für Wartungsintervall	24 h
Kosten für Wartung/Spülung	10.000 €
Kosten des Inhibitors	3,95 €/kg
Dosierrate des Inhibitors	5 mg/L

Ohne den Einsatz eines Inhibitors kann es bereits nach wenigen Wochen zu Störungen im Anlagenbetrieb kommen. (Eichinger 2016, 27) Es wird daher angenommen, dass in diesem Fall eine monatliche Wartung für Spülzwecke mit einer sauren Lösung notwendig wäre. Diese würde zu einem Verlust an jährlichen Volllaststunden von 288 h führen, was einen Verlust von 547.200 € an bereitgestellter Wärme und zusätzlichen Wartungskosten von 120.000 € bedeuten würde. Wird ein Inhibitor mit einer Rate von 5 mg/L und einem Einkaufspreis von 3,95 €/kg eingebracht, würde dies zu einem jährlichen Mehraufwand von 88.519 € führen. Wird allerdings angenommen, dass durch diese Maßnahme nur noch eine vierteljährliche Wartung notwendig wird, sinken die Kosten durch den Verlust von Produktionszeit von 667.200 € inklusive Inhibitoreinsatz auf 310.919 €. Bei einer halbjährlichen Wartung fallen insgesamt Kosten in Höhe von 199.719 € an. Geht man von einem jährlichen Wartungsintervall aus sinken die gesamten Kosten auf 144.119 €. Die ermittelten Kosten sind in Tabelle 7 und Abbildung 32 dargestellt.

**Tabelle 7: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Unterhaching**

Szenario	Ausfall Energiebereitstellung	Zusätzliche Wartungskosten	Kosten Inhibitor	Kosten Gesamt
monatliche Wartung	547.200 €	120.000 €	0 €	667.200 €
vierteljährl. Wartung	182.400 €	40.000 €	88.519 €	310.919 €
halbjährl. Wartung	91.200 €	20.000 €	88.519 €	199.719 €
jährliche Wartung	45.600 €	10.000 €	88.519 €	144.119 €



**Abbildung 32: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Unterhaching**

Diese Berechnung vernachlässigt schwankende Energiepreise und zusätzliche Betriebskosten durch Druckverluste sowie die abnehmende Effizienz der Wärmeübertragung. Jedoch zeigt sich, dass die Kosten für den Einsatz eines Inhibitors allein durch die zusätzliche Energiebereitstellung durch die Reduzierung von Wartungsintervallen gedeckt werden. Höhere Kosten für Wartungsarbeiten, etwa durch den Austausch von korrodierten Anlagenteilen, würden den Effekt noch verstärken. Wie die verschiedenen Szenarien zeigen ist der Einsatz eines Inhibitors eine wirtschaftlich sinnvolle Lösung für die Scalingproblematik. Selbst wenn der Preis des eingesetzten Inhibitors deutlich über den in dieser Rechnung getroffenen Annahmen liegen würde, wäre erst bei einer Erhöhung des Preises auf 20 €/kg ein Gleichstand zwischen monatlichen und vierteljährlichen Wartungsintervallen erreicht (siehe Abbildung 33).

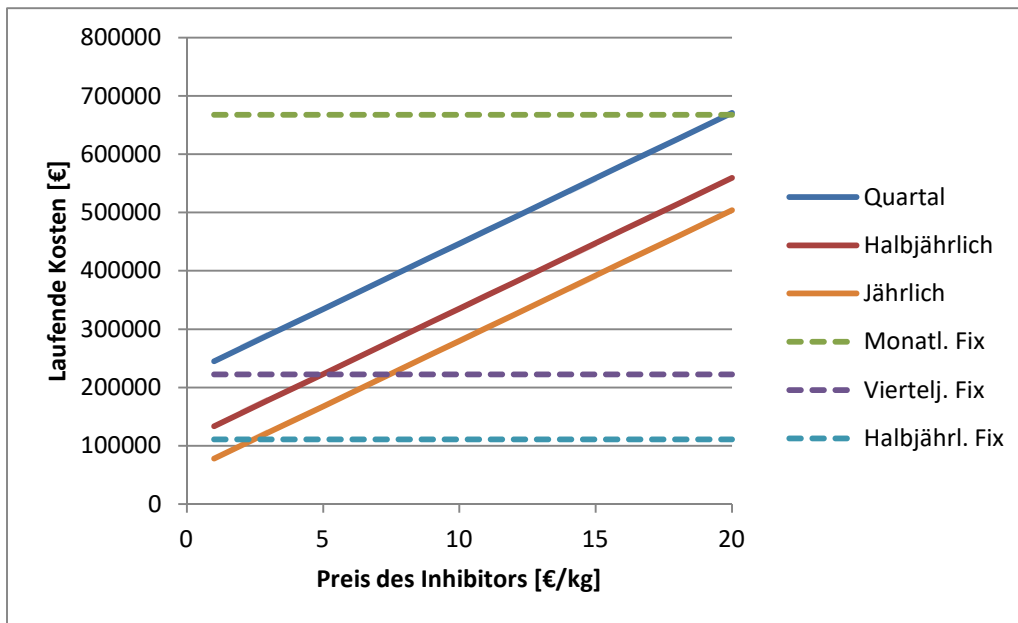


Abbildung 33: Entwicklung der jährlichen laufenden Kosten gegenüber der fixen Kosten abhängig vom Preis des eingesetzten Inhibitors mit den Kenndaten der Geothermieanlage Unterhaching

Vergleicht man die Kosten durch Wartungsarbeiten und Produktionsausfall mit einem Vierteljährlichen Wartungsintervall würde sich der Inhibitoreinsatz ab einem Preis von 5 €/kg lohnen, wenn dadurch die Wartungsintervalle nur halbjährlich durchgeführt werden müssten und ab etwa 7 €/kg wenn dadurch das Wartungsintervall Jährlich erfolgen würde.

Ähnliche Berechnungen wurden mit den Kenndaten der stromproduzierenden Standorte Dürrnhaar (siehe Tabelle 8) und Kirchstockach (siehe Tabelle 9) durchgeführt. Als Bereitstellungspreis wurde die aktuelle Einspeisevergütung für geothermisch erzeugten Strom von 25,2 €cent/kWh angenommen.

Tabelle 8: Getroffene Annahmen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren für den Standort Dürrnhaar

Volllaststunden	7942 h
Anlagenleistung	6 MW Elektrisch
Bereitstellungspreis der Elektroenergie	0,252 €/kWh
Förderrate	115 L/s
Ausfallzeit für Wartungsintervall	24 h
Kosten für Wartung/Spülung	10.000 €
Kosten des Inhibitors	3,95 €/kg
Dosiertrate des Inhibitors	5 mg/L

**Tabelle 9: Betroffene Annahmen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren für den Standort Kirchstockach**

Volllaststunden	7544 h
Anlagenleistung	6 MW Elektrisch
Bereitstellungspreis der Elektroenergie	0,252 €/kWh
Förderrate	122 L/s
Ausfallzeit für Wartungsintervall	24 h
Kosten für Wartung/Spülung	10.000 €
Kosten des Inhibitors	3,95 €/kg
Dosiertrate des Inhibitors	5 mg/L

**Tabelle 10: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Dürrnhaar**

Szenario	Ausfall Energiebereitstellung	Zusätzliche Wartungskosten	Kosten Inhibitor	Kosten Gesamt
monatliche Wartung	435.456 €	120.000 €	0 €	555.456 €
vierteljährl. Wartung	145.152 €	40.000 €	64.988 €	250.140 €
halbjährl. Wartung	72.576 €	20.000 €	64.988 €	157.564 €
jährliche Wartung	36.288 €	10.000 €	64.988 €	111.276 €

**Tabelle 11: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieranlage Kirchstockach**

Szenario	Ausfall Energiebereitstellung	Zusätzliche Wartungskosten	Kosten Inhibitor	Kosten Gesamt
monatliche Wartung	435.456 €	120.000 €	0 €	555.456 €
vierteljährl. Wartung	145.152 €	40.000 €	65.787 €	250.939 €
halbjährl. Wartung	72.576 €	20.000 €	65.787 €	158.363 €
jährliche Wartung	36.288 €	10000 €	65.787 €	112.075 €

Da beide Anlagen sehr ähnliche Kenndaten aufweisen sind auch die im Modell berechneten Kosten fast identisch (vergleiche Tabelle 10 und 11). Nur bei den Kosten für den Einsatz des Inhibitors ergeben sich leichte Unterschiede, da von unterschiedlichen Förderströmen und Volllaststunden ausgegangen wurde.

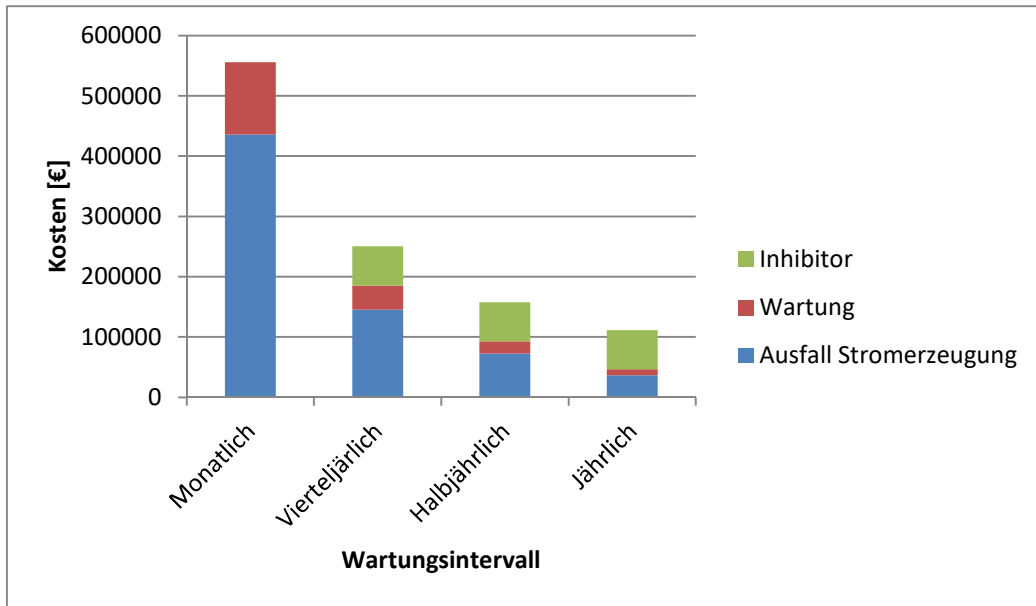


Abbildung 34: Übersicht über die ermittelten Kosten für verschiedene Szenarien mit den Kenndaten der Geothermieanlage Dürrnhaar

Bei der Berechnung wurden ebenfalls die Kosten für unterschiedliche Wartungsintervalle abgeschätzt. Bei monatlicher, vierteljährlicher und halbjährlicher Wartung macht der Ausfall der Stromerzeugung während der mit 24 Stunden angenommenen Wartung für die Entfernung von mineralischen Ausfällungen den größten Teil der Kosten aus (siehe Abbildung 34).

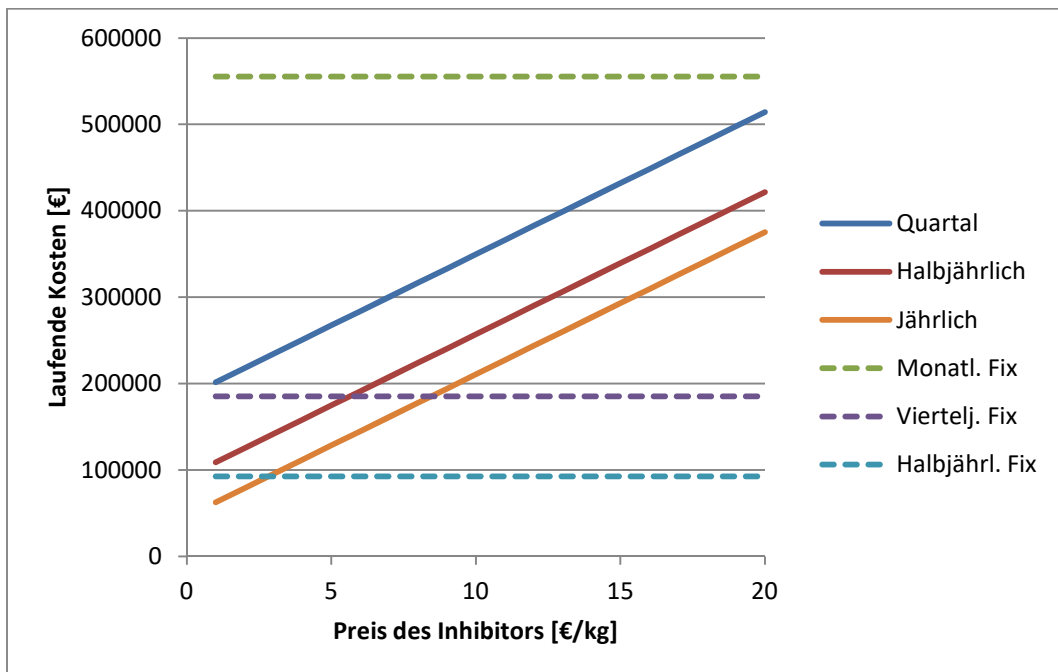


Abbildung 35: Entwicklung der jährlichen laufenden Kosten gegenüber der fixen Kosten abhängig vom Preis des eingesetzten Inhibitors mit den Kenndaten der Geothermieanlage Dürrnhaar



Gegenüber einer monatlichen Wartung würde der Inhibitoreinsatz, wenn er zu einer vierteljährlichen Wartung führen würde, die Kosten durch Produktionsausfall und zusätzliche Wartungsarbeiten halbieren. Geht man von einer vierteljährlichen Wartung ohne Inhibitoreinsatz aus, würden bei einem halbjährlichen Wartungsintervall mit Inhibitoreinsatz Kosten in Höhe von 27.500 € eingespart werden können (Beispiel Dürrnhaar). In diesem Szenario wäre der Einsatz eines Inhibitors ab einem Preis von 5 €/kg lohnend (siehe Abbildung 35). Bei einer Reduzierung auf ein jährliches Wartungsintervall können 73.800 € eingespart werden. Geht man davon aus, dass eine Spülung zur Entfernung von mineralischen Ausfällungen nur einmal im Jahr durchgeführt werden müsste, könnte der Inhibitor etwa 8 €/kg kosten, um den Break-Even-Point mit dem Szenario der vierteljährlichen Wartungsarbeiten ohne Inhibitoreinsatz zu erreichen.

Die betrachteten Szenarien zeigen, dass der Einsatz eines Inhibitors sowohl in der wärmeproduzierenden Anlage Unterhaching als auch in den stromproduzierenden Anlagen Dürrnhaar und Kirchstockach Kosten einsparen kann, wenn das Intervall zur Entfernung von Ausfällungen von einer vierteljährlichen Wartung auf eine halbjährliche oder jährliche Wartung ausgeweitet werden kann. Die jeweiligen standortspezifischen Einsparungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12: Einsparung von Kosten bei den betrachteten Szenarien im Gegensatz zu einer vierteljährlichen Wartung ohne Inhibitoreinsatz**

<b>Standort</b>	<b>Einsparung bei Halbjährliche Wartung</b>	<b>Einsparung bei Jährlicher Wartung</b>
Unterhaching	22.680 €	78.280 €
Dürrnhaar	27.587 €	73.875 €
Kirchstockach	26.789 €	73.077 €

### 3 Entwicklung von Analysemethoden

Ein wesentliches Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von Nachweisverfahren für den Scalinginhibitor NC47.1. B. Für die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit des Inhibitors unter Anaeroben Bedingungen wurden an der Hochschule Merseburg Abbaueversuche über einen langen Zeitraum angesetzt. Dabei handelt es sich um Glasgefäße mit Geothermiefluid, Gestein und einem Stahlcoupon, der mit Mikroorganismen aus einer Probe von einer Geothermieanlage inokuliert wurde. Die Ansätze wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen des Inhibitors versehen. Über die Standzeit des Versuches wurden in regelmäßigen Abständen die Zusammensetzung der Gasphase, und der Gehalt organischer Säuren und Sulfate in der Flüssigphase bestimmt. Zum Abschluss der Versuchsreihe wurden von der Hochschule Merseburg molekularbiologische Untersuchungen durchgeführt. Diese sind jedoch nicht Gegenstand der Arbeit.

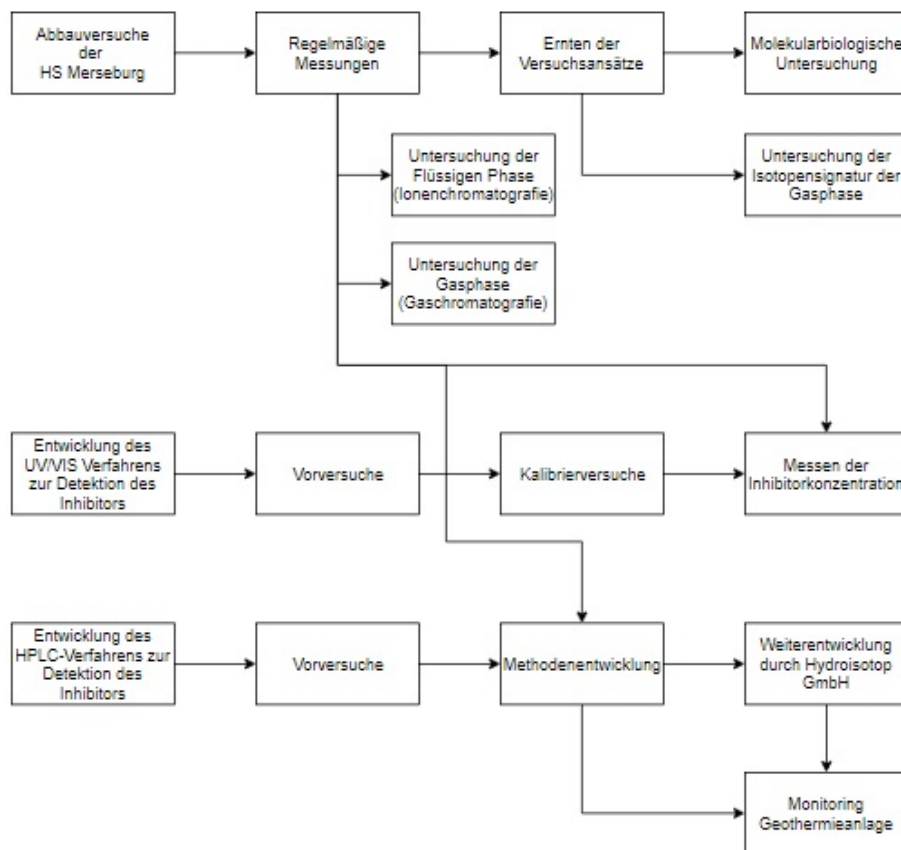


Abbildung 36: Übersicht des Arbeitsablaufes bei der Entwicklung der Verfahren

Zeitgleich verlief die Entwicklung der in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren zur Detektion des Inhibitors. Proben aus den Abbaueversuchen wurden mit den entwickelten Verfahren gemessen, bzw. wurden auch für die Entwicklung der Versuche verwendet. Eine Übersicht über den Arbeitsablauf ist in Abbildung 36 dargestellt. In diesem Abschnitt werden die Methoden vorgestellt, und die Entwicklung der Verfahren beschrieben.

## 3.1 Material und Methoden

### 3.1.1 Inhibitormessung mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie

Der Nachweis mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie ist ein schnelles und relativ einfaches Verfahren mit dem die Konzentration des Inhibitors in einer wässrigen Lösung bestimmt werden kann. Das Verfahren basiert auf dem US Patent US4894346 (Methods for the Colorimetric Determination of Polycarboxylates in Aqueous Systems) welches zum Nachweis von Polycarboxylaten in wässrigen Lösungen entwickelt wurde (Myers *et al.* 1990). Die Anwendbarkeit des Verfahrens zum Nachweis des Inhibitors NC47.1 B wurde durch diese experimentelle Arbeit demonstriert.

#### *Geräte und Chemikalien*

Geräte	Chemikalien
Spektralphotometer	Pinacyanolchlorid
Halb-Mikro-Küvetten (Plexiglas)	Geothermiefluid
Pipetten (10 µl, 100 µl, 1000 µl)	Inhibitorlösung NC47.1 B
Maßkolben (50 ml)	Dest. Wasser
Bechergläser (100 ml)	Proben
Spritze mit Spritzenfilter (0,2 µm)	

Für die Messung wurde ein Spektralphotometer der Marke SPECORD™ der Firma Jena Analytik verwendet. Pinacyanolchlorid wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Geothermiefluid und Inhibitor NC47.1 B stammen aus dem Betrieb der Geothermieanlage Unterhaching. Reinstwasser wurde mit einer Filteranlage (Sartorius) im Labor hergestellt. Als Beispielproben diente eine Versuchsreihe zur Beobachtung des mikrobiologischen Abbaus des Inhibitors.

#### *Durchführung*

##### *Vorbereitung der Färbelösung*

Zur Herstellung der Färbelösung wurden 19,4 mg Pinacyanolchlorid im Maßkolben gelöst und mit Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt. Die resultierende Färbelösung entspricht einer Konzentration von 1 mmol/L. Unmittelbar vor der Verwendung wurde die Färbelösung mit einer Spritze mit Spritzenfilter (45 µm) filtriert, um eine Beeinflussung der Messung durch ungelöste Farbstoffpartikel zu vermeiden. Als Standard zur Kalibrierung wurden 100 µl Inhibitorlösung im Maßkolben mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt (entspricht 1000 ppm v/v) und daraus eine Verdünnungsreihe hergestellt.

##### *Probenvorbereitung*

In den Halb-Mikro-Küvetten wurden jeweils 30 µl der Färbelösung und 10 µl der Probenlösung mit destilliertem Wasser auf 1000 µl aufgefüllt. Um eine vergleichbare Matrix gegenüber den Proben zu erhalten, wurde den Standardküvetten jeweils 10 µl des

Geothermiefluids zugesetzt. Der Inhalt der Küvetten wurde vor dem Messen durch wiederholtes Aufnehmen mit einer 1000 µl Pipette homogenisiert.

### **Messung**

Zur Messung wird mit dem Spektralphotometer die Absorption bei 600 nm aufgenommen. Abbildung 37 zeigt ein typisches Spektrum für eine Standardküvette mit einer Konzentration von 500 ppmv. Die Absorption zeigt bei 600 nm ein Minimum, welches auf die Interaktion des Farbstoffes mit den aktiven Seitenketten des Inhibitors NC47.1B zurückzuführen ist. Mithilfe dieses Messwertes kann mit der beschriebenen Methode eine lineare Kalibrierung über einen breiten Messbereich (10 ppm – 500 ppm) aufgenommen werden. Bei sehr hohen (größer als 500 ppm) und sehr niedrigen (kleiner als 10 ppm) Inhibitorkonzentrationen muss der Faktor der Verdünnung angepasst werden. Niedrige Inhibitorkonzentrationen konnten mit einer Verdünnung von 100 µl Probenlösung auf 1000 µl Reinstwasser bestimmt werden, für sehr hohe Inhibitorkonzentrationen kann eine Verdünnung von 1 µl Probenlösung auf 1000 µl Wasser verwendet werden.

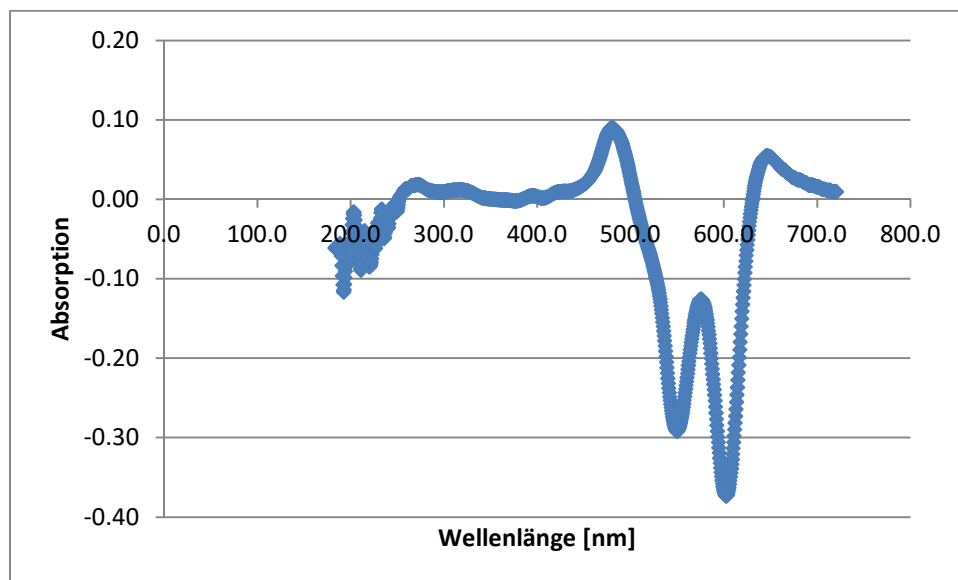


Abbildung 37: Typisches Spektrum einer UV/VIS-Messung, Probe: Standard 500 ppm

### 3.1.2 Inhibitormessung mithilfe der HPLC

Der Nachweis des Scaling-Inhibitors NC47.1B mithilfe der HPLC (High Performance Liquid Chromatography) liefert, verglichen mit dem vorhergehend beschriebenen Schnelltest, präzise Ergebnisse insbesondere für sehr geringe Inhibitorkonzentrationen (kleiner als 10 ppm). Es wurde in enger Zusammenarbeit mit der Firma Hydroisotop GmbH entwickelt. Die grundsätzliche Idee des Verfahrens ist es, die Inhibitormoleküle durch eine chemische Modifikation mit dem Fluoreszenzdetektor einer HPLC detektierbar zu machen. Ähnliche Verfahren wurden etwa zur Detektierung von Zuckerderivaten (Zhang *et al.* 1991), und zur Analyse von Blutzucker verwendet (Yuh *et al.* 1998).

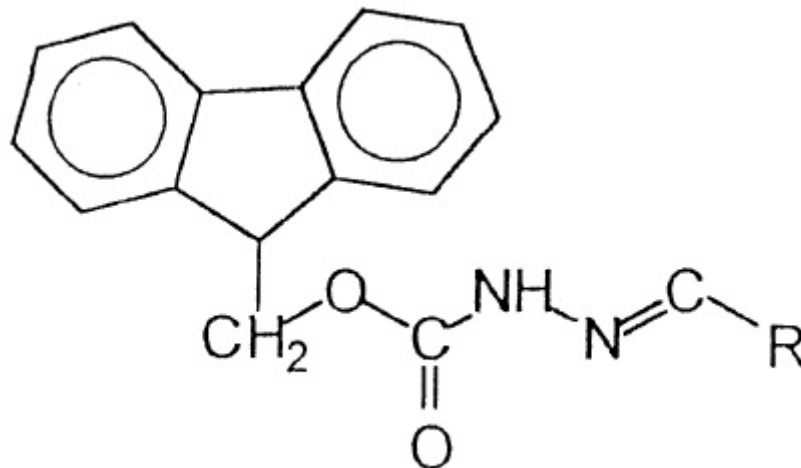


Abbildung 38: Fmoc-Hydrazonderivat (Fluorenylmethoxycarbonyl), R stellt das Zielmolekül dar (Yuh, Chen, Chiang 1998)

Zur Derivatisierung wird ein Fmoc-Hydrazin (Fluorenylmethoxycarbonyl, siehe Abbildung 38) verwendet. Das Fmoc-Molekül ist durch die aromatischen Gruppen sehr gut mit einem Fluoreszenzdetektor nachweisbar. Als Hydrazin reagiert das Molekül insbesondere mit Aldehyd- und Ketongruppen im Zielmolekül (Zhang, Cao, Hearn 1991). Der Inhibitor NC47.1B weist sowohl an der Polysaccharid-Hauptkette, als auch an den Polycarboxyl-Seitenketten eine Vielzahl von möglichen Angriffspunkten für eine Reaktion auf. Das Hydrazin reagiert auch mit organischen Verunreinigungen in der Probe, jedoch können diese durch die HPLC vom Analyten getrennt werden. Auf diese Weise ist ein Nachweis im niedrigen ppm-Bereich möglich.

## **Geräte und Chemikalien**

<b>Geräte</b>	<b>Chemikalien</b>
HPLC	Laufmittel: Wasser, Acetonitril
Pipetten	FMOC-Hydrazin in Acetonitril (0,01 mol/L)
HPLC-Vials	DMSO
Trockenschrank	Essigsäure, konz.
	Proben

## **Durchführung**

### **Probenvorbereitung**

Zur Vorbereitung der Messung wird die wässrige Probe in einer HPLC-Vial vollständig eingedampft. Das Eindampfen kann in der Messvial in einem Trockenschrank bei milden Temperaturen (~60 °C) erfolgen. Vorversuche zeigten, dass der Inhibitor unter diesen Bedingungen stabil bleibt. Das notwendige Probenvolumen muss der zu erwartenden Konzentration angepasst werden. Für Thermalwasser mit einer Inhibitorkonzentration von 10 ppm hat sich ein Probenvolumen von 1 ml bewährt. Für die Spurenanalytik sollte das Volumen entsprechend erhöht werden. Der trockene Rückstand wird in 890 µl DMSO gelöst. Acetonitril löst den Inhibitorrückstand nicht vollständig und ist daher als Lösungsmittel für die Derivatisierung ungeeignet. Anschließend wird der Vial 100 µl Eisessig und 10 µl der FMOC-Hydrazinlösung (0,01 mol/L; 26 mg auf 10 ml Acetonitril) zugegeben. Für sehr geringe Inhibitorkonzentrationen kann die FMOC-Hydrazinkonzentration verringert werden. Versuche zeigten jedoch, dass eine Konzentration von 0,001 mol/L (2,6 mg auf 10 ml Acetonitril) für eine Thermalwasserprobe mit 5 ppm Inhibitorkonzentration kein verwertbares Ergebnis liefert, da das FMOC-Hydrazin vollständig umgesetzt wird.

Die Reaktionsmischung wird für 180 Minuten bei 65 °C in einem Trockenschrank oder Wasserbad erhitzt. Die Messung kann direkt im Anschluss erfolgen. Falls die Analyse zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen soll, sind die Proben in der Zwischenzeit kühl zu lagern, da das FMOC-Hydrazon bei Raumtemperatur langsam zerfällt.

### **Messung**

Die Messung mit der HPLC erfolgt mit einer Raptor Core-Shell 2,7 µm Säule, stetige Rampe (0-80 % über 25 min), 40 °C Ofentemperatur mit 0,1 µl Injektionsvolumen. Bei sehr niedrigen Inhibitorkonzentrationen sollte das Injektionsvolumen erhöht werden, allerdings besteht die Gefahr dass der Peak des FMOC-Hydrazins den Messbereich verdeckt. Wird die Säule mit der Markiersubstanz überladen erfolgt keine saubere Trennung der Peaks und das Chromatogramm „verschmiert“. Eine Überladung kann auch die nachfolgenden Messungen beeinträchtigen, wenn sich noch Reste des FMOC-Hydrazins auf der Säule befinden.

## Auswertung

Abbildung 39 zeigt ein typisches Chromatogramm für eine Thermalwasserprobe. Der erste Peak bei etwa 9 min korreliert mit der Inhibitorzugabe, und stellt den Analytenpeak dar. Peak Nr. 2 ist auf das nicht verbrauchte FMOc-Hydrazin zurückzuführen. Dieser Peak ist sehr stark ausgeprägt. Wenn das Injektionsvolumen zu stark erhöht wird, überlädt dieser Peak die HPLC-Säule und verdeckt damit die nachfolgenden Peaks. Die Peaks 3, 4 und 5 ab 10,5 min sind auf Nebenprodukte der Reaktion mit dem Analyten zurückzuführen. Möglicherweise handelt es sich um Monomerreste oder Abbaufragmente. In Abbildung 40 ist eine Messung derselben Probe mit 5 ppm Inhibitorkonzentration mit einer DuPont BioSeries C-18 5,0 µm HPLC-Säule dargestellt. In diesem Fall erfolgte die Trennung der Reaktionsprodukte unvollständig.

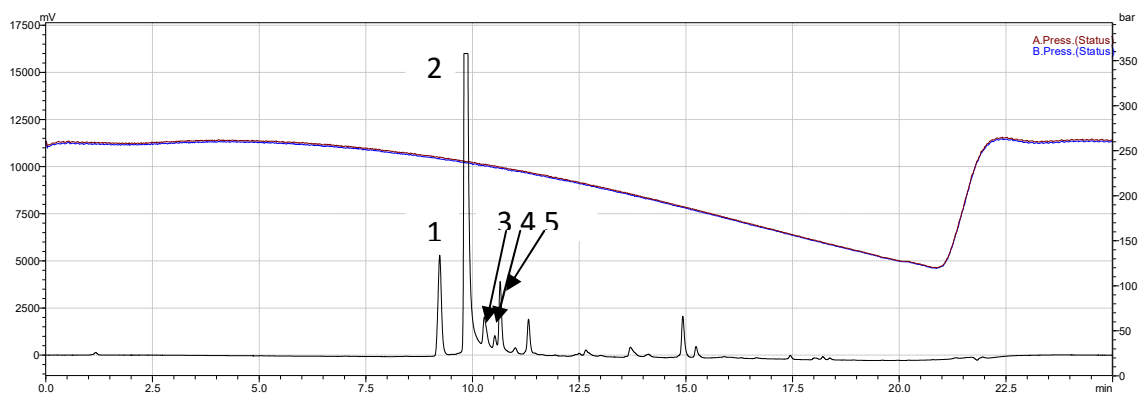


Abbildung 39: Chromatogramm einer Thermalwasserprobe mit 5ppm Inhibitorkonzentration, Raptor Core-Shell 2,7 µm Säule, 1: Analyt; 2: FMOc-Hydrazin, 3-5: Reaktionsprodukte mit Analyten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar

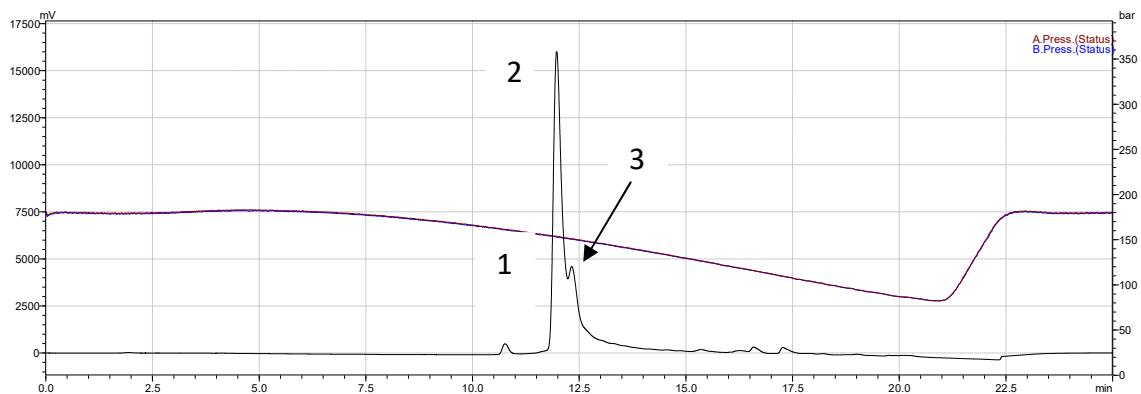


Abbildung 40: Chromatogramm einer Thermalwasserprobe mit 5ppm Inhibitorkonzentration, DuPont BioSeries C-18 5,0 µm Säule, 1: Analyt; 2: FMOc-Hydrazin, 3: Reaktionsprodukte mit Analyten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar

### 3.1.3 Messung der Zusammensetzung des Gasraumes durch Gaschromatografie

Zur Beobachtung des biologischen Abbaus über die Bildung gasförmiger Abbauprodukte wurde die Gaszusammensetzung der Versuchsansätze über den Versuchszeitraum untersucht. Von den Versuchsansätzen A und B wurde in regelmäßigem Abstand über einen Zeitraum von 300 Tagen bei Probenreihe A, und 150 Tagen bei Probenreihe B Gas entnommen, und mittels Gaschromatografie untersucht. Das Gas wurde mit einer Spritze mit Kanüle direkt aus dem Gasraum über der Flüssigkeit entnommen und in den Gaschromatografen injiziert. Während der Messung wurde der Gehalt an Helium, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und CO<sub>2</sub> aufgezeichnet. Die Probennahme und Vermessung wurde von Frau Dr. Beate Schulz an der Hochschule Merseburg durchgeführt.

#### ***Geräte und Chemikalien***

Geräte	Chemikalien
Gaschromatograf	Inertgas (Argon)
Spritzen mit Kanülen	Kalibrieratmosphäre
Probengefäße mit Kunststoffmembran	

#### ***Durchführung***

Die Kunststoffmembran der Probengefäße wurde mit der Kanüle durchstoßen, mit der in Inertgas gespülten Spritze wurde eine definierte Menge Gas (500 µl) aus dem Gasraum entnommen. Die Probennahmegefäße standen dabei unter einem leichten Überdruck, sodass das Eindringen von Sauerstoff in die Anaerobe Versuchsumgebung ausgeschlossen werden konnte. Anschließend wurde die Gasprobe direkt in den Inertgasstrom des Gaschromatografen injiziert und vermessen.

#### ***Auswertung***

Zur Auswertung wurden die gemessenen Chromatogramme mit einer Kalibrieratmosphäre mit definierten Gaskonzentrationen der Analyten Sauerstoff, Wasserstoff, CO<sub>2</sub>, Methan und N<sub>2</sub> verglichen.



### 3.2 Versuchsplanung

Als Proben für den Test der entwickelten Verfahren wurden Versuchsansätze zum biologischen Abbau des Inhibitors verwendet. Für die Abbauprobversuche wurden Glasflaschen mit 1 L Volumen mit Fluid aus einer Geothermieanlage gefüllt. Die Flaschen enthalten, bis auf zwei Kontrollansätze, zudem Gestein und jeweils einen „Stahlcoupon“, eine Stahlplatte mit definierten Abmessungen an der das Korrosionsverhalten und die Filmbildung beobachtet werden soll. Den verschiedenen Versuchsansätzen wurde jeweils eine definierte Menge des Inhibitors NC47.1B zugegeben (siehe Tabelle 13 und 14). Die Dosierung erfolgte volumetrisch mit der Annahme dass 80 µl Inhibitorlösung auf 800 ml Fluid einer Konzentration von 100 ppm entsprechen. Die Behälter wurden über einen Zeitraum von mehreren Monaten bei 40 °C konstanter Temperatur gelagert. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

**Tabelle 13: Probenreihe A, Abbauprobversuche**

Probenbezeichnung	Ursprüngliche InhibitorKonzentration
A1	Keine Inhibitorzugabe
A2	Keine Inhibitorzugabe
A3	500 ppm
A4	100 ppm
A5	100 ppm
A6	500 ppm
A7	500 ppm
A8	1000 ppm
A9	1000 ppm

**Tabelle 14: Probenreihe B, Abbauprobversuche**

Probenbezeichnung	Ursprüngliche InhibitorKonzentration
B1	Keine Inhibitorzugabe
B2	Keine Inhibitorzugabe
B3	500 ppm
B4	100 ppm
B5	100 ppm
B6	500 ppm
B7	500 ppm
B8	1000 ppm
B9	1000 ppm

**Tabelle 15: Versuchsbedingungen Abbauprobversuche**

Lagertemperatur	40 °C
Versuchsstart A	27.02.18
Versuchsstart B	19.04.18
Inokulation	Abrieb aus Wärmetauscher, Unterhaching

### 3.2.1 Nachweis mit UV/VIS-Verfahren

#### *Vorversuche*

Für die Entwicklung des Nachweisverfahrens wurden mehrere Vorversuche mit unterschiedlichen Versuchsparametern aufgenommen. Es wurden verschiedene Farbstoffe und Analytkonzentrationen erprobt. Zu den Farbstoffen gehören:

- Brilliantblau FCF
- Eriochromschwarz T
- Quinaldinblau

Für die ersten Versuche wurden Plexiglasküvetten mit einem Fassungsvermögen von 1 ml vorbereitet. Die Konzentration des Analyten wurde auf 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm angepasst. Farbstoff wurde als Lösung von 1 mmol/L vorbereitet. Brilliantblau FCF mit 42,7 mg in 50 ml Wasser, Eriochromschwarz T mit 49,0 mg in 50 ml Wasser und Quinaldinblau mit 19,4 mg in 50 ml Wasser. Es wurde eine Farbstoffmenge von 10 µl dosiert. Für Quinaldinblau wurde der Farbstoff in Mengen von 10 µl, 20 µl und 30 µl pro Plexiglasküvette erprobt (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Versuchsparameter Vorversuche

Farbstoff	Inhibitorkonzentration	Farbstoffmenge
Brilliantblau FCF	1 ppm, 10 ppm, 100 ppm	10 µl
Eriochromschwarz T	1 ppm, 10 ppm, 100 ppm	10 µl
Quinaldinblau	1 ppm, 10 ppm, 100 ppm	10 µl, 20 µl, 30 µl

#### *Kalibrierversuche*

Nachdem sich durch die Vorversuche eine Versuchsvorschrift wie im Methodenteil beschrieben etabliert hat, wurden Kalibrierversuche mit Quinaldinblau (Pinacyanolchlorid) an Verdünnungsreihen des Analyten in Reinstwasser und Fluid aus der Geothermiebohrung Unterhaching als Matrix aufgenommen. Für die Kalibrierung zwischen 10 ppm und 500 ppm wurde eine Dreifachbestimmung aufgenommen.

Tabelle 17: Versuchsparameter Kalibrierversuche

Inhibitorkonzentration	Schrittweite	Farbstoffmenge
10 ppm – 100 ppm	10 ppm	10 µl
100 ppm – 1000 ppm	100 ppm	30 µl
10 ppm, 50 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 500 ppm	variabel	30 µl

### ***Probenvermessung***

Die Probenreihen A und B wurden mit dem beschriebenen Verfahren vermessen. Dabei wurden mit einer Spritze mit Kanüle jeweils 1 ml Flüssigkeit aus den abgeschlossenen Probenbehältern entnommen. Zur Vermessung wurden jeweils 10 µl der Probensubstanz in den Plexiglasküvetten auf 1000 µl verdünnt.

### **3.2.2 Nachweis mit HPLC-Verfahren**

#### ***Vorversuche***

Im Laufe der Entwicklung des Messverfahrens wurden unterschiedliche Rezepturen und Methoden zur Probenvorbereitung und Vermessung erprobt. Erste Versuchsansätze wurden bei Reaktionstemperaturen von 150 °C und Reaktionszeiten zwischen 5 min und 20 min, mit 100 µl Eisessig und 10 µl einer FMOC-Stammlösung (1 mmol/L) in 900 µl DMSO durchgeführt. Es wurden Glucose und Inhibitor in Mengen zwischen 1 µg und 20 µg als Analyt verwendet.

Durch iterative Anpassung der Versuchsparameter wurde die Methode, wie im Methodenteil beschrieben, entwickelt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 65 °C gesenkt und die Reaktionszeit auf 180 min erweitert.

#### ***Probenvermessung***

Die Probenreihen A und B wurden nach dem im Methodenteil beschriebenen Verfahren vorbereitet und vermessen. Zusätzlich wurden auch die Proben S1C-1, S2C-1 und S3C-1 vermessen.

#### ***Weiterentwicklung und Monitoring***

Das Verfahren wurde von Herrn Pichlmaier von der Hydroisotop GmbH weiterentwickelt. Es wurden Mehrfachbestimmungen zur Abschätzung der Genauigkeit des Verfahrens durchgeführt, und erste Messungen an Wasserproben aus der Geothermieanlage Unterhaching zur Etablierung eines Monitoringprogramms durchgeführt.

### **3.2.3 Gasanalyse durch Gaschromatographie**

Um eventuelle Abbauprodukte des mikrobiellen Stoffwechsels zu ermitteln, wurde in regelmäßigen Abständen Gas aus dem Gasraum der Probenreihen A und B entnommen, und mittels Gaschromatographie untersucht. Die Probennahme und Messung wurde von Frau Dr. Beate Schulz an der Hochschule Merseburg durchgeführt.

### **3.2.4 Untersuchung der stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^2\text{H}$ in der Gasphase**

Um den eventuellen biotischen Ursprung von Kohlenstoffverbindungen in der Gasphase zu beurteilen, wurde von vereinzelt Proben der Versuchsreihe B eine Isotopensignatur der Gasphase aufgenommen. Die Untersuchung wurde durch die Firma Hydroisotop GmbH durchgeführt.

### **3.2.5 Untersuchung von Abbauprodukten durch Ionenchromatografie**

Um auf mögliche Abbauprodukte zu schließen wurde die Flüssige Phase der Abbauprobe von Frau Dr. Schulz an der Hochschule Merseburg mit Hilfe der Ionenchromatografie untersucht. Dabei wurde insbesondere der Gehalt an gelöstem Sulfat und organischen Säuren beobachtet und mit Kontrollansätzen verglichen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der in der Versuchsplanung beschriebenen Messungen beschrieben und diskutiert.

### 4.1 Nachweis mit UV/VIS-Verfahren

#### 4.1.1 Vorversuche

Die Vorversuche dienten der Entwicklung des Nachweisverfahrens. Es wurden verschiedene metachromatische Farbstoffe in unterschiedlichen Mengen für den Nachweis des Inhibitors NC47.1B erprobt. Die Verdünnung des Analyten wurde ebenfalls variiert.

#### *Vorversuche mit Brilliantblau FCF*

Brilliantblau FCF ist ein metachromatischer Farbstoff (siehe Abbildung 41). Er wird in Lebensmitteln, Waschmitteln und anderen Haushaltsartikeln verwendet (zusatzstoffe-online.de 11/17/2011). In neutraler Lösung weist der Farbstoff ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{Max}}=630$  nm auf. Bei sinkendem pH-Wert schlägt die Farbe von Blau nach Grün und Gelb um. Während der Vorversuche wurde mit dem gelösten Inhibitor bei pH 7 ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{Max}}=590$  nm beobachtet (siehe Abbildung 42)

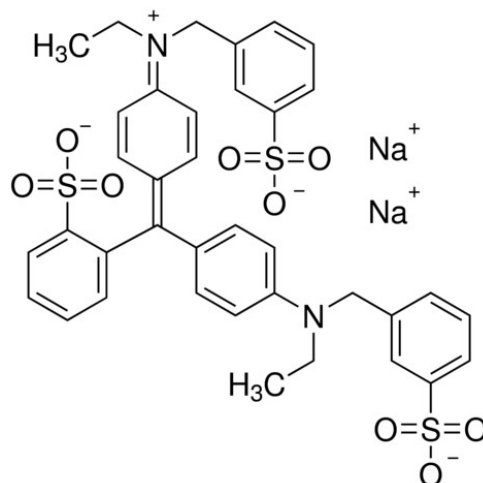


Abbildung 41: Strukturformel Brilliantblau FCF (Sigma Aldrich)

Es wurden Küvetten mit Analytkonzentrationen von 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm vorbereitet und vermessen. Der Versuch zeigte, dass eine Korrelation zwischen gemessener Extinktion bei 590 nm und der Inhibitorkonzentration besteht (siehe Abbildung 43).

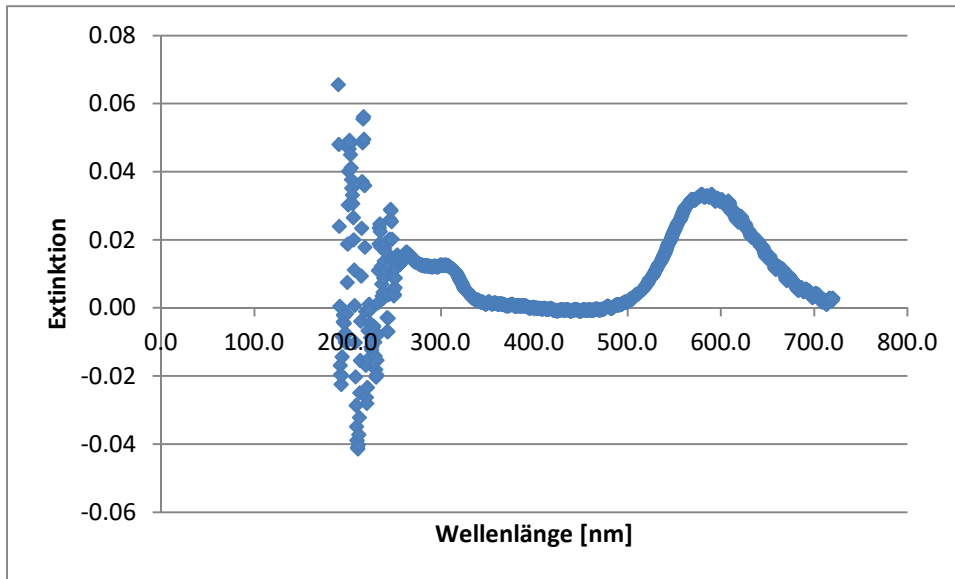


Abbildung 42: Spektrum eines Vorversuches mit Brilliantblau, 10ppm InhibitorKonzentration

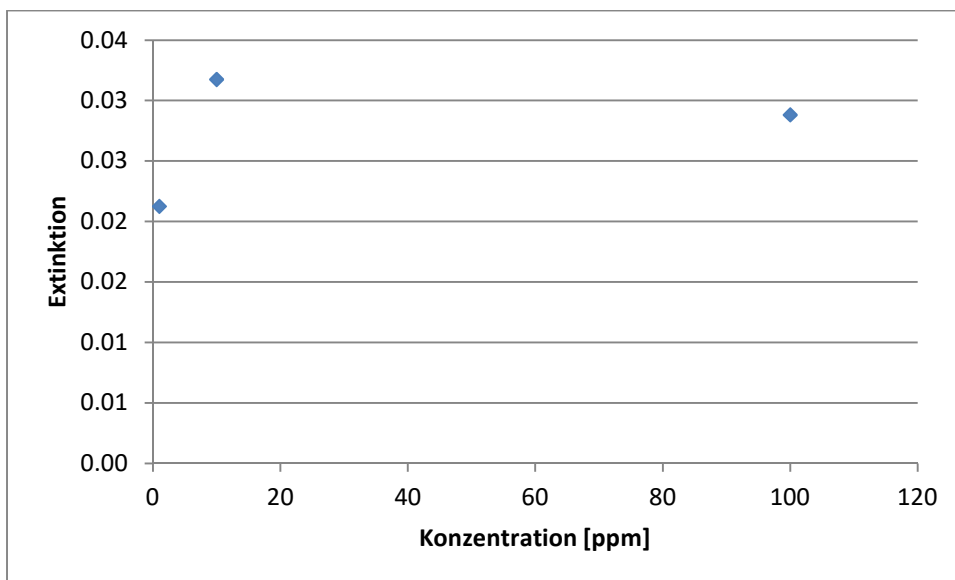


Abbildung 43: Messung mit 10 µl Brilliantblau, Analytkonzentrationen bei 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm,  $\lambda_{\text{Max}}=590 \text{ nm}$

Die Empfindlichkeit der Messung mit Brilliantblau ist jedoch zu gering für eine analytische Auswertung. Die Messung für 100 ppm Analytkonzentration fiel geringer aus als die Messung bei 10 ppm. Dies deutet auf eine hohe Ungenauigkeit hin. Aus diesem Grund wurde Brilliantblau FCF als Farbstoff für die Weiterentwicklung des Nachweisverfahrens nicht weiter verfolgt.

### ***Vorversuche mit Eriochromschwarz T***

Als möglicher Kandidat für ein analytisches Nachweisverfahren wurde auch der Farbstoff Eriochromschwarz T erprobt. Dieser Farbstoff findet in der Komplexometrie Anwendung (siehe Abbildung 44). Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs wurde bei  $\lambda_{\text{Max}}=510$  nm beobachtet.

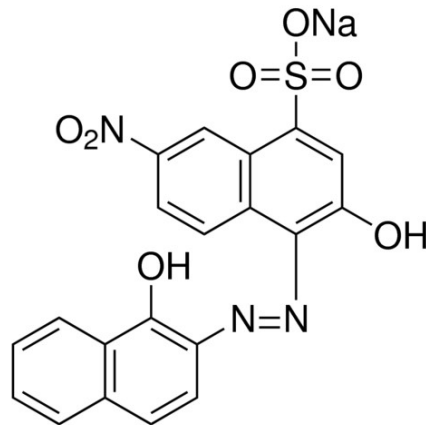


Abbildung 44: Strukturformel Eriochromschwarz T (Sigma Aldrich)

Es konnte bei den Vorversuchen kein Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und gemessenem Absorptionsmaximum festgestellt werden. Für die Weiterentwicklung des Nachweisverfahrens für den Inhibitor NC47.1B wurde der Farbstoff nicht weiter betrachtet.

### ***Vorversuche mit Quinaldinblau***

Der metachromatische Farbstoff Quinaldinblau (Pinacyanolchlorid, siehe Abbildung 45) wurde als Kandidat für die Entwicklung eines analytischen Nachweisverfahrens erprobt. Die Auswahl erfolgte durch die Empfehlung im US Patent US4894346 (Methods for the Colorimetric Determination of Polycarboxylates in Aqueous Systems), in dem sich dieser Farbstoff für den Nachweis von Polycarboxylaten in wässrigen Lösungen bewährt hat (Myers, Fink, Corp 1990).

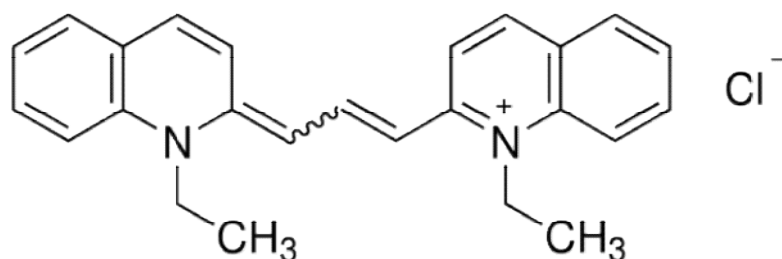


Abbildung 45: Strukturformel Quinaldinblau (Sigma Aldrich)

Der Farbstoff zeigte im UV/VIS-Spektrum zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{Max}1} = 550$  nm und  $\lambda_{\text{Max}2} = 600$  nm (siehe Abbildung 46). Für die Auswertung wird das Absorptionsmaximum bei 600 nm verwendet, da dieses unter Einfluss des Geothermiefluids deutlicher ausgeprägt erscheint.

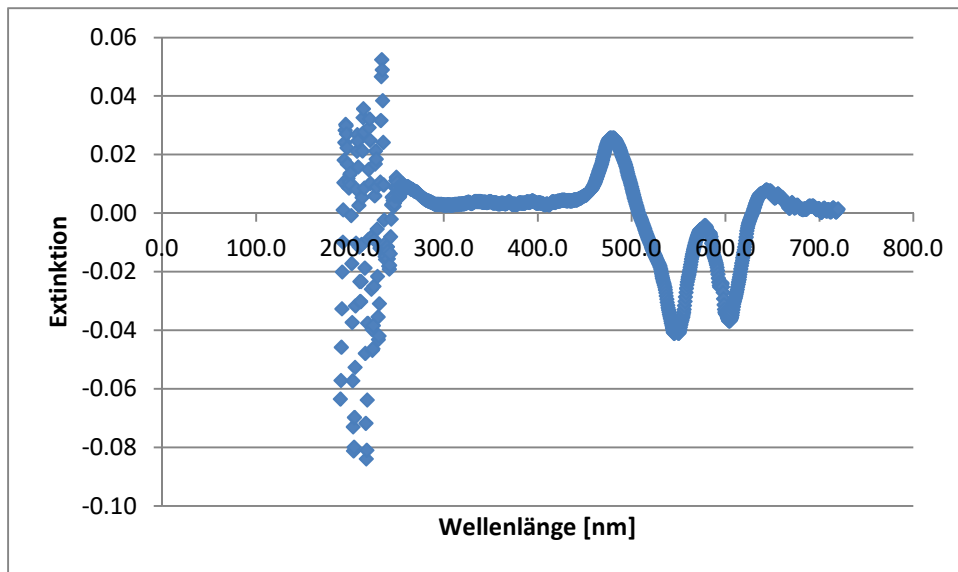


Abbildung 46: Spektrum eines Vorversuches mit Quinaldinblau, 1 ppm Inhibitorkonzentration

Die Vorversuche zeigen, dass eine Korrelation zwischen der gemessenen Adsorption bzw. Extinktion und der Inhibitorkonzentration besteht (siehe Abbildung 47). Die Empfindlichkeit der Messung ist deutlich höher als bei dem Vorversuch mit Brilliantblau. Allgemein definiert sich die Empfindlichkeit aus der Differenz der Messwerte in Bezug auf die Analytkonzentration:

$$E = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta \text{Extinktion}}{\Delta \text{Konzentration}} \quad 21$$

E steht dabei für die Empfindlichkeit der Messung,  $\Delta y$  für die Veränderung des Messwertes und  $\Delta x$  für die Differenz der Konzentration des Analyten. Für die Versuche mit Brilliantblau ergibt sich damit eine Empfindlichkeit von  $E_1 = 7,56 \times 10^{-7} \text{ ppm}^{-1}$ , und für Quinaldinblau  $E_2 = 9,21 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$  (vergleiche Abbildung 43 und 47). Wie im Versuch mit Brilliantblau ergibt sich auch in diesem Fall eine hohe Ungenauigkeit. Die in Abbildung 47 dargestellte Abhängigkeit zwischen gemessener Extinktion und Inhibitorkonzentration kann als nicht-linear interpretiert werden. Wiederholungsmessungen zeigten jedoch, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion und der Analytkonzentration besteht, dieser aber durch eine hohe Ungenauigkeit stark fehlerbehaftet war. Die Genauigkeit der Messung wurde in Folgeversuchen durch eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration und ein Filtrieren der Farbstofflösung vor der Verwendung deutlich erhöht. In Abbildung 48 ist eine Messreihe mit Analytkonzentrationen von 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm nach dem im Methodenteil beschriebenen Verfahren dargestellt. Es ergab sich eine lineare Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden von  $R^2 = 0,998$ . Die auf diese Weise erarbeitete Versuchsvorschrift wurde für die nachfolgenden Kalibrierversuche und Messungen verwendet.



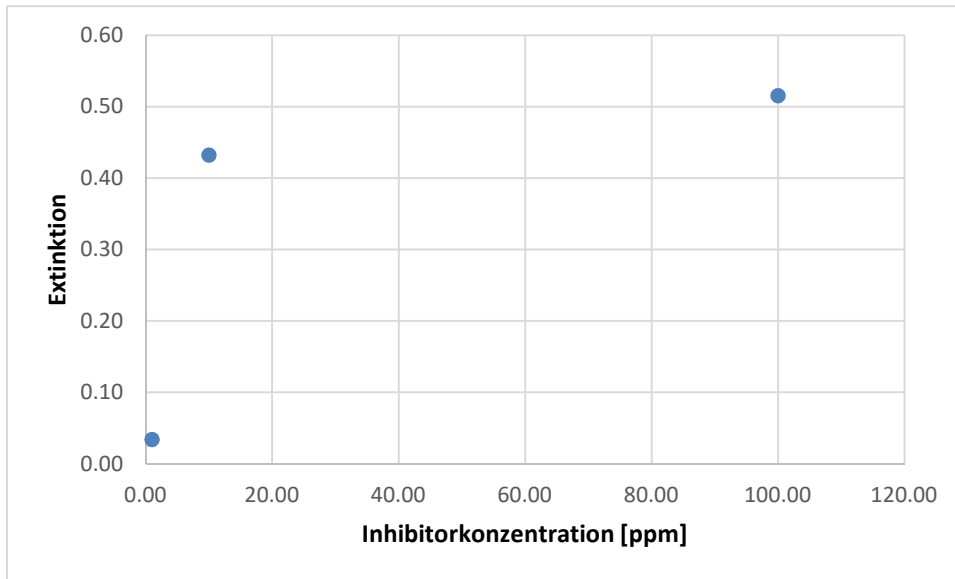


Abbildung 47: Messung mit 10 µl Quinaldinblau, Analytkonzentrationen bei 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm,  $\lambda_{\text{Max}} = 600 \text{ nm}$

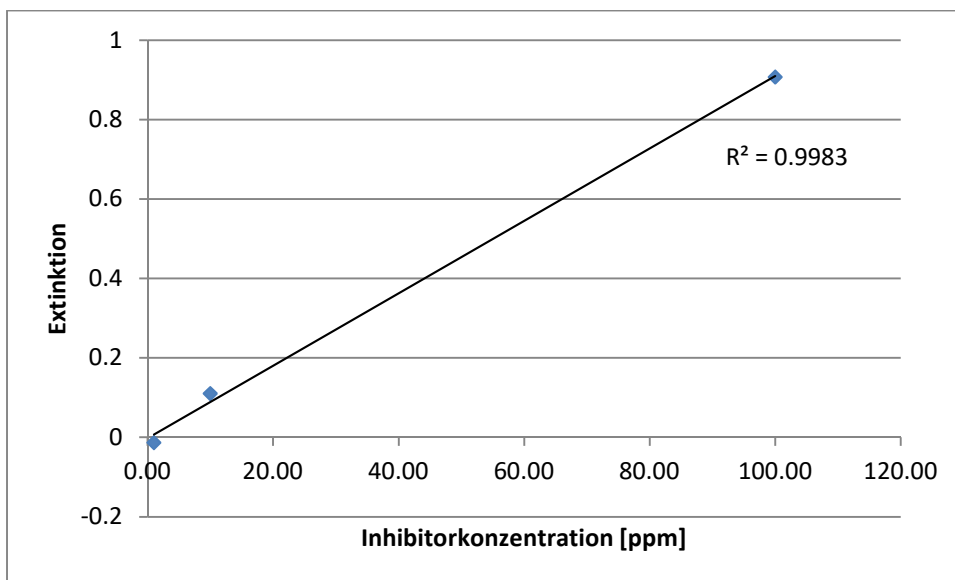


Abbildung 48: Messung mit 30 µl Quinaldinblau, Analytkonzentrationen bei 1 ppm, 10 ppm und 100 ppm,  $\lambda_{\text{Max}} = 600 \text{ nm}$

#### 4.1.2 Kalibrierversuche

Nach der Festlegung der Versuchsvorschrift wurden Kalibrierversuche durchgeführt. Dafür wurden Verdünnungsreihen mit Lösungen des Inhibitors in Geothermiefluid hergestellt und in Plexiglasküvetten vermessen. Dabei fiel auf, dass die Empfindlichkeit der Messung gegenüber einer Inhibitorlösung in Reinstwasser deutlich abnimmt. Während in Reinstwasser bei 100 ppm Inhibitorkonzentration eine Extinktion von etwa 0,90 gemessen wird, nimmt dieser Wert bei Zugabe des Geothermiefluids auf 0,28 ab (vergleiche Abbildung 48, 49). Dies ist durch die Interaktion von gelösten Bestandteilen im Geothermiefluid erklärbar. Dies bedeutet jedoch auch, dass für jede Messung eine neue Kalibrierung erstellt werden muss, um Matrixeffekte zu kompensieren.

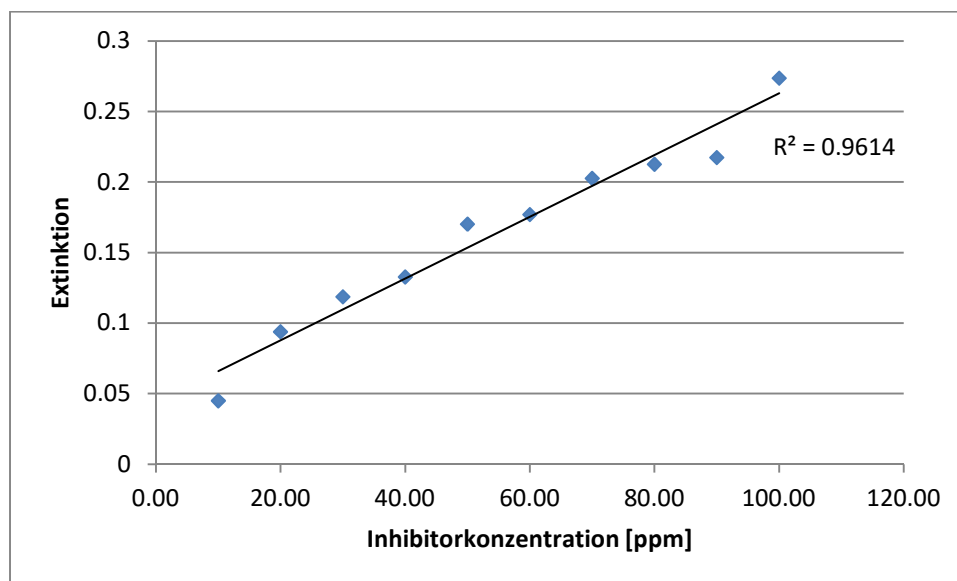


Abbildung 49: Kalibrierreihe 10 ppm - 100 ppm, Verdünnung 100  $\mu$ l Inhibitorlösung in 1000  $\mu$ l Küvette

Es wurden unterschiedliche Verdünnungen erprobt. Dabei zeigte sich, dass bei niedrigen Verdünnungen des Analyten (100  $\mu$ l Geothermiefluid mit Inhibitor in 1000  $\mu$ l Küvetten) eine bessere Empfindlichkeit der Messung besteht, jedoch auch Störeffekte zunehmen (siehe Abbildung 50). Dies zeigt sich in einem erhöhten Rauschen verglichen mit höheren Verdünnungsstufen mit 10  $\mu$ l Geothermiefluid auf 1000  $\mu$ l Reinstwasser (siehe Abbildung 51). Während der Versuche zeigte sich, dass der Farbstoff auch mit anderen organischen Lösungsbestandteilen interagiert. An einer Versuchsreihe, der eine komplexe Nährstoffmatrix zugegeben wurde, konnte mit dem beschriebenen Verfahren keine ausreichend genaue Bestimmung der Inhibitorkonzentration durchgeführt werden. In Literaturquellen wird ein Verfahren erwähnt, nach dem organische Verunreinigungen durch gezielte chemische Oxidation, z.B. mit Kaliumpermanganat, entfernt werden und somit eine Messung von Polycarboxylaten erlaubt (Myers, Fink, Corp 1990). Da jedoch der Inhibitor NC47.1B mit Hinblick auf eine leichte Abbaubarkeit entwickelt wurde, würde dieser durch eine solche Probenvorbereitung zerstört.

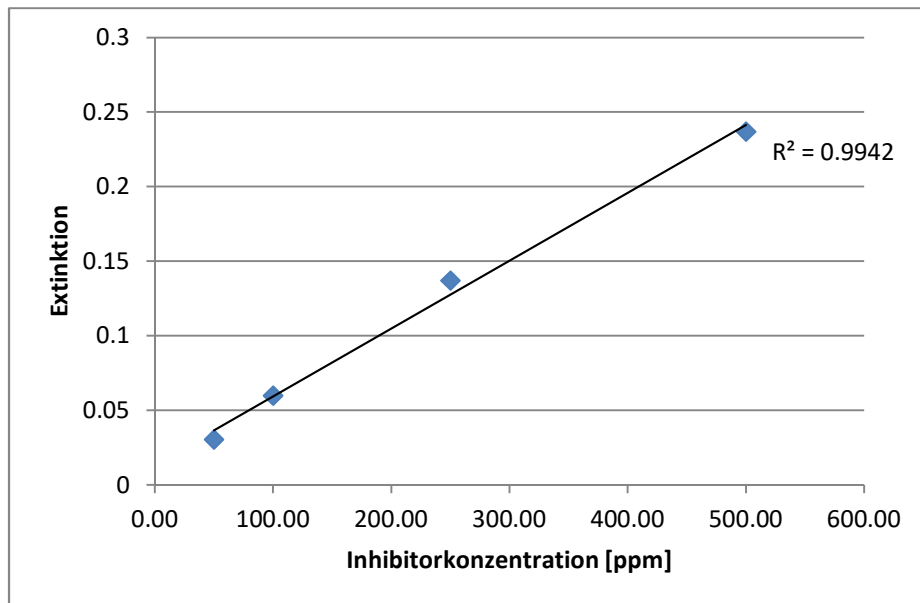


Abbildung 50: Kalibrierreihe 50 ppm - 500 ppm, Verdünnung 10 µl Analyt in 1000 µl Küvette

In Abbildung 45 ist eine Kalibrierreihe über einen Bereich von 50 ppm bis 500 ppm dargestellt. Für Proben mit Analytkonzentrationen über 500 ppm kann der Verdünnungsfaktor weiter erhöht werden, etwa auf 1 µl Probesubstanz in 1000 µl Wasser. Der Versuch zeigt, dass mit dem beschriebenen Verfahren ein großer Messbereich abgedeckt werden kann. Eine Verringerung der Verdünnung auf 100 µl Probesubstanz erlaubt eine Bestimmung von niedrigen Inhibitorkonzentrationen bis 1 ppm (siehe Abbildung 51). Eine weitere Verringerung der Verdünnung verstärkt auch Störeffekte durch die Matrix. Das Verfahren ist daher nicht für eine Spurenanalyse im ppb-Bereich geeignet.

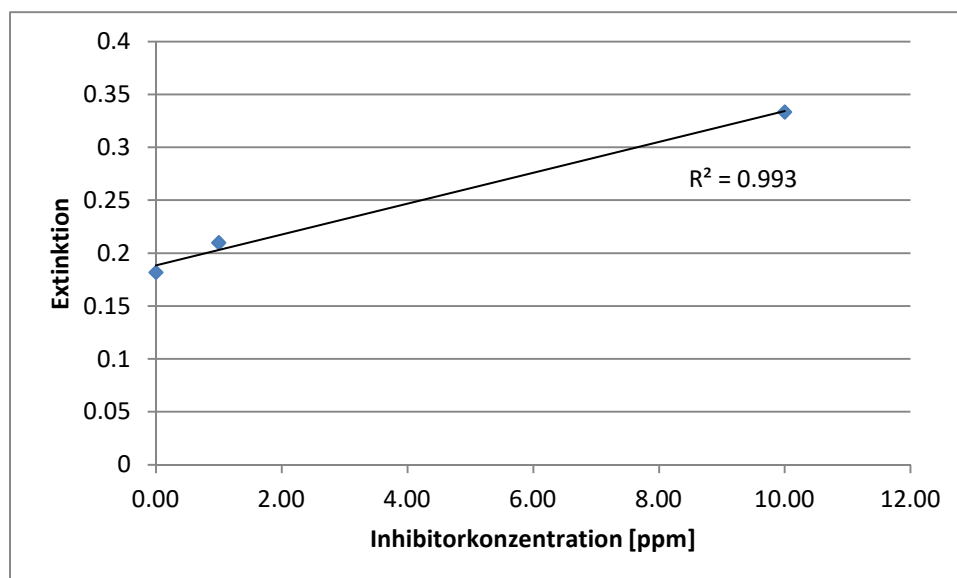


Abbildung 51: Kalibrierreihe, Analytkonzentrationen 0 ppm (leerwert), 1 ppm, 10 ppm, Verdünnung 100 µl Analyt in 1000 µl Küvette

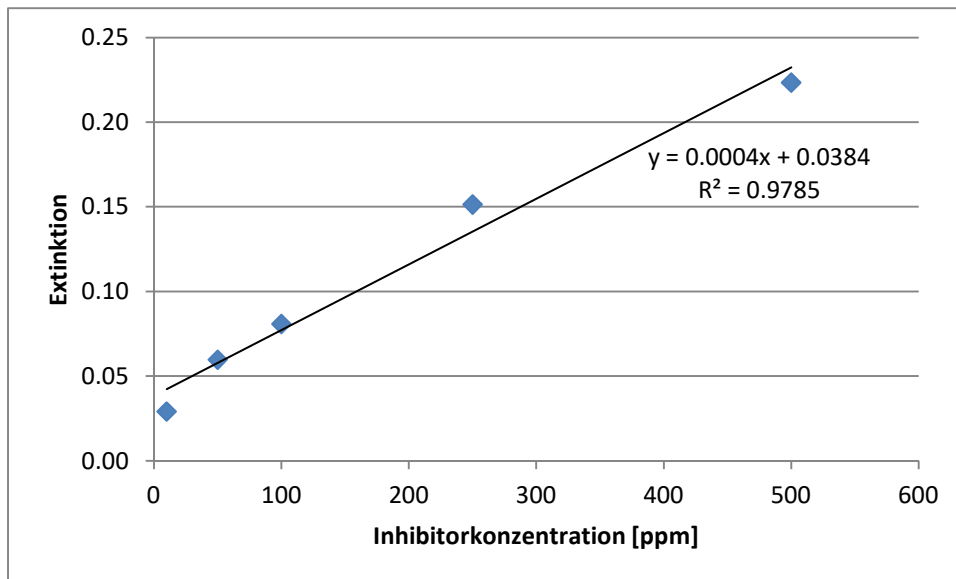


Abbildung 52: Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung, Analytkonzentrationen 10 ppm - 500 ppm, Verdünnung 10 µl Analyt in 1000 µl Küvette

Um die Genauigkeit des beschriebenen Verfahrens zu bewerten, wurde eine Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung aufgenommen. Dazu wurden jeweils vier Plexiglasküvetten mit den Inhibitorkonzentrationen 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm und 500 ppm mit einer Verdünnung von 10 µl auf 1000 µl Wasser vorbereitet und vermessen (siehe Abbildung 52). Die gemessenen Mittelwerte, Standardabweichungen und Konfidenzintervalle für das Konfidenzniveau 95 % sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung, statistische Angaben

Konzentration	500 ppm	250 ppm	100 ppm	50 ppm	10 ppm
Mittelwert	-0.2236	-0.1515	-0.0809	-0.0598	-0.0292
Standardabweichung	0.00484	0.01410	0.00231	0.00996	0.01780
Konfidenzintervall (95%)	0.0047	0.0138	0.0023	0.0113	0.0247

Mit diesen ermittelten Werten kann die Nachweisgrenze, die Erfassungsgrenze und die Bestimmungsgrenze des Verfahrens berechnet werden. Die Nachweisgrenze  $x_N$  wird gemäß DIN 32645 wie folgt berechnet:

$$x_N = \frac{s_y}{b} \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad 22$$

Dabei ist  $s_y$  die Reststandardabweichung,  $b$  die Steigung der Regressionsgeraden,  $t$  der Tabellenwert der  $t$ -Verteilung,  $n$  die Anzahl der Messwerte,  $m$  die Anzahl der Parallelbestimmungen,  $\bar{x}$  der Mittelwert der Messung und  $x_i$  der Messwert (Luthardt). Die Berechnungsvorschrift kann in folgende Form gebracht werden:

$$x_N = \frac{y_c - a}{b}$$

23

Die Parameter a und b sind die Geradenparameter der Regressionsfunktion. Der Parameter  $y_c$  wird als die kritische Größe definiert:

$$y_c = a + \Delta a = a + s_y \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

24

Der Parameter  $\Delta a$  kann aus dem berechneten Konfidenzband abgelesen werden (siehe Abbildung 53). Die Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze lassen sich auf diese Weise auch grafisch bestimmen (Luthardt).

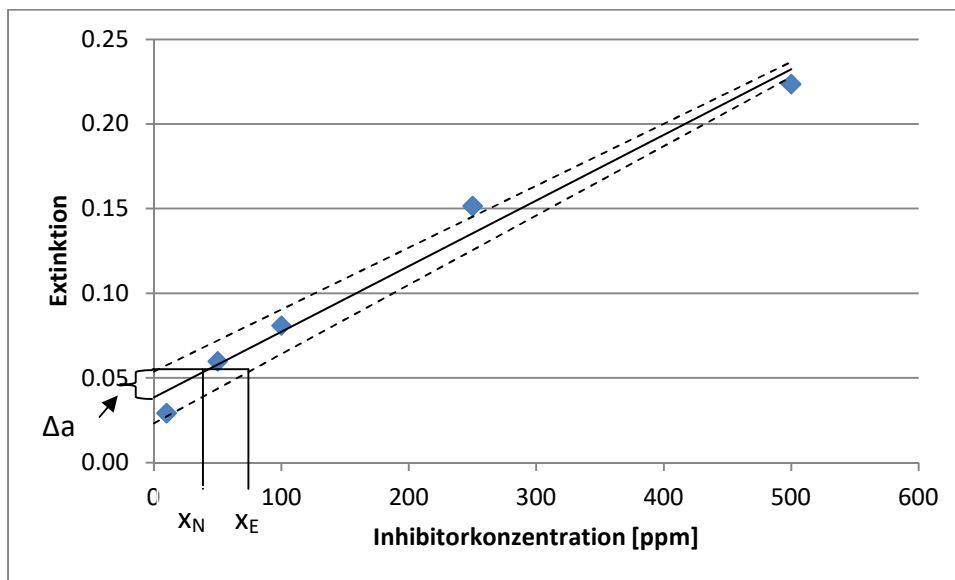


Abbildung 53: Kalibrierreihe mit Mehrfachbestimmung, Konfidenzband und grafische Bestimmung der Nachweisgrenze  $x_N$  und der Erfassungsgrenze  $x_E$

Der Parameter  $\Delta a$  beträgt in diesem Fall 0,0153, damit ergibt sich:

$$x_N = \frac{0,0153}{0,0004} = 38,25 \text{ ppm}$$

25

Die Erfassungsgrenze  $x_E$  berechnet sich aus der Nachweisgrenze:

$$x_E = 2 \cdot x_N = 2 \cdot 38,25 \text{ ppm} = 76,50 \text{ ppm}$$

26

### 4.1.3 Probenvermessung

Die Probenreihen A und B wurden mit dem beschriebenen Verfahren analysiert. Es wurden jeweils 10 µl der Probensubstanz in einer Plexiglasküvette auf 1000 µl verdünnt und gemessen. Zeitgleich wurde eine Kalibrierreihe zwischen 10 ppm und 500 ppm aufgenommen und zur Auswertung verwendet (siehe Abbildung 54).

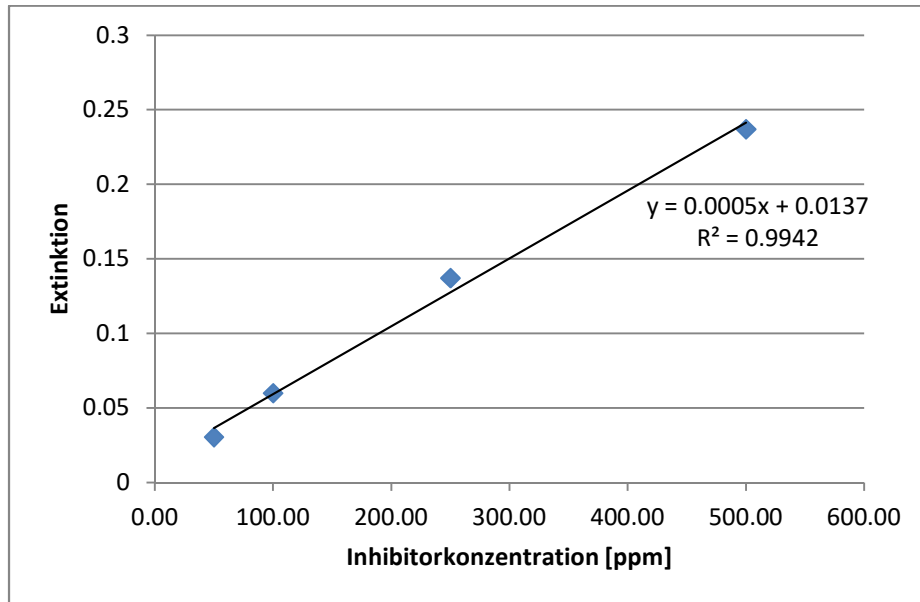


Abbildung 54: Kalibrierreihe mit Kalibrierfunktion für die Auswertung der Messreihen A und B

### Probenreihe A

Die Ergebnisse der Probenreihe A sind in Abbildung 55 dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Abbauersuch, bei dem die mikrobielle Zersetzung des Inhibitors unter anaeroben Bedingungen untersucht wird.

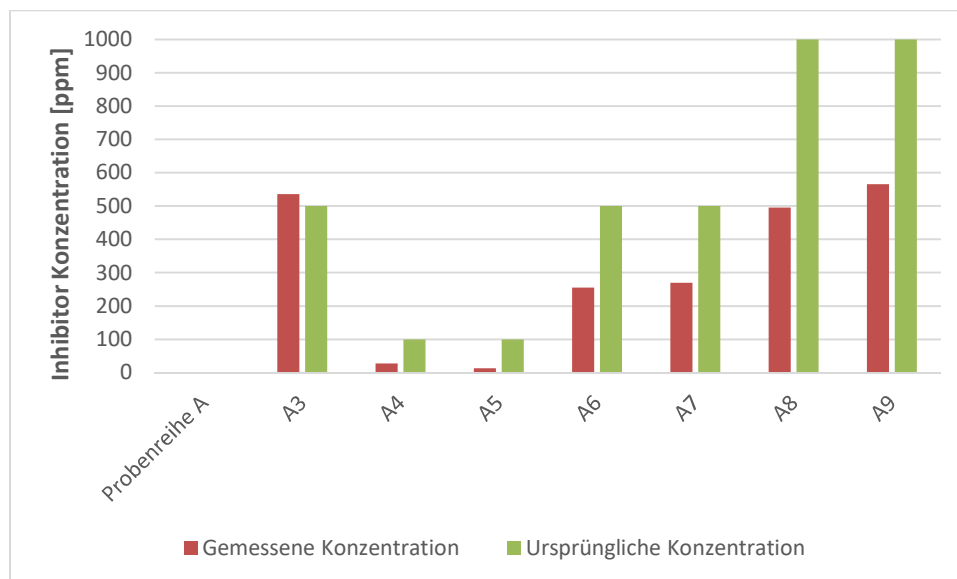


Abbildung 55: Per UV/Vis gemessene Inhibitor-Konzentrationen der Messreihe A (rot) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün)

Tabelle 19: Per UV/VIS gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe A

Probe	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
<b>Gemessene Konzentration</b>	535,7 ppm	27,8 ppm	13,0 ppm	255,0 ppm	269,9 ppm	495,2 ppm	565,2 ppm
<b>Eingewogene Konzentration</b>	500 ppm	100 ppm	100 ppm	500 ppm	500 ppm	1000 ppm	1000 ppm

Die Versuchsansätze für die Versuchsreihe A wurden 107 Tage bei 40 °C unter anaeroben Bedingungen inkubiert. In Abbildung 55 ist neben den gemessenen Konzentrationen auch die Ausgangskonzentration des Inhibitors dargestellt, Tabelle 19 listet die genauen Messwerte auf. Probe A3 stellt eine Kontrollprobe dar, die nicht mit Mikroorganismen angeimpft wurde. Laut den Messwerten hat sich die Konzentration in diesem Ansatz nicht verändert. Dies lässt den Schluss zu, dass der Inhibitor unter den Versuchsbedingungen ohne die Einwirkung von Mikroorganismen über lange Zeit stabil bleibt. Die Proben A4 und A5 enthielten zu Beginn des Versuchs eine Inhibitorkonzentration von 100 ppm, diese ist im Verlauf des Experiments unter die Nachweisgrenze des Messverfahrens (38,25 ppm) gesunken. Die Inhibitorkonzentration der Proben A6 und A7 sind über den Versuchszeitraum auf etwa die Hälfte gesunken. In den Proben A8 und A9 war zum Zeitpunkt der Messung ebenfalls nur noch etwa die Hälfte des ursprünglich dosierten Inhibitors nachweisbar. Die Messergebnisse legen nahe, dass unter den anaeroben Versuchsbedingungen ein biologischer Abbau des Inhibitors stattfand. Diese Vermutung wird den Nachweis von Methan als Produkt des Prozesses unterstützt.

### ***Probenreihe B***

Versuchsreihe B wurde, parallel zu Versuchsreihe A, zur Beobachtung des Abbaus von Inhibitor NC47.1B unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Die Versuchsreihe inkubierte 56 Tage bei 40 °C unter anaeroben Bedingungen.

In Abbildung 56 sind die gemessenen Konzentrationen, sowie die ursprünglich dosierte Menge an Inhibitor dargestellt. Tabelle 20 zeigt die aufgenommenen Messwerte. Auch in diesem Fall stellt die Probe B3 eine Kontrollprobe ohne Inokulation mit Mikroorganismen dar. Wie in der Versuchsreihe A konnte auch in diesem Fall eine Konzentration nahe der ursprünglich dosierten Inhibitormenge von 500 ppm gemessen werden. In den Proben B4 und B5 konnte durch das UV/VIS-Messverfahren kein Inhibitor mehr nachgewiesen werden. In Probe B6 ist die Inhibitorkonzentration, ähnlich wie auch bei der Versuchsreihe A beobachtet, von 500 ppm auf unter die Hälfte abgefallen. Die Probe B7 zeigt einen noch deutlicheren Abfall auf 169,5 ppm. Die mit ursprünglich 1000 ppm Inhibitor hoch konzentrierten Ansätze B8 und B9 zeigen ein Absinken der Inhibitorkonzentration auf etwa 30 % bei B8, und 20 % bei B9.

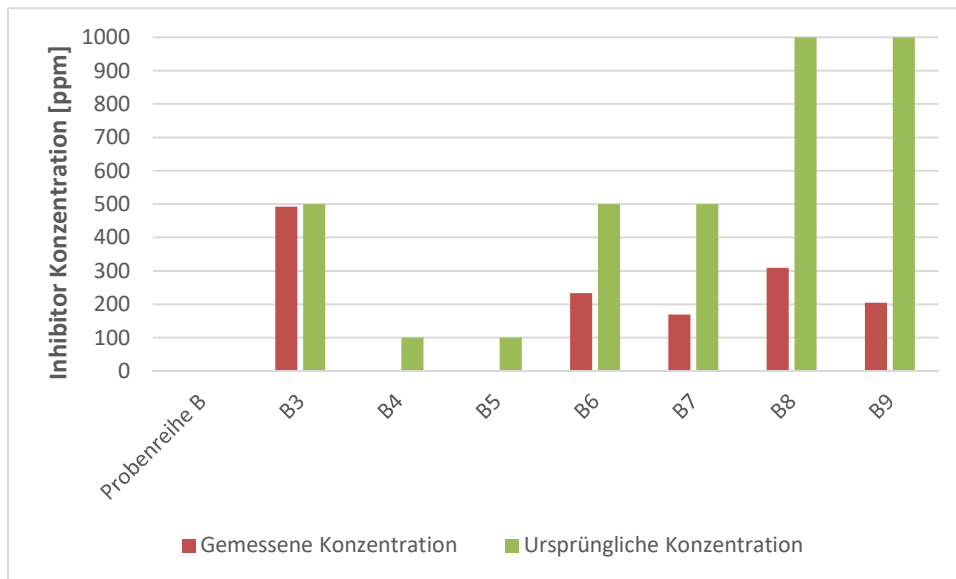


Abbildung 56: Per UV/VIS gemessene InhibitorKonzentration der Messreihe B (rot) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün)

Tabelle 20: Per UV/VIS gemessene InhibitorKonzentrationen der Messreihe B

Probe	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
<b>Gemessene Konzentration</b>	492,3 ppm	<40,0 ppm	<40,0 ppm	234,0 ppm	169,5 ppm	309,9 ppm	205,1 ppm
<b>Eingewogene Konzentration</b>	500 ppm	100 ppm	100 ppm	500 ppm	500 ppm	1000 ppm	1000 ppm

Insgesamt zeigt die Versuchsreihe B bei einer kürzeren Inkubationszeit von 56 Tagen, im Vergleich zu Reihe A mit 107 Tagen, eine höhere Abbaurate bei gleichen Versuchsbedingungen. Ähnlich wie Versuchsreihe A legen auch hier die Messergebnisse nahe, dass ein anaerober Abbau des Inhibitors NC47.1B durch Mikroorganismen stattfindet. Für die Inokulation der beiden Versuchsreihen A und B wurden unterschiedliche Abriebe von Biofilm aus der Geothermieanlage Unterhaching verwendet. Die unterschiedlichen Abbauraten deuten darauf hin, dass das Animpfen der Versuchsansätze mit einer an den Standort angepassten mikrobiellen Population unterschiedlich erfolgreich war, und daher die Adaptionszeit zwischen den Ansätzen variierte.



## 4.2 Nachweis mit HPLC

### 4.2.1 Vorversuche

Zur Entwicklung des Messverfahrens mittels HPLC wurden eine Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Probenvorbereitung und Vermessung erprobt. Für die ersten Versuche wurden die eingetrockneten Wasserproben in DMSO gelöst, und unter hoher Temperatur (150 °C) für eine kurze Zeit von 5 – 20 min mit FMOC-Hydrazin zur Reaktion gebracht. Die HPLC-Messungen mit einer DuPont BioSeries C-18 5,0 µm Säule zeigten eine Vielzahl von vielversprechenden Peaks (siehe Abbildung 57). Der am deutlichsten ausgeprägte Peak, Nr. 2, korrelierte dabei mit der eingesetzten Menge an FMOC-Hydrazin. Peak Nr. 1 korrelierte bei den Vorversuchen mit Inhibitor als Standard mit der dosierten Menge an Inhibitor und galt als Kandidat für einen möglichen Analytenpeak. Durch eine Verringerung des Probeninjektionsvolumens auf 1 µl konnte eine Überladung der Säule verhindert werden (siehe Abbildung 58).

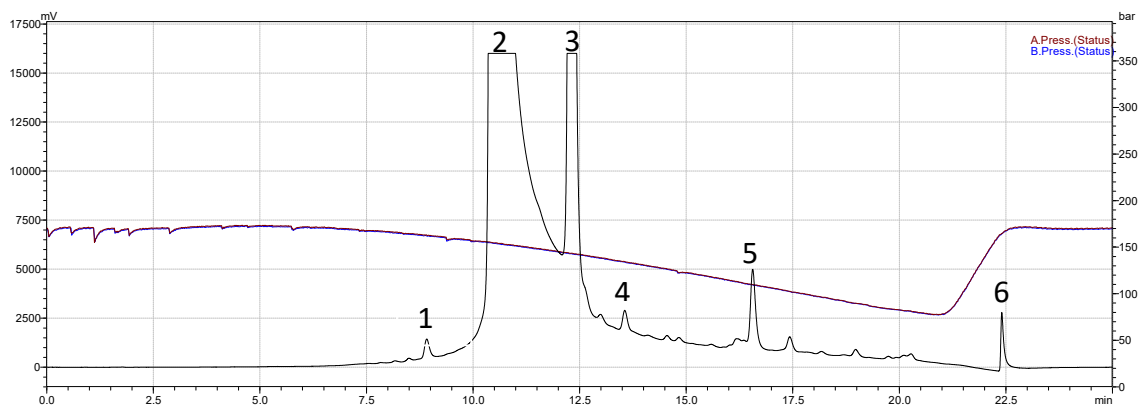


Abbildung 57: Chromatogramm Vorversuche, Geothermiefluid mit 10 ppm Inhibitorkonzentration, 10 µl Injektionsvolumen, DuPont BioSeries C-18 5,0 µm Säule, 1: Analyt, 2: ungebundenes FMOC-Hydrazin, 3: Reaktionsprodukt, 4-6: unbekannte Komponenten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar.

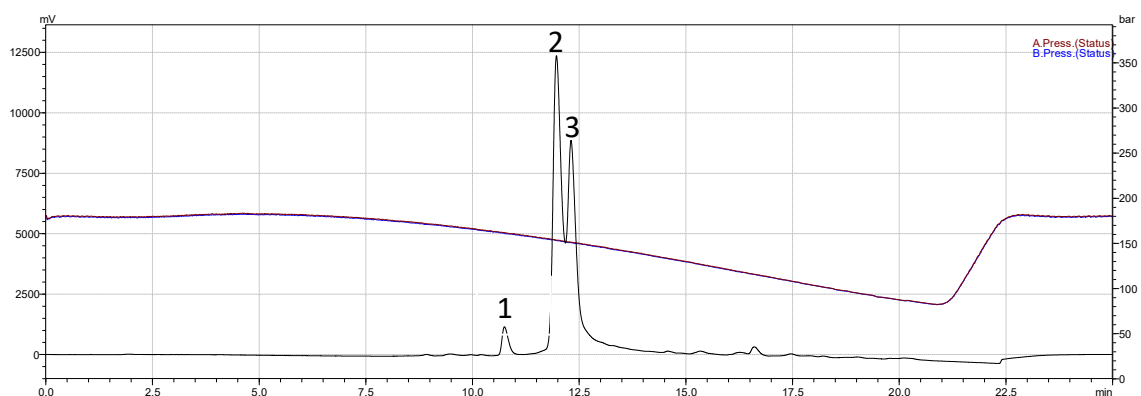


Abbildung 58: Chromatogramm Vorversuche, Geothermiefluid (Probe A6), 1 µl Injektionsvolumen, DuPont BioSeries C-18 5,0 µm Säule, 1: Analyt, 2: ungebundenes FMOC-Hydrazin, 3: Reaktionsprodukt. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar.

Durch diese Anpassung des Analyseverfahrens ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Fläche von Peak Nr. 1 und Nr. 3 von der Inhibitorkonzentration. Der Einsatz einer Raptor

Core-Shell 2,7  $\mu\text{m}$  Säule führte zu einer Verbesserung der Auflösung des Chromatogramms (siehe Abbildung 59). Der Bereich im Zeitfenster um 10 Minuten Laufzeit, der in den vorherigen Versuchen als einzelner Peak Nr. 3 erschien, konnte in drei unterschiedliche Reaktionsprodukte aufgeteilt werden, Peak 3, 4 und 5.

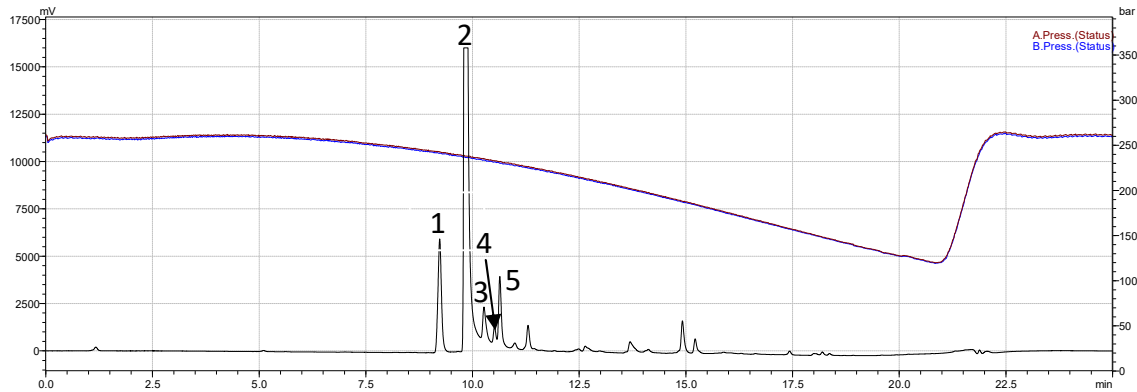


Abbildung 59: Chromatogramm Vorversuche, Geothermiefluid mit 5ppm Inhibitorkonzentration, 1 $\mu\text{l}$  Injektionsvolumen, Raptor Core-Shell 2,7  $\mu\text{m}$  Säule, 1:Biozid oder Monomer, 2: Fmoc-Hydrazin, 3-5: Reaktionsprodukte mit Analyten. Die farbige Linie stellt den Druckverlauf im Messverlauf dar.

Weitere Versuche zeigten, dass alle drei Peakflächen (3, 4 und 5) eine Korrelation mit der Konzentration des Inhibitors aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass während der Probenvorbereitung mehrere unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen. Die beste Empfindlichkeit für eine Detektion des Inhibitors liefert die Fläche des Peaks Nr. 1. Die Peaks 3, 4 und 5 weisen unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber der Inhibitorkonzentration auf. Peak Nr. 3 zeigt dabei die höchste Empfindlichkeit (siehe Abbildung 60).

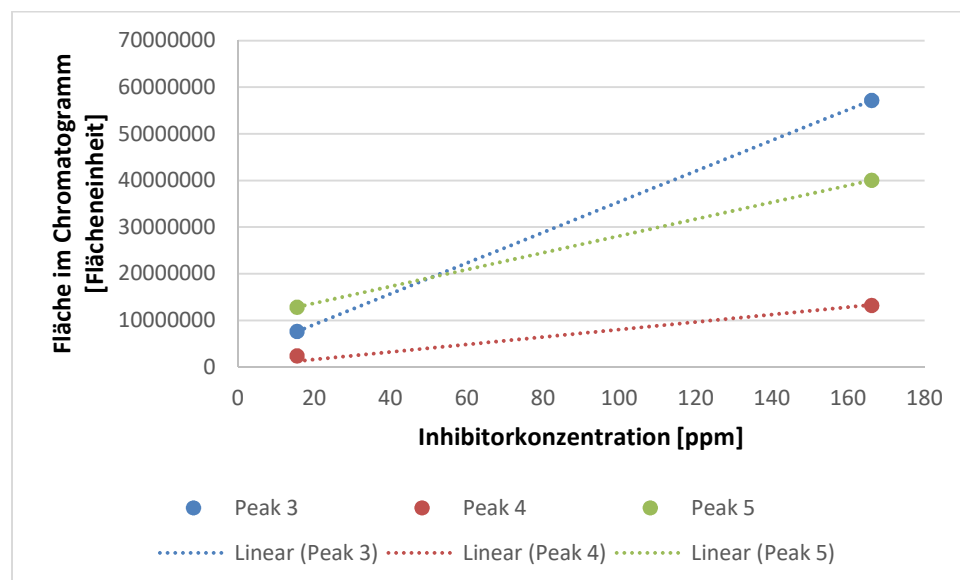


Abbildung 60: Korrelation der Fläche von Peak 3, 4 und 5 mit der Inhibitorkonzentration der Probe, Messungen an Proben B5 und B7.

## 4.2.2 Probenvermessung

### Probenreihe A

Aus den Ansätzen der Messreihe A wurden nach 107 Tagen mit einer Spritze mit Kanüle jeweils 1 ml Flüssigkeit entnommen und in HPLC-Vials übertragen. Ein großer Teil der Proben der Reihe A wurde für die Entwicklung und Anpassung der Probenvorbereitung verwendet, daher liegen nicht für alle Proben der Reihe A verwertbare Ergebnisse vor. Die Messwerte sind in Abbildung 61 und Tabelle 21 dargestellt. Dabei fällt auf, dass die durch das HPLC-Verfahren ermittelten Messwerte nicht mit denen aus der UV/VIS-Analyse übereinstimmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die Auswertung Chromatogramme mit niedriger Auflösung verwendet wurden, bei denen der Peak des ungebundenen Fmoc-Hydrazins den zur Auswertung genutzten Peak Nr. 3 teilweise verdeckt (vergleiche Abbildung 58). Peak Nr. 3 wurde für die Auswertung verwendet, da er unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die beste Empfindlichkeit aufwies.

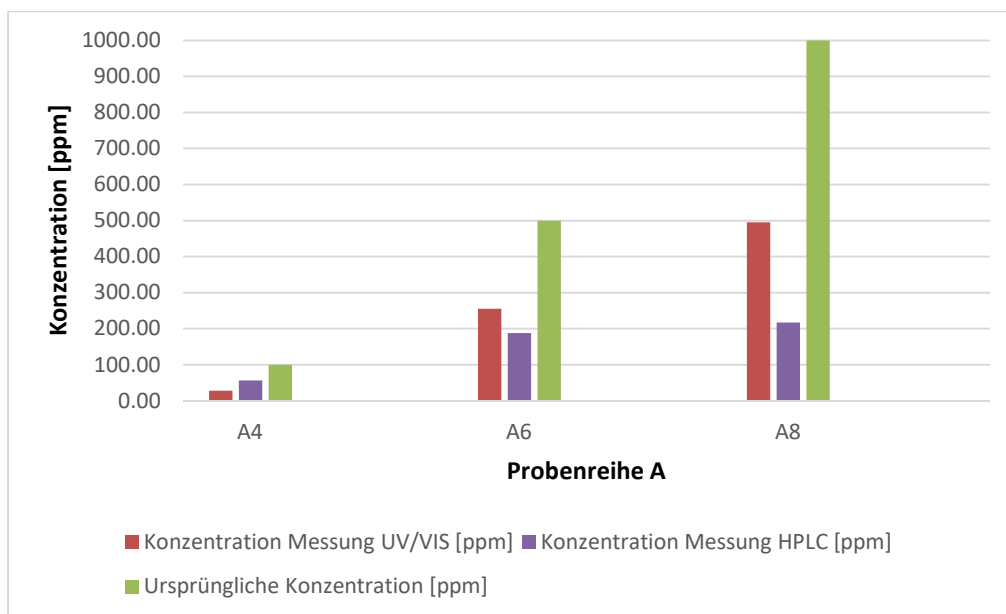


Abbildung 61: Inhibitorkonzentration von Teilen der Messreihe A aus der UV/VIS Messung (rot) und der HPLC Messung (violett) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün)

Tabelle 21: Per HPLC gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe A

Probe	A4	A6	A8
Gemessene Konzentration	56,8 ppm	188,0 ppm	216,9 ppm
Eingewogene Konzentration	100,0 ppm	500,0 ppm	1000,0 ppm

### Probenreihe B

Für die Versuche mit HPLC wurden der Probenreihe B nach einer Standzeit von 56 Tagen jeweils 1 ml Flüssigkeit mit einer Spritze mit Kanüle entnommen. Die Proben wurden in HPLC-Vials übertragen und in einem Trockenschrank vollständig eingetrocknet. Die Ergebnisse der Messreihe B sind in Abbildung 62 und Tabelle 22 aufgezeigt. Für Messreihe B wurde das Messverfahren durch den Einsatz einer höher auflösenden Säule verbessert. Für die Auswertung wurde auch in diesem Fall Peak Nr. 3 verwendet, da dieser unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die beste Empfindlichkeit aufwies. Die aufgenommenen Messwerte stimmen in etwa mit den Ergebnissen der UV/VIS Messung überein. Für die Proben B4 und B5, bei denen durch UV/VIS kein Inhibitor mehr nachweisbar war, ließ sich mit der HPLC-Bestimmung eine Inhibitorkonzentration von 17,3 ppm und 15,5 ppm ermitteln. Für die Probe B6 liegt das Messergebnis leicht oberhalb des vorher ermittelten Wertes, für die übrigen Proben liegt das Ergebnis leicht unterhalb. Insgesamt zeigen die Messwerte eine gute Übereinstimmung beider Messverfahren.

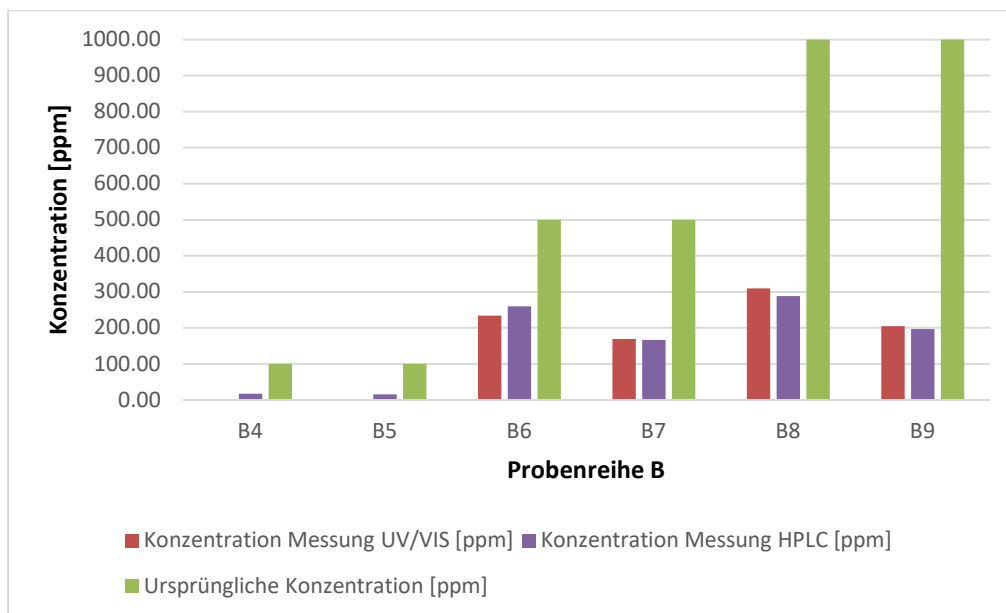


Abbildung 62: Inhibitorkonzentration der Messreihe B aus der UV/VIS Messung (rot) und der HPLC Messung (violett) gegenüber der ursprünglich dosierten Konzentration (grün)

Tabelle 22: Per HPLC gemessene Inhibitorkonzentrationen der Messreihe B

Probe	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Gemessene Konzentration	17,3 ppm	15,5 ppm	259,9 ppm	166,1 ppm	288,5 ppm	196,8 ppm
Eingewogene Konzentration	100 ppm	100 ppm	500 ppm	500 ppm	1000 ppm	1000 ppm

## 4.2.3 Weiterentwicklung und Monitoring

### Weiterentwicklung

Im Anschluss zu den beschriebenen Versuchen wurde das Messverfahren von Herrn Pichlmaier von der Hydroisotop GmbH weiterentwickelt. Während der Probenvorbereitung wurde die Menge an organischem Lösungsmittel von 890  $\mu\text{l}$  auf 300  $\mu\text{l}$  reduziert, dadurch steigt die Konzentration des Analyten in der Probenlösung an und erlaubt eine bessere Detektierbarkeit (siehe Abbildung 63). Zusätzlich wurde die Konzentration an Essigsäure und Fmoc-Hydrazin variiert. Eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration führte zu einer Verbesserung des Signalwertes (siehe Abbildung 64). Unter diesen Bedingungen liefert Peak Nr. 1 die beste Empfindlichkeit für eine Auswertung.

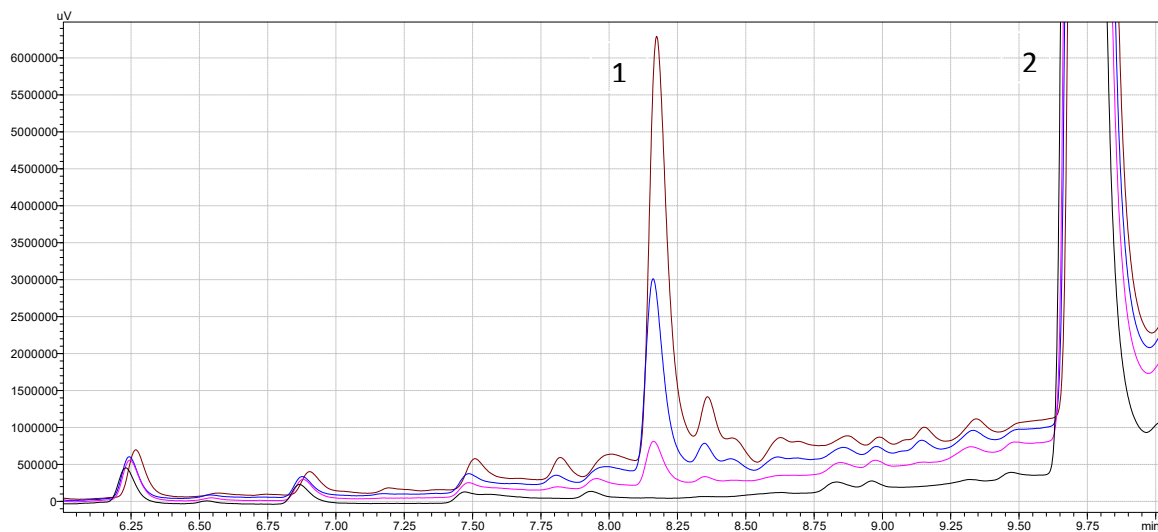


Abbildung 63: Chromatogramm, Analytenpeak des Inhibitors bei 8,1 min, Inhibitorkonzentrationen: 1  $\mu\text{g}$  (pink), 5  $\mu\text{g}$  (blau), 10  $\mu\text{g}$  (braun), Peak 1: Analyt, Peak 2: Fmoc-Hydrazin, Quelle: Pichlmaier Hydroisotop GmbH

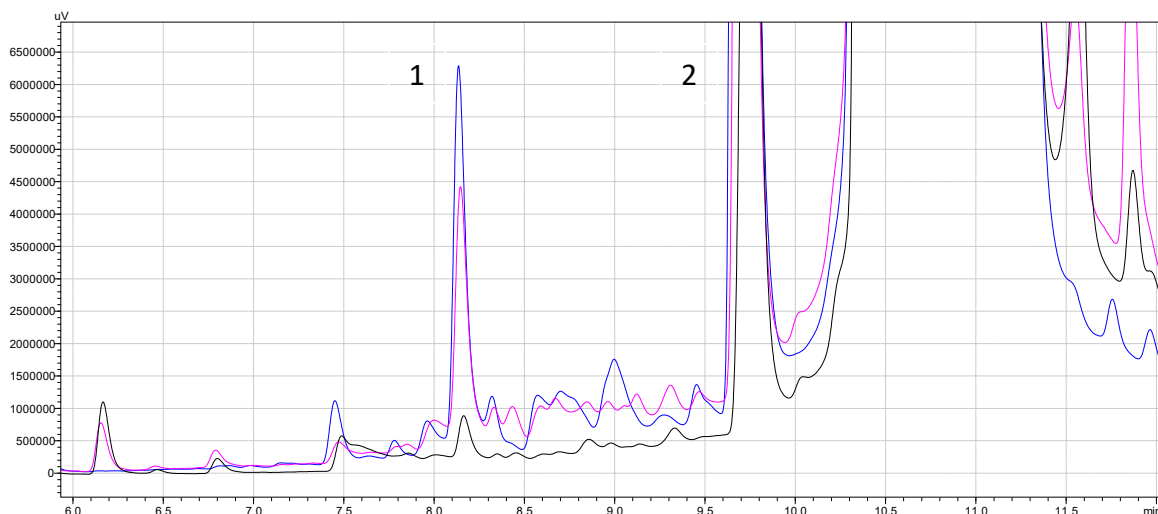


Abbildung 64: Chromatogramm Analytenpeak bei 8,1 min, Inhibitorkonzentration: 20  $\mu\text{g}$ , Variation der eingesetzten Menge Essigsäure, 50  $\mu\text{l}$  (schwarz), 100  $\mu\text{l}$  (pink), 200  $\mu\text{l}$  (blau), Peak 1: Analyt, Peak 2: Fmoc-Hydrazin, Quelle: Pichlmaier, Hydroisotop GmbH

### **Genauigkeit des Verfahrens**

Zur Einschätzung der Genauigkeit des Verfahrens wurde eine Mehrfachbestimmung an einer Probe durchgeführt. Jeweils 1 ml der Probe wurde eingedampft und mit 175 µl Eisessig und 50 µl FMOC-Hydrazin in 275 µl DMSO gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 100 °C für 20 min zur Reaktion gebracht. Zur Vermessung wurde eine Raptor ARC 18 2,4 µm 150 x 3,0 mm HPLC-Säule bei 50 °C betrieben. Als Mobile Phase diente Wasser (A) und Acetonitril (B) bei einem Fluss von 0,6 ml/min und einem Druck zwischen 230 und 250 bar. Es wurden 0,1 µl der Probenlösung injiziert. Die Detektion erfolgte durch einen Fluoreszenzdetektor (Ex: 270 nm, Em: 320 nm). Die Ergebnisse der Mehrfachbestimmung sind in den Tabellen 23 und 24 aufgeführt.

**Tabelle 23: Mehrfachbestimmung Probe Kraftwerksausgang 1/1, Quelle: Pichlmaier, Hydroisotop GmbH**

<b>Lab.Nr</b>	<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Inhibitor Konzentration [mg/L]</b>
323324	Ka-Inhibitor 1/1 in Glas	4,47
323324	Ka-Inhibitor 1/1 in Glas	4,47
323324	Ka-Inhibitor 1/1 in Glas	4,38
323324	Ka-Inhibitor 1/1 in Glas	4,38
323324	Ka-Inhibitor 1/1 in Glas	4,38
323324	Ka-Inhibitor 1/1 in Glas	4,63

**Tabelle 24: Statistische Auswertung der Messdaten Probe Kraftwerksausgang 1/1 Mehrfachbestimmung**

<b>Durchschnitt</b>	4,45 mg/L
<b>Standardabweichung</b>	0,0979
<b>Konfidenzintervall (95%)</b>	0,0783 mg/L

Die Mehrfachbestimmung der Probe zeigt eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Geht man von der vereinfachten Berechnung zur Abschätzung der Nachweisgrenze aus:

$$NWG = 3 \cdot s(x) \quad 27$$

Ergibt sich eine Nachweisgrenze des Verfahrens von 0,294 mg/L Inhibitorkonzentration. Damit ist das Verfahren deutlich genauer als das vorgestellte UV/VIS-Verfahren.

## **Monitoring**

Die vorgestellte Weiterentwicklung des Messverfahrens wurde bereits für die Etablierung eines Monitoringprogramms der Geothermieanlage Unterhaching genutzt. Die Betreiber der Anlage fügen dem Prozessstrom eine Inhibitormenge von 5 mg/L hinzu um Scaling zu verhindern. Die von der Firma Hydroisotop GmbH aufgenommenen Messwerte sind in Tabelle 25 dargestellt.

**Tabelle 25: Messdaten aus dem Monitoring der Reinjektion des Geothermiefluids aus der Anlage Unterhaching, Quelle: Pichlmaier, Hydroisotop GmbH**

<b>Labor-Nr.</b>	<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Inhibitorkonzentration [mg/L]</b>
324891	Reinjektion Unterhaching	5,13
325975	KA-Inhibitor-2/1	5,48
325976	KA-Inhibitor-2/2	5,26
325977	KA-Inhibitor-2/3	4,94
325978	KA-Inhibitor-2/4	5,19
323325	Ka-Inhibitor 1/2 in Glas	4,52
323326	Ka-Inhibitor 1/3 in Glas	5,25
323327	Ka-Inhibitor 1/4 in Glas	4,93
323328	Ka-Inhibitor 1/5 in Glas	4,63

Die aufgenommenen Messwerte decken sich mit den Angaben des Betreibers und zeigen eine konstante Inhibitorkonzentration von etwa 5 mg/L. Schwankungen können auf die Dosierpumpe oder generelle Variationen im Anlagenbetrieb zurückzuführen sein. Eine Anreicherung des Inhibitors im Aquifer ist nicht zu erkennen.

## 4.3 Gasanalyse durch Gaschromatografie

### 4.3.1 Probenreihe A

Im Laufe der Versuche zeigte sich eine Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase. Alle Versuchsansätze, die mit Mikroorganismen inokuliert wurden, zeigten während der ersten 12 bis 22 Tage eine leichte Entwicklung von Wasserstoff (~0,3 % - 1 %). Die Wasserstoffkonzentration sank in den darauf folgenden Messungen wieder unterhalb der Nachweisgrenze. Einzig im Versuchsansatz A8 ist nach 100 Tagen eine weitere Wasserstoffentwicklung bis auf 3,6 % der Gaszusammensetzung zu beobachten (siehe Abbildung 65). Wasserstoff kann als Zwischenprodukt im mikrobiellen Stoffwechsel unter anaeroben Bedingungen, oder als Produkt eines chemischen Korrosionsprozesses an dem eingesetzten Stahlcoupon entstehen. Gleichzeitig wurde in allen Versuchsansätzen die Zunahme von CO<sub>2</sub> während der ersten 12 Tage beobachtet. Die Konzentration sinkt daraufhin in den meisten Versuchsansätzen scharf ab, und pendelt sich im weiteren Versuchsverlauf auf einen konstanten Wert ein (siehe Abbildung 66).

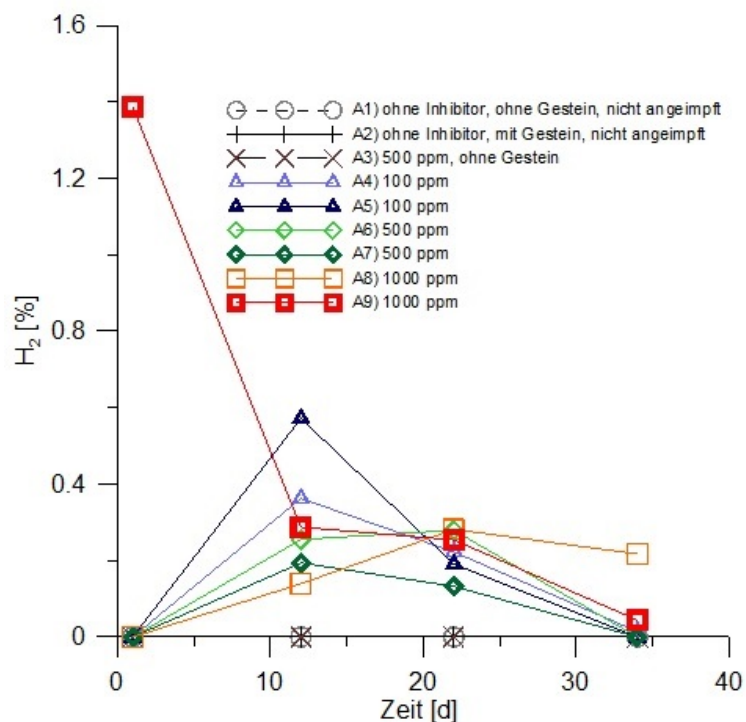


Abbildung 65: Entwicklung des H<sub>2</sub>-Anteils in der Gasphase, Versuchsreihe A, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

Da die Temperatur über den Versuchszeitraum stabil bei 40 °C gehalten wurde, ist die Veränderung der CO<sub>2</sub> Konzentration nicht durch eine temperaturabhängige Löslichkeit des Gases erklärbar. Der scharfe Abfall könnte auf das Wachstum einer Population von Mikroorganismen hindeuten, die sich mit Erreichen eines konstanten CO<sub>2</sub>-Gehalts auf ein Gleichgewicht einstellt. Es sind Mikroorganismen bekannt, die in ihrem Stoffwechselvorgang CO<sub>2</sub> fixieren können. In der Acetogenese wird dabei aus CO<sub>2</sub> und Wasserstoff Acetat gebildet



(Saini *et al.* 2011). In den meisten Versuchsansätzen von Probenreihe A wurde eine Methanbildung beobachtet (siehe Abbildung 67).

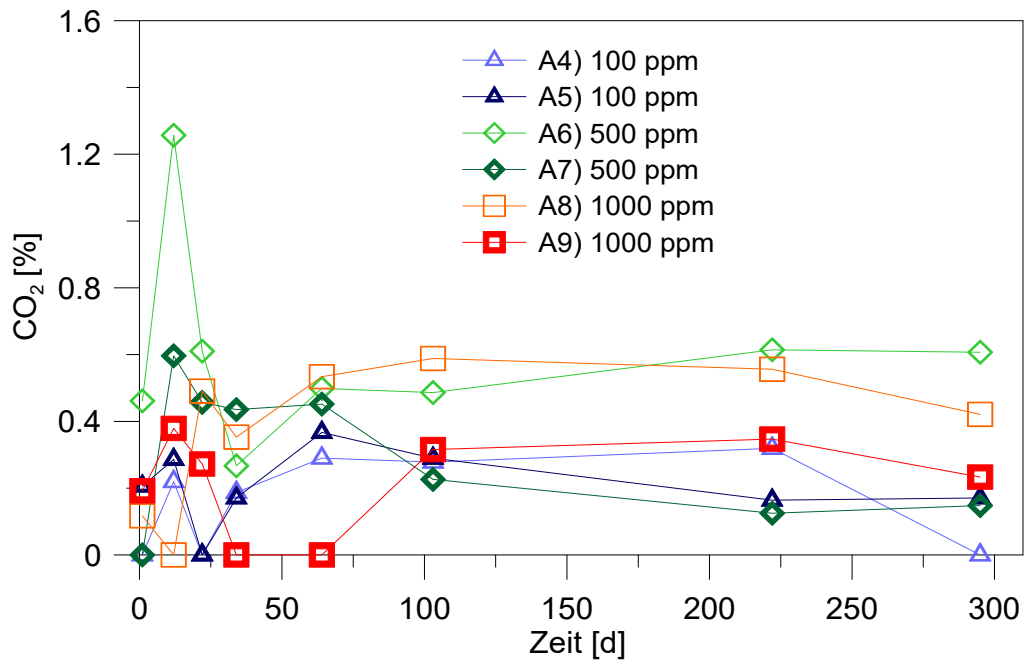


Abbildung 66: Entwicklung des CO<sub>2</sub>-Anteils in der Gasphase, Versuchsreihe A, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

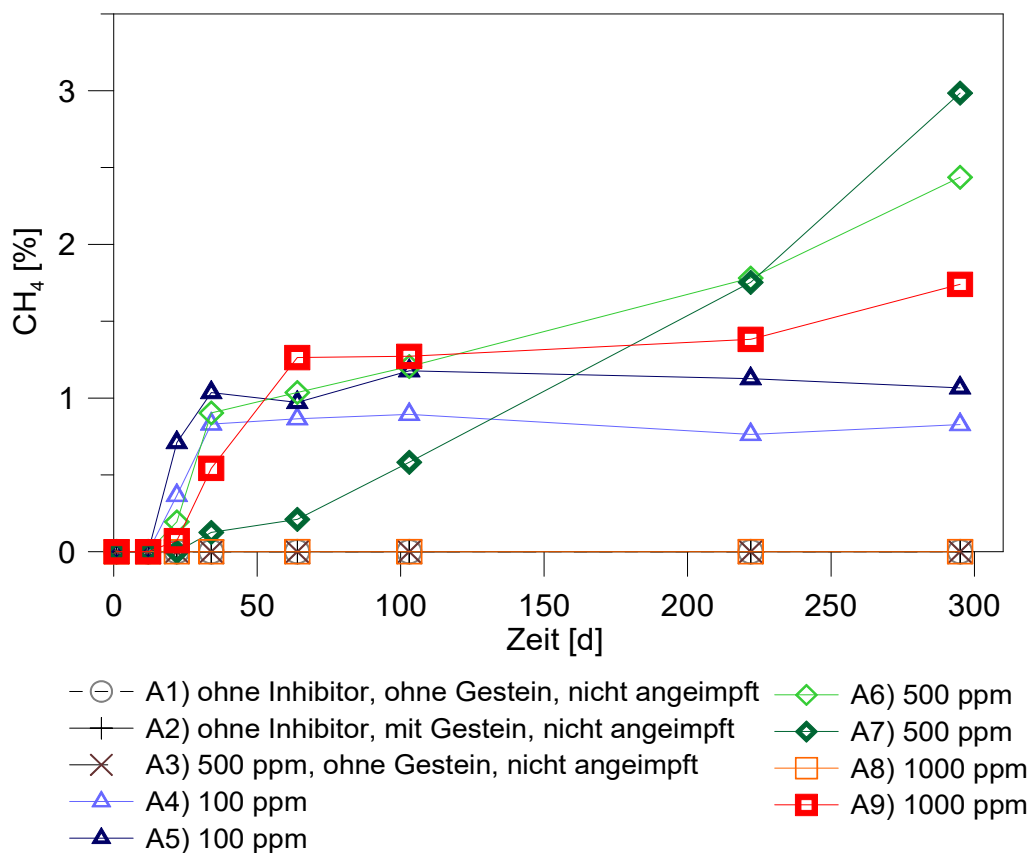


Abbildung 67: Entwicklung der Methankonzentration in Probenreihe A über den Versuchszeitraum von 300 Tagen, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

Die Methanentwicklung setzt nach einigen Tagen ein und steigt rapide an. In einigen Versuchsansätzen steigt der Methananteil im Anschluss weiter an, die Meisten erreichen jedoch ein Plateau um 1 % Gasphasenanteil. Das Muster ähnelt den klassischen Phasen des mikrobiellen Wachstums, mit einer langsamen Lag-Phase, eine exponentiellen Wachstumsphase und einer anschließenden stationären Phase. In diesem Fall kann jedoch nicht ohne weiteres auf eine Zellzahl geschlossen werden.

#### 4.3.2 Probenreihe B

Auch die Probenreihe B zeigt in den ersten Tagen eine Wasserstoffentwicklung, die zwischen 10 und 20 Tagen ihr Maximum erreicht und anschließend wieder abfällt. Zwei Ansätze (B6 und B9) zeigen eine anhaltende Wasserstoffbildung (siehe Abbildung 68), die erst nach etwa 120 Tagen ein Plateau erreicht. Wasserstoff kann während der Korrosion des eingesetzten Stahlcoupons oder durch einen biologischen Prozess entstehen. Die Anreicherung von Wasserstoff könnte darauf hindeuten, dass dieser in den Probenansätzen B6 und B9 nicht von Mikroorganismen aufgezehrt wird.

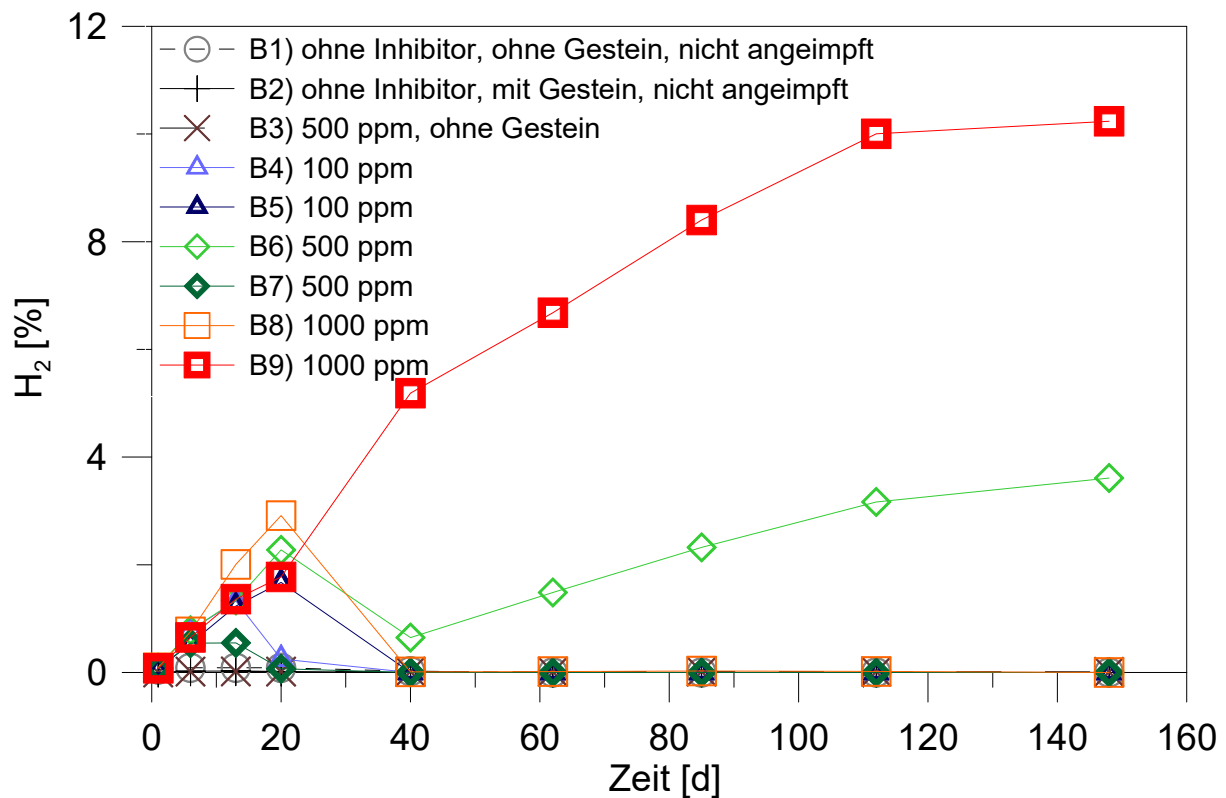


Abbildung 68: Entwicklung der Wasserstoffkonzentration in Versuchsreihe B, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

Die Entwicklung des Methananteils der Gasphase verläuft ähnlich wie in den Ansätzen der Versuchsreihe A, mit einer kurzen Lag-Phase, einem exponentiellen Anstieg und einer stationären Phase. Die Versuchsansätze B4 und B8 zeigten jedoch eine vergleichsweise hohe Methanentwicklung, die erst nach etwa 120 Tagen ein Plateau erreichte (siehe Abbildung 69). Betrachtet man die Anteile an CO<sub>2</sub> und die Methanbildung dieser beiden

Versuchsansätze B4 und B8 fällt auf, dass während der exponentiellen Anstiegsphase des Methangehaltes der Anteil an CO<sub>2</sub> gleichermaßen schnell abnimmt (siehe Abbildung 70). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass eine Population von Mikroorganismen vorliegt, die während des Wachstums CO<sub>2</sub> fixiert oder zur Energiegewinnung nutzt, und Methan ausscheidet.

Die übermäßige Bildung von Wasserstoff und Methan erfolgt nicht in den gleichen Ansätzen. Während die Methanbildung in den Ansätzen B6 und B9 ähnlich wie in den übrigen Ansätzen der Versuchsreihe verläuft, zeigen die Ansätze B4 und B8 keine Auffälligkeit für die Bildung von Wasserstoff. Dies deutet auf eine unterschiedliche Ausprägung der mikrobiellen Populationen in den verschiedenen Versuchsansätzen hin. Eine Vermutung ist, dass die Inokulation mit Mikroorganismen durch die unregelmäßige Struktur des Abstriches aus der Geothermieanlage nicht gleichmäßig erfolgte, und deshalb keine homogenen Ausgangsbedingungen in den Versuchsansätzen vorlagen.

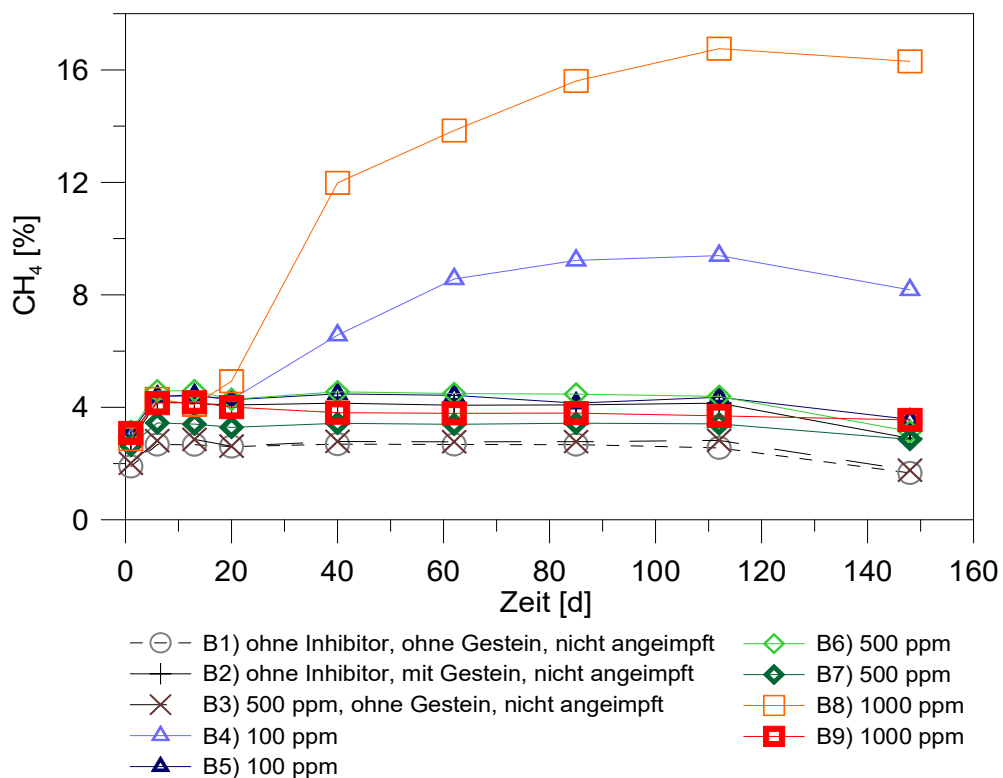


Abbildung 69: Entwicklung der Methankonzentration in Versuchsreihe B über den Versuchszeitraum von 150 Tagen, Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

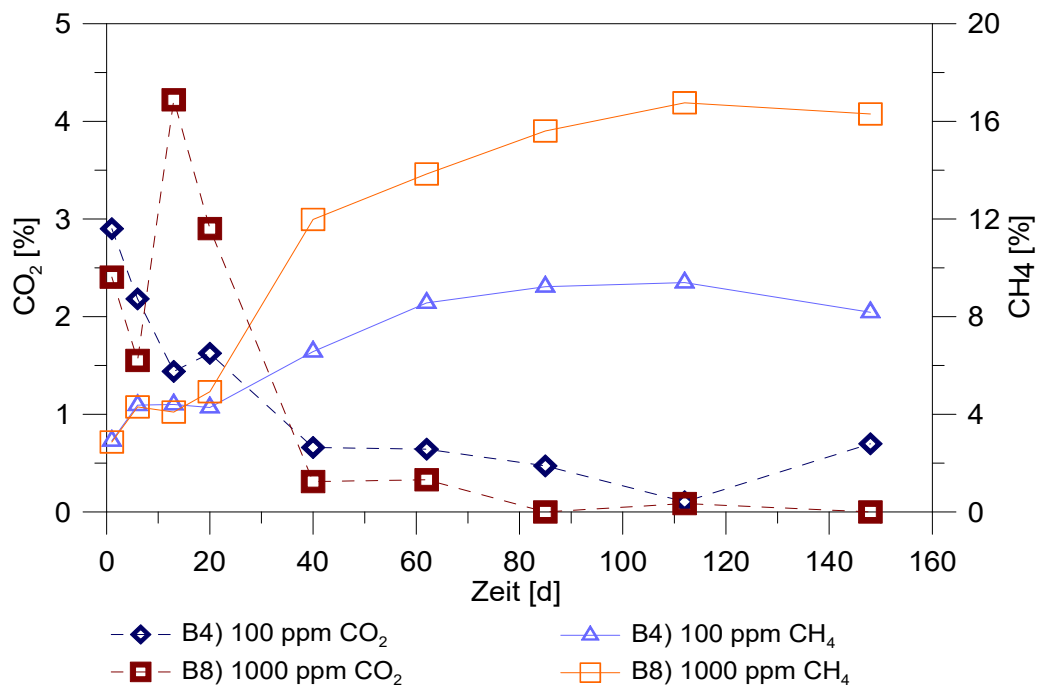


Abbildung 70: Entwicklung der Methan- und CO<sub>2</sub>-Konzentration in Versuchsansätzen der Probenreihe B, Quelle:Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

#### 4.4 Untersuchung der stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^2\text{H}$ in der Gasphase

Die Gasphasen der Versuchsansätze B4 und B8 zeigten während der Untersuchung mit dem Gaschromatographen eine vergleichsweise hohe Konzentration an Methan. Durch eine Analyse der Isotopensignatur der stabilen Isotope  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^2\text{H}$  kann auf die Herkunft von Methan geschlossen werden. Methan aus biotischen Quellen weist eine andere Isotopensignatur auf, als Methan aus fossilen Quellen (Whiticar 1999). Die Messung der Isotopensignatur wurde durch die Firma Hydroisotop GmbH durchgeführt. Die Ergebnisse für die in Methan gebundenen Isotope  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^2\text{H}$  sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Isotopensignatur des Methans in Proben der Versuchsreihe B, Quelle: Hydroisotop GmbH

Probe	B4	B8	B9
$\delta^{13}\text{C}$ Methan [‰]	-55.8	-58.8	-42.6
$\delta^2\text{H}$ Methan [‰]	-343	-357	-243

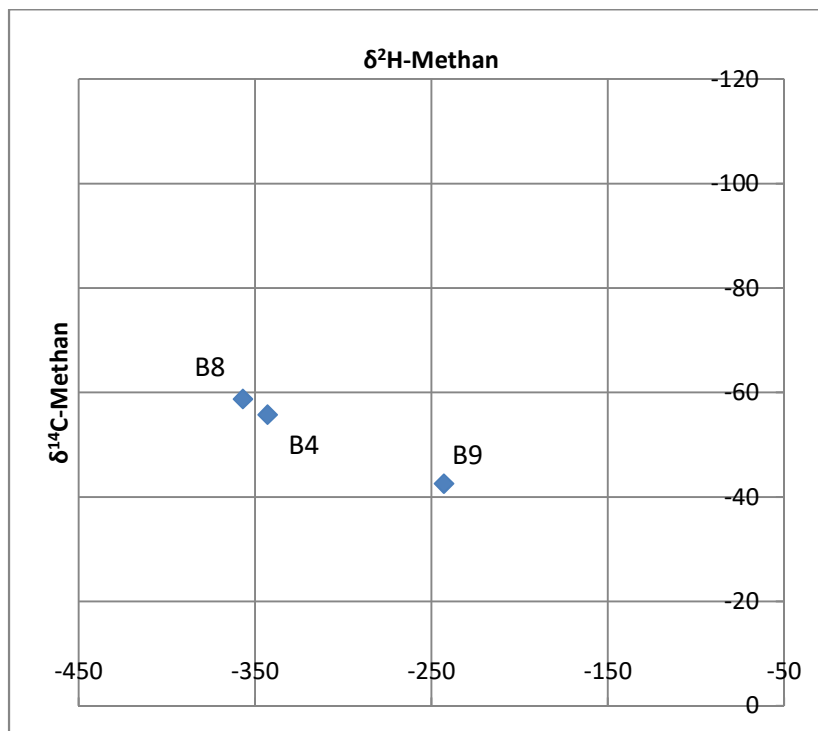


Abbildung 71: Diagramm  $\delta^{14}\text{C}$  gegen  $\delta^2\text{H}$  des Methans aus drei Abbauversuchen, B4, B8 und B9

Das Verhältnis von  $\delta^{14}\text{C}$  gegen  $\delta^2\text{H}$  gibt Aufschluss über den Ursprung des gemessenen Methans. Die Messwerte aus Tabelle 26 sind in Abbildung 71 als Diagramm aufgetragen.

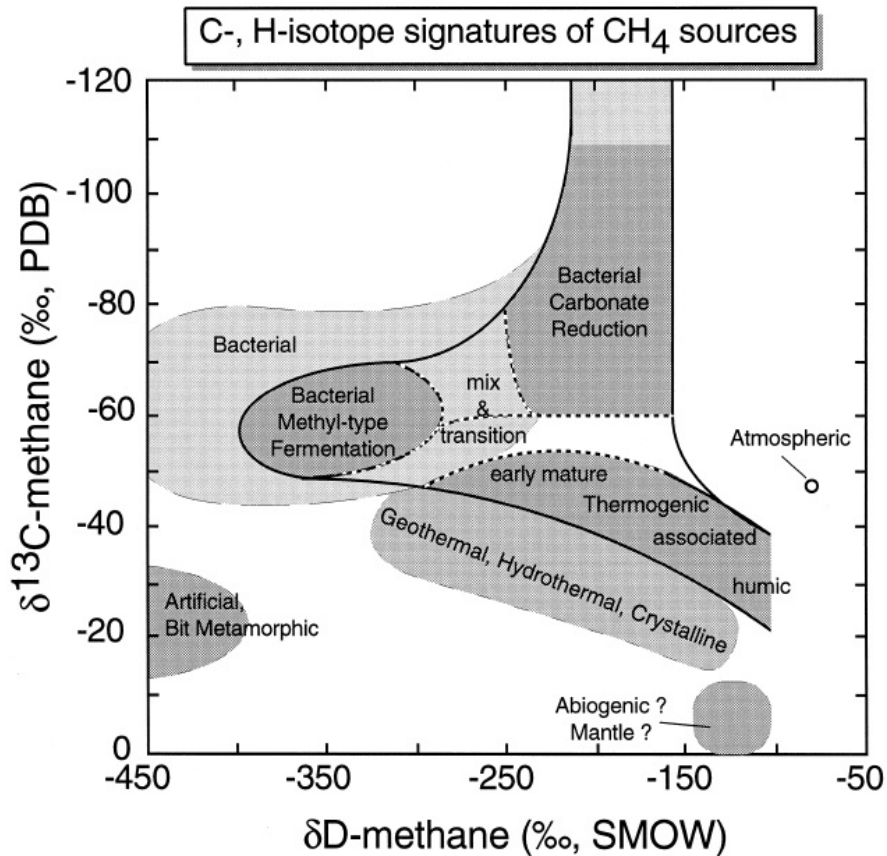


Abbildung 72: Abschätzung des Ursprungs von Methan durch die Isotopensignatur nach (Whiticar 1999)

Vergleicht man die Messwerte mit den für biogenes Methan üblichen Signaturen aus der Literatur (siehe Abbildung 72) erkennt man, dass das Methan aus den Versuchsansätzen B4 und B8 eindeutig einem biogenen Ursprung zuzuordnen ist. Die Signatur des Probenansatzes B9 ist typisch für einen geothermalen Ursprung und stammt vermutlich aus der Lösung.

#### 4.5 Untersuchung von Abbauprodukten durch Ionenchromatografie

Um Abbauprodukte zu erfassen wurde die flüssige Phase der Abbauprobe der Versuchsreihe B mit Hilfe der Ionenchromatografie untersucht. Dabei wurden das gelöste Sulfat und die Konzentration von organischen Säuren bestimmt. Die Messung erfolgte durch Frau Dr. Schulz an der Hochschule Merseburg. Es zeigte sich, dass der Gehalt an Sulfat in den Versuchsansätzen mit Mikroorganismen gegenüber den Vergleichsansätzen ohne Inokulation im Versuchszeitraum stark abgenommen hat (siehe Abbildung 73). Die Untersuchung der flüssigen Phase erfolgte nach einer Standzeit von 154 Tagen.

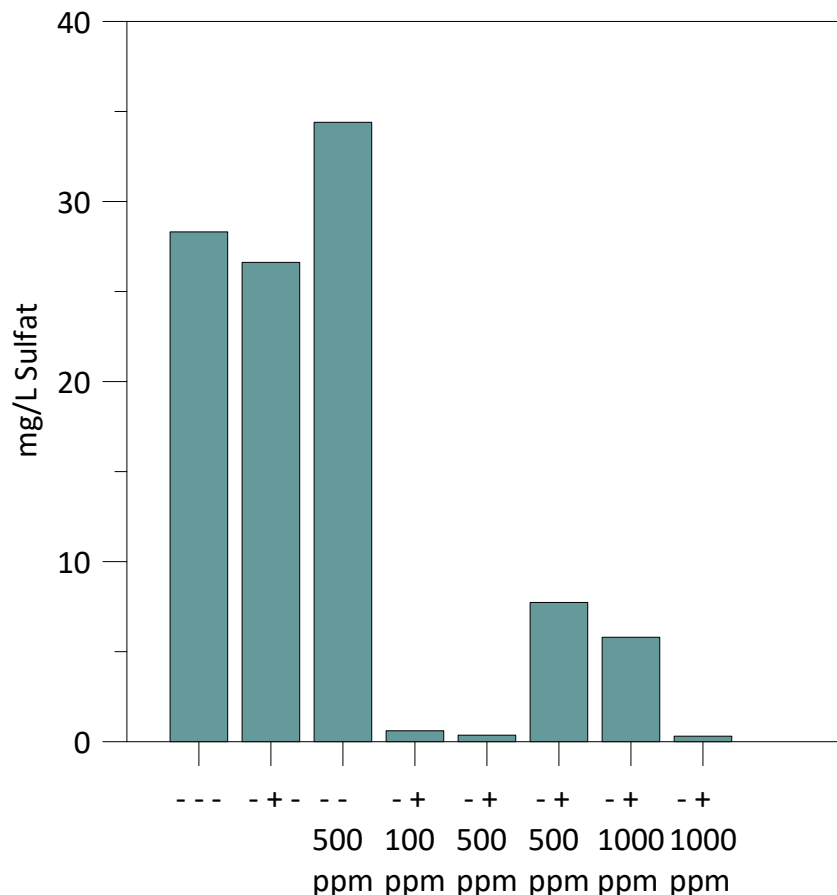
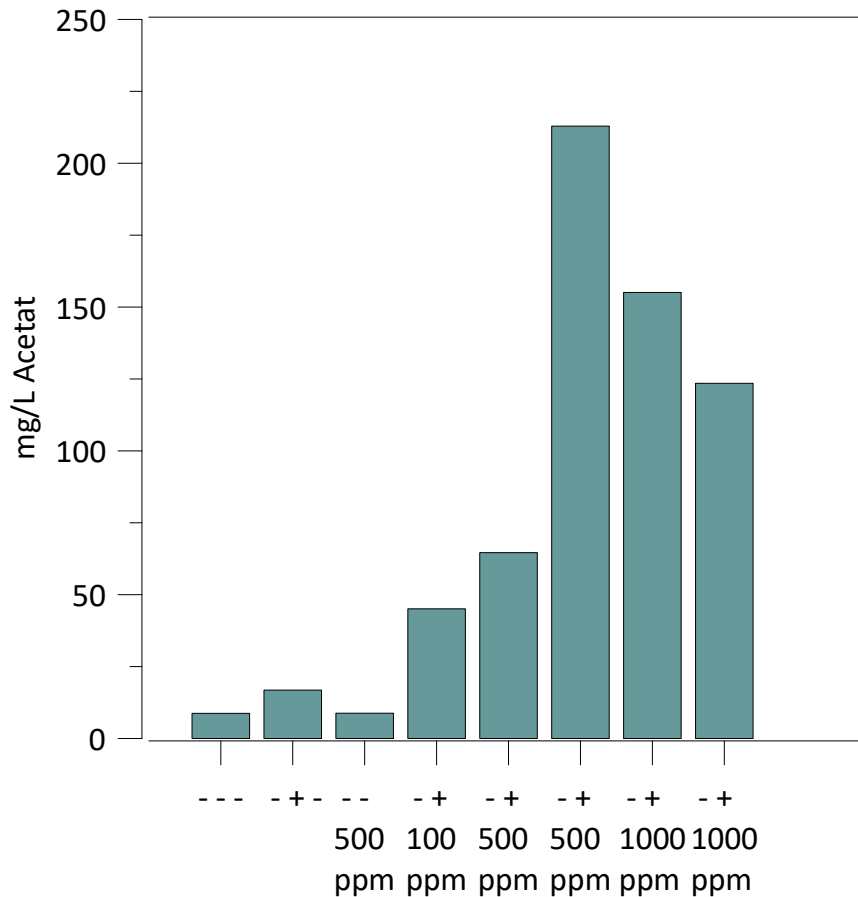


Abbildung 73: Sulfatgehalt nach 154 Tagen in Versuchsreihe B, von links: B1, B2, B3, B4, B6, B7, B8, B9. In den Proben B4 bis B9 ist ein Absinken der Sulfatkonzentrationen im Vergleich zu den nicht angeimpften Proben B1 bis B3 zu beobachten. Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg

Die Abnahme der Sulfatkonzentration ist ein Hinweis auf einen sulfatreduzierenden Stoffwechsel. Eine Abnahme der Sulfatkonzentration durch einen abiotischen Prozess ist unwahrscheinlich, da die Sulfatkonzentration in den nicht angeimpften Versuchsansätzen B1 bis B3 um ein vielfaches über den gemessenen Konzentrationen der übrigen Versuchsansätze liegt. Bei einem abiotischen Prozess wäre kein ausgeprägter Unterschied zu erwarten, da der Prozess in den nicht inokulierten Versuchsansätzen ähnlich ablaufen würde.



**Abbildung 74: Organische Säuren (Acetat) nach 154 Tagen in Versuchsreihe B, von links: B1, B2, B3, B4, B6, B7, B8, B9. In den Proben B4 bis B9 ist ein Anstieg der Acetatkonzentration im Vergleich zu den nicht angeimpften Proben B1 bis B3 zu beobachten. Quelle: Frau Dr. Beate Schulz, HS Merseburg**

Zusätzlich zur Abnahme der Sulfatkonzentration wurde auch ein Anstieg der Konzentration von Acetat in den mit Mikroorganismen inokulierten Versuchsansätzen festgestellt (siehe Abbildung 74). Organische Säuren, insbesondere Acetat, wurden in Kapitel 2.3.4 als mögliche Abbauprodukte beim Mikrobiellen Abbau von Polycarboxylaten genannt. Auch in diesem Fall ist ein abiotischer Prozess unwahrscheinlich, da ein deutlicher Unterschied zwischen den mit Mikroorganismen angeimpften Versuchsansätzen B4 bis B9 und den nicht inokulierten Ansätzen B1 bis B3 besteht.



## 5 Fazit

Die Geothermie spielt zurzeit in der Bundesrepublik eine vergleichsweise geringe Rolle. Während sich die Wärmeversorgung aus Erdwärme mit der Erschließung von neuen Geothermieprojekten weiter etabliert, gibt es bisher nur wenige stromerzeugende Anlagen. In der Bundesrepublik sind derzeit 37 Anlagen mit einer Bohrtiefe von über 400 m in Betrieb. Jedoch befinden sich ebenso viele Projekte in Planung. Bayern kommt dabei mit 24 aktiven, und 12 weiteren geplanten Anlagen eine Vorreiterrolle zu. Wie im Kapitel „Wärmegewinnung aus der Geothermie“ beschrieben, gehen Prognosen von einem Anteil von 60 % erneuerbarer Wärmeenergie im Energiemix bis 2050 aus, von denen 16,6 % aus der tiefen Geothermie und 5,8 % aus Umweltwärme, also auch oberflächennahen Erdwärmesystemen, stammen könnten. Damit würde die Geothermie die drittgrößte Energiequelle zur Wärmebereitstellung darstellen. Auch im Marktsegment für die Wärmeversorgung von Einfamilienhäusern steigt der Anteil von oberflächennahen Erdwärmeheizungssystemen stetig an. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass der Geothermie für die Energiewirtschaft der Bundesrepublik eine immer größere Bedeutung zukommt, und dass sich dieser Trend in den nächsten Jahrzehnten fortsetzen wird.

Der Scaling-Inhibitor NC47.1B wurde im Kapitel 2.3.5 „Der biologisch abbaubare Scaling-Inhibitor NC47.1B“ als kammförmiges Polymer mit einer Polysaccharid-Grundstruktur und Polycarboxylaten als Seitenketten beschrieben. Als Wirkprinzip verhindert der Inhibitor den Ausfall von Scale durch die Hemmung der Kristallkeimbildung. Die biologische Abbaubarkeit wird durch Angriffspunkte in der Hauptkette erreicht. Die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Inhibitoren zur Vermeidung durch Scale wurde im Kapitel 2.3.6 „Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Scaling-Inhibitoren in Geothermieprojekten“ untersucht. Die Berechnungen zeigten dabei, dass die zusätzlichen Kosten für den Einsatz eines Inhibitors bei einer Dosiermenge des von 5 ppm allein durch die zusätzlichen Betriebsstunden gedeckt würden, in denen keine Wartungs- oder Reinigungsarbeiten von Scale-belasteten Anlagenteilen durchgeführt werden müssen. Es werden mehrere Szenarien vorgestellt, die allesamt für den Einsatz eines Inhibitors sprechen. Kosten, die durch sinkende Effizienz der Wärmeübertragung entstehen, wurden nicht betrachtet.

Im Kapitel 2.3.4 „Umweltverträglichkeit von Scaling-Inhibitoren“ wurde auf die Persistenz und mögliche schädliche Auswirkungen herkömmlicher Scaling-Inhibitoren hingewiesen. Es wurden mögliche Abbauege aufgezeigt, mit denen Mikroorganismen auch persistente Inhibitoren wie Polyacrylsäure abbauen können. Es wird eine Reihe von verfügbaren Inhibitoren verglichen. Auf dem Markt verfügbare „grüne“ Inhibitoren mit guter biologischer Abbaubarkeit weisen oft eine vergleichsweise geringe Wirksamkeit auf, und müssen daher höher dosiert werden. Der von Niederrhein Chemie GmbH neu entwickelte Scaling-Inhibitor NC47.1B hat daher durchaus das Potential, sich als erfolgreiches Produkt mit guter Wirksamkeit bei einer moderaten Dosiermenge zu etablieren. Als mögliche Abbauprodukte

für Scaling-Inhibitoren mit Polycarboxylat-Ketten wurden Acrylsäure, Malonsäure sowie deren Salze und Monomerfragmente wie Acetat, Succinat und Oxalat identifiziert.

Es wurden im Zuge der Arbeit, in Kooperation mit der Firma Hydroisotop GmbH, zwei Nachweisverfahren für den Inhibitor NC47.1B entwickelt, die auf unterschiedlichen chemischen Prinzipien beruhen. Das erste beschriebene Verfahren ist ein Schnelltest, bei dem die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Plexiglas-Küvette mit Reinstwasser verdünnt, und mit dem metachromatischen Farbstoff Pinacyanolchlorid (Quinaldinblau) versehen wird. Durch die Veränderung der gemessenen Extinktion bei  $\lambda = 600$  nm kann auf die Konzentration des Inhibitors in der ursprünglichen Probe geschlossen werden. Das Verfahren hat sich als Schnelltest für Proben mit Inhibitorkonzentrationen von etwa 50 ppm und mehr bewährt. Geringe Inhibitorkonzentrationen im Bereich von 1 ppm bis 10 ppm können mit einer Anpassung des Verdünnungsfaktors untersucht werden, die Genauigkeit des Verfahrens nimmt jedoch ab. Für die Spurenanalytik im ppb-Bereich ist dieses Verfahren nicht geeignet. Das zweite vorgestellte Nachweisverfahren basiert auf der Modifikation des Analyten mit FMOC-Hydrazin und der anschließenden Vermessung durch eine HPLC. Die Probenvorbereitung ist in diesem Falle wesentlich aufwändiger, da die Probe erst eingedampft, in einem organischen Lösemittel gelöst, und mit dem Markierreagenz bei definierten Bedingungen zur Reaktion gebracht werden muss. Das Verfahren ist robust gegen Matrixeffekte, etwa durch gelöste Huminsäuren, da eine Trennung des Analyten durch die HPLC-Säule erfolgt. Zusätzlich ist eine Ein-Punkt-Kalibrierung und Standardaddition möglich, da bei einer sauberen Trennung im Chromatogramm kein Leerwert vorliegt. In der Probenvorbereitung kann die Probenmenge beliebig angepasst werden, damit ist dieses Verfahren prinzipiell auch für die Spurenanalytik geeignet. Die Nachweisgrenze des Verfahrens wurde auf etwa 0,3 mg/L Inhibitorkonzentration geschätzt, jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht genau ermittelt.

Zur Erprobung der entwickelten Verfahren wurden zwei Versuchsreihen mit Abbaubersuchen vermessen. Diese Versuche wurden von Frau Dr. Beate Schulz von der Hochschule Merseburg zur Beobachtung des mikrobiellen Abbaus des Inhibitors NC47.1B unter anaeroben Bedingungen konzipiert. Dabei wurden Behälter mit Fluid mit hohen Konzentrationen des Inhibitors versehen, und mit Biofilm aus einer Geothermieanlage angeimpft. Bei der Vermessung der Versuchsreihen zeigte sich, dass die Inhibitorkonzentration über den Versuchszeitraum stark abgenommen hatte. In beiden Versuchsansätzen sank die Inhibitorkonzentration um etwa die Hälfte, in einigen Proben sogar auf 20 % - 30 %. Die Inhibitorkonzentration der Versuchsreihe B wurde mit beiden vorgestellten Verfahren gemessen. Die Messergebnisse fielen fast identisch aus, was für die Genauigkeit der neu entwickelten Verfahren spricht.

Gleichzeitig werden auch Ergebnisse der Entwicklung der Gaszusammensetzung in den Versuchsansätzen vorgestellt. In allen Versuchsansätzen zeigte sich zu Versuchsbeginn ein Anstieg von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Über den Versuchszeitraum waren eine

Methanentwicklung, und eine Abnahme von Wasserstoff und CO<sub>2</sub> zu beobachten. Die gemessenen Gase weisen auf einen mikrobiellen Abbau des Inhibitors hin. Eine Untersuchung der Isotopensignatur des Methans in den Probengefäßen durch die Firma Hydroisotop GmbH belegt den biogenen Ursprung des Gases.

Zusammenfassend liegt daher der Schluss nahe, dass während des Abbaubversuchs ein mikrobieller Abbau des Inhibitors NC47.1B unter anaeroben Bedingungen bei mäßiger Temperatur von 40 °C stattfand. Es handelt sich dabei vermutlich um eine Population sulfatreduzierender Mikroorganismen, die den Inhibitor als Energiequelle und möglicherweise auch als Kohlenstoffquelle nutzen. Daneben konnte durch eine Analyse der flüssigen Phase ein Anstieg der Acetatkonzentration belegt werden. Dies deutet auf eine Acetogenese hin.

## **6 Ausblick**

Die entwickelten Nachweisverfahren, die den Kernpunkt dieser Arbeit ausmachen, sollen in Zukunft für das Monitoring der Inhibitorkonzentration in Geothermieanlagen dienen. Die relativ geringe Dosierung von 10 ppm im Prozesstrom macht ein Messverfahren mit hoher Präzision notwendig. Von den entwickelten Verfahren ist insbesondere das Nachweisverfahren mittels HPLC für diese Aufgabe geeignet. Die unteren Grenzen des Verfahrens wurden im Zuge dieser Arbeit nicht genau ermittelt. Die Versuche zeigten, dass das Verfahren prinzipiell funktioniert. Während des Entwicklungsprozesses wurden viele Varianten der Probenvorbereitung und Vermessung mit unterschiedlichen Parametern ausprobiert. Um das Verfahren zuverlässig zu etablieren ist noch weitere Entwicklungsarbeit notwendig. Dazu gehören z.B.:

- Optimierung des Mischgradienten der HPLC für eine saubere Trennung der Peaks
- Variation der Probenvorbereitung, Menge der Essigsäure, Reduzierung des FMOC-Hydrazins
- Ausloten der Bestimmungsgrenze für geringe Inhibitorkonzentrationen im ppb-Bereich

## Literatur

- Agemar S. & M., 2018. Die Rolle der tiefen Geothermie bei der Wärmewende - Wie Deutschland 60 % erneuerbare Wärme bis 2050 schaffen könnte [2/13/2019].
- Agentur für Erneuerbare Energien. WIE FUNKTIONIERT OBERFLÄCHENNAHE GEOTHERMIE? Zugang: <https://www.unendlich-viel-energie.de/mediathek/grafiken/wie-funktioniert-oberflaechennahe-geothermie> [22.01.18].
- Baake R. Zwölf Thesen zur Energiewende. Ein Diskussionsbeitrag zu den wichtigsten Herausforderungen im Strommarkt. Zugang: <https://www.agora-energiewende.de> [08.12.2018].
- Bauer M., Freeden W., Jacobi H. & Neu T., 2014a. Energiewirtschaft 2014. Fakten und Chancen der Tiefen Geothermie. Wiesbaden, Springer Spektrum. 11 S.
- Bauer M., Freeden W., Jacobi H. & Neu T., 2014b. Handbuch Tiefe Geothermie. Prospektion, Exploration, Realisierung, Nutzung. Berlin, Heidelberg, Springer Spektrum. 854 S.
- Bauer M. J., Freeden W., Jacobi H. & Neu T. (Hg.), 2018. Handbuch Oberflächennahe Geothermie. Berlin, Springer Spektrum. XXXIII, 817 Seiten.
- Berger, Richter, Imolauer, Hepp, Schwien, Heckelmann, Ueltzen, Nein, 2012. Erfolgreiche Projektumsetzung Geothermie Unterhaching. *Rödl & Partner GbR* [2/19/2019].
- Biodegradation and Testing of Scale Inhibitors - Chemical Engineering. Zugang: <https://www.chemengonline.com/biodegradation-and-testing-of-scale-inhibitors/?printmode=1> [3/5/2019].
- Birner J., 2017. Hydrogeologisches Modell des Malmaquifers im Süddeutschen Molassebecken. Dissertation. Freie Universität Berlin.
- Bott T. R., 1995. Fouling of heat exchangers. Amsterdam, Elsevier. 524 S.
- Brown T. L., LeMay H. E., Bursten B. E., Murphy C. J., Woodward P. M. & Stoltzfus M. W., 2018. Chemie. Studieren kompakt. Hallbergmoos, Pearson. 1091 S.
- Bruice P. Y., 2011. Organische Chemie. Studieren kompakt. München, Pearson Deutschland. 1165 S.
- Bulgrin M. 2018 gab es 134 Stunden mit negativen Strompreisen. Zugang: <https://www.wallstreet-online.de/nachricht/11143759-strom-2018-134-stunden-negativen-strompreisen> [6/10/2019].
- Bundesministerium Für Energie und Wirtschaft. Informationsportal Erneuerbare Energien. Zugang: [https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/eeg.html?cms\\_docId=132292](https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/eeg.html?cms_docId=132292) [08.12.2018].
- Bundesverband der Energie und Wasserwirtschaft e.V. Beitrag und Ziele der Erneuerbaren Energien. Zugang: <https://www.bdew.de/> [08.12.2018].
- Bundesverband Geothermie. Geothermie in Zahlen. Zugang: <https://www.geothermie.de/geothermie/geothermie-in-zahlen.html> [1/28/2019].
- Darton E. G., 2000. Membrane chemical research. Centuries apart. *Desalination*, **132** (1-3), 121–131.

- Desai N. B. & Bandyopadhyay S., 2009. Process integration of organic Rankine cycle. *Energy*, **34** (10), 1674–1686.
- Doi Y. & Fukuda K., 1994. Biodegradable Plastics and Polymers. Proceedings of the Third International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Osaka, Japan, November 9-11, 1993. Burlington, Elsevier Science. 646 S.
- Dr. Thomas Schwarz. Biofilme – Komplexe Gesellschaften und ihre molekularen Tricks. Fachbeitrag. Zugang: <https://www.biooekonomie-bw.de/de/fachbeitrag/aktuell/biofilme-komplexe-gesellschaften-und-ihre-molekularen-tricks/> [2/5/2019].
- Eberhard Hinz, 2012. Kosten energierelevanter Bau- und Anlagenteile bei der energetischen Modernisierung von Wohngebäuden. Berlin, Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS).
- Ehrlich H., Erbas K. & Huenges E., 1998. Angebotspotential der Erdwärme sowie rechtliche und wirtschaftliche Aspekte der Nutzung hydrothermalen Ressourcen. Potsdam, GFZ Potsdam.
- Eichinger F., 2016. Anwendung von verschiedenen Inhibitoren zur Vermeidung von Ausfällungen und Korrosion in Tiefengrundwassersystemen im Molassebecken und Norddeutschen Becken - Thermoinhibitor. Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2012-31.03.2016 : Schlussbericht.
- Energie Atlas GmbH. Renewable Energy Resources - Library - Index - Global Energy Network Institute - GENI is the highest priority objective of the World Game (R. Buckminster Fuller). Zugang: <http://www.geni.org/globalenergy/library/renewable-energy-resources/world/europe/geo-europe/index.shtml> [6/10/2019].
- Enning D. & Garrelfs J., 2014. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria. New views of an old problem. *Applied and environmental microbiology*, **80** (4), 1226–1236.
- Evangelou V. P., 1998. Environmental soil and water chemistry. Principles and applications. New York, Wiley. 564 S.
- Fink J. (Hg.), 2015. Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids. Burlington, Elsevier Science. 854 S.
- Gajjar C. R. & King M. W., 2014. Resorbable Fiber-Forming Polymers for Biotextile Applications. Cham, s.l., Springer International Publishing. 5 S.
- Hasson D., Shemer H. & Sher A., 2011. State of the Art of Friendly “Green” Scale Control Inhibitors. A Review Article. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50** (12), 7601–7607.
- Heizspiegel: Das Portal zum Heizkosten senken. Zugang: <https://www.heizspiegel.de/> [2/25/2019].
- Hölting B. & Coldewey W. G., 2013. Hydrogeologie. Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. Berlin, Springer-Spektrum. 438 S.
- Jander G., Blasius E., Strähle J., Schweda E. & Rossi R., 1995. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart, Hirzel. 704 S.
- Kaltschmitt M. & Wiese A., 1993. Erneuerbare Energieträger in Deutschland. Potentiale und Kosten. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg. 370124 S.

- Kevin Rafferty, 1999. SCALING IN GEOTHERMAL HEAT PUMP SYSTEMS. Oregon, Oregon Institute of Technology.
- Khormali A., Sharifov A. R. & Torba D. I., 2018. Increasing efficiency of calcium sulfate scale prevention using a new mixture of phosphonate scale inhibitors during waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **164**, 245–258.
- Kuhr C. V. W. & van der Vlugt L. S., 1934. The graphitization of cast iron as an electrobiochemical process in anaerobic soils. *Water (den Haad)*, **18**, 147–165.
- Luthardt M. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze analytischer Verfahren. Zugang: <https://dr-luthardt.de/nwg/NWG.pdf> [4/25/2019].
- Marchon D., Sulser U., Eberhardt A. & Flatt R. J., 2013. Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete. *Soft Matter*, **9** (45), 10719.
- Melo L. F., Bott T. R. & Bernardo C. A. (Hg.), 1988. Fouling Science and Technology. Dordrecht, Springer. 760 S.
- Miao Z., Brusseau M. L., Carroll K. C., Carreón-Diazconti C. & Johnson B., 2012. Sulfate reduction in groundwater. Characterization and applications for remediation. *Environmental geochemistry and health*, **34** (4), 539–550.
- Myers R. R., Fink J. E. & Corp C. US4894346A - Method for the colorimetric determination of polycarboxylates in aqueous systems - Google Patents. Zugang: <https://patents.google.com/patent/US4894346A/en> [4/24/2019].
- OECD. About the OECD. Zugang: <https://www.oecd.org/about/> [3/5/2019].
- Saini R., Kapoor R., Kumar R., Siddiqi T. O. & Kumar A., 2011. CO<sub>2</sub> utilizing microbes--a comprehensive review. *Biotechnology advances*, **29** (6), 949–960.
- Schneider J. Unterhaching | Informationsportal Tiefe Geothermie. Zugang: <https://www.tiefengeothermie.de/projekte/unterhaching> [2/25/2019].
- Sigma Aldrich. Eriochrome® Black T | Sigma-Aldrich. Zugang: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/eriochromeblackt46138178761711?lang=en&region=NL> [4/24/2019].
- Sigma Aldrich. Erioglaucine disodium salt 861146. Zugang: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/SIAL/861146?lang=en&region=NL> [4/24/2019].
- Sigma Aldrich. Pinacyanol chloride | Sigma-Aldrich. Zugang: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/pinacyanolchloride38893276890311?lang=en&region=NL> [4/24/2019].
- Singh S. N. (Hg.), 2012. Microbial Degradation of Xenobiotics. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Stober I., Birner J. & Wolfgramm M., 2014. Hydrochemie der Tiefenwässer in Deutschland. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, **41/42**.
- Stober I. & Bucher K., 2014. Geothermie. Berlin, Springer Berlin Heidelberg. 1 online resource (306).

- United Nations Conference on Environment & Development, 1992. Agenda 21. Rio de Janeiro, United Nations.
- United Nations Treaty Collection. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. Zugang: [https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg\\_no=XXVII-7-a&chapter=27&lang=en](https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-7-a&chapter=27&lang=en) [08.12.2018].
- Uwe Maaßen. Bruttostromerzeugung in Deutschland ab 1990 nach Energieträgern. Zugang: <https://www.ag-energiebilanzen.de/> [12.8.2018].
- Van Nieuwenhuysse. JACC Report 23 - Polycarboxylate Polymers as Used in Detergents - Ecetoc. Zugang: <http://www.ecetoc.org/publication/jacc-report-23-polycarboxylate-polymers-as-used-in-detergents/> [3/7/2019].
- Walraven, Laenen, D'haeseleer, 2012. Comparison of Thermodynamic Cycles for Electricity Production from Low-Temperature Geothermal Heat Sources. *TME WORKING PAPER - Energy and Environment*, (6) [2/19/2019].
- Wanner C., Eichinger F., Jahrfeld T. & Diamond L. W., 2017. Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany. *Geothermics*, **70**, 324–338.
- Whiticar M. J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, **161** (1-3), 291–314.
- Würdemann H., Westphal A., Kleyböcker A., Miethling-Graff R., Teitz S., Kasina M., Seibt A., Wolfgramm M., Eichinger F. & Lerm S., 2016. Störungen des Betriebs geothermischer Anlagen durch mikrobielle Stoffwechselprozesse und Erfolg von Gegenmaßnahmen. *Grundwasser*, **21** (2), 93–106.
- Yuh Y.-S., Chen J.-L. & Chiang C.-H., 1998. Determination of blood sugars by high pressure liquid chromatography with fluorescent detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **16** (6), 1059–1066 [10/1/2018].
- Zeitung für kommunale Wirtschaft. Negative Strompreise nehmen dramatisch zu. Zugang: <https://www.zfk.de/energie/strom/artikel/negative-strompreise-nehmen-dramatisch-zu-2018-04-19/> [8.12.18].
- Zhang R.-E., Cao Y.-L. & Hearn M., 1991. Synthesis and Application of Fmoc-Hydrazine for the Quantitative Determination of Saccharides by Reversed-Phase HPLC in Low and Subpicomole Range. *Analytical Biochemistry*, **195** (1), 160–167 [10/1/2018].
- zusatzstoffe-online.de. Brillantblau FCF - Datenbank Zusatzstoffe. Zugang: [https://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/20.e133\\_brillantblau\\_fcf.html](https://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/20.e133_brillantblau_fcf.html) [4/24/2019].

## Anhang



**Abschnitt 1: Bezeichnung des Stoffs bzw. des Gemischs und des Unternehmens****1.1. Produktidentifikator**

**Produktbezeichnung:** NC "KALKINHIBITOR NC 47.1 B"

**1.2. Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird**

**Verwendung des Produkts:** PC20: Produkte wie pH-Regulatoren, Flockungsmittel, Fällungsmittel, Neutralisationsmittel.

**1.3. Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt**

**Firmenname:** Niederrhein Chemie GmbH

Bischof-van-Aaken Str. 11

D - 47623 Kevelaer

Deutschland

**Tel:** 02832-978 91-20

**Fax:** 02832-978 91-26

**Email:** info@niederrhein-chemie.de

**1.4. Notrufnummer**

**Notfalltelefon:** +49-(0)551-19240 - Giftnotrufzentrale Göttingen

**Abschnitt 2: Mögliche Gefahren****2.1. Einstufung des Stoffs oder Gemischs**

**Einstufung (CLP):** Für dieses Produkt gibt es keine Einstufung gemäß CLP.

**2.2. Kennzeichnungselemente**

**Kennzeichnungselemente** Für dieses Produkt gibt es keine Kennzeichnungselemente.

**2.3. Sonstige Gefahren**

**PBT:** Dieser Stoff wird nicht als PBT/vPvB-Stoff identifiziert.

**Abschnitt 3: Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen****3.2. Gemische**

**Enthält:** 30 % und darüber

Polycarboxylate

**Abschnitt 4: Erste-Hilfe-Maßnahmen****4.1. Beschreibung der Erste-Hilfe-Maßnahmen**

**Hautkontakt:** Sofort mit viel Wasser und Seife abwaschen.

**Augenkontakt:** Auge 15 Minuten unter fließendem Wasser ausspülen.

# SICHERHEITSDATENBLATT

NC "KALKINHIBITOR NC 47.1 B"

Seite: 2

**Verschlucken:** Kein Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen.

**Einatmen:** Nicht anwendbar (wässrige Flüssigkeit).

## 4.2. Wichtigste akute und verzögert auftretende Symptome und Wirkungen

**Hautkontakt:** Kann im Kontaktbereich leichte Reizung bewirken.

**Augenkontakt:** Reizung und Rötung können auftreten.

**Verschlucken:** Kann Hustenreiz verursachen.

**Einatmen:** Keine Symptome.

## 4.3. Hinweise auf ärztliche Soforthilfe oder Spezialbehandlung

**Sofort- / Sonderbehandlung:** Nicht zutreffend.

## Abschnitt 5: Maßnahmen zur Brandbekämpfung

### 5.1. Löschmittel

**Löschmittel:** Löschmaßnahmen auf Umgebungsbrand abstimmen. Behälter mit Sprühwasser kühlen.

### 5.2. Besondere vom Stoff oder Gemisch ausgehende Gefahren

**Expositionsrisiko:** Setzt bei Verbrennung giftige Gase / Rauche frei.

### 5.3. Hinweise für die Brandbekämpfung

**Besondere Schutzausrüstung:** Umluftunabhängige Atemschutzgeräte benutzen. Zur Verhütung von Augen- oder Hautkontakt Schutzkleidung tragen.

## Abschnitt 6: Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

### 6.1. Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen, Schutzausrüstungen und in Notfällen anzuwendende Verfahren

**Pers. Schutzmaßnahmen:** Persönliche Schutzausrüstung siehe Abschnitt 8. Um Auslaufen zu verhindern, leckende Behälter so stellen, daß das Leck oben ist.

### 6.2. Umweltschutzmaßnahmen

**Umweltschutzmaßnahmen:** Nicht in die Kanalisation oder Gewässer ableiten. Verschüttungen eindämmen.

### 6.3. Methoden und Material für Rückhaltung und Reinigung

**Reinigungsmethoden:** Mit trockener Erde oder mit Sand aufnehmen. In einen verschließbaren und ordnungsgemäß beschrifteten Bergungsbehälter zur fachgemäßen Entsorgung umladen.

### 6.4. Verweis auf andere Abschnitte

**Verweis auf andere Abschnitte:** Siehe Abschnitt 8 des Sicherheitsdatenblatts.

## Abschnitt 7: Handhabung und Lagerung

### 7.1. Schutzmaßnahmen zur sicheren Handhabung

### 7.2. Bedingungen zur sicheren Lagerung unter Berücksichtigung von Unverträglichkeiten

**Lagerung:** Kühl und gut belüftet lagern. Behälter dicht geschlossen halten.

[Fort.]

# SICHERHEITSDATENBLATT

NC "KALKINHIBITOR NC 47.1 B"

Seite: 3

**Geeignete Verpackung:** Nur in Originalverpackung aufbewahren.

## 7.3. Spezifische Endanwendungen

**Spezifische Endanwendungen** Nicht verfügbar.

## Abschnitt 8: Begrenzung und Überwachung der Exposition/Persönliche Schutzausrüstungen

### 8.1. Zu überwachende Parameter

**Expositionsgrenzwerte:** Nicht verfügbar.

### DNEL/PNEC

**DNEL / PNEC** Nicht verfügbar.

### 8.2. Begrenzung und Überwachung der Exposition

**Atemschutz:** Atemschutz nicht erforderlich.

**Handschutz:** Schutzhandschuhe. Geeignete Chemikalienbeständige Schutzhandschuhe (EN374) auch bei längerem, direkten Kontakt (Empfohlen Schutzindex 6, entsprechend 480 Minuten Permeationszeit nach EN 374) z.B. aus Nitrilokautschuk (0,33-0,5 mm) Polyvinylchlorid (1mm). Die Auswahl eines geeigneten Handschuhs ist nicht nur vom Material, sondern auch von weiteren Qualitätsmerkmalen abhängig und von Hersteller zu Hersteller unterschiedlich. GEEIGNETE MATERIALIEN BEIM HERSTELLER ERFRAGEN. Die genaue Durchbruchzeit ist beim Schutzhandschuhhersteller zu erfahren und einzuhalten. Das Handschuhmaterial muss undurchlässig und beständig gegen das Produkt / den Stoff / die Zubereitung sein. Auswahl des Handschuhmaterials unter Beachtung der Durchbruchzeiten, Permeationsraten und der Degradation. Schutzhandschuhe sollten bei ersten Abnutzungserscheinungen ersetzt werden.

**Augenschutz:** Schutzbrille. Augendusche vorsehen.

**Hautschutz:** Schutzkleidung.

## Abschnitt 9: Physikalische und chemische Eigenschaften

### 9.1. Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

**Form:** Flüssigkeit

**Farbe:** Gelbbraun

**Geruch:** Charakteristischer Geruch

**Löslichkeit in Wasser:** Beliebig mischbar

**Viskosität:** Nicht viskos

**Siedepunkt / -bereich °C:** ca. 100

**Schmelzpunkt / -bereich °C:** ca. 0

**Explosionsgrenzen %: untere:** Nicht zutreffend.

**obere:** Nicht zutreffend.

**Flammpunkt °C:** Nicht zutreffend.

**Vert. koeff: n-Octanol/Wasser:** Nicht verfügbar.

**Zündtemperatur °C:** Nicht zutreffend.

**Dampfdruck:** Nicht verfügbar.

**Relative Dichte:** ca. 1,2 g/cm<sup>3</sup>

**pH:** 7-9

**VOC g/l:** 0

[Fort.]

# SICHERHEITSDATENBLATT

NC "KALKINHIBITOR NC 47.1 B"

Seite: 4

## 9.2. Sonstige AngabenDE

**Zusätzliche Angaben:** Nicht verfügbar.

## Abschnitt 10: Stabilität und Reaktivität

### 10.1. Reaktivität

**Reaktivität** Stabil unter empfohlenen Transport- bzw. Lagerbedingungen.

### 10.2. Chemische Stabilität

**Stabilität:** Stabil unter Normalbedingungen.

### 10.3. Möglichkeit gefährlicher Reaktionen

**Gefährlicher Reaktionen:** Bei normalen Transport- bzw. Lagerbedingungen treten keine gefährlichen Reaktionen auf. Bei Exposition an nachstehend aufgeführte Bedingungen bzw. Materialien kommt es womöglich zu Zersetzung.

### 10.4. Zu vermeidende Bedingungen

**Zu vermeidende Bedingungen:** Hitze.

### 10.5. Unverträgliche Materialien

**Zu vermeidende Stoffe:** Starke Oxidationsmittel. Starke Säuren. Starke Reduktionsmittel. Starke Basen.

### 10.6. Gefährliche Zersetzungsprodukte

**Gefährliche Zersetzungsprod:** Setzt bei Verbrennung giftige Gase / Rauche frei.

## Abschnitt 11: Toxikologische Angaben

### 11.1. Angaben zu toxikologischen Wirkungen

**Toxizität, Werte:** Nicht verfügbar.

### Symptome / Aufnahmewege

**Hautkontakt:** Kann im Kontaktbereich leichte Reizung bewirken.

**Augenkontakt:** Reizung und Rötung können auftreten.

**Verschlucken:** Kann Hustenreiz verursachen.

**Einatmen:** Keine Symptome.

## Abschnitt 12: Umweltbezogene Angaben

### 12.1. Toxizität

**Ökotoxizität, Werte:** Nicht verfügbar.

### 12.2. Persistenz und Abbaubarkeit

**Persistenz und Abbaubarkeit:** Biologisch abbaubar. Biodegradation, % (OECD 301 B): 64 %  
Biodegradation, % (OECD 311 TG): 61 %

[Fort.]

# SICHERHEITSDATENBLATT

NC "KALKINHIBITOR NC 47.1 B"

Seite: 5

## 12.3. Bioakkumulationspotenzial

**Bioakkumulationspotenzial:** Kein Bioakkumulationspotential.

## 12.4. Mobilität im Boden

**Mobilität:** Wird leicht im Erdboden absorbiert.

## 12.5. Ergebnisse der PBT- und vPvB-Beurteilung

**PBT Identifizierung:** Dieser Stoff wird nicht als PBT/vPvB-Stoff identifiziert.

## 12.6. Andere schädliche Wirkungen

**Andere schädliche Wirkungen:** Geringe Ökotoxizität.

## Abschnitt 13: Hinweise zur Entsorgung

### 13.1. Verfahren zur Abfallbehandlung

**Beseitigungsverfahren:** Entsprechend den örtlichen Vorschriften entsorgen. Gemäss europäischem Abfallkatalog (EAK)

sind Abfallschlüsselnummern nicht produkt- sondern anwendungsbezogen.

Abfallschlüsselnummern sollen vom Verbraucher, möglichst in Absprache mit den Abfallentsorgungsbehörden, ausgestellt werden.

**Verpackungsentsorgung:** Packung nur völlig entleert der Wertstoffsammlung zuführen. Größere Produktreste in der Originalverpackung der Problemabfallentsorgung zuführen.

**Anmerkung:** Der Anwender wird darauf hingewiesen, daß zusätzliche ergänzende örtliche oder nationale Vorschriften für die Entsorgung bestehen können.

## Abschnitt 14: Angaben zum Transport

**Transportklasse:** Dieses Produkt ist für den Transport als nicht gefährlich eingestuft.

## Abschnitt 15: Rechtsvorschriften

### 15.1. Vorschriften zu Sicherheit, Gesundheits- und Umweltschutz/spezifische Rechtsvorschriften

**WGK:** 1 Einstufung nach VwVwS

### 15.2. Stoffsicherheitsbeurteilung

## Abschnitt 16: Sonstige Angaben

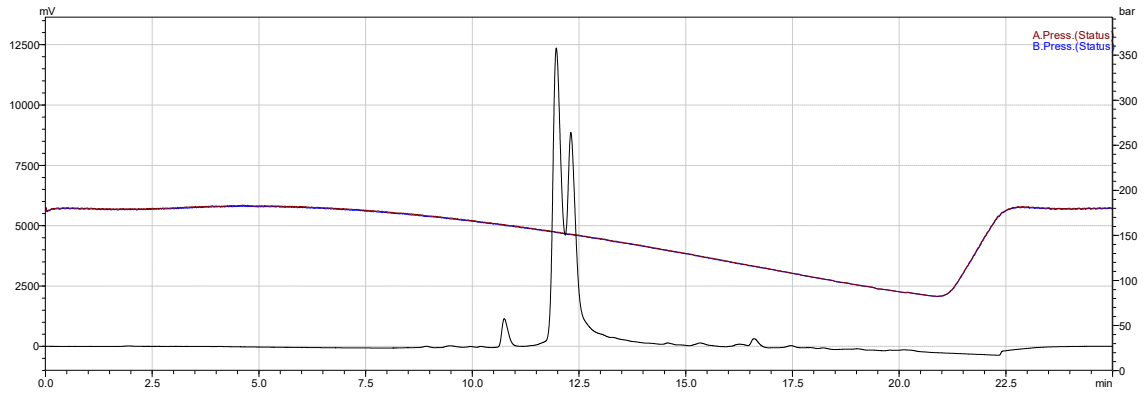
### Sonstige Angaben

**Zusätzliche Angaben:** Dieses Sicherheitsdatenblatt wurde gemäß Verordnung Nr 2015/830 erstellt.

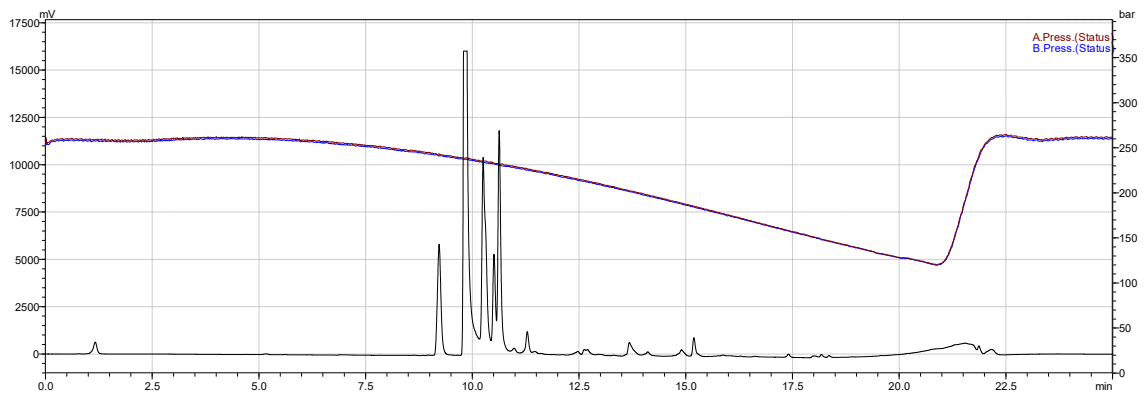
\* gibt Text im SDB an, der sich seit der letzten Revision geändert hat.

Dieses Sicherheitsdatenblatt enthält das Expositionsszenario.

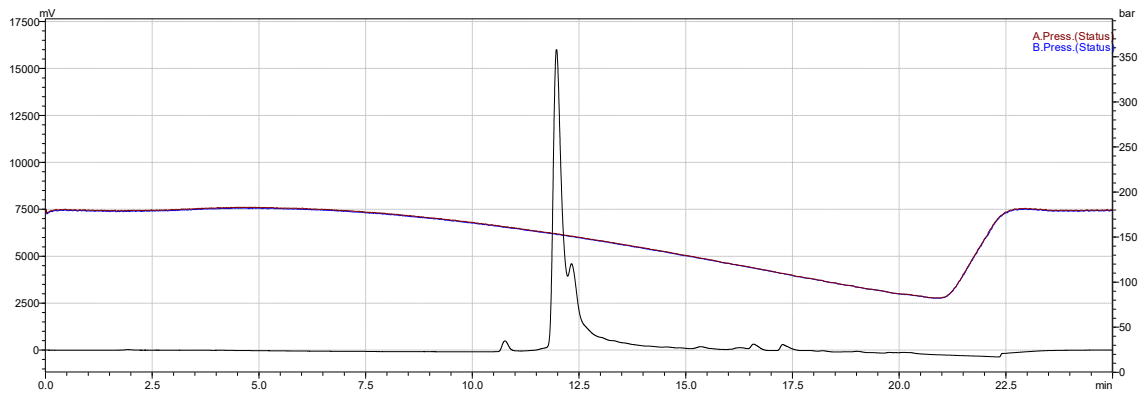
**Haftungsausschlussklausel:** Die obige Information ist nach unserem besten Wissen korrekt; es wird jedoch nicht behauptet, daß diese vollständig ist, und sie darf daher nur als Richtlinie betrachtet werden. Die Firma kann nicht für irgendwelche Schäden, die durch den Umgang oder Kontakt mit dem obigen Produkt entstanden sind, verantwortlich gemacht werden.



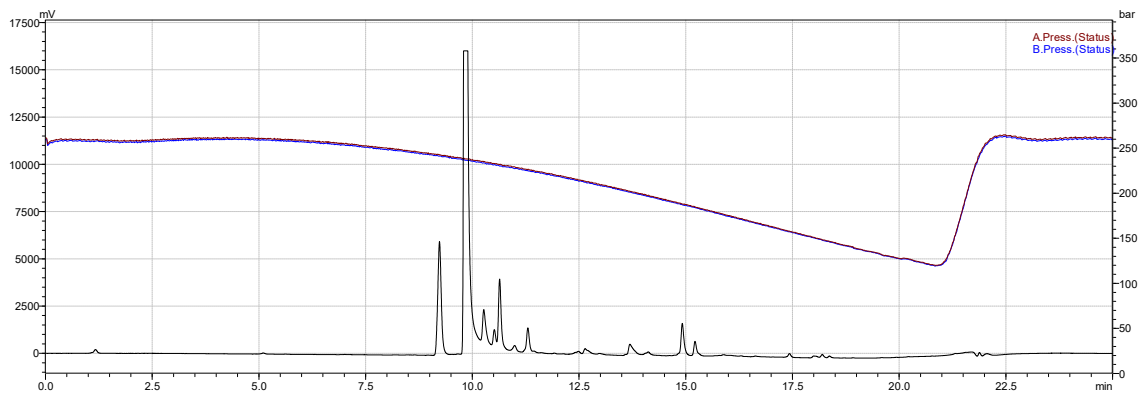
B7.2 (1)



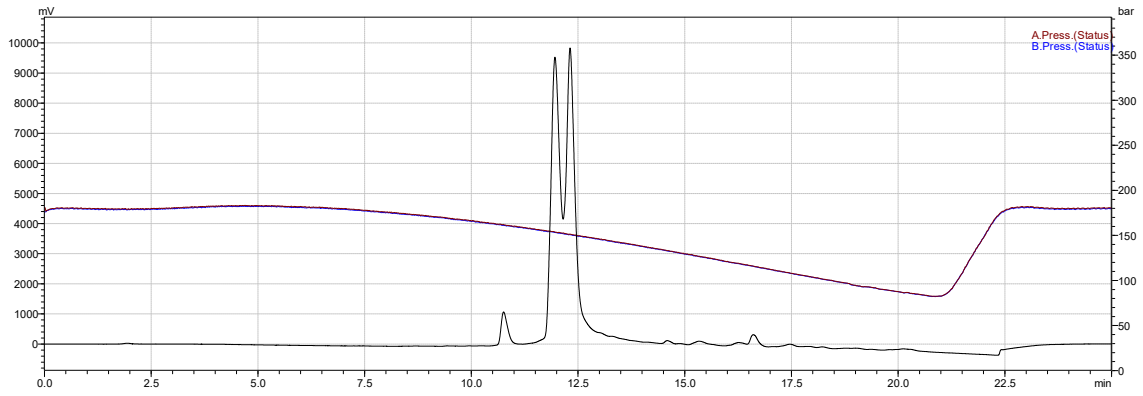
B7.2 (2)



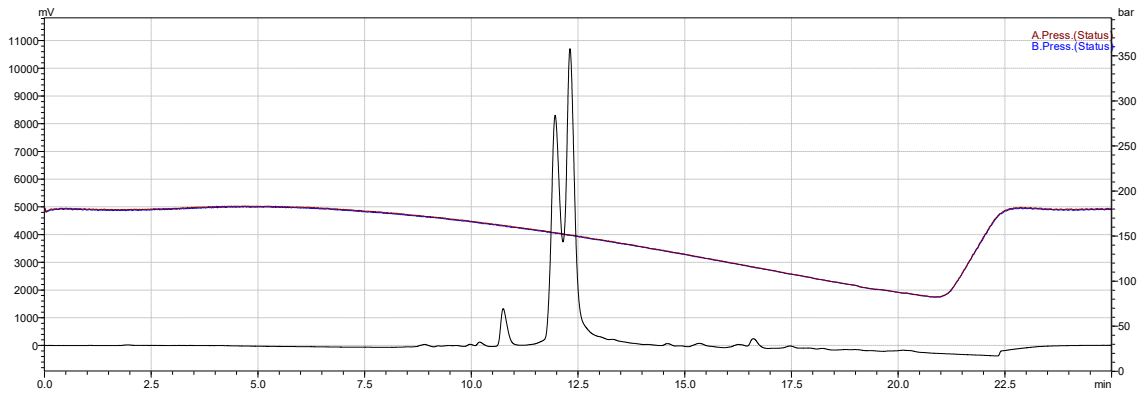
B 5.2 (1)



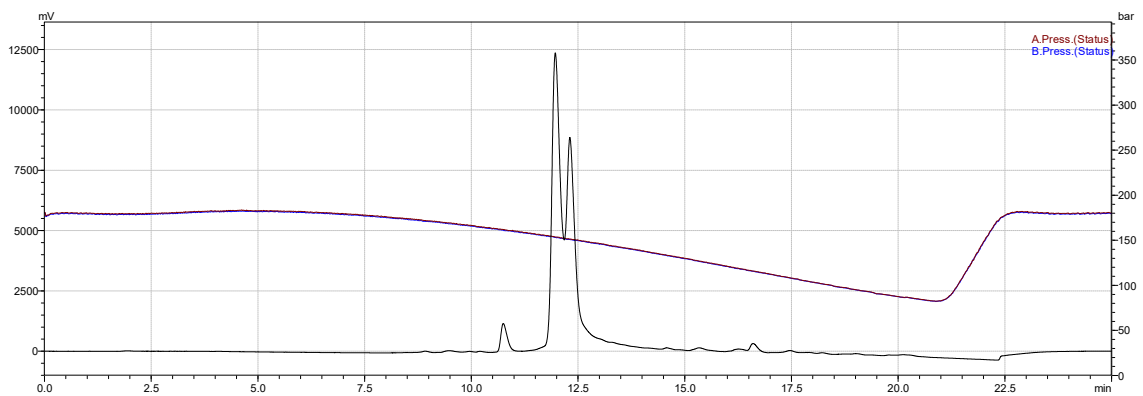
B5.2 (2)



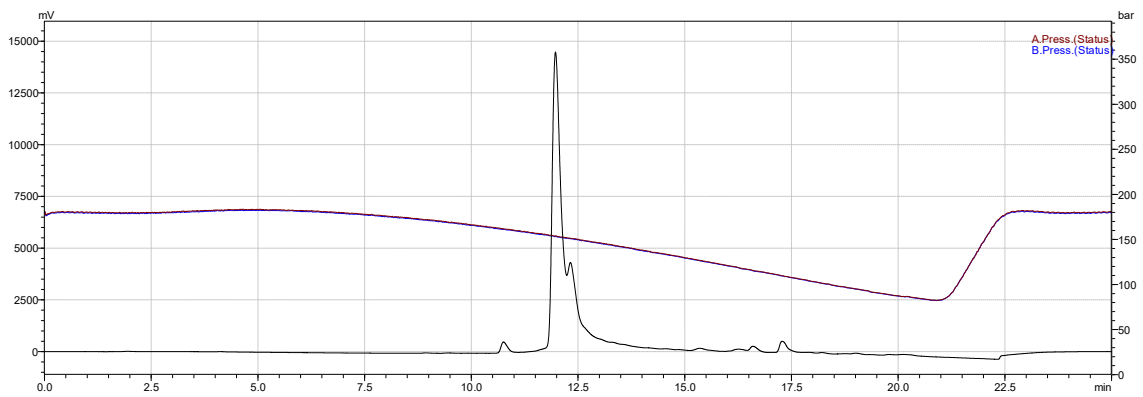
B 9.2



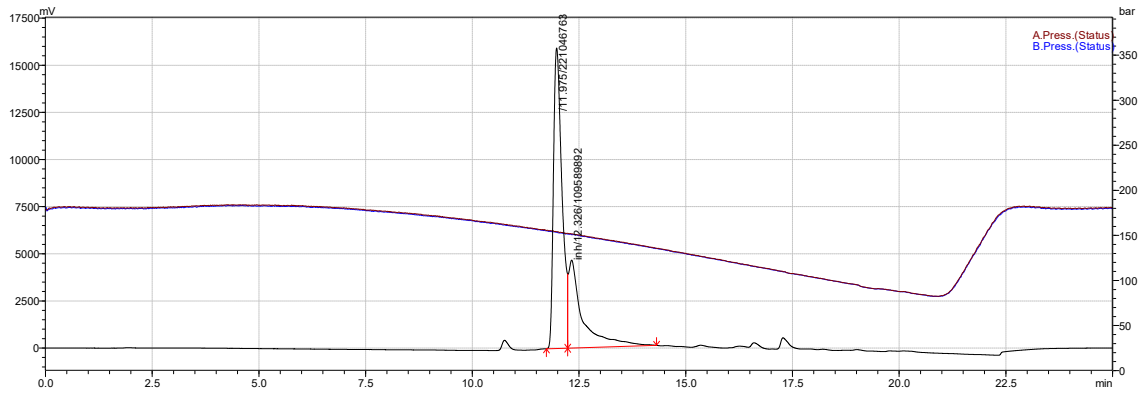
A 8.2



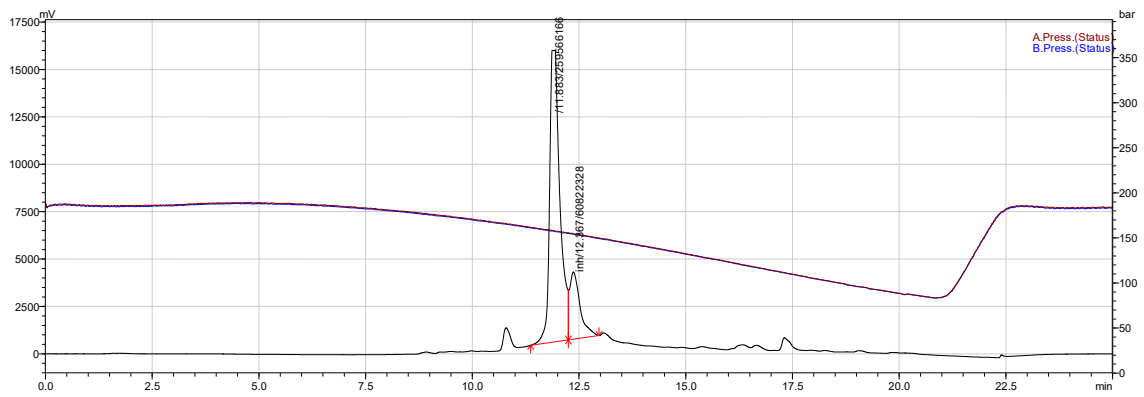
A 6.2



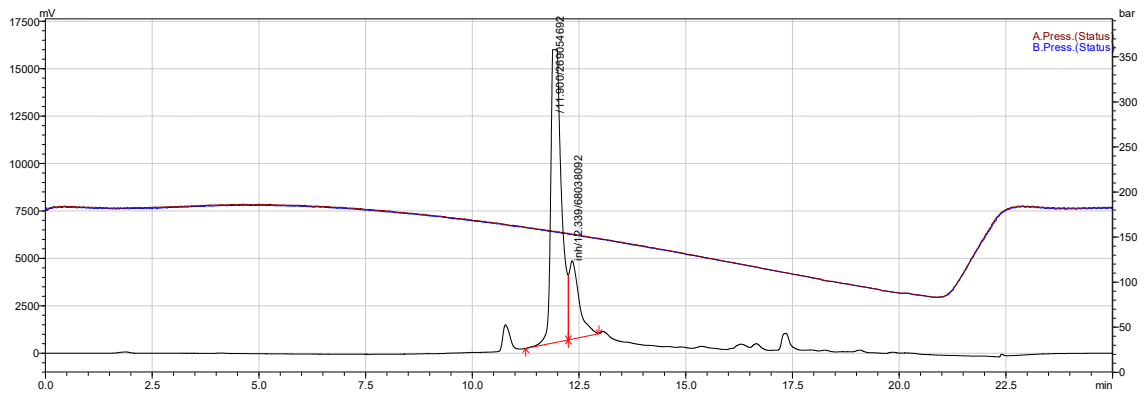
A 4.2



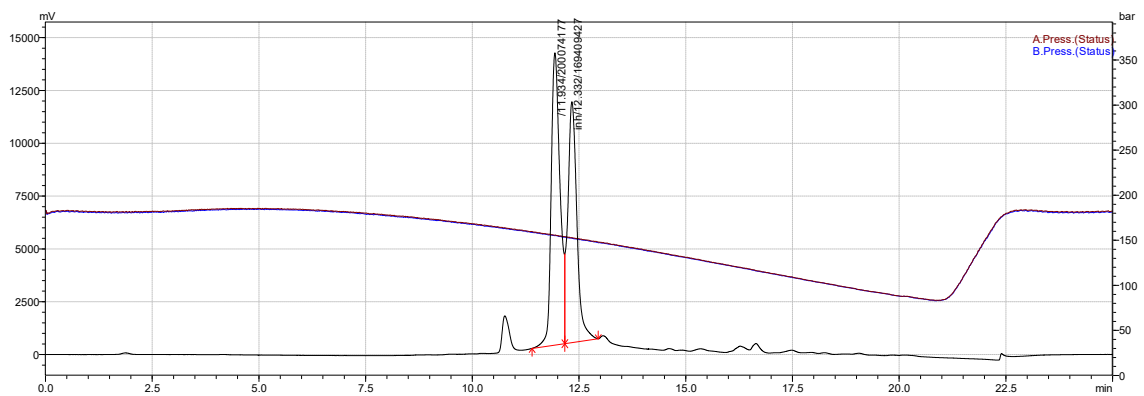
A2.2



B3.2

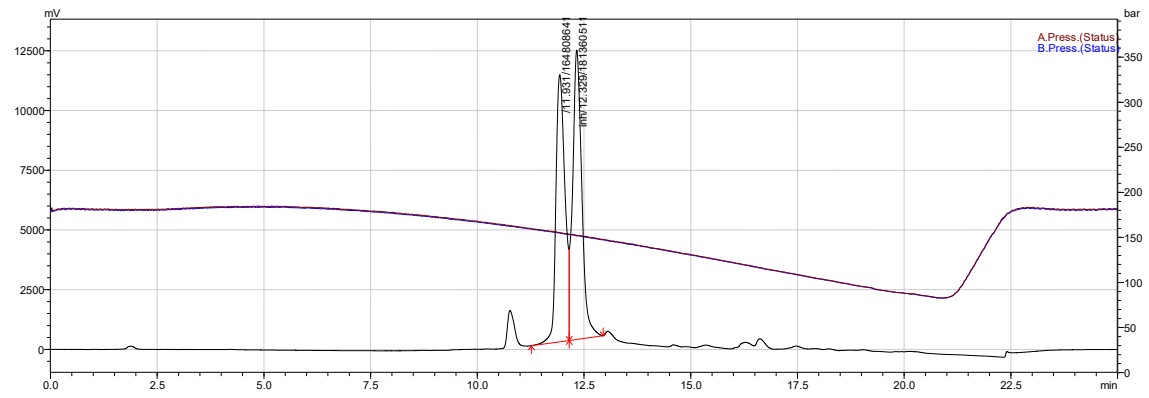


B4.2



B6.2





B8.2