

wintershall dea

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

11. NORDDEUTSCHE GEOTHERMIETAGUNG, HANNOVER, 15.05.2019

AUTHOR: A. KNAEBLEIN

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

FÖRDERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN, KERNREGIONEN



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN

E&P Industrie

Reservoirgesteine zwischen ca. 800 und 4500 m Teufe

Wasser ist – in Gasbohrungen – Nebenprodukt

- Unerwünscht und problematisch

Wasser ist – in Ölbohrungen – oftmals Hauptprodukt („watercut“ oft über 50%)

- Nutzbar als Temperaturpuffer
- Nutzbar zum Druckerhalt
- Nutzbar zur Erhöhung der Entölung
- Unerwünschte Nebenwirkungen

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN

- Reservoirwasser/Lagerstättenwasser
 - Oftmals hochsalinar
 - Über 300 g/L TDS möglich
 - Typische Hauptkomponenten Na, Ca, Mg, Cl
 - Nebenkompontenten K, Sr, Ba, Fe, Br, HCO₃, SO₄
 - pH oftmals im sauren Bereich
 - Instabil gegen Ausfällungen bei Obertagebedingungen (p, T)

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN

☐ Scaling

Ausfällung anorganischer Salze aus dem Reservoirwasser

Verursacht im Normalfall durch Änderungen von p, T

Auch verursacht durch Produktionschemie (z.B. pH-Einfluss -> Triazine)

Mischung inkompatibler Wässer

Typische Vertreter

- CaCO_3
- CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4
- FeS , FeS_2 , PbS , ZnS , Pb (teilweise pyropho
- NaCl
- Silikate



- LSA/NORM:

U^{238} , U^{235} , Th^{232} , Ra^{228} , Ra^{226} , Pb^{210} , Po^{210} . Substitution von Ba in BaSO_4 durch Radium bzw. durch gemeinsame Ausfällung von Calcium-/Radiumcarbonat

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, -EXKURS- PYROPHORES EISEN

Als pyrophor werden chemische Stoffe bezeichnet, die fein verteilt schon bei Umgebungstemperatur und an der Luft innerhalb von 5 Minuten heftig mit Sauerstoff reagieren. Die bei dieser Oxidation freiwerdende Energie ist so hoch, dass die Stoffe glühen oder sogar Feuererscheinung zeigen. Der Begriff kann auch auf andere, selbstentzündliche Substanzen und Gemische erweitert werden.

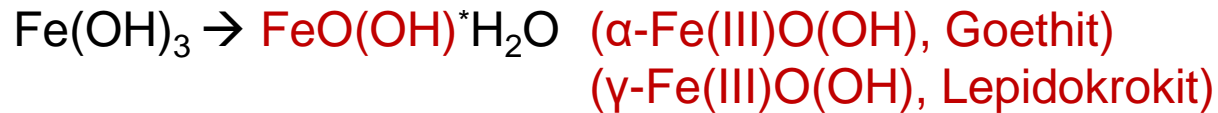
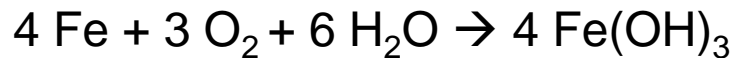
Prüfverfahren (REACH): Verordnung (EG) Nr. 440/2008, Teil A, Methode A.



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, -EXKURS- PYROPHORES EISEN

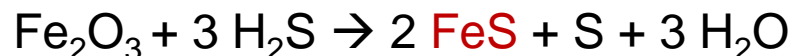
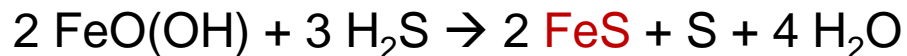
Durch Korrosionsvorgänge an Anlagenmaterialien (Stahl) bilden sich verschiedene Korrosionsprodukte:



(γ -Fe(III)O(OH), Lepidokrokit)



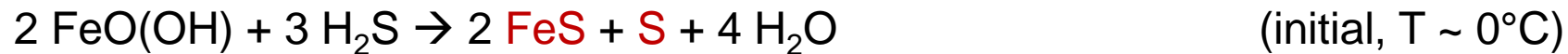
Korrosions- bzw. Oxidationsprodukte des Eisens werden bei Kontakt mit schwefelwasserstoffhaltigen Gasen in einer exothermen Reaktion in ihre Sulfide überführt: (Sulfidisierung)



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, -EXKURS- PYROPHORES EISEN

Das Primärprodukt Eisen(II)-sulfid, Mackinawit wandelt sich in Gegenwart des zusätzlich entstehenden Schwefels in Pyrit um:



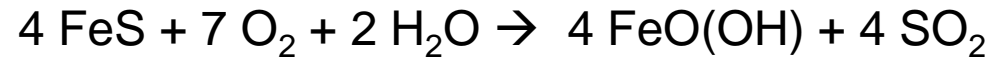
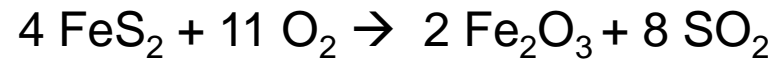
Mackinawit → Greigit → Pyrit (Thermodynamisch stabiler)

Der zunehmende Anteil an Pyrit steigert im Laborversuch deutlich die pyrophore Reaktivität (R. Walker et al.).

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, -EXKURS- PYROPHORES EISEN

Sulfidische Ablagerungen reagieren bei Kontakt zu Luftsauerstoff in einer stark exothermen Reaktion (pyrophore Oxidation):



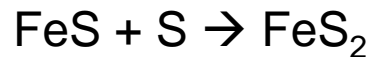
Es handelt sich dabei um einen zweistufigen Prozess (R. Walker et al.).

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, -EXKURS- PYROPHORES EISEN

Stufe 1:

Exotherme Reaktion: Partielle Oxidation und Bildung von Pyrit aus Mackinawit und Schwefel.



Plateau-Phase:

Verdampfung eines Großteils des enthaltenen Wassers

Stufe 2:

Stark exotherme Reaktion: Oxidation der Sulfide zu Goethit
Hematit und Schwefeldioxid.

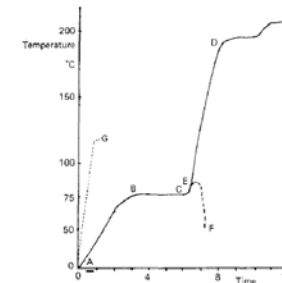


Fig. 2. Graph of temperature vs. time for oxidation-arresting experiments for mackinawite product: AB, first stage; BC, temperature plateau; CD, second stage; E, point at which oxidation was arrested, i.e. air switched off and nitrogen on; EF, variation in temperature after oxidation was arrested.

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, -EXKURS- PYROPHORES EISEN

- Verwendung von „korrosionsbeständigem“ Edelstahl.
- Unterbinden der Elektronenleitung durch Innenbeschichtung der Behälter.
- Bei Schwarzstahl verhindert ggf. eine intakte Zinkschicht die Bildung von pyrophoren Materialien.
- Bei bereits gebildetem pyrophorem Material: dauerhaftes und sicheres Unterbinden des Luftzutritts (Arbeiten unter Schutzgas).
- Schaffung einer großen Oberfläche, da höhere Wärmeentwicklung bei kompaktiertem Material (Wärmeexplosion, wenn Wärmezufuhr > Wärmeabfuhr).
- Ausreichende Kühlung des Materials unmittelbar nach der Entnahme.

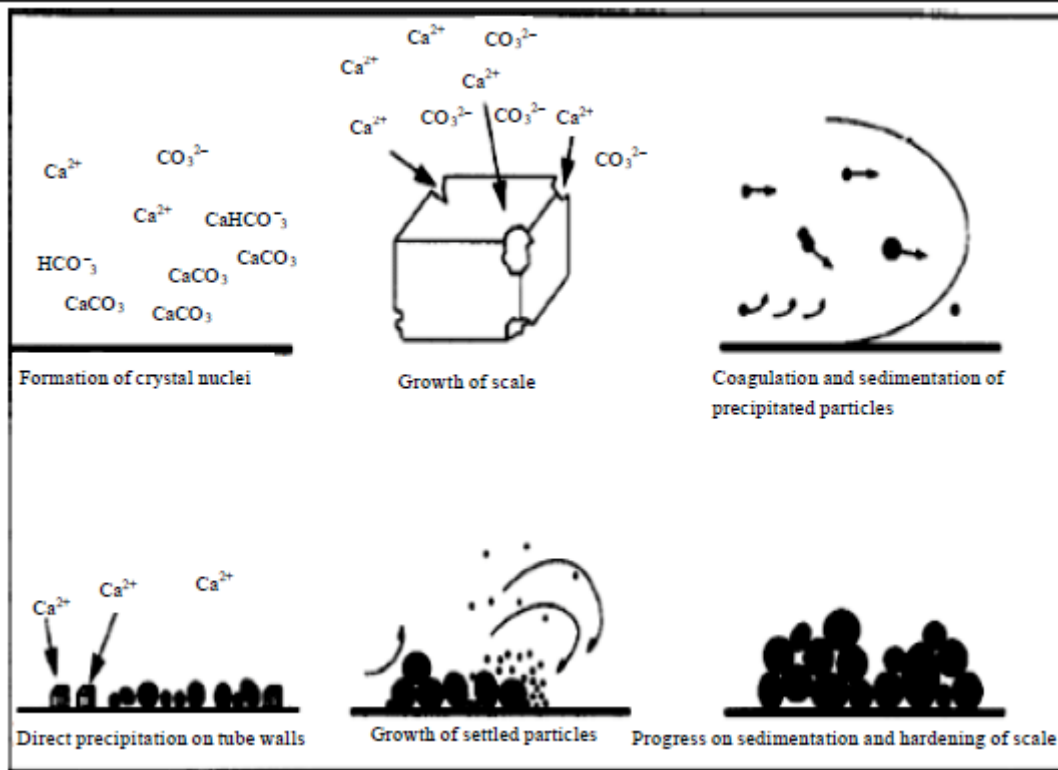
SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN

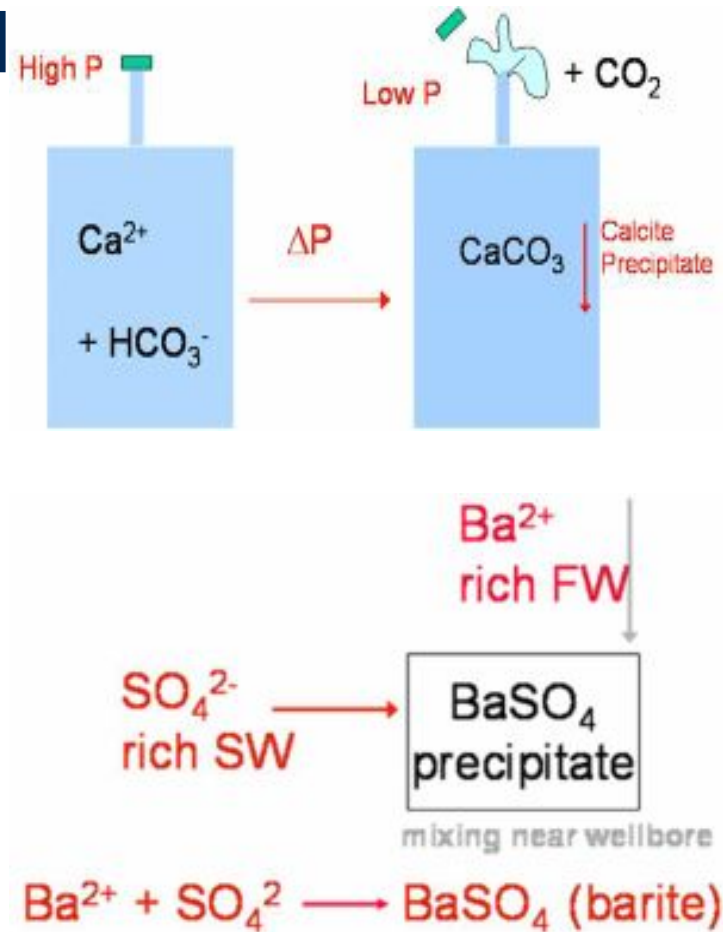
Salz/Scale	Fallender Druck	fallende Temperatur	fallender Salzgehalt (TDS)
CaCO ₃	↓ p(CO ₂)	↑	↓
CaSO ₄ ·2 H ₂ O	↓	↓ (> 40° C) ↑ (< 40° C)	↓
BaSO ₄	↓	↓	↓
SrSO ₄	↓	↓	↓
FeS, PbS, ZnS		↓	↓
NaCl		↓	↓

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN



A.A. Umar and I.M. Saaid, 2014. Effects of Temperature on Silicate Scale Inhibition During ASP Flooding. *Journal of Applied Sciences*, 14: 1769-1774.



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, ENTFERNUNGSVERMEIDUNG

Berechnung von Scale-Tendenzen auf Basis von Analysen des Lagerstättenwassers

Optimierung von Prozessbedingungen

Inhibierung

- Injektion am Bohrlochskopf
- Injektion über Ringraum
- Chemical injection line (CIL)
- Squeeze

Auflösung von Salzverkrustungen

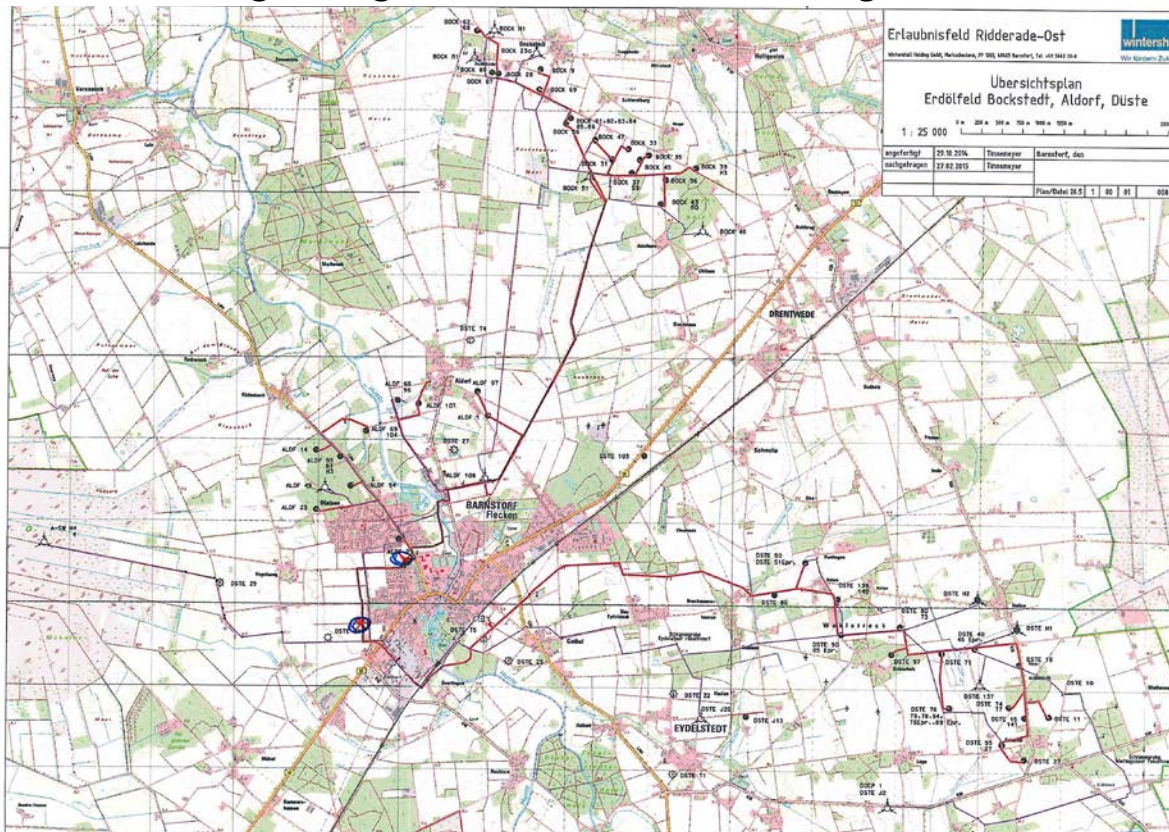
- Mechanische Hilfen
- Wasser, Säure, Alkalien, Chelatbildner, spezielle Rezepturen



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, FALLBEISPIEL

Scale Ablagerungen in der Feldesleitung Bo/Al/Dü



Element	Feststoff aus Feldesleitung Bo/Al
Natrium, Na	8,57
Magnesium, Mg	1,49
Schwefel, S	8,03
Strontium, Sr	6,40
Barium, Ba	42,90
Silizium, Si	4,09
Dosisleistung	8,10 μ Sv/h
Wiederfindungsrate:	74,74

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, FALLBEISPIEL

Scale Ablagerungen in der Feldesleitung Bo/AI/Dü

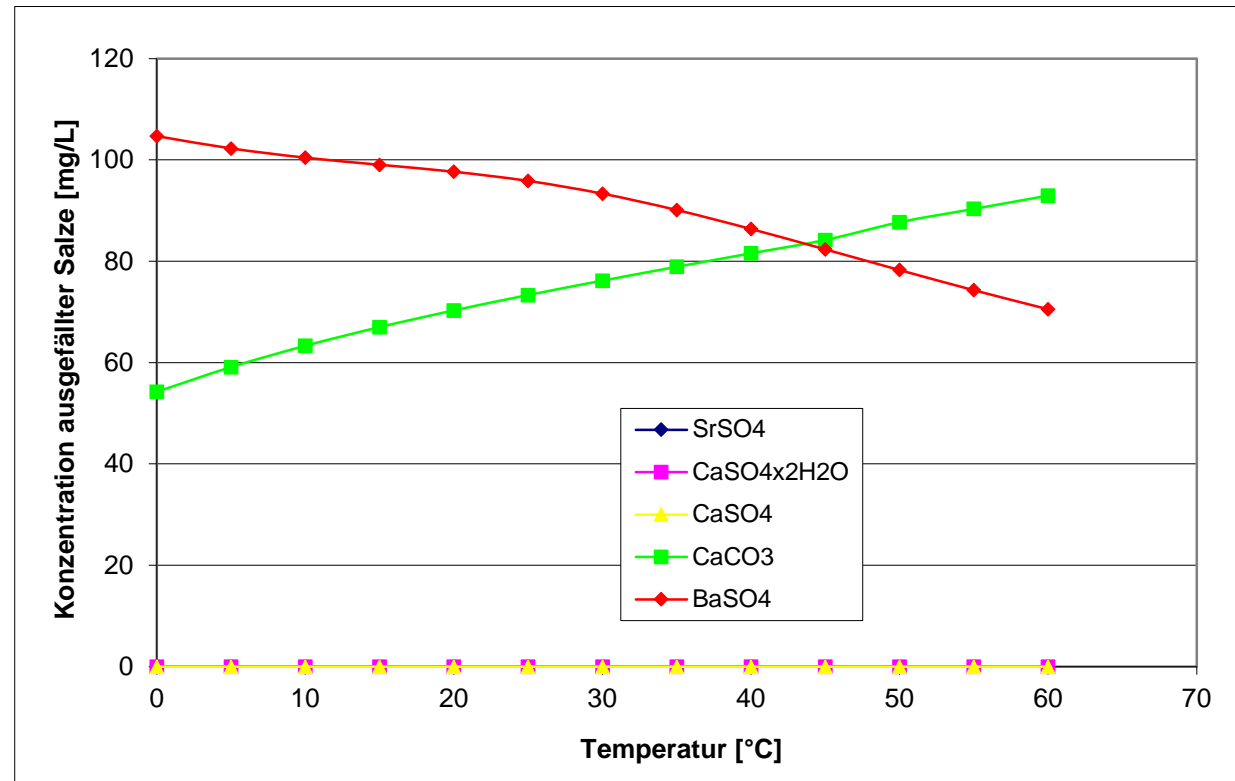
		1	2	3	4	5	6	7		
Ort der Probenahme:		Bo 9	Bo 28	Bo 31	Bo 35	Bo 45	Bo 47	Bo 56	Bo 68	Bo 81
Datum der Probenahme:		11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015
Probeneingang:		11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015
				kein freies Wasser					kein freies Wasser	
Dichte bei 20°C	g/cm³	1,1175	1,1156		1,1198	1,1160	1,1177	1,1086		1,1124
pH-Wert		6,1	6,1		6,2	6,2	6,1	5,8		5,8
SK 4,3	mmol/l	2,00	2,04		2,53	2,39	2,08	6,83		7,77
Gesamthärte ber.	°dH	2460	2361		2201	2320	2380	2293		2381
Eisen	mg/l	79,5	79,2		73,9	76,2	80,6	90,0		100
Mangan	mg/l	5,4	4,8		4,9	4,7	4,8	6,5		6,9
Aluminium	mg/l	< 1	< 1		< 1	< 1	< 1	< 1		< 1
Calcium	mg/l	13600	13000		12100	12800	13200	12700		13200
Strontium	mg/l	823	822		910	874	847	795		821
Barium	mg/l	101	80,1		118	176	131	44,1		55,0
Magnesium	mg/l	2170	2110		1930	2020	2054	2010		2080
Natrium	mg/l	47900	46700		50400	49000	48700	45600		47400
Kalium	mg/l	321	303		278	297	310	289		297
Lithium	mg/l	5,5	5,0		3,6	4,6	5,2	4,7		5,0
Ammonium	mg/l	118	116		109	112	119	107		110
Zink	mg/l	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5
Blei	mg/l	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5
Sulfat	mg/l	3,2	< 2		4,8	2,0	< 2	2,8		< 2
Chlorid	mg/l	106100	103900		108000	104200	105600	96900		100400
Bromid	mg/l	753	741		787	759	761	688		710
Jodid	mg/l	12,9	12,9		13,3	12,8	12,7	11,7		12,6
Nitrat	mg/l	2,1	2,1		2,2	< 2	2,1	< 2		< 2
Bicarbonat	mg/l	122	125		154	146	127	417		474
Borat	mg/l	151	148		168	158	154	161		159
Phosphat	mg/l	< 2	< 2		< 2	< 2	< 2	16,3		22,2

		1	2	3	4	5	6	7	8
Ort der Probenahme:		AI 1	AI 14	AI 54	AI 55	AI 96	AI 97	AI 104	AI 107
Datum der Probenahme:		11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015
Probeneingang:		11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015	11.02.2015
Dichte bei 20°C	g/cm³	1,1353	1,1362	1,1399	1,1431	1,1314	1,1321	1,1223	1,1209
pH-Wert		5,2	5,8	6,1	6,0	6,2	6,2	6,1	6,2
SK 4,3	mmol/l	1,87	1,57	1,76	2,05	1,84	1,73	2,13	2,04
Gesamthärte ber.	°dH	3231	3100	3169	3269	3100	3115	2806	2670
Eisen	mg/l	80,6	84,4	92,1	96,2	87,0	109	70,8	74,7
Mangan	mg/l	8,0	5,1	7,9	7,8	5,6	7,9	4,8	4,8
Aluminium	mg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Calcium	mg/l	18500	17700	18000	18800	17500	17500	15800	14800
Strontium	mg/l	632	485	683	640	883	686	584	931
Barium	mg/l	3,1	0,9	2,8	1,7	3,6	3,7	2,0	4,2
Magnesium	mg/l	2610	2570	2630	2590	2580	2700	2420	2340
Natrium	mg/l	51400	52100	53800	55500	51400	52600	49600	47600
Kalium	mg/l	494	467	494	509	443	472	397	382
Lithium	mg/l	10,6	9,6	9,4	9,7	9,2	9,1	7,5	7,6
Ammonium	mg/l	162	156	156	163	145	155	130	130
Zink	mg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	17,3	< 0,5	< 0,5
Blei	mg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,3	< 0,5	< 0,5
Sulfat	mg/l	292	517	374	453	226	243	553	192
Chlorid	mg/l	122100	122800	126000	128900	118500	119600	109800	108500
Bromid	mg/l	910	872	888	912	846	887	776	772
Jodid	mg/l	16,5	14,4	14,7	14,2	14,6	16,7	13,4	13,6
Nitrat	mg/l	4,5	3,3	3,4	4,1	3,1	4,1	2,4	2,7
Bicarbonat	mg/l	114	95,6	107	125	112	106	130	124
Borat	mg/l	188	197	184	182	193	208	188	186
Phosphat	mg/l	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, FALLBEISPIEL

Scale Ablagerungen in der Feldesleitung Bo/Al/Dü



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

SCALES IN TIEFBOHRUNGEN, FALLBE

Scale Ablagerungen in der Feldesleitung Bo/Al/Dü

Maßnahmen:

- Gründliche Reinigung der Feldesleitung mit einem Spezial-Molch
- Einsatz eines geeigneten Scale Inhibitors „upstream“ der Mischstelle Bockstedt/Aldorf.
- Regelmäßige Überprüfung der geborgenen Molchrückstände.
- Suche nach wirksameren Inhibitoren (Laborversuche).
- Versuche zum Scale Monitoring -> Scale Coupons, Wasseranalytik



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, URSACHEN

- Chloridkorrosion durch hochsalines Wasser
- Bakteriell induzierte Korrosion
- SüÙe Korrosion durch CO₂
- Saure Korrosion durch H₂S
- Korrosion durch Schwefel
- Korrosion durch organische Säuren
- Erosion/Korrosion durch Reservoirsand
- Sauerstoffkorrosion falls Injektionswasser nicht sauerstoffbefreit

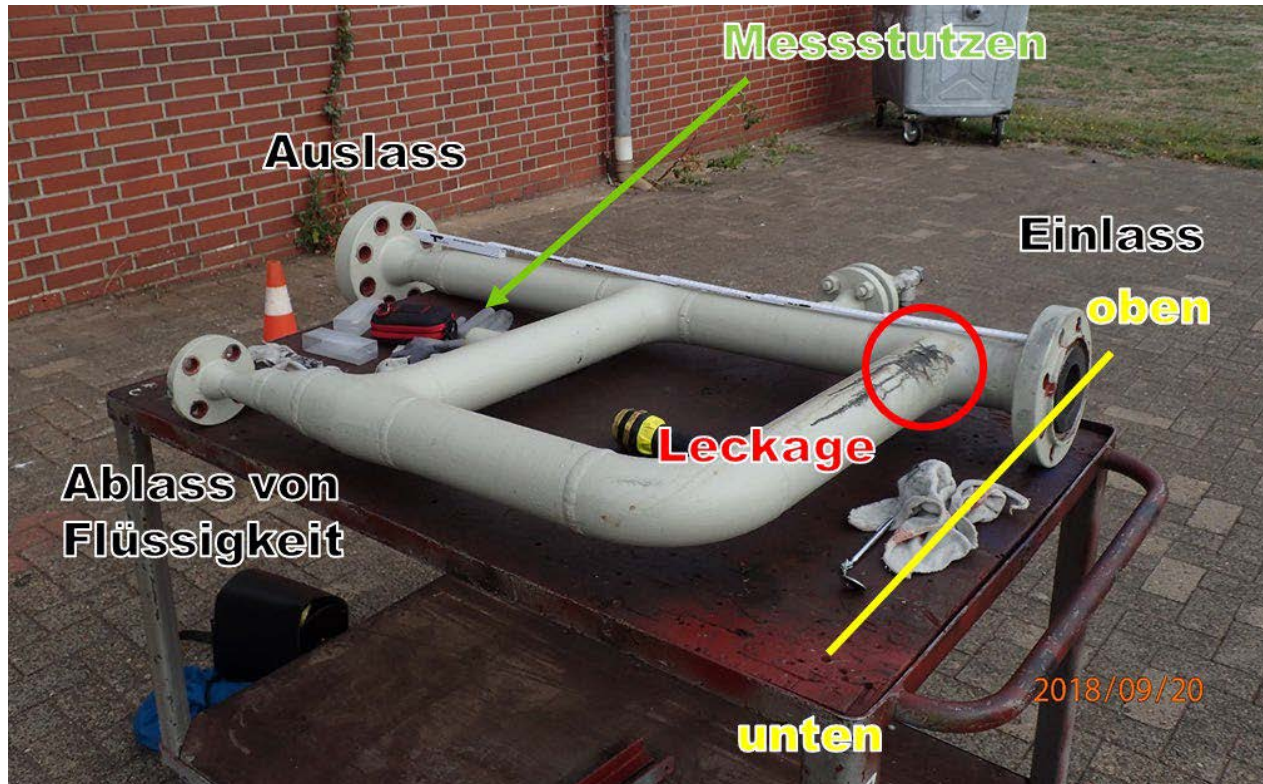
KORROSION, URSACHEN

Korrosion	C-Stahl, Niederlegierte Stähle	Edelstahl
Flächige Korrosion	pH > 5,5; CO ₂ ; H ₂ S	pH < 3
Lokalkorrosion (Pitting)	Unter instabilen Deckschichten; CO ₂ ; H ₂ S	Cl ⁻ + O ₂ + pH < 5; geringe Temperatur
Spannungsrisskorrosion	H ₂ S (geringe Temp.); NaOH; Nitrate	NaOH; Cl ⁻ + O ₂ + pH < 5; hohe Temperatur
Spaltkorrosion	pH ~ 7 mit Cl ⁻ und O ₂	pH ~ 7 (oder leicht sauer) mit Cl ⁻ und O ₂
Galvanische Korrosion	Kontakt mit Edelstahl oder Graphit bei niedrigem pH-Wert	Kontakt mit Graphit bei hoher Temperatur und niedrigem pH-Wert
Bakterielle Korrosion	Stehendes Medium	Stehendes Medium

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, FALLBEISPIEL

Korrodierte Wasserfalle Staffhorst Z1



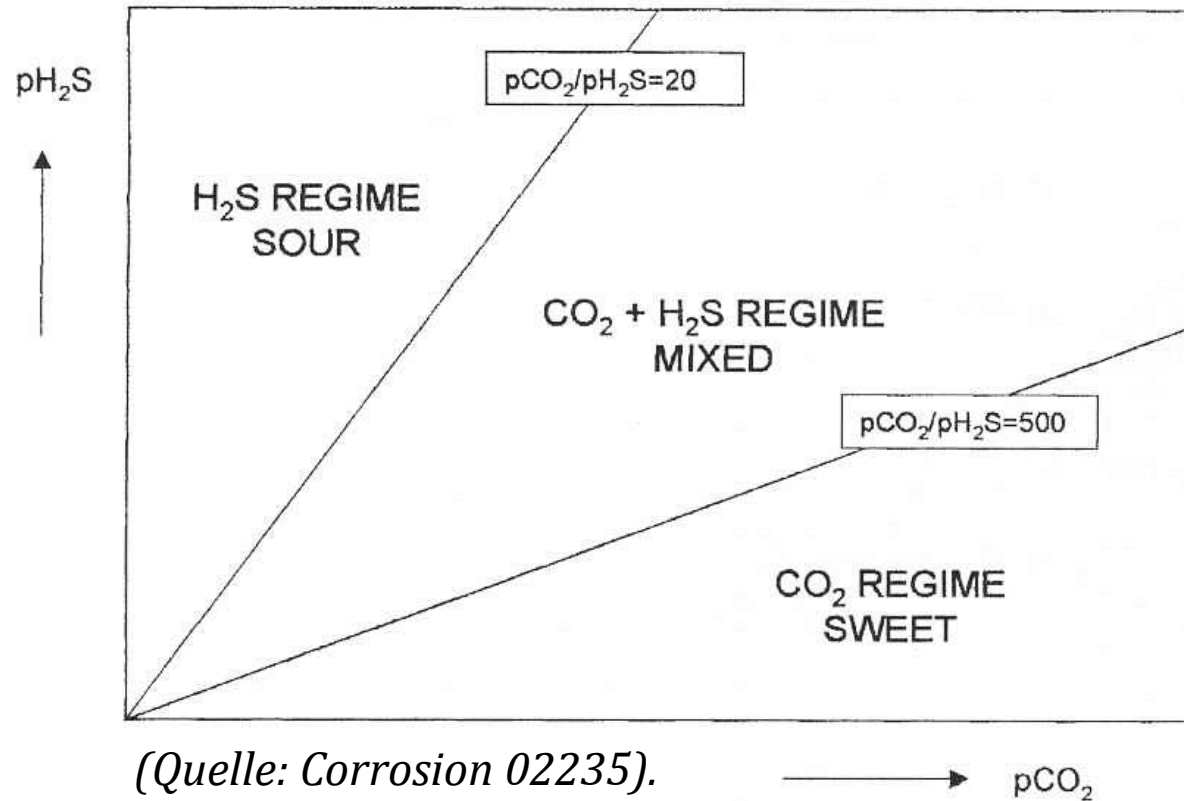
Wintershall Holding GmbH Erdölwerke Zentrallaboratorium		Laborbericht	34.225
Gas-Untersuchung	Staffhorst Mischgaz	Art des Gases	Erdgas
Bohrung		Ort der Probenahme	Platz Staffhorst Z1
Formation		Fördermate, m ³ /h	11342, 40 bar
Perforation, m		Probenahmedatum	18.07.2014; 12:00
Grund der Analyse	Aktualisierung	Probenahme durch	ETLUB
		Analysiert durch	ETLUB
Zusammensetzung, Stoffe:			
Methan	80,9701 Mol %	Helium	0,0428 Mol %
Ethan	0,2979 Mol %	Wasserstoff	< 0,0300 Mol %
Propan	0,0090 Mol %	Argon	Mol %
Butan, iso	0,0015 Mol %	Sauerstoff	Mol %
Butan, normal	0,0013 Mol %	Stickstoff	3,7893 Mol %
Pentan, neo	0,0006 Mol %	Kohlendioxid	8,7937 Mol %
Pentan, iso	0,00041 Mol %	Kohlenmonoxid	Mol %
Pentan, normal	0,00024 Mol %	Schwefelwasserstoff	6,0890 Mol %
Hexane, i+n	0,00071 Mol %		
Hexan, cyclo	n.b.	Schwefelwasserstoff	mg/m ³ Vn
Heptane, i+n	0,00010 Mol %	Carbonsulfid	n.b.
Oktane, i+n	0,00003 Mol %	Mercaptan-Schwefel	< 7
Nonane, i+n	0,00003 Mol %	Dimethylsulfid	mg/m ³ Vn
Dekane, i+n	0,00003 Mol %	Methylmercaptan	0,5
		Ethylmercaptan	1,2
			mg/m ³ Vn
Benzol	0,00283 Mol %	Aus der Zusammensetzung berechnet	
Toluol	0,00039 Mol %	(DIN 51 857)	
Xylole	0,00004 Mol %	Bohrgas	
Ethylbenzol	< 0,00002 Mol %	Brennwert (Ho)	9,452 kWh/m ³ V
		Heizwert (Hu)	8,528 kWh/m ³ V
		Dichteverhältnis	0,696 Luft=1
		Dichte	0,899 kg/m ³ Vn
		Wobbe-Index, oberer	11,334 kWh/m ³ V
		n.b. = nicht bestimmt	
		Reingas (H₂S-frei)	
		Brennwert (Ho)	9,609 kWh/m ³ V
		Heizwert (Hu)	8,661 kWh/m ³ V
		Dichteverhältnis	0,664 Luft=1
		Dichte	0,858 kg/m ³ Vn
		Wobbe-Index, oberer	11,793 kWh/m ³ V
Bemerkung:	Förderung		
	Sh Z 1	756	m ³ / h
	Sh Z 3	3150	m ³ / h
	Sh Z 6	625	m ³ / h
	Sh N Z 2	3616	m ³ / h
	Päpsen	2995	m ³ / h
	Summe	11342	m ³ / h
Bamstorf	18.08.2014		
Verteiler	WIDE: PN, PN-Sk; WIHO: ETLUB		Zentrallaboratorium
AA-Nr:	396071		Knäblein

H₂S max. 7,5 Mol%; CO₂ ~9,5 Mol%; p = 70 bar

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, FALLBEISPIEL

Korrodierte Wasserfalle Staffhorst Z1



$\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S} < 5$

CO₂ – Korrosion spielt keine Rolle!

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, FALLBEISPIEL

Korrodierte Wasserfalle Staffhorst Z1



SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, FALLBEISPIEL

Korrodierte Wasserfalle Staffhorst Z1



Starke Korrosion am Auslassflansch

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, FALLBEISPIEL

Korrodierte Wasserfalle Staffhorst Z1



Starker Korrosionsangriff, beginnend direkt unterhalb des Stutzen 2

SCALING UND KORROSION IN TIEFBOHRUNGEN IM NORDDEUTSCHEN BECKEN

KORROSION, FALLBEISPIEL

Korrodierte Wasserfalle Staffhorst Z1



Laborversuch: C-Stahl Coupon in S_8 , NaCl
„Schlamm“

Masseverlust ~ 21% nach 101 h!



wintershall dea

TSC –TECHNOLOGY SERVICE CENTER