

Ein neuartiger Ansatz zur Auswahl und Bewertung von BaSO₄-Scale-Inhibitoren unter In-situ-Bedingungen

DIESER ANSATZ ZUR AUSWAHL UND ERPROBUNG VON INHIBITORKOMBINATIONEN ERMÖGLICHT DIE EFFEKTIVE KONTROLLE VON BARIUMSULFAT-ABLAGERUNGEN UND KORROSION IN GEOTHERMIEANLAGEN UNTER REALEN BEDINGUNGEN IM OBERRHEINGRABEN.

A novel approach for selecting and evaluating BaSO₄-scale inhibitors under in-situ conditions

THIS APPROACH TO THE SELECTION AND TESTING OF INHIBITOR COMBINATIONS ENABLES EFFECTIVE CONTROL OF BARIUM SULFATE SCALING AND CORROSION IN GEOTHERMAL PLANTS UNDER REAL CONDITIONS IN THE UPPER RHINE GRABEN.

Von V. Goldberg, S. Baur, A. Seibt, G. Stern, D. Kuhn

By V. Goldberg, S. Baur, A. Seibt, G. Stern, D. Kuhn

Zusammenfassung

Während des Betriebs von Geothermieranlagen im Oberrheingraben werden infolge von Druck- und Temperaturänderungen häufig Sekundärmineralbildungen und Ausfällungen – insbesondere von Barium- und Strontiumsulfaten sowie Metallsulfiden – beobachtet. Ein vielversprechender Ansatz zur Minderung dieser Probleme stellt der Einsatz von Scale- und Korrosionsinhibitoren dar.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten EIKE-Projekts („Entwicklung und Test von Inhibitor-Kombinationen zur effizienten Nutzung hydrothermaler Reservoirs“, Förderkennzeichen: 03EE4022) wurden Inhibitoren aus unterschiedlichen Stoffklassen ausgewählt und als Kombination hinsichtlich ihrer praktischen Verwendbarkeit getestet (Heberling et al., 2024). Das methodische Vorgehen umfasste eine systematische Folge von Voruntersuchungen – von Kompatibilitätstests bis hin zu Trübungsmessungen – zur

Abstract

During the operation of geothermal plants in the Upper Rhine Graben, secondary mineral formation and precipitation – primarily barium and strontium sulfates, along with metal sulfides – are frequently observed as a result of pressure and temperature fluctuations. A promising strategy to mitigate these issues is the application of scale and corrosion inhibitors.

Within the framework of the EIKE project (Development and testing of inhibitor combinations for the efficient use of hydrothermal reservoirs, grant number: 03EE4022), funded by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, inhibitors from various substance classes were selected and tested in combination for potential practical use (Heberling et al., 2024). This process involved a series of preliminary investigations, progressing systematically from compatibility screening tests to turbidity measurements, to assess the efficiency of scale inhibitors both with and without the presence of corrosion inhibitors.

Effizienzanalyse von Scale-Inhibitoren mit und ohne gleichzeitigem Einsatz von Korrosionsinhibitoren.

Die Untersuchungen führten zur Identifikation eines geeigneten kombinierten Inhibitorprodukts für die Anwendung im Oberrheingraben. Ziel war es, die Feststoffbildung und -ablagerung durch eine einzige chemische Anwendung zu unterbinden, welche sowohl die Ausfällung von Bariumsulfat hemmt als auch Korrosion verhindert.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen auf, wie sich eine sichere Inhibitorkombination sowie die minimale Einsatzkonzentration eines Scale-Inhibitors systematisch ermitteln lassen. Eine besondere Innovation stellt dabei die vom KIT-ITES entwickelte Tube-Blocking-Anlage dar, die Inhibitorversuche nicht nur im Labor, sondern direkt in den Thermalwasserkreislauf der Geothermianlage integriert, erlaubt.

1. Auswahl der Ausgangsstoffe

Da Phosphonate erfolgreich die Bildung von Bariumsulfat unterbinden, wurden kommerziell verfügbare Inhibitoren nach folgenden Kriterien getestet:

1. Gute Verfügbarkeit der Substanzen (Lieferbarkeit, Diversifikation der Produzenten)
2. Die jeweilige Wirksubstanz sollte eine definierte Verbindung sein.
3. Die Wirkstoffe sollten anhand von Datenblättern identifizierbar sein oder zumindest einer Stoffklasse zugeordnet werden können.
4. Ausschluss aquatisch toxischer Stoffe, sodass die Formulierung gemäß deutschem Wasserrecht der Wassergefährdungsklasse 1 (WGK 1) zugeordnet werden kann.
5. Gute Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit durch geeigneten Lösungsvermittler

Die Auswahl der Substanzen richtete sich nach der molekularen Struktur, das heißt der Art der funktionellen Gruppen, der Molekülgröße und den damit verbundenen tensidchemischen Eigenschaften.

These investigations led to the identification of a combined inhibitor product suitable for application in the Upper Rhine Graben. The research aimed to prevent the problem of solids formation and deposition with just one chemical application to simultaneously inhibit barium sulfate formation and prevent corrosion.

The study presented here is intended to demonstrate how a safe inhibitor combination and a minimum scale inhibitor concentration can be systematically identified. A particular innovation here is that inhibitors can be tested not only in the laboratory but also via a tube-blocking test facility developed by KIT-ITES, which can be directly integrated into the geothermal plant's thermal water cycle.

1. Selection of starting materials

Since phosphonates successfully prevent barium sulfate formation, the commercially available inhibitors were tested according to the following aspects:

1. Good availability of substances (deliverability, diversification of producers)
2. The respective active component should be a defined compound.
3. The active components should be identifiable based on the data sheets, or at least the substance classes should be recognizable.
4. Exclusion of aquatically toxic substances to ensure that the water hazard is classified as WGK 1 (Wassergefährdungsklasse = Water Hazard Class according to German water law) in the formulation.
5. Good solubility in water or a solubilizer should enable dispersion in water.

2. Untersuchungsprogramm

Zur Beurteilung der Eignung einzelner Stoffe für die Formulierung wurde folgende Prüfsequenz festgelegt:

1. Kompatibilität der Einzelsubstanzen mit dem Thermalwasser:
Die Stoffe dürfen bei Zugabe zum Modell- oder Originalfluid bei 60 °C keine Trübung oder Ausfällung verursachen. Getestet wurde in Konzentrationen (2,5 %, 1 %, 0,25 %, 0,1 %), die deutlich über den realen Einsatzkonzentrationen liegen.
2. Stabilität der Inhibitorkombination:
Durch Zugabe von Lösungsmitteln und pH-Anpassung wurden verschiedene Konzentrationsverhältnisse hergestellt. Nur Mischungen aus Fällungs- und Korrosionsinhibitor, die auch bei thermischer Behandlung weder Phasen- noch Feststoffbildung aufwiesen, wurden als stabil eingestuft.
3. Kompatibilität der Inhibitorkombination mit dem Thermalwasser, analog zu Punkt 1
4. Gute Effizienz der Kombination gegenüber BaSO₄-Ausfällung, vergleichbar mit der des reinen Scale-Inhibitors, d.h. die Bewertung des Einflusses des Korrosionsinhibitors auf die Effizienz des Scale-Inhibitors
5. Nachweis korrosionshemmender Wirkung durch Langzeit-tauchversuche, elektrochemische Polarisations-tests (inkl. Mechanismenanalyse) und Korrosionstests im CORA-Loop bei KIT-ITES
6. Keine negativen Effekte auf die Injektionsfähigkeit des Reservoirs.

3. Effizienztests

3.1 Trübungsmessungen

Trübungsmessungen haben sich zur Bestimmung des Reaktionsfortschritts bei der BaSO₄-Ausfällung bewährt. Die Lichtstreuung ungelöster Partikel führt zu einer Transmissionsminderung. Ziel war es, den Einfluss von Korrosionsinhibitoren auf die Wirkung von Scale-Inhibitoren zu bewerten. Es wurden Experimente mit Phosphonaten in Kombination mit Korrosionsinhibitoren durchgeführt. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass der gleichzeitige Einsatz eines Korrosionsinhibitors die Wirksamkeit des Scale-Inhibitors negativ beeinflussen kann (Scheiber et al., 2019).

Folgende Lösungen wurden für die Laborexperimente hergestellt:

1. Primärsalzlösung: Modellsole (1,393 mol/L NaCl, 0,206 mol/L CaCl₂·2H₂O und 5,09 mmol/L SrCl₂·6H₂O, filtriert über 0,45 µm Celluloseacetat-Filter).
2. Sekundärsalzlösungen: Na₂SO₄ und BaCl₂
3. Testprodukte: Phosphonat 1, Phosphonat 2 sowie Phosphonat 2 in Kombination mit Korrosionsinhibitor A bzw. B

In einem fest verschlossenen Glasröhrchen wurden 50 mL der Na-Ca-Sr-Cl-Modellsalzlösung für mindestens 24 Stunden auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurden 0,5 mL einer verdünnten Inhibitorlösung zugegeben, um eine Inhibitorkonzentration von 10 mg/L zu erreichen. Danach wurden eine verdünnte Na₂SO₄-Lösung und eine BaCl₂-Lösung nacheinander zugeetzt. Nach kurzem Schütteln der Lösung wurde dieser Zeitpunkt als Reaktionsbeginn (t = 0) definiert. Um die Inhibitorkombination einem Belastungstest zu unterziehen, wurden Barium- und Sulfationen in der vierfachen Konzentration der Originalflüssigkeit zugeetzt (Konzentrationsfaktor CF = 4).

The selection of substances to be procured was based on the molecular structure, i.e., the type of functional groups, the molecular size, and the associated surfactant chemical properties.

2. Investigation program

The following sequence was established to assess the suitability of individual substances for the formulation process:

1. Compatibility of individual substances with the geothermal brine:
The substances should not cause turbidity or precipitations when added to the model or original brine at 60 °C. To evaluate this, they were tested at different application concentrations (2.5 %, 1 %, 0.25 %, 0.1 %), significantly higher than the actual concentration used in the geothermal power plant.
2. Stable formulation of the inhibitor combination:
During the formulation process, various concentration ratios of active components were prepared by the addition of solvents and the adjustment of the pH value. Only mixtures of scale and corrosion inhibitors that did not exhibit phase or solid formation even after thermal treatment were classified as stable.
3. Compatibility of the inhibitor combination with geothermal brine, following the procedure described in point 1
4. Good efficiency of the combination against BaSO₄ precipitation comparable to the pure scale inhibitor, i.e. the assessment of the influence of the corrosion inhibitor on the effectiveness of the scale inhibitor
5. Verification of anticorrosive properties by determining the corrosion rate of the formulation through long-term immersion tests, electrochemical polarization tests (including mechanism analysis), and corrosion tests in the bypass corrosion test stand (CORA-loop at KIT-ITES)
6. No negative effects on the reservoir rock's capacity to absorb reinjected fluid containing the inhibitor.

3. Efficiency tests

3.1 Turbidity measurements

Turbidity measurements have proven effectiveness in determining the reaction progress of barium sulfate precipitation over time. A measure of light scattering by undissolved particles in a turbid solution is the resulting reduction in transmission. The aim of the investigations was to assess the extent to which the efficiency of scale inhibitors is impaired by corrosion inhibitors. Experiments were conducted with phosphonates in combination with corrosion inhibitors. Previous studies have shown that the simultaneous use of a corrosion inhibitor can negatively affect the performance of the scale inhibitor (Scheiber et al., 2019).

The following solutions were produced for the laboratory experiments:

1. Primary salt solution: Model brine (1.393 mol/L NaCl, 0.206 mol/L CaCl₂·2H₂O and 5.09 mmol/L SrCl₂·6H₂O, filtered via 0.45 µm cellulose acetate filter)
2. Secondary salt solutions: Na₂SO₄ and BaCl₂
3. Test products: Phosphonate 1, Phosphonate 2, Phosphonate 2 in combination with commercially available corrosion inhibitor A and corrosion inhibitor B

In a tightly sealed glass vial, 50 mL of the Na-Ca-Sr-Cl model salt solution was heated to 60 °C for at least 24 hours. Then,

Die Transmission wurde mit einem Photometer SQ 118 (Merck) bei 405 nm gemessen und die resultierenden Extinktionswerte im Zeitverlauf ausgewertet. Die Proben wurden unter dynamischen Bedingungen (n = 125 rpm, Certomat S) bei einer Temperatur von 60 °C ± 0,5 °C in einem Inkubator (Certomat H, Braun) für maximal 50 Stunden aufbewahrt. Jede Messung basierte auf mindestens drei parallelen Experimenten.

3.1.1 Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Entwicklung der Extinktion über die Zeit. In allen vier Versuchsreihen waren visuell keine Feststoffe erkennbar. Nur bei den Kombinationen aus Scale- und Korrosionsinhibitor ist ein sehr geringer Anstieg der Extinktion festzustellen. Diese Beobachtung wird durch die analytischen Ergebnisse der regelmäßig in filtrierten Proben bestimmten Restkonzentrationen an Ba-Ionen bestätigt (Abb. 2).

In den ersten sechs Stunden der Reaktionszeit schwanken die Bariumwerte deutlich, sodass keine eindeutigen Tendenzen erkennbar sind. Generell bleibt die Inhibitoreffizienz (verbleibender Anteil des ursprünglichen Bariumgehalts in Lösung) in allen Experimenten über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg über 80 %. Die Hemmung der Bariumsulfat-Ausfällung durch das eingesetzte Phosphonat wird unter den gewählten Testbedingungen durch die beiden eingesetzten Korrosionsinhibitoren weitestgehend nicht beeinflusst.

Sowohl die Ergebnisse der Trübungsmessungen als auch die Bewertung der in regelmäßigen Abständen ermittelten Barium-Restkonzentrationen in den Lösungen zeigen, dass Korrosionsinhibitor A und B die Wirksamkeit des Scaling-Inhibitors Phosphonat 2 in vergleichbarem, jedoch geringem Maße beeinträchtigen.

3.2 Bypassanlage zur Bestimmung der minimalen Einsatzkonzentration an Scale-Inhibitor

Die minimale wirksame Konzentration eines Scale-Inhibitors wird typischerweise mithilfe dynamischer Tube-Blocking-Tests (TBT) bestimmt (Kelland, 2014). Während solche Tests üblicherweise mit synthetischem Thermalwasser im Labor durchgeführt werden, bestand eine wesentliche Neuerung dieser Untersuchungen in der Entwicklung einer offenen Bypassanlage durch KIT-ITES, die direkt in den thermischen Wasserkreislauf einer Geothermieanlage integriert werden kann (Abb. 3).

In dieser Anlage werden Lösungen von Bariumchlorid und Natri-

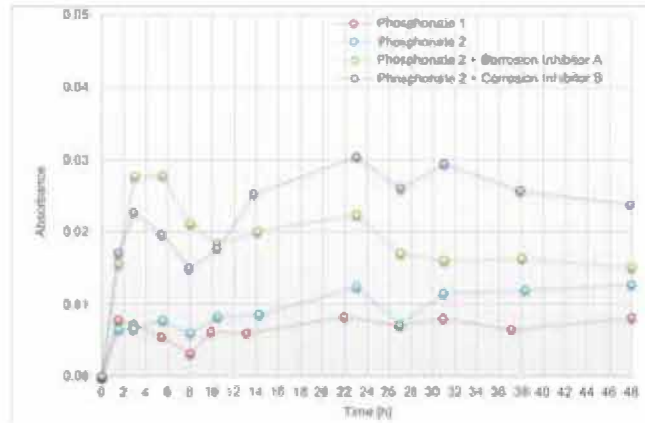


Abb. 1: Extinktion in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, CF= 4, anfängliche Ba-Konzentration=152 mg/L, T= 60 °C (±0,5 °C), n=145 U/min, Inhibitorkonzentration jeweils c=10 mg/L

Fig. 1: Absorbance versus reaction time, CF= 4, initial Ba concentration=152 mg/L, T= 60 °C (±0.5 °C), n=145 rpm, inhibitor concentration each c=10 mg/L

were kept in an incubator (Certomat H, Braun) at a temperature of 60 °C ± 0.5 °C under dynamic conditions (n = 125 rpm, Certomat S) for a maximum of 50 hours. Each measurement was based on at least three parallel experiments.

3.1.1 Results

Fig. 1 shows the absorbance development over time. Visually, no solids were recognizable in all four test series. Only a very slight increase in absorbance can be seen in the combinations of scale and corrosion inhibitor. This observation is confirmed by the analytical results of the residual Ba ion concentrations determined at regular intervals in filtered samples (fig. 2).

In the first six hours of reaction time, the Ba values fluctuate considerably so that no clear tendencies are recognizable. In general, the inhibitor efficiency (remaining proportion of the initial Ba content in the solution) remains above 80 % during the entire observation period in all experiments. The barium sulfate inhibition with the phosphonate remains largely unaffected by both corrosion inhibitors used under the selected test conditions.

Both the results of the turbidity measurements and the evaluation of the residual ion concentrations of barium in the solutions, which are determined at regular intervals, show that corrosion inhibitor A and corrosion inhibitor B reduced the efficiency of the scale inhibitor phosphonate 2 almost equally to a small extent.

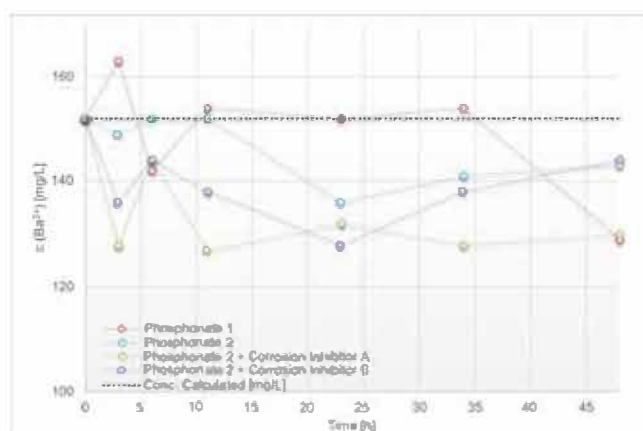


Abb.2: Restkonzentrationen von Barium-Ionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, CF4, T= 60 °C (±0,5 °C), Drehzahl n=145 rpm, Inhibitorkonzentration c=10 mg/L, anfängliche Ba-Konzentration=152 mg/L

Fig. 2: Residual barium ion concentrations versus reaction time; CF4, T= 60 °C (±0.5 °C), shaking speed n=145 rpm; Inhibitor concentration c=10 mg/L, initial Ba concentration=152 mg/L

0.5 mL of a diluted inhibitor solution was pipetted in to achieve an inhibitor concentration of 10 mg/L. Subsequently, a diluted Na₂SO₄ solution and a BaCl₂ solution were added in sequence. After briefly shaking the solution, this moment was defined as the reaction start t = 0. To subject the inhibitor combination to a stress test, barium and sulfate were added at four times the concentration of the original fluid (concentration factor CF = 4).

Transmission was measured using a Photometer SQ 118 (Merck) at 405 nm, and the resulting absorbance values were analyzed over time. The samples

were kept in an incubator (Certomat H, Braun) at a temperature of 60 °C ± 0.5 °C under dynamic conditions (n = 125 rpm, Certomat S) for a maximum of 50 hours. Each measurement was based on at least three parallel experiments.

3.1.1 Results

Fig. 1 shows the absorbance development over time. Visually, no solids were recognizable in all four test series. Only a very slight increase in absorbance can be seen in the combinations of scale and corrosion inhibitor. This observation is confirmed by the analytical results of the residual Ba ion concentrations determined at regular intervals in filtered samples (fig. 2).

In the first six hours of reaction time, the Ba values fluctuate considerably so that no clear tendencies are recognizable. In general, the inhibitor efficiency (remaining proportion of the initial Ba content in the solution) remains above 80 % during the entire observation period in all experiments. The barium sulfate inhibition with the phosphonate remains largely unaffected by both corrosion inhibitors used under the selected test conditions.

Both the results of the turbidity measurements and the evaluation of the residual ion concentrations of barium in the solutions, which are determined at regular intervals, show that corrosion inhibitor A and corrosion inhibitor B reduced the efficiency of the scale inhibitor phosphonate 2 almost equally to a small extent.

3.2 Bypass system for determining the minimum application concentration of scale inhibitor

The minimum effective concentration of the scale inhibitor is typically determined using dynamic Tube Blocking Tests (TBT) (Kelland, 2014). While such tests are typically conducted in laboratories with synthetic thermal water, a key innovation in this study was the development of an open bypass system

umsulfat – mit oder ohne Inhibitor – in den Strom des Originalfluids eingeleitet. Die resultierende, mit Bariumsulfat übersättigte Lösung fließt durch eine Kapillare, in der sich ausgefällte Feststoffe an den Wänden ablagern. Dies führt sukzessive zu einer Reduktion der Fließrate, bis die Kapillare verstopft ist. Damit lässt sich das Fällungsverhalten dynamisch bewerten. Ziel ist es, Versuche mit realem Thermalwasser direkt am Kraftwerksstandort am offenen Bypass durchführen zu können. Nach dem Aufbau wurde die Anlage zunächst im Labor mit Modellwasser getestet und optimiert. Bei den Laborversuchen wurde das Modellwasser (Primärsalzlösung) mit vorab definierter



Abb. 3: Tube-Blocking-Anlage für Feldversuche.

Fig. 3: Field tube blocking test facility.

Fließrate über einen beheizten Schlauch in die Anlage gepumpt, wo es in zwei Teilströme aufgeteilt wurde. In den Feldversuchen wurde das Thermalwasser direkt über einen Bypass aus der Förderbohrung – ohne Abkühlung – entnommen und ebenfalls in zwei Ströme aufgeteilt. Die weiteren Prozessschritte verliefen in beiden Fällen identisch: Die Sekundärsalzlösung mit Bariumchlorid wurde über eine Einspritzdüse in einen Teilstrom eingeleitet. Die zweite Sekundärsalzlösung mit Natriumsulfat (ggf. mit Inhibitor) wurde in den anderen Teilstrom eingespeist. Nach den beiden Einspritzdüsen befindet sich jeweils eine Mischkammer, damit sich diese Sekundärsalzlösungen homogen mit der Primärsalzlösung mischen. Anschließend wurden die Lösungen aus den beiden Strängen vereinigt und gemischt. Die daraus entstehende Versuchslösung floss durch eine Kapillare (1 m lang, 1 mm Durchmesser) und anschließend in ein Auffanggefäß.

Die separate Zugabe der Sekundärsalzlösungen zur Primärsalzlösung und ihre anschließende Kombination haben sich als notwendig erwiesen, um eine optimale Durchmischung zu gewährleisten, was Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse ist. Die zunehmende Ablagerung von Bariumsulfat in der Kapillare führt zu einer stetigen Verringerung der Fließgeschwindigkeit, bis diese auf 0 L/h sinkt. Wirksame Inhibitoren verhindern einen Druckanstieg beziehungsweise die Herabsetzung der Fließgeschwindigkeit innerhalb einer vordefinierten Messzeit. Die geeigneten Betriebsbedingungen wurden in einer Reihe von Vorversuchen im Labor ermittelt.

Um reproduzierbare Versuche im Rahmen des Forschungsvorhabens zu ermöglichen, wurde angestrebt, die Parameter so einzustellen, dass es in Versuchen ohne Inhibitor inner-

Operation Conditions	Laboratory tests	Field tests
Pressure before outlet [bar]	5.4	20.5
Setpoint inlet temperature [°C]	60	60
Concentration factor barium	4.5	4.5
Concentration factor sulfate	4.5	4.5
Primary salt solution flow rate (inlet) [L/h]	2.45	---
Total flow rate (outlet), calculated [L/h]	2.60	---
Thermal water flow rate (inlet) [L/h]	---	2.45
Total flow rate (outlet), calculated [L/h]	---	2.60

Tab. 1: Betriebsbedingungen in den Tube-Blocking-Tests. Tab. 1: Operating Conditions in Tube Blocking Tests.

by KIT-ITES, which can be directly integrated into the geothermal plant's thermal water cycle (fig. 3).

In this setup, barium chloride and sodium sulfate solutions – with or without inhibitors – are introduced into the original fluid stream. The resulting barium sulfate-supersaturated fluid flows through a capillary, where precipitated solids adhere to the walls. This gradually reduces the flow rate as the capillary becomes progressively blocked, enabling a dynamic evaluation of scaling behavior. This is intended to create an opportunity to carry out tests with real thermal water directly at the power plant on the open bypass. After the construction of the plant, it was first tested and optimized in the laboratory with model water.

In the laboratory tests, a pump was used to transport the model water (primary salt solution) with a predefined flow rate via a heating hose into the plant, where the fluid is then separated into two streams. During the on-site tests, the thermal water was directly extracted from the production well via a bypass without cooling, flowing into the plant and splitted into two streams.

The further process steps are identical, regardless of whether laboratory or power plant tests are carried out. The secondary salt solution containing barium chloride was injected into one stream via an injection nozzle. The secondary salt solution containing sodium sulfate (possibly mixed with inhibitor) was injected into the other stream. There is a mixing chamber after each of the two injectors so that these secondary salt solutions mix homogeneously with the primary salt solution. The solutions from the two streams are then combined and mixed. The resulting experimental solution flows through a capillary tube (1 m long, 1 mm diameter) and then into a collection vessel.

The addition of the secondary salt solutions to the primary salt solution in separated fluid streams and the subsequent combination have proven to be necessary to achieve optimal mixing, which was a prerequisite for reproducible results. The increasing formation and deposition of barium sulfate in the capillary tube causes a continuous reduction in the flow velocity until it

drops to 0 L/h. Effective inhibitors prevent an increase in pressure in the capillary and a reduction in the flow velocity within a predefined measurement time. The suitable operating conditions were determined in a series of preliminary tests in the laboratory.

In order to enable a wide range of repro-

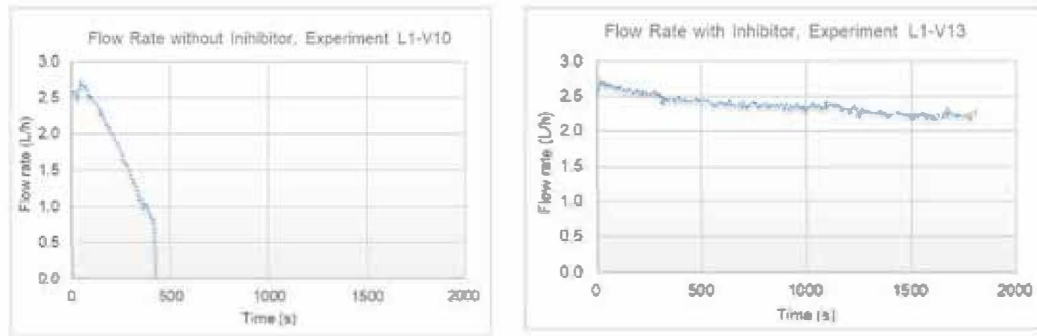


Abb. 4: Fließrate in L/h vs. Zeit, links L1-V10 ohne Inhibitor; rechts L1-V13 mit Phosphonat 2 ($c_{\text{Produkt}} = 20$ mg/L). Fig. 4: Flow rate in L/h vs. time, left L1-V10 without inhibitor; right L1-V13 with phosphonate 2 ($c_{\text{product}} = 20$ mg/L).

halb von 15 Minuten zur vollständigen Blockade kommt. Zur Demonstration der Wirksamkeit sollte außerdem ein signifikanter Unterschied in der Blockierungszeit gegenüber den Versuchen mit Inhibitor vorliegen. Die Konzentration von Bariumsulfat sollte dabei so niedrig wie möglich gehalten werden, um die Abweichung von realen Betriebsbedingungen der Anlage zu minimieren (Konzentrationsfaktor = 1). Tab. 1 zeigt die daraus resultierenden Versuchsbedingungen.

3.2.1 Ergebnisse der Laborversuche

Vor den eigentlichen Versuchen zur Dosisoptimierung des Inhibitors waren Vorversuche erforderlich, um zu ermitteln, bei welchem Konzentrationsfaktor von Barium- und Sulfationen es ohne Einsatz eines Inhibitors bei gegebener Fließrate innerhalb eines praxishen Zeitraums zu signifikanter Ausfällung kommt. Zudem musste die Reproduzierbarkeit verifiziert werden – das heißt, die Ausfällungen mussten in mehreren Versuchen ohne Inhibitor zuverlässig erzeugt werden können. Gleichzeitig wurden wichtige Parameter wie Temperaturabfall, Fließgeschwindigkeit und Versuchsdauer optimiert.

Ein zentrales Kriterium für die Reproduzierbarkeit war die Zeit bis zur vollständigen Verblockung. Dieser Wert sollte sich in mindestens drei Wiederholungen nahezu decken und als Referenz (Blindwert) für spätere Vergleichsmessungen mit Inhibitor dienen.

Abb. 4 vergleicht die Fließraten der Versuche ohne Inhibitor (L1-V10) mit jenen mit Inhibitor (L1-V13) über die jeweilige Versuchsdauer bis zum Abbruch – und zeigt die Wirksamkeit des zuvor beschriebenen Phosphonats 2.

Tab. 2 zeigt eine Auswahl der Laborergebnisse in Abhängigkeit der eingesetzten Inhibitorkonzentration bei $T = 50,9 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$,

Number (n) of evaluated trials	3	3	6	3	6
Inhibitor mass concentration of test solution [mg/L]	20.0	15.0	10.0	2.0	0.0
Corresponding application concentration* [mg/L]	4.4	3.3	2.2	0.4	0.0
Time until blocking [min]	30	30	30	8.0	6.8

Tab. 2: Ergebnisse der Laborversuche, $v = 2,45 \text{ L/h}$, $CF = 4,5$, Inhibitor Phosphonat 2. * Da in den Tests ein CF von 4,5 verwendet wird, muss die Massenkonzentration des Inhibitors in der Versuchslösung durch 4,5 geteilt werden, um sie auf die Anwendungskonzentration im Feld umzurechnen. Tab. 2: Results of laboratory tests, $v = 2.45 \text{ L/h}$, $CF = 4.5$, inhibitor phosphonate 2. * Since a CF of 4.5 is used in the tests, the inhibitor mass concentration of the test solution must be divided by 4.5 to convert it to the application concentration in the field.

ducible experiments as part of the research project, the aim was to adjust the parameters so that in experiments without an inhibitor, blocking occurs in less than 15 minutes. To demonstrate effectiveness, there should also be a significant difference in blocking time compared to the trials with inhibitor. In addition, the barium sulfate concentration should be kept as low as possible to minimize deviation from real operating conditions in the power plant (concentration factor = 1). Tab. 1 shows the resulting operating conditions.

3.2.1 Results of laboratory tests

Before starting the actual dose-optimization experiments, preliminary tests were required to determine which concentration factor of barium and sulfate ions would lead to significant precipitation within a practical timeframe, without the use of an inhibitor, at a given flow velocity. In addition, reproducibility had to be verified. This involved confirming that scale formation could be consistently reproduced across multiple inhibitor-free runs. At the same time, these tests helped to refine key parameters such as temperature drop, flow velocity, and experiment duration.

A key metric for reproducibility was the “time to blockage.” This value should be nearly identical in at least three repeated measurements and serves as the reference (blank) value for later comparison with inhibitor experiments.

Fig. 4 compares the flow rates of the tests without inhibitor (L1-V10) and with inhibitor (L1-V13) over the test time until termination, demonstrating the effectiveness of the previously mentioned phosphonate 2.

Tab. 2 shows a selection of the results of the laboratory experiments depending on the inhibitor concentration used at $T = 50,9 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$, at an initial flow rate of 2.45 L/h and a concentration factor of 4.5.

At a concentration of 2 mg/L of phosphonate 2, an improvement in scale formation control becomes evident, as indicated by an increase in the time to blockage to 8 minutes ($n = 3$). From an inhibitor concentration of 10 mg/L , the experiments were terminated after 30 minutes. However, the final speed here fluctuated between 1.43 and 2.36 L/h .

3.2.2 Field experiments

In order to prove the reproducibility of the tests on the one hand and to further specify the minimum application concentrations on the other, several tests were carried out in the field. A selection of results from field measurement campaigns is presented in tab. 3.

einer Anfangsfließrate von 2,45 L/h und einem Konzentrationsfaktor von 4,5.

Bei einer Konzentration von 2 mg/L Phosphonat 2 war eine Verbesserung der Ausfällungsverhinderung erkennbar – die Zeit bis zur Blockade stieg auf 8 Minuten (n = 3). Ab einer Konzentration von 10 mg/L wurden die Versuche nach 30 Minuten beendet. Die Endfließrate schwankte dabei zwischen 1,43 und 2,36 L/h.

3.2.2 Feldversuche

Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit und zur genaueren Bestimmung der minimalen Einsatzkonzentration wurden mehrere Versuchsreihen im Feld durchgeführt. Eine Auswahl der Messergebnisse ist in Tab. 3 dokumentiert.

Bei Anwendung eines Konzentrationsfaktors von 4,5 (ohne Inhibitor) kam es in zwei Experimenten nach etwa 13 Minuten zur vollständigen Blockierung der Kapillare.

Die Kurven der Tests mit 6,75 mg/L Inhibitor (n = 3) sind in Abb. 5 (links) dargestellt. Die durchschnittliche Zeit bis zur Blockade (v = 0 L/h) lag bei 19 Minuten – also nur rund 6 Minuten länger als in den vergleichbaren Versuchen ohne Inhibitor. Die Ergebnisse mit 9,0 mg/L Inhibitor sind in Abb. 5 (rechts) dokumentiert. Hier trat innerhalb der Messdauer von 30 Minuten keine Verblockung auf.

4. Fazit

Im Rahmen des EIKE-Projekts wurde ein systematisches Verfahren zur Auswahl geeigneter Inhibitoren für Geothermieanlagen entwickelt. In einem ersten Schritt wurden Inhibitorkombinationen im Labor mithilfe von Trübungsmessungen grundlegend charakterisiert. Auf diese Weise lässt sich eine grundlegende Funktionsfähigkeit mit reservoir-analogen künstlichen Flüssigkeiten kostengünstig für eine Vielzahl möglicher Kombinationen überprüfen.

Für eine realitätsnahe Bewertung der Inhibitorkombinationen sowie zur Bestimmung der minimalen Einsatzkonzentration wurde eine Bypassanlage entwickelt, die zusätzlich zu konventionellen Tube-Blocking-Tests Versuche direkt vor Ort mit Originalfluid ermöglicht. Diese Anlage wurde so konzipiert, dass Thermalwasser direkt aus dem Kreislauf der Geothermieanlage entnommen und gezielt mit Lösungen aus Bariumchlorid und Natriumsulfat – mit oder ohne Inhibitor – versetzt werden

Number (n) of tests evaluated	2	3	3
Concentration factor of barium sulfate	4.5	4.5	4.5
Inhibitor mass concentration in test solution [mg/L]	0.00	6.75	9.00
Corresponding application concentration [mg/L]	0.0	1.5	2.0
Time until blocking [min]	13	19	> 30

Tab. 3: Gemittelte Ergebnisse der Versuche in der Feldmesskampagne, v = 2,45 L/h, CF = 4,5, Inhibitor Phosphonat 2.

Tab. 3: Averaged results of the tests in the field measurement campaign, v = 2.45 L/h, CF = 4.5, inhibitor phosphonate 2.

With the application of a concentration factor of barium sulfate of 4.5 without inhibitor, a complete blocking of the capillary was achieved after about 13 min in two experiments.

The curves of the tests with 6.75 g/L inhibitor (n=3) are shown in fig. 5 on the left. The time until the capillary was blocked (v = 0 L/h) was an average of 19 min,

which was only about 6 min higher than the comparable results of the experiments carried out without an inhibitor. The results of the experiments with 9.0 mg/L inhibitor are documented in fig. 5 on the right. Here, there was no blockage of the capillary within the test time of 30 minutes.

4 Conclusions

As part of the EIKE project, a systematic procedure for the selection of inhibitors for geothermal plants was developed. In a first step, inhibitor combinations were fundamentally characterized in the laboratory using turbidity measurements. Thus, a basic functionality with reservoir-analog artificial fluids can be cost-effectively tested for a wide range of combinations.

For a realistic test of the inhibitor combinations as well as for the determination of the minimum application concentration, a bypass system was developed, which, in addition to the conventional tube blocking tests, allows inhibitors to be tested on site with original fluid. This bypass system was designed in such a way that fluid can be taken directly from the thermal water cycle on site and barium chloride and sodium sulfate solutions with or without inhibitor are added to this fluid flow in order to deliberately provoke solids formation. The fluid, which is supersaturated with barium and sulfate ions, flows through a capillary, where the solids adhere and thus reduce the flow velocity due to the increasing closure.

The Tube Blocking Test (TBT) has proven to be a valuable method for analyzing the mechanisms influencing scale formation and for assessing the effectiveness of scale inhibitors. Since barium sulfate precipitation depends on several factors, consistent experimental conditions are a prerequisite for achieving reliable and reproducible results.

Following extensive preliminary tests in the laboratory using model fluids, the system was configured to allow the efficiency of a phosphonate-based scale inhibitor to be determined as a function of its applied concentration. These results gave a first

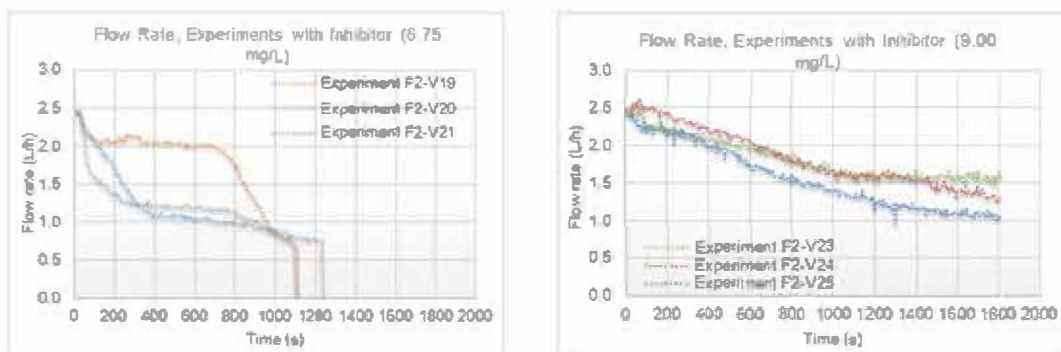


Abb. 5: Vergleich des Durchflusses in L/h gegen die Zeit, CF = 4,5. Links: Experimente F2-V19 bis F2-V21 mit 6,75 mg/L Phosphonat 2. Fig. 5: Comparison of flow in L/h vs. time, CF = 4.5. Left: Experiments F2-V19 to F2-V21 with 6.75 mg/L phosphonate 2.

kann, um eine kontrollierte Feststoffbildung auszulösen. Die so erzeugte, mit Barium- und Sulfationen übersättigte Flüssigkeit durchströmt eine Kapillare, in der sich die festen Bestandteile ablagern und den Durchfluss durch zunehmende Verengung reduzieren.

Der Tube-Blocking-Test (TBT) hat sich als wertvolle Methode erwiesen, um die Mechanismen, die auf die Scale-Bildung einwirken, zu analysieren und um die Effizienz von Inhibitoren zu ermitteln. Da die Ausfällung von Bariumsulfat durch mehrere Faktoren beeinflusst wird, sind gleichbleibende Versuchsbedingungen eine wesentliche Voraussetzung für belastbare und reproduzierbare Ergebnisse.

Nach umfangreichen Voruntersuchungen mit Modelllösungen im Labor wurde das System so eingestellt, dass sich die Effizienz eines phosphonatbasierten Scale-Inhibitors in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration bestimmen ließ. Diese Ergebnisse lieferten erste Hinweise auf die im Feld erforderliche Minimaldosis.

Auf Basis der Labordaten wurden jeweils vor Beginn von Feldversuchsreihen Blindwertversuche (Experimente ohne Inhibitor) durchgeführt. Diese Kontrollmessungen zeigten, dass die Ausfällung von Bariumsulfat von mehreren externen Faktoren beeinflusst wird, was eine umfangreiche Wiederholung der Experimente zur Ermittlung stabiler Referenzwerte erforderlich machte. Besonders äußere Umwelteinflüsse, etwa Temperaturschwankungen, hatten einen signifikanten Einfluss auf die thermische Stabilität des Systems. Darüber hinaus wirkte sich auch die mechanische Abnutzung einzelner Komponenten – insbesondere Verkalkung an den Düsen – auf die Reproduzierbarkeit aus.

Die grundsätzliche Funktionsfähigkeit des entwickelten Versuchsstands konnte unter realen Feldbedingungen erfolgreich validiert werden. Geplante anlagentechnische Optimierungen, wie etwa kürzere Fließwege, sollen künftig die Konsistenz der Messergebnisse verbessern und gleichzeitig die gesamte Versuchsdauer deutlich verkürzen.

Obwohl die TBT-Methode für Vor-Ort-Anwendungen im Vergleich zu konventionellen Verfahren zeitaufwendiger und kostenintensiver ist, bietet sie eine praxisnahe Lösung zur Auswahl von Inhibitorkombinationen, die auf die spezifischen Eigenschaften der geothermischen Thermalwässer abgestimmt sind. Darüber hinaus ermöglicht sie die präzise Ermittlung der minimal erforderlichen Inhibitorkonzentration unter in-situ-Bedingungen (zum Beispiel bei unterschiedlichen Abkühltemperaturen).

Dieser neuartige Ansatz stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Optimierung von Ablagerungs- und Korrosionsschutzstrategien in geothermischen Systemen dar. Durch die Möglichkeit von On-site-Tests werden direkt verwertbare Erkenntnisse zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit und Ressourceneffizienz gewonnen. Gleichzeitig werden anlagenspezifische Einflussfaktoren berücksichtigt, die unter reinen Laborbedingungen oftmals unberücksichtigt bleiben.

5. Danksagung

Die Autor:innen danken Justin Lehmann und Emmelie Pfefferle für die Durchführung der Tube-Blocking-Versuche. Die in diesem Beitrag beschriebenen Untersuchungen wurden im Rahmen des Projekts EIKE (Entwicklung und Test von Inhibitor-Kombinationen zur effizienten Nutzung hydrothormaler Reservoirs, Förderkennzeichen: 03EE4022) durchgeführt, das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWE) gefördert wurde.

indication of the minimum inhibitor concentration to be used in the field.

Based on the laboratory findings, blank values (experiments without inhibitor) were established before each series of field tests involving scale inhibitors. These control measurements revealed that barium sulfate precipitation was influenced by multiple external factors, necessitating extensive experimental repetition to establish stable baseline conditions. In particular, ambient environmental factors such as fluctuations in outside temperature significantly affected the system's thermal regulation. Additionally, mechanical degradation of system components – most notably nozzle scaling – had a measurable impact on the reproducibility of results.

The essential operational capability of the pilot setup was successfully validated under field conditions. Planned design improvements, including shorter flow paths, are projected to increase the consistency of measurement results while substantially lowering the overall experimental time.

Although this TBT method for on-site applications, remains time-consuming and more cost-intensive than conventional approaches, it provides a practical solution of selecting inhibitors tailored to the site-specific geothermal fluids. Furthermore, it enables the determination of the minimum inhibitor concentration required, depending on the in-situ conditions (e.g. cooling temperature).

This novel approach marks a significant advancement in optimizing scale and corrosion control in geothermal systems. By enabling on-site testing, the method provides direct insights for improving operational efficiency and resource-efficient operation. It also considers site-specific factors of the geothermal system that are typically overlooked under laboratory conditions.

5 Acknowledgement

The authors would like to thank Justin Lehmann and Emmelie Pfefferle for carrying out the tube-blocking experiments.

The experiments described here were carried out as part of the EIKE project (Development and testing of inhibitor combinations for the efficient use of hydrothermal reservoirs, funding code: 03EE4022) funded by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy.

References

- Heberling, F., Kuhn, D., Baur, S., Otto, T., Seibt, A., & Buse, C. (2024). EIKE - Entwicklung und Test von Inhibitor-Kombinationen zur effizienten Nutzung hydrothormaler Reservoirs; Teilvorhaben: Auswahl und Evaluierung einer Inhibitor-Kombination. Schlussbericht zum BMWi-Vorhaben 03EE4022A.
- Kelland, M. A. (2014). *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. CRC Press.
- Scheiber, J., Hettkamp, T., Schindler, M., Wahl, G., & Baumgärtner, J. (2019). Schlussbericht Verbundvorhaben Sulfidinhinhibition und Deponierbarkeit (SUBITO): Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Geothermieanlagen durch Inhibition natürlich belasteter Ablagerungen (Issue November). <https://doi.org/https://doi.org/10.2314/KXP.1691178594>

*V. Goldberg¹, S. Baur², A. Seibt¹, G. Stern², D. Kuhn²

¹ BWG Geochemical Consulting GmbH ² Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Thermal Energy Technology and Safety (ITES)

Corresponding author: vgoldberg@bwg-geochemie.de