



# Gutachten des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik

*Prof. Dr. Karl-Heinz Rosenwinkel,*  
Leibniz Universität Hannover

Osnabrück, 9. Dezember 2011

Dr. D. Weichgrebe, Ch. Goletz, M. Huber, H. Sander



# Gliederung

- 1 Definitionen
- 2 Auswahl repräsentativer Bohrstellen für verschiedene Frac Fluide
- 3 Mengenzbilanz: Input Frac Fluid
- 4 Wasserqualität und Vergleichswerte
- 5 Bilanzierung
- 6 Derzeitige Behandlung des Flowback
- 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung



# 1 Definitionen

## Frac Fluid

- Flüssigkeit, die in den Untergrund eingebracht wird

## Lagerstättenwasser

- im Untergrund in der ursprünglichen Zusammensetzung vorliegendes Wasser
- Haftwasser oder freiverfügbares mobiles Wasser

## Flowback

- Flüssigkeit, die nach Frack-Vorgang an die Oberfläche gelangt
- Frac Fluid, Lagerstättenwasser, Wasserdampf mit Anteilen von Frac Fluid und Lagerstättenwasser (kondensiert)

## Oberflächenwasser



## 2 Auswahl repräsentativer Bohrstellen für verschiedene Frac Fluide

| Gesteinsart     | Bohrstelle                 | Tiefe [m]   | Druck unter Tage [bar] | Druck am Kopf [bar] | Temperatur [°C] |
|-----------------|----------------------------|-------------|------------------------|---------------------|-----------------|
| Buntsandstein   | Buchhorst T12 <sup>1</sup> | 2430 – 2450 | 50 <sup>3</sup>        | 20 - 25             | 120             |
| Schiefergestein | Damme 3                    | 1045 – 1530 | 110 - 150              | < 5                 | 80              |
| Carbongestein   | Cappeln Z3a <sup>2</sup>   | 3860 – 4120 | 510                    | 60 - 70             | 145 - 155       |

<sup>1</sup> Bahrenborstel Z2 für Lagerstättenwasserqualität

<sup>2</sup> Goldenstedt Z7a für Flowback-Wasserqualität

<sup>3</sup> ursprünglich 300 bis 350 bar



# 3 Mengenbilanz: Input Frac Fluid

| Gesteinsart     | Bohrstelle    | Anzahl Fracs | $\Sigma$ Frac Fluid [kg] |
|-----------------|---------------|--------------|--------------------------|
| Buntsandstein   | Buchhorst T12 | 1            | 304.353                  |
| Schiefergestein | Damme 3       | 3            | 12.702.873               |
| Carbongestein   | Cappeln Z3a   | 7            | 4.095.605                |



# 4 Wasserqualität und Vergleichswerte

## Trägerflüssigkeit

| Gesteinsart     | Bohrstelle    | Menge [kg] | Herkunft              | Wasserqualität   |
|-----------------|---------------|------------|-----------------------|--|
| Buntsandstein   | Buchhorst T12 | 212.000    | Wasserwerk Sulingen   | Trinkwasser nach TrinkwV   |
| Schiefergestein | Damme 3       | 12.095.000 | Wasserwerk Holdorf    | Trinkwasser nach TrinkwV   |
| Carbongestein   | Cappeln Z3a   | 3.207.250  | Brunnenwasser Cappeln | Brunnenwasser entspräche TrinkwV bis auf Eisen, Mangan und Trübung |



# 4 Wasserqualität und Vergleichswerte

## Frac Fluid – Anteile pro 1000 kg

|                               | Buntsandstein<br>Buchhorst T12 | Schiefergestein<br>Damme 3 | Carbongestein<br>Cappeln Z3a |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Trägerflüssigkeit (Wasser)    | 696,56 kg                      | 952,15 kg                  | 783,10 kg                    |
| Propants (Keramik, Quarzsand) | 281,91 kg                      | 46,29 kg                   | 125,14 kg                    |
| CO <sub>2</sub> (Energizer)   | -                              | -                          | 80,55 kg                     |
| Tenside                       | 0,26 kg                        | -                          | 1,20 kg                      |
| Breaker                       | 0,29 kg                        | -                          | 0,40 kg                      |
| Stabilisator                  | 3,06 kg                        | 0,84 kg                    | 1,15 kg                      |
| Puffer, Hilfsstoffe           | 0,48 kg                        | -                          | 0,56 kg                      |
| Dichtschlämme                 | -                              | -                          | 4,69 kg                      |
| Kettenverlängerer, Vernetzer  | 2,76 kg                        | -                          | 3,03 kg                      |
| Biozid                        | 0,01 kg                        | 0,04 kg                    | 0,04 kg                      |
| Lösungsmittel                 | 3,91 kg                        | -                          | 0,14 kg                      |
| Reibungsreduzierer Wasser     | -                              | 0,69 kg                    | -                            |
| Gelbildner                    | 0,17 kg                        | -                          | -                            |
| KCl-Salze                     | 10,57 kg                       | -                          | -                            |
| <b>Σ</b>                      | <b>1000 kg</b>                 | <b>1000 kg</b>             | <b>1000 kg</b>               |



# 4 Wasserqualität und Vergleichswerte

## Flüchtige Substanzen

- Bestimmung der flüchtigen Substanzen anhand von Analysen der Gasphase am Bohrkopf
- Flüchtige Substanzen sind z. B. Benzol, Naphthalin, PAK, BTEX, u.ä.
- Analyse und Auswertung dieser Substanzen in Flowback und Lagerstättenwasser in Bearbeitung





# 4 Wasserqualität und Vergleichswerte

## Nicht flüchtige Substanzen – Lagerstättenwasser Bahrenborstel Z2

|             |         | bei einem Druck am Kopf von |         |        | Grenzwerte |                   |                   | Empfehlung |
|-------------|---------|-----------------------------|---------|--------|------------|-------------------|-------------------|------------|
| Parameter   | Einheit | 50 bar                      | 56 bar  | 65 bar | TrinkwV    | A 40 <sup>1</sup> | A 51 <sup>1</sup> | WHO        |
| Eisen       | mg/l    | 175,0                       | 250,0   | 125,0  | 0,2        | 3                 |                   |            |
| Chlorid     | mg/l    | 195000                      | 202000  | 110000 | 250        |                   |                   |            |
| Gesamthärte | °dH     | 2330                        | 2760    | 980    |            |                   |                   |            |
| Natrium     | mg/l    | 104000,0                    | 98900,0 |        |            |                   |                   |            |
| Kalium      | mg/l    | 3070,0                      | 3430,0  |        |            |                   |                   |            |
| Calcium     | mg/l    | 13000,0                     | 15400,0 |        |            |                   |                   |            |
| Magnesium   | mg/l    | 909,0                       | 1110,0  |        |            |                   |                   |            |
| Blei        | mg/l    |                             | 210,0   |        | 0,01       | 0,5               | 0,5               | 0,01       |
| Zink        | mg/l    |                             | 520     |        |            | 2                 | 2                 |            |
| Sulfat      | mg/l    | 160,0                       | 79,0    |        | 240        |                   |                   |            |

<sup>1</sup> Anhänge der AbwasserVerordnung (AbwV)



# 4 Wasserqualität und Vergleichswerte

Nicht flüchtige Substanzen – Flowback Buchhorst T12 (Frac vom 27.07.11)

|             |         | Datum    |          |          | Grenzwerte |                   |                   | Empfehlung |
|-------------|---------|----------|----------|----------|------------|-------------------|-------------------|------------|
| Parameter   | Einheit | 02.08.11 | 04.08.11 | 06.08.11 | TrinkwV    | A 40 <sup>1</sup> | A 51 <sup>1</sup> | WHO        |
| Eisen       | mg/l    | k.A.     | k.A.     | k.A.     | 0,2        | 3                 |                   |            |
| Chlorid     | mg/l    | 33300    | 30400    | 24400    | 250        |                   |                   |            |
| Gesamthärte | °dH     | 165      | 155      | 130      |            |                   |                   |            |
| Natrium     | mg/l    | 16800    | 15300    | 12800    |            |                   |                   |            |
| Kalium      | mg/l    | 7510     | 5960     | 4420     |            |                   |                   |            |
| Calcium     | mg/l    | 1090     | 1040     | 799      |            |                   |                   |            |
| Magnesium   | mg/l    | 72,0     | 81,4     | 79,3     |            |                   |                   |            |
| Blei        | mg/l    | <0,3     | <0,3     | <0,3     | 0,01       | 0,5               | 0,5               | 0,01       |
| Zink        | mg/l    | 1,2      | 3,2      | 2,4      |            | 2                 | 2                 |            |
| Sulfat      | mg/l    | 1100     | 890      | 810      | 240        |                   |                   |            |

<sup>1</sup> Anhänge der AbwasserVerordnung (AbwV)



# 5 Bilanzierung

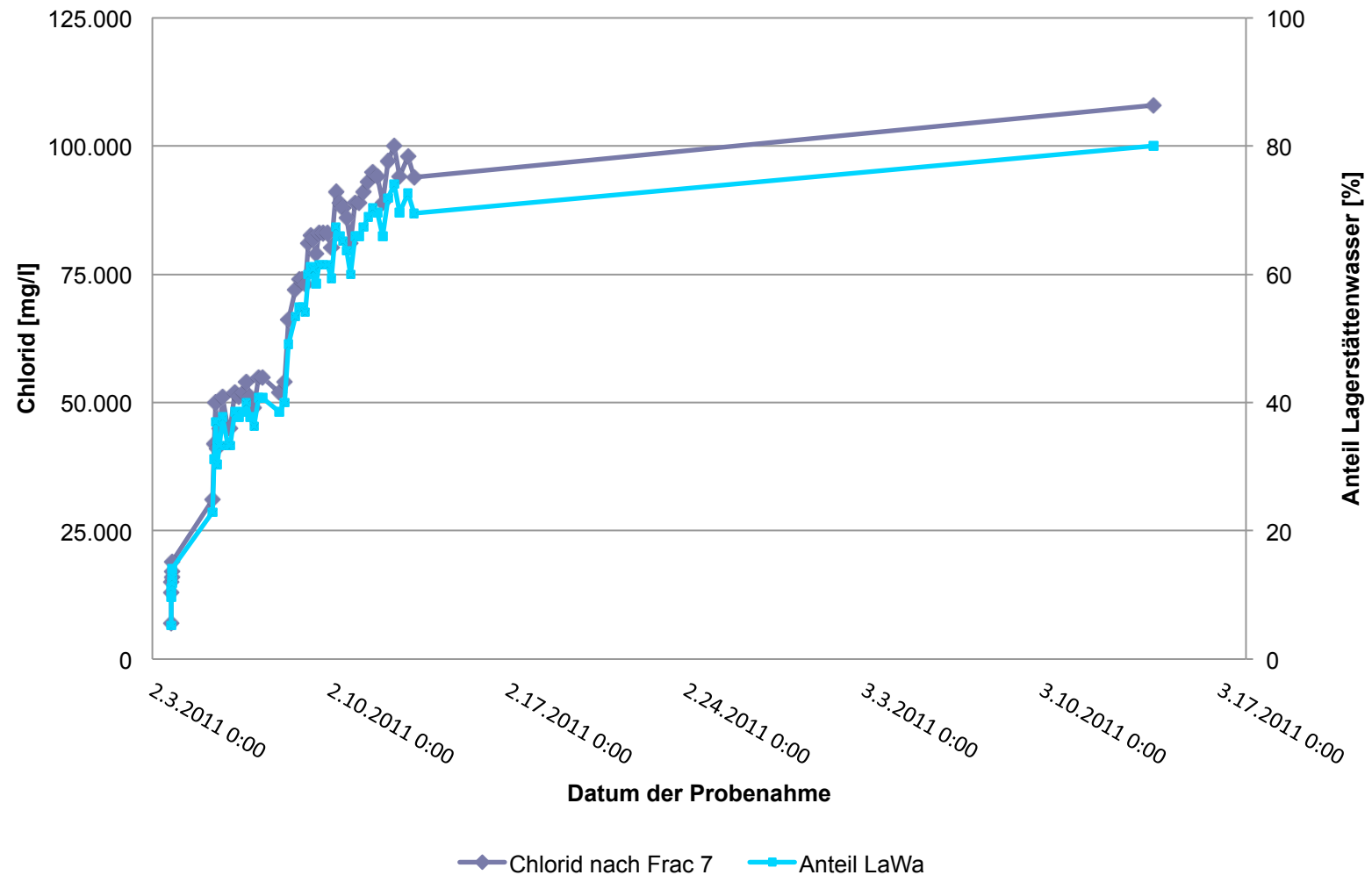
## Allgemeines

- bezogen auf Input (Frac Fluid) nach 2-3 Monaten Flowback von ca. 23 % (Mittelwert aller Messungen weltweit), aber darin enthalten sind Frac Fluid und Lagerstättenwasser
- Bilanzierung Frac Fluid im Flowback möglich über
  - Salzkonzentrationsverlauf
  - (1,5-Naphthalindisulfonat)
  - Isotopenverhältnis
- verlässliche Messungen erforderlich



# 5 Bilanzierung

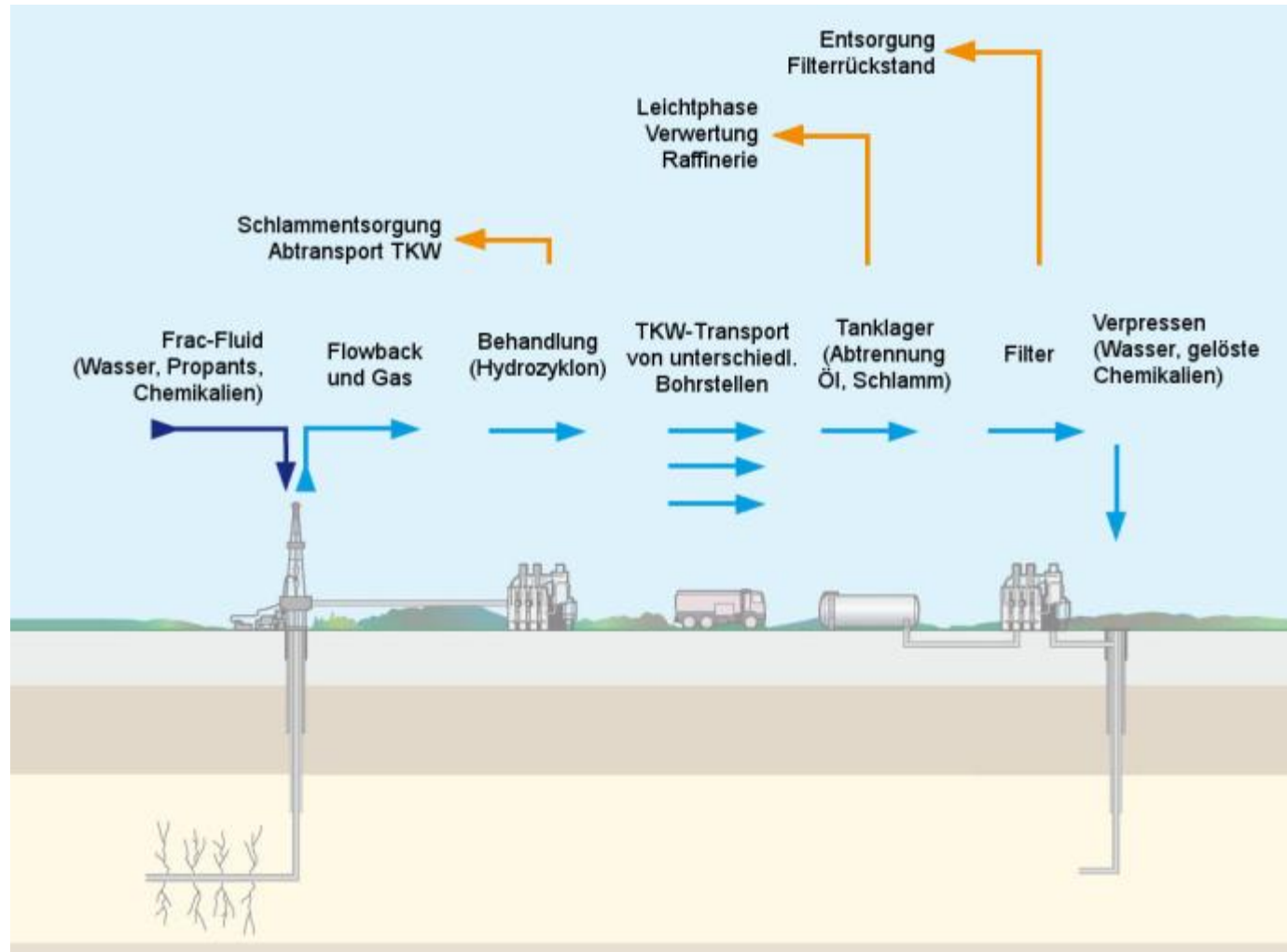
## Flowback Cappeln Z3a (Frac 7 vom 03.02.11) – Salzkonzentrationsverlauf





# 6 Derzeitige Behandlung des Flowback

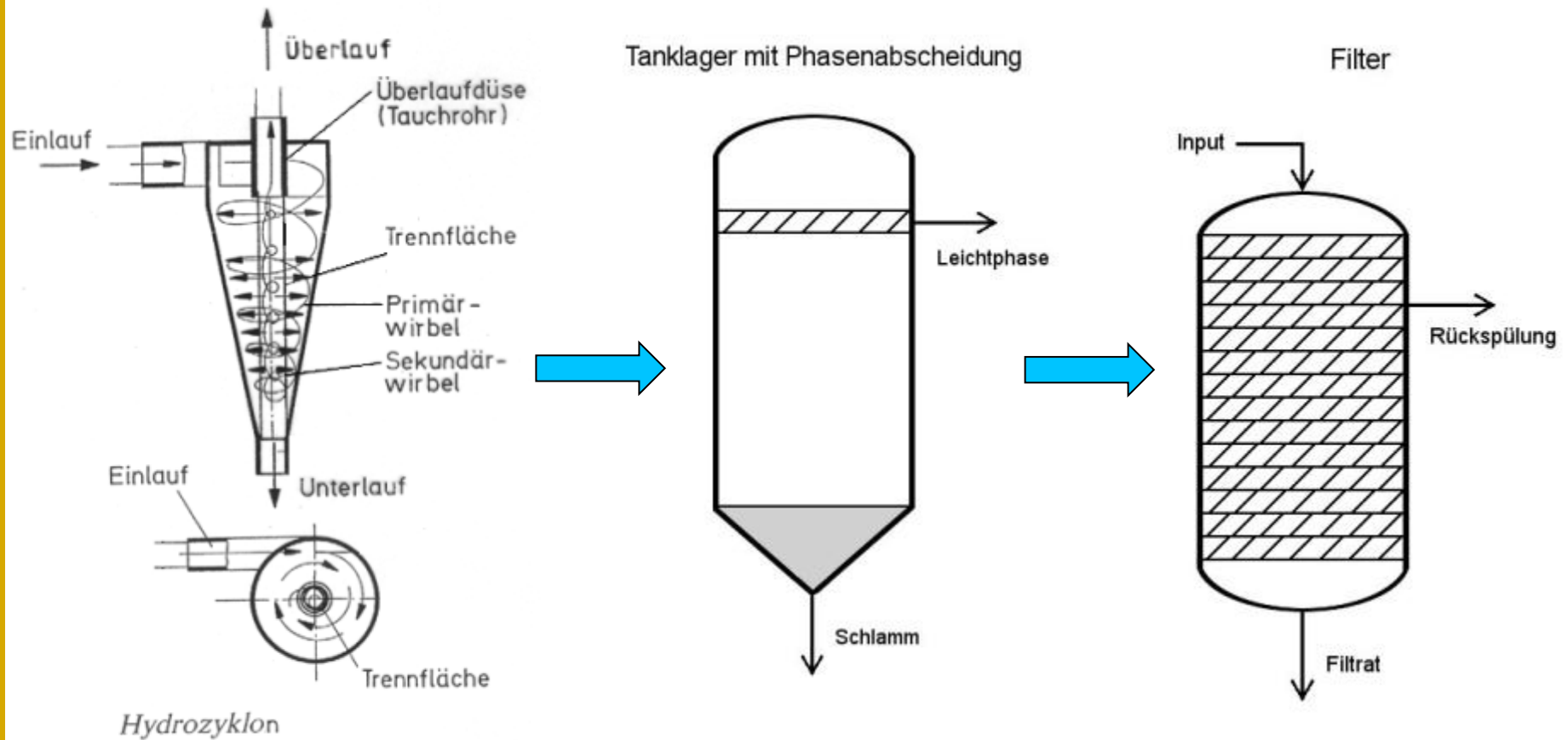
## Übersicht





# 6 Derzeitige Behandlung des Flowback

## Behandlung des Flowbacks an der Förder- und Verpressbohrung





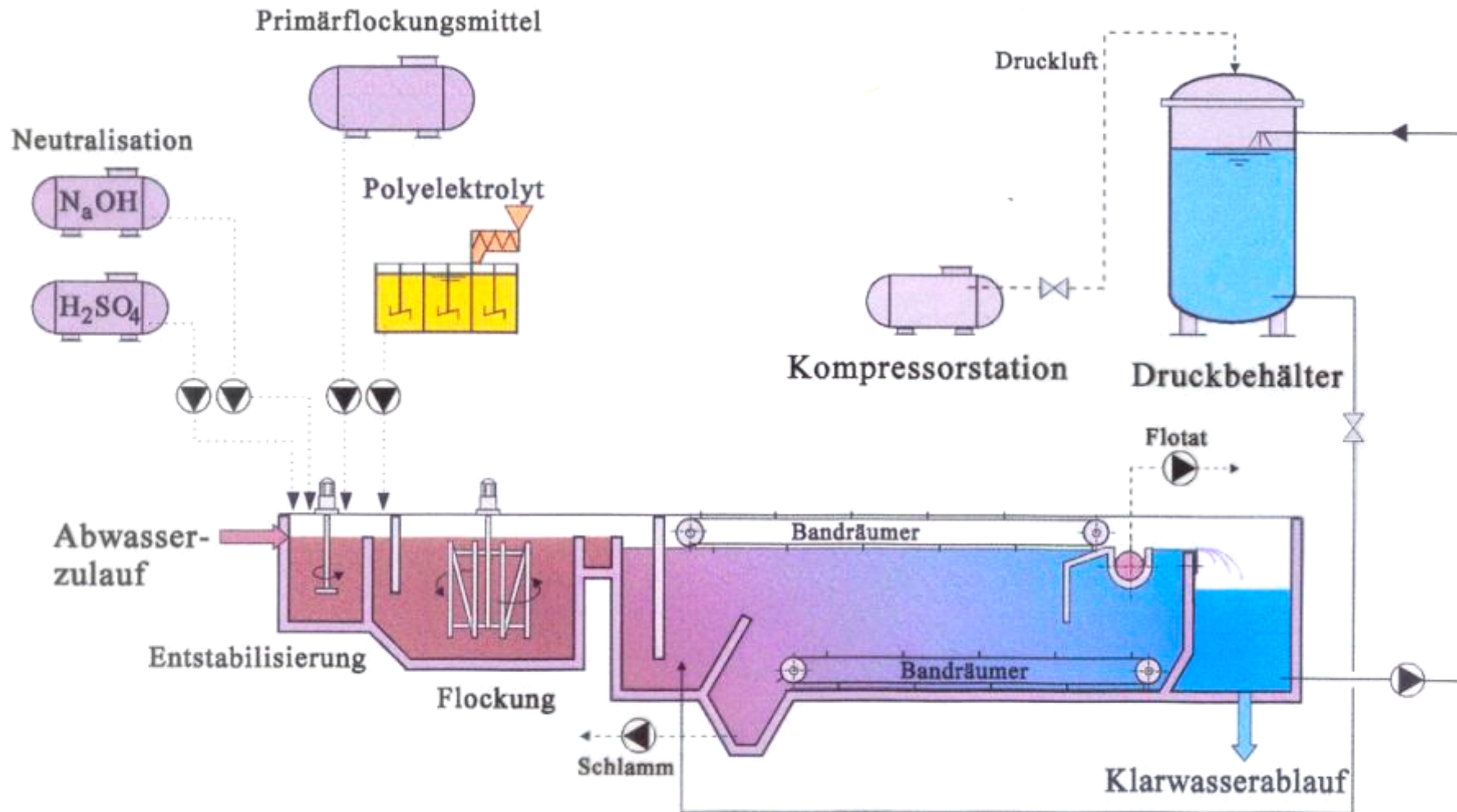
# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

- Verpressen
- Wiedereinsatz zur Verdrängung von Öl aus Lagerstätten
- Mitbehandlung in kommunalen Kläranlagen
- Weitgehende Aufbereitung zum Beispiel für den Wiedereinsatz als Frac Fluid mit folgenden Verfahren
  - Druckentspannungsflotation
  - Membranfiltration
  - UV-Behandlung
  - Eindampfung
  - Elektrokoagulation



# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

## Druckentspannungsflotation

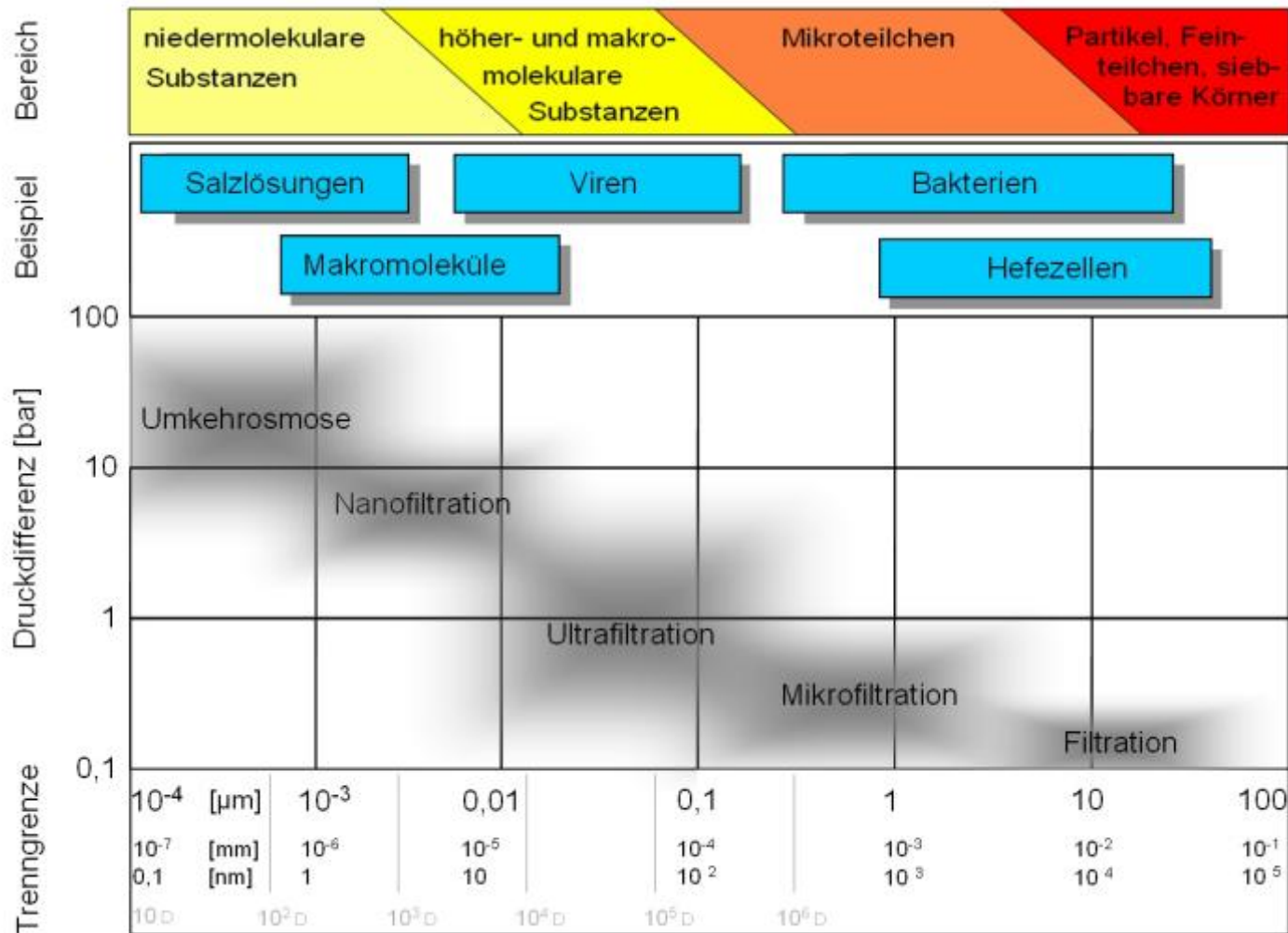






# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

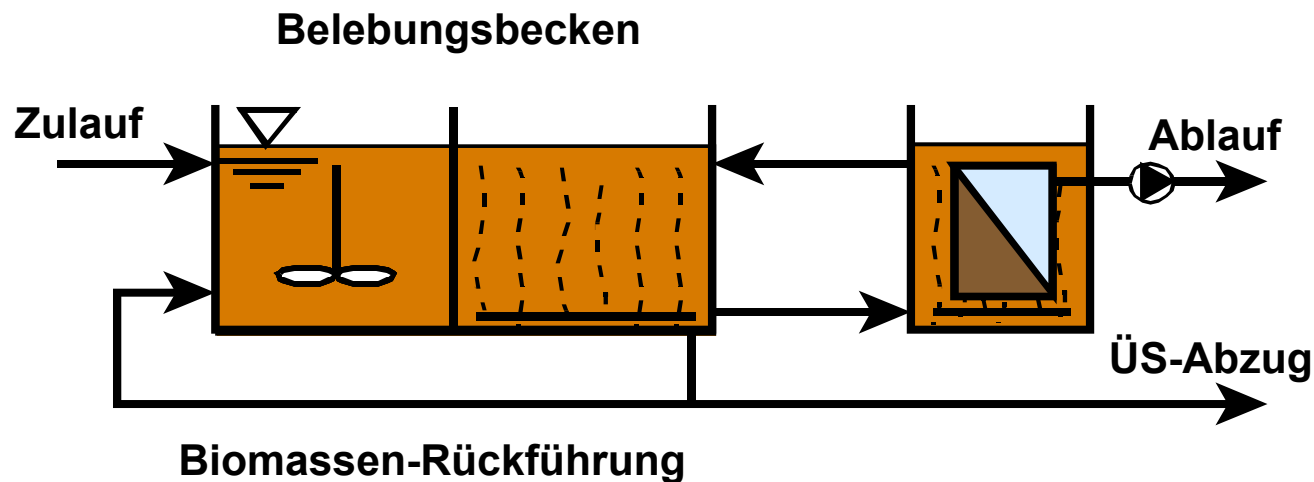
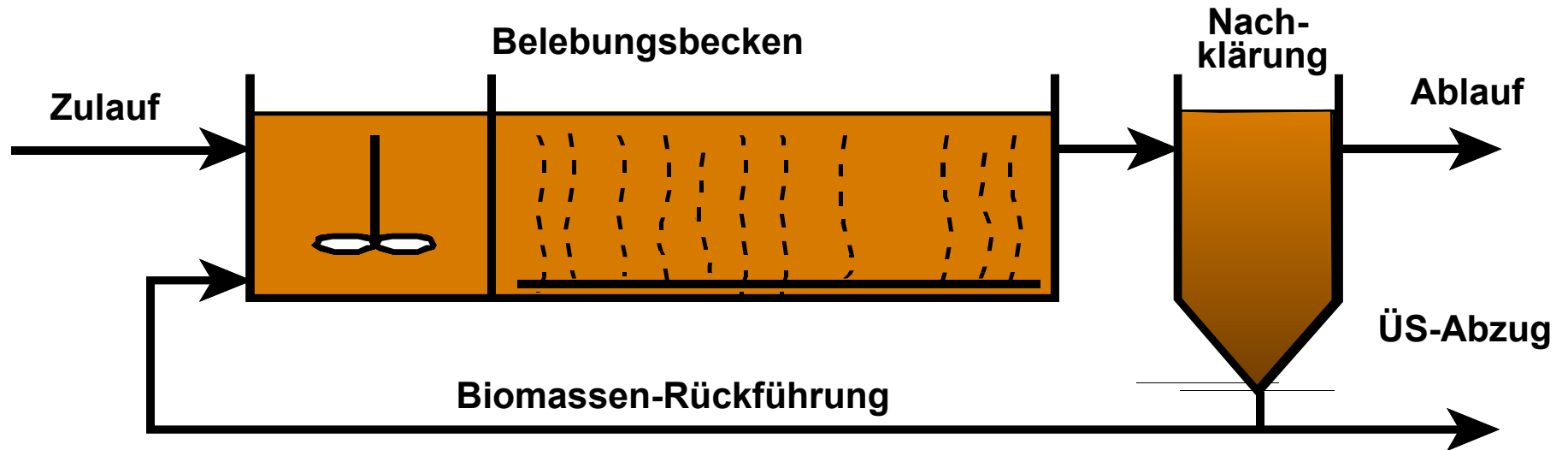
## Membranfiltration





# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

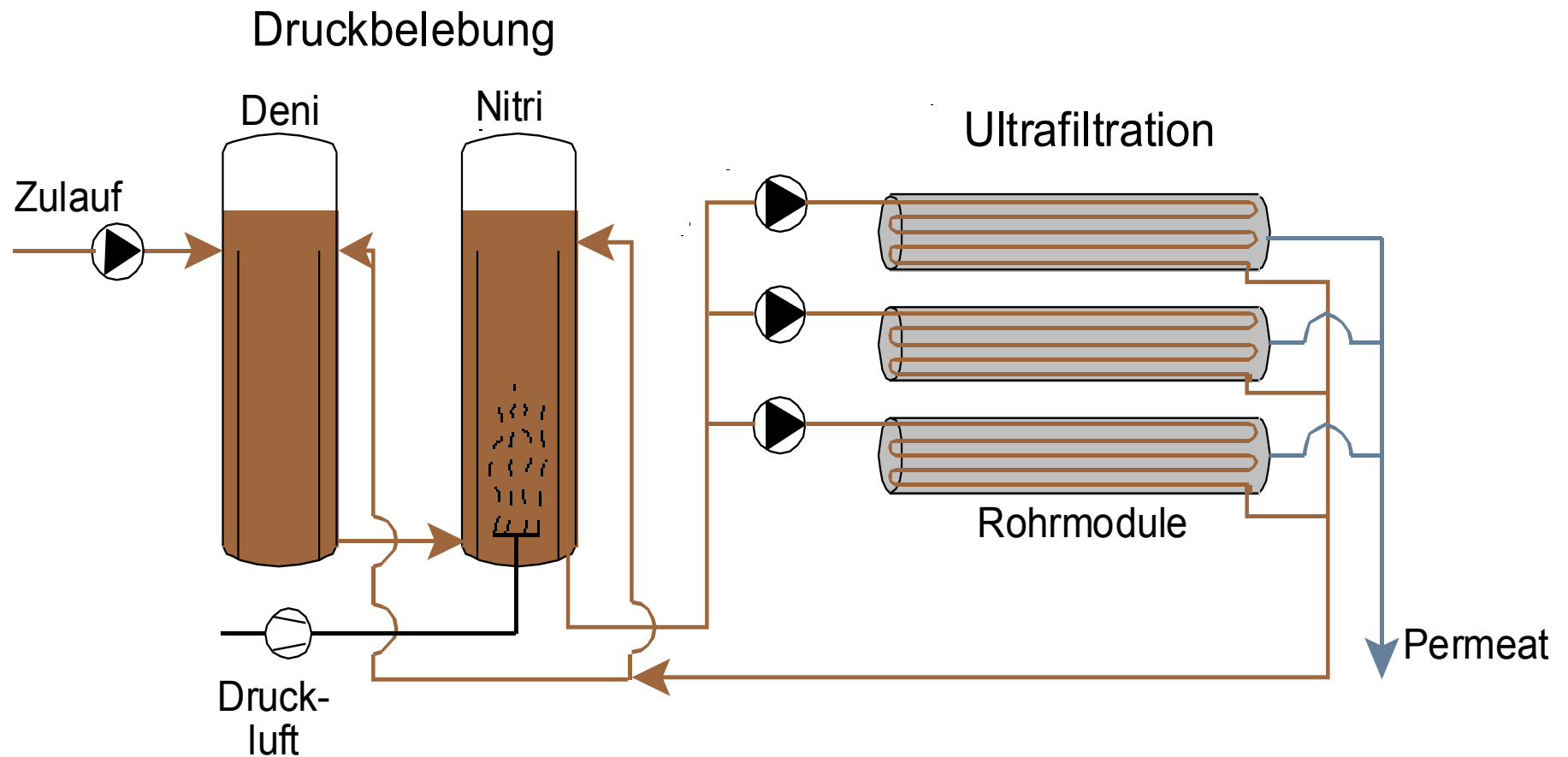
Gegenüberstellung herkömmliche Belebung - Membranbioreaktor





# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

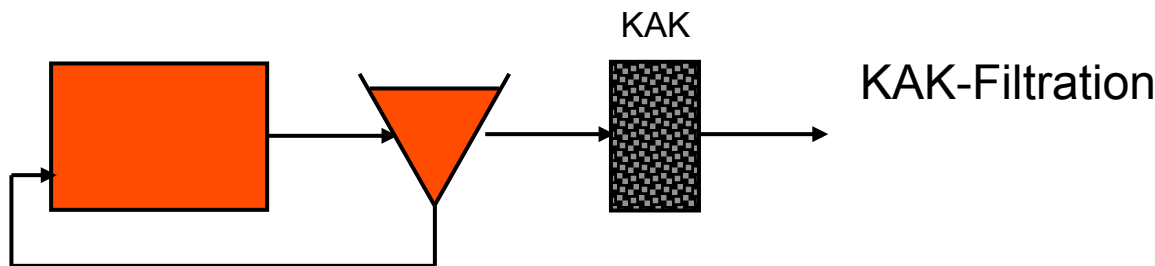
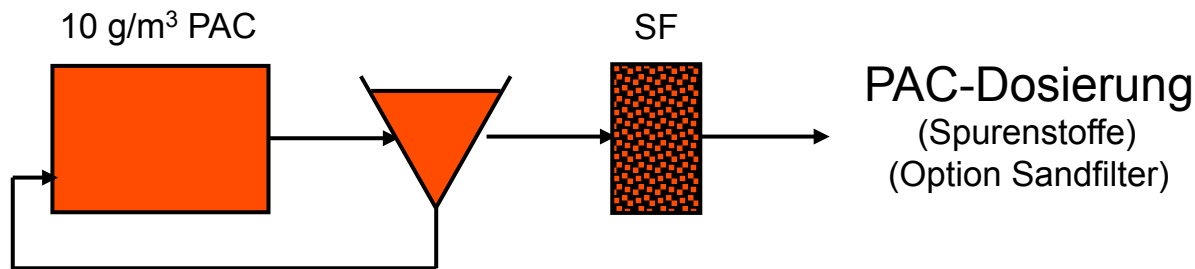
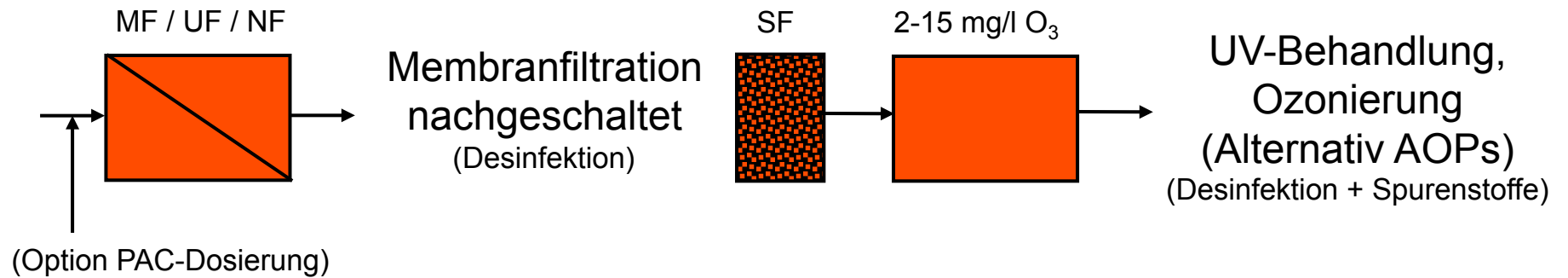
## Verfahrensschema Biomembran





# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

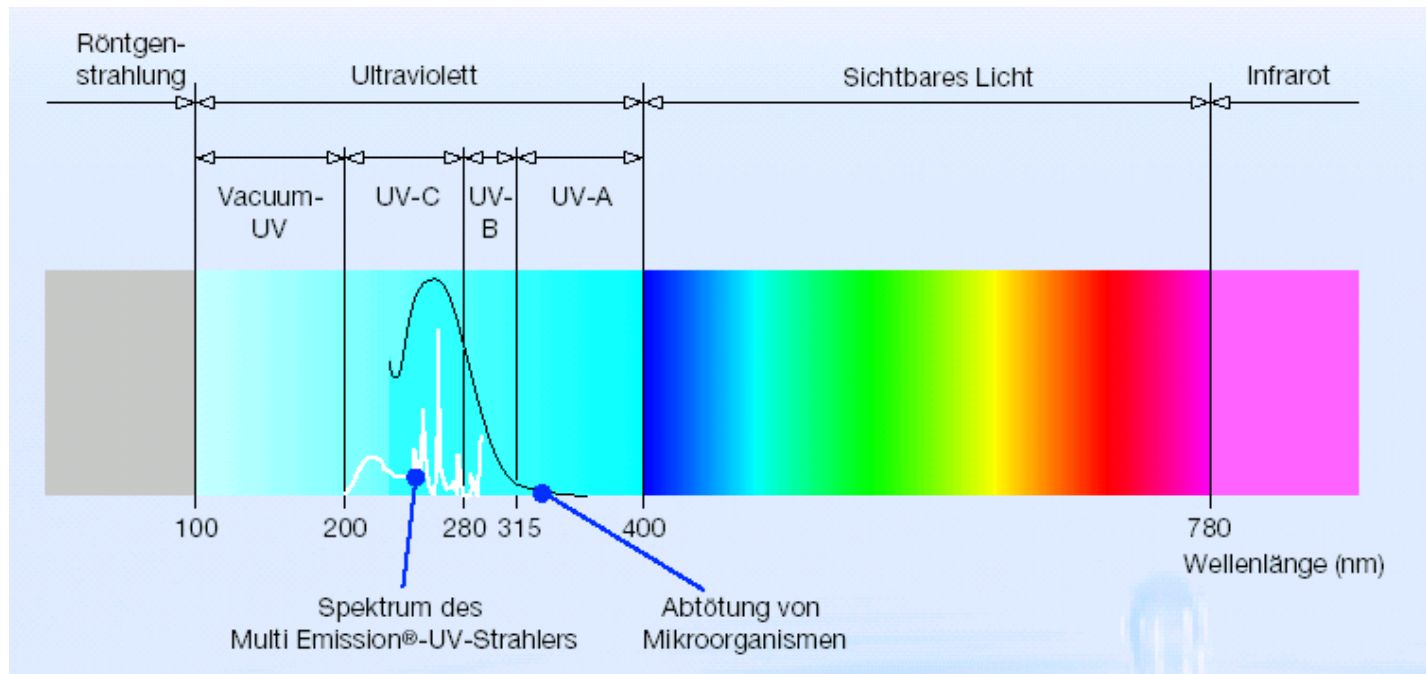
## Erweiterte Lösungen





# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

## UV-Behandlung





# 7 Möglichkeiten der Flowback-Behandlung

## UV-Behandlung





# Anhang



# A Wasserqualität und Vergleichswerte

## Frac Fluid – Buchhorst T12

|                                    | Masse        | Anteil   |
|------------------------------------|--------------|----------|
| Gesamtmenge                        | 304352,60 kg | 100,00 % |
| Proppants                          | 85800,00 kg  | 28,19 %  |
| Wasser                             | 212000,00 kg | 69,66 %  |
| Chemikalien (gesamt)               | 6552,60 kg   | 2,15 %   |
| Nicht gefährliche Chemikalien      | 4964,40 kg   | 1,63 %   |
| - davon Salze wie KCl etc.         | 3306,56 kg   | 1,09 %   |
| - davon Stärke                     | 716,56 kg    | 0,24 %   |
| Gefährliche Chemikalien            | 1588,20 kg   | 0,52 %   |
| Giftige Chemikalien                | 13,25 kg     | 0,00 %   |
| Gesundheitsgefährdende Chemikalien | 1480,61 kg   | 0,49 %   |
| Ätzend wirkende Chemikalien        | 174,16 kg    | 0,06 %   |
| Umweltgefährdende Chemikalien      | 202,35 kg    | 0,07 %   |

### Buntsandstein





# A Wasserqualität und Vergleichswerte

## Frac Fluid – Damme 3

|  | Masse          | Anteil   |
|--|----------------|----------|
| Gesamtmenge  | 12702873,10 kg | 100,00 % |
| Proppants  | 588000,00 kg   | 4,63 %   |
| Wasser   | 12095000,00 kg | 95,21 %  |
| Chemikalien (gesamt)                                 | 19873,10 kg    | 0,16 %   |
| Nicht gefährliche Chemikalien (oh. CO <sub>2</sub> ) | 6350,02 kg     | 0,05 %   |
| Gefährliche Chemikalien                              | 13523,08 kg    | 0,11 %   |
| Giftige Chemikalien                                  | 6413,20 kg     | 0,05 %   |
| Gesundheitsgefährdende Chemikalien                   | 2640,33 kg     | 0,02 %   |
| Ätzend wirkende Chemikalien                          | 46,00 kg       | 0,00 %   |
| Umweltgefährdende Chemikalien                        | 6413,20 kg     | 0,05 %   |

## Schiefergestein



# A Wasserqualität und Vergleichswerte

## Frac Fluid – Cappeln Z3a

|                                    | Masse         | Anteil   |
|------------------------------------|---------------|----------|
| Gesamtmenge                        | 4095607,00 kg | 100,00 % |
| Proppants                          | 512529,00 kg  | 12,51 %  |
| CO <sub>2</sub> , flüssig - Anteil | 329900,00 kg  | 8,05 %   |
| Wasser                             | 3207250,00 kg | 78,31 %  |
| Chemikalien (gesamt)               | 45928,00 kg   | 1,12 %   |
| Nicht gefährliche Chemikalien      | 14508,00 kg   | 0,35 %   |
| Gefährliche Chemikalien            | 31420,00 kg   | 0,77 %   |
| Giftige Chemikalien                | 5769,00 kg    | 0,14 %   |
| Gesundheitsgefährdende Chemikalien | 24018,00 kg   | 0,59 %   |
| Ätzend wirkende Chemikalien        | 1544,00 kg    | 0,04 %   |
| Umweltgefährdende Chemikalien      | 720,00 kg     | 0,02 %   |

## Carbongestein



# A Wasserqualität und Vergleichswerte

## Frac Fluid – Goldenstedt Z7a

|                                     | Masse         | Anteil   |
|-------------------------------------|---------------|----------|
| Gesamtmenge                         | 4139262,53 kg | 100,00 % |
| Proppants                           | 639495,00 kg  | 15,45 %  |
| Wasser                              | 3492656,86 kg | 84,38 %  |
| Chemikalien (gesamt)                | 7110,67 kg    | 0,17 %   |
| Nicht gefährliche Chemikalien       | 1523,30 kg    | 0,04 %   |
| Gefährliche Chemikalien             | 5587,37 kg    | 0,13 %   |
| Giftige Chemikalien                 | 283,28 kg     | 0,01 %   |
| Gesundheitsgefährdende Chemikalien  | 3880,16 kg    | 0,09 %   |
| Ätzend wirkende Chemikalien         | 368,88 kg     | 0,01 %   |
| Umweltgefährdende Chemikalien       | 726,97 kg     | 0,02 %   |
| Umweltgefährdende Chemikalien WGK 3 | 6,76 kg       | 0,00 %   |

## Carbongestein



# A Wasserqualität und Vergleichswerte

## Lagerstättenwasser

| Bohrfeld Hengstlage         |         |          | Grenzwerte   |           |           | Empfehlung |
|-----------------------------|---------|----------|--------------|-----------|-----------|------------|
| Parameter                   | Einheit | MAX      | TrinkwV      | Anhang 40 | Anhang 51 | WHO        |
| Antimon                     | µg/l    | 5,0      | 5            |           |           | 20,0       |
| Arsen                       | µg/l    | 73,0     | 10           | 100       | 100       | 10,0       |
| Barium                      | mg/l    | 10,2     |              | 2         |           | 0,7        |
| Benzol                      | µg/l    | 10900,0  | 1            |           |           | 10,0       |
| Blei                        | µg/l    | 4450,0   | 10           | 500       | 500       | 10,0       |
| Cadmium                     | µg/l    | 215,0    | 5            | 100-200   |           | 3,0        |
| Calcium                     | mg/l    | 19800,0  |              |           |           |            |
| Chlorid                     | mg/l    | 167200,0 | 250          |           |           |            |
| Chrom, gesamt               | µg/l    | 50,0     | 50           | 500       | 500       | 50,0       |
| Chromat                     | µg/l    | 100,0    |              |           |           |            |
| Cyanide, gesamt             | µg/l    | 10,0     | 50           |           |           |            |
| Cyanide, leicht freisetzbar | µg/l    | 10,0     |              | 200-1000  | 200       |            |
| Dichte bei 20 °C            | g/l     | 1184,1   |              |           |           |            |
| Eisen                       | mg/l    | 84,0     | 0,2          | 3         |           |            |
| Fluorid                     | µg/l    | 1530,0   | 1500         | 50000     |           | 1500,0     |
| Gesamthärte                 | mmol/l  | 554,0    |              |           |           |            |
| Hydrogencarbonat            | mg/l    | 185,0    |              |           |           |            |
| Kalium                      | mg/l    | 2370,0   |              |           |           |            |
| Kobalt                      | µg/l    | 50,0     |              |           |           |            |
| KW-Index                    | µg/l    | 63000,0  |              |           |           |            |
| Kupfer                      | µg/l    | 575,0    | 2000         | 500       | 500       | 2000,0     |
| Leitfähigkeit/25 °C         | mS/cm   | 160,0    |              |           |           |            |
| Lithium                     | mg/l    | 22,5     |              |           |           |            |
| Magnesium                   | mg/l    | 1100,0   |              |           |           |            |
| Molybdän                    | µg/l    | 50,0     |              |           |           |            |
| Naphthalin                  | µg/l    | 250,0    |              |           |           |            |
| Natrium                     | mg/l    | 65900,0  | 200          |           |           |            |
| Nickel                      | µg/l    | 25,0     | 20           | 500       | 1000      | 70,0       |
| PAK, gesamt                 | µg/l    | 368,8    | 0            |           |           |            |
| pH-Wert                     |         | 6,9      | zw 6,5 - 9,5 |           |           |            |
| Quecksilber                 | µg/l    | 55,0     | 1            | 50        | 50        |            |
| Selen                       | µg/l    | 5,0      | 10           | 1000      |           |            |
| Strontium                   | mg/l    | 1250,0   |              |           |           | 10 [Bq/l]  |
| Sulfat                      | mg/l    | 915,0    | 240          |           |           |            |
| Summe BTEX                  | µg/l    | 26150,0  |              |           |           |            |
| Zink                        | µg/l    | 218000,0 |              | 2000      | 2000      |            |
| Zinn                        | µg/l    | 125,0    |              | 2000      |           |            |



# A Wasserqualität und Vergleichswerte

## Lagerstättenwasser

| Bohrfeld Hengstlage         |         |          |        | Grenzwerte   |           |           | Empfehlung |
|-----------------------------|---------|----------|--------|--------------|-----------|-----------|------------|
| Parameter                   | Einheit | MAX      | MIN    | TrinkwV      | Anhang 40 | Anhang 51 | WHO        |
| Antimon                     | µg/l    | 5,0      | 5,0    | 5            |           |           | 20,0       |
| Arsen                       | µg/l    | 73,0     | 0,5    | 10           | 100       | 100       | 10,0       |
| Barium                      | mg/l    | 10,2     | 0,1    |              | 2         |           | 0,7        |
| Benzol                      | µg/l    | 10900,0  | 2420,0 | 1            |           |           | 10,0       |
| Blei                        | µg/l    | 4450,0   | 25,0   | 10           | 500       | 500       | 10,0       |
| Cadmium                     | µg/l    | 215,0    | 5,0    | 5            | 100-200   |           | 3,0        |
| Calcium                     | mg/l    | 19800,0  | 1,0    |              |           |           |            |
| Chlorid                     | mg/l    | 167200,0 | 2,1    | 250          |           |           |            |
| Chrom, gesamt               | µg/l    | 50,0     | 10,0   | 50           | 500       | 500       | 50,0       |
| Chromat                     | µg/l    | 100,0    | 50,0   |              |           |           |            |
| Cyanide, gesamt             | µg/l    | 10,0     | 10,0   | 50           |           |           |            |
| Cyanide, leicht freisetzbar | µg/l    | 10,0     | 10,0   |              | 200-1000  | 200       |            |
| Dichte bei 20 °C            | g/l     | 1184,1   | 998,4  |              |           |           |            |
| Eisen                       | mg/l    | 84,0     | 4,0    | 0,2          | 3         |           |            |
| Fluorid                     | µg/l    | 1530,0   | 200,0  | 1500         | 50000     |           | 1500,0     |
| Gesamthärte                 | mmol/l  | 554,0    | 0,1    |              |           |           |            |
| Hydrogencarbonat            | mg/l    | 185,0    | 30,0   |              |           |           |            |
| Kalium                      | mg/l    | 2370,0   | 1,0    |              |           |           |            |
| Kobalt                      | µg/l    | 50,0     | 10,0   |              |           |           |            |
| KW-Index                    | µg/l    | 63000,0  | 800,0  |              |           |           |            |
| Kupfer                      | µg/l    | 575,0    | 10,0   | 2000         | 500       | 500       | 2000,0     |
| Leitfähigkeit/25 °C         | mS/cm   | 160,0    | 0,1    |              |           |           |            |
| Lithium                     | mg/l    | 22,5     | 0,1    |              |           |           |            |
| Magnesium                   | mg/l    | 1100,0   | 1,0    |              |           |           |            |
| Molybdän                    | µg/l    | 50,0     | 10,0   |              |           |           |            |
| Naphthalin                  | µg/l    | 250,0    | 18,0   |              |           |           |            |
| Natrium                     | mg/l    | 65900,0  | 1,0    | 200          |           |           |            |
| Nickel                      | µg/l    | 25,0     | 5,0    | 20           | 500       | 1000      | 70,0       |
| PAK, gesamt                 | µg/l    | 368,8    | 30,0   | 0            |           |           |            |
| pH-Wert                     |         | 6,9      | 5,6    | zw 6,5 - 9,5 |           |           |            |
| Quecksilber                 | µg/l    | 55,0     | 0,5    | 1            | 50        | 50        |            |
| Selen                       | µg/l    | 5,0      | 5,0    | 10           | 1000      |           |            |
| Strontium                   | mg/l    | 1250,0   | 0,1    |              |           |           | 10 [Bq/l]  |
| Sulfat                      | mg/l    | 915,0    | 1,0    | 240          |           |           |            |
| Summe BTEX                  | µg/l    | 26150,0  | 4660,0 |              |           |           |            |
| Zink                        | µg/l    | 218000,0 | 25,0   |              | 2000      | 2000      |            |
| Zinn                        | µg/l    | 125,0    | 25,0   |              | 2000      |           |            |