

# Neue Frac-Fluide für Schiefergas- und Sandstein Lagerstätten

Hannover, 11. Juli 2014



Harald Kassner, EMPG

## Frac Fluide / Ökotoxikologie



### Was sind Frac-Fluide?

- Additive für den Transport der Stützmittel (Sand/ Keramik)  
Gelbildner, Vernetzer,  
Tonstabilisator, Reibungsminderer,  
Temperaturstabilisator,  
Kettenbrecher, Fasern



### Zusammensetzung der Frac-Flüssigkeiten / Gemische

- Ca. 97% - 99,8 % Wasser und ca. 0,2% - 3% Additive
- Stützmittel: 5% - 30% (Wasser und Additive entsprechend verringert)

### Fragestellung aus Gutachten

- Sind die eingesetzten Frack-Flüssigkeiten als gefährliche Mischung einzustufen?

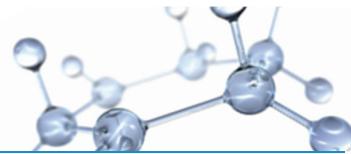
**NEIN, die Mischungen sind nach Gefahrstoffrecht**

- nicht kennzeichnungspflichtig

Additive 0,2-3%



# Ökotoxikologische Daten



Umweltrelevante Aspekte	
Gefahrstoffeinstufung	<b>Nicht</b> giftig
Gefahrstoffeinstufung	<b>Nicht</b> umweltgefährlich
„Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen“	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>NWG-</b> Nicht wassergefährdend</li> <li><b>WGK1-</b> schwach wassergefährdend</li> </ul>
Ökotoxikologie Fisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>LC50 oder EC50 </li> <li>NOEC oder EC10</li> </ul>
Ökotoxikologie Wasserfloh	<ul style="list-style-type: none"> <li>EC50 </li> <li>NOEC oder EC10</li> </ul>
Ökotoxikologie Alge	<ul style="list-style-type: none"> <li>EC50 </li> <li>NOEC oder EC10</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Biologische Abbaubarkeit</li> <li>Bioakkumulation, Bakterientest</li> </ul>	

Vor 2010 eingesetzte Additive: ca. 150

- 65 Stoffe hatten Angaben zur Fischtoxizität
- 52 Stoffe hatten Angaben zur Daphnientoxizität
- 42 Stoffe hatten Angaben zur Algentoxizität
- Bioakkumulation fehlte
- Biologischer Abbau fehlte
- Bakterientest fehlte

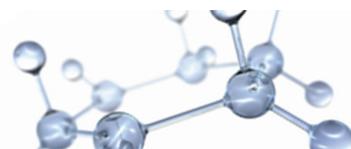
April 2014: Ca. 20 Additive

Alle Ergebnisse liegen für die geplanten Frack-Additive vor.

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

# Ökotoxikologische Daten



CAS Number	Chemical Name	Algea			Fish		
		EC50	NOEC/EC10	HQ	LC50/EC50	NOEC/EC10	HQ
112-34-5	Butyldiglycol	EC50(72hr)=125 mg/l	EC10(72hr)=71 mg/l	8,87	LC50(96hr)>1000 mg/l	NOEC(96hr)=1000mg/l	0,63
67-48-1	Cholinchlorid	EC50(72hr)>756 mg/l	NOEC(72hrs)=756 mg/l	1,85	LC50(96hr)>568 mg/l	NOEC (96hrs)>568 mg/l	2,46
-	Frac-Fluid für Schiefergas	EC50(72h)>500 mg/L	to be updated		LC50(96h)>1002 mg/L	to be updated	

CAS Number	Chemical Name	Waterflea			Biodegradation	Bioaccumulation	WGK
		EC50	NOEC/EC10	HQ			
112-34-5	Butyldiglycol	EC50(48hr)=678 mg/l	EC10(96hr)=416 mg/l	1,51	71% (28 days OECD306)	Average Log Pow=2.34 (OECD117)	1
67-48-1	Cholinchlorid	EC50(48h)=42 mg/l	EC10(48h)=2.6 mg/l	538,46	78% (28 days OECD 306)	<0	1
-	Frac-Fluid für Schiefergas	EC50(48h)>1000 mg/L	to be updated		71%	Not applicable	nwg

## EC50: Effective Concentration

Die Konzentration der Testsubstanz, die zu einer 50 %-igen Reduzierung des Biomasseertrages führt.

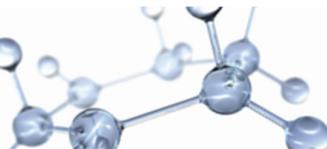
## NOEC: No Observed Effect Concentration

Die Konzentration der Testsubstanz, bei der keine statistisch signifikante Wirkung auf den Testorganismus beobachtet werden kann.

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

## Bakterientest (Auszug aus Gutachten) Beispiel: Tonstabilisator Cholinchlorid



Prüfbericht Nr.: 847  
Prüfgegenstand: Cholinchlorid (CAS 67-48-1)  
Prüfung: Leuchtbakterientest  
Auftraggeber:   
Datum: 16. Oktober 2013  
Seite: 4 von 21

### Zusammenfassung

Prüfung: Leuchtbakterientest nach DIN EN ISO 11348-2 (05/2009)

#### Ergebnis:

Die höchste nominale Testkonzentration von 1000 mg/L ergab eine Hemmung der Lichtintensität um 10,55%. Mit den weiteren Verdünnungen nahm die Hemmung ab.

Die Berechnung der EC<sub>x</sub> Werte ergab:

EC<sub>10</sub>: 868,25 mg/L (CI-95%: 687,56 – 1259,36 mg/L)

EC<sub>20</sub>: 2600,76 mg/L (CI-95%: 1646,76 – 6794,57 mg/L)

EC<sub>50</sub>: n.d., daher > 1000 mg/L

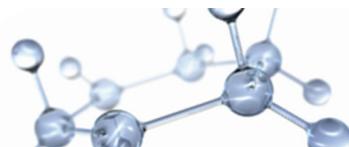


Eine **Probe** gilt dann als toxisch, wenn zwischen dem Anfangsleuchten und der Probe eine Abnahme der Biolumineszenz von mehr als 20% gemessen wird.

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

## Einsatz von Frac-Flüssigkeiten REACH Konformität der Additive



Eine Erklärung der Fa.  zur Konformität mit REACH liegt vor.

Ein Abstimmungsgespräch zwischen ExxonMobil und dem Ministerium für Umwelt hat im Februar stattgefunden. Alle offenen Fragen wurden besprochen und die Ergebnisse dem Lieferanten der Chemikalien mitgeteilt. Interne Überprüfung erfolgt zur Zeit.

## Beispiel für Schiefergas Frac-Fluide

CAS Number	Chemical Name	Hazard Classification		REACH Compliant	Comments
112-34-5	Butyl diglycol	-	Xi	Ja	Xi R36
67-48-1	Cholinium chloride (Cholinchlorid)	-	-	Ja	not classified
14808-60-7	Crystalline silica	-	-	Ja	Not classified except for respirable crystalline silica that is classified Xn R48/20

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

# Typische Frac-Fluid Mischung für Schiefergas Lagerstätten



Eingesetzte Materialien bei Schiefergas Frac-Behandlungen					
Beschreibung	Teilmenge	Einheit	Inhaltsstoff(e)	CAS -Nr.	Einstufung der Produktkomponenten nach Chemikalienrecht
Wasser	2.400.000	kg	H2O		
Keramische Stützmittel (Proppant) 40/70 mesh und 100 mesh	162.000	kg	Keramische Stoffe (Bauxit)	66402-68-4	Das Produkt ist nach der Richtlinie 1999/45/EG als nicht gefährlich eingestuft
Tonstabilisator	3.400	kg	Cholinchlorid	67-48-1	
Reibungsminderer	1.500	kg	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	112-34-5	Xi, R36

Zusammensetzung der Frack-Mischung für Schiefergas			
Gesamtmasse d. Flüssigkeit	2.404.900	kg	100,00 %
Frischwasser	2.400.000	kg	99,80 %
Chemikalien	4.900	kg	0,20 %
Nicht gefährliche Chemikalien	3.400	kg	0,14 %
Gefährliche Chemikalien (reizend)	1.500	kg	0,06 %
Giftige Chemikalien	0	kg	0,00 %
Gesundheitsgefährdende Chemikalien	0	kg	0,00 %
Umweltgefährdende Chemikalien	0	kg	0,00 %

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

## Frac-Flüssigkeit für Schiefergaslagerstätten



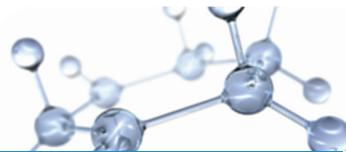
### Einsatz von Additiven für Fracs

- Kein Einsatz krebszeugender, erbgutverändernder und fruchtbarkeitsgefährdender Stoffe
- Kein Einsatz giftiger Stoffe
- Kein Einsatz umweltgefährlicher Stoffe
- Kein Einsatz von Stoffen der Wassergefährdungsklasse WGK=2 und WGK=3
- Keine Verwendung giftiger oder umweltgefährlicher Bakterizide (Kein Einsatz von Bakteriziden?)

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

# Frac-Flüssigkeit für Schiefergaslagerstätten



## Einsatz

- Kein fruchtbar
- Kein
- Kein
- Kein WGK
- Kein (Kein)

Das eingesetzte Flüssigkeitsgemisch ist:

- nicht giftig
- nicht
- nicht
- nicht
- nicht

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

## Sicherheitsdatenblatt für Schiefergas Frac-Fluid (Auszug)



Sicherheitsdatenblatt Nr. [REDACTED]  
Ausgabe 1  
Änderungsdatum 11/Februar 2014  
Früheres Datum

## SICHERHEITSDATENBLATT -modif August formulation

### 1. Identifizierung der Substanz/Zubereitung und der Firma/des Unternehmens

#### 1.1 Produktidentifikator

Name des Produkts [REDACTED] -modif August formulation  
Produktcode [REDACTED] -MODIF

#### 1.2 Relevante identifizierte Verwendung des Stoffes oder Gemisches und nicht empfohlene Verwendung

Empfohlene Verwendung Zusatz für den Oelfeldgebrauch

Verwendungen, von denen abgeraten wird Es liegen keine Informationen vor

### 15. Angaben zu Vorschriften

#### 15.1 Stoff- oder gemischspezifische Vorschriften/Gesetze hinsichtlich Sicherheit, Gesundheit und Umwelt

Wassergefährdungsklasse (WGK) Wassergefährdungsklasse = nwg

**Zusammenfassung:** Das Frac-Fluid ist

- nicht giftig
- nicht umweltgefährlich
- nicht wassergefährdend

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

# Typische Frac-Fluid Mischung für Sandstein Lagerstätten



Beschreibung	Gesamtmasse in kg	Einheit	Inhaltsstoff	CAS -Nr.	Einstufung der Produktkomponenten
Gesamtfluid inkl. Proppants+ Chemikalien	560.025	kg			
Trägerflüssigkeit	390.000	kg	H2O		
Keramische Stützmittel (Proppant)	165.000	kg	Keramische Stoffe (bauxite)	66402-68-4	-
Hochtemperatur Stabilisator	200	kg	Natriumthiosulfat, Pentahydrat	10102-17-7	-
Ph-Wert Puffer	250	kg	Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	-
Tonstabilisator	300	kg	Cholinchlorid	67-48-1	-
Gekapselter Kettenbrecher	75	kg	Diammoniumperoxodisulfat	7727-54-0	Xn; Xi; O
Kettenbrecher	200	kg	Natriumbromat (Wird ersetzt)	7789-38-0	Xn; Xi; O (wird hochgestuft)
Hochtemperatur Crosslinker / Vernetzer	100	kg	Zirconylchlorid Zirkondichlorid Oxid	13520-92-8	Xn; C
Polymere / Gelbildner / Nicht ausgewiesene Bestandteile	3.900	kg	Polysaccharidderivate / Synthetisches Polymer / Nicht kennzeichnungspflichtige Bestandteile	-	-
		Strich (-) bedeutet	Das Produkt ist nach der Richtlinie 1999/45/EG als nicht gefährlich eingestuft		

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™

# Typische Frac-Fluid Mischung für Sandstein Lagerstätten



Beschreibung		Einheit	Inhaltsstoff	CAS -Nr.	Einstufung der Produktkomponenten
Gesamtfluid inkl. Proppants+ Chemikalien					
Trägerflüssigkeit			H2O		
Keramische Stützmittel (Proppant)					
Hochtemperatur Stabilisator					
Ph-Wert Puffer					
Tonstabilisator					
Gekapselter Kettenbrecher					
Kettenbrecher					
Hochtemperatur Crosslinker / Vernetzer					
Polymere / Gelbildner / Nicht ausgewiesene Bestandteile	3.900	kg	Polysaccharidderivate / Synthetisches Polymer / Nicht kennzeichnungspflichtige Bestandteile	-	-
		Strich (-) bedeutet	Das Produkt ist nach der Richtlinie 1999/45/EG als nicht gefährlich eingestuft		

Das eingesetzte  
Flüssigkeitsgemisch  
ist:

- nicht giftig
- nicht entzündlich
- nicht umweltgefährlich
- schwach wassergefährdend

**ExxonMobil**

Taking on the world's toughest energy challenges.™