Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

CLUSTER – Zwischensynthese

Ergebnisbericht

erstellt von:

BAM BGR DBI GUT Gas- und Umwelttechnik GmbH

EUROTECHNICA

TU Clausthal TUHH Technische Universität Hamburg

Hannover, August 2017

BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE
HANNOVER

CLUSTER – Zwischensynthese

Ergebnisbericht

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren.

Autoren: Rütters, Heike (BGR), Amshoff, Philipp (BGR), Bäßler, Ralph (BAM), Barsch, Markus (DBI), Bettge, Dirk (BAM), Böttcher, Norbert (BGR), Engel, Frithjof (TUHH), Fischer, Sebastian (BGR), Jaeger, Philip (ET), Kahlke, Sven-Lasse (TUHH), Kleinickel, Cindy (DBI), Kratzig, Andreas (BAM), Le, Quin-Hoa (BAM), Lempp, Christof (MLU), Maßmann, Jobst (BGR), Menezes, Flora (MLU), Neumann, Andreas (MLU), Ostertag-Henning, Christian (BGR), Pöllmann, Herbert (MLU), Pumpa, Martin (DBI), Schatzmann, Sabine (TUC), Schmitz, Steffen (DBI), Schütz, Stefan (DBI), Schulz, Sebastian (ET), Svensson, Kristoff (MLU), Weger, Thomas (BGR), Wolf, Jan Lennard (BGR) und das CLUSTER-Team

Auftraggeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

Förderkennzeichen: 03ET7031A (BGR),
03ET7031B (DBI),
03ET7031C (BAM),
03ET7031D (MLU),
03ET7031E (TUC),
03ET7031F (TUHH),
03ET7031G (ET)

Geschäftszeichen: B3.1/B50324-12/2017-0003/001

Datum: 31.08.2017

Das CLUSTER-Team

Insgesamt umfasst das CLUSTER-Team folgende Personen (in alphabetischer Reihenfolge je Institution; Stand März 2017):

Ralph Bäßler (BAM)
Dirk Bettge (BAM)
Axel Kranzmann (BAM)
Andreas Kratzig (BAM)
Quin-Hoa Le (BAM)
Christoph Peetz (BAM)
Philipp Amshoff (BGR)
Norbert Böttcher (BGR)
Ralf Eickemeier (BGR)
Sebastian Fischer (BGR)
Johannes Peter Gerling (BGR)
Jobst Maßmann (BGR)
Franz May (BGR)
Christian Ostertag-Henning (BGR)
Heike Rütters (BGR)
Thomas Weger (BGR)
Jan Lennard Wolf (BGR)
Markus Barsch (DBI)
Cindy Kleinickel (DBI)
Martin Pumpa (DBI)
Rico Rockmann (DBI)
Steffen Schmitz (DBI)
Stefan Schütz (DBI)
Philip Jaeger (ET)
Sandra Knauer (ET)
Sebastian Schulz (ET)
Christof Lempp (MLU)
Flora Menezes (MLU)
Andreas Neumann (MLU)
Herbert Pöllmann (MLU)
Kristoff Svensson (MLU)
Leonhard Ganzer (TUC)
Rüdiger Meyn (TUC)
Sabine Schatzmann (TUC)
Frithjof Engel (TUHH)
Sven-Lasse Kahlke (TUHH)
Alfons Kather (TUHH)

BAM: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin;
BGR: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover;
DBI: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig;
ET: Eurotechnica GmbH, Bargteheide;
MLU: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie, Halle/Saale;
TUC: Technische Universität Clausthal, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Clausthal-Zellerfeld;
TUHH: Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut für Energietechnik, Hamburg.

Inhaltsverzeichnis Seite

	Verkürzte Zusammenfassung	5
	Zusammenfassung	6
1	Einleitung	14
2	Arbeitsfeld: Ausgangsszenario und CO_2-Quellen (AF0)	17
2.1	Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse	17
2.1.1	Ausgangsszenario	18
2.1.2	CO_2-Quellen	21
2.1.3	Geologisches Modell	32
2.2	Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Ausgangsszenario und CO_2-Quellen“	34
2.3	Weitere Arbeiten	34
3	Arbeitsfeld: Transportnetz und Gesamtmodell (AF1)	36
3.1	Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse	37
3.1.1	Transportnetz	37
3.1.1.1	Pipelinetransport	37
3.1.1.2	Schiffstransport	40
3.1.2	Gesamtmodell	44
3.1.3	Identifizierung von Verfahren zur Massenstrommessung	51
3.1.4	Prognoseberechnung zur Geländeverformung	52
3.2	Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Transportnetz und Gesamtmodell“	52
3.3	Weitere Arbeiten	53
4	Arbeitsfeld: Spezifische Systemdaten (AF2)	55
4.1	Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse	56
4.1.1	Reaktivität von Begleitstoffen und chemische Reaktionen im CO_2-Strom	56
4.1.2	Absorptionskinetik von CO_2 und CO_2-SO_2-Gemischen in Wasser	59
4.1.3	Benetzungseigenschaften von CO_2-H_2O-Stahl-Systemen	66
4.1.4	pH-Wert von CO_2-H_2O-Mischungen	70
4.1.5	Säuretaupunkte in CO_2-Begleitstoff-Gemischen	72
4.2	Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Spezifische Systemdaten“	74
4.3	Weitere Arbeiten	74
5	Arbeitsfeld: Korrosion metallischer Werkstoffe und Zemente (AF3)	76
5.1	Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse	77
5.1.1	Korrosion metallischer Werkstoffe	77
5.1.2	Korrosion von Zementen und Zement-Metall-Verbindungen	84
5.2	Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Korrosion metallischer Werkstoffe und Zemente“	89
5.3	Weitere Arbeiten	89

Seite

6 Arbeitsfeld: Injektion und injektionsrelevante Prozesse im Speicher (AF4) 91
6.1 Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse 92
6.1.1 CO_2-Injektion 92
6.1.1.1 Codeerarbeitung 93
6.1.1.2 Validierung 95
6.1.2 CO_2-Ausbreitung und Druckentwicklung im geologischen Speicher 96
6.1.3 CO_2-Fluid-Gesteinswechselwirkungen 101
6.1.3.1 Mineralogische & geochemische Charakterisierung des Trendelburger Sandsteins 102
6.1.3.2 Speichergesteinsparameter und fluttechnologische Aspekte 104
6.1.3.3 Geochemische Simulationen im geologischen Speicher 111
6.1.4 Geomechanische Gesteinseigenschaften 114
6.2 Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Injektion und injektionsrelevante Prozesse im Speicher“ 120
6.3 Weitere Arbeiten 120
7 Synthese der Arbeitsfeldergebnisse und Ausblick 123
8 Veröffentlichungen und Vorträge 124
Literaturverzeichnis 127
Tabellenverzeichnis 134
Abbildungsverzeichnis 136

Gesamtblattzahl: 141

Verkürzte Zusammenfassung

Autoren: Rütters, Heike (BGR), Amshoff, Philipp (BGR), Bäßler, Ralph (BAM), Barsch, Markus (DBI), Bettge, Dirk (BAM), Böttcher, Norbert (BGR), Engel, Frithjof (TUHH), Fischer, Sebastian (BGR), Jaeger, Philip (ET), Kahlke, Sven-Lasse (TUHH), Kleinickel, Cindy (DBI), Kratzig, Andreas (BAM), Le, Quin-Hoa (BAM), Lempp, Christof (MLU), Maßmann, Jobst (BGR), Menezes, Flora (MLU), Neumann, Andreas (MLU), Ostertag-Henning, Christian (BGR), Pöllmann, Herbert (MLU), Pumpa, Martin (DBI), Schatzmann, Sabine (TUC), Schmitz, Steffen (DBI), Schütz, Stefan (DBI), Schulz, Sebastian (ET), Svensson, Kristoff (MLU), Weger, Thomas (BGR), Wolf, Jan Lennard (BGR) und das CLUSTER-Team

Titel: CLUSTER – Zwischensynthese

Schlagwörter: Begleitstoffe, CCS, CO_2-Strom-Zusammensetzung, Emittenten, geologische Speicherung, Transport

Im Projekt „Auswirkungen der Begleitstoffe in den abgeschiedenen CO_2-Strömen unterschiedlicher Emittenten eines regionalen Clusters auf Transport, Injektion und Speicherung (CLUSTER)“ sollen Empfehlungen zur Definition von „Mindestzusammensetzungsschwellen“ (Richtlinie 2009/31/EC) erarbeitet werden, denen CO_2-Ströme bei ihrer Einspeisung in ein CO_2-Transportnetz genügen müssen. Die Untersuchungen im Projekt betrachten mögliche Auswirkungen zeitlich veränderlicher CO_2-Strom-Zusammensetzungen in einem Modellszenario. Dieses Modellszenario besteht aus elf räumlich benachbarten Emittenten, deren CO_2-Ströme in einem regionalen Pipelinenetz gesammelt und im Anschluss über eine 400 km lange Sammelpipeline zu einem fiktiven Injektionsort/Speicherstandort (offshore) transportiert werden. Dieser Zwischensynthesebericht fasst den Stand der Arbeiten im Projekt im Frühjahr 2017 zusammen. Aus den bislang vorliegenden Ergebnissen lassen sich noch keine belastbaren Empfehlungen zur Eingrenzung der CO_2-Strom-Zusammensetzung in dem Modellszenario ableiten. Dies wird in der zweiten Projekthälfte erfolgen, wenn alle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener bzw. wechselnder CO_2-Strom-Zusammensetzungen vorliegen und diese mit Hilfe des entwickelten Gesamtmodells der CCS-Prozesskette analysiert und bewertet werden.

Zusammenfassung

Das Projekt CLUSTER hat zum Ziel, Empfehlungen zur Definition von „Mindestzusammensetzungsschwellen“ zu erarbeiten, die CO_2-Ströme beim Zugang zu einer regionalen oder überregionalen Transport- und Speicherinfrastruktur gemäß der EU-Richtlinie 2009/31/EC zur geologischen Speicherung von CO_2 erfüllen müssen. Dazu werden mögliche Auswirkungen von CO_2-Strömen mit verschiedenen, zeitlich veränderlichen Zusammensetzungen entlang der gesamten CCS-Prozesskette untersucht. Grundlage der Untersuchungen ist ein Modellszenario eines Clusters verschiedener Emittenten (Kraftwerke und Industrieanlagen), deren abgeschiedene CO_2-Ströme über ein Pipelinenetzwerk gesammelt und über eine 400 km lange Sammelpipeline (300 km onshore und 100 km offshore) zu einem Injektions- bzw. Speicherstandort transportiert werden. Vergleichend zum Pipelinetransport wird der Schiffstransport des CO_2 für den Offshore-Abschnitt betrachtet. Die definierten Parameter des Ausgangsszenarios sind in einem Meilensteinbericht dokumentiert (RÜTTERS et al. 2016a, projektinterner Bericht).

Die Arbeiten im Projekt sind in den folgenden Arbeitsfeldern (AF) organisiert:

– AF0: Ausgangsszenario und CO_2-Quellen

– AF1: Transportnetz und Gesamtmodell

– AF2: Spezifische Systemdaten

– AF3: Korrosion metallischer Werkstoffe und Zement

– AF4: Injektion & injektionsrelevante Prozesse im Speicher

– AF5: Empfehlungen

– AF6: Koordination & Kooperation

In diesem Zwischensynthesebericht (als Aktivität des AF5) wird der im Frühjahr 2017 erreichte Stand der Arbeiten in den Arbeitsfeldern AF0 bis AF4 zusammengefasst.

Arbeitsfeld AF0: Ausgangsszenario und CO_2-Quellen

Das definierte Ausgangsszenario einer CCS-Prozesskette umfasst elf räumlich dicht beieinander liegende Emittenten (sieben Kraftwerke und vier Industrieanlagen) aus deren Rauchgasen bzw. Prozessgasen CO_2 abgetrennt wird. Als Abtrennverfahren wurden das Post-Combustion-Capture (hier: Rauchgaswäsche mit Aminen), Pre-Combustion-Capture (hier: Integrierte Kohlevergasung) sowie die Oxyfuel-Technologie (d. h. Verbrennung in einem Gemisch aus reinem Sauerstoff und rückgeführtem Rauchgas) ausgewählt. Je nach Emittent und Abtrennverfahren ergibt sich eine spezifische mittlere Zusammensetzung des

abgetrennten CO_2-Stroms. Diese spezifischen (mittleren) Zusammensetzungen wurden im Ausgangsszenario jeweils als zeitlich konstant angenommen. Das unterschiedliche Einspeiseverhalten der einzelnen CO_2-Emittenten bedingt einen zeitlich veränderlichen Massenstrom sowie eine variierende Zusammensetzung des CO_2-Stroms in den Abschnitten des Pipelinenetzwerkes, in denen mehrere CO_2-Ströme zusammentreffen (siehe AF1).

Durch die vorgenommene Einsatzplanung der Kraftwerke und Industrieanlagen konnte ein für die Gegebenheiten in Deutschland repräsentatives Einspeiseverhalten der CO_2-Emittenten modelliert werden. Es wurden zudem weitere Szenarien des Einspeiseverhaltens der Emittenten (Kraftwerke) erarbeitet, die alternative Ansätze der Stromproduktion abbilden. Diese berücksichtigen z. B. einen erhöhten Anteil der Energieerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen oder eine Veränderung der Anteile der eingesetzten Brennstoffe.

Insgesamt werden in dem definierten regionalen Cluster verschiedener Emittenten pro Jahr 19,03 Mio. t CO_2 inkl. Begleitstoffen abgetrennt. Diese Menge wird in einem regionalen Pipelinenetzwerk gesammelt und mit einer Sammelpipeline 300 km onshore und 100 km offshore zu einem fiktiven Speicher im Nordseegebiet transportiert. Die Dimensionierung und Auslegung des Pipelinenetzwerkes und der Sammelpipeline erfolgen im AF1. Die Injektion/Speicherung wird in zwei Speicherhorizonten (salinare Aquifere) im Mittleren Buntsandstein in einer Tiefe von 1600 m angenommen. Zur Simulation der CO_2-Injektion und -Speicherung wurde ein generisches geologisches Modell basierend auf einem Ausschnitt des im Projekt „Geopotenziale Deutsche Nordsee (GPDN)“ erarbeiteten Strukturmodells des zentralen deutschen Nordsee-Sektors (KAUFMANN et al. 2014) erstellt. Wesentliche Gesteinsparameter, wie z. B. Gesteinsdichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Porosität und Permeabilität, wurden den einzelnen Gesteinsschichten stochastisch aus einem vorgegebenen Parameterwertebereich in Abhängigkeit ihrer Tiefenlage zugewiesen.

Aufgrund der für die beiden Speicherhorizonte definierten Parameterwerte für Porosität (28,7 % bzw. 23,1 %), Permeabilität (710 mD bzw. 773 mD) und Mächtigkeit (32,3 m bzw. 15,3 m) kann die gesamte jährliche CO_2-Menge aus dem Emittentencluster nicht durch eine Vertikalbohrung in eine einzige Speicherstruktur injiziert werden, sondern nur ein Teilstrom. Für die Betrachtungen im Projekt wird vereinfachend angenommen, dass am Ende der Sammelpipeline eine geeignete Anzahl von Speicherstrukturen mit gleichen Eigenschaften zur Aufnahme der Gesamt-CO_2-Menge aus dem Emittentencluster verfügbar ist. Vergleichend wird zusätzlich zur Injektion durch Vertikalbohrungen eine Injektion durch Horizontalbohrungen im AF4 betrachtet.

AF1: Transportnetz und Gesamtmodell

Die räumliche Struktur des Pipelinenetzwerks zur Verbindung der betrachteten elf CO_2-Emittenten wurde anhand realer Industriestandorte festgelegt. Für die Auslegung des Transportnetzes wurde ein auf der Software MATLAB basierendes Berechnungswerkzeug entwickelt, das ein Pipelinenetzwerk durch Vorgabe von Mindestdruck und maximaler Fließgeschwindigkeit anhand von vordefinierten Materialparametern und Listen für marktübliche Dimensionen von Stahlleitungen auslegt. Zudem ermittelt das Berechnungswerkzeug die Kosten (Investitions- und Betriebskosten) des CO_2-Transports in dem jeweiligen Pipelinenetz. Bislang erfolgten die Auslegungen ohne Zwischenverdichtung.

Die zeitlich variierenden CO_2-Massenströme der einzelnen Emittenten bewirken Änderungen der CO_2-Strom-Zusammensetzungen und damit entsprechende Änderungen der thermophysikalischen Eigenschaften der CO_2-Ströme in den Abschnitten des Transportnetzes, in denen mindestens zwei CO_2-Ströme zusammentreffen. So schwankt z. B. im Ausgangsszenario der CO_2-Anteil am Eingang der Sammelpipeline zwischen 98,83 und 99,39 Vol.-%. Der für das Ausgangsszenario ermittelte Schwankungsbereich für Dichte und Viskosität im Jahresverlauf liegt unter ± 10 % des jeweiligen Mittelwertes. Ebenso muss eine Änderung der Druck- und Temperaturbedingungen des Mehrphasengebietes, in dem mehrere Fluidphasen nebeneinander vorliegen können, bedingt durch die variierende Zusammensetzung des CO_2-Stroms bei der Pipelineauslegung beachtet werden. Dementsprechend muss die Pipelineauslegung mit einem höheren Mindestdruck erfolgen, um einen Phasenübergang bzw. das Auftreten mehrerer Fluidphasen in der Pipeline zu vermeiden. Exemplarische Auslegungen des Pipelinenetzes für reines CO_2 sowie für zwei CO_2-Ströme (98,83 bzw. 99,39 Vol.-% CO_2), die gemäß Ausgangsszenario in der Sammelpipeline die minimaler bzw. maximale Dichte bzw. Viskosität aufweisen, ergaben z. B. eine Erhöhung des benötigten Eingangsdrucks um 20 % im Vergleich zu reinem CO_2 in allen Pipelineabschnitten, um eine Unterschreitung des Mindestdrucks am Ende der Pipeline zu vermeiden. Dies ist u. a. dadurch bedingt, dass eine höhere Viskosität zu einem höheren Druckverlust in der Pipeline führt.

Um den Einfluss variierender CO_2-Ströme auf Machbarkeit und Kosten des CO_2-Transports zu vergleichen, wird zusätzlich zum Pipelinetransport der CO_2-Transport per Schiff für den Offshore-Abschnitt mit einer Länge von 100 km betrachtet. Das CO_2 wird im Schiff bei niedrigen Temperaturen (z. B. T = 223 K) und mäßig hohen Drücken (p = ca. 1,5 - 2,5 MPa) als Fluid hoher Dichte (flüssig) transportiert. Neben logistischen Betrachtungen wird im Projekt insbesondere die Übergabestelle von der Pipeline zum Schiff ausgelegt. Der Energiebedarf für die CO_2-Verflüssigung ist beim geschlossenen mehrstufigen Prozess mit Ammoniak als Kältemittel deutlich geringer als beim einstufigen Prozess und wird nur in geringem Maß durch die CO_2-Strom-Zusammensetzung beeinflusst. Der Siededruck ist dagegen stark von der Zusammensetzung des zu transportierenden CO_2 abhängig. Er sollte

aus wirtschaftlichen Gründen 2,5 MPa nicht übersteigen, da bei höheren Siededrücken z. B. teurere Tieftemperaturstähle aufgrund der stärkeren mechanischen Belastung der (Schiffs-)Komponenten verwendet werden müssten.

Ausgehend von dem erstellten Berechnungswerkzeug zur Auslegung des Pipelinenetzes wurde ein Gesamtmodell der gesamten CCS-Prozesskette erstellt, mit dem der Einfluss variierender CO_2-Strom-Zusammensetzungen auf die einzelnen Prozesse der gesamten CCS-Prozesskette erfasst werden kann. Im weiteren Projektverlauf werden die Investitions- und die Betriebskosten der gesamten CCS-Prozesskette ermittelt werden. Durch Parametervariation werden Parameter ermittelt werden, die besonders empfindlich auf eine Änderung der CO_2-Strom-Zusammensetzung reagieren und die z. B. für die Kosten des Gesamtprozesses maßgeblich sind.

AF2: Spezifische Systemdaten

In diesem Arbeitsfeld werden ausgewählte Detailprozesse entlang der CCS-Prozesskette und deren Beeinflussung durch die Anwesenheit von Begleitstoffen bzw. von CO_2-Strömen mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht.

Zur Berechnung chemischer Reaktionen im CO_2-Strom wurde mit Hilfe der Software MATLAB ein Programm geschrieben, das mögliche Reaktionen auf Basis von Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzen numerisch simuliert. Erste Beispielrechnungen für einen CO_2-Strom aus dem Einsatz der Oxyfueltechnologie ergaben, dass initial vorhandenes SO_3 schnell mit H_2O zu Schwefelsäure reagiert, während SO_2 nur zu einem geringen Anteil oxidiert wird. Weiteres vorhandenes H_2O wird in HNO_3 und HNO_2 gebunden. Insgesamt zeigte sich in diesen Berechnungen ein geringes Maß an ablaufenden Reaktionen, sobald das vorhandene H_2O verbraucht ist. Reaktionen reduzierender Begleitstoffe können bislang aufgrund fehlender Daten nur unzureichend berechnet werden.

Die experimentelle Untersuchung der Absorptionskinetik von CO_2 und CO_2-SO_2-Gemischen in Wasser zeigte, dass ein Anteil von 400 ppm SO_2 keinen signifikanten Einfluss auf die Absorptionskinetik und die Löslichkeit von CO_2 in Wasser hat. Die Acidität der Lösung nimmt zu und der pH-Wert sinkt um etwa 1,5 Einheiten. Aus Experimenten mit CO_2 und SO_2 bei einem Druck (p_{CO2}) von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K ergaben sich keine Hinweise auf eine Disproportionierung von SO_2 nach der Einlösung in die wässrige Phase. Im betrachteten Zeitraum von zwei Stunden fanden nur Hydratation und zu einem geringen Teil Oxidation von SO_2 statt. Der unter geologischen Speicherbedingungen ermittelte Massetransferkoeffizient von SO_2 ist etwa zwei bis drei Mal so groß wie der von CO_2, d. h. SO_2 löst sich zwei bis drei Mal so schnell wie CO_2 in Wasser ein.

Die Messung der Benetzung von wässrigen Lösungen auf metallischen Oberflächen in CO_2-Atmosphäre ergab, dass die Benetzung druckabhängig ist. Bei Drücken größer als ca. 10 MPa benetzt der Wassertropfen die Oberfläche des Stahls 1.4313 bei einer Temperatur von 333 K nicht mehr. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgte bereits bei niedrigeren Drücken ($p < 10$ MPa) keine Benetzung der Stahloberfläche mehr.

Es wurde ein Messsystem zur Bestimmung des pH-Werts in wässrigen Lösungen unter speicherrelevanten Druck- und Temperaturbedingungen aufgebaut und erfolgreich getestet. So konnte beispielsweise die pH-Wert-Änderung in einer wässrigen Lösung durch CO_2-Einlösung „in situ“ verfolgt werden.

Vorversuche zur experimentellen Untersuchung der Säurekondensation aus CO_2-Strömen ergaben sowohl unter Normaldruck als auch unter Hochdruck keine Anzeichen für eine Säurekondensation bei den im Ausgangsszenario festgelegten H_2O-Gehalten von 50 ppm. Eine Kondensation von H_2SO_4 und HNO_3 erfolgte erst bei deutlich höheren H_2O-Gehalten von z. B. 1000 ppm, wie sie bei Betriebsstörungen auftreten könnten.

AF3: Korrosion metallischer Werkstoffe und von Zement

Die Korrosion der metallischen Werkstoffe L485MB (Pipelinestahl), 1.4313 (Kompressorstahl) und 1.4562 (Verwendung in Injektionsbohrung) durch verschiedene CO_2-Begleitstoff-Gemische bzw. CO_2-Ströme unterschiedlicher Zusammensetzung wurde unter Normal- und unter Hochdruck untersucht. Bei den Experimenten unter Normaldruck waren die Menge und die Zusammensetzung der jeweils kondensierten Säure von der CO_2-Strom-Zusammensetzung abhängig. Bei den im Ausgangsszenario definierten H_2O-Gehalten von 50 ppm wurde keine Kondensation beobachtet. Diese trat erst bei deutlich erhöhten H_2O-Gehalten und erhöhten Begleitstoffanteilen auf. Die Zusammensetzung der kondensierten Säure bestimmte wiederum das Korrosionsverhalten der untersuchten Werkstoffe: Ein Kondensat aus HNO_3 verursachte gleichmäßige Korrosion, während die Anwesenheit von H_2SO_4 zu lokaler Korrosion führte. Lochtiefe und -breite waren dabei vom Verhältnis zwischen HNO_3- und H_2SO_4-Gehalt abhängig. Mittels elektrochemischer Versuche konnte festgestellt werden, dass die Freien Korrosionspotentiale weit im aktiven Bereich liegen, wobei sich nach starker initialer Aktivität nach ca. zwei Tagen ein quasi-stationärer aktiver Zustand einstellte. HNO_3 bewirkte trotz niedrigerer Konzentration eine stärkere Korrosion als H_2SO_4.

In den bislang durchgeführten Hochdruckexperimenten war ebenfalls keine Säurekondensation zu beobachten, wenn die Probenkörper dem im Ausgangsszenario definierten CO_2-Strom für 12 - 13 Tage ausgesetzt waren. Unter dem Rasterelektronenmikroskop konnten

insbesondere an Schleifriefen der Prüfbleche, die dem CO_2-Strom mit reduzierenden Begleitstoffen ausgesetzt waren, leichte Korrosionserscheinungen in Form kleiner Löcher beobachtet werden.

Neben dem Einfluss von CO_2-Strömen mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf die Korrosion verschiedener metallischer Werkstoffe wurde deren Auswirkung auf die Eigenschaften verschiedener Bohrlochzemente untersucht. Die Alteration von zylindrischen Prüfkörpern des potentiellen Bohrlochzements Variodur® 50 (Herst.: Dyckerhoff) durch CO_2 für 40 Tage bei einem Druck von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K führte bspw. zu einer geringeren (Druck-) Festigkeit im Vergleich zu den nicht alterierten Proben. Untersuchungen zum Einfluss der Begleitstoffe auf die Zementaushärtung und die Eigenschaften des ausgehärteten Zements werden in der zweiten Projekthälfte erfolgen. Zudem soll die Beeinflussung des Kontakts zwischen Stahl und Zement durch CO_2-Ströme verschiedener Zusammensetzung im Bohrloch erforscht werden.

AF4: Injektion & injektionsrelevante Prozesse im Speicher

In experimentellen Untersuchungen wurde die Wechselwirkung zwischen Gesteinen, wässriger Salzlösung (= synthetisches Formationswasser) und den injizierten Fluiden unter statischen und dynamischen Bedingungen untersucht. Als Analog für ein relevantes Speichergestein des Buntsandstein wurde der Trendelburger Sandstein als Untersuchungsmaterial ausgewählt. Auf Basis ausführlicher experimenteller Untersuchungen (bislang ohne Begleitstoffe) seitens der TUC, der MLU und der BGR werden folgende Aussagen in Hinblick auf das Probenmaterial getätigt:

– Die ausgewählten Blöcke des Trendelburger Sandsteins sind durch ein eng begrenztes Spektrum von Porosität und Permeabilität gekennzeichnet. Die effektive Porosität variiert zwischen 10 und 13 %. Permeabilitäten (He) parallel zur Schichtrichtung (k_h) weisen einen mittleren Wert von ca. 20 mD auf. Das Verhältnis zwischen den Permeabilitäten parallel und senkrecht zur Schichtung (k_h/k_v) ist durch einen Faktor 2 charakterisiert. Die Dichtewerte sind richtungsunabhängig. Geringe Unterschiede in der Dichte ergeben sich durch die natürliche Schwankungsbreite der Materialparameter.

– Bei den gewonnenen Proben des Trendelburger Sandsteins handelt es sich um grob- bis mittelkörnige Sandsteine, die vorwiegend silikatisch zementiert sind. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Gesteins im Rahmen der mineralogisch-geochemischen Untersuchungen erbrachte eine homogene

Verteilung der nachgewiesenen chemischen Elemente im Gestein. Als Hauptbestandteile wurden Quarz, Feldspäte und Muskovit nachgewiesen. Epidot, Rutil, Apatit, Biotit und Tonminerale sind als Nebenbestandteile vorhanden.

– Die Gesteinsproben sind durch eine starke Anisotropie (im mm- bis cm-Bereich) gekennzeichnet, die durch die natürliche Schichtung sowie bereichsweise verstärkt durch das Auftreten von Bereichen mit niedriger Dichte, sog. „sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen (SDME)“, hervorgerufen wird. Mittels Computertomographie (CT) wurden in diesen SDME (mit Durchmessern von wenigen mm bis cm) lokal Porositäten von bis zu 50 % festgestellt. Die SDME treten im CT insbesondere bei Kernen, die senkrecht zur Schichtung erbohrt wurden, stark ausgeprägt hervor. Der Einfluss der SDME auf das Flutverhalten bedarf näherer Untersuchungen, da die SDME in Verdrängungsversuchen ein anderes Entsättigungsverhalten als der übrige Gesteinskörper zeigten. Die aus den MICP-Daten (Mercury Injection Capillary Pressure) ermittelten Porenradien zeigen einen relativ großen Anteil (20 %) von großen Poren mit einem Porendurchmesser zwischen 10 bis 100 µm, der mit der Präsenz der SDME verknüpft ist. Mineralogisch ist insbesondere die relative Zunahme des Anteils von Feldspäten gegenüber dem von Quarz in den SDME im Vergleich zum regulären Kornverband des Sandsteins auffällig.

– In den bisherigen Durchströmungsversuchen mit reinem CO_2 (vier bis acht Wochen, salzfrei bzw. mit wässriger Salzlösung) konnten keine nennenswerten Veränderungen von Porosität und Permeabilität festgestellt werden. Aussagen über potentiell auftretende Mineralreaktionen sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

– Unterschiede in den Zugfestigkeiten der untersuchten Gesteinproben ergaben sich u. a. durch die Probenkonditionierung: Die geringste Zugfestigkeit wiesen Proben auf, die mit wässriger Salzlösung (250 kg/m^3) aufgesättigt und mit CO_2 im Autoklaven für fünf Wochen beaufschlagt wurden. Die Zugfestigkeit war höher bei Proben, die nur mit Wasser aufgesättigt wurden. Die höchsten Werte verzeichneten trockene Proben.

Auf der Simulationsebene werden zwei Szenarien im Laufe des CLUSTER-Projekts betrachtet: einerseits die CO_2-Ausbreitung in höherpermeablen Gesteinsschichten und andererseits eine Migration in niederpermeablen Speicherhorizonten. Bislang befassten sich alle Partner des AF4 in ihren Simulationen mit der Ausbreitung in hochpermeablen Schichten. Die bisherigen Ergebnisse sind wie folgt:

– Um die thermophysikalischen Eigenschaften des Injektionsfluids bei zeitlich variierenden Druck- und Temperaturbedingungen im Bohrloch möglichst genau ermitteln zu können, wurde das Programm REFPROP (NIST 2017) in das vorhandene Bohrungsmodell des DBI implementiert. Die Daten des CO_2-Speicherprojekts in

Cranfield (USA) wurden herangezogen, um das entwickelte Berechnungswerkzeug zu validieren. Die berechneten Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten aus Cranfield (Luo et al. 2013).

– Es wurde ein mathematischer Ansatz eines numerischen Modells zur Simulation von injektionsbedingten, gekoppelten thermischen, hydraulischen und mechanischen (THM) Prozessen entwickelt. Die mathematische Modellentwicklung für die THM-Kopplung beruht auf einer kontinuumsmechanischen Betrachtung des Mehrphasensystems Gestein-CO_2-H_2O-Salz, wobei Lösungs- bzw. Fällungsreaktionen ausgeschlossen wurden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Formulierung des mathematischen Modells nahezu abgeschlossen, sodass bereits wesentliche Prozessgleichungen und Konstitutivbeziehungen in das Finite-Elemente (FEM)-Programm OpenGeoSys (Kolditz et al. 2012) implementiert werden konnten.

– Geochemische Simulationen wurden mit dem Programm TOUGHREACT, z. T. mit Kopplungen zu dem mathematischen Softwarepaket MATLAB, durchgeführt. Erste exemplarische Ergebnisse zur Verteilung der Einlösung von SO_2 und NO_2 nach einer einjährigen CO_2-Injektion wurden anhand einer „mittleren“ Mineralogie von Sandsteinen aus dem Buntsandstein im Norddeutschen Becken (berechnet im Projekt COORAL, Waldmann et al. 2014) ermittelt (1D, radiales Reservoirmodell, zeitliche Eingangsdaten aus der Sammelpipeline (TUHH, Stand September 2016)). In diesen Berechnungen zeigten die Begleitstoffe SO_2 und NO_2 in den betrachteten niedrigen Konzentrationen einen geringen Einfluss auf die Mineralgehalte des Gesteins und damit auf die Porosität.

Fazit

Insgesamt sind in der ersten Projekthälfte viele methodische Arbeiten erfolgt, in denen Ansätze/Modelle entwickelt bzw. Versuchsstände aufgebaut und in Betrieb genommen wurden. In einigen Fällen sind zunächst Referenzmessungen bzw. Vergleichsberechnungen mit reinem CO_2 durchgeführt worden. In anderen Arbeiten konnten bereits verschiedene Begleitstoffe berücksichtigt werden. In der zweiten Projekthälfte wird der Hauptteil der Untersuchungen des Einflusses verschiedener bzw. wechselnder CO_2-Strom-Zusammensetzungen erfolgen. Aus den bislang vorliegenden Ergebnissen lassen sich noch keine belastbaren Empfehlungen zur Definition von Mindestzusammensetzungsschwellen ableiten. Das entwickelte Gesamtmodell zu der im Projekt CLUSTER betrachteten CCS-Prozesskette und die anhand des Modells durchführbaren Sensitivitätsstudien werden dafür eine zentrale Rolle spielen.

1 Einleitung

(Heike Rütters, BGR, und das CLUSTER-Team)

Die Bündelung der abgeschiedenen CO_2-Ströme in regionalen Clustern verschiedener CO_2-Emittenten und die Nutzung einer gemeinsamen Transport- und Speicherinfrastruktur werden als mögliches Instrument angesehen, um die Kosten von CO_2-Abtrennung, Transport und geologischer Speicherung zu reduzieren (z. B. ZEP 2011). Die so erreichbare Kostenersparnis kann besonders groß sein, wenn das CO_2 über große Distanzen zu einem Offshore-Speicher transportiert werden muss (IEAGHG 2015). Die Errichtung einer größeren Transport- und Speicherinfrastruktur schafft zudem für Betreiber weiterer Anlagen eine höhere Planungssicherheit, dass sie zukünftig abgeschiedenes CO_2 dort einspeisen können. Durch diese Planungssicherheit kann die Einführung einer CO_2-Abtrennung an weiteren Anlagen befördert werden (IEAGHG 2015).

Entsprechend der EU-Richtlinie 2009/31/EC zur geologischen Speicherung von CO_2 bzw. dem Kohlendioxid-Speicherungsgesetz (KSpG) soll der freie Zugang abgeschiedener CO_2-Ströme zu einem überregionalen, eventuell sogar EU-weiten, CO_2-Pipelinenetz möglich sein (z. B. COM (2010) 677/4 der EU-Kommission: „Energy infrastructure priorities for 2020 and beyond“). Bedingung für die Einspeisung verschiedener CO_2-Ströme in ein gemeinsames Transportnetz ist laut EU-Richtlinie, dass ihre Zusammensetzungen „angemessene Mindestzusammensetzungsschwellen“ erfüllen. Zur Definition solcher „Mindestzusammensetzungsschwellen“ ist eine Betrachtung der Auswirkungen der Begleitstoffe und ihrer Kombinationen entlang der gesamten CCS-Prozesskette erforderlich.

Grundlegende Untersuchungen zu den möglichen Auswirkungen verschiedener, konstanter Konzentrationen unterschiedlicher Begleitstoffe in einzelnen Abschnitten der CCS-Prozesskette wurden in zahlreichen Projekten durchgeführt (z. B. Dugstad et al. 2014, Løvseth et al. 2014, Wetenhall et al. 2014, Talman 2015). Dagegen wurden nur in wenigen Projekten, z. B. in den Projekten COORAL (z. B. Rütters et al. 2016b), IMPACTS (z. B. Brunsvold et al. 2016) und CO2QUEST (z. B. Porter et al. 2016), mögliche Auswirkungen entlang der gesamten CCS-Prozesskette zusammengestellt, um die Zusammensetzung des CO_2-Stroms zu optimieren. Auswirkungen, die sich aus der Zusammenführung verschiedener CO_2-Ströme und der zeitlichen Variabilität des resultierenden, gemischten CO_2-Stroms ergeben, wurden bisher nicht erforscht.

Im Projekt CLUSTER werden Kriterien und Empfehlungen zur Definition von „Mindestzusammensetzungsschwellen“ (vgl. EU-Richtlinie 2009/31/EC) erarbeitet, die abgeschiedene CO_2-Ströme unterschiedlicher Emittenten für eine Zusammenführung in eine gemeinsame Transport- und Speicherinfrastruktur erfüllen sollen. Da CO_2-Ströme der unterschiedlichen Emittenten verschiedene Zusammensetzungen aufweisen, entsteht

bei deren Zusammenführung in einem Pipelinenetz – durch unterschiedliche eingespeiste Massenströme der einzelnen Emittenten – ein Gesamt-CO_2-Strom mit zeitlich veränderlichem Massenfluss und veränderlicher Zusammensetzung. Die Auswirkungen dieser zeitlichen Variationen von Massenfluss und Zusammensetzung auf Transport, Injektion und Speicherung stehen im Fokus der Untersuchungen im Projekt CLUSTER. Grundlage der Untersuchungen ist ein Modellszenario eines regionalen Clusters verschiedener CO_2-Emittenten, deren abgeschiedene CO_2-Ströme in einem Pipelinenetz zusammengefasst transportiert und in einen geologischen Speicher injiziert werden.

Die Arbeiten im Projekt sind in Arbeitsfeldern organisiert (Abb. 1). Ausgehend vom zu definierenden Modellszenario (Arbeitsfeld 0) wird das Transportnetz technisch spezifiziert (Arbeitsfeld 1). Für Kosten- und Machbarkeitsbetrachtungen wird ein Gesamtmodell zum Modellszenario erstellt, das es erlaubt, über Sensitivitätsstudien die Haupteinflussfaktoren für Machbarkeit und Kosten der CO_2-Abtrennung, des Transports und der geologischen Speicherung zu ermitteln (Arbeitsfeld 1). Spezifische Systemdaten, die die Planung der Arbeiten und vor allem die Interpretation der Ergebnisse der Arbeitsfelder 3 und 4 unterstützen, werden im Arbeitsfeld 2 erhoben.

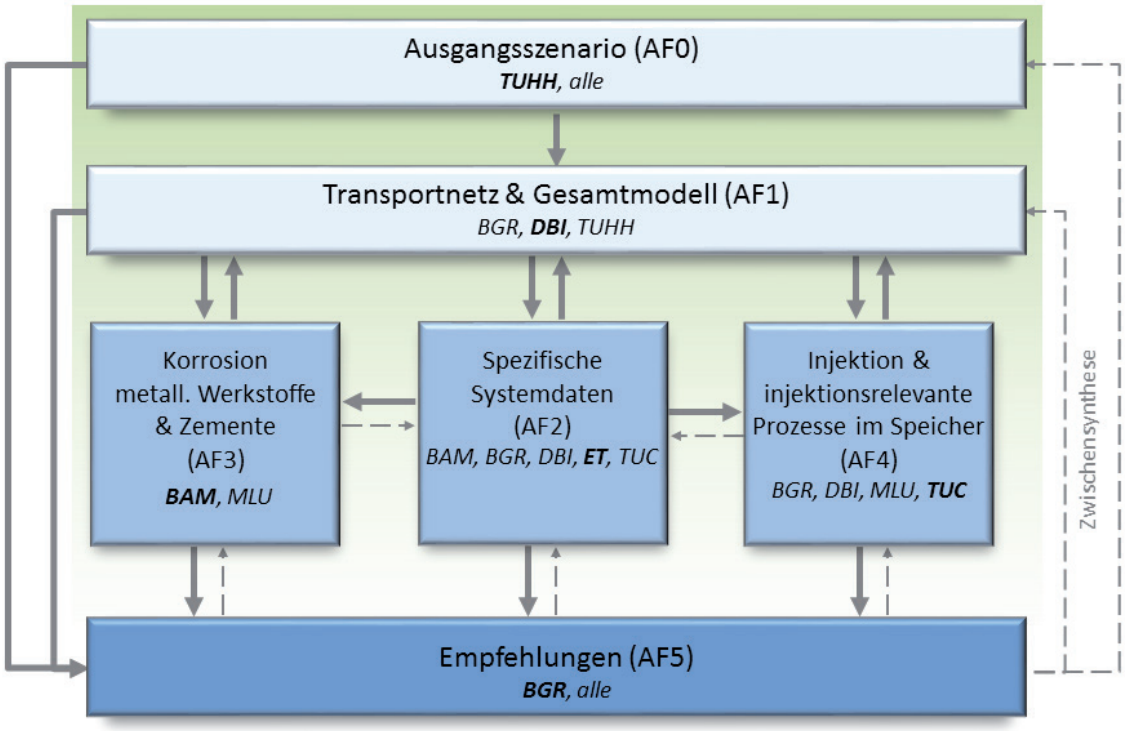


Abb. 1: Übersicht über den fachlichen Informationsfluss zwischen den Arbeitsfeldern AF0 bis AF5 des Verbundprojektes CLUSTER und Beteiligung der Forschungspartner (dicke Pfeile: Hauptinformationsfluss; gestrichelte Pfeile: Rückkopplung nach Zwischensynthese). Das AF6 „Koordination & Kooperation“ (nicht dargestellt) unterstützt die fachlichen Arbeiten.

Die Auswirkungen variabler CO_2-Strom-Zusammensetzungen auf die Korrosion verschiedener Werkstoffe sowie auf die Injektion und auf injektionsrelevante Prozesse im Speicher werden in den Arbeitsfeldern 3 und 4 untersucht. Daten und Erkenntnisse aus den Arbeitsfeldern 2 - 4 finden Eingang in das Gesamtmodell bzw. die verschiedenen im Arbeitsfeld 1 berechneten Szenarien. Die Zusammenführung der Ergebnisse der Arbeitsfelder 0 - 4 erlaubt die Ableitung von Empfehlungen (Arbeitsfeld 5). Die Arbeitsfelder (AF) werden von folgenden Mitarbeitern der Projektpartner geleitet: AF0: F. Engel (TUHH), AF1: S. Schütz (DBI), AF2: S. Knauer (ET), AF3: D. Bettge (BAM), AF4: S. Schatzmann (TUC).

Als Zwischensynthese sind in diesem Bericht die bislang durchgeführten Arbeiten in den einzelnen Arbeitsfeldern, die erzielten Ergebnisse und die daraus ableitbaren Empfehlungen sowie die für die zweite Projekthälfte geplanten Arbeiten zusammengefasst.

2 Arbeitsfeld: Ausgangsszenario und CO_2-Quellen (AF0)

(Frithjof Engel, TUHH, und das AF0-Team)

- Durch die im Ausgangsszenario vorgenommene Einsatzplanung der Kraftwerke und Industrieanlagen konnte ein für die Gegebenheiten in Deutschland repräsentatives Einspeiseverhalten der CO_2-Emittenten modelliert werden. Insgesamt werden von den betrachteten Emittenten jährlich ca. 19 Mio. t CO_2 abgetrennt.
- Die angenommene CO_2-Strom-Zusammensetzung je Anlage ist eine von vielen möglichen, da sich je nach technischem Aufwand auch höhere oder geringere Begleitstoffkonzentrationen einstellen lassen. Der H_2O-Gehalt des CO_2-Stroms ist zur Vermeidung von Korrosion auf 50 ppm festgelegt worden (Ergebnis des COORAL-Projekts; RÜTTERS et al. 2016b).
- Für den CO_2-Transport wird die Kombination aus einer Onshore-Sammelpipeline von 300 km Länge und einer Offshore-Pipeline von 100 km Länge betrachtet. Vergleichend dazu wird der CO_2-Transport per Schiff untersucht.
- Die Injektion erfolgt in zwei fiktive Speicherhorizonte (salinare Aquifere) im Mittleren Buntsandstein (offshore, angenommene Tiefe: 1600 m).
- Der Trendelburger Sandstein wurde als Analog eines relevanten Speichergesteins des Buntsandstein für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt.

Im Arbeitsfeld 0 wurde die Definition des Ausgangsszenarios eines regionalen Clusters verschiedener CO_2-Emittenten mit Transport der abgeschiedenen CO_2-Ströme zu einem gemeinsamen geologischen CO_2-Speicher durchgeführt. Dabei waren die Auswahl der Emittenten, der Transportbedingungen und der Speichercharakteristika sowie die Erstellung eines geologischen Modells vorzunehmen. Die Szenarioparameter orientieren sich an realen Gegebenheiten in Deutschland.

2.1 Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse

Im Folgenden werden die durchgeführte Arbeiten und die bisher erlangten Ergebnisse zur Definition des Ausgangsszenarios (Kap. 2.1.1), zu den CO_2-Quellen, ihren CO_2-Strom-Zusammensetzungen und Einspeisecharakteristika (Kap. 2.1.2) sowie zur Erstellung des geologischen Modells (Kap. 2.1.3) zusammenfassend dargelegt.

2.1.1 Ausgangsszenario

(Frithjof Engel, TUHH)

Für das Ausgangszenario wurden die wesentlichen Parameter durch die einzelnen Arbeitsfelder bis Mai 2016 festgelegt. Die Parameter gliedern sich in die Kategorien CO_2-Emittenten, Transport, Injektion und Speicherung und sind in dem Meilensteinbericht „CLUSTER – Definition des Ausgangsszenarios“ (RÜTTERS et al. 2016a) detailliert dargestellt.

Als CO_2-Quellen wurden vier Industrieanlagen (zwei Zementwerke, ein Stahlwerk, eine Raffinerie) sowie sieben Kraftwerke (drei Braunkohlekraftwerke, zwei Erdgaskraftwerke, zwei Steinkohlekraftwerke) ausgewählt. Die Ergebnisse zu den CO_2-Strom-Zusammensetzungen und zum Einspeiseverhalten sind in Kap. 2.1.2 aufgeführt.

Die Dimensionierung des Transportnetzes erfolgte exemplarisch in Anlehnung an die Entfernung zwischen Ruhrgebiet und Nordsee. Die Länge der Onshore-Sammel-Pipeline beträgt im Ausgangsszenario 300 km. An die Onshore-Pipeline schließt sich eine Offshore-Pipeline von 100 km Länge an. Neben der Sammelpipeline wurden die Zuleitungen bzw. Anschlussleitungen zu den einzelnen Emittenten betrachtet. Die räumliche Anordnung der Anlagen ist an existierende Gegebenheiten im Ruhrgebiet angelehnt.

In einer ersten Auslegung wurden die Rohrdurchmesser der einzelnen Pipelineabschnitte auf Basis des im jeweiligen Abschnitt maximal auftretenden Massenstroms ermittelt. Die dafür berücksichtigte maximale Fließgeschwindigkeit in der Pipeline beträgt 3 m/s. Der Minimaldruck beträgt jeweils zwischen 5,5 MPa und 7,5 MPa. Die Temperatur in der Sammelpipeline wurde mit 288 K (onshore) bzw. 278 K (offshore) angenommen. Die Auslegungsparameter für die Sammelpipeline sind in Tab. 1 dargestellt. Die Auslegungsparameter der übrigen Pipeline-Abschnitte können dem Meilensteinbericht entnommen werden.

Die Auslegung der Injektion und die detaillierte Berechnung der thermophysikalischen Eigenschaften des CO_2-Stroms im Bohrloch werden im weiteren Projektverlauf erfolgen (siehe Kap. 6). Für die Injektion wird ein Zeitraum von 30 Jahren angenommen.

Tab. 1: Parameter des Ausgangsszenarios für die Sammelpipeline.

Abschnittsteil	Parameter	Parameterwert*
Sammelpipeline (Gesamt)	Länge	400 km
	Durchmesser	675 mm
	Massenstrom (Durchschnitt; min./max.)	2209 t/h (min. 1173 t/h; max. 3171 t/h)
	Durchflusszeit (Durchschnitt; min./max.)	92 h (min. 37 h; max. 773 h)
Sammelpipeline (Abschnitt onshore)	Länge	300 km
	Durchmesser	675 mm
	Massenstrom (Durchschnitt; min./max.)	2209 t/h (min. 1173 t/h; max. 3171 t/h)
	Durchflusszeit (Durchschnitt; min./max.)	69 h (min. 28 h; max. 580 h)
Sammelpipeline (Abschnitt offshore)	Länge	100 km offshore
	Durchmesser	675 mm
	Massenstrom (Durchschnitt; min./max.)	2209 t/h (min. 1173 t/h; max. 3171 t/h)
	Durchflusszeit (Durchschnitt; min./max.)	23 h (min. 9 h; max. 193 h)

*: Die festgelegten Parameter des Ausgangsszenarios dokumentieren den Stand der Arbeiten im Mai 2016. Im weiteren Projektverlauf wurden die Lastgänge einiger Quellen geändert, wodurch sich leichte Änderungen der Massenströme sowie der Pipelinemenge ergeben.

Für die Auswahl des Speichergesteins für das Ausgangsszenario wurde auf die Arbeiten des Projektes „Geopotenzial Deutsche Nordsee (GPDN)“ (JÄHNE-KLINGBERG et al. 2014) zurückgegriffen. In diesem Projekt wurden die Schichtenverzeichnisse von ca. 50 Bohrungen qualitativ ausgewertet und im Resultat die Speicherkomplexe Oberrotliegend und Buntsandstein als untersuchungswürdig eingestuft (zur Definition des Begriffs „Speicherkomplex“ siehe REINHOLD et al. 2011). Sie kommen daher für eine Offshore-Speicherung in der Nordsee grundsätzlich in Betracht. Mit einer Vielzahl möglicher Speicherstrukturen bietet der Mittlere Buntsandstein gemäß dem Projekt „EU GeoCapacity“ das größte Speicherpotential (EU GEOCAPACITY 2009). Im Ausgangsszenario wird daher die CO_2-Speicherung in salinaren Aquiferen im Mittleren Buntsandstein betrachtet.

Für die experimentellen Untersuchungen im Projekt CLUSTER wurde der Trendelburger Sandstein („Grauer Wesersandstein“) als Analog für ein relevantes Speichergestein des Buntsandstein ausgewählt, da sich in Vorversuchen an der TU Clausthal zeigte, dass dieser den im Rahmen des Projektes „Speicher-Kataster Deutschland“ festgelegten Mindestanforderungen an potentielle Speichergesteine (Porosität > 10 % und Permeabilität > 10 mD; REINHOLD et al. 2011) entspricht. Der Trendelburger Sandstein stammt aus dem

Mittleren Buntsandstein (Solling-Folge) und wird derzeit im Gebiet zwischen Bodenwerder, Eschershausen und Bad Karlshafen abgebaut. Es handelt sich dabei um grob- bis mittelkörnige Sandsteine, die silikatisch zementiert sind.

Die wesentlichen Parameter des Ausgangsszenarios, die die Speicherung betreffen, sind in Tab. 2 dargestellt. Detailliertere Angaben können dem Meilensteinbericht entnommen werden. Eine Kurzbeschreibung des erstellten geologischen Modells ist im Kap. 2.1.3 zu finden, ausführlichere Informationen hierzu enthält ebenfalls der Meilensteinbericht zum Ausgangsszenario.

Tab. 2: Parameter des Ausgangsszenarios für die Injektion/Speicherung.

Abschnittsteil	**Parameter**	**Parameterwert**
Deckgebirge	Aufbau und Werte für Tiefenlage, Mächtigkeit, effektive Porosität, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Dichte, Temperaturgradient, Druck und Permeabilität der einzelnen Schichten: siehe Meilensteinbericht	
Speicher*	Speicheroption	salinarer Aquifer
	Tiefe	ca. 1600 m
	Mächtigkeit	32,3 m (P1) bzw. 15,3 m (P2)
	Speicherformation	Solling-Formation (Mittlerer Buntsandstein)
	Porosität (Durchschnitt)	28,7 % (P1) bzw. 23,1 % (P2)
	Permeabilität (Durchschnitt)	710 mD (P1) bzw. 773 mD (P2)
	Reservoirtemperatur	333 K
	Initialer Reservoirdruck	16 MPa
Gestein	Formation	Solling-Formation (Mittlerer Buntsandstein)
	Subformation	Trendelburger Sandstein (Grauer Wesersandstein)
	Eine aktuelle Zusammenstellung der gemessenen Gesteinsparameter findet sich in den Kap. 6.1.3. und 6.1.4	
Formationswasser	Zusammensetzung	NaCl: 230 kg/m^3 $CaCl_2$: 15 kg/m^3 $MgCl_2$: 5 kg/m^3
	Salinität	250 kg/m^3

*: Festlegung für Modellberechnungen; Injektion in zwei Injektionshorizonte P1 und P2.

2.1.2 CO_2-Quellen

(Sven-Lasse Kahlke, TUHH)

Zur Auswahl der betrachteten Energie- und Industrieanlagen für das Ausgangsszenario wurden die Verhältnisse in Deutschland im Jahr 2014 herangezogen. In Abb. 2 sind die Treibhausgasemissionen Deutschlands nach Sektoren für das Jahr 2014 abgebildet.

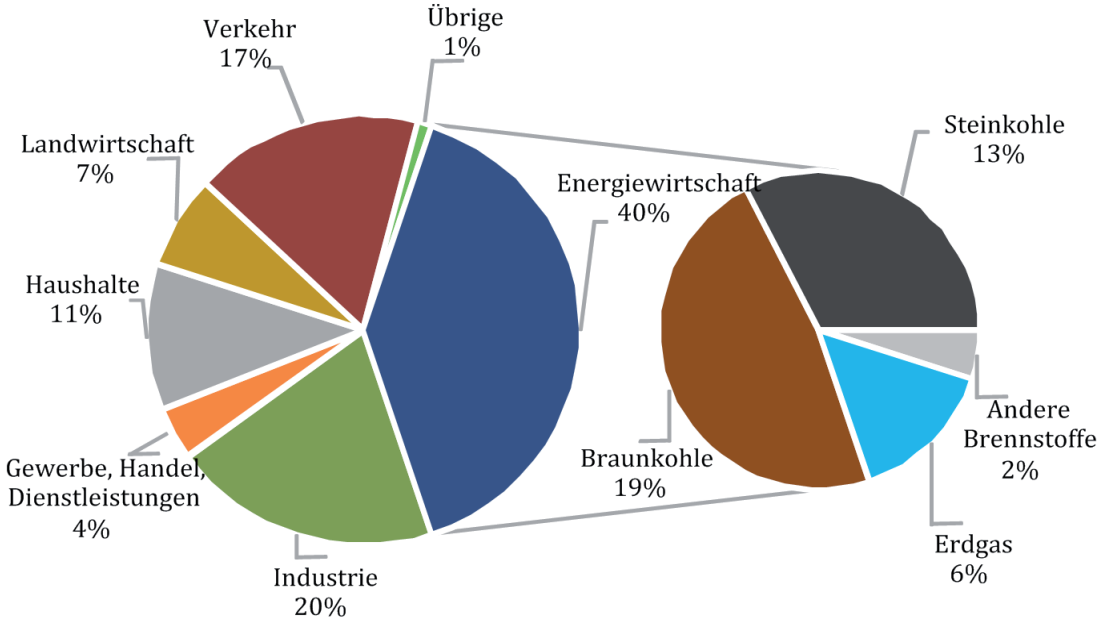


Abb. 2: Treibhausgasemissionen Deutschlands nach Sektoren mit Aufschlüsselung der Energiewirtschaft nach eingesetztem Brennstoff für das Jahr 2014 (Daten nach DEHST 2015).

Abb. 2 kann entnommen werden, dass die Energiewirtschaft und die Industrieanlagen zusammen für 60 % der deutschen Treibhausgasemissionen verantwortlich sind. Des Weiteren sind in diesen beiden Sektoren die großen, stationären Anlagen zu finden, welche sich für die Installation von CO_2-Abtrennungsverfahren aus technischen und ökonomischen Gesichtspunkten besonders eignen. Im Jahr 2014 wurden 1.905 stationäre Anlagen in Deutschland von der Emissionshandelsstelle erfasst (DEHST 2015). Die 977 Anlagen der Energiewirtschaft emittierten 338 Mt CO_2-Äquivalente und die 928 Industrieanlagen 123 Mt CO_2-Äquivalente.

Der modellierte Anlagenpark, bestehend aus Industrieanlagen und Kraftwerken, wurde für das Verbundprojekt CLUSTER so ausgewählt, dass die Verhältnisse in Deutschland widergespiegelt sind. In Abb. 2 ist zusätzlich der Brennstoffeinsatz der Energiewirtschaft und der aus dem jeweiligen Brennstoff resultierende Anteil an den Treibhausgasemissionen dargestellt. Dieses Verhältnis innerhalb des Sektors Energiewirtschaft – gleiches gilt für den Sektor Industrie – ist ebenso wie das Verhältnis zwischen der Energiewirtschaft und der Industrie in dem modellierten Anlagenpark berücksichtigt.

Der betrachtete Anlagenpark (Cluster) setzt sich aus den in Tab. 3 aufgeführten Anlagen zusammen. Diese wurden mit einem möglichst breiten Spektrum an CO_2-Abtrennungstechnologien versehen.

Tab. 3: Berücksichtigte Kraftwerke und Industrieanlagen im Ausgangsszenario mit jeweiliger CO_2-Abtrennungstechnologie.

Anlagentyp	**CO_2-Abtrennungstechnologie**
Steinkohlekraftwerk	Post-Combustion Oxyfuel
Braunkohlekraftwerk	Post-Combustion Oxyfuel Pre-Combustion
Erdgaskraftwerk	Post-Combustion Post-Combustion
Stahlwerk	Post-Combustion
Zementwerk	Post-Combustion Oxyfuel
Erdölraffinerie	Post-Combustion

Tab. 3 kann entnommen werden, dass alle drei zurzeit in der Entwicklung befindlichen Technologiepfade zur Abtrennung von CO_2 berücksichtigt wurden:

– Post-Combustion: CO_2-Abtrennung in einer CO_2-Wäsche nach der Verbrennung,

– Oxyfuel: Erzeugung eines CO_2-reichen Rauchgasstroms durch Abtrennung des Stickstoffs aus dem Sauerstoffträger,

– Pre-Combustion: CO_2-Abtrennung aus Synthesegas nach Kohlevergasung.

Alle drei Technologiepfade erscheinen momentan gleich vielversprechend und weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. In Abb. 3 sind die drei CO_2-Abtrennungstechnologiepfade dargestellt. Die eigentliche Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgasstrom kann auf Basis unterschiedlicher physikalisch-chemischer Prozesse erfolgen. In diesem Bericht wird der Begriff Rauchgas auch für die Abgase eines Industrieprozesses verwendet.

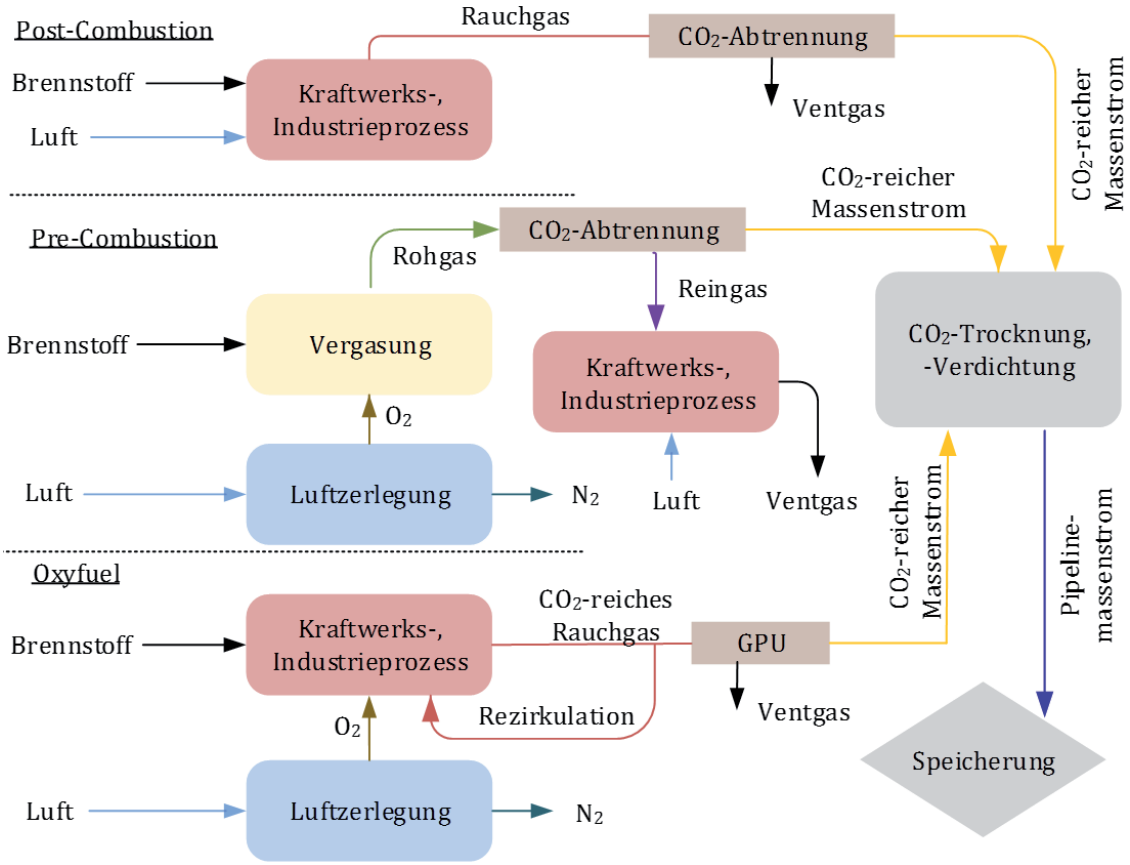


Abb. 3: CO_2-Abtrennungstechnologiepfade (GPU = Gas Purification Unit).

Alle Abtrennungstechnologien können momentan nicht als Stand der Technik bezeichnet werden. Allerdings sind zu jeder Abtrennungstechnologie bereits Erfahrungen in Pilot- und Demonstrationsanlagen gewonnen worden (z. B. ABU-ZAHRA et al. 2013, GCCSI 2016, IEA 2013). Für die Berechnungen innerhalb dieses Berichts wird eine CO_2-Abtrennungsrate von 0,9 angenommen. Einzig das Braunkohlekraftwerk mit der Abtrennungstechnologie Pre-Combustion-Capture wurde mit einer Feuerungswärmeleistung von 900 MW und einer CO_2-Abtrennrate von 0,85 modelliert.

Für die Modellierung der gesamten CCS-Prozesskette – von den CO_2-Emittenten über den Transport bis zur dauerhaften geologischen Speicherung des CO_2 – muss der Massenstrom des aus den Kraftwerken und Industrieanlagen abgetrennten CO_2-Stroms bestimmt werden. Der aus den Rauchgasen abgetrennte CO_2-Strom enthält neben der wesentlichen Komponente CO_2 auch einige Begleitstoffe, weshalb im Folgenden der Begriff „Pipelinemassenstrom“ für den gesamten abgetrennten Fluid-Massenstrom genutzt wird. Zur Bestimmung des Pipelinemassenstroms mussten für jede Anlage die eingespeiste Stoffmenge bzw. die Masse, die Zusammensetzung sowie das dynamische Verhalten der Einspeisung ermittelt werden.

Für die Kraftwerke wurde jeweils eine Feuerungswärmeleistung von 1220 MW angenommen. Die Modellierung der konventionellen Kraftwerksprozesse wurde für die betrachteten Steinkohlekraftwerksblöcke auf Basis der Konzeptstudie „Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen“ durchgeführt (VGB POWERTECH 2004). Um möglichst reale Randbedingungen sicherzustellen, wurden bei der Auslegung des Braunkohle-Basiskraftwerks der 2012 fertiggestellte Kraftwerksblock „Boxberg R“ und für das Erdgas-Basiskraftwerk der 2010 in Betrieb genommene GuD-Kraftwerksblock in Lingen als Modellierungsvorlage verwendet (BREUER 2005, RWE POWER 2014). Zur Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas wurden die Basiskraftwerke an die geänderten Prozessführungen und Prozessbedingungen angepasst, wodurch sich eine Verringerung des Kraftwerkswirkungsgrads ergab. Die sich aus der Modellierung ergebende Wirkungsgradkurve ist für alle Kraftwerke über der normierten Feuerungswärmeleistung in Abb. 4 dargestellt.

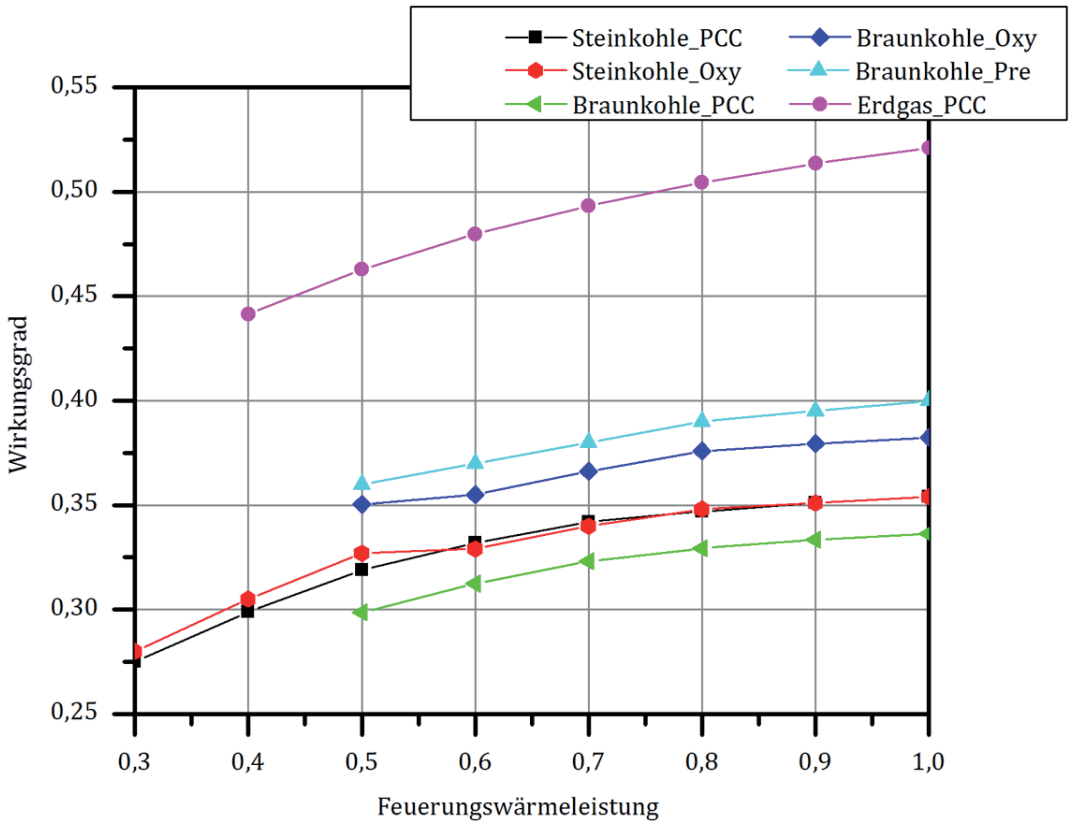


Abb. 4: Wirkungsgrad über der Feuerungswärmeleistung der betrachteten Kraftwerke mit CO_2-Abtrennungstechnologie (PCC: Post-Combustion-Capture, Pre: Pre-Combustion-Capture, Oxy: Oxyfuel-Verfahren).

Die Pipelinemassenströme der Industrieprozesse – Stahl, Zement, Raffinerie – basieren auf Berechnungen ausgehend von Anlagen typischer Größen in Deutschland. Hierfür wurden wiederum Referenzanlagen ausgewählt. Für die betrachteten Industrieanlagen sind die Referenzanlagen aus den jeweiligen BVT-Merkblättern – BVT: Beste Verfügbare Technologien – entnommen worden (Umweltbundesamt 2003, 2010, 2012). Zur Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas wurden die Referenzindustrieanlagen an die geänderten Prozessführungen und -bedingungen angepasst.

In Abb. 5 sind neben den CO_2-Emissionen der konventionellen Industrieprozesse auch die für die CO_2-Abtrennung zusätzlich anfallenden CO_2-Emissionen sowie der sich daraus ergebene Pipelinemassenstrom dargestellt. Für die Industrieanlagen, die mit der Abtrennungstechnologie Post-Combustion-Capture nachgerüstet worden sind, muss eine zusätzliche Wärmebereitstellung (Zusatzfeuerung) zur Regeneration des Absorptionsmittels berücksichtigt werden, wodurch es zu einer Erhöhung der CO_2-Emissionen dieser Anlagen im Vergleich zu den konventionellen industriellen Anlagen kommt. Zusätzlich entstehen, wie auch bei dem Zementwerk mit Oxyfuel-Technologie, CO_2-Emissionen durch den erhöhten elektrischen Bedarf (Zusatz durch Abtrennung_ele; Abb. 5), welche nicht am Industriestandort anfallen und daher nicht zu einer Erhöhung des Pipelinemassenstroms führen. Mit „Zusatz durch Strom_ex“ ist in Abb. 5 eine Besonderheit des Stahlwerks dargestellt: Im konventionellen Stahlwerk werden die Prozessgase – Hochofengas, Kokereigas etc. – z. T. zur Strom- und Wärmeerzeugung verwendet. Für das um eine Post-Combustion-Capture-Anlage erweiterte Stahlwerk werden allerdings die Prozessgase vollständig zur Bereitstellung der Regenerationswärme verwendet, sodass keine Stromproduktion am Stahlwerksstandort erfolgen kann. Es entstehen somit zusätzliche CO_2-Emissionen bei der Stromproduktion durch ein externes Kraftwerk. Alle angegebenen zusätzlichen CO_2-Emissionen entstehen durch eine angenommene Nutzung von Erdgas zur Wärme- oder Stromerzeugung.

Für die in Abb. 5 und in Tab. 4 dargestellten Pipelinemengen der Industrieanlagen wurde jeweils eine charakteristische Fahrweise der Industrieanlagen angenommen. Sowohl Raffinerien als auch Stahlwerke sind mit einer konstanten Einspeisung über das Jahr berücksichtigt. Für die Zementwerke ist die charakteristische Betriebsunterbrechung in den Wintermonaten aufgrund des Nachfragerückgangs der Bauindustrie und des benötigen Revisionszeitraums einbezogen. In Tab. 4 sind die aufsummierten Pipelinemassenströme (in t/h) für ein Jahr (= „Pipelinemenge“) sowie die berücksichtigten Volllaststunden dargestellt. Unter dem Begriff Volllaststunden wird eine fiktive jährliche Anzahl an Betriebsstunden einer Anlage verstanden, die benötigt wird, bis die jeweilige Anlage bei Volllast die jährliche Pipelinemenge erreicht hat.

Tab. 4: Betrachtete CO_2-Emittenten im regionalen Cluster und deren Einspeisemengen.

CO_2-Emittent	Abtrennungstechnologie	Pipelinemenge [Mt/a]	Volllaststunden
Energiewirtschaft		**12,16**	
Steinkohlekraftwerk	Post-Combustion	1,45	3815
	Oxyfuel	1,80	4678
Braunkohlekraftwerk	Post-Combustion	3,34	7487
	Oxyfuel	3,09	6821
	Pre-Combustion	2,10	6713
Erdgaskraftwerk	Post-Combustion	0,35	1561
	Post-Combustion	0,04	164
Industrie		**6,87**	
Stahlwerk	Post-Combustion	3,14	8760
Zementwerk	Post-Combustion	0,84	7680
	Oxyfuel	0,74	7680
Raffinerie	Post-Combustion	2,15	8760
Gesamt		**19,03**	

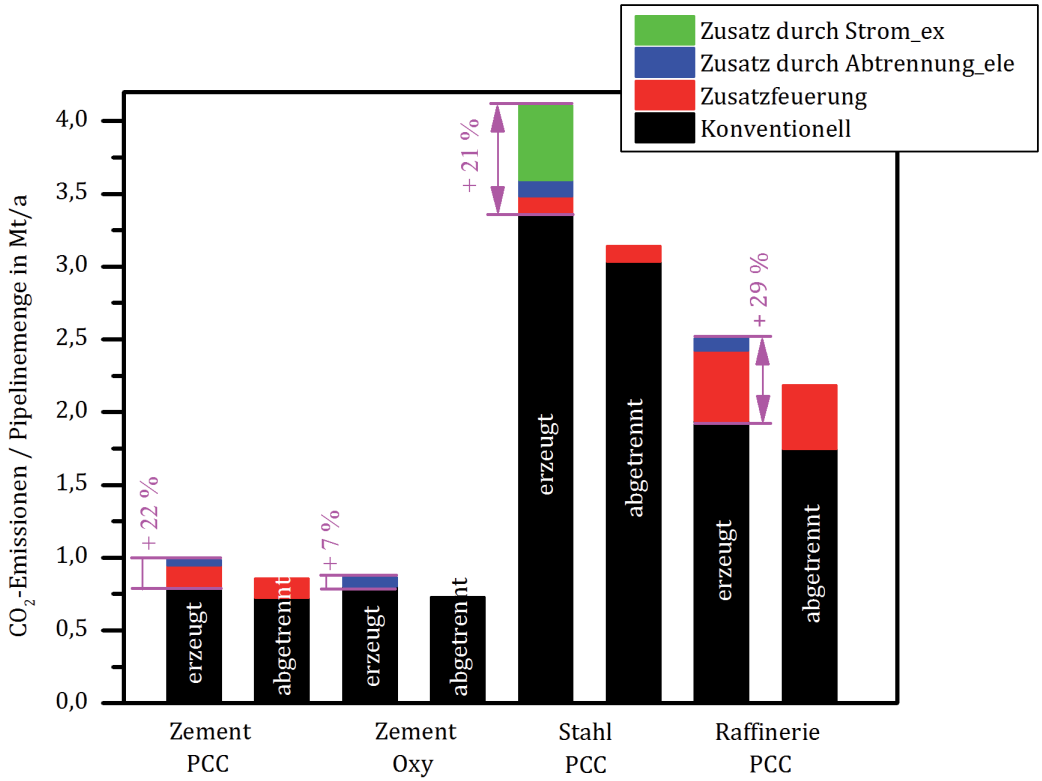


Abb. 5: CO_2-Emissionen (Balken „erzeugt“) und Pipelinemenge (Balken „abgetrennt“) der Industrieanlagen unter Berücksichtigung der zusätzlich anfallenden CO_2-Emissionen zur Deckung des Energiebedarfs der CO_2-Abtrennung.

Die Einsatzplanung der Kraftwerke wurde auf der Basis der tatsächlichen Produktion in Deutschland für ein Jahr vorgenommen. Als Datenquelle dienten die „Transparency Plattform“ des Verbands Europäischer Übertragungsnetzbetreiber (kurz ENTSO-E) sowie die von der European Energy Exchange AG bereitgestellten Marktdaten zur tatsächlichen Stromproduktion (ENTSO-E 2016, European Energy Exchanges AG 2016). Dort kann, aufgeteilt nach den verschiedenen Erzeugungstechnologien, die erzeugte Leistung in Viertelstunden- bzw. Einstundenwerten entnommen werden.

Ausgehend von dieser Datengrundlage wurde ein Einsatzplan für die im Ausgangszenario betrachteten Kraftwerke erstellt. Es wurden sowohl die anlagenspezifischen Daten für Voll- und Teillast, Stillstandszeiten für Wartungsarbeiten als auch die mögliche Mindestlast des jeweiligen Kraftwerks berücksichtigt. Des Weiteren wurde der Kraftwerkseinsatz nach der Merit-Order vorgenommen. Das heißt, dass diejenigen Kraftwerke mit den geringsten Stromgestehungskosten zuerst zur Deckung der Stromnachfrage eingesetzt wurden. Zusätzlich wurde berücksichtigt, dass für die Erneuerbaren Energien der sogenannte Einspeisevorrang (siehe Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG) besteht. Somit müssen sich die fossilbefeuerten Kraftwerke an die fluktuierenden Verhältnisse aus der regenerativen Stromerzeugung anpassen.

Aufbauend auf der benötigten Kraftwerksleistung und dem damit verbundenen Lastprofil je Erzeugungsanlage sowie den anlagenspezifischen Kennzahlen können die eingespeiste und zu transportierende Pipelinemenge pro Jahr sowie die Volllaststunden je Kraftwerk berechnet werden, welche ebenfalls in Tab. 4 dargestellt sind.

In Abb. 6 ist auf Grundlage des modellierten dynamischen Lastprofils unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Kennzahlen der betrachteten Kraftwerke und Industrieanlagen der Jahresverlauf für den Pipelinemassenstrom dargestellt. Erkennbar ist die sich ergebende geringere Auslastung des CO_2-Transportsystems in den Sommermonaten. Zu dieser Zeit ist zum einen die Stromnachfrage geringer und zum anderen wird mehr regenerativ erzeugter Strom – u. a. wegen der höheren Auslastung der Photovoltaikanlagen – ins Netz eingespeist als im Winter. Zusätzlich wird der zu transportierende Pipelinemassenstrom durch die Wahl der Stillstandszeiten der Kraftwerke zu Wartungszwecken in den Sommermonaten – aufgrund der geringeren Stromnachfrage – kleiner. Der maximale Pipelinemassenstrom beträgt 3149,3 t/h und der minimale 1033,0 t/h. Demnach liegt die minimale Auslastung des CO_2-Transportsystems bei knapp 33 % der maximalen Auslastung.

Außerdem ist in Abb. 6 erkennbar, dass die beiden mit Erdgas befeuerten Kraftwerke nur einen geringen Anteil zu dem Gesamt-Pipelinemassenstrom beitragen. Das liegt zum einen an den geringeren spezifischen CO_2-Emissionen des Brennstoffs Erdgas im Vergleich zu den Brennstoffen Braun- und Steinkohle sowie am höheren Kraftwerkswirkungsgrad

des mit Erdgas befeuerten Kraftwerks – siehe dazu auch Abb. 4. Zum anderen wurde der Kraftwerkseinsatz nach der Merit-Order vorgenommen. Dadurch werden die erdgasbefeuerten Kraftwerke aufgrund ihrer höheren Brennstoffkosten als letzte zur Deckung der Stromnachfrage eingesetzt. Das eine der beiden Erdgaskraftwerke weist somit nur 164 Volllaststunden auf – siehe dazu auch Tab. 4 – und ist immer nur dann im Betrieb, wenn die fluktuierenden Erneuerbaren Energien keinen Betrag zur Deckung der Stromnachfrage leisten können.

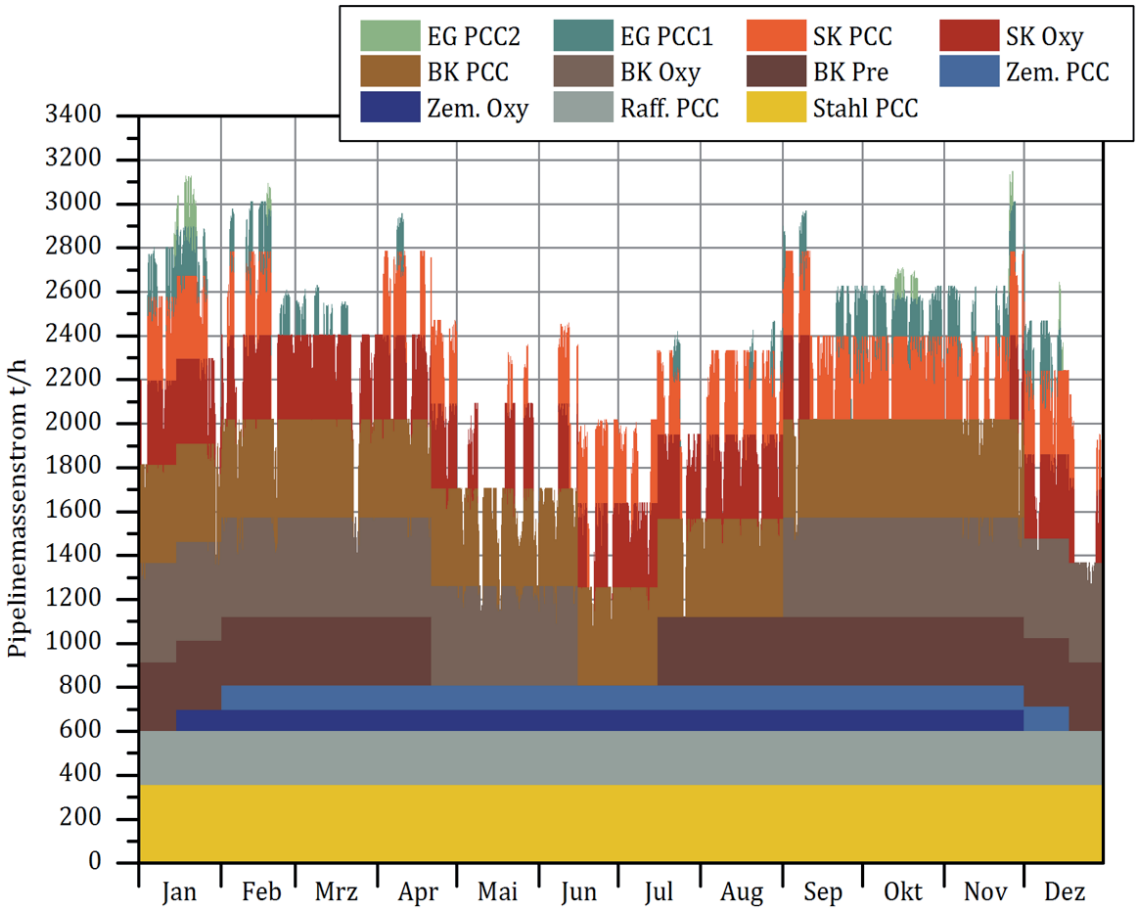


Abb. 6: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms der im Cluster betrachteten Energie- und Industrieanlagen.

Eine Literaturrecherche zum Thema Begleitstoffe in den abgetrennten CO_2-Strömen hat gezeigt, dass sich die meisten Veröffentlichungen auf nur wenige Primärquellen beziehen (Oosterkamp & Ramsen 2008, IPCC 2005, Halseid et al. 2014, Brown et al., 2014). Die Angaben in den Primärquellen stimmen weitestgehend mit den in dem Projekt COORAL zusammengestellten Begleitstoffkonzentrationen überein (Kather et al. 2013). Die Begleitstoffkonzentrationen aus Kather et al. (2013) wurden für das Ausgangsszenario übernommen. Mit entsprechend positivem oder negativem Einfluss auf den anlagentechnischen und ökonomischen Aufwand lassen sich höhere oder niedrigere

als die hier angenommenen Begleitstoffkonzentrationen realisieren. Ausgehend von den Ergebnissen der anderen Teilprojekte können daher die Begleitstoffkonzentrationen im Laufe des Projekts angepasst werden.

In Tab. 5 sind für die betrachteten Anlagen zum einen die Zusammensetzung der abgetrennten CO_2-Ströme (nach Kompression auf 11 MPa) und zum anderen charakteristische Größen wie maximaler und minimaler Pipelinemassenstrom sowie das Einspeiseverhalten zusammengetragen.

Durch Kombination der als konstant angenommenen CO_2-Strom-Zusammensetzungen der einzelnen Anlagen (Tab. 5) mit den für die einzelnen Anlagen angenommenen bzw. berechneten Lastgänge bzw. Pipeline-Massenströme ergeben sich in den unterschiedlichen Abschnitten des Pipeline-Netzwerkes Variationen der CO_2-Strom-Zusammensetzungen (siehe Kap. 3.1.2). Aus den für den jeweiligen Begleitstoff in der Sammelpipeline bzw. in der Zuleitung Z1 (siehe Kap. 3.1.1) im Jahresverlauf auftretenden Extremwerten wurden jeweils zwei CO_2-Strom-Zusammensetzungen definiert, die bei den Arbeiten im Bereich Transport bzw. Injektion/Speicherung zu verwenden sind (Tab. 6). Die eine Zusammensetzung („Red.“) ergibt sich aus der Zusammenstellung der Maximalkonzentrationen der reduzierenden Begleitstoffe, die andere („Ox.“) aus den Maximalkonzentrationen der oxidierenden Begleitstoffe. Je nach Randbedingungen der einzelnen Arbeiten müssen diese komplexen Zusammensetzungen vereinfacht werden („vereinfacht“; Tab. 6).

Tab. 5: Übersicht über die CO_2-Emittenten für das Ausgangsszenario des Projektes CLUSTER.

Anlagebezeichnung	Parameter	Parameterwert
Anlage SK_Oxy (Anlage 7*)	Art	Steinkohlekraftwerk (1 Block: 431,9 MW)
	Abscheidetechnologie	Oxyfuel mit Aufkonzentration
	Pipelinemassenstrom	Max. 384,84 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 205,56 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	98,0029 CO_2 0,7100 N_2 0,6700 O_2 0,5900 Ar 0,0050 H_2O 0,0100 NO_x 0,0050 SO_2 0,0020 SO_3 0,0050 CO
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 30 - 100 %
Anlage BK_Oxy (Anlage 1*)	Art	Braunkohlekraftwerk (1 Block: 466,6 MW)
	Abscheidetechnologie	Oxyfuel mit Aufkonzentration
	Pipelinemassenstrom	Max. 452,16 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 352,08 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	98,0029 CO_2 0,7100 N_2 0,6700 O_2 0,5900 Ar 0,0050 H_2O 0,0100 NO_x 0,0050 SO_2 0,0020 SO_3 0,0050 CO
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 50 - 100 %
Anlage SK_PCC (Anlage 8*)	Art	Steinkohlekraftwerk (1 Block: 431,9 MW)
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Max. 379,44 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 165,24 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,005 H_2O 0,0020 NO_x 0,0005 SO_2 0,0005 SO_3 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 30 - 100 %
Anlage BK_PCC (Anlage 2*)	Art	Braunkohlekraftwerk (1 Block: 410,3 MW)
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Max. 445,68 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 380,88 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,0050 H_2O 0,0020 NO_x 0,0005 SO_2 0,0005 SO_3 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 50 - 100 %
Anlage BK_Pre (Anlage 3*)	Art	Braunkohlekraftwerk (1 Block: 360 MW)
	Abscheidetechnologie	Pre-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Max. 312,48 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 239,40 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	98,0039 CO_2 0,9005 N_2 0,0300 Ar 0,0050 H_2O 0,0400 CO 0,0050 H_2S 0,0050 COS 1,0006 H_2 0,0100 CH_4
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 50 - 100 %
Anlage EG_PCC1 (Anlage 4*)	Art	GuD-Kraftwerk (1 Block: 623,5 MW)
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Max. 225,72 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 40,32 t/h

Fortsetzung von Tab. 5: Übersicht über die CO_2-Emittenten für das Ausgangsszenario des Projektes CLUSTER.

Anlagebezeichnung	Parameter	Parameterwert
Fortsetzung Anlage EG_PCC1 (Anlage 4*)	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,0050 H_2O 0,0020 NO_x 0,0005 SO_2 0,0005 SO_3 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 40 - 100 %
Anlage EG_PCC2 (Anlage 5*)	Art	GuD-Kraftwerk (1 Block: 623,5 MW)
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Max. 225,72 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 4,32 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,0050 H_2O 0,0020 NO_x 0,0005 SO_2 0,0005 SO_3 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Variabel 0, 40 - 100 %
Anlage Zem_Oxy (Anlage 10*)	Art	Zementwerk (3000 t Klinker/d)
	Abscheidetechnologie	Oxyfuel mit Aufkonzentration
	Pipelinemassenstrom	Max 96,48 t/h, Min. 0 t/h; Durchschnittl. 84,60 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	98,0049 CO_2 0,8400 N_2 0,5900 O_2 0,5400 Ar 0,0050 H_2O 0,0100 NO_x 0,0100 CO
	Einspeiseverhalten	Konstant, 0 oder 100 %
Anlage Zem_PCC (Anlage 11*)	Art	Zementwerk (3000 t Klinker/d)
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Max 109,8 t/h; Min. 0 t/h; Durchschnittl. 96,12 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,0050 H_2O 0,0030 NO_x 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Konstant, 0 oder 100 %
Anlage Stahl_PCC (Anlage 9*)	Art	Integriertes Hüttenwerk
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Hüttenwerk 6850 t Rohstahl/d Max. 358,92 t/h; Min. 358,92 t/h; Durchschnittl. 358,92 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,0050 H_2O 0,0020 NO_x 0,0010 SO_2 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Konstant, 100 % außer Störfall
Anlage Raff_PCC (Anlage 6*)	Art	Raffinerie
	Abscheidetechnologie	Post-Combustion
	Pipelinemassenstrom	Raffinerie 30.000 t Rohöl/d Max. 245,52 t/h; Min. 245,52 t/h; Durchschnittl. 245,52 t/h
	CO_2-Strom-Zusammensetzung (Vol-%; Durchschnitt)	99,9310 CO_2 0,0225 N_2 0,0225 Ar 0,0150 O_2 0,0050 H_2O 0,0020 NO_x 0,0010 SO_2 0,0010 CO
	Einspeiseverhalten	Konstant , 100 % außer Störfall
Gesamt- Pipelinemassenstrom	Pipelinemassenstrom	Max. 3149,3 t/h; Min. 1033,0 t/h; Durchschnittl.: 2172,6 t/h
	Jahressumme	19,03 Mio t/a

*: Nummerierung gemäß Abb. 9 in Kap. 3.1.1

Tab. 6: Für Arbeiten in den Abschnitten Transport und Injektion/Speicherung im Projekt CLUSTER festgelegte CO_2-Strom-Zusammensetzungen. („Red." bzw. „Ox.": CO_2-Strom-Zusammensetzung zusammengestellt unter Berücksichtigung der Maximalkonzentrationen der reduzierenden bzw. oxidierenden Begleitstoffe; Gehalte inerter Begleitstoffe wurden ggf. angepasst, um in beiden Zusammensetzungen den gleichen CO_2-Gehalt zu erreichen; „vereinfacht": zu betrachtende Variationsbereiche einzelner Begleitstoffe in vereinfachten (z. B. binären oder ternären) CO_2-Begleitstoff-Gemischen). (SO_2, NO_2 = $\sum SO_x$ bzw. $\sum NO_x$)

Abschnitt	**Transport**			**Injektion/Speicherung**		
Zusammen-setzung	**Red.**	**Ox.**	**vereinfacht**	**Red.**	**Ox.**	**vereinfacht**
Verbindung	**[mol%]**	**[mol%]**	**[mol%]**	**[mol%]**	**[mol%]**	**[mol%]**
CO_2	98,55	98,56	Rest zu 100 %	98,94	98,94	Rest zu 100 %
N_2	0,3700	0,5300	-	0,4460	0,4760	-
O_2	-	0,6700	0 - 0,6700	-	0,3030	0 - 0,3030
Ar	0,0260	0,2200	-	0,2600	0,2650	-
NO_2	-	0,0100	0 - 0,0100	-	0,0055	0 - 0,0055
SO_2	-	0,0070	0 - 0,0070	-	0,0030	0 - 0,0030
CO	0,0400	0,0030		0,0150	0,0028	
H_2	1,0000	-	0 - 1,000(5)	0,3330	-	0 - 0,3330
CH_4	-	-	-	-	-	-
H_2S	0,0050	-	-	0,0017	-	-
COS	-	-	-	-	-	-
H_2O	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050

2.1.3 Geologisches Modell

(Norbert Böttcher, Jobst Maßmann, BGR)

Zur Simulation der CO_2-Injektion und -Speicherung wurde ein generisches geologisches Modell erstellt. Die geologische Modellierung basiert auf Daten des generalisierten, erweiterten Strukturmodells des zentralen deutschen Nordsee-Sektors aus dem GPDN-Projekt (Kaufmann et al. 2014). Diese Daten wurden anonymisiert und durch eine zufällig generierte, an die in diesem Strukturmodell vorhandene Stratigraphie (Abb. 7) angelehnte lithologische Abfolge ergänzt, die auf realen Daten in der Region des zentralen deutschen Nordseeraumes (Wolf et al. 2014, Wolf et al. 2015) basiert.

Die wesentlichen Parameter für die Modellberechnungen, wie z. B. Gesteinsdichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität, wurden basierend auf allgemein akzeptierten Referenzwerten aus der Literatur ausgewählt und stochastisch den einzelnen Gesteinsschichten in Abhängigkeit ihrer Tiefenlage zugewiesen. Die gewählten Werte für die effektive Porosität und die Permeabilität basieren auf Daten von Bohrkernproben im Buntsandstein aus Bohrungslokationen im Süden Dänemarks (Olivarius et al. 2015).

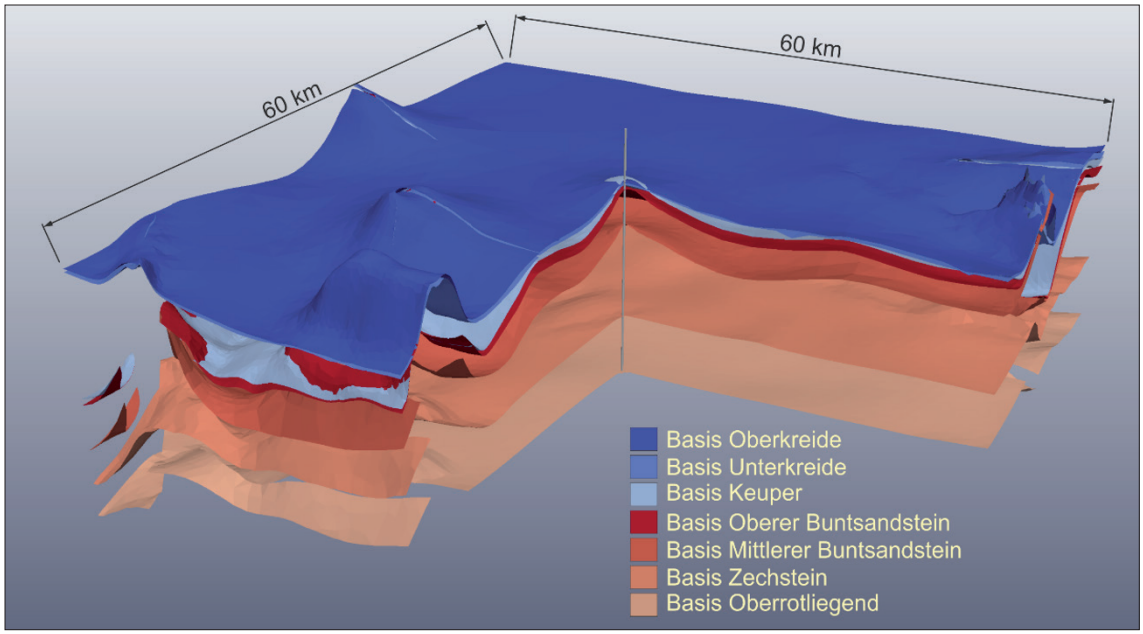


Abb. 7: Basisflächen ausgewählter stratigraphischer Einheiten im geologischen Modell (Segment; vertikal 4-fach überhöht) mit Lage der Symmetrieachse der betrachteten Speicherstruktur.

Als Speicherstandort wurde eine weitgehend störungsfreie, in guter Näherung axialsymmetrische Speicherstruktur (Antiklinale) im Mittleren Buntsandstein ausgewählt (Abb. 7). Innerhalb des Mittleren Buntsandstein wurden zwei Grobsandsteinschichten als primäre Injektions- bzw. Speicherhorizonte mit einer Mächtigkeit von ca. 32 m (P1) bzw. ca. 15 m (P2) ausgewählt.

In einer ersten statischen Abschätzung der Speicherkapazität der angenommenen Struktur wurde ein nutzbares Porenvolumen von ca. 400 Mio. m^3 (Speicherhorizonte P1 und P2) bestimmt. Basierend auf der (unbeeinflussten) Reservoirtemperatur von ca. 333 K und einer CO_2-Dichte von ca. 630 $kg \cdot m^{-3}$ beträgt die geschätzte massenbezogene Speicherkapazität der beiden Primärspeicher für reines CO_2 ca. 250 Mio. t. Aus dieser ersten Abschätzung der Speicherkapazität kann nicht direkt auf eine mögliche Injektionsmenge an CO_2 im Betrachtungszeitraum geschlossen werden, da sie z. B. durch maximale Injektionsraten und -drücke weiter eingegrenzt werden könnte. Weiterhin ist anzumerken, dass die im geologischen Modell des Ausgangsszenarios angenommenen petrophysikalischen Eigenschaften der primären Speicherhorizonte sehr günstig für eine Speicherung von CO_2 sind. Sie sind nicht repräsentativ für die Eigenschaften der Sandsteine des Mittleren Buntsandstein im gesamten Norddeutschen Becken.

2.2 Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Ausgangsszenario und CO_2-Quellen“

(Frithjof Engel, TUHH, und das AF0-Team)

Die Ergebnisse des Arbeitsfelds 0 dienen im Wesentlichen als Eingangsparameter für die weiteren Arbeitsfelder. Die Schnittstelle zum Arbeitsfeld 1 ist die Stelle nach der Kompression bzw. vor Pipelineeintritt. Die im Arbeitsfeld 0 definierten CO_2-Strom-Zusammensetzungen und die Druck- und Temperaturbedingungen sind aus ingenieurtechnischer Sicht mögliche und sinnvolle Beispiele für CO_2-Ströme aus den jeweiligen Abtrennungsanlagen. Falls sich aus den anderen Arbeitsfeldern Einschränkungen bezüglich einzelner Begleitstoffe oder der Kombination mehrerer Begleitstoffe ergeben, können die Eigenschaften der CO_2-Ströme mit entsprechenden Auswirkungen auf den apparativen Aufwand und den Energiebedarf der Abtrennungsanlagen variiert werden.

2.3 Weitere Arbeiten

(Frithjof Engel, TUHH, und das AF0-Team)

In der zweiten Projekthälfte sind folgende Arbeiten geplant:

– Erstellung eines CO_2-Bilanzierungssystems für die einzelnen Emittenten: Die Entwicklung eines CO_2-Bilanzierungssystems für Kraftwerke und industrielle Prozesse ermöglicht eine genauere Erfassung ihrer CO_2-Emissionen. Die genaue Zuteilung der Emissionen zu den einzelnen Emittenten ist für die Anrechnung der anteiligen Transport- und Speicherkosten sowie für den Emissionshandel von großer Bedeutung. Bei der Entwicklung des Bilanzierungssystems soll analysiert werden, an welchen Stellen CO_2 messtechnisch erfasst und an welchen Stellen ggf. durch eine Bilanzierung der ein- und austretenden kohlenstoffhaltigen Massenströme die CO_2-Emissionen der jeweiligen Anlage ermittelt werden können.
– Überarbeitung der CO_2-Strom-Zusammensetzungen verschiedener CO_2-Emittenten sobald neue Erkenntnisse vorliegen: Falls sich aus den anderen Arbeitsfeldern, z. B. aus den Korrosionsversuchen, Einschränkungen bezüglich einzelner Begleitstoffe oder deren Kombinationen ergeben, die bisher nicht berücksichtigt wurden, werden die Abtrennungsanlagen entsprechend angepasst. Die dadurch neu entstehenden CO_2-Strom-Zusammensetzungen würden dann in den entsprechenden Szenarien zum Einspeiseverhalten verwendet werden.

– Erstellung alternativer Szenarien zur Durchführung von Sensitivitätsrechnungen: Ein Pipelinesystem zum Transport von abgeschiedenen CO_2-Strömen wird einmal gebaut über viele Jahre betrieben werden. Änderungen an der Geometrie sind dann mit erheblichen Mehraufwand verbunden. Die CO_2-Erzeugung unterliegt allerdings starken Einflüssen – wie politischen Entscheidungen, der Wirtschaftskraft, der Stromnachfrage sowie dem Anteil der Erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung. Um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, werden Sensitivitsbetrachtungen der CO_2-Erzeugung durchgeführt, um eine Auslegung des Pipelinesystems auch unter Berücksichtigung möglicher zukünftiger Entwicklungen der CO_2-Erzeugung durchführen zu können.

– Untersuchung von Membranprozessen als Ergänzung zu den bisher betrachteten, herkömmlichen Abtrennungsverfahren.

– Basierend auf dem erstellten geologischen Modell werden sowohl 2D-axialsymmetrische als auch 3D-Rechengitter zur Anwendung der Finite-Elemente-Methode generiert.

3 Arbeitsfeld: Transportnetz und Gesamtmodell (AF1)

(Stefan Schütz, DBI, und das AF1-Team)

- Die zeitlich variierenden Pipeline-Massenströme der einzelnen Emittenten wirken sich auf die thermophysikalischen Eigenschaften der CO_2-Ströme im gesamten Transportnetz aus. Während sich für das Ausgangsszenario Schwankungen der CO_2-Konzentration von ca. ± 0,3 Vol.-% ergeben, liegt der ermittelte Schwankungsbereich für Dichte und Viskosität im Verlauf eines Jahres bei ca. ± 10 % bezogen auf den jeweiligen Mittelwert.
- Die Begleitstoffe haben indirekt Einfluss auf die Auslegung der einzelnen Pipelineabschnitte, da sich die Lage des Mehrphasengebietes (Siede- und Taukurve) verschiebt und das Netzwerk ggf. auf höhere Druckbereiche ausgelegt werden muss, um das Auftreten mehrerer Phasen in der Pipeline zu vermeiden.
- Erste Berechnungen zu chemischen Umwandlungen im CO_2-Strom im Transportnetz liefern Ergebnisse zu Begleitstoffkonzentrationen am Ende der Sammelpipeline.
- Hinsichtlich des Transportdrucks ist der Schiffstransport für alle sich im Ausgangsszenario ergebenden CO_2-Strom-Zusammensetzungen in der Sammelpipeline wirtschaftlich durchführbar, da die berechneten Siededrücke aller relevanten CO_2-Ströme kleiner als 2,5 MPa sind.

Im Arbeitsfeld 1 ist eine erste Arbeitsversion eines Gesamtmodells entstanden, in welchem die komplette CCS-Prozesskette von der Abtrennung der CO_2-Ströme bis zur geologischen Speicherung abgebildet wird. In enger Zusammenarbeit zwischen dem DBI, der TUHH und der Projektkoordination werden Schnittstellen zwischen den Arbeiten der Projektpartner definiert und Übergabeparameter festgelegt. In das Gesamtmodell sollen einerseits Erkenntnisse der Arbeiten aller Partner einfließen, andererseits soll das Gesamtmodell dazu dienen, Erkenntnisse bzw. Informationen für die Arbeiten der beteiligten Projektpartner zu generieren. Zudem unterstützt das Gesamtmodell bei der Abstimmung der Arbeiten in den unterschiedlichen Abschnitten der CCS-Prozesskette. Parallel zum Transport der CO_2-Ströme in Onshore- und Offshore-Pipelines werden Betrachtungen zu deren Schiffstransport durchgeführt und die Schnittstellen zum Rest des Transportnetzes und der Injektion und dem Speicher betrachtet .Durch Simulationen verschiedener Szenarien werden Abhängigkeiten und Haupteinflussfaktoren auf die gesamte CCS-Prozesskette (Kosten und Umsetzbarkeit) ermittelt.

3.1 Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse

Die durchgeführten Arbeiten und die bisher erlangten Ergebnisse zum CO_2-Transport werden unterteilt in den Pipelinetransport sowie den Transport per Schiff im Offshore-Abschnitt im Folgenden zusammenfassend dargestellt (Kap. 3.1.1). Des Weiteren werden das erstellte Gesamtmodell sowie erste daraus erhaltene Ergebnisse beschrieben (Kap. 3.1.2). Zudem wird die Eignung verschiedener Verfahren zur Messung des Massenstroms in der Pipeline (Kap. 3.1.3) diskutiert und es wird der Stand der Arbeiten zu den Prognoseberechnungen zur Geländeverformung zusammengefasst (Kap. 3.1.4).

3.1.1 Transportnetz

Das Transportnetz definiert sich wie folgt:

– Transport der CO_2-Ströme über Anschluss-, Zu- und Sammelpipelines (onshore und offshore) (Kap. 3.1.1.1);

– Alternativ nach der Onshore-Sammelleitung Transport per Schiff (Kap. 3.1.1.2).

3.1.1.1 Pipelinetransport

(Martin Pumpa, Stefan Schütz, DBI)

Auf der Grundlage der ursprünglich definierten zehn CO_2-Emittenten (Tab. 5 in Kap. 2.1) wurde anhand ausgewählter realer Industriestandorte eine räumliche Anordnung („Emittentencluster“) festgelegt. Die verwendeten Standorte bilden den Ausgangspunkt für eine optimale Gestaltung der Netzstruktur mit realistischen Pipelinelängen. Im Laufe des Projektes hat sich die Anzahl betrachteter Emittenten auf elf erhöht, der zusätzliche Emittent wurde innerhalb des in Abb. 8 gezeigten 75 km Radius platziert. Für den Emittentencluster wurde in Absprache mit den Projektpartnern die in Abb. 9 dargestellte Netzstruktur aus verschiedenen Vorschlägen ausgewählt.

Aufbauend auf die Betrachtungen zu einzelnen Pipelines im Forschungsprojekt COORAL (Lubenau et al. 2013) wurden die entsprechenden Algorithmen weiterentwickelt, auf die Auslegung von Pipelinenetzen erweitert und in die Programmierumgebung MATLAB überführt. Das gezeigte Netzwerk (Abb. 9) kann nun durch die Vorgabe eines Mindestdruckes und einer maximalen Fliessgeschwindigkeit anhand vordefinierter Materialparameter und entsprechender Listen für marktübliche Dimensionierungen von Stahlleitungen ausgelegt werden. Die thermophysikalischen Eigenschaften der CO_2-Ströme werden dafür mit Hilfe einer externen Bibliothek (REFPROP, Lemmon et al. 2013) berechnet, welche an Berechnungsvorschriften der Zustandsgleichung GERG 2008 (Kunz & Wagner 2012) orientiert ist.

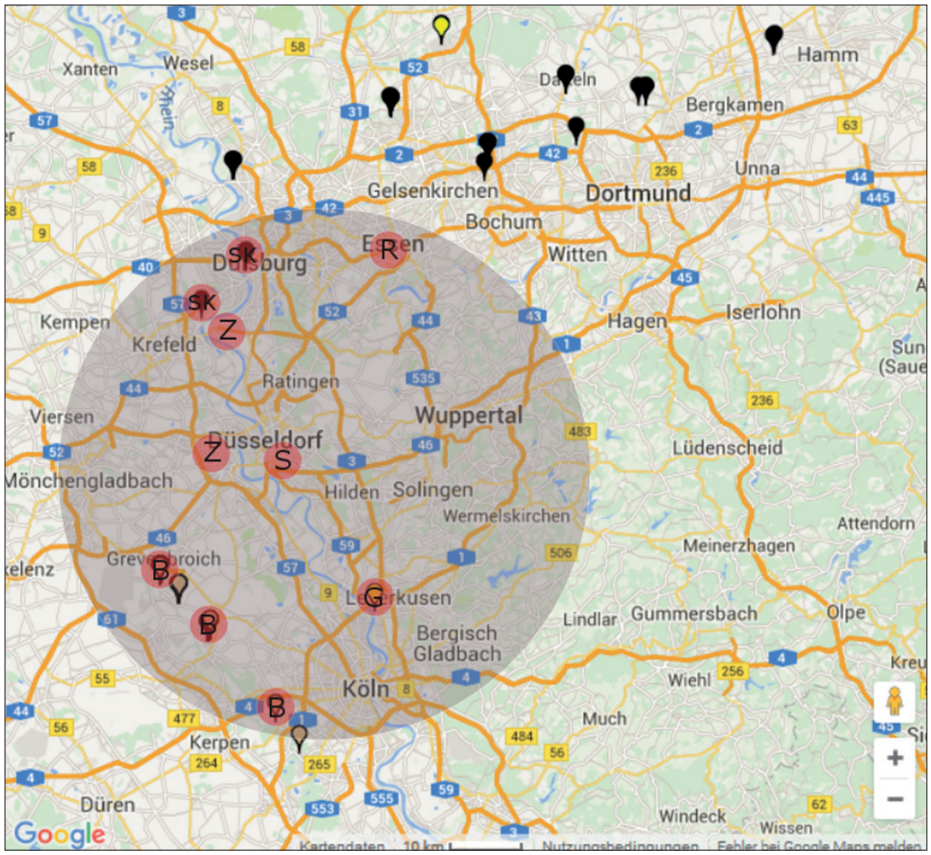


Abb. 8: Reale Standorte entsprechender Emittenten, die für die Auslegung des Emittentenclusters verwendet wurden. Der eingetragene Kreis hat einen Durchmesser von etwa 75 km.

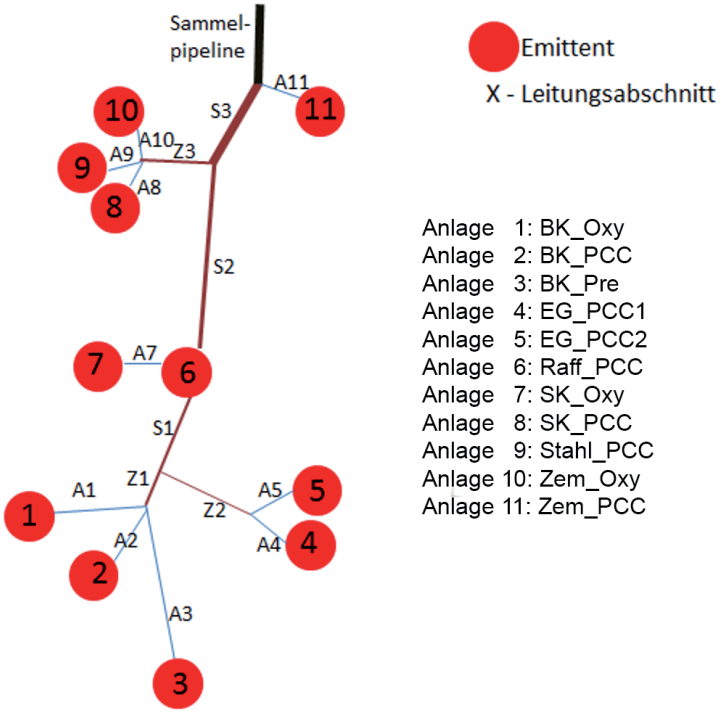


Abb. 9: Ausgewählte Struktur des Pipelinenetzwerks zum CO_2-Transport. (A – Anschluss- ; Z – Zuleitung; S – Sammelpipeline).

Für die Auslegung des Pipelinenetzes und die Angabe von entsprechenden, vorläufig ermittelten Kosten für die Installation des Pipelinenetzes wurden verallgemeinerte Rahmenbedingungen angenommen, wie z. B. dass die Trassenlegung keinerlei räumlichen Einschränkungen unterworfen ist und die Pipeline ungehindert, unter gleichen baulichen Bedingungen verlegt werden kann.

Als erste Evaluation dieser Berechnungen wurde das Netzwerk auf den Transport reiner CO_2-Ströme ausgelegt. Die Ergebnisse wurden im Anschluss mit Ergebnissen aus der kommerziellen Netzberechnungssoftware STANET (Fa. Fischer-Uhrig, Berlin; Anwendung nur für reines CO_2 möglich) verglichen. Beide Programme lieferten identische Werte für die notwendigen Eingangsdrücke und die Dimensionierung der Pipelines, womit eine Verifizierung der Implementierung des Netzmodells in MATLAB erfolgt ist.

In einem nächsten Schritt wurden die thermophysikalischen Eigenschaften der transportierten CO_2-Ströme unterschiedlicher Zusammensetzungen betrachtet. Durch fluktuierende Begleitstoffkonzentrationen ergeben sich im Jahresverlauf auch innerhalb einzelner Pipelineabschnitte variierende Werte für Viskosität und Dichte. Dies wiederum wirkt sich auf den Druckverlust entlang der Pipeline, auf die Strömungsgeschwindigkeit und insgesamt auf die Leitungsdimensionierung aus. Ein höherer Druckverlust entlang der Pipeline ist z. B. mit der Notwendigkeit verbunden, höhere Eingangsdrücke einzuhalten, um einen Phasenübergang bzw. das Erreichen des Mehrphasengebietes in der Pipeline zu vermeiden. Eine Veränderung der Dichte des CO_2-Stroms hat einen Einfluss auf die Leitungsdimensionierung, da eine Strömungsgeschwindigkeit von maximal 3 m/s einzuhalten ist (Lubenau et al. 2013). Es ist für wirtschaftliche Überlegungen sinnvoll zu untersuchen, ob solche Fluktuationen der Fluideigenschaften zu vermeiden sind oder das Pipelinenetz daran angepasst werden sollte. Es wurden daher in einer ersten Untersuchung drei Fälle verglichen: der Transport von reinem CO_2 und eine Auslegung der Pipelines auf die im Ausgangsszenario im Jahresverlauf maximale bzw. minimale auftretende Dichte und Viskosität. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 10 dargestellt. Bei diesen Betrachtungen sind keine chemischen Umwandlungen im CO_2-Strom berücksichtigt (vgl. Kap. 4.1.1). Es zeigt sich, dass ein großer Einfluss der Begleitstoffe auf die Auslegung der Transportleitungen durch das Verschieben der Phasengrenze hervorgerufen wird. Eine detaillierte Quantifizierung dieser Beobachtung wird erst nach weiteren Untersuchungen zum konkreten Einfluss unterschiedlicher CO_2-Begleitstoff-Gemische auf die Phasengrenze erfolgen.

Alle hier dargestellten Ergebnisse sind als vorläufig zu betrachten. Bislang sind weder Einflüsse der Korrosion oder Erosion, des Risswachstums oder des Temperaturverlaufs noch Einflüsse möglicher chemischer Umwandlungen auf die Lage des Mehrphasengebietes oder auf Kondensationsprozesse in die Auslegung der Pipelines eingeflossen.

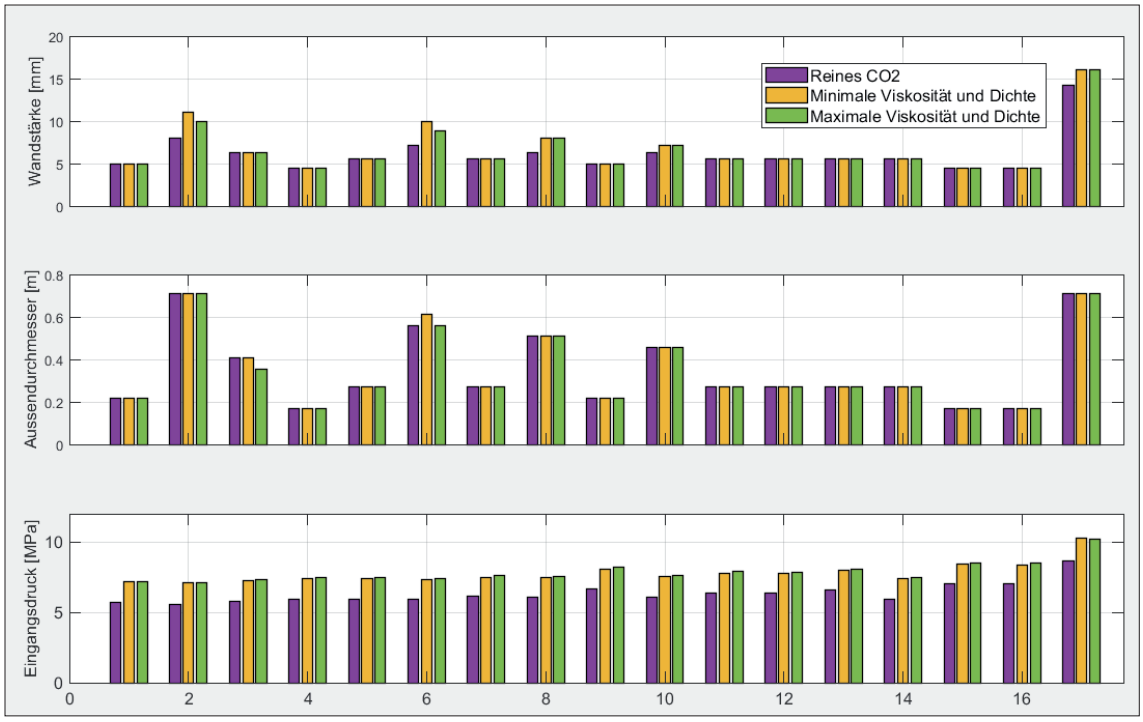


Abb. 10: Vergleich der berechneten Wandstärken, Außendurchmesser und Eingangsdrücke in den einzelnen Pipelineabschnitten (1 - 17) für den Transport von reinem CO_2 und von zwei von CO_2-Begleitstoff-Gemischen (die Auslegung der Pipelineabschnitte erfolgte an der maximalen auftretenden Viskosität und Dichte der vorliegenden CO_2-Begleitstoff-Gemische sowie am Minimalwert dieser Parameter). (1 = A11, 2 = S3, 3 = Z3, 4 = A10, 5 = A8, 6 = S2, 7 = A7, 8 = S1, 9 = Z2, 10 = Z1, 11 = A1, 12 = A2, 13 = A3, 14 = A9, 15 = A4, 16 = A5, 17 = Sammelleitung; vgl. Abb. 9)

3.1.1.2 Schiffstransport

(Frithjof Engel, TUHH)

Für den Offshore-Abschnitt soll der CO_2-Schiffstransport als Alternative zum Pipeline-Transport betrachtet werden. Schiffstransport von CO_2 wird bereits heute in kleinem Maßstab kommerziell betrieben, sodass auf diese Erfahrungen zurückgegriffen werden kann (z. B. Engebø et al. 2012). Das CO_2 wird im Schiff bei geringen Temperaturen und unter geringem Druck als Fluid hoher Dichte („flüssig“) transportiert. Für großtechnischen CO_2-Transport wird dabei eine Temperatur von 223 K als sinnvoll erachtet (Brownsort 2015, Doctor & Palmer 2005). Hierbei erhöht sich die Dichte um ca. 35 % gegenüber den typischen Druck- und Temperaturbedingungen beim Transport in der Pipeline. Der Mindestdruck für den Schiffstransport hängt von der jeweiligen Begleitstoffkonzentration ab und beträgt zwischen ca. 0,7 MPa bei reinem CO_2 und ca. 1,5 MPa für die maximale Konzentrationen an Begleitstoffen im Ausgangsszenario.

Im Projekt CLUSTER sollen die Übergabestelle von der Pipeline zum Schiff ausgelegt sowie verschiedene Optionen zum Umgang mit Boil-Off-Gas untersucht werden. Den wesentlichen Teil der Übergabestelle stellt die CO_2-Verflüssigung dar, bei der das CO_2 aus der Onshore-

Pipeline auf die oben genannten Bedingungen für den Schiffstransport konditioniert wird. Im Anschluss an die Verflüssigung muss das CO_2 im Hafen zwischengespeichert werden, damit der kontinuierliche CO_2-Transport in der Pipeline mit dem intermittierenden Schifffstransport in Einklang gebracht werden kann. Als weiterer Aspekt werden verschiedene Optionen zum Umgang mit dem sogenannten „Boil-Off-Gas“ untersucht und eingeordnet. Boil-Off-Gas bezeichnet den Anteil des verflüssigten CO_2, der während des Schiffstransports aufgrund von Wärmeeintrag aus der Umgebung verdampft.

Für die Verflüssigung von CO_2 kommen offene und geschlossene Prozesse in Betracht. Beim offenen Prozess nutzt man den zu verflüssigenden CO_2-Produktstrom gleichzeitig als Kältemittel. Dafür wird das CO_2 suksessive vom Pipelinedruck aus in Zwischenstufen auf den Schiffstransportdruck entspannt. Da durch die Expansion nur ein Teil des CO_2 verflüssigt werden kann, wird der gasförmige Anteil komprimiert und dem Prozess wieder zugeführt. Dem Kompressor ist ein Kühler nachgeschaltet, um einen Teil der zugeführten Energie als Wärme an die Umgebung abzugeben. Im Projekt CLUSTER wurde auch der offene Prozess analysiert. Grundsätzliche Überlegungen sowie Simulationsergebnisse zeigen, dass der offene Prozess nicht für die Verflüssigung von CO_2 mit Begleitstoffen verwendet werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich im Siedezustand ein höherer Anteil an Begleitstoffen in der Gasphase als in der Flüssigphase wiederfindet. Da das gasförmige CO_2 dem Prozess wieder zugeführt wird, reichern sich die Begleitstoffe während des Prozesses an. Der offene Prozess kann daher ohne Aufreinigung des gasförmigen Teilstroms nicht verwendet werden und wird daher in CLUSTER – außer als Vergleichsprozess für reines CO_2 – nicht weiter betrachtet.

Im Gegensatz zum offenen Prozess ist der CO_2-Produktstrom beim geschlossenen Prozess vom Kältemittel räumlich getrennt. Als Kälteprozess wird hier der konventionelle, kompressorgetriebene Kältekreislauf eingesetzt. Grundsätzlich sind jedoch auch andere Prozesse (wie der Absorptions-Kältekreislauf) denkbar. Um die Effizienz des Kreislaufs zu erhöhen, wird im Projekt ein kaskadenförmiger Aufbau mit zwei und drei Stufen untersucht. Der zweistufige geschlossene Prozess ist in Abb. 11 dargestellt.

Für den geschlossenen Prozess kommen eine Vielzahl von Kältemitteln in Betracht. Geeignete Kältemittel wurden hinsichtlich ihrer Effizienz für die CO_2-Verflüssigung, der Umweltverträglichkeit und ihrer Praktikabilität (z. B. hinsichtlich des Arbeitsschutzes) verglichen. Gemäß dieser Kriterien wurde Ammoniak als Kältemittel für die weiteren Untersuchungen im Projekt ausgewählt. Anschließend wurde der minimale spezifische Energiebedarf für die CO_2-Verflüssigung für reines CO_2 und für CO_2 mit Begleitstoffen ermittelt. Der spezifische Energiebedarf bezieht sich dabei auf die elektrische Leistung der Kältemittel-Kompressoren.

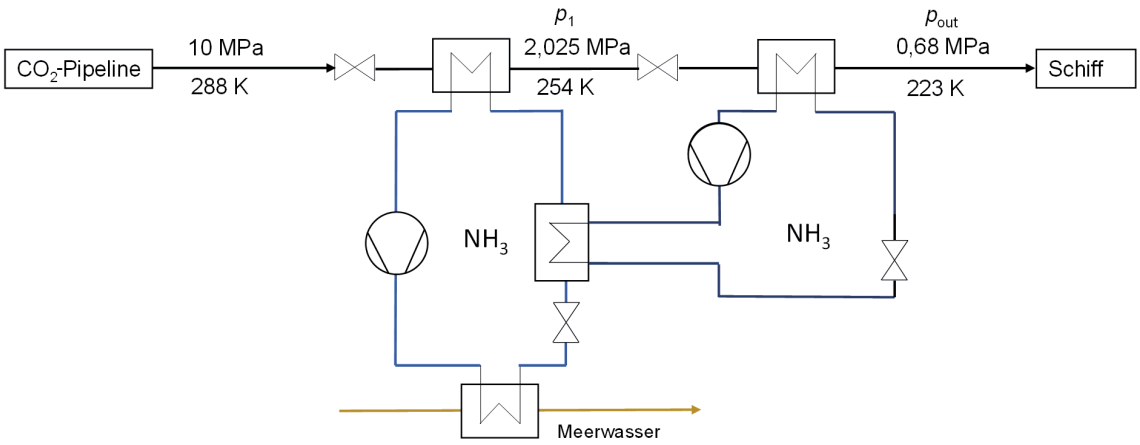


Abb. 11: Geschlossener zweistufiger Prozess zur CO_2-Verflüssigung.

Der Zusatz „minimal“ in Abb. 12 bedeutet, dass das Druck- und Temperaturniveau der Zwischenstufen (253 K und 2 MPa in Abb. 12) so gewählt wurden, dass der Gesamt-Energiebedarf minimiert wurde. In Abb. 12 sind die Ergebnisse für reines CO_2 sowie für CO_2-Begleitstoff-Gemische mit typischen Zusammensetzungen aus den Abtrennungstechnologien Post-Combustion-Capture („PCC“) und Oxyfuel mit einer Reinheit von 98 % bzw. 96 % („Oxy98“ bzw. „Oxy96“) dargestellt. Die entsprechenden Zusammensetzungen können Tab. 7 entnommen werden. Hierbei wurde die CO_2-Zusammensetzung aus einer Pre-Combustion-Abrennungsanlage (mit Selexol-Wäsche) zwar in der Tabelle angegeben, der Energiebedarf aber nicht Abb. 11 aufgeführt, da sich diese CO_2-Ströme vermutlich nicht wirtschaftlich per Schiff transportieren lassen (Begründung s. u.). Aus Abb. 11 kann entnommen werden, dass eine deutliche Reduktion des minimalen spezifischen Energiebedarfs im Vergleich zur einstufigen Verflüssigung durch die Nutzung eines mehrstufigen, kaskadenförmigen Aufbaus erreicht wird. Der Einfluss der Begleitstoffe auf den Energiebedarf steigt mit zunehmender Begleitstoffkonzentration, ist jedoch für die untersuchten Zusammensetzungen insgesamt als eher gering zu bewerten.

Im Gegensatz zum Energiebedarf wird die mechanische Auslegung der Komponenten in weitaus größerem Maße von den Begleitstoffen beeinflusst. Dies ist im Wesentlichen auf die Erhöhung des Siededrucks zurückzuführen, der mit steigendem Anteil der volatilen Begleitstoffe zunimmt. Abb. 13 zeigt, dass der für den Schiffstransport bei einer Temperatur von 223 K notwendige Druck von ca. 0,7 MPa bei reinem CO_2 auf Werte von über 3 MPa im Falle einer CO_2-Strom-Zusammensetzung aus einer Pre-Combustion-Abtrennungsanlage steigt. Gemäß eigenen Berechnungen auf Basis von gängigen Festigkeitswerten für Tieftemperaturstähle sind Transportdrücke von über 2,5 MPa nicht wirtschaftlich, sodass sich CO_2-Ströme aus der Abtrennung mittels Pre-Combustion-Capture allein vermutlich nicht ökonomisch per Schiff transportieren lassen.

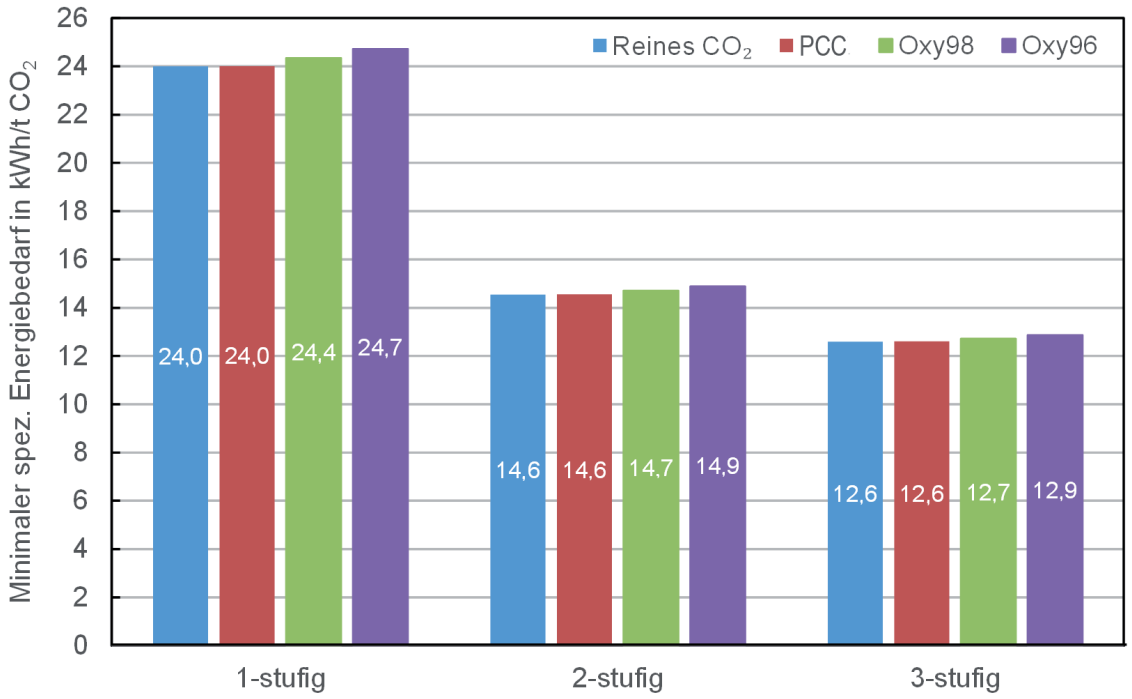


Abb. 12: Minimaler spezifischer Energiebedarf für den einstufigen und mehrstufigen geschlossenen Prozess bei verschiedenen CO_2-Strom-Zusammensetzungen.

Tab. 7: CO_2-Ströme mit typischen Zusammensetzungen aus den Abtrennungstechnologien Post-Combustion-Capture (PCC), Oxyfuel (Oxy) und Pre-Combustion-Capture (PreC) (siehe auch Tab. 5 in Kap. 2.1.2).

	PCC	**Oxy98**	**Oxy96**	**PreC**	**CLUSTER-MIN-CO2**
Komponente	**[Vol.-%]**	**[Vol.-%]**	**[Vol.-%]**	**[Vol.-%]**	**[Vol.-%]**
CO_2	99,931	98,0029	96,655	98,0039	99,138
N_2	0,0225	0,710	1,960	0,9005	0,328
O_2	0,015	0,670	0,810		0,235
Ar	0,0225	0,590	0,570	0,030	0,267
H_2O	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002
NO_x	0,002	0,010	0,010		0,006
SO_x	0,001	0,007	0,007		0,006
CO	0,001	0,005	0,0075	0,040	0,007
H_2				1,0006	0,009
H_2S				0,005	0,001
COS				0,005	0,001
CH_4				0,010	0,001

Im CLUSTER-Ausgangsszenario ergibt sich aufgrund des variablen Einspeiseverhaltens der verschiedenen Emittenten ein Jahresverlauf der Begleitstoffkonzentrationen (siehe Kap. 3.1.2). Für die Auslegung ist insbesondere die CO_2-Strom-Zusammensetzung in der Sammelpipeline mit der maximalen Konzentration an Begleitstoffen relevant, da hier der Siededruck am höchsten ist. Bei dieser Zusammensetzung – in Abb. 13 als „CLUSTER-MIN-CO2“ bezeichnet (Zusammensetzung in Tab. 7) – beträgt der Siededruck bei 223 K ca. 1,5 MPa. Daher wird der Schiffstransport für das Ausgangsszenario hinsichtlich des Transportdrucks als wirtschaftlich praktikabel erachtet.

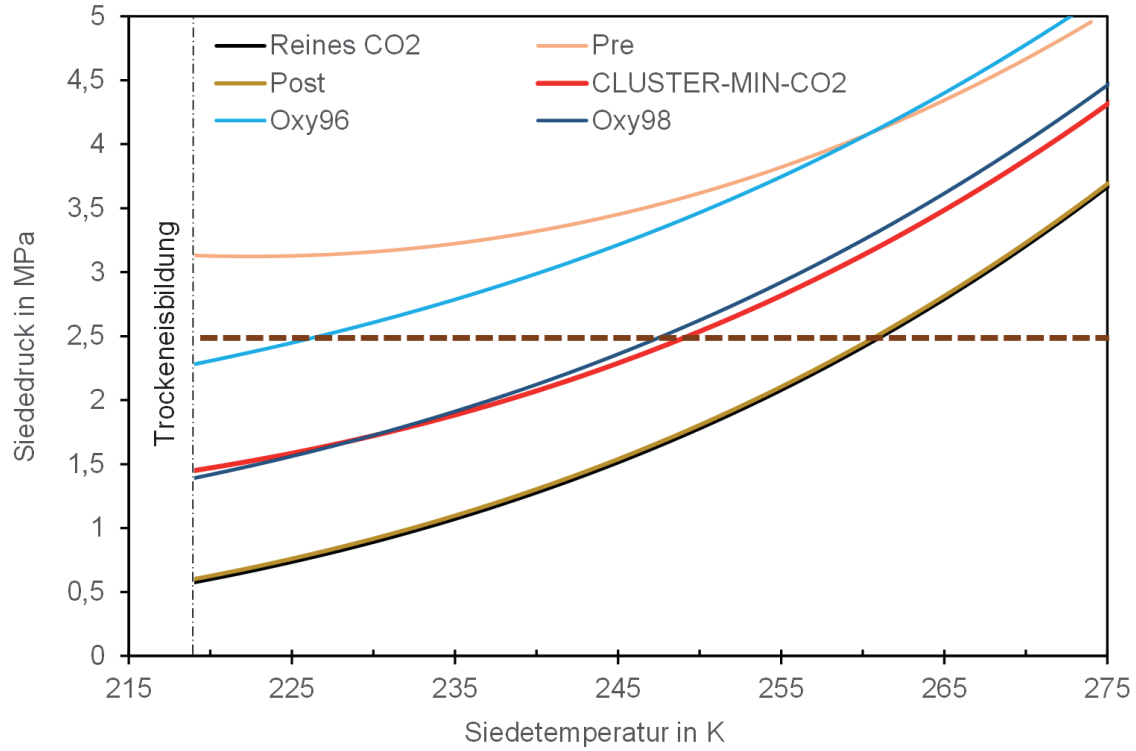


Abb. 13: Berechnete Siededrücke von reinem CO_2 und CO_2-Begleitstoff-Gemischen mit verschiedenen Zusammensetzungen (Berechnung mit Programm ASPEN, Aspen Technology, Inc.). Die Zusammensetzungen der CO_2-Ströme sind in Tab. 7 aufgeführt. Die gestrichelte Linie zeigt den aus Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen abgeleiteten, maximalen Siededruck an.

3.1.2 Gesamtmodell

(Martin Pumpa, Stefan Schütz, DBI)

In Arbeitsfeld 1 entsteht ein Gesamtmodell der kompletten CCS-Prozesskette von der CO_2-Abtrennung über den Transport bis zur Injektion und Speicherung. Das Ziel dieser Arbeiten ist es, ein übersichtliches und möglichst vollständiges Werkzeug zu erstellen, mit dessen Hilfe Kernaussagen zum Gesamtsystem und dem Zusammenwirken aller Komponenten getroffen werden können. Das Kernstück dieses Gesamtmodells bildet

das entstandene Netzmodell. Eine Übersicht möglicher Einflussparameter ist in Abb. 14 dargestellt. Eine komplette Systemanalyse soll Ergebnisse der Arbeiten der Projektpartner in einem gemeinsamen Tool analysierbar machen: Einflussgrößen können auf ihren Wirkungsgrad untersucht werden und die Ergebnisse aus einer Systemanalyse liefern wiederum die Rahmenbedingungen für weitere Forschung.

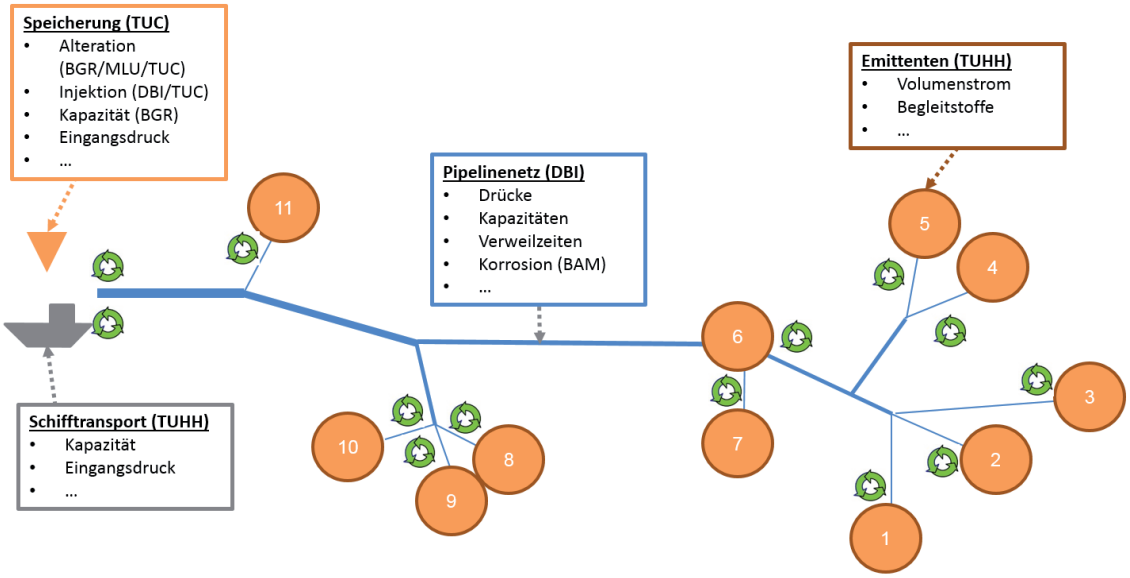


Abb. 14: Schematischer Aufbau des Gesamtmodells (nicht maßstäblich). Die grünen Pfeile zeigen die im Modell berücksichtigen Optimierungsstellen in Abhängigkeit der gewählten Parameterwerte an.

Es ist vorgesehen, das Gesamtmodell im Verlauf des Projektes kontinuierlich weiter anzupassen, seine Funktionalitäten zu erweitern und neue Abhängigkeiten in die Berechnungen einfließen zu lassen. Eine erste Darstellung von möglichen Vernetzungen ist in Abb. 15 skizziert. Es ist hier zwischen aktiven und passiven Parametern zu unterscheiden: Aktive Parameter sind von außen vorgegebene Rahmenbedingungen des Gesamtmodells, die sich aus technischen Rahmenbedingungen oder der Definition zu betrachtender Szenarien ergeben. Passive Parameter, wie die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungsprozesse oder der Druckverlust in einer Pipeline, wirken sich zwar ebenfalls auf das Gesamtsystem aus, sind aber durch chemische und physikalische Prozesse bedingt, welche nicht Bestandteil einer Szenarienanalyse sein können.

Für die effizientere Nutzung und eine anschauliche Darstellung der vielfältigen Möglichkeiten des Modells wird aktuell eine graphische Benutzeroberfläche entworfen (Abb. 16). Darin ist es möglich, Eingangsparameter anzupassen und Ergebnisse direkt graphisch aufbereitet darzustellen.

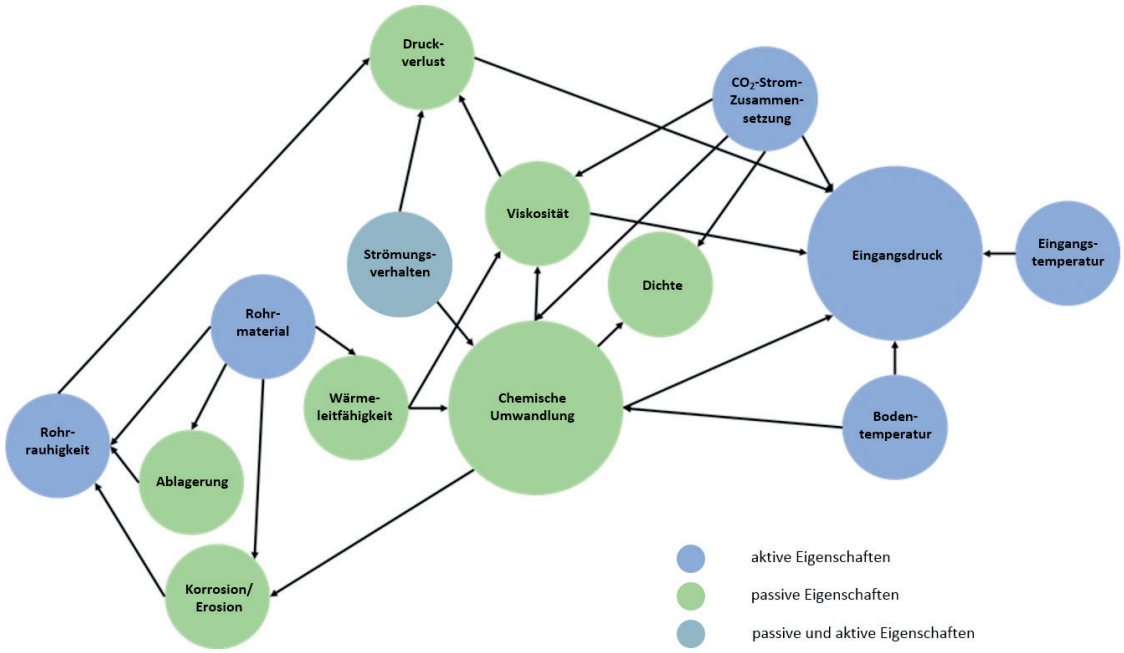


Abb. 15: Schematische Darstellung der betrachteten Parameter und deren gegenseitiger Abhängigkeiten. Aktive Parameter können im Programm verändert werden, passive Parameter ergeben sich aus den Wechselwirkungen aktiver Parameter durch die verwendeten Algorithmen im Modell.

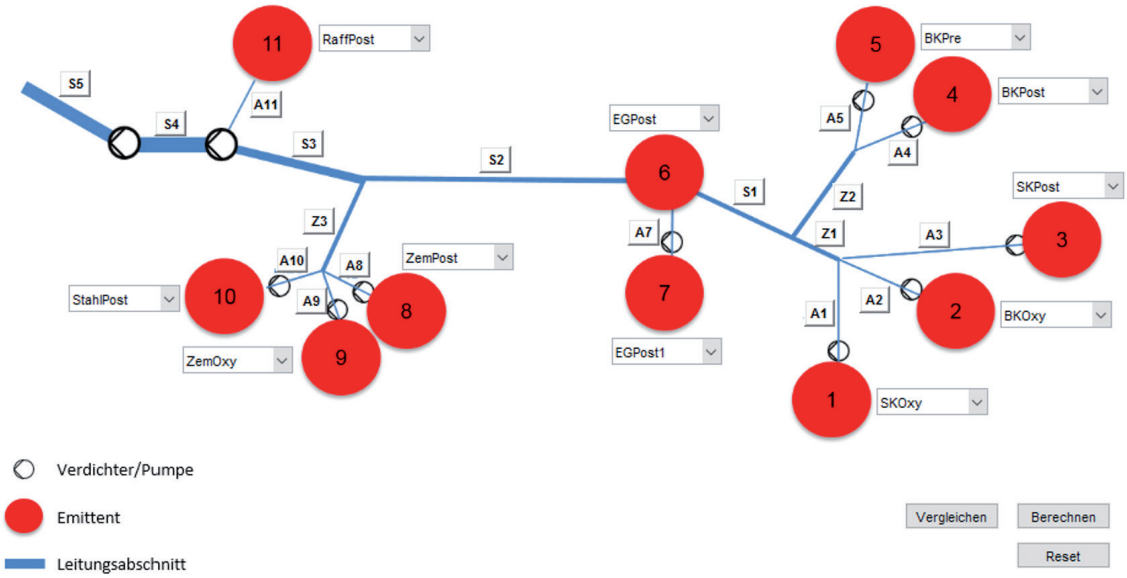
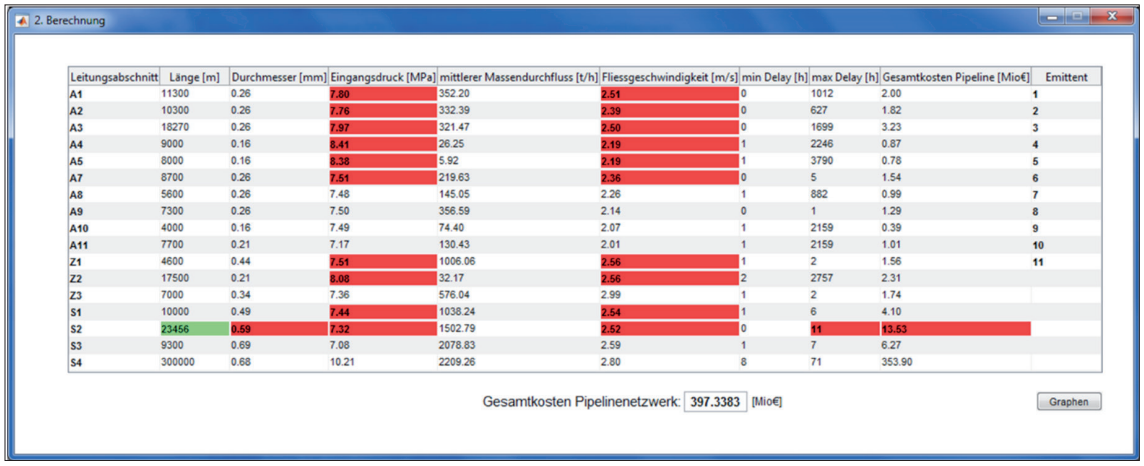


Abb.16: Aktuelle Version der Benutzeroberfläche des Gesamtmodells. Die Auslegung des Pipelinenetzes wurde bereits integriert.

In der Benutzeroberfläche können bisher Auslegungsparameter für das Pipelinenetz angepasst werden. Dazu gehören bspw. Abschnittslänge und maximale Fließgeschwindigkeit in den einzelnen Abschnitten sowie die Möglichkeit einen Rohrdurchmesser vorgeben zu können. Es sind zusätzlich Art und Position der Emittenten frei wählbar. Die rot markierten Einspeisepunkte in das Pipelinenetzwerk können frei mit vordefinierten

Emittenten belegt werden. Für jeden Emittenten ist ein Jahresgang für Massenstrom und CO_2-Strom-Zusammensetzung hinterlegt. Die Definition der verwendeten Massenflüsse und Zusammensetzungen der abgeschiedenen CO_2-Ströme wurde von der TUHH erstellt und wird während der Projektlaufzeit weiter verfeinert (vgl. Kap. 2.1.2).

Abb. 17 zeigt die Ausgabe der Ergebnisse eines Berechnungsdurchganges in einem Fenster der Benutzeroberfläche. Es sind Informationen zu Geometrie, Strömungsverhalten und Kosten der Pipelineabschnitte enthalten. Es besteht die Möglichkeit, Ergebnisse einer Szenarienbetrachtung miteinander zu vergleichen. Im gezeigten Beispiel wurde die Länge eines Pipelineabschnittes verändert. Nach einer erneuten Berechnung ergeben sich ein verändertes Strömungsverhalten und eine veränderte Pipeline-Geometrie in verschiedenen Pipelineabschnitten.



Leitungsabschnitt	Länge [m]	Durchmesser [mm]	Eingangsdruck [MPa]	mittlerer Massendurchfluss [t/h]	Fliessgeschwindigkeit [m/s]	min Delay [h]	max Delay [h]	Gesamtkosten Pipeline [Mio€]	Emittent
A1	11300	0.26	7.80	352.20	2.51	0	1012	2.00	1
A2	10300	0.26	7.76	332.39	2.39	0	627	1.82	2
A3	18270	0.26	7.97	321.47	2.50	0	1699	3.23	3
A4	9000	0.16	8.41	26.25	2.19	1	2246	0.87	4
A5	8000	0.16	8.38	5.92	2.19	1	3790	0.78	5
A7	8700	0.26	7.51	219.63	2.36	0	5	1.54	6
A8	5600	0.26	7.48	145.05	2.26	1	882	0.99	7
A9	7300	0.26	7.50	356.59	2.14	0	1	1.29	8
A10	4000	0.16	7.49	74.40	2.07	1	2159	0.39	9
A11	7700	0.21	7.17	130.43	2.01	1	2159	1.01	10
Z1	4600	0.44	7.51	1006.06	2.56	1	2	1.56	11
Z2	17500	0.21	8.08	32.17	2.56	2	2757	2.31	
Z3	7000	0.34	7.36	576.04	2.99	1	2	1.74	
S1	10000	0.49	7.44	1038.24	2.54	1	6	4.10	
S2	23456	0.59	7.32	1502.79	2.52	0	11	13.53	
S3	9300	0.69	7.08	2078.83	2.59	1	7	6.27	
S4	300000	0.68	10.21	2209.26	2.80	8	71	353.90	

Abb. 17: Ergebnisse und Rahmenbedingungen der Pipelineauslegung. Die markierten Felder heben Unterschiede zwischen zwei Berechnungsdurchläufen hervor. Grün markiert sind Veränderungen der Ausgangsparameter, rot markiert sind dadurch beeinflusste Ergebnisse.

In einem weiteren Ausgabefenster werden die zeitlich variablen CO_2-Strom-Zusammensetzungen in den Pipelineabschnitten graphisch dargestellt. Die in Abb. 18 gezeigten Begleitstoffkonzentrationen sind die Werte am Eingangspunkt zur Sammelpipeline. Die Begleitstoffkonzentrationen verändern sich durch die Vermischung der CO_2-Ströme der elf Emittenten mit fluktuierenden Pipeline-Massenströmen. Mit der Änderung der Begleitstoffkonzentrationen gehen Schwankungen in den thermophysikalischen Eigenschaften der CO_2-Ströme einher, wie sie in Abb. 19 dargestellt sind. Diese Daten liegen für jeden Pipelineabschnitt vor.

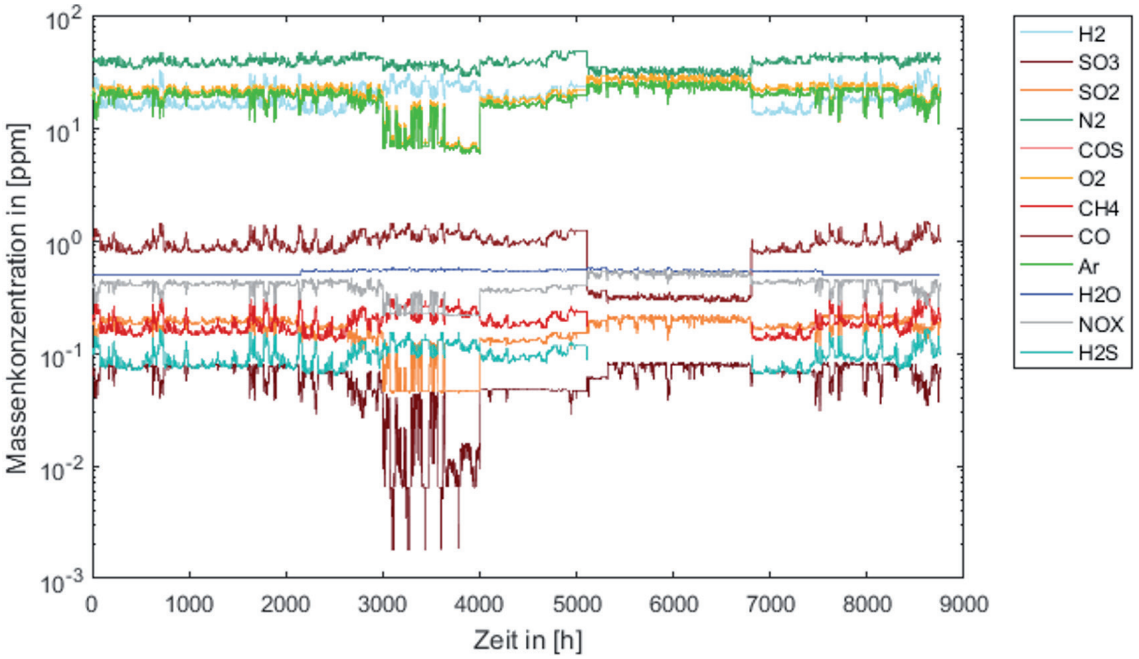


Abb. 18: Konzentrationen verschiedener Begleitstoffe am Eingang der Onshore-Sammelleitung (Länge: 300 km).

Zu den Ergebnissen eines Berechnungsdurchlaufes zählen auch stundengenaue Angaben zu den Massenströmen und den damit verbundenen schwankenden Durchflusszeiten der CO_2-Ströme durch die einzelnen Pipelineabschnitte. Auf der Grundlage dieser Aufenthaltszeiten kann mit Hilfe einer kinetischen Reaktionssimulation (siehe Kap. 4.1.1) die chemische Umwandlung der eingehenden Begleitstoffe ermittelt werden. Das Gesamtmodell ist damit in der Lage, nicht nur über die zeitlich schwankenden Massenströme Aussagen zu treffen, sondern auch über die chemische Stabilität einzelner CO_2-Begleitstoff-Gemische und die resultierenden Zusammensetzungen der CO_2-Ströme. Dies ist in einer ersten Beispielrechnung für die CO_2-Ströme in der Sammelpipeline (Aufenthaltszeiten ~ 28 h - 100 h) durchgeführt worden. Die Korrelationen zwischen den Konzentrationen ausgewählter Begleitstoffe bzw. deren Reaktionsprodukten am Ende der Sammelpipeline sind in Abb. 20 dargestellt.

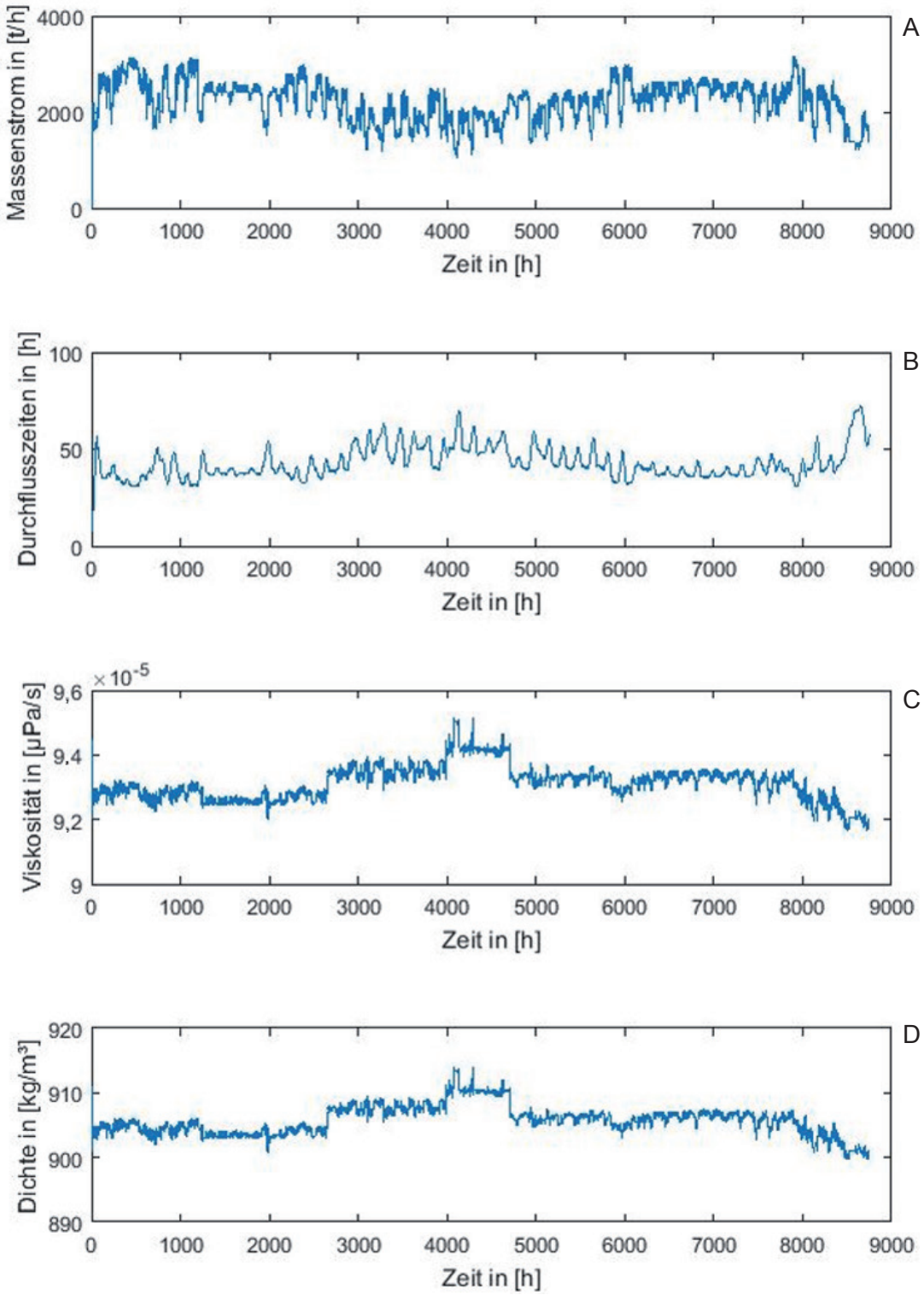


Abb. 19: Berechnete Jahresverläufe A) des Pipeline-Massenstroms, B) der Durchflusszeiten für die jeweiligen CO_2-Ströme, C) der Viskosität und D) der Dichte der transportierten CO_2-Ströme in der Sammelleitung.

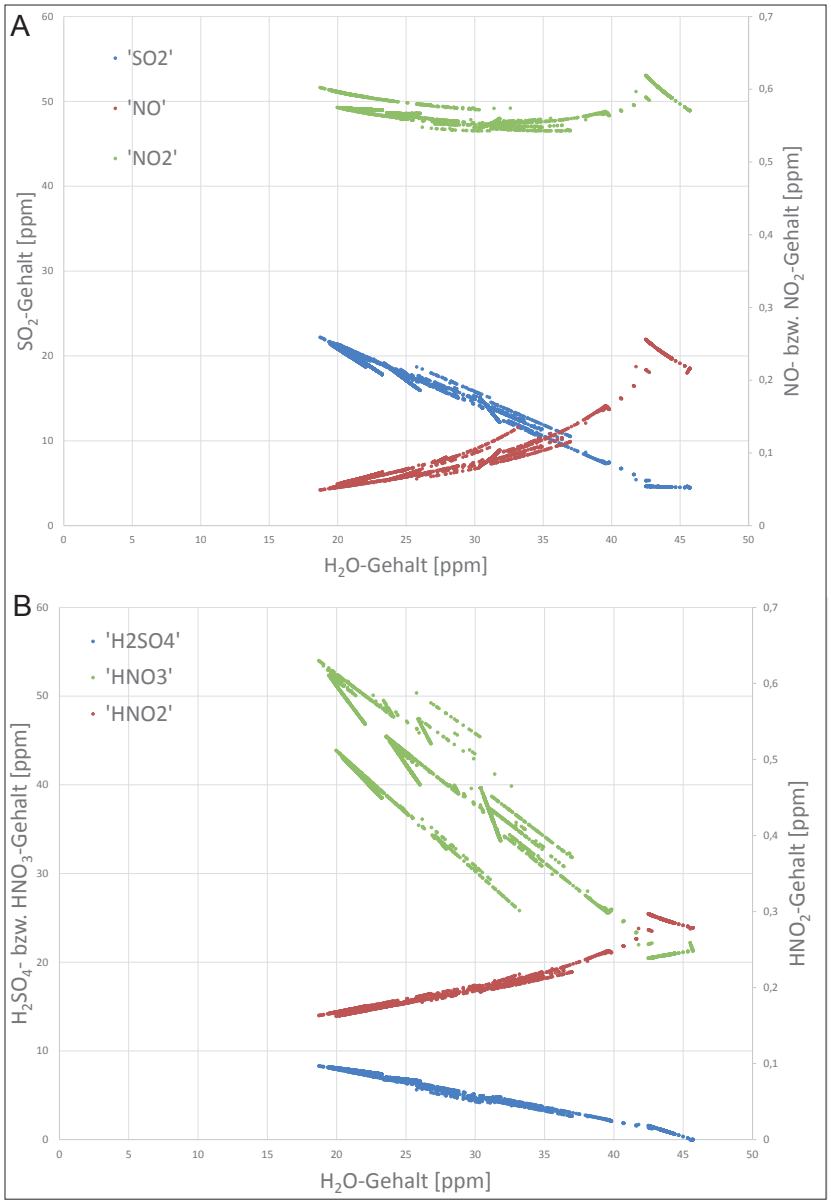


Abb. 20: Korrelationen der berechneten Anteile ausgewählter Begleitstoffe (SO_2, NO_2, NO; A) und deren Reaktionsprodukte (H_2SO_4, HNO_3, HNO_2; B) mit dem H_2O-Gehalt am Ende der Sammelpipeline (onshore).

Diese Korrelationen zeigen den dominierenden Einfluss des H_2O-Gehaltes auf die chemische Stabilität des CO_2-Stroms (im Rahmen des betrachteten Reaktionsnetzwerkes). Unter Transportbedingungen, bei denen noch vergleichsweise hohe H_2O-Gehalte das Ende der Sammelpipeline erreichen, finden sich die geringsten Säuregehalte sowie die höchsten NO_x-Konzentrationen im CO_2-Strom am Ende der Sammelpipeline. Dies ist beispielsweise auf geringe, initiale SO_x-Gehalte, geringere O_2-Gehalte des CO_2-Stroms oder kürzere Verweildauern in der Pipeline (d. h. Zeiträume großen Massenflusses) zurückzuführen. Die initialen SO_2- und SO_3-Gehalte sind untereinander aufgrund der Eingangsdaten im Ausgangsszenario (Kap. 2.1.2) stark positiv korreliert. Da kein nennenswerter Umsatz von

SO_2 mit H_2O stattfindet, sind hohe H_2O-Gehalte am Ende der Sammelpipeline demzufolge vor allem durch niedrige, initiale SO_3-Gehalte bedingt.

Insgesamt sind geringe H_2O-Gehalte als ein Hinweis auf größere, säurebildende Stoffumsetzungen anzusehen. NO und NO_2 sind generell nur in geringen Restkonzentrationen im CO_2-Strom am Ende der Sammelpipeline zu erwarten, da die Verweilzeiten in der Pipeline, praktisch unabhängig von den Einspeisebedingungen der einzelnen Emittenten, für eine vollständige Stoffumsetzung ausreichen. Die durch die Addition von H_2O an NO_2 gebildete HNO_2 ist nur ein metastabiles Zwischenprodukt, das wieder zu NO, NO_2 und H_2O zerfallen kann und dessen Gehalte folglich stark mit dem vorhandenen (d. h. nicht durch SO_2 und SO_3 verbrauchten) Gehalt an H_2O korreliert ist.

Die chemischen Umwandlungsprozesse sind in Zeiten des Stillstands in den Pipelines, also in Zeiten, in denen kein CO_2 abgeführt werden muss, von besonderem Interesse. Der CO_2-Strom ruht dann in der Pipeline, es sind Kondensationsprozesse und ein besonderer Einfluss auf das Korrosionsverhalten des Pipelinematerials zu erwarten. Dies würde wiederum die Betriebskosten durch verkürzte Wartungsintervalle beeinflussen.

3.1.3 Identifizierung von Verfahren zur Massenstrommessung

(Martin Pumpa, Stefan Schütz, DBI)

Nach einer durchgeführten Literaturrecherche erfolgte eine intensive Diskussion mit der Firma KRONE Messtechnik (Leipzig). Es konnte ein geeignetes Messsystem auf der Grundlage von Ultraschallmessungen identifiziert werden, um in den bisher vorliegenden CO_2-Strömen exakte Aussagen über den transportierten Massenstrom zu gewährleisten. Das Verfahren der Ultraschall-Durchflussmessung für Flüssigkeiten ist ein aktuell verwendetes Messverfahren mit einigen Vorteilen gegenüber konkurrierenden Verfahren wie zum Beispiel der Coriolis-Massenstrommessung. Ein Vorteil der Ultraschall-Durchflussmessung ist, dass die Ergebnisse unabhängig von der Zusammensetzung des CO_2-Stroms sind, solange es nicht zu einem Phasenübergang oder zu Bläschenbildung kommt. Durch die Verwendung mehrerer, auch gegenläufiger Messstrecken ist die Messung der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig von einer Referenzmessung für die Ultraschallgeschwindigkeit. Während der Messung können jedoch sehr wohl Variationen in der Ultraschallgeschwindigkeit entlang der einzelnen Messstrecken detektiert werden. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, die Stabilität der CO_2-Ströme zu überprüfen und eventuelle Probleme frühzeitig zu erkennen. Weitere Vorteile der Ultraschallmessgeräte sind ihre hohe Messgenauigkeit und ihr geringer Preis.

3.1.4 Prognoseberechnung zur Geländeverformung

(Norbert Böttcher, Jobst Maßmann, BGR)

Basierend auf dem bereits erstellten geologischen Modell wird mit thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelten numerischen Modellberechnungen eine mögliche Geländeverformung prognostiziert werden. Mit diesem Ansatz wird es möglich sein, Deformationen im Untergrund und an der Oberfläche, bedingt durch die Injektion im Speicherhorizont, örtlich aufgelöst szenarienabhängig zu berechnen. Wechselwirkungen zwischen den mechanischen und hydraulischen Prozessen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Eigenschaften im Speicherhorizont und in dessen Umgebung werden bei diesem Ansatz berücksichtigt. Durch die zeitliche und örtliche Diskretisierung des Gebiets um die Injektionsstelle können Auswirkungen von Variationen der Injektionsmenge und deren zeitlichen Verlaufs sowie der Geometrie der Bohrung im Injektionsbereich (horizontal/vertikal) berechnet werden. Die gekoppelte Betrachtung von hydraulischen Drücken und Deformationen bedingt eine arbeitsfeldübergreifende Bearbeitung. Für eine ausführliche Darstellung der Entwicklung des mathematischen Modells wird hier daher auf Kap. 6.1.2 verwiesen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Implementierung des mathematischen Ansatzes noch nicht abgeschlossen, sodass hier noch keine Ergebnisse zu diesem Themenbereich präsentiert werden können.

3.2 Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Transportnetz und Gesamtmodell“

(Stefan Schütz, DBI, und das AF1-Team)

Nach aktuellem Stand der Untersuchungen ergibt sich für das Transportnetz das Bild, dass die thermophysikalischen Eigenschaften der zu transportierenden CO_2-Ströme maßgeblich die Investitions- und Betriebskosten der Anlagen bestimmen. Daher sind die Begleitstoffe in den CO_2-Strömen dahin gehend zu untersuchen, welche dieser Stoffe den größten Einfluss auf die thermophysikalischen Eigenschaften haben. Zu erwartende chemische Umwandlungsprozesse sind in ersten Ansätzen mit in die Modellierung eingeflossen, damit ist die Grundlage für detailliertere Betrachtungen gelegt. Das Gesamtmodell befindet sich in einer Phase, in welcher erste Ergebnisse geliefert werden können. Aktuell wird in Absprache mit den Forschungspartnern daran gearbeitet, noch fehlende Einflussgrößen in die Berechnungen aufzunehmen. Dadurch wird der Detailgrad erhöht, und die jeweiligen Partner können besser mit fachspezifischen Ergebnissen unterstützen bzw. unterstützt werden. Konkrete Empfehlungen können zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgegeben werden.

3.3 Weitere Arbeiten

(Stefan Schütz, DBI, und das AF1-Team)

Weiterentwicklung des Gesamtmodells:

- Es wird stetig an der Weiterentwicklung des Gesamtmodells gearbeitet. Dies geschieht in Rücksprache mit den einzelnen Partnern. Dabei werden insbesondere folgende Informationen ausgetauscht:
  - Welche Daten werden für die spezifischen Untersuchungen der einzelnen Partner benötigt (z. B. Informationen über Zusammensetzungen nach dem Pipeline-/Schiffstransport am Bohrkopf)?
  - Welche Daten können für das Gesamtmodell bereitgestellt werden (z. B. Korrosionsgeschwindigkeiten, korrosionsbedingte Änderungen der Rohrrauigkeiten)?
- Die in Abb. 15 gezeigten Abhängigkeiten zwischen passiven und aktiven Parametern werden durch eine intensive Diskussion mit allen Forschungspartnern gewichtet und in zukünftige Sensitivitätsbetrachtungen einbezogen werden. Ziel ist es, die in Abb. 15 gezeigte Vernetzung möglichst umfangreich in die Modellierung des Gesamtmodells aufzunehmen.
- Zur Dokumentation wird eine vollständige Liste der verwendeten Parameter des Gesamtmodells erstellt.
- Entsprechend der programmtechnischen Weiterentwicklung wird auch die Benutzeroberfläche für die Ein- und Ausgabe stets angepasst.
- Weiterentwicklungen im Transportmodell werden stets implementiert.

Transportnetzauslegung:

- Nach der CO_2-Abtrennung und -Kompression auf den notwendigen Eingangsdruck in die Pipeline befindet sich die Fluidtemperatur nach aktuellem Stand der Absprachen weit über dem Niveau der Bodentemperatur. Ein Einfluss der Wärmeübertragung auf die Fluideigenschaften und damit verbunden auf die Pipelineauslegung wird im Vorfeld einer möglichen Integration des Temperatureinflusses bzw. der Wärmeübertragung in das Gesamtmodell durch eine Sensitivitätsanalyse für die Pipeline (onshore/offshore) getestet.

– Es sind vertiefende Arbeiten zu chemischen Umwandlungsprozessen im CO_2-Strom innerhalb des Transportnetzes und zum Umgang mit den Reaktionsprodukten und deren Einfluss auf das Gesamtsystem durchzuführen.

– Es erfolgt eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich des Einflusses verschiedener Parameter, wie z. B. CO_2-Strom-Zusammensetzung, Druckschwankungen, Pipelinematerial, auf das Risswachstum.

– Die Übergabeschnittstelle zwischen Pipelinenetz und Schiffstransport wird in das Gesamtmodell eingebunden.

Schiffstransport:

– Berechnung des elektrischen und des thermischen Energiebedarfs für die Injektion beim Schiffstransport.

– Berechnung der anfallenden Menge an Boil-Off-Gas und Bestimmung des zur Rückverflüssigung benötigten Energiebedarfs.

– Dimensionierung des Onshore-Zwischenspeichers in Abhängigkeit der zu transportierenden CO_2-Menge und der Entfernung zwischen Hafen und Injektionsstelle.

Wirtschaftliche Betrachtungen:

– Der Bedarf von Zwischenverdichtern in der Pipelinenetzstruktur wurde noch nicht in die Berechnungen einbezogen. Die Auslegung von entsprechenden Verdichtern/Pumpen wird zukünftig mit in das Modell und die Kostenbetrachtungen einfließen.

– Berücksichtigung des Einflusses von Art und Menge der Begleitstoffe auf die Wartungs- und Instandhaltungskosten.

– Kostenzusammenstellung für Schiffstransport und Vergleich der Kosten der Offshore-Pipeline gegenüber dem Schiffstransport.

– Ergänzende Zusammenstellung von Kosten für bislang noch nicht berücksichtigte Abschnitte/Prozesse der CCS-Prozesskette.

Prognoseberechnungen zur Geländeverformung:

Aufbauend auf den Arbeiten in den Arbeitsfeldern 0 und 4 werden die durch die Injektion induzierten mechanischen Spannungen und Verzerrungen im Speicherhorizont, sowie die sich dadurch möglicherweise ergebenden Deformationen der Geländeoberfläche berechnet.

4 Arbeitsfeld: Spezifische Systemdaten (AF2)

(Sebastian Schulz, ET, und das AF2-Team)

- Der pH-Wert einer wässrigen Lösung nimmt durch das Einlösen von CO_2 mit zunehmendem Druck stärker ab.
- Ein Anteil von ~400 ppm SO_2 in der CO_2-Phase hat keinen signifikanten Einfluss auf die Absorptionskinetik und die Löslichkeit von CO_2 in reinem Wasser. Der pH-Wert ist um etwa 1,5 Einheiten kleiner im Vergleich zu Experimenten mit reinem CO_2.
- In Einlösungsexperimenten mit CO_2 und SO_2 in reinem Wasser bei einem Partialdruck (pCO_2) von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K gibt es keine Hinweise auf eine Disproportionierung von SO_2 im betrachteten Zeitraum. Es finden nur Hydratation und partielle Oxidation von SO_2 statt.
- Der unter den oben genannten Druck- und Temperaturbedingungen ermittelte Massetransferkoeffizient K_L von SO_2 aus der CO_2-Phase in die wässrige Phase ist etwa zwei bis drei Mal so groß wie der von CO_2.
- Die Benetzbarkeit des Systems bestehend aus einer wässrigen Lösung auf einer Metalloberfläche in einer CO_2-Atmosphäre nimmt mit steigendem Druck ab.
- Die numerische Simulation von chemischen Reaktionen im CO_2-Strom zeigt die große Bedeutung des H_2O-Gehaltes für die mögliche Bildung von Säuren aus den Begleitstoffen auf.
- Bei H_2O-Gehalten von 50 ppm wird weder unter Normal- noch unter Hochdruck eine Säurekondensation beobachtet.

Dieses Arbeitsfeld steht in engem Zusammenhang mit allen anderen Arbeitsfeldern, da es nicht nur auf Informationen bzw. Festlegungen verschiedener Parameter in dem Ausgangsszenario angewiesen ist, sondern seinerseits physikalische und chemische Parameterwerte liefert, die von anderen Arbeitsfeldern benötigt werden, um Simulationen oder Experimente durchzuführen.

4.1 Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse

(Sebastian Schulz, ET, und das AF2-Team)

Es wurden bislang folgende Punkte untersucht:

– Reaktivität von Begleitstoffen im CO_2-Strom,

– Absorptionskinetik von CO_2-SO_2-Mischungen in Wasser,

– Benetzungseigenschaften von wässrigen Lösungen auf metallischen Oberflächen in CO_2-Atmosphäre,

– In-situ-pH-Wert-Messung bei der Einlösung von CO_2 in Wasser,

– Berechnung von Säuretaupunkten in verschiedenen CO_2-Begleitstoff-Mischungen.

Im Folgenden werden die einzelnen Arbeiten und deren Ergebnisse genauer präsentiert. Dabei wird jeweils zunächst der experimentelle Aufbau bzw. Modellansatz erklärt, bevor die Ergebnisse dargestellt werden.

4.1.1 Reaktivität von Begleitstoffen und chemische Reaktionen im CO_2-Strom

(Andreas Kratzig, BAM, Jan Lennard Wolf, BGR)

Chemische Verbindungen besitzen unter sich ändernden thermodynamischen und/oder kinetischen Bedingungen die Fähigkeit, chemische Reaktionen mit anderen Stoffen einzugehen. Dieses Reaktionsvermögen ist keine Stoffkonstante, sondern hängt von der Art und Anzahl der Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen (Druck p, Temperatur T, Konzentration c) ab. Die Stoffe können qualitativ durch ihre Stabilität bzw. Reaktionsfreudigkeit beschrieben werden, wobei zwischen reaktiven und stabilen, d. h. wenig reaktionsfreudigen, Stoffen unterschieden wird. Die in den experimentellen Untersuchungen im Projekt CLUSTER eingesetzten Begleitstoffe (siehe Kap. 2.1.2) können anhand ihrer chemischen Reaktivität in thermodynamisch-kinetisch inaktive bzw. „nahezu“ inaktive (N_2, Ar bzw. CO, H_2) sowie „reaktive“ (SO_2, NO_2, H_2S, O_2, H_2O) Stoffe unterteilt werden.

Zur vorläufigen Untersuchung der CO_2-Strom-Stabilität wurde ein auf der Software OCTAVE/MATLAB-basierendes Programm geschrieben (BGR-interne Programmentwicklung, J. L. WOLF), das die chemischen Reaktionen durch Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze numerisch simuliert. Auf Basis der NIST-Datenbank (MANION et al. 2017) wurden mögliche chemische Reaktionen der Begleitstoffe ausgewählt und implementiert. Dabei wurde die Gültigkeit der in der NIST-Datenbank hinterlegten Ratengleichungen erster und zweiter Ordnung

für die in der Pipeline (und dem geologischen Speicher) vorliegenden p-T-Bedingungen angenommen. Die Auswirkung der erhöhten Drücke auf die Reaktionsraten beschränkt sich nur auf die typischerweise im Vergleich zu Atmosphärenbedingungen entsprechend höheren Teilchendichten.

Die folgende Auflistung stellt eine Auswahl von im CO_2-Strom möglichen und dominierenden chemischen Reaktionen dar. Insgesamt wurden während der Programmentwicklung über 50 überwiegend oxidierende Reaktionen betrachtet.

SO_2, O_2 und H_2O

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ (RG 1)

$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$ (RG 2)

$2\ H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2\ H_2SO_4$ (RG 3)

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (RG 4)

NO_2, O_2 und H_2O

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$ (RG 5)

$2\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ (RG 6)

$2\ HNO_2 \rightarrow H_2O + NO + NO_2$ (RG 7)

$HNO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$ (RG 8)

NO_2, SO_2, O_2 und H_2O

$NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO$ (RG 9)

H_2S und H_2O

$H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$ (RG 10)

(nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von O_2 im System)

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der reaktiven Spezies wurde eine Temperatur von 283 K in der Pipeline und eine Fluiddichte von 820 kg/m³ angenommen (siehe Kap. 2.1.1 sowie Kap. 3.1.1).

In dem MATLAB-Programm wird angenommen, dass sich die niedrigst-konzentrierten, intermediären Spezies, wie z. B. O-Atome oder OH-Radikale, quasistationär verhalten, d. h. dass ihre Konzentrationen während der Simulationszeit nahezu konstant bleiben. So kann beispielsweise die Reaktion 2. Ordnung

$SO_2 + O \rightarrow SO_3$ mit $r = k \cdot [SO_2] \cdot [O]$ (Gl. 1)

durch eine Reaktion 1. Ordnung

$SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3$ mit $r = k' \cdot [SO_2]$ (Gl. 2)

und $k' = k \cdot [O]_{qss}$ (Gl. 3)

ersetzt werden, wodurch sich die Berechnung vereinfacht und somit größere Zeitschrittlängen und folglich akzeptable Simulationszeiträume ermöglicht werden. Die beispielhafte Untersuchung der Stabilität der CO_2-Strom-Zusammensetzung „SKOxy“ (Kap. 2.1.2) über einen Zeitraum von 100 h (= maximale Verweildauer des CO_2-Stroms innerhalb der Sammelpipeline) zeigte hierbei folgende Ergebnisse:

– Jegliches, initial vorhandenes SO_3 setzt sich mit vorhandenem H_2O in wenigen Sekunden direkt zu H_2SO_4 um.

– SO_2 bleibt weitgehend stabil, lediglich 0,26 % des initial vorhandenen SO_2 werden zu SO_3 umgesetzt, welches wiederum direkt zu H_2SO_4 weiter reagiert, sobald zusätzliches H_2O verfügbar ist (z. B. aus dem HNO_2-Zerfall, s. u.).

– NO wird aufgrund der hohen Teilchendichte schnell, d. h. innerhalb von 10 - 20 s, zu NO_2 oxidiert.

– Alles weitere H_2O wird als HNO_2 und HNO_3 gebunden (RG 6).

– HNO_2 wandelt sich langsam in HNO_3 um, wobei durch den HNO_2-Zerfall (Reaktion 7) langsam H_2O freigesetzt wird, das dann wiederum zur Schwefelsäurebildung beiträgt (s. o.).

– Testweise hinzugefügter H_2 (100 ppm) hat bislang aufgrund der Auswahl an berücksichtigten Reaktionen praktisch keinen Einfluss auf die Produktverteilung (Bildung von Ammoniak (NH_3; ~ $1 \cdot 10^{-16}$ ppm).

– Über die Bildung bzw. die Stabilität von H_2S und H_2SO_3 lassen sich noch keine Aussagen machen, da hierfür keine kinetischen Daten vorliegen.

Zu den Reaktivitäten der Begleitstoffe im CO_2-Strom liegen momentan noch keine Ergebnisse experimenteller Untersuchungen vor, mit denen die berechneten Informationen verglichen werden könnten.

4.1.2 Absorptionskinetik von CO_2 und CO_2-SO_2-Gemischen in Wasser

(Philipp Amshoff, Thomas Weger, Christian Ostertag-Henning, BGR)

Es wurden Experimente zur Absorptionskinetik von CO_2 und CO_2-SO_2-Gemischen in Wasser unter den im Ausgangsszenario festgelegten Druck- und Temperaturbedingungen (p = 16 MPa und T = 333 K) für den geologischen Speicher durchgeführt. Es konnten bislang sowohl die Löslichkeit von CO_2 als auch die Massetransferkoeffizienten K_L von CO_2 und SO_2 in Wasser ermittelt werden. Darüber hinaus wurde die Speziierung des gelösten Schwefels untersucht, wodurch Rückschlüsse auf Reaktionen wie Hydratation, Oxidation und Disproportionierung von SO_2 gezogen werden können.

Der experimentelle Aufbau der durchgeführten Experimente ist in Abb. 21 skizziert. Die Absorptionsexperimente wurden in einem Druckautoklav „Limbo“ der Firma Büchi AG, Uster, Schweiz, durchgeführt. Dieser besteht aus einem 200 mL Titan-Rührgefäß (T = max. 573 K, p = max. 20 MPa), einem Rührwerk (cyclone 075) und einem elektrischen Heizmantel (limbo350, 230V). Alle produktberührenden Metallteile bestehen aus Titan. Das effektive Gesamtvolumen des geschlossenen Autoklaven beträgt 222 mL. Dieser wurde vor einem Experiment jeweils mit 125 mL entgastem Wasser gefüllt und mit He gespült, um den Eintrag von O_2 aus der Luft zu minimieren. Alle übrigen Leitungen wurden mit CO_2 gespült. Der Autoklav wurde auf 333±0,5 K erwärmt. Für den Druckaufbau im Autoklav wurde in einem ersten Schritt flüssiges CO_2 mit zwei Spritzenpumpen (Teledyne ISCO 500D) auf 16 MPa verdichtet. Das CO_2 wurde dann in den Autoklav überführt und das Rührwerk wurde eingeschaltet. Bei Experimenten mit einem CO_2-SO_2-Gemisch wurde zunächst ein CO_2-Partialdruck von 12 MPa im Autoklav aufgebaut. Dann wurde CO_2 mit einer definierten Menge SO_2 (~0,76 mmol, entspricht 400 ppm bezogen auf die Stoffmenge an CO_2 zu Versuchsbeginn) gemischt und dieses Gemisch wurde in den Autoklav bis zu einem Druck von 16 MPa überführt. In regelmäßigen Abständen über einen Zeitraum von bis zu 24 Stunden wurde die wässrige Phase beprobt.

Mit einer pH-Sonde wurde der pH-Wert ex situ gemessen. Die Menge CO_2, die aus der wässrigen Phase ausgaste, wurde mit einem Gaschromatographen (Agilent µ-GC 490) quantifiziert und so wurde die gelöste Stoffmenge an CO_2 berechnet. Nach einer modifizierten Methode von RETHMEIER et al. (1997) wurden die Sulfid-, Thiosulfat-, Sulfit- und die Schwefelkonzentration mit einem Hochleistungsflüssigchromatograph mit Fluoreszenzdetektor (Agilent 1200) gemessen. Die Sulfatkonzentration wurde ionenchromatographisch bestimmt.

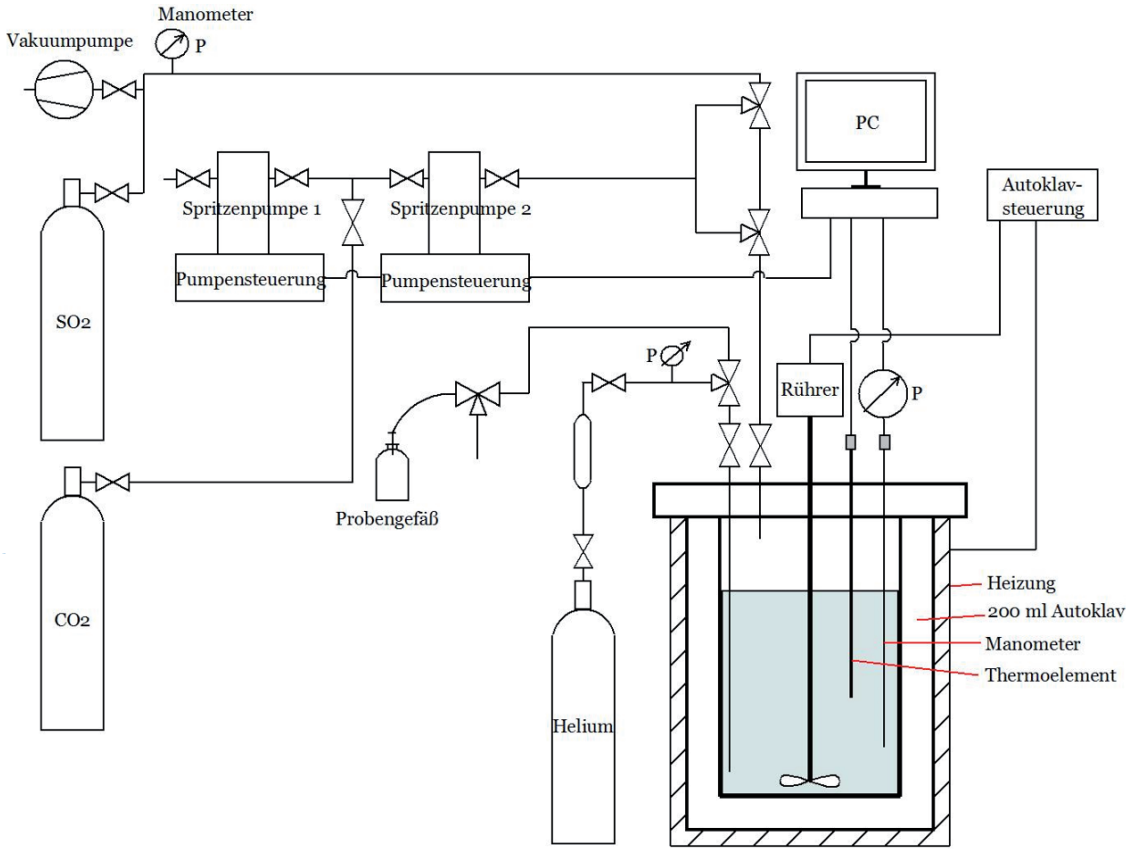


Abb. 21: Skizze des experimentellen Aufbaus für Absorptionsexperimente von CO_2-Begleitstoff-Gemischen in Wasser oder wässriger Salzlösung unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur.

Ergebnisse: CO_2-H_2O-Experimente

Der zeitliche Verlauf der in Wasser gelösten CO_2-Konzentration $c_{L,CO2}$ ist in Abb. 22 für verschiedene Rührgeschwindigkeiten U dargestellt. Mit zunehmender U ist die Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,CO2}$ schneller erreicht. Bei ausgeschaltetem Rührwerk hat sich das Gleichgewicht zwischen CO_2- und Wasserphase nach ca. 5 h eingestellt. Bei U = 240 upm ist das Gleichgewicht bereits nach ca. 1,5 h erreicht. Die Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,CO2}$ in der wässrigen Phase beträgt 1,179±0,015 mol·L^{-1} (p_{CO2} = 16 MPa und T = 333 K). Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung der gemessenen Konzentration $c_{eq,CO2}$ aus fünf verschiedenen Experimenten. Theoretische Berechnungen von DUAN & SUN (2003) ergeben unter diesen Bedingungen eine CO_2-Löslichkeit von 1,179 mol·L^{-1}. Die experimentellen Daten wurden mit der Funktion

$$c_L = c_{eq}\left(1 - \exp\left(-K_L a \cdot \frac{V_0}{V_t} \cdot t\right)\right) \qquad \text{(Gl. 4)}$$

gefittet, um so den Massetransferkoeffizient K_L zu ermitteln. In Gl. 4 ist c_L die in der wässrigen Phase gelöste Konzentration, c_{eq} die Konzentration in der wässrigen Phase, welche im Gleichgewicht mit der Gasphase ist, K_L der Massetransferkoeffizient, a die

Oberfläche der wässrigen Phase geteilt durch das Volumen der wässrigen Phase, V_0 das Volumen der wässrigen Phase zu Versuchsbeginn und V_t das Volumen zum Zeitpunkt t.

Die hydrodynamischen Bedingungen haben einen starken Einfluss auf die Absorptionsrate eines Gases (HUTCHINSON & SHERWOOD 1937, NOYES et al. 1992, VERSTEEG et al. 1987). Da bereits viele Parameter in den Experimenten variiert werden, wurde für weitere Experimente eine Rührgeschwindigkeit von 240 upm festgelegt. Bei dieser ist eine gute Durchmischung der wässrigen Phase gewährleistet, wobei die Oberfläche der wässrigen Phase noch glatt ist und sich auch kein Trichter ausbildet. So kann auch verhindert werden, dass Gasblasen in die wässrige Phase gelangen.

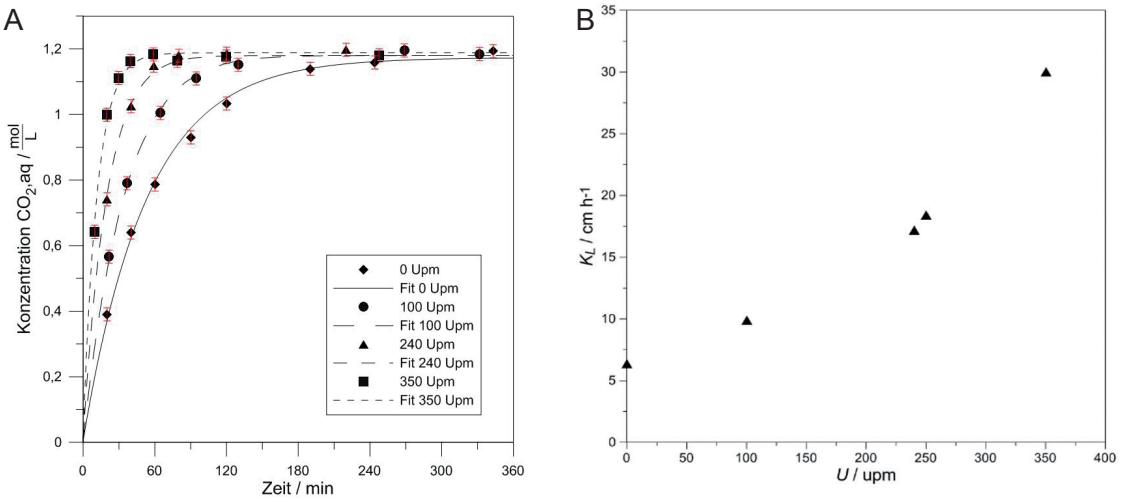


Abb. 22: A) CO_2-Konzentration in der wässrigen Phase in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Konzentration nach Einstellung des Gleichgewichts. B) Massetransferkoeffzient $K_{L,CO2}$ bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten.

Ergebnisse: CO_2-SO_2-H_2O-Experimente

Bei diesen Experimenten wurde der CO_2-Phase SO_2 beigemischt. Der Stoffmengenanteil an SO_2 (y_{SO2}) in der CO_2-Phase betrug zu Beginn des Versuches etwa 400 ppm. In Abb. 23 ist die in Wasser gelöste CO_2-Konzentration aus drei CO_2-SO_2-H_2O-Experimenten gegen die Zeit aufgetragen. Die CO_2-Absorptionskurven konnten innerhalb der experimentellen Fehler reproduziert werden: Bei den Experimenten mit CO_2-SO_2-Gemischen ist kein signifikanter Unterschied in der CO_2-Absorptionskurve im Vergleich zu den CO_2-H_2O-Experimenten zu sehen. Nach ca. 80 min. hat sich das Gleichgewicht zwischen gelöstem CO_2 und der CO_2-Phase eingestellt. Die Konzentration an gelöstem CO_2 (CO_2,aq) nimmt also nicht weiter zu.

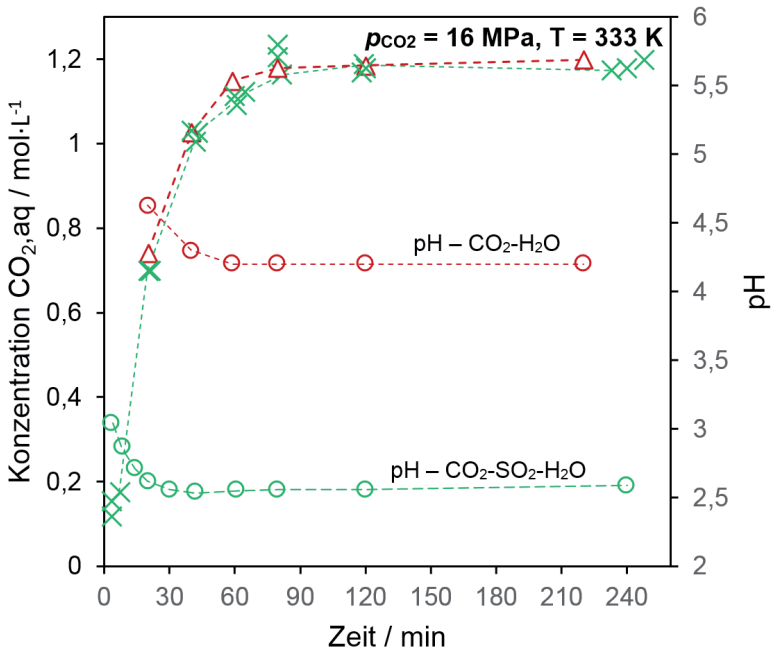


Abb. 23: Gelöste CO_2-Konzentration und pH-Wert in Abhängigkeit der Zeit. Rote Dreiecke: CO_2-H_2O-Experiment; grüne Kreuze: drei CO_2-SO_2-H_2O-Experimente. Die Symbole sind größer als die Fehlerbalken.

Der in dem System CO_2-SO_2-H_2O gemessene pH-Wert beträgt ~2,5. Er ist somit etwa um 1,5 Einheiten niedriger als bei Experimenten ohne SO_2. Die pH-Abnahme kann durch die Hydratation von absorbiertem SO_2 und der Bildung von schwefliger Säure bzw. Hydrogensulfit erklärt werden:

$$SO_2(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H^+(aq) + HSO_3^-(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \quad \text{(RG 11)}$$

Die Aktivitätskoeffizienten sowie die Gleichgewichtskonstanten der Hydratation unter den Versuchsbedingungen sind unbekannt. Daher kann hier nur der qualitative Einfluss von SO_2 auf den pH-Wert beschrieben werden. Unter den sauren Bedingungen ist es jedoch unwahrscheinlich, dass die zweite Protolysestufe der schwefligen Säure vorliegt (GOLDBERG & PARKER 1985). Durch eine Oxidation von absorbiertem SO_2 zu H_2SO_4 nimmt der pH-Wert ebenfalls ab. Es wurde versucht, die Experimente möglichst unter Ausschluss von O_2 durchzuführen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass noch Reste an O_2 im Autoklav vorhanden waren. Insbesondere die Entgasung von Wasser ist mit dem gewählten Verfahren nicht quantitativ (BUTLER et al. 1994). Die Oxidation von in Wasser gelöstem SO_2 durch O_2 kann wie folgt formuliert werden:

$$SO_2(aq) + 0{,}5\ O_2(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad \text{(RG 12)}$$

Da H_2SO_4 eine stärkere Säure ist als H_2SO_3 ($pK_s(H_2SO_4) = -3$; $pK_s(H_2SO_3) = 1{,}96$), ist der Einfluss einer Oxidation (bei äquimolarem Verhältnis) auf die pH-Abnahme stärker als der Einfluss durch Hydratation.

Abb. 24 zeigt die Konzentration von gelöstem Sulfit, Sulfat und Gesamt-Schwefel über einen Versuchszeitraum von 240 min. Jeder Punkt in der Abbildung entspricht einer Probenahme. Die als „Gesamt-Schwefel“ bezeichneten Datenpunkte sind jene Proben, welche in einem geschlossenen Gefäß mit Wasserstoffperoxid zu Sulfat oxidiert wurden. Dabei wurden alle in Lösung befindlichen Schwefelspezies oxidiert. SO_2, welches durch Druckentlastung bei der Probenahme ausgast, löst sich dabei wieder in die flüssige Phase ein und wird ebenfalls oxidiert. Diese Datenpunkte geben also die gesamte absorbierte Stoffmenge an SO_2 pro Volumen wässriger Lösung an. Sie geben jedoch keinen Hinweis auf die Speziierung des Schwefels. Hierzu wurden weitere Proben genommen, aus denen die Sulfit-, Thiosulfat, Sulfid- und Sulfatkonzentrationen bestimmt wurden. Da auch bei diesen Proben ein Teil des gelösten SO_2 ausgasen kann, ist die Summe aus Sulfit- und Sulfatkonzentration in der Regel geringer als die Gesamtkonzentration an absorbiertem SO_2. Dennoch gibt die Bestimmung der Konzentrationen der verschiedenen Schwefelspezies Hinweise auf die ablaufenden Redoxreaktionen.

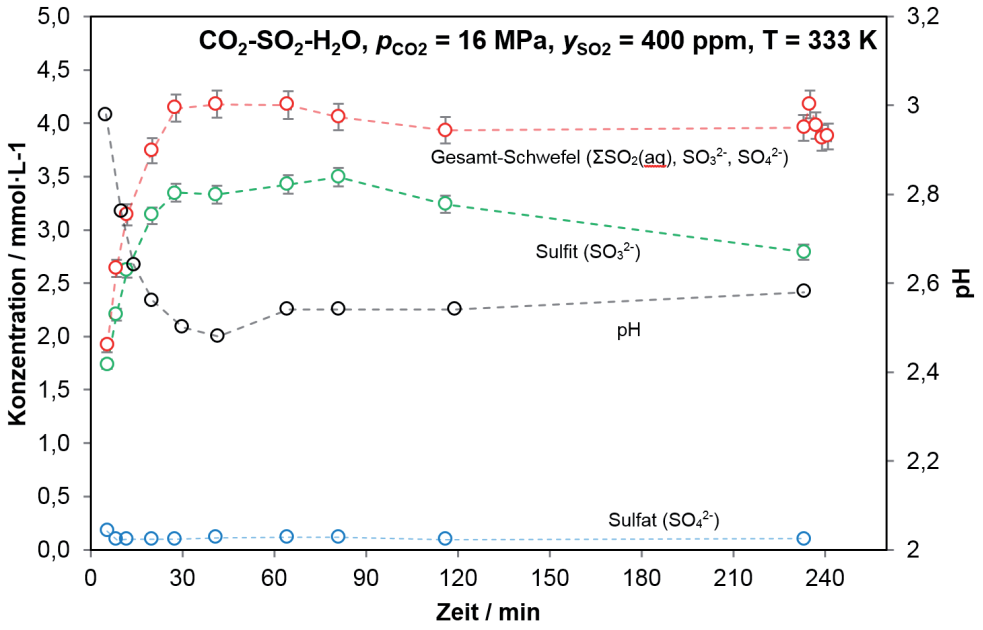


Abb. 24: Verlauf der Konzentration verschiedener Schwefelspezies in der wässrigen Phase mit der Experimentdauer. Die mit „Gesamt-Schwefel“ bezeichneten Daten entstammen einer mit H_2O_2 oxidierten Probe und entsprechen der gesamten absorbierten Stoffmenge an SO_2. Die gemessene Sulfitkonzentration kann durch Ausgasen von SO_2 bei der Probenahme jedoch geringer als die tatsächliche sein.

Der Großteil des absorbierten SO_2 liegt gemäß RG 11 in Lösung als aquatisiertes SO_2 (also von einer Hydrathülle umgebenes SO_2 – SO_2,aq) oder als Hydrogensulfit bzw. Sulfit vor. Es kann nicht zwischen „SO_2,aq“ und hydratisiertem SO_2 unterschieden werden, da bei der analytischen Methode das Gleichgewicht hin zum Sulfit verschoben wird und dieses quantifizert wird. Ein geringer Teil des Gesamt-Schwefels von etwa 10^{-4} mol·L^{-1} liegt als Sulfat gelöst vor. Dies kann sich durch Oxidation mit O_2 (RG 12) oder durch Disproportionierung gemäß

$$4\ SO_2(aq) + 4\ H_2O(l) \leftrightarrow 3\ H_2SO_4(aq) + H_2S(aq) \qquad \text{(RG 13)}$$

bilden (TALMAN 2015). Bei hoher Schwefelkonzentration ist auch die Bildung von elementarem Schwefel möglich:

$$3\ SO_2(aq) + 3\ H_2O(l) \leftrightarrow 2\ SO_4^{2-}(aq) + 0{,}125\ S_8(s) + 4\ H^+(aq) \qquad \text{(RG 14)}$$

In dem beobachteten Zeitraum von 24 h wurde kein Sulfid gebildet. Auch elementarer Schwefel konnte in diesem Zeitraum nicht beobachtet werden. OANA & ISHIKAWA (1966) berichten von einer schnellen Disproportionierung des SO_2 bei 423,15 K, welche jedoch nicht bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte. Da unsere Experimente bei 333 K durchgeführt wurden, kann angenommen werden, dass die Disproportionierung entweder sehr langsam abläuft oder ganz ausbleibt, so dass sich Sulfat nur durch Oxidation mit O_2 bildet.

Der Verlauf der absorbierten SO_2-Konzentration entspricht einer typischen Absorptionskurve. Zu Beginn steigt die Konzentration steil und nahezu linear über einen Zeitraum von 30 min. an. Die Kurve flacht dann ab und nach 40 min. ist das Maximum, die Gleichgewichtskonzentration, erreicht. Mit fortschreitender Zeit ist eine Abnahme der Gesamt-Schwefel- als auch der Sulfitkonzentration zu sehen. Da bei jeder Probenahme etwa 5,5 mL der flüssigen Phase entnommen werden, nimmt das Volumen der CO_2-Begleitstoff-Phase durch Zugabe eines gleichen Volumens CO_2 über die ISCO-Pumpe zur Druckerhaltung zu. Dabei wird die SO_2-Konzentration in der CO_2-Phase verringert und es stellt sich in der wässrigen Phase ein neues Gleichgewicht durch Ausgasung von SO_2 ein. Dieser Effekt wurde in den Daten der Sulfitkonzentration als auch bei denen der Gesamt-Schwefel-Konzentration beobachtet.

Würde sich die gesamte im Autoklaven befindliche Stoffmenge an SO_2 (0,76 mmol) in die wässrige Phase (125 mL) einlösen, so ergäbe sich eine Konzentration von 6,08 mmol/L. Die maximale beobachtete Gesamt-Schwefelkonzentration in der wässrigen Phase beträgt jedoch 4,5 mmol/L. Es ist wahrscheinlich, dass sich das restliche SO_2 in der CO_2-Phase befindet. Diese Stoffmenge kann bisher noch nicht quantifiziert werden, da die Dosierung der SO_2-Menge, die in den Autoklav gegeben wird, noch nicht präzise genug ist. Schätzungsweise befinden sich 70 - 80 % SO_2 in der wässrigen Phase und 30 - 20 % in der CO_2-Phase. Diese Ergebnisse werden durch Ergebnisse der ersten Speziierungsuntersuchungen in ramanspektroskopischen Analysen bei der Einlösung von SO_2 in Wasser unterstützt. Dominant ist dort das Signal des SO_2 gegenüber allen anderen erfassten Schwefelspezies (HS^-, HSO_3^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}).

Massetransferkoeffizienten

Aus den ermittelten Absorptionskurven von CO_2 in Wasser und SO_2 in Wasser wurden die Massetransferkoeffzienten K_L berechnet. Durch Logarithmieren und Umstellen von (Gl. 4) erhält man

$$\ln\left(1 - \frac{c_{eq}}{c_L}\right) \cdot \frac{V_t}{V_0} = - K_L a \cdot t \qquad \text{(Gl. 5)}$$

mit

$$\left(1 - \frac{c_{eq}}{c_L}\right)^{\frac{V_t}{V_0}} = u \qquad \text{(Gl. 6)}$$

Durch Auftragen von ln (u) gegen t, kann aus der Steigung $K_L a$ ermittelt werden. a ist für unseren Autoklav bekannt und ist a = A / V = 20,7 cm² / 125 cm³ = 0,1656 cm^{-1}. In Abb. 25 sind die so erhaltenen linearen Fits für CO_2-H_2O-Experimente unter verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen abgebildet. Für den linearen Fit wurden nur die ersten drei bis vier Datenpunkte verwendet, da dies der Bereich ist, in dem sich Gl. 5 linear verhält. Mit zunehmender Rührgeschwindigkeit U wird die Steigung $K_L a$ größer. Da a unter diesen Bedingungen konstant ist (eine Trombenbildung wurde erst bei U > 450 upm beobachtet), nimmt der Massetransferkoeffizient mit zunehmender U zu. Es sollte angemerkt werden, dass auch bei ausgeschaltetem Rührwerk (0 upm) die wässrige Phase eine gewisse Durchmischung durch die Probennahmen erfährt.

In Abb. 25 ist ln (u) gegen t für ein CO_2-SO_2-H_2O-Experiment dargestellt. Die Rührgeschwindigkeit bei diesem Versuch betrug etwa 180 upm. Die Beimischung von SO_2 hat keinen signifikanten Einfluss auf den Massetransferkoeffizienten von CO_2. Es wird deutlich, dass $K_{L,SO2}$ größer ist als $K_{L,CO2}$. In Tab. 8 sind die berechneten Massetransferkoeffizienten für CO_2 und SO_2 aufgelistet. $K_{L,SO2}$ ist mit 42,9 cm h^{-1} etwa dreimal größer als $K_{L,CO2}$ (13,3 cm h^{-1}). Es wurde allerdings nicht berücksichtigt, dass $c_{eq,SO2}$ durch jede Probenahme abnimmt, da der Partialdruck p_{SO2} proportional kleiner wird. Es ist also eine Korrektur von $c_{eq,SO2}$ bei der Berechnung des Massetransferkoeffizient notwendig. Diese wird zu geringfügig kleineren $K_{L,SO2}$ führen. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts konnte die Korrektur noch nicht fertiggestellt werden.

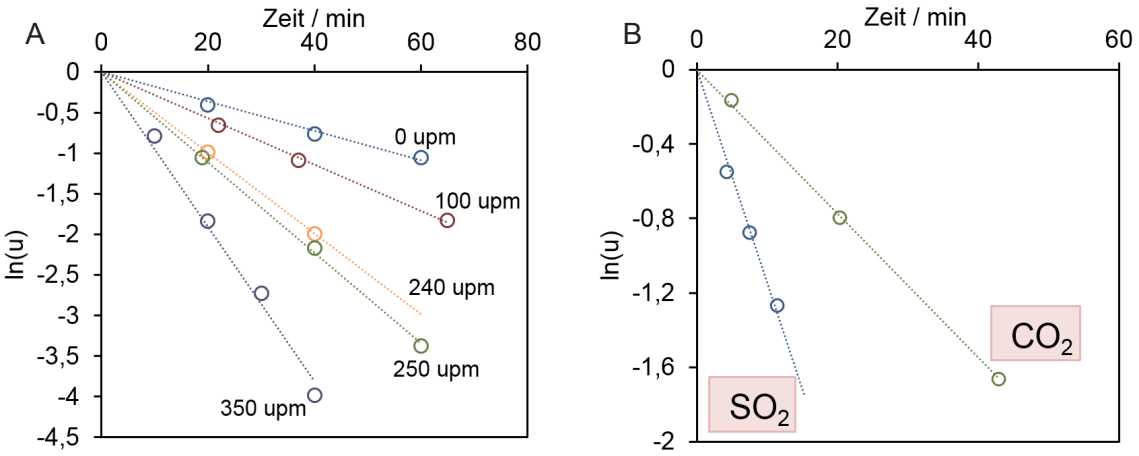


Abb. 25: A) ln(u) in Abhängigkeit der Dauer von CO_2-H_2O-Experimenten bei unterschiedlichen hydrodynamischen Bedingungen; B) ln(u) in Abhängigkeit der Zeit zur Berechnung der Massetransferkoeffizienten für CO_2 und SO_2 in Wasser. Die geraden Linien sind jeweils lineare Fits mit der Steigung $K_L a$.

Tab. 8: Berechnete Massetransferkoeffizienten K_L bei einem CO_2-Partialdruck von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K unter verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen für CO_2 und SO_2.

Experiment	Komponente	U [min^{-1}]	$K_L a$ [min^{-1}]	K_L [$cm \cdot h^{-1}$]
CO_2-H_2O	CO_2	0	0,0177	6,4
CO_2-H_2O	CO_2	100	0,0273	9,9
CO_2-H_2O	CO_2	240	0,0474	17,2
CO_2-H_2O	CO_2	250	0,0510	18,4
CO_2-H_2O	CO_2	350	0,0827	30,0
CO_2-SO_2-H_2O	CO_2	180	0,0368	13,3
CO_2-SO_2-H_2O	SO_2	180	0,1185	42,9

4.1.3 Benetzungseigenschaften von CO_2-H_2O-Stahl-Systemen

(Sebastian Schulz, Philip Jaeger, ET)

Versuche an der BAM haben ergeben, dass trotz sehr geringer Konzentrationen von H_2O (30 ppm) im CO_2-Strom Korrosion an den Pipelinewänden auftreten kann. Ist das System Stahl-H_2O-CO_2-Phase benetzend, so kann sich H_2O bzw. Säure auf der Stahloberfläche ansammeln und dort korrosiv wirken. Der Kontaktwinkel am Dreiphasenpunkt, an dem die CO_2-Phase, die wässrige Phase und die Feststoffoberfläche aufeinander treffen, gibt Aussage über die Benetzbarkeit des Stahls durch die wässrige Phase unter den betrachteten Betriebsbedingungen (Abb. 26).

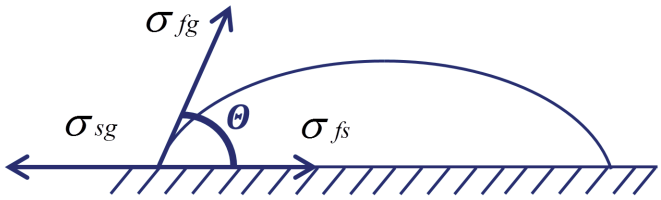


Abb. 26: Kontaktwinkel am Dreiphasenpunkt.

Die drei Größen – Grenzflächenspannung zwischen wässriger Phase und CO_2-Phase σ_{fg}, Grenzflächenspannung zwischen wässriger Phase und Feststoffoberfläche σ_{fs} und Grenzflächenspannung zwischen Feststoffoberfläche und CO_2-Phase σ_{sg} – werden in der Young'schen Gleichung zusammengefasst (YOUNG 1805):

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sf} + \sigma_{fg} \cdot \cos(\theta) \qquad \text{(Gl. 7)}$$

Das Benetzungsverhalten wurde anhand des Kontaktwinkels zwischen CO_2-Phase, wässriger Phase und Stahloberfläche experimentell unter einem Druck von 20 MPa und einer Temperatur von 278 K bestimmt. Die Versuche erfolgten in einer Hochdrucksichtzelle, in die über eine Kapillare destilliertes H_2O gespindelt wird, damit zunächst aus der Tropfenkontour die Grenzflächenspannung σ_{fg} berechnet werden kann (siehe Abb. 27). Die Stahlprobe liegt im Experiment auf einem Halter unterhalb der Kapillare, sodass bei Überwindung der Grenzflächenspannung der Tropfen auf der Stahloberfläche landet und der Kontaktwinkel ermittelt wird. Das CO_2 bzw. das CO_2-Begleitstoff-Gemisch gelangt über einen zweiten Eingang in die temperierte Zelle, wobei der gewünschte Druck über einen Kompressor eingestellt wird.

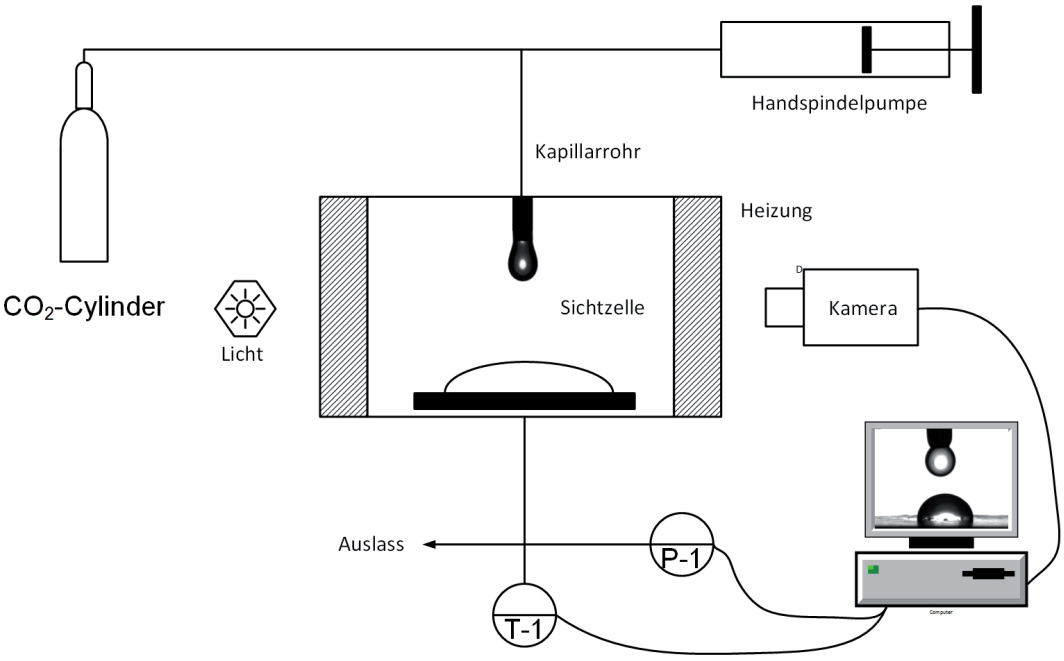


Abb. 27: Apparatur zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften (Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel).

Die Versuche wurden unter den für das Ausgangsszenario definierten Druck- und Temperaturbedingungen bei Transport, Injektion und geologischer Speicherung mit verschiedenen Stählen durchgeführt (Tab. 9).

Tab. 9: Prozessbedingungen, bei denen die aufgeführten Stähle untersucht wurden.

Abschnitt	Stahl	Temperatur	Druck
Transport	L485MB	298 K	0,1 … 20 MPa
Injektion	1.4562	313 K, 333 K, 353 K	
Speicherung	1.4313	313 K, 333 K, 353 K	

Das Benetzungsverhalten ist nicht nur druck-, sondern auch temperaturabhängig. Betrachtet man z. B. den Verlauf des Kontaktwinkels zwischen reinem CO_2 und destilliertem Wasser auf der Oberfläche des 1.4313 bei 333 K, so ändert sich bei einem Druck von ca. 10 MPa das Benetzungsverhalten im System von benetzend zu nicht-benetzend (siehe Abb. 28).

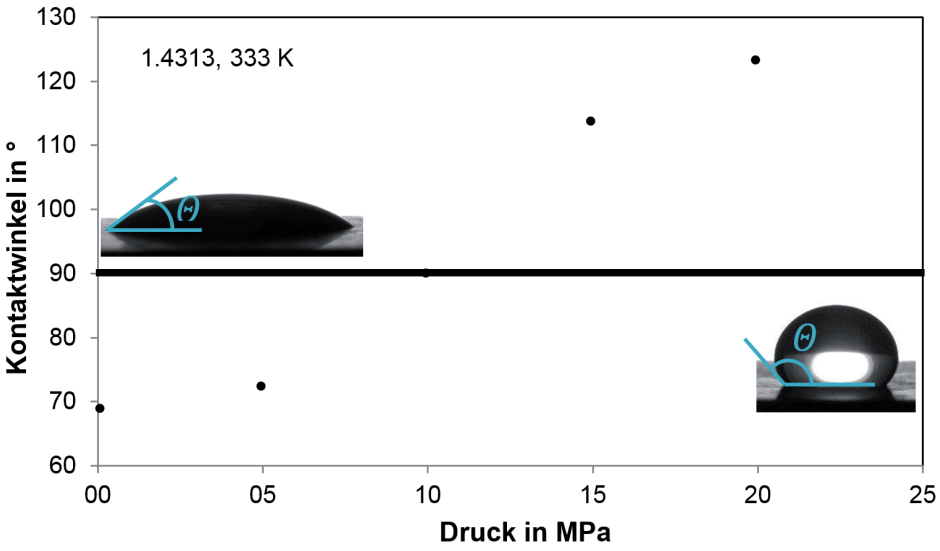


Abb. 28: Druckabhängigkeit des Kontaktwinkels von reinem Wasser auf dem metallischen Werkstoff 1.4313 in einer CO_2-Atmosphäre bei 333 K.

Die gemessenen Temperaturabhängigkeiten zeigen, dass der Kontaktwinkel mit steigender Temperatur abnimmt. Damit tritt die Änderung von einem benetzenden zu einem nicht-benetzenden System bei niedrigeren Temperaturen auch bei geringeren Drücken ein (siehe Abb. 29).

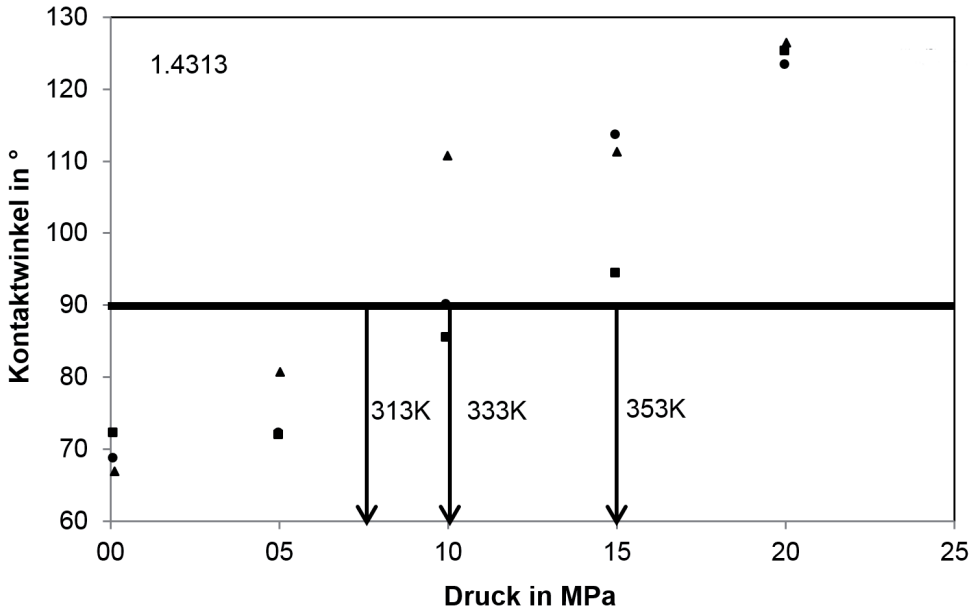


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von reinem H_2O auf dem metallischen Werkstoff 1.4313 in einer CO_2-Atmosphäre. (▲= 313 K, ● = 333 K, ■ = 353 K)

Für die Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeiten wurden Tropfen unmittelbar nach dem Auftreffen auf der Metalloberfläche ausgewertet. Da in einer CO_2-Pipeline die Möglichkeit besteht, dass die wässrige Phase auf dem Pipelinestahl für eine gewisse Zeit verweilt, wurden auch Messungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt. Bei niedrigeren Drücken (bis ca. 10 MPa) nimmt der Kontaktwinkel mit der Zeit ab und oberhalb dieses Drucks nimmt dieser tendenziell zu (siehe Abb. 30). Eine mögliche Erklärung für die Absenkung des Kontaktwinkels mit der Zeit stellt die Einlösung von CO_2 in den Wassertropfen dar, welche zu Kohlensäurebildung führt und somit den pH-Wert senkt. Durch Herabsetzen des pH-Wertes können die Wechselwirkungen zwischen fester und wässriger Phase und somit auch die Grenzflächenenergie beeinflusst werden. Es wurden daher Untersuchungen durchgeführt, inwiefern der pH-Wert einen Einfluss auf die Grenzflächenspannung und den Kontaktwinkel hat (siehe Kap. 4.1.4).

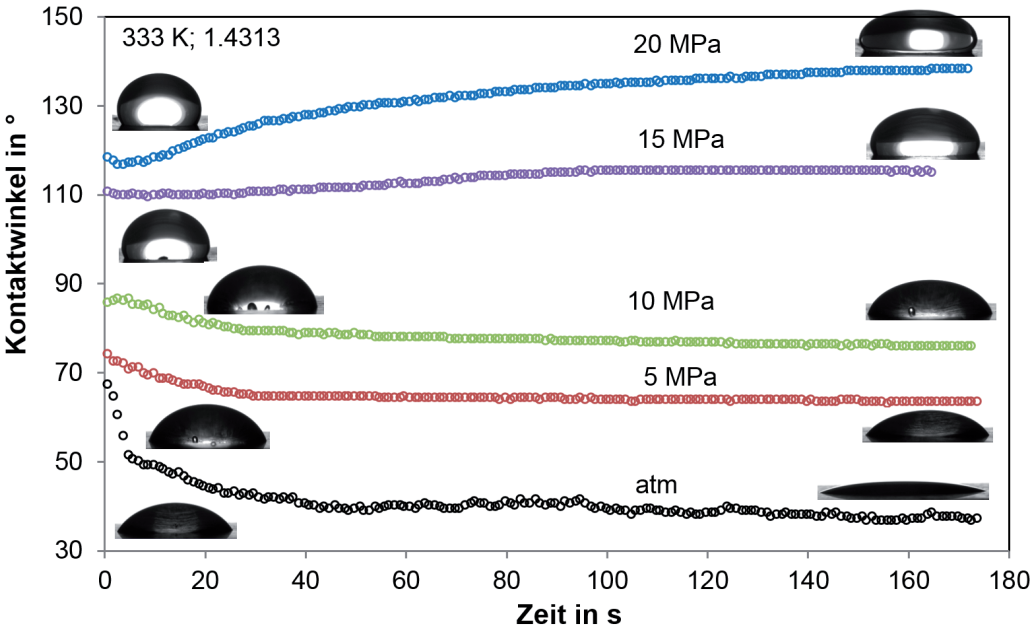


Abb. 30: Verlauf des Kontaktwinkels bei verschiedenen Drücken über der Zeit (atm: Atmosphärendruck).

4.1.4 pH-Wert von CO_2-H_2O-Mischungen

(Sebastian Schulz, Philip Jaeger, ET)

Um den stationären pH-Wert eines Wasser- bzw. Säuretropfens sowie dessen zeitliche Abhängigkeit durch Einlösung von CO_2 unter erhöhten Drücken zu bestimmen, wurde ein auf Fluoreszenzmessungen basierendes optisches Messsystem der Firma PreSens (Regensburg) erstmals unter erhöhten Drücken in Betrieb genommen. Zielsetzung der Untersuchungen ist – neben der Eignungsuntersuchung des Messsystems für erhöhte Drücke – die zeitliche Abhängigkeit des Stoffüberganges von CO_2 in destilliertes Wasser abzuschätzen und den Einfluss von CO_2-Begleitstoff-Gemischen auf den pH-Wert der wässrigen Lösung zu untersuchen.

Zur experimentellen Bestimmung des pH-Wertes in situ wurde das optische Messsystem der Firma PreSens im Temperaturbereich von 278 bis 298 K und im Druckbereich von 0,1 bis 20 MPa erprobt. Der pH-Sensor in Form einer fluoreszierenden Folie wurde dabei auf der Innenseite eines Hochdrucksichtfensters angebracht und von außen mit einer Kameraeinheit ausgelesen. Die 10 mL-Sichtzelle kann dabei zusammen mit dem CO_2-Vorlagebehälter mit einer Heiz-/Kühl-Manschette temperiert werden (siehe Abb. 31). Der im Vorlagebehälter integrierte Stempel dient dem Druckaufbau bzw. -erhalt in der Messzelle, um z. B. Einlösungsvorgänge kompensieren zu können.

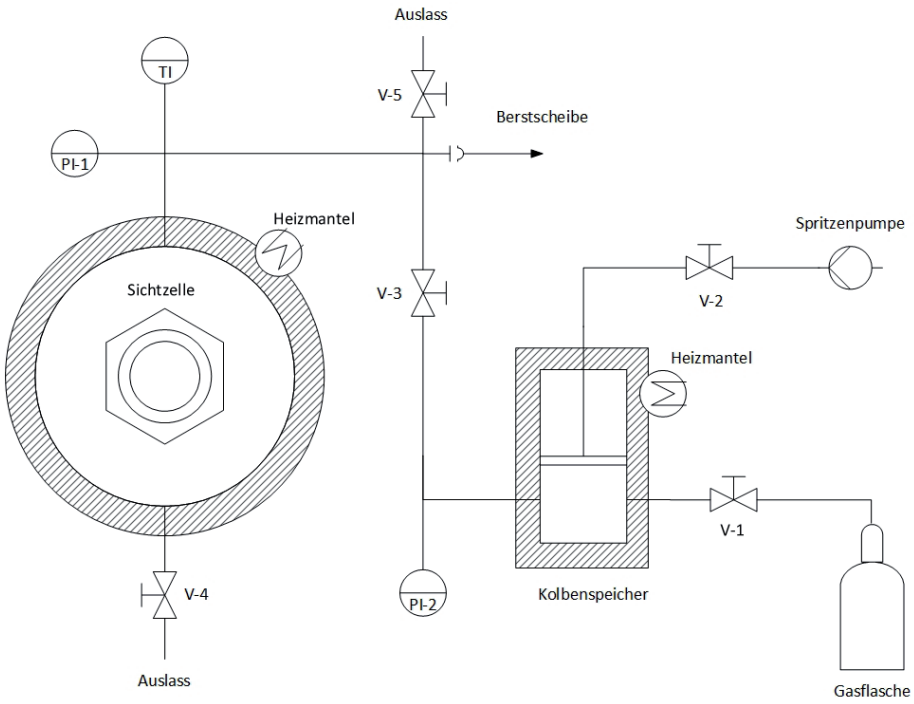


Abb. 31: Fließbild der pH-Wert-Messanlage.

Erste Untersuchungen in reiner CO_2-Atmosphäre und mit einer niedrig konzentrierten Salzlösung zeigten eine prinzipielle Eignung des Messverfahrens unter erhöhten Drücken. Bei hohen Drücken ist eine beschleunigte Alterung des Sensormaterials zu beobachten, wodurch die mögliche Messdauer auf ca. 2 h begrenzt wird. Das Messsystem erlaubt die Bestimmung von zeitlichen pH-Wert-Verläufen sowie von Gleichgewichtswerten. Weiterhin ist es möglich, die Änderung des pH-Wertes über die Sensorfläche (15 mm) örtlich differenziert zu betrachten, wodurch sich beispielsweise die Einlösung von CO_2 in eine wässrige Phase räumlich verfolgen lässt.

Als erster Test zur Applikation des Messsystems unter erhöhten Drücken wurde ein Sensor des Typs HP5R verwendet. Die Sichtzelle wurde mit einer neutralen Phosphatpufferlösung (c = 50 mmol/L) bis zum oberen Rand der Sensorfläche befüllt und bei 298 K einer CO_2-Atmosphäre ausgesetzt. Die durch Kohlensäurebildung bedingte Absenkung des pH-Wertes wurde über einen Zeitraum von 2 h beobachtet, der Verlauf ist in Abb. 32 dargestellt. Dabei fällt auf, dass der pH-Wert erwartungsgemäß bei höheren Drücken schneller abnimmt und kleinere Werte erreicht als bei niedrigeren Drücken, was durch einen größeren Konzentrationsgradienten bzw. durch die erhöhte Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei höheren Drücken bedingt ist. Auch nach einer Zeit von 2 h hat sich das Gleichgewicht nicht vollständig eingestellt. Zudem sind besonders im Bereich von pH-Werten < 4 Schwankungen zwischen den einzelnen Messpunkten der zeitlich fortlaufenden Messreihe erkennbar. Diese sind durch thermisches Bildrauschen in Verbindung mit der abnehmenden Sensitivität des Sensors bei kleinen pH-Werten bedingt.

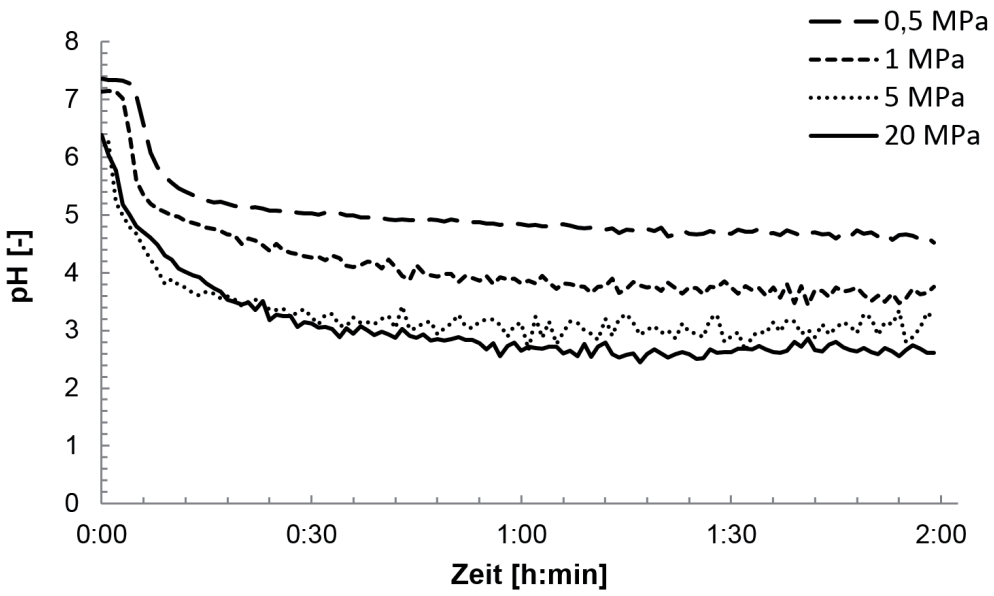


Abb. 32: Zeitlicher Verlauf des in situ gemessenen pH-Wertes bei der CO_2-Einlösung in eine Phosphatpufferlösung (50 mmol/L) bei verschiedenen Drücken und bei 298 K.

4.1.5 Säuretaupunkte in CO_2-Begleitstoff-Gemischen

(Andreas Kratzig, BAM)

Bei der Verbrennung fossiler bzw. schwefelhaltiger Brennstoffe können bei Unterschreitung der Säuretaupunkte verschiedene hochkorrosive Säuren auskondensieren. Diese kondensierten Säuren können das umgebende Material (z. B. Pipelinewandung, Kompressoren) angreifen und somit zur Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder des Systems führen. Zur experimentellen Bestimmung der Taupunkte der sich möglicherweise im CO_2-Strom bildenden Säuren H_2SO_4 und HNO_3 wurden Vorversuche mit unterschiedlichen CO_2-Begleitstoff-Gemischen durchgeführt (siehe Tab. 6 im Kap. 2.1.2). Die Versuche wurden mit unterschiedlichen relativen Feuchtegehalten und variierender Experimenttemperatur (T = 298 K bis 333 K) durchgeführt.

Es zeigte sich, dass bei dem angenommenen H_2O-Gehalt von 50 ppm unter Normaldruck und unter Hochdruck (p = 10 MPa) keine Kondensationsspuren an den Prüfkörpern sowie den Einbauten oder Wandungen des Experimentierreaktors beobachtet werden konnten. Erste eindeutige Kondensationsspuren in Form kleiner Tröpfchen konnten bei einer Temperatur von 298 K und einem H_2O-Gehalt von 1000 ppm an den Prüfkörpern und der Halterung beobachtet werden (nach 600 h mit 1,8 Vol.-% O_2, 750 ppm CO, 1000 ppm NO_2 und 220 ppm SO_2 im CO_2). Die pH-Werte der Tröpfchen lagen bei 0,5.

Berechnung der Säuretaupunkte:

Der Säuretaupunkt wird durch die (Umgebungs-)Temperatur sowie die einzelnen Partialdrücke der beteiligten Phasen eines Gasgemischs bestimmt. Zur Berechnung der in Gasgemischen auftretenden Säuretaupunkte können folgende Gleichungen herangezogen werden:

Taupunkt der Schwefelsäure (H_2SO_4) nach VERHOFF & BRANCHERO (1974):

$$T = \frac{1000}{2,276 - 0,029 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{H_2O}) - 0,0858 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{SO_3}) + 0,0062 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{H_2O}) \cdot \ln(0,1 \cdot p_{SO_3})}$$

(Gl. 8)

Taupunkt der Schwefeligen Säure (H_2SO_3) nach KIANG et al. (1981):

$$T = \frac{1000}{3,9526 - 0,1863 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{H_2O}) + 0,000867 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{SO_2}) + 0,000913 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{H_2O}) \cdot \ln(0,1 \cdot p_{SO_2})}$$

(Gl. 9)

Taupunkt der Salpetersäure (HNO_3) nach PERRY et al. (1973):

$$T = \frac{1000}{3,6614 - 0,1446 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{H_2O}) + 0,0827 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{NO_2}) + 0,00756 \cdot \ln(0,1 \cdot p_{H_2O}) \cdot \ln(0,1 \cdot p_{NO_2})}$$

(Gl. 10)

mit T = Säuretaupunkttemperatur [K] und p = Partialdruck [MPa].

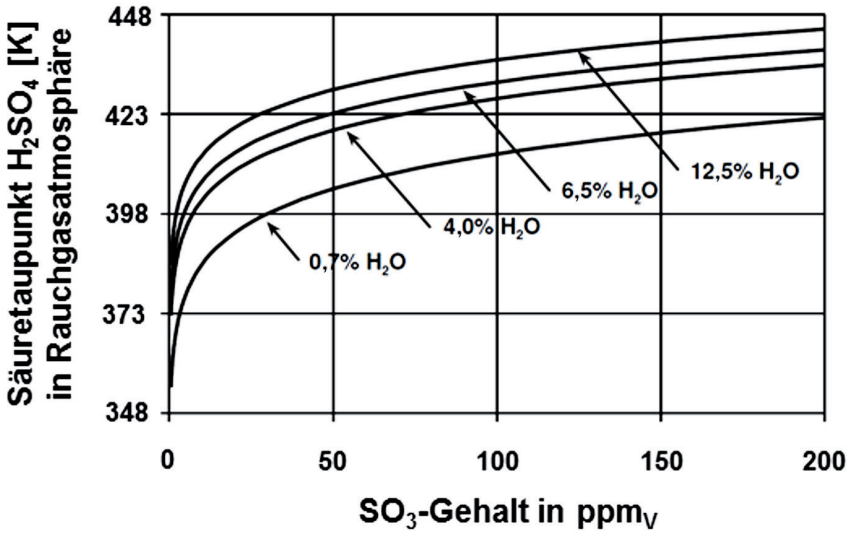


Abb. 33: Rechnerisch bestimmte Entwicklung des Taupunktes von H_2SO_4 in Abhängigkeit des SO_3-Gehalts und des H_2O-Anteils in Gasgemischen wie z. B. Rauchgasen (CONDEXENERGY 2017).

Beispielhaft für die in den Experimenten im Projekt entstehenden Säurekondensate zeigt Abb. 33 die Abhängigkeit des Taupunktes von H_2SO_4 in Rauchgasen. Der Säuretaupunkt von H_2SO_4 in einem Gasgemisch hängt stark vom Anteil der reaktiven Komponente SO_3 und deren chemischem Potential (vgl. Kap. 4.1.1) sowie von der relativen Feuchte bzw. dem Partialdruck des Wasserdampfs ab (DOBRINSKI et al. 2009, LILEY et al.1999, VERHOFF & BRANCHERO 1974) – analog auch in CO_2-Begleitstoff-Gemischen.

4.2 Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Spezifische Systemdaten“

(Sebastian Schulz, ET, und das AF2-Team)

Aus den bisher im Arbeitsfeld 2 durchgeführten Arbeiten können noch keine konkreten Rückschlüsse bzw. Empfehlungen zur Definition von Mindestzusammensetzungsschwellen abgeleitet werden.

4.3 Weitere Arbeiten

(Sebastian Schulz, ET, und das AF2-Team)

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die in Betrieb genommenen Apparaturen und die eingesetzten Methoden für die im Projekt durchzuführenden Arbeiten geeignet und einsatzfähig sind. Somit kann in der zweiten Projekthälfte verstärkt auf die Besonderheiten bezüglich der Begleitstoffe und der im Ausgangsszenario festgelegten Betriebsbedingungen eingegangen werden:

- Reaktivität von Begleitstoffen in CO_2-Strömen:
  - Zur quantitativen Beschreibung der Reaktivität der einzelnen Begleitstoffe in verschiedenen CO_2-Begleitstoff-Gemischen sollen Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen (mittels Gaschromatographie) und mit den theoretisch bestimmten Werten (MATLAB/Octave 4.0) verglichen werden.
  - Berechnung der Partialdrücke einzelner Komponenten im experimentellen System (Nieder-/Hochdruck).
  - Gleichgewichtsberechnungen für verschiedene CO_2-Begleitstoff-Gemische.
- Absorptionskinetik von CO_2-reichen Mischungen:
  - CO_2-SO_2-Absorption in wässriger Salzlösung mit einer Salinität (S) von 250 kg/m^3.

  - CO_2-SO_2-O_2-Absorption in wässriger Lösung mit S = 0 kg/m³ und S = 250 kg/m³.
  - Entwicklung von Analysenzellen zur Durchführung von Speziierungsanalysen bei In-situ-Bedingungen (p = 16 MPa, T = 333 K) mittels ramanspektroskopischer Messungen.

- Grenzflächeneigenschaften wässriger Lösungen auf metallischen Oberflächen in CO_2-reichen Atmosphären:
  - Kontaktwinkel von Wasser auf Metallproben in CO_2-Begleitstoff-Gemischen bei T = 278 K bei p = 0,1 bis 20 MPa.
  - Grenzflächenspannung zwischen Wasser und CO_2-Begleitstoff-Gemischen bei T = 278 K bei p = 0,1 bis 20 MPa.
  - Vergleich von Messungen der Grenzflächeneigenschaften bei H_2O-gesättigter und ungesättigter CO_2-Atmosphäre bei T = 278 K und p = 0,1 bis 20 MPa, um den Einfluss der Einlösung von H_2O in CO_2 auf diese zu analysieren.
  - Grenzflächeneigenschaften und Massetransport unter p-T-Bedingungen bei der geologischen Speicherung (p = 16 MPa, T = 333 K) mit Variation des Salzgehaltes im Wasser (S = 0 kg/m³ und S = 250 kg/m³)

- In-situ-pH-Wert von CO_2-H_2O-Mischungen:
  - In-situ-pH-Wert von Wasser in Kontakt mit CO_2-Begleitstoff-Gemischen bei T = 278 K bei p = 0,1 bis 20 MPa.
  - pH-Wert von wässrigen Salzlösungen in Kontakt mit CO_2-Begleitstoff-Gemischen unter p-T-Bedingungen bei der geologischen Speicherung (p = 16 MPa, T = 333 K) mit Variation des Salzgehaltes im Wasser (S = 0 kg/m³ und S = 250 kg/m³)

- Säuretaupunkte in CO_2-Begleitstoff-Gemischen bei T = 278 K und p = 0,1 bis 20 MPa: Vergleich von berechneter und gemessener Temperatur des Säuretaupunktes – Diskussion des Einflusses der unterschiedlichen Komponenten im CO_2-Strom auf die Temperatur.

5 Arbeitsfeld: Korrosion metallischer Werkstoffe und Zemente (AF3)

(Dirk Bettge, BAM, und das AF3-Team)

- Die bislang untersuchten CO_2-Ströme und deren Gemische führten zu keiner unkontrollierten Korrosion der metallischen Werkstoffe L485MB, 1.4313 und 1.4562.
- Aus dem CO_2-Strom abgeschiedene Kondensate können erhebliche lokale Korrosion an metallischen Werkstoffen verursachen. Dies betrifft besonders den Pipelinestahl L485MB.
- Nach Alteration durch CO_2 für 40 Tage bei einem Druck von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K wiesen zylindrische Prüfkörper des potentiellen Bohrlochzements Variodur 50 eine geringere (Druck-)Festigkeit im Vergleich zu den nicht-alterierten Proben auf.

Im AF3 werden Experimente zu Fragestellungen der Korrosion metallischer Werkstoffe, der Alteration von Zementen und der Auswirkung von CO_2-Strömen auf die Grenzflächen Metall/Zement im Bereich der Bohrlochverrohrung durchgeführt.

Als metallische Werkstoffe wurden auf Grund der Ergebnisse des Projektes COORAL (BETTGE et al. 2014) der Pipelinestahl L485MB, der Kompressorstahl 1.4313 und der hochlegierte Stahl 1.4562 für Korrosionsuntersuchungen ausgewählt. Während die Vorversuche nur unter Normaldruck stattgefunden haben, werden die eigentlichen Experimente unter hohem Druck und daher mit CO_2 als Fluid hoher Dichte durchgeführt, wie es in der Transportpipeline bzw. im Bohrloch/Injektionsstrang vorliegt. Die verwendeten CO_2-Ströme enthalten oxidierende oder reduzierende Begleitstoffe oder eine Mischung davon (siehe Tab. 6 in Kap. 2.1.2).

Im Rahmen der Untersuchung der Wechselwirkung von CO_2 mit relevanten Materialien am Injektionsort spielt neben dem Sandstein und dem Stahl für die Injektion auch die Wahl des Zements zur Bohrloch-Zementierung eine wichtige Rolle. Hierfür werden zwei Zementsysteme untersucht: Zum einen ist dies ein normal erhärtender CEM III der Firma Dyckerhoff („Variodur 50“), der sich durch einen hohen Sulfat- und Säurewiderstand sowie einen niedrigen wirksamen Alkaliengehalt auszeichnet. Zum anderen wird auch die Erhärtung von Wollastonit ($CaSiO_3$) unter Bedingungen untersucht, wie sie am Ort der CO_2-Injektion in tiefen geologischen Formationen vorherrschen. Man macht sich hier den Umstand zu Nutze, dass bei dem vorliegenden Überangebot an CO_2 eine Erhärtung gemäß nachfolgender Reaktion erfolgt:

$$CaSiO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 + H_2O \qquad \text{(RG 15)}$$

5.1 Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse

Die durchgeführten bzw. noch durchzuführenden Arbeiten beziehen sich auf metallische Werkstoffe und Zemente. Experimente zu Kombinationen der beiden Werkstoffklassen befinden sich in Vorbereitung und werden im Kap. 5.3 beschrieben.

5.1.1 Korrosion metallischer Werkstoffe

(Andreas Kratzig, Quin-Hoa Le, Dirk Bettge, Ralph Bäßler, BAM)

Versuche unter Normaldruck

In Vorbereitung auf die Hochdruckexperimente wurden Experimente unter Normaldruck und bei niedrigen Temperaturen (≤ 283 K) durchgeführt. Die Regulierung der gewünschten Gasmengen (Anteile im ppm- bis %-Bereich) erfolgt über thermische Durchflussmesser (MFCs, Fa. Bronckhorst). Die einzelnen Gase werden anschließend einer statischen Gasmischeinheit zugeführt und zu einem homogenen CO_2-Strom mit Begleitstoffen verwirbelt. Der Feuchtegehalt des CO_2-Stroms kann über einen zusätzlichen CO_2-Strom, der durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet wird, eingestellt werden. Die Menge der unterschiedlichen Begleitstoffe am CO_2-Strom wurde in den Korrosionsexperimenten variiert. Als Orientierung wurden hierbei die im Projekt gemeinsam festgelegten oxidierenden bzw. reduzierenden CO_2-Strom-Zusammensetzungen herangezogen (siehe Tab. 6 in Kap. 2.1.2). Für Experimente unter Umgebungsdruck wird der CO_2-Strom (mit Begleitstoffen) mit einem Volumenstrom von 1,5 L/min kontinuierlich durch den Versuchsreaktor geleitet, der mit max. 12 Coupon-Proben (Revolveranordnung) bestückt ist. Um die einzelnen thermischen Bedingungen, die in der CCS-Prozesskette vorkommen, zu simulieren, werden drei unterschiedlich temperierte Öfen/Klimakammern parallel eingesetzt. Nachdem der CO_2-Strom die Korrosionsreaktoren passiert hat, wird er mittels Aktivkohlefilter gereinigt.

Neben Versuchen in oxidierenden CO_2-Begleitstoff-Gemischen wurden Experimente unter reduzierenden Bedingungen sowie mit CO_2-Begleitstoff-Gemischen mit Anteilen beider Gemische realisiert. Die Experimente wurden größtenteils mit gegenüber der Standard-Zusammensetzung (siehe Tab. 6 in Kap. 2.1.2) erhöhten Anteilen an Begleitstoffen und mit sehr stark erhöhtem Anteil an H_2O durchgeführt, um Kondensationseffekte zu provozieren. Die Kondensate wurden auf die Anteile sowie die Verhältnisse zwischen den gefundenen Ionen analysiert, so z. B. auf das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure (soweit vorhanden) (Abb. 34). Die entstandenen Korrosionsschichten werden momentan mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) im Rasterelektronenmikroskop (REM) und mittels Röntgenstreuung (XRD) analysiert. Die auf den Oberflächen der Proben

gebildeten Korrosionsprodukte werden charakterisiert, und der Materialabtrag wird gemessen. Diese Untersuchungen laufen derzeit, die Ergebnisse werden zu einem späteren Zeitpunkt präsentiert.

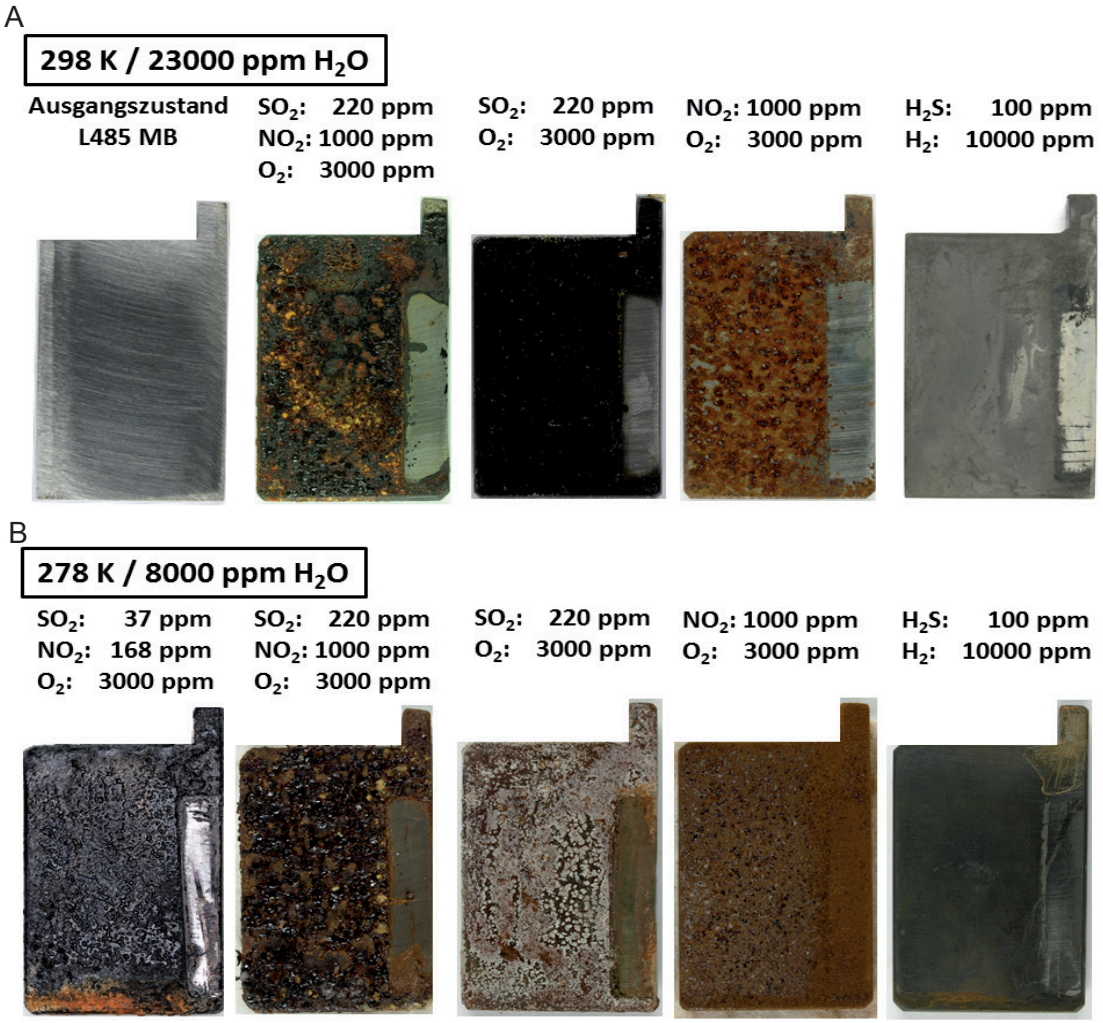


Abb. 34: Korrosionsschichten auf Werkstoff L485MB aus Experimenten unter Normaldruck mit erhöhten Anteilen an Begleitstoffen und stark erhöhten H_2O-Gehalten (Wassergehalt und Anteile der verwendeten Begleitstoffe sind jeweils angegeben) bei A) T = 298 K und B) T = 278 K.

Es zeigte sich, dass Menge und Zusammensetzung der kondensierten Säure von der CO_2-Strom-Zusammensetzung abhängig sind. Der Korrosionsmechanismus und die Korrosionsform sind wiederum von der Zusammensetzung des Kondensats abhängig. Die in den Normaldruck-Experimenten vorgefundenen Kondensate wurden im Anschluss für elektrochemische Experimente verwendet. Dabei wurden folgende Effekte beobachtet:

– Oberflächenmessungen zeigten, dass ein Kondensat, das nur HNO_3 enthält, gleichmäßige Korrosion an Pipelinestählen verursacht, während örtliche Korrosion an den Prüfkörpern beobachtet wurde, die dem schwefelsäurehaltigen Kondensat ausgesetzt waren (Abb. 35). Es konnte gezeigt werden, dass Lochtiefe und -breite vom Verhältnis von HNO_3 zu H_2SO_4 abhängig sind (Abb. 34).

– Ohne Erneuerung des Kondensats während des Experiments erfolgte die Korrosion an den Korngrenzen (interkristalline Korrosion). Mit zwischenzeitlicher Erneuerung war die Korrosion stärker und folgte nicht mehr der Gefüge-Struktur (Abb. 36).

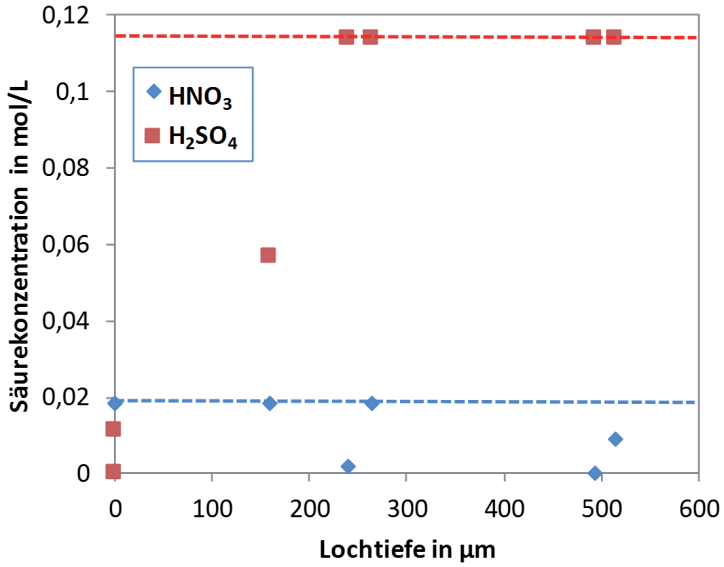


Abb. 35: Abhängigkeit der Lochtiefe von der Säurekonzentration und von dem Verhältnis von HNO_3 zu H_2SO_4 nach sieben Tagen Auslagerung bei 278 K.

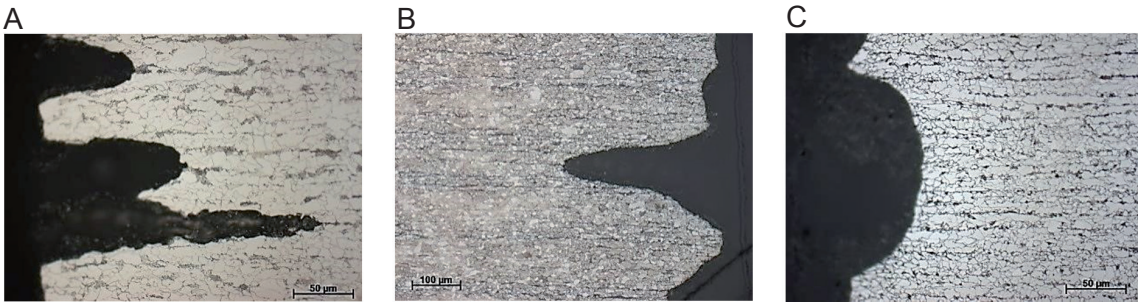


Abb. 36: Metallographische Schnitte durch die Oberflächen von Werkstoffcoupons aus L485MB nach sieben Tagen Auslagerung in CO_2-gesättigter Prüflösung (H_2SO_4 0,114 mol/L und HNO_3 0,0184 mol/L (pH 2,13)) bei 278 K (A) ohne Lösungswechsel, (B) mit einmaligem Lösungswechsel am 3. Tag und (C) mit zweimaligem Lösungswechsel am 2. Tag und am 5. Tag.

Hochdruckversuche

Für Experimente unter Hochdruck (p = max. 12 MPa) wird die Probe (Rundscheibe) in einen Lastrahmen, mit dessen Hilfe die Probe vorgespannt werden kann (Simulation von Spannungsrisskorrosion), eingesetzt. Über ein mehrstufiges Pumpsystem wird das CO_2-Begleitstoff-Gemisch auf den gewünschten Druck verdichtet und mittels Umwälzpumpe im Hochdruckreaktor zirkuliert. In der Hochdruckanlage wurden bislang unter hohem Druck ($p \geq 10$ MPa) und bei moderaten Temperaturen (T = 303 bis 313 K) erste Experimente an dem Pipelinestahl L485MB erfolgreich durchgeführt. Diese fanden in turbulenter Strömung in oxidierenden, reduzierenden bzw. gemischten CO_2-Strömen statt. Auf Grund der geringen Menge an Begleitstoffen und dem geringen H_2O-Anteil von 50 ppm waren die Korrosionseffekte makroskopisch sehr gering (Abb. 37). Erkennbare Kondensatbildung hat auf den Proben nicht stattgefunden. Die genauere Analyse im Rasterelektronenmikroskop zeigte in den Oberflächen der Proben teils kleine Löcher, lateral bis zu einer Größe von ca. 40x10 µm, die oft an Schleifriefen auftraten. Solche Löcher wurden vorrangig im Zentrum und Randbereich der Rundscheibe gefunden und vor allem im reduzierenden CO_2-Strom.

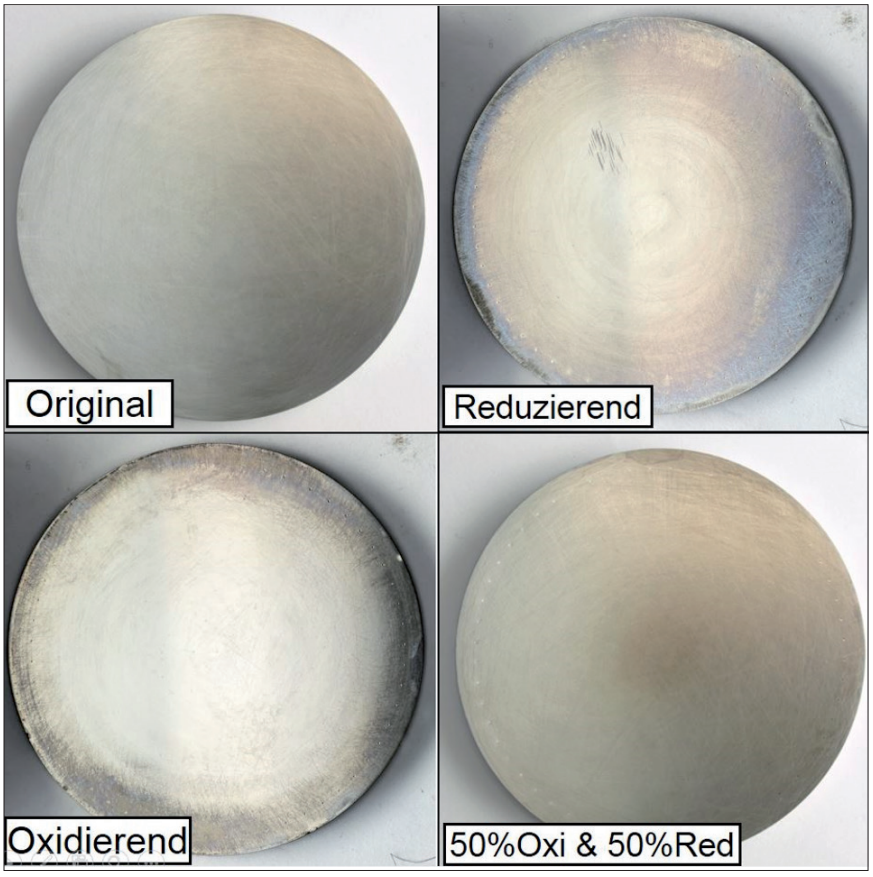


Abb. 37: Scheibenförmige Probenkörper (niedriglegierter Stahl L485MB) nach Hochdruckversuchen mit schnell fließendem CO_2-Strom (p = 10 MPa, T = 313 K, t = 300 h).

Elektrochemische Versuche

Für die elektrochemischen Versuche wurden die Prüfkörper (20 mm x 15 mm x 6 mm) ausgelagert (7 bis 30 Tage) und es wurde das Freie Korrosionspotential täglich für einen Zeitraum von bis zu 14 Tagen gemessen (siehe Abb. 38). Anschließend wurden täglich (14 Tage lang) die Impedanz und das Freie Korrosionspotential des „Kondensats“ bestimmt. Die Werkstoffe (1.0582, 1.8977, 1.4562) wurden in CO_2-gesättigter Säuremischung (H_2SO_4/HNO_3) bei einer Umgebungstemperatur von 298 K ausgelagert. Die Prüfkörper wurden in Kondensaten mit unterschiedlichen Verhältnissen der Säuren getestet. Die Stabilität und die Vorhersagbarkeit des Korrosionsfilms wurden durch periodisches Verändern des Kondensats während der Auslagerung und der elektrochemischen Tests untersucht. Die Charakterisierung der korrodierten Prüfkörper erfolgte mittels REM/EDX und Analyse der Konzentrationen von gelöstem Fe, Cr, Ni, Mn im Säurekondensat mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Abb. 39).

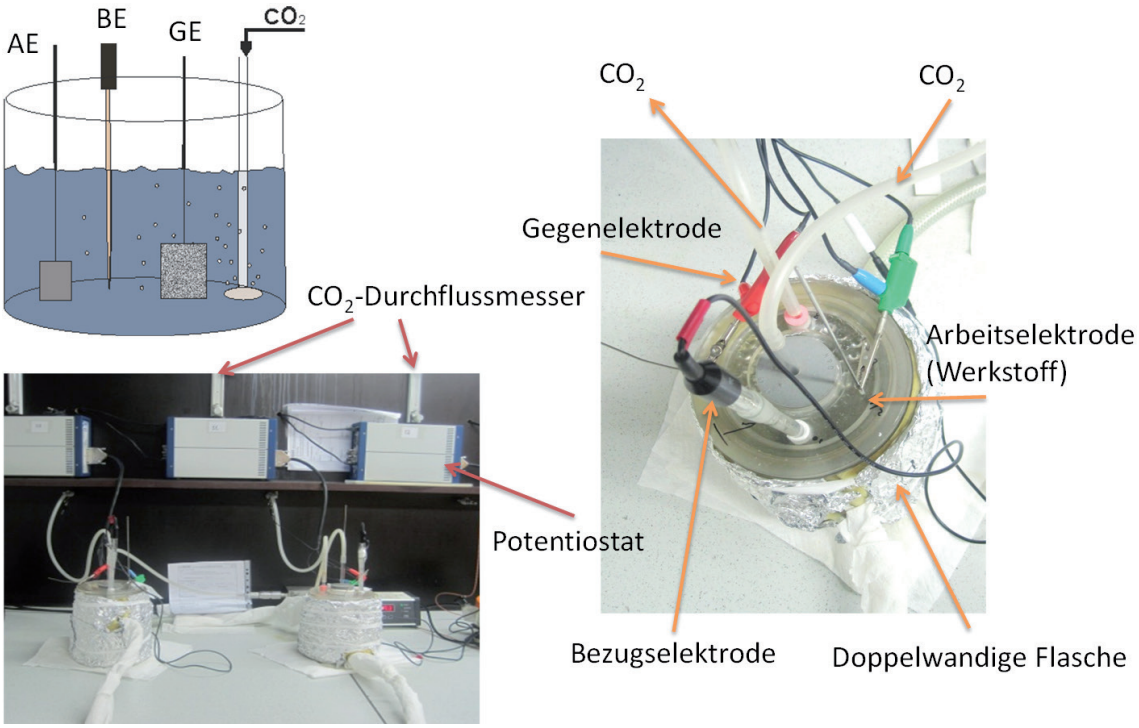


Abb. 38: Versuchsaufbau für elektrochemische Untersuchungen an Metallproben in CO_2-durchströmter wässriger Salzlösung.

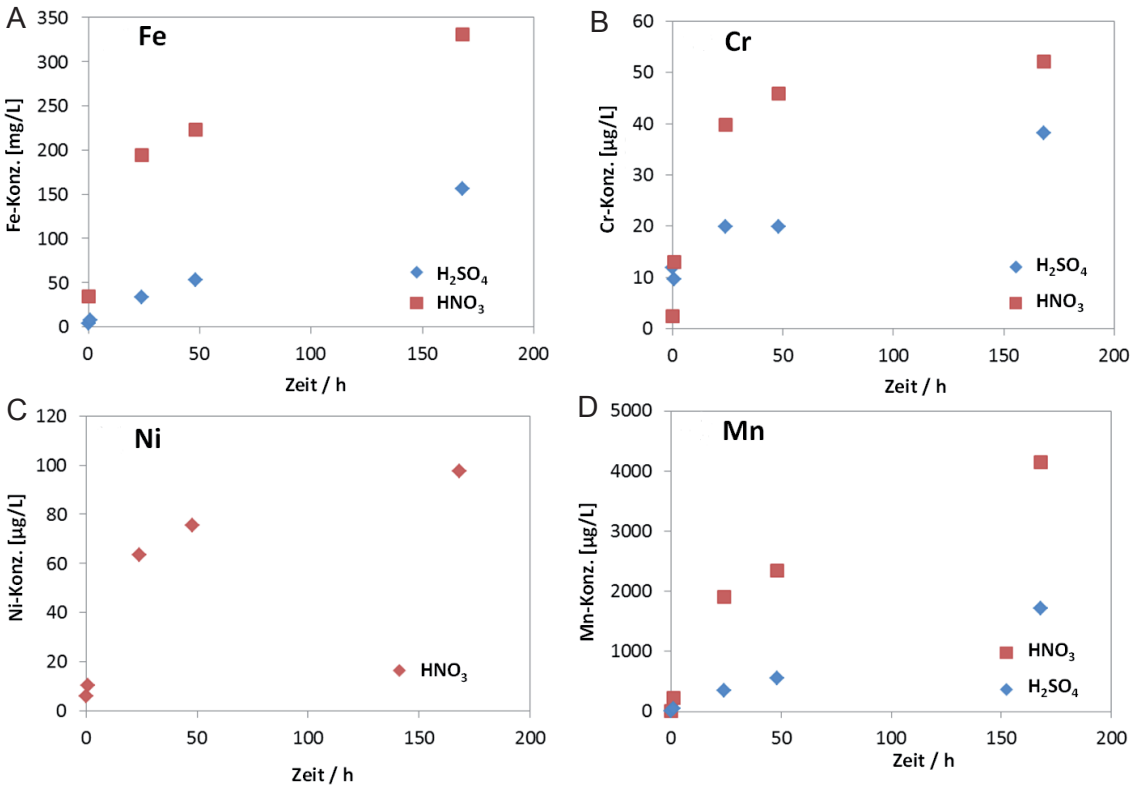


Abb. 39: Verlauf der Konzentration von gelöstem Fe, Cr, Ni, Mn während der Auslagerung der Werkstoffcoupons in CO_2-gesättigter Prüflösung (H_2SO_4: 0,114 mol/L und HNO_3: 0,0184 mol/L (pH 2,13)) bei 278 K.

In Abb. 40 ist die Abhängigkeit des Freien Korrosionspotentials von der Auslagerungszeit in zwei Säurekondensaten dargestellt. Das Freie Korrosionspotential steigt in allen Versuchen während der ersten Stunden und sinkt dann ständig. Nach ca. zwei Tagen stellt sich ein relativ stabiler (± 10 mV) Wert im negativen Potentialbereich ein. Es wurde festgestellt, dass der Werkstoff L360NB schon am Freien Korrosionspotential korrodiert. Beide Säuren bewirken hohe Korrosionsraten während des gesamten Versuchszeitraumes, besonders während der ersten zwei Tage des Experiments. Diese sind unter Einwirkung von HNO_3 größer als unter H_2SO_4-Einwirkung. Diese Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit kann auch durch Messung der Freisetzung von Kationen in das Kondensat während der Auslagerungsversuche beobachtet werden (Abb. 39).

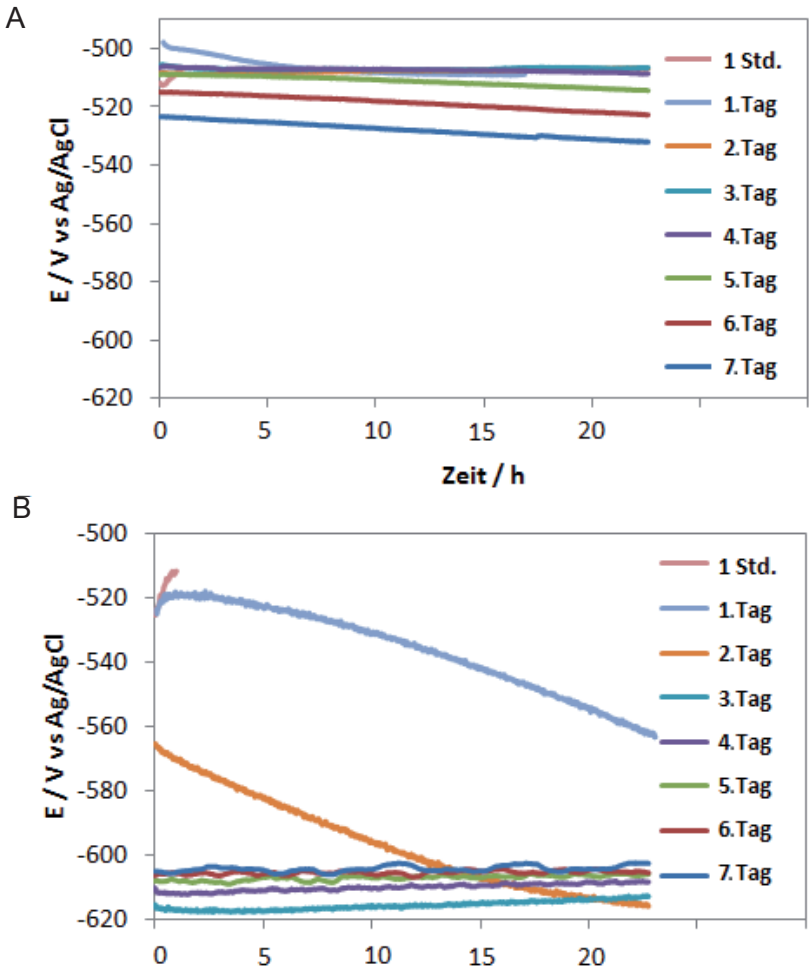


Abb. 40: Werkstoff L360NB: Abhängigkeit des Freien Korrosionspotentials von der Auslagerungszeit in (A) H_2SO_4 0,114 mol/L und (B) HNO_3 0,0184 mol/L (pH 2,13) bei 278 K.

Bei gleichem Ausgangs-pH-Wert (obwohl die HNO_3-Konzentration 6-mal niedriger war als die von H_2SO_4) sind die Fe-, Mn-, Ni- und Cr-Konzentration in dem HNO_3 enthaltenden Kondensat doppelt so hoch wie die des H_2SO_4 enthaltenden. Es konnte gezeigt werden, dass HNO_3 eine im Vergleich zu H_2SO_4 doppelt so große Auflösungsrate verursacht. Die Massenverlustdaten von den einen Monat ausgelagerten Prüfkörpern zeigten, dass die Kombination beider Säuren eine Verdopplung der Korrosionsgeschwindigkeit im Vergleich zum alleinigen Einsatz ergab (Abb. 41).

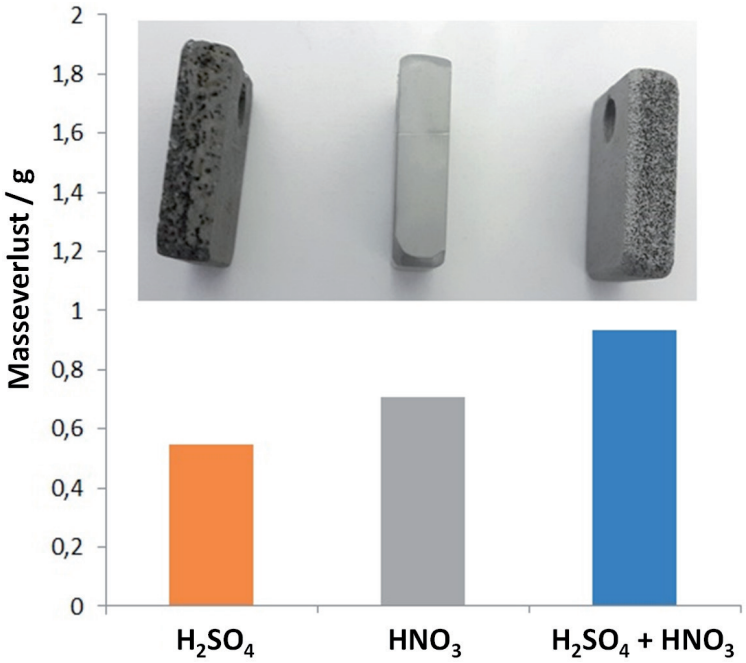


Abb. 41: Masseverlust der Werkstoffcoupons in CO_2-gesättigter Prüflösung (H_2SO_4: 0,114 mol/L und HNO_3: 0,0184 mol/L (pH 2,13)) bei 278 K nach einer Auslagerungszeit von einem Monat.

5.1.2 Korrosion von Zementen und Zement-Metall-Verbindungen

(Andreas Neumann, Kristoff Svensson, Herbert Pöllmann, Flora Menezes, Christoph Lempp, MLU)

Die chemische Zusammensetzung des Zements Variodur 50 wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) bestimmt (Tab. 10). Der Bestand an verschiedenen Mineralphasen wurde mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) ermittelt. Die mechanischen Kennwerte des Variodur 50 wurden normgemäß an selbsthergestellten Normprüfprismen ermittelt (DIN EN 196-1). Für den Vergleich (z. B. Mechanik, Mikrostruktur) mit zylindrischen Sandsteinprüfkörpern wurde eine entsprechende Schalung konstruiert.

Im weiteren Fortgang wurde damit begonnen, die hergestellten Prüfprismen und -zylinder in Autoklaven zunächst mit reinem CO_2 zu beaufschlagen. Die dem Experiment hinzugefügte wässrige Salzlösung besaß die Zusammensetzung, die im Ausgangsszenario für das Formationswasser festgelegt wurde (NaCl: 230 kg/m^3, $MgCl_2$: 15 kg/m^3, $CaCl_2$: 5 kg/m^3). Im Anschluss wurden wiederum die mechanischen Kennwerte ermittelt. Darüber hinaus wurden die Prüfkörper auch einer visuellen Überprüfung unterzogen, um mögliche chemische Veränderung der Oberflächen zu charakterisieren.

Tab. 10: Mittels XRF bestimmte Zusammensetzung des Zementes Variodur 50 von Dyckerhoff.

Element	Anteil [Gew.-%]
Na_2O	0,430
MgO	3,950
Al_2O_3	7,630
SiO_2	27,900
SO_3	4,760
K_2O	0,425
CaO	53,400
TiO_2	0,421
MnO	0,142
Fe_2O_3	0,703
SrO	0,104
ZrO	0,011
Glühverlust	0,1

Die gefunden Elemente verteilen sich im Wesentlichen auf die kristallinen Zementphasen C_3S (= 3 $CaO{\cdot}SiO_2$), C_2S (= 2 $CaO{\cdot}SiO_2$), C_3A (= 3 $CaO{\cdot}Al_2O_3$) und $C_4((A,F)_2)$ (4 $CaO{\cdot}2(Al_2O_3,Fe_2O_3)$) sowie auf die Hochofenschlacke, die dieser CEM III außerdem enthält. Ca-Sulfate (Erstarrungsregler) und Quarz konnten auch nachgewiesen werden.

Für die Herstellung der Prüfprismen (40 x 40 x 160 mm) aus Variodur 50 nach DIN EN 196-1 sowie der zylindrischen Prüfkörper (70 x 140 mm) wird folgender Stoffraumansatz verwendet: 225 g (H_2O), 450 g (Zement) und 1350 g Normsand. Die Bestimmung der Festigkeitswerte erfolgte nach unterschiedlichen Erhärtungszeiträumen. In Abb. 42 sind die gemessenen Biegezug- und Druckfestigkeiten dargestellt.

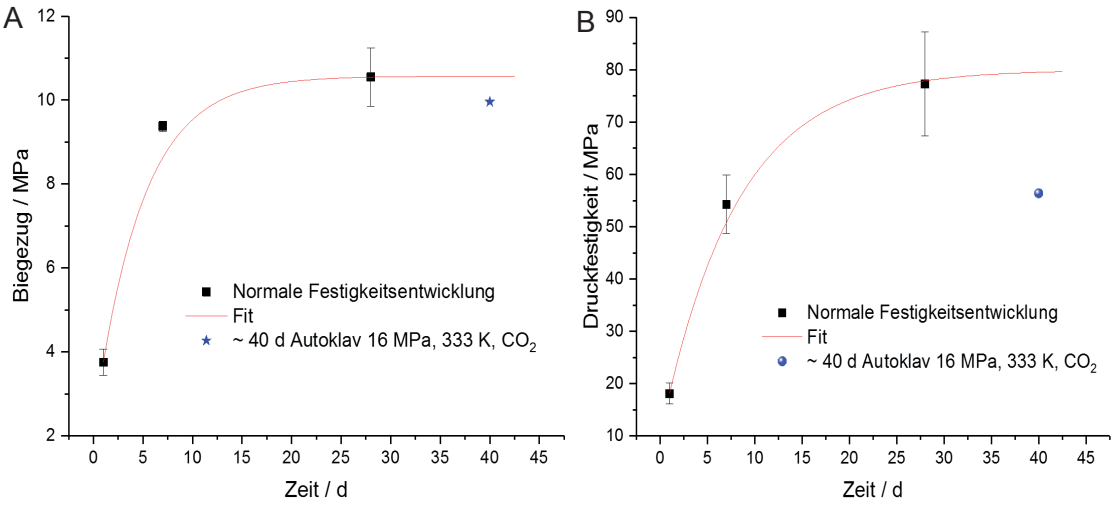


Abb. 42: Darstellung A) der Biegezug- und B) der Druckfestigkeit des Variodur 50 nach 1 d, 7 d und 28 d unter normalen Erhärtungsbedingungen. Blaue Symbole kennzeichnen Werte von Proben, die für 40 d im Autoklaven bei p = 16 MPa und T = 333 K mit reinem CO_2 beaufschlagt wurden.

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Erhärtungsdauer die Festigkeitswerte des Variodur 50 zunehmen. Für Proben, die für 40 Tage bei einem Druck von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K im Autoklaven mit reinem CO_2 beaufschlagt waren, ist im Vergleich hierzu eine geringere Druckfestigkeit zu beobachten (Abb. 42B; blauer Punkt).

Im Rahmen von Triaxialversuchen konnte bei Spannungs-Dehnungskurven von Proben des Variodur 50 beobachtet werden, dass mit zunehmendem Probenalter eine Zunahme des spröden Materialverhaltens erkennbar wurde, d. h. die Verformbarkeit nahm ab (Zunahme des E-Moduls, ohne Abb.). Die ermittelten Scherparameter der Zementproben lagen zudem über denjenigen vom Trendelburger Sandstein – sogar auch dann, wenn bereits ein mechanisches Materialversagen am Zement vorlag. Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf die höheren plastischen Materialeigenschaften des Zements gegenüber dem Sandstein.

Im Rahmen dieser Untersuchung konnte an einer zylindrischen Probe (hergestellt gemäß DIN EN 196 mit Variodur 50 und Normsand), die ebenfalls für 40 d bei einer Temperatur von 333 K und einem Druck von 16 MPa in wässriger Salzlösung (NaCl: 230 kg/m^3, $MgCl_2$: kg/m^3, $CaCl_2$: 5 kg/m^3) mit reinem CO_2 beaufschlagt wurde, auf der Oberfläche eine neugebildete Kruste beobachtet werden, die im Wesentlichen aus Aragonit (> 90 Gew.-%) bestand. Außerdem konnten noch Calcit und Halit (NaCl) röntgenographisch nachgewiesen werden (Abb. 43). Letzterer bildete sich als Ausfällung aus der chloridreichen Salzlösung, die in den Versuchen verwendet wurde. Die Quantifizierung erfolgte mit der Rietveldmethode (Rietveld 1969).

Bei dem zweiten Zementsystem wurde der Umsatz von Wollastonit (CS: $CaO{\cdot}SiO_2$) mit CO_2 als Aushärtungsmechanismus bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es wurde im Vorfeld dieser Experimente Röntgenbeugungsanalytik (XRD) für den Wollastonit (Alfa Aesar) angewendet, um dessen Reinheitsgrad zu bestimmen. Die XRD-Analyse ergab, dass darin ca. 3 - 4 Gew.-% Calcit ($CaCO_3$) vorhanden sind. Die amorphen Anteile liegen etwa in der gleichen Größenordnung. Für die Experimente mit Wollastonit als Bindemittel wurden der im Gebinde vorhandene Calcit und Aragonit in den ersten Versuchen mit Säure heraus gelöst.

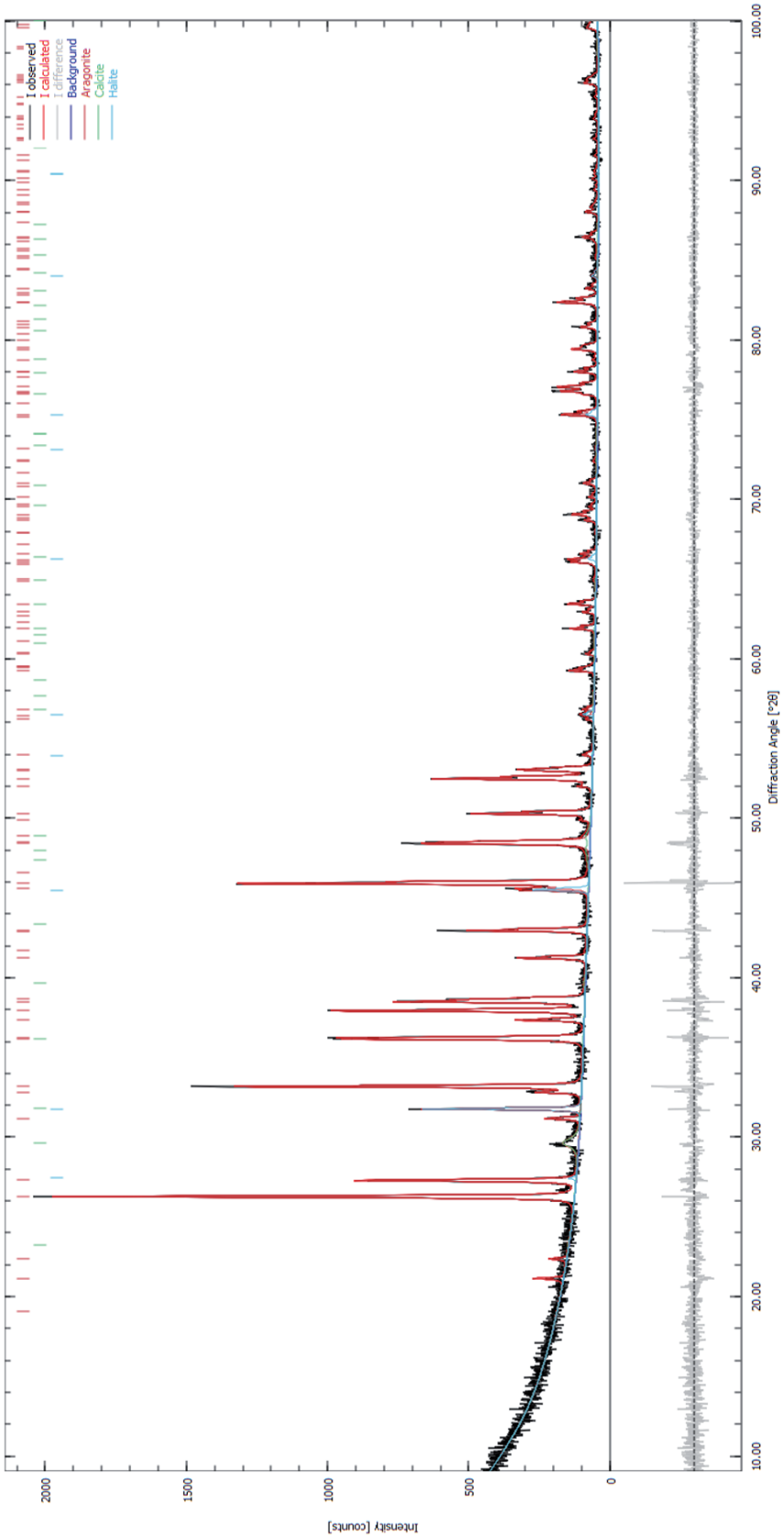


Abb. 43: Quantitative Rietveldanalyse der neugebildeten Kruste auf einem aus Variodur 50 hergestellten Betonprüfzylinder, der nach Aushärtung für 40 Tage bei T = 333 K und p = 16 MPa in wässriger Salzlösung mit CO_2 beaufschlagt wurde.

Für die Versuche zur Wollastonit-Aushärtung mit CO_2 gemäß der Reaktion RG 15 konnte die Beobachtung gemacht werden, dass bei höheren Temperaturen der Umsatz zu Calcit und SiO_2 schneller erfolgt (Abb. 41). Es fällt auf, dass bei 296 K nach 72 h (Abb. 44a) und bei 323 K nach 24 h (Abb. 44b) ein Maximum des Calcit-Anteils erreicht wird. Nach 144 h bzw. nach 48 h ist der Reaktionsumsatz leicht reduziert. Offen bleibt momentan, ob es sich hierbei nur um Ausreißer handelt. Die Quantifizierung des Calcit-Gehaltes erfolgte mit der Rietveldmethode (RIETVELD 1969). Alternativ wurde begonnen, auch PLSR (Partial Least Squares Regression, KÖNIG 2014) und Thermogravimetrieanalysen durchzuführen, um Aussagen über den Reaktionsumsatz machen zu können. Für einen Bohrlochzement auf Wollastonitbasis sind die Reaktionskinetik, der Bestand an verschiedenen Mineralphasen und seine Mikrostruktur wichtige Kenngrößen.

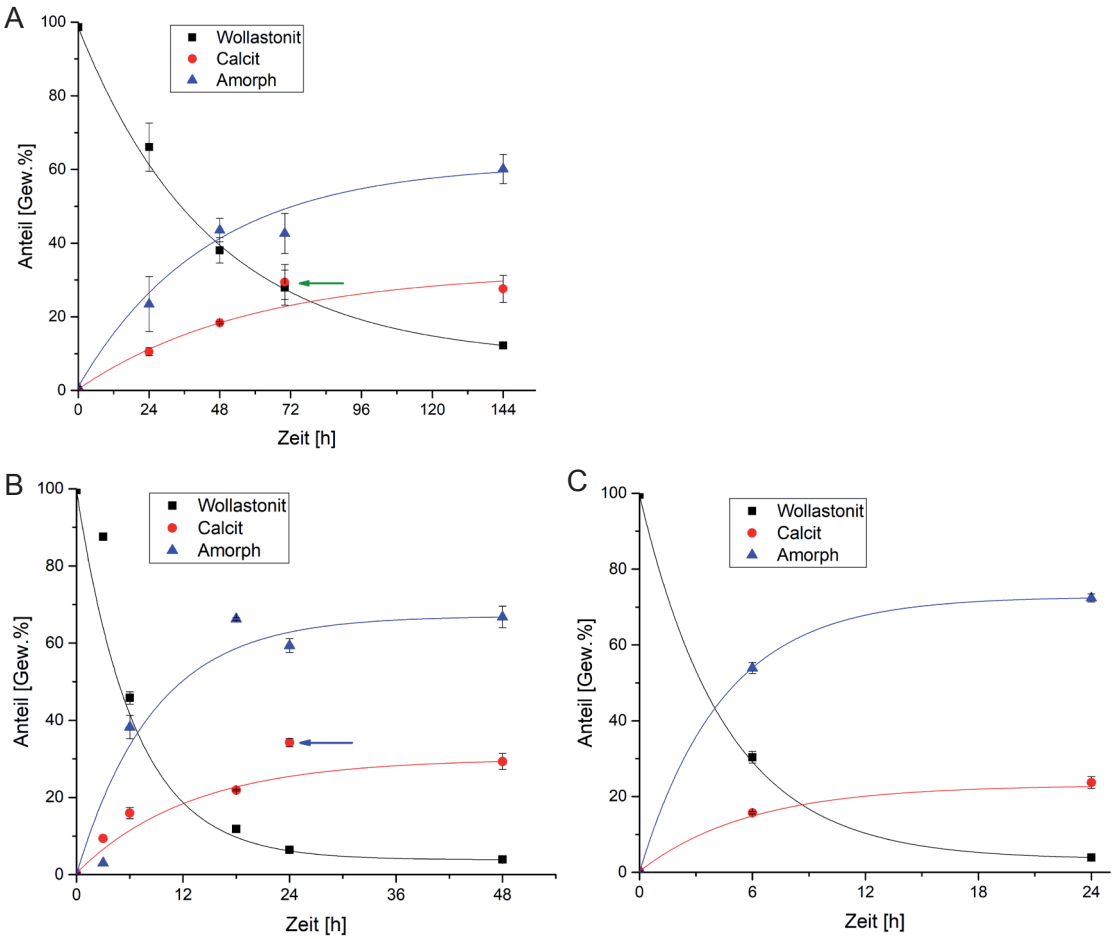


Abb. 44: Abhängigkeit des Umsatzes von Wollastonit zu Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur: A) 296 K, B) 323 K und C) 333 K. Pfeile (grün bzw. blau) zeigen mögliche Ausreißer an.

5.2 *Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Korrosion metallischer Werkstoffe und Zemente“*

(Dirk Bettge, BAM, und das AF3-Team)

Für die Ableitung technisch verwertbarer Empfehlungen sind die experimentellen Arbeiten im Arbeitsfeld 3 noch nicht weit genug fortgeschritten.

5.3 *Weitere Arbeiten*

(Dirk Bettge, BAM, und das AF3-Team)

Geplante Hochdruckversuche an metallischen Werkstoffen *(BAM)*

Der Hochdruck-Kreislauf für eine Zirkulation mit hoher Geschwindigkeit wird derzeit mit einer Kühlung ausgerüstet, so dass Experimente bei T = 278 K durchgeführt werden können. Derzeit sind minimal ca. 313 K erreichbar. Die Anteile der Begleitstoffe werden über die abgestimmte Zusammensetzung (Kap. 2.1.2) hinaus soweit erhöht werden, dass die Korrosionseffekte klar identifizierbar sein werden (vgl. Abb. 45). Ein zweiter baugleicher Hochdruckkreislauf ist bestellt und wird voraussichtlich Ende Sommer 2017 einsatzbereit sein. Hierdurch werden mehr parallele Experimente durchgeführt werden, so dass eine größere Variationsbreite von Bedingungen bzw. CO_2-Strom-Zusammensetzungen berücksichtigt werden kann. Ein neuer Gaschromatograph und ein spezieller Feuchtesensor werden es erlauben, die Veränderung der Anteile der Begleitstoffe und der Feuchte des CO_2-Gemischs zu verfolgen.

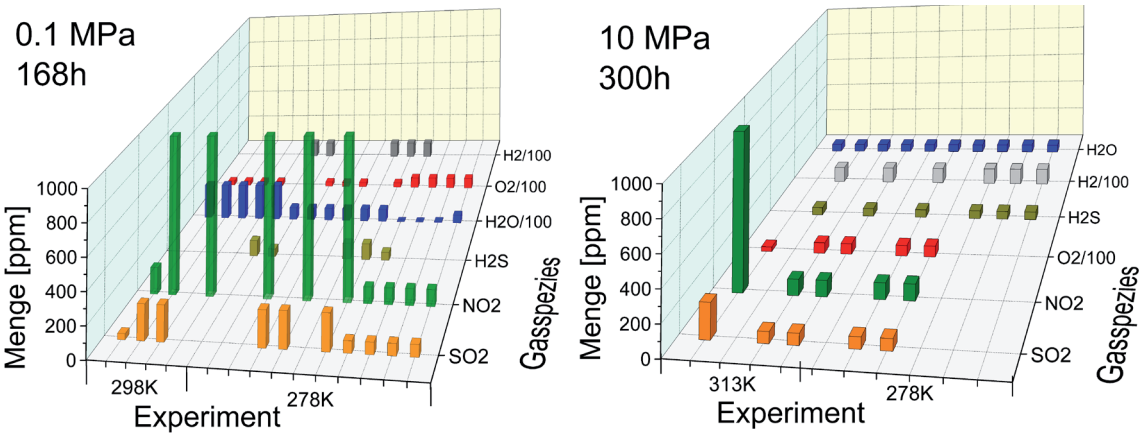


Abb. 45: Übersicht über bereits durchgeführte Experimente unter Normaldruck (p = 0,1 MPa) sowie Hochdruck (p = 10 MPa).

Keimbildung auf metallischen Oberflächen *(BAM)*

Angesichts der geringen Korrosionsraten soll der Beginn der Korrosion auf metallischen Oberflächen in situ mittels Synchrotron-Strahlung untersucht werden. Hier besteht eine Kooperation mit Prof. Stephan-Scherb (FU Berlin). Ein bereits vorhandener Reaktor wird angepasst und unter Normaldruck bei ca. 278 K zum Einsatz kommen.

Geplante Experimente an Zementen *(MLU)*

Die wichtigsten geplanten Arbeiten zum Verhalten von Zementen sind die folgenden:

– Vervollständigung der Datensätze zum Reaktionsumsatz von Wollastonit zu Calcit.

– Herstellung und Beaufschlagung weiterer Zement-, Zement-/Sandsteinmisch- und Zement-/Stahlmischproben (in Kooperation mit BAM) mit CO_2 und Begleitstoffen.

– Ermittlung mechanischer und mikrostruktureller Eigenschaften dieser Prüfkörper.

– Mikrostrukturelle und kalorimetrische Charakterisierung des Hydratationsverlaufs von Variodur 50.

Metall-/Zement-Grenzflächen *(Kooperation BAM/MLU)*

Experimente zu Kombinationen von metallischen Werkstoffen und Zementen befinden sich in Vorbereitung. Da solche Kombinationen besonders im unteren Bereich der Injektionsbohrung relevant sein werden, sollen zunächst die Auswirkungen der CO_2-Ströme unter entsprechenden Bedingungen untersucht werden: Im unteren Teil der Injektionsbohrung kommt der Bohrlochzement mit einem Gemisch aus Formationswasser, CO_2 und Begleitstoffen gemäß Ausgangsszenario unter einer Temperatur von ca. 333 K und einem Druck von 16 MPa in Berührung. Probengeometrien für solche Experimente wurden von BAM und MLU vereinbart; dies sind Coupon-förmige Proben der Werkstoffe L485MB und 1.4313 mit einer Dicke von ca. 5 mm. Solche Proben werden mit Hilfe von Teflon-Formen in Zement teileingebettet werden. Die Proben werden nach Aushärtung des Zements in Autoklaven unter den oben genannten Bedingungen statisch ausgelagert werden. Proben werden nach bestimmten Intervallen ausgeschleust und untersucht werden.

6 Arbeitsfeld: Injektion und injektionsrelevante Prozesse im Speicher (AF4)

(Sabine Schatzmann, TUC, und das AF4-Team)

- Die experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung der injektionsrelevanten Prozesse werden am Trendelburger Sandstein (vorwiegend silikatisch zementiert) als Analog für ein Speichergestein aus dem Buntsandstein durchgeführt.
- Einige Gesteinseigenschaften wie Permeabilität, Ultraschallgeschwindigkeit und Festigkeit weisen eine räumliche Anisotropie auf. Diese ist vor allem durch das schichtabhängige Auftreten von Bereichen mit erhöhter Porosität und Permeabilität (sog. sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen mit niedriger Dichte, Abkürzung: SDME) bedingt.
- Nach Durchströmungsexperimenten mit reinem CO_2 mit einer Dauer von vier bis acht Wochen sind nur geringe Änderungen der Porosität und Permeabilität am Trendelburger Sandstein zu erkennen, unabhängig davon, ob salzfreie oder wässrige Salzlösung (250 kg/m^3 TDS (total dissolved solids)) verwendet wurde. Hingegen konnten sichtbare Veränderungen des Korngerüsts an der Oberfläche des Sandsteins (Umströmungsversuch, 40 Tage) festgestellt werden.
- Trockene Gesteinsproben verzeichnen die höchsten Zugfestigkeiten. Die Festigkeitswerte vermindern sich deutlich durch ein Zusammenwirken von Wasser und CO_2 als Porenfluid.
- Die durchgeführten numerischen Simulationen zum reaktiven Transport der Begleitstoffe zeigen, dass sich markante, temporale Phasen in den Konzentrationen der Begleitstoffe im Injektionsstrom in der räumlichen Verteilung der Mineralalteration widerspiegeln. Jedoch ist die quantitative Auswirkung der Mineralreaktionen auf die Porosität und Permeabilität aufgrund der hier betrachteten geringen Begleitstoffkonzentrationen sehr gering.

Chemische Reaktionen mit Zementanteilen des Gesteins, besonders mit Karbonaten, können zu signifikanten Änderungen der geomechanischen Gesteinseigenschaften und auch zu Porositäts- und insbesondere Permeabilitätsveränderungen führen. Daher wurde ein Gesteinsmaterial für die Untersuchungen im Projekt CLUSTER ausgewählt, das primär silikatisch zementiert ist. Als Untersuchungsmaterial wurde der Trendelburger Sandstein (Grauer Wesersandstein, Steinbruch der Firma Bunk nahe Bad Karlshafen) als ein Analog für ein mögliches Speichergestein aus dem Buntsandstein ausgewählt. An

diesem Sandstein soll in statischen und dynamischen Experimenten überprüft werden, ob die potentiellen Gesteinsalterationen ein so geringes Ausmaß aufweisen, dass eine Injektion über den vorgesehenen Zeitraum von 30 Jahren gewährleistet werden kann. Aus den experimentellen Ergebnissen sollen schließlich Empfehlungen für Maximalkonzentrationen einzelner Begleitstoffe im CO_2-Strom abgeleitet werden.

Thermisch-hydraulisch-mechanische Simulation (THM) zur Fluiddynamik im geologischen Speicher sowie eine hydraulisch-chemische Simulation (HC) zu Mineralreaktionen sollen ebenfalls zeigen, wie die CO_2-Injektion unter den vorgesehenen Bedingungen und über den geplanten Zeitraum erfolgen kann. Hierzu wird u. a. ein Berechnungswerkzeug entwickelt, mit dem die Fluideigenschaften in der Injektionsbohrung und dem bohrlochnahen Bereich bei variablen CO_2-Strom-Zusammensetzungen und Massenströmen hinreichend genau beschrieben werden können. Auf der Simulationsebene werden zwei Szenarien im Laufe des Projekts betrachtet, die einerseits die CO_2-Injektion und -Ausbreitung in höherpermeablen Schichten untersuchen bzw. andererseits eine CO_2-Migration in niederpermeablen Speicherhorizonten (mit Eigenschaften analog zum Trendelburger Sandstein) simulieren. Bis März 2017 befassten sich alle Partner in ihren Simulationen mit dem Fließverhalten in hochpermeablen Schichten.

6.1 Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse

(Sabine Schatzmann, TUC, und das AF4-Team)

Im Folgenden werden die durchgeführte Arbeiten und die bisher erlangten Ergebnisse zur CO_2-Injektion und den Fluideigenschaften im Bohrloch (Kap. 6.1.1), zur CO_2-Ausbreitung und deren Auswirkungen auf das Speichergestein sowie das umgebende Gebirge (Kap. 6.1.2) sowie zur Beeinflussung der Fluid-Gesteinswechselwirkungen durch die Injektion von CO_2 mit Begleitstoffen (experimentelle Untersuchungen und Simulationen; Kap. 6.1.3) zusammenfassend dargelegt.

6.1.1 CO_2-Injektion

(Markus Barsch, Cindy Kleinickel, Steffen Schmitz, DBI)

Zur Erschließung des Speichers stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Für geringe Injektionsraten bzw. hochpermeable Speicherschichten können bereits Vertikalbohrungen ausreichen, um den Speicher zu erschließen. Sollen jedoch hohe Injektionsraten realisiert werden, sind Horizontalbohrungen bewährt, um das Reservoir ausreichend anzubinden. Für den im Ausgangsszenario des Projekt CLUSTER definierten Speicher im Nordseeraum wäre es sehr vorteilhaft, mehrere Horizontalbohrungen von einem

Ansatzpunkt aus abzuteufen und an die CO_2-Sammelpipeline anzuschließen. Dies würde gegenüber mehreren Vertikalbohrungen den Eingriff in die Umwelt deutlich verringern und die Effektivität bei der Injektion erhöhen. Die optimale Erschließungsmethodik ist standortspezifisch und daher im Einzelfall zu untersuchen.

6.1.1.1 Codeerarbeitung

Zustandsgleichungen und Korrelationen zu Fluideigenschaften:

Um eine möglichst exakte Simulation der Injektion zu erstellen, ist es unausweichlich, für die zeitlich variierenden Druck- und Temperaturbedingungen in der Bohrung möglichst genaue Stoffeigenschaften des Injektionsfluids zu berechnen. Dies umfasst Fluideigenschaften wie Dichte, dynamische Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Joule-Thomson-Koeffizient, Gaskonstante, spezifische Wärmekapazität und molare Masse. Es wurden mehrere Programme zur Ermittlung dieser Werte getestet. Dabei erwiesen sich die Programme REFPROP (LEMMON 2013) und TREND (SPAN et al. 2016) als geeignete Werkzeuge. In das bestehende Bohrungsmodell BOXX (BARSCH & SCHULZ 2016) wurde das Programm REFPROP implementiert, da es die benötigten Stoffkennwerte mit ausreichender Genauigkeit liefert und unproblematischer eingebunden werden konnte.

Thermisches Gebirgsverhalten:

Für die Definition von Injektionsszenarien ist das p-T-Verhalten des Injektionsfluids von entscheidender Bedeutung, denn während der Injektion ist, auf Grund der Kriterien für die Standsicherheit der Bohrung, ein Phasenübergang bzw. das Erreichen des Mehrphasengebietes grundsätzlich zu vermeiden. Für eine exakte Berechnung der Fluideigenschaften ist es deshalb empfehlenswert, das Temperaturverhalten des Gebirges zeitabhängig mit dem Fließverhalten in der Bohrung möglichst genau zu koppeln. Dafür gibt es zum einen die Möglichkeit analytische Lösungsverfahren oder zum anderen numerische Verfahren anzuwenden. Die analytischen Lösungen bieten den Vorteil, dass sie mit weniger Aufwand und geringerer Rechenzeit umgesetzt werden können. Die Herausforderung besteht darin, dass im Projekt variable Randbedingungen, wie z. B. schwankende Injektionstemperaturen oder -raten, betrachtet werden müssen. Für diese Fragestellungen kommen numerische Methoden zur Anwendung. DBI hat dafür Modelle entwickelt, die die Finite-Volumen-Methode bzw. die Finite-Differenzen-Methode nutzen. Diese analytischen bzw. numerischen Methoden werden mit analytischen Ansätzen zur Berechnung des Wärmedurchgangs und der Fluidströmung in zylindrischen Rohren gekoppelt. Wie in Abb. 46 dargestellt wird die Bohrung als mehrschichtiges System betrachtet, in dem die Temperatur mit dem Radius variiert.

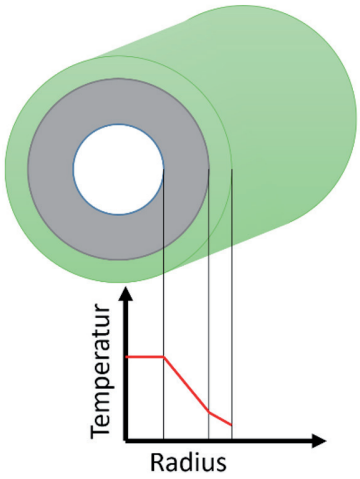


Abb. 46: Schematische Temperaturverteilung im Verbundsystem Verrohrung (grau) – Zement (grün).

Das Verbundsystem Injektionsstrang/Ringraum/Verrohrung/Zement ist durch unterschiedliche Stoffeigenschaften gekennzeichnet. Deshalb wird jeder einzelne Abschnitt des Verbundsystems betrachtet, wobei die Geometrie berücksichtigt werden muss. Zur Beschreibung der thermischen Wechselwirkung zwischen Injektionsfluid und Gebirge basieren die Berechnungen auf der Bestimmung des Wärmedurchgangswiderstandes in mehrschichtigen Rohren. Eine analytische Lösung für den Injektionsprozess unter Berücksichtigung von konstanter Injektionsrate sowie Injektionstemperatur kann durch folgendes Modell berechnet werden (VOIGT 2011):

$$T_i(z,t) = T_A \cdot e^{-az} - \omega \cdot z \cdot sign\beta + \frac{1 - e^{-az}}{a}\left(a \cdot T_L - \omega + \mu\frac{dp}{dz} - \frac{g}{c_p}\right) \qquad \text{(Gl. 11)}$$

mit $$a = \frac{2\pi \cdot \lambda}{\dot{m} \cdot c_p\left[T_D + \frac{\lambda}{\alpha \cdot r_{Ci}} + \ldots\right]}$$

T_A, T_L	Eingangstemperatur, Bodentemperatur	[K]
z, r	Teufe, Radius	[m]
t	Zeit	[s]
ṁ	Massenstrom	[kg/s]
μ	Joule-Thomson-koeffizient	[K/Pa]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
ρ	Dichte	[kg/m³]
c_p	spezifische Wärmekapazität	[J/(kg K)]
ω	geothermischer Gradient	[K/m]
α	Wärmeübergangszahl	[W/(m² K)]
sign β	Injektion signβ =-1, Produktion signβ =1	

B, f, C, D Indizes (Gl. 11 - 13): Bohrung, Gebirge, Verrohrung, dimensionslos

Mit der Anpassung der Variablen a (analog zur Wärmedurchgangsberechnung von mehrschichtigen Rohren) kann die Komplettierung mit den Abmessungen von Verrohrung, Injektionsstrang und Zement berücksichtigt werden. Zudem geht hier die Wärmeübergangszahl α des Ringraums ein, übliche Werte (Voigt 2011) hierfür liegen zwischen 10 und 30 W/(m² K).

Das zeitliche Temperaturverhalten des Gebirges unter konstanten Randbedingungen wird nach dem Ansatz von Tschekaljuk (nach Voigt 2011) wie folgt beschrieben:

$$T_D = \ln\left[1 + \sqrt{\frac{\pi \cdot \lambda_f \cdot t}{r_B^2 \cdot \rho_f \cdot c_{p,f}}}\right] \qquad \text{Gl. 12}$$

Weiterführend wurden komplexere numerische Lösungsansätze eingebunden, um auch variable Randbedingungen zu berücksichtigen. Diese Ansätze wurden mit Standard-Lösungen gekoppelt, welche das laminare und turbulente Fließverhalten von Fluiden in Bohrungen beschreiben.

6.1.1.2 Validierung

Für die Validierung des vom DBI entwickelten instationären Ansatzes wurden die Ergebnisse mit den aufgezeichneten Temperaturmesswerten und dem stationären Modell zum Wärmeübergang in bzw. aus der Bohrung aus Luo et al. (2013) verglichen. Für das CO_2-Speicher-Projekt in Cranfield (USA) wurde eine Speicherbohrung auf 3200 m abgeteuft und mit einem 2 7/8“-Tubing komplettiert. Die initiale Reservoirtemperatur lag bei ~393 K. Anhand der Temperaturaufzeichnungen während einer Injektionsphase lässt sich das Injektionsszenario in drei Phasen unterteilen, wobei die Massenströme zwischen 100 - 900 t/d variiert wurden (Luo et al. 2013).

Tab. 11: Vergleich der gemessenen mit berechneten CO_2-Temperaturen an der Bohrlochsole (Bottom Hole Temperature, BHT).

Datum	**BHT [K] - Messwerte (Luo et al. 2013)**	**BHT [K] - Instationäres Modell DBI**	**BHT [K] - Stationäres Modell (Luo et al. 2013)**
Ende Phase 2 August 2010	345	344	345
Beginn Phase 3 September 2010	360	360	371
Ende Phase 3 Februar 2011	359	358	370

LUO et al. (2013) zeigen in ihrem stationären Modellansatz (Tab. 11), dass eine erhebliche Temperaturabweichung (>10 K) im Vergleich zu den Messwerten auftritt, die vor allem in der letzten und längsten Injektionsphase beobachtet wurde. Dagegen zeigt sich mit fortschreitender Injektionszeit eine gute Übereinstimmung des DBI-Modells mit den aufgezeichneten Messwerten.

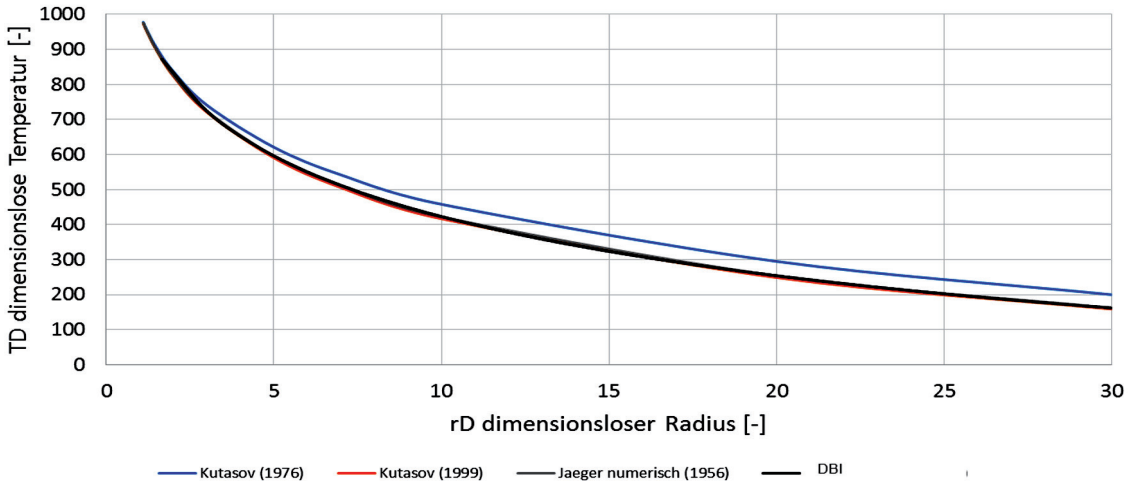


Abb. 47: Validierung des DBI-Modells mit Referenzfällen anhand dimensionsloser Größen – hier: Gebirgstemperatur (KUTASOV 1976, 1999).

Des Weiteren wurden mathematische Validierungen durchgeführt, die meist konstante Randbedingungen aufweisen und jeweils nur einzelne Teilbereiche betrachten, wie Fluidströmung, Wärmedurchgang oder thermisches Gebirgsverhalten. Die Ergebnisse zum thermischen Gebirgsverhalten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Referenzlösungen, welche in Abb. 47 dargestellt sind. Der dimensionslose Radius ist das Verhältnis des variablen Radius (Ort der Temperaturbetrachtung im Gebirge) zum Bohrungsradius. Die dimensionslose Temperatur ist wie folgt definiert:

$$T_D = \frac{T(r,t) - T_f}{T_B - T_f} \qquad \text{(Gl. 13)}$$

6.1.2 CO_2-Ausbreitung und Druckentwicklung im geologischen Speicher

(Norbert Böttcher, Jobst Maßmann, Jan Lennard Wolf, BGR)

Eine zuverlässige Bewertung der mit der geologischen CO_2-Speicherung einhergehenden Risiken erfordert die Untersuchung einiger offener Fragen physikalischer und chemischer Natur. Diese Fragestellungen umfassen die Veränderungen durch die CO_2-Injektion im Speicher selbst (z. B. Veränderung der Injektivität), Spannungen im und Verformungen des Deckgebirges, Oberflächenhebungen oder Betrachtungen zur Integrität des Deckgebirges. Eine Verringerung von Unsicherheiten in diesen Fragestellungen kann durch eine

Kombination aus geophysikalischer bzw. geologischer Exploration und prozessbasierten numerischen Simulationen im Vorfeld einer tatsächlichen CO_2-Speicherung erreicht werden. Dieser Zwischensynthesebericht skizziert den entwickelten mathematischen Ansatz eines numerischen Modells und umreißt die Entwicklung der konstitutiven Beziehungen, welche das Phasenverhalten der beteiligten Fluide steuert.

Modellannahmen

Das entwickelte Simulationsmodell basiert auf der Theorie poröser Medien (TPM; DE BOER 2000, EHLERS 1996) und stellt damit eine Kombination aus den klassischen Ansätzen der Festkörper- und der Strömungsmechanik dar. Um den Prozess der CO_2-Injektion in einen salinaren Aquifer modelltechnisch darzustellen, betrachten wir ein dreiphasiges System: eine feste Phase stellt das deformierbare Speichergestein dar, zwei weitere Phasen werden durch die nicht-mischbaren Fluide – salinares Formationswasser und injiziertes CO_2 – beschrieben. Der salinare Aquifer wird dabei als ein verbundenes System von fluidgefüllten Poren verstanden. Durch die Betrachtung des Gleichgewichtszustandes zwischen Porendrücken und mechanischen Spannungen können mit Hilfe dieser Modellvorstellung Aussagen über injektionsbedingte Deformationen des Speichergesteins getroffen werden. Fluidströmung, Deformation des Festkörpers sowie die Wärmeausbreitung im Speicher beeinflussen sich hierbei gegenseitig. Die jeweiligen partiellen Differentialgleichungen (PDE), welche diese Prozesse beschreiben, müssen deshalb miteinander gekoppelt werden. Für diese Kopplung stehen im Allgemeinen zwei Methoden zur Verfügung: die schwache (sequentielle) Methode und die starke (globale, monolithische) Methode. Bei der ersten Methode werden alle PDE in einem betrachteten Zeitschritt mehrfach nacheinander in einer Iterationsschleife berechnet. Die starke Kopplungsmethode kombiniert alle beteiligten PDE in einem einzigen Gleichungssystem und löst dieses einmal für jeden Zeitschritt.

Im Allgemeinen ist die Wahl der Kopplungsmethode prozessabhängig. Liegt eine schwache Wechselwirkung der Prozesse vor (z. B. Grundwasserströmung und Wärmetransport), so bietet sich in der Regel die sequentielle Kopplung an, da hier nur wenige Iterationen erwartet werden. Ist die zu erwartende gegenseitige Beeinflussung der physikalischen Prozesse groß (z. B. Strömungen zweier fluider Phasen), so ist eine monolithische Kopplung dieser Vorgänge vorteilhaft. Aufgrund der Vielzahl der im vorliegenden Fall vorhandenen Prozessgrößen und deren gegenseitiger Wechselwirkungen haben wir uns für die Implementierung einer monolithischen Kopplung entschieden.

Für die Herleitung des mathematischen Modells wurden folgende Annahmen festgelegt:

– Verformung des Festkörpers folgt dem Ansatz der „kleinen Deformation“ (d. h. der Betrag des Verschiebungsgradienten bleibt stets kleiner als ca. 8 % im Bezug auf die Ausgangskonfiguration).

– Linear-elastisches Materialverhalten.

– Alle vorliegenden Phasen α sind kompressibel.

– Lokales thermisches Gleichgewicht, d. h. die Temperatur aller Phasen ist zu einem Zeitpunkt an einem Ort stets gleich ($T_\alpha \equiv T$).

– Quasistatisches Verhalten, d. h. Beschleunigungen der Phasen werden vernachlässigt ($a_\alpha = 0$).

– Phasenübergänge finden nur innerhalb der fluiden Phasen statt, d. h. Evaporation/Kondensation von Wasser und Ein- bzw. Rücklösen von CO_2 (unter Gleichgewichtsbedingungen) werden berücksichtigt.

Die gegenwärtige Version des Modellkonzeptes beschreibt ein System von insgesamt vier Materialien: eine chemisch nicht näher bestimmten Festkörperkomponente, Wasser, Salz und Kohlenstoffdioxid. In der flüssigen Phase beschreiben Wasser und Salz ein Gemisch konstanter Salinität. Wasser und CO_2 liegen in beiden fluiden Phasen vor, wobei die Verteilung dem Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von Umgebungsdruck, Salinität und Temperatur entspricht. Es findet kein Massenaustausch mit der festen Phase statt, d. h. es werden keine Lösungs- bzw. Fällungsreaktionen im Festgestein betrachtet.

Die mathematische Modellentwicklung beruht auf einer kontinuumsmechanischen Betrachtung des Mehrphasensystems als eine Mischung aus den Komponenten. Nach der Mischungstheorie (TRUESDELL 1984) lassen sich Bilanzgleichungen für den gesamten Mehrphasenkörper genauso aufstellen, wie für die einzelne Konstituierende, falls alle möglichen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten berücksichtigt werden. Daher können Bilanzgleichungen für allgemeine Erhaltungsgrößen direkt aus den Methoden der Kontinuumsmechanik der Einphasenkörper übernommen werden (EHLERS 1996).

Welche Erhaltungsgrößen bilanziert werden müssen, hängt im Allgemeinen von den gewählten Modellannahmen und daher vom Zweck des zu entwickelnden Modells ab. Im vorliegenden Fall werden die Masse, der Impuls und die Energie des mehrphasigen Körpers betrachtet. Um eine thermodynamisch konsistente Herleitung des Gleichungssystems zu gewährleisten, wird eine Ungleichung der Gesamtentropiebilanz für das System aufgestellt und ausgewertet. Dadurch wird verhindert, dass durch rein phänomenologisch beschriebene Materialgesetze die thermodynamischen Axiome verletzt werden.

Die Bilanzierung der Masse erfolgt im beschriebenen Fall komponentenweise, d. h., dass für die Komponenten Wasser und CO_2 jeweils eine Gleichung aufgestellt wird, die jeweils die wässrigen und gasförmigen Massenanteile berücksichtigt. Für die Impuls- und

die Energiebilanzen erfolgt die Herleitung der Gleichungen phasenweise. Aus diesen Bilanzgleichungen wird durch Auswahl geeigneter Primärvariablen ein Gleichungssystem aufgestellt. Um dieses Gleichungssystem eindeutig lösbar zu machen, wird es mit Konstitutivbeziehungen (z. B. Materialgesetzen und -eigenschaften) und Zwangsbedingungen vervollständigt.

Die Arbeiten an dem numerischen Modell sind noch nicht abgeschlossen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Formulierung des mathematischen Modells nahezu fertiggestellt, so dass bereits Teile der Prozessgleichungen und Konstitutivbeziehungen in das Programm OpenGeoSys (Kolditz et al. 2012), das auf der Finiten-Elementen-Methode (FEM) basiert, implementiert werden konnten.

Neben den von physikalischen Prozessen dominierten Modellberechnungen werden im Projekt CLUSTER geochemische Simulationen durchgeführt (siehe auch Kap. 6.1.3). Diese chemischen bzw. reaktiven Modelle werden vorwiegend mit dem Modellsystem TOUGHREACT bzw. mit Kopplungen zu mathematischen Softwarepaketen (z. B. MATLAB) durchgeführt. TOUGHREACT basiert auf der Finiten-Differenzen-Methode (FDM) und betrachtet ebenfalls die Temperatur- und Druckentwicklung im Reservoir, da diese als Zustandsgrößen für die ablaufenden geochemischen Reaktionen benötigt werden. Mit diesem geochemischen Modell wurden erste Berechnungen durchgeführt, um eine Obergrenze der möglichen CO_2-Injektionsrate abzuschätzen. Eine solche Obergrenze hängt von der durch die Injektion induzierten Druckerhöhung im Nahfeld der Injektionsbohrung ab. Um die Integrität des Reservoirgesteins nicht zu gefährden, sollte der Injektionsdruck unterhalb eines geeigneten Schwellenwertes liegen. Für das Projekt CLUSTER wurde dieser Schwellenwert als das 1,4-fache des ungestörten hydrostatischen Drucks im Speicher von 16 MPa festgelegt und beträgt somit 22,4 MPa. Bei der Injektion in den Primärhorizont P1 (siehe Kap. 2.1.3) entspricht der maximale Injektionsmassenstrom unter den angegebenen Modellbedingungen einem Wert von $\dot{m}_{P1}$ = 110 kg/s (ca. 400 t/h). Identische Gesteinseigenschaften vorausgesetzt, kann dieser Wert entsprechend den Mächtigkeiten des zweiten Primärspeicherhorizonts P2 zu $\dot{m}_{P2}$ = 55 kg/s (ca. 200 t/h) umgerechnet werden. Diese maximalen Injektionsraten beziehen sich auf eine vertikale Injektion über die gesamte jeweilige Horizontmächtigkeit. Bei der Betrachtung anderer Injektionsarten (z. B. Horizontalbohrungen) können diese Werte deutlich höher liegen, bevor der maximale Injektionsdruck überschritten wird.

Konstitutivbeziehungen

Bei der Berechnung von Phasengleichgewichten kommen in aller Regel iterative Methoden zum Einsatz, welche zwar ein hohes Potential an Genauigkeit besitzen, dafür aber äußerst rechenintensiv sind. Da das vorgestellte Modell für die Simulation auf Reservoirskala (Kilometerbereich) entwickelt wird, ist es notwendig, bei der Implementierung möglichst effiziente Algorithmen zu verwenden. Aus diesem Grund wurde eine direkte Methode entwickelt, um das Phasenverhalten der beteiligten Komponenten abzubilden. Im folgenden Abschnitt werden kurz die Überlegungen dargestellt, welche der Bestimmung der zustandsabhängigen Phasendichten und deren Ableitungen zugrunde liegen.

Feste Phase. Die Dichte des Festkörpers wird als Funktion von Porendruck, Temperatur und Spannungszustand angesehen. Der Porendruck ist hierbei die durch die Sättigung gewichtete Summe der Drücke der beiden fluiden Phasen. Über das gewählte (linear-elastische) Materialmodell kann die Spannung zu der Verschiebung in Beziehung gesetzt werden. Als Resultat aus diesen Überlegungen lässt sich die Dichteänderung des Festkörpers als Funktion von den Primärvariablen Druck, Temperatur und Verschiebung definieren.

Fluide Phasen. Basierend auf den im Vorfeld getroffenen Modellannahmen bestehen die fluiden Phasen des hier betrachteten Mehrphasensystems aus drei Komponenten (s. o.). Während Wasser und CO_2 die Phasengrenzen durch Evaporations- bzw. Lösungsvorgänge überschreiten können, ist die Salzkomponente auf die wässrige Phase beschränkt. Die Zusammensetzung der CO_2-Phase wird über das Dalton‘sche Gesetz (Dalton 1802) beschrieben. Dabei wird angenommen, dass der Stoffmengenanteil einer Komponente in der CO_2-Phase dem Verhältnis aus deren Partialdruck und dem Phasendruck entspricht. Auf diese Weise kann die Zusammensetzung der CO_2-Phase im Gleichgewicht einzig aus den Primärvariablen Druck und Temperatur bestimmt werden. Zur Berechnung der Dichte der CO_2-Phase wird die Zustandsgleichung für reale Gase und binäre Mischungen von Peng & Robinson (1976) verwendet. Dabei handelt es sich um eine kubische Gleichung, welche mit Hilfe analytischer Methoden direkt gelöst werden kann. Vergleiche in früheren Arbeiten (Böttcher et al. 2012) konnten zeigen, dass diese Zustandsgleichung einen sehr guten Kompromiss zwischen der Genauigkeit der Ergebnisse und dem Rechenaufwand darstellt.

Für die flüssige Phase werden thermodynamische Modelle (Duan & Sun 2003, Duan et al. 2006) zur Bestimmung der CO_2-Löslichkeit verwendet, während die Dichteberechnung auf einer Virialgleichung für das System NaCl-CO_2-H_2O basiert (Duan et al. 2008). Da diese nur iterativ lösbar ist, wurde sie durch ein mehrdimensionales Polynom in den erwarteten Parameterbereichen approximiert.

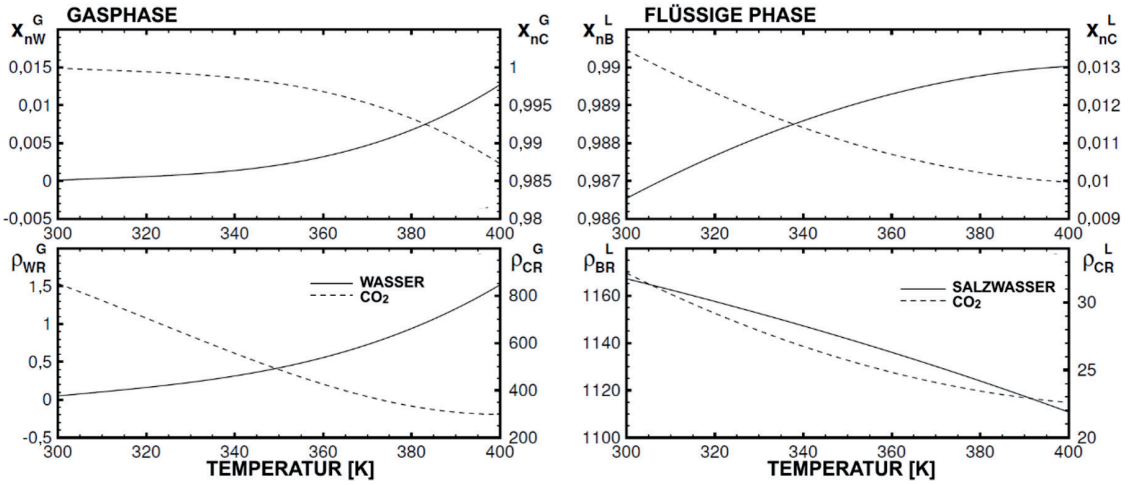


Abb. 48: Stoffmengenanteile x_n (oben) und partielle Dichte ρ_R (unten) von Wasser bzw. Salzwasser (durchgezogene Linien, linke Achsen) und des CO_2 (gestrichelte Linien, rechte Achsen) in der CO_2-Phase (linke Abbildungen) bzw. der wässrigen Phase (rechte Abbildungen) in Abhängigkeit von der Temperatur, dargestellt bei einem Gasdruck von p_{GR} = 15 MPa.

Die hier vorgestellte Methode bestimmt auf direkte, nicht-iterative Weise den Gleichgewichtszustand der einzelnen Komponenten im mehrphasigen System in Abhängigkeit von der Temperatur sowie von den Drücken der beiden fluiden Phasen. Dieser Gleichgewichtszustand ist hierbei definiert durch die Verteilungen von Massen bzw. Stoffmengen der Komponenten innerhalb der fluiden Phasen. Außerdem stellt die Methode die Dichte sowohl der einzelnen Komponenten als auch der fluiden Phasen bereit. In Abb. 48 ist das Phasengleichgewicht in einem Temperaturbereich 300 K ≤ T ≤ 400 K dargestellt.

6.1.3 CO_2-Fluid-Gesteinswechselwirkungen

(Sabine Schatzmann, TUC)

Zur Untersuchung der Beeinflussung von Fluid-Gesteinswechselwirkungen durch CO_2-Ströme unterschiedlicher bzw. variierender Zusammensetzungen und deren Auswirkung auf petrophysikalische und geomechanische Gesteinseigenschaften werden experimentelle Untersuchungen und gekoppelte Simulationen zu Ausbreitung und geochemischen Reaktionen der Begleitstoffe durchgeführt. Da in den Voruntersuchungen festgestellt wurde, dass in den Gesteinsproben schichtabhängig kleinräumige Bereiche (mm- bis cm-Skala) höherer Porosität und Permeabilität (im Folgenden bezeichnet als sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen - SDME) auftreten, muss bei der Gesteinsbeprobung darauf geachtet werden, dass jeweils als repräsentativ anzusehende Bereiche des Sandsteins zur Untersuchung eingesetzt werden. Im Zuge einer erneuten Beprobung wurde zudem darauf geachtet, dass die Gesteinsblöcke aus nur einem Bereich der Gesteinsformation stammen (im Folgenden als Charge 2 bezeichnet). Somit ist die Vergleichbarkeit der Messergebnisse der jeweiligen experimentell arbeitenden Partner (BGR, MLU, TUC) weitgehend gewährleistet.

6.1.3.1 *Mineralogische & geochemische Charakterisierung des Trendelburger Sandsteins*

(Andreas Neumann, Flora Menezes, Kristoff Svensson, Herbert Pöllmann, Christof Lempp, MLU)

Bei den bis dato durchgeführten Analysen wurden die chemische Zusammensetzung (mittels XRF: X-ray Fluorescence Spectroscopy) und der Bestand an verschiedenen Mineralphasen (mittels XRD: X-ray Diffraction, SEM: Scanning electron microscopy/ EDS: Energy dispersive X-ray Spectroscopy und Lichtoptik) untersucht. Darüber hinaus wurden Dünnschliffe angefertigt, um die auffälligen, schichtparallel auftretenden sekundär diagenetisch modifizierten Evaporitlinsen (SDME) näher zu charakterisieren. Letztere wurden auch mit XRD und SEM/EDS untersucht, um Aussagen über die darin vorhandenen Mineralphasen zu erhalten.

In Tab. 12 sind die Elementgehalte (als Oxide nach XRF) des Trendelburger Sandsteins aufgeführt (Stand 03/17). Anhand der bisherigen Analysen zeigt sich, dass die chemische Zusammensetzung der einzelnen Gesteinsproben nur geringe Variationen aufweist. Mineralogisch sind die Unterschiede zwischen diesen Proben deutlicher (Tab. 13).

Tab. 12: Elementgehalte (nach XRF) der Sandsteinblöcke bei verschiedenen Probennahmen (Jahr/Monat der Probennahme).

Probenahmekampagne (Monat/Jahr) vom Trendelburger Sandstein*	**GW1 (11/15)**	**GWS 2 (04/16)**	**GWP 6A (11/16)**	**Mittelwert**
Element	**Anteil [Gew.-%]**			
Na_2O	0,846	0,760	1,103	0,90
MgO	0,246	0,258	0,287	0,26
Al_2O_3	6,383	5,363	6,206	5,98
SiO_2	87,015	88,218	87,106	87,45
K_2O	2,998	2,627	2,600	2,74
CaO	0,190	0,221	0,283	0,23
TiO_2	0,131	0,235	0,427	0,26
CoO	-	-	0,019	0,01
Fe_2O_3	0,453	0,191	0,402	0,35
Rb_2O	0,008	0,000	0,00	0,00
ZrO_2	0,012	0,014	0,046	0,02
**WO_3	0,737	0,703	0,494	0,64
Summe	100	100	100	100
Glühverlust	0,98	1,41	1,020	1,14

*: GW steht für Grauer Wesersandstein (= Trendelburger Sandstein). Ggf. wird noch S und P mit ergänzt, um die Bohrrichtung (senkrecht bzw. parallel zur Schichtung) der Prüfzylinder aus den Blöcken zu kennzeichnen.

**: Das nachgewiesene Wolfram (als WO_3) rührt von der Probenaufmahlung mittels Schreibschwingmühle mit Wolframcarbideinsatz her.

In Tab. 13 ist der Bestand an verschiedenen Mineralphasen aufgeführt. Quarz, Feldspat sowie Muskovit wurden röntgenographisch identifiziert und quantifiziert (RIETVELD 1969). Epidot, Rutil, Apatit, Biotit und Tonminerale sind als Nebenbestandteile (Akzessorien, Abk: Acc.) vorhanden und konnten mit SEM und lichtoptischen Verfahren nur qualitativ nachgewiesen werden (Stand 03/17).

Tab. 13: Anteile verschiedener Mineralphasen der Sandsteinproben der verschiedenen Probennahmen (Angaben in Klammern: Monat/Jahr der Probennahme; vgl. Tab. 12).

Probenahmekampagne (Monat/Jahr)	**GW1 (11/15)**	**GWS 2 (04/16)**	**GWP 6A (11/16)**	**Bereich**
Mineralphase	**Anteil [Gew.-%]**			
Quarz	69,87 ± 0,33	72,15 ± 0,48	64,2 ± 1,7	64 - 72
K-Feldspat	15,58 ± 0,31	16,86 ± 0,37	11,41 ± 0,43	11 - 17
Na-Feldspat	4,75 ± 0,12	1,30 ± 0,06	12,31 ± 0,54	1 - 12
Muskovit	9,79 ± 0,31	9,69 ± 0,46	12,10 ± 2,4	10 - 12
Epidot	Acc.			Acc.
Rutil		Acc.		Acc.
Apatit	Acc.			Acc.
Biotit	Acc.			Acc.
Tonminerale				Acc.

Die Probe GWP 6A weist im Vergleich zu den Proben der ersten beiden Beprobungskampagnen geringere Quarzgehalte auf, Feldspäte und Muskovit nehmen in ihrem Anteil zu. Diese Beobachtung kann mit einer lokalen, d. h. natürlichen Variation der Zusammensetzung des Sandsteins erklärt werden. Bei den detektierten Tonmineralen könnte es sich um Kaolinit handeln, da EDS-Analysen auf das Vorkommen entsprechender Aluminium-Silikate hindeuten.

Unter dem Mikroskop zeigen sich für die SDME Auffälligkeiten im Vergleich zum regulären Korngefüge des Sandsteins (Abb. 49): Die SDME sind deutlich geringer verfestigt. Zudem zeigt sich dort eine Anreicherung (lt. QXRD: Quantitative X-ray diffraction) schwach rosa gefärbter (eisenhaltiger) Alkalifeldspäte. Eine Anreicherung zeigt sich auch für opake Minerale. Die röntgenographische Untersuchung der SDME ergab, dass dort der Quarzanteil gegenüber dem regulären Korngefüge reduziert ist. Im Gegenzug ist eine Zunahme der Anteile von Feldspäten und Muskovit zu beobachten. Die mikroskopischen Untersuchungen (Lichtoptik an gefärbten Dünnschliffen und REM) der SDME zeigte, dass Quarze dort teilweise untypische, rechtwinklige Morphologien aufweisen, die Hinweise auf vormals vorhandene Mineralphasen geben. Vorstellbar wäre eine frühere Verfüllung mit kubischen Mineralen (evtl. NaCl), die anschließend als Pseudomorphose (von Quarz nach Halit) erhalten bleiben. Diese Beobachtungen werden aktuell weiter untersucht.

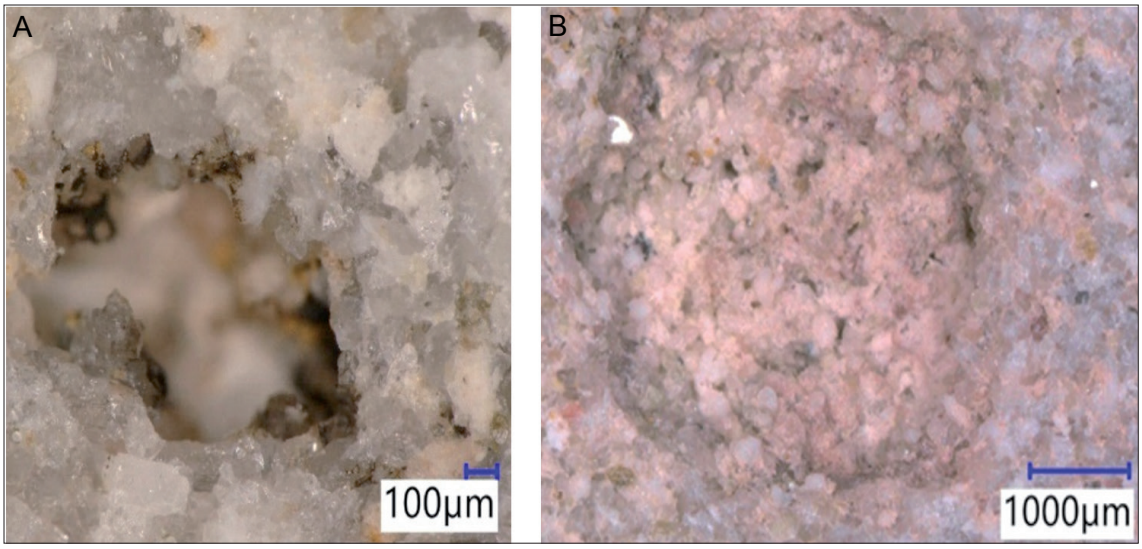


Abb. 49: Sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen – A) Bruchfläche mit Durchblick auf Evaporitlinse, B) offene Evaporitlinse.

6.1.3.2 Speichergesteinsparameter und fluttechnologische Aspekte

(Sabine Schatzmann, TUC)

In niederpermeablen Gesteinsproben wird die Standardmethode zur Bestimmung der effektiven Porosität (d. h. Evakuieren und Aufsättigen mit Fluid unter Atmosphärendruck) häufig nicht den speicherrelevanten Sättigungsbedingungen gerecht. In Abb. 50 wird dokumentiert, dass im vorliegenden Gesteinsmaterial des Trendelburger Sandsteins eine vollständige Aufsättigung der Kerne erst durch erhöhten Injektionsdruck herbeigeführt werden kann (Bestimmung der aufgenommenen Fluidmasse erfolgte mittels „Archimedes-Prinzip“). Um eine bessere Visualisierung der aufgesättigten Porenräume im CT-Bild zu erhalten, wurde exemplarisch die Aufsättigung mit Kaliumiodid (KI) als Tracerfluid an zwei Kernen durchgeführt (Abb. 50). Die Ergebnisse aus der Heliumporosimetrie sowie die durch Aufsättigen unter Injektionsdruck und Fluidmassenbestimmung mittels Archimedes-Prinzip gewonnenen Porositätswerte sind deckungsgleich (d. h. identische bestimmte Gesteinsdichte liegt vor). Die Standardmethodik (s. o.) ermöglicht keine vollständige Aufsättigung des Porenraumes mit wässriger Lösung für dieses niederpermeable Gesteinsmaterial. Diese Tatsache beruht aber nicht auf der prinzipiellen Unzugänglichkeit eines Teils des Porenraumes.

Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Chargen des Trendelburger Sandsteins (Voruntersuchungen: Porosität und Gaspermeabilität) zeigt, dass das Gesteinsmaterial ähnliche Parameterwerte aufweist (Probendimensionen: Kernlänge ca. 0,06 m, Durchmesser ca. 0,03 m). Der Block aus der neuen Charge (Charge 2) ist durch ein eng begrenztes Spektrum von Porosität und Permeabilität gekennzeichnet. Die Messungen erfolgten mit einem Gaspermeameter (Syroperm; Messung mit Stickstoff).

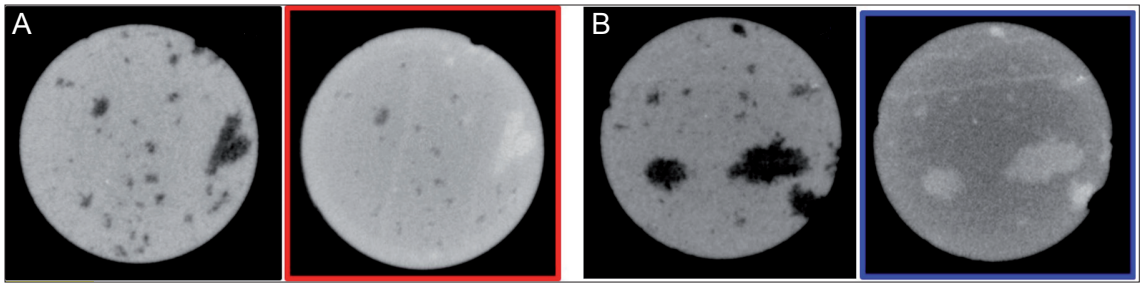


Abb. 50: Gegenüberstellung zweier Aufsättigungsmethoden (Standardmethode (A) bzw. unter Injektionsdruck (B)) unter Zuhilfenahme des Tracerfluids KI zur Bestimmung der effektiven Porosität. Die CT-Abbildungen (Positionen A) und B)) visualisieren den Trendelburger Sandstein im trockenen Zustand (nach Trocknung bei 323 K). Die Slice-Position A (rote Umrandung) dokumentiert die unvollständige Aufsättigung in diesem Slice mittels Standardmethode. Der blau markierte Slice (B) belegt die vollständige Aufsättigung eines Kernes unter Injektionsdruck.

effektive Porosität [%]: $11{,}5 < \Phi > 13{,}1$ %;

Permeabilität [mD]: $16{,}0 < k_{g\ \text{parallel zur Schichtrichtung}} > 21{,}5$ (20 Proben);

$9{,}0 < k_{g\ \text{senkrecht zur Schichtrichtung}} > 11{,}5$ (12 Proben).

Bei der Analyse der CT-Daten ist eine stark ausgebildete Anisotropie des Gesteinsmaterials erkennbar. Diese ist primär durch die SDME verursacht, die durch geringere CT-Absorptionswerte gekennzeichnet sind. Senkrecht zur Schichtrichtung sind die Effekte durch die räumliche Orientierung der Evaporitlinsen stärker ausgeprägt als parallel (Abb. 51). Folglich spielt die Anisotropie in diesem Untersuchungsmaterial eine fundamentale Rolle. Gemäß CT-Auswertungen handelt es sich bei den SDME um kleinskalige Bereiche im mm- bis cm-Bereich, charakterisiert durch eine geringe Dichte (Abb. 51 & 52). Die lokale Porosität, die entweder direkt oder indirekt (über Differenzverfahren) bestimmbar ist, kann in diesen Evaporitlinsen in Extremfällen bis zu 50 % betragen.

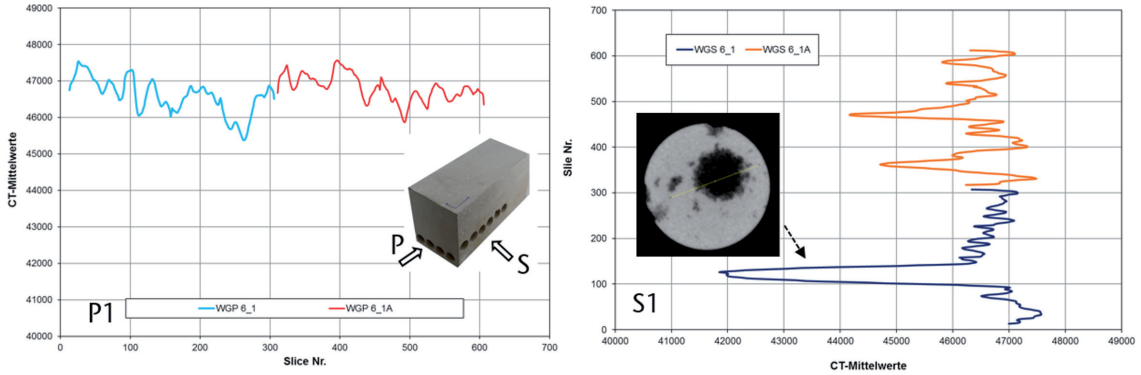


Abb. 51: Kerne – parallel (P) zur Schichtrichtung erbohrt – zeigen eine relativ homogene Verteilung der CT-Absorptionslinien, hingegen treten die Inhomogenitäten (SDME) bei Kernen senkrecht (S) zur Schichtung erbohrt stärker ausgeprägt hervor.

Um ein vertieftes Verständnis für die vorliegende Kernstruktur zu erhalten, wurde die lokale Porosität basierend auf CT-Scans bestimmt. CT-Messungen wurden am Kernmaterial im Trockenzustand (getrocknet bei 323 K) sowie auch im gesättigten Zustand (Tracer, wässrige Salzlösung) durchgeführt. Durch das Differenzverfahren konnte somit die lokale Porosität pro Slice ermittelt werden. Wie bereits erwähnt, können aus den ermittelten Absorptionswerten Rückschlüsse über die Homogenität im Kern gezogen werden. Die Auswertung dokumentiert eine axiale Porositätsvariation von ca. 10 % und 14,8 % bezogen auf das Volumen eines Slices (Schichtdicke: 0,2 mm; siehe Abb. 53). Durch die präzise Lokalisation mittels CT-Aufnahmen können auch ausgewählte Bereiche im Detail untersucht werden. Mittels REM-Untersuchungen sind Illitnadeln in den SDME-Bereichen detektiert worden, die bei Abscherung und Transport der Nadeln zu einer partiellen Verstopfung der Porenverbindungen führen können. Diese Effekte wurden bisher bei Flutversuchen mit reinem CO_2 nicht festgestellt.

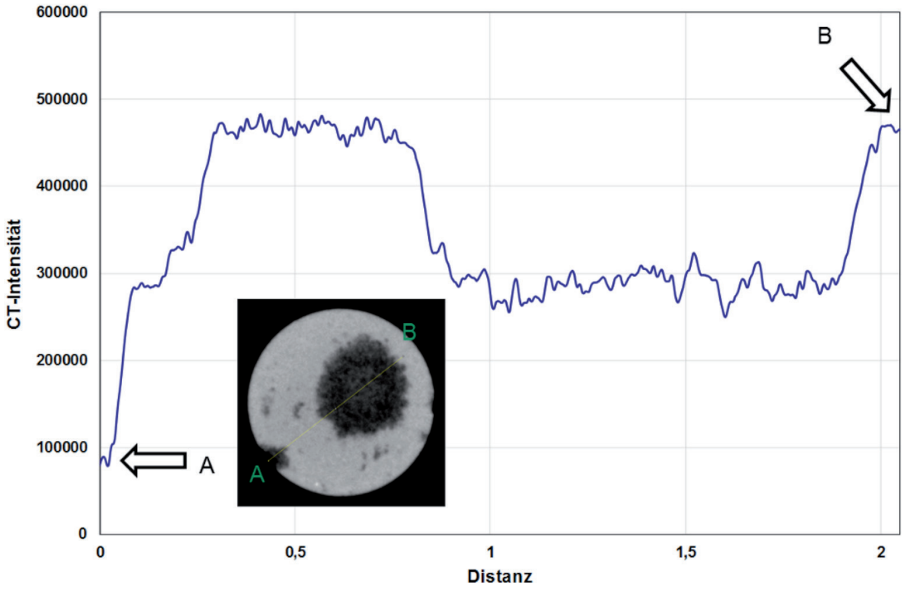


Abb. 52: CT-Absorptionsprofil (A-B, gelbe Linie) entlang eines Kernquerschnitts (0,03 m ; Kern senkrecht zur Schichtrichtung) mit einer sehr großen SMDE (dunkler Bereich im Kern). Das Profil entlang dieses Kernquerschnitts belegt, dass die SDME durch eine geringere Dichte gekennzeichnet ist, es sich aber nicht um einen Hohlraum handelt (da sie CT-Intensitäten um 300000 a.u. (arbitrary unit) aufweist). Am Außenrand der zylindrischen Gesteinsproben sind diese schwach konsolidierten Bereiche durch lokalen Mineralverlust gekennzeichnet und stellen somit tatsächlich einen Hohlraum (Position A) dar (mit CT-Intensitäten von ca. 100000 a.u.).

Die Auswirkung der SDME auf die Flutfrontausbildung zwischen CO_2-Phase und Wasserphase im kleinskaligen Bereich (mm bis cm) muss in künftigen Experimenten abgeklärt werden, da in einem Vorversuch gezeigt wurde, dass die SDME-Bereiche ein signifikant anderes Entsättigungsverhalten aufweisen (Abb. 53). Dieser Verdrängungsversuch (Verdrängung der Wasserphase eines vollaufgesättigten Kernes mittels N_2) verdeutlicht die variierende lokale Porosität pro Slice bzw. die korrespondierenden Entsättigungswerte im jeweiligen Slice entlang des Kernes.

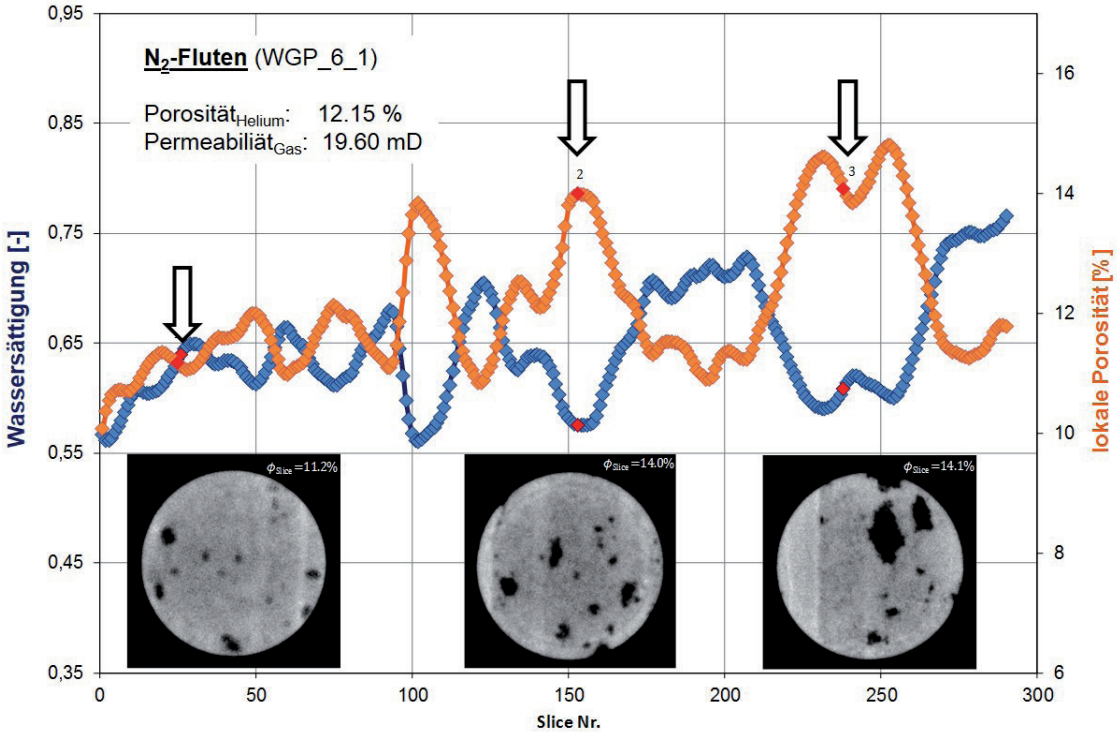


Abb. 53: Durch N_2-Injektion hervorgerufene Teilentsättigung des Trendelburger Sandsteins (Kern parallel zur Schichtrichtung erbohrt). Bereiche mit höherer lokaler Porosität (pro Slice; orangefarbende Linie) sind durch eine stärkere Fluidentsättigung charakterisiert (blaue Linie). Drei CT-Positionen wurden exemplarisch visualisiert (Positionen markiert durch rote Punkte bzw. Pfeile).

Es liegt in den untersuchten SDME-Bereichen eine genügend gute Konnektivität vor, um diese Bereiche effektiver als das angrenzende Gesteinsmaterial zu entsättigen (Abb. 53). Der Einfluss dieser lokalen Inhomogenitäten auf das Flutverhalten bedarf zusätzlicher Untersuchungen, da eine beträchtliche Diskrepanz der lokalen Porosität der SDME zur mittleren Porosität (s. o.) besteht. Kerne – parallel zur Schichtrichtung erbohrt – weisen in Folge der räumlichen Orientierung der SDME eine geringere inhomogene Verteilung der lokalen Porosität auf als die senkrecht dazu erbohrten (vgl. Abb. 47).

Da die stark variierende Gesteinsstruktur für den Flutprozess eine entscheidende Rolle spielen kann, wurden zusätzliche Messungen der Porenradienverteilung mittels MICP durchgeführt (MICP = Mercury Injection Capillary Pressure; Probengröße ~ $4x10^{-6}$ m^3; ausreichend groß, um eine relevante Anzahl von SDME zu enthalten). Mit dieser Methode konnten die Porenradienverteilungen an zwei exemplarischen Proben (Trendelburger Sandstein und als Vergleichsmaterial ein annähernd homogener Reservoir-Sandstein aus dem Rotliegend mit ähnlicher Permeabilität; Abb. 54) bestimmt werden. Es wurde ein relativ großer Anteil (20 %) von großen Poren (Durchmesser 10 bis 100 µm) im Trendelburger Sandstein ermittelt, der mit der Präsenz der SDME verknüpft ist.

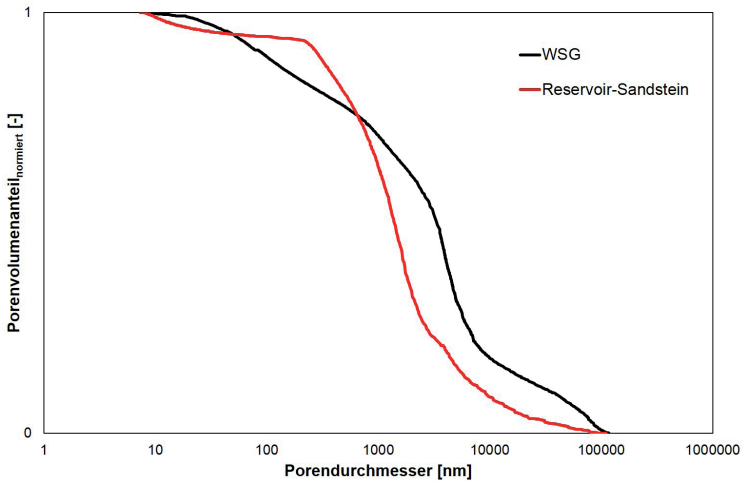


Abb. 54: Ermittlung der Porendurchmesser anhand einer repräsentativen Gesteinsprobe (ca. 10 g) mittels MICP (TUC, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Herr Rust) von zwei Sandstein-Typen (Grauer Wesersandstein - WSG; Referenz - Reservoir-Sandstein). Maximaler Injektionsdruck von Quecksilber bei p ~200 MPa, Apparatur: Porotec.

Um erste experimentelle Erkenntnisse zur Reaktion zwischen CO_2, wässriger Salzlösung (= synthetisches Formationswasser) und Gesteinsmaterial zu gewinnen und die im ITE gebauten Teilkomponenten der Flutapparatur zu testen, wurde eine zusätzliche Flutanlage aufgebaut (Einsatz nur für Versuche mit reinem CO_2). Die im Bau befindliche thermostatisierte Flutanlage (Stand März 2017, Abb. 55) ist auf der Injektionsseite mit mehreren Hastelloy-Autoklaven (Anmischen von SO_2, O_2, NO_x) sowie Hastelloy-Ventilen und Leitungen ausgestattet. Auf der Produktionsseite kann nicht nur das Gas bzw. Fluid mittels eines Separators entnommen werden, sondern es besteht auch eine Option zur SO_2-Gehalt-Bestimmung (durch chemisches Verfahren).

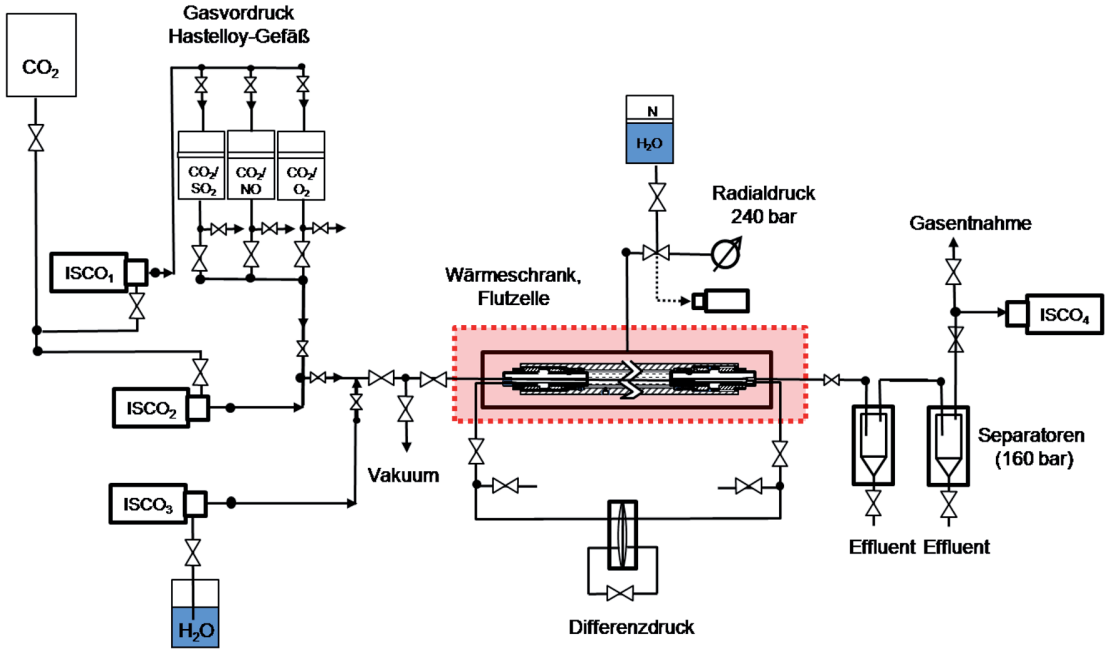


Abb. 55: Skizze der modifizierten Flutanlage (Stand März 2017).

Die Flutversuche wurden bei einem Rückdruck von 16 MPa mit einem geringen Wasseranteil (Gas-/Wasserfließrate 10:1) durchgeführt. Dieser Wert entspricht den typischen Bedingungen zwischen der direkten Flutfront und dem bohrlochnahen Bereich. Dieser Bereich ist voraussichtlich am stärksten von Alterationen betroffen, da einerseits die Begleitstoffkonzentration verhältnismäßig groß ist und andererseits die Reaktionsprodukte durch den Wasserfluss abtransportiert werden können.

In einem achtwöchigen Experiment wurde der Trendelburger Sandstein (Composite Core, drei Kerne, Länge: je 6 cm) mit wässriger Salzlösung und reinem CO_2 geflutet (bei T = 333 K). Porositäts- sowie Permeabilitätsänderungen (vor/nach dem Versuch) waren minimal und lagen im Schwankungsbereich der jeweiligen Messgenauigkeit der eingesetzten Messapparaturen (Tab. 14). Ein vierwöchiger Versuch mit salzfreiem Wasser führte zu vergleichbaren Ergebnissen (siehe Tab. 14). Zum jetzigen Zeitpunkt kann keine Aussage über eine potentielle Oberflächenänderung an den Mineralkomponenten des Trendelburger Sandsteins während der Durchströmungsversuche getroffen werden.

Tab. 14: Vergleich der gemessenen Porositäten und Permeabilitäten verschiedener Proben des Trendelburger Sandsteins (WGP: Grauer Wesersandstein, parallel zur Schichtrichtung gebohrter Kern) vor und nach Flutversuchen mit reinem CO_2 und Wasser (salzfrei bzw. wässrige Salzlösung).

Probe	**WGP 6_4A (Charge 2)**	**WGP 6_1B (Charge 2)**	**WGP 6_1C (Charge 2)**	**WGP (Charge 1)**	**WGP (Charge 1)**
Dauer	8 Wochen	8 Wochen	8 Wochen	4 Wochen	4 Wochen
Fluid	CO_2 + wässrige Salzlösung	CO_2 + wässrige Salzlösung	CO_2 + wässrige Salzlösung	CO_2 + salzfreies Wasser	CO_2 + salzfreies Wasser
Φ_{Helium} [%] vorher → nachher	11,96 → 11,94	12,9 → 12,85	11,83 → 11,92	10,1 → 9,9	10,4 → 10,2
K_{gas} [mD] mittlere Gasperm. vorher → nachher	15,5 → 14,75	20,7 → 24,3	16,3 → 15,7	1,9 → 2,0	2,2 → 2,2

In Abb. 56 sind exemplarisch die CT-Absorptionen zweier Kerne des Trendelburger Sandsteins dargestellt, die den Zustand vor und nach dem Experiment dokumentieren (WGP 6_1B und WGP 6_1C). Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden CT-Teilsegmente von zwei homogenen Lagerstättengesteinsmaterialien (Obernkirchner Sandstein) als Referenz hinzugefügt. Beide Gesteinstypen (Obernkirchner Sandstein und Trendelburger Sandstein) weisen eine ähnliche Gesteinsdichte auf. Der Vergleich verdeutlicht wiederum, dass der Trendelburger Sandstein – im Gegensatz zum Referenzmaterial – eine signifikante Inhomogenitätsstruktur aufweist.

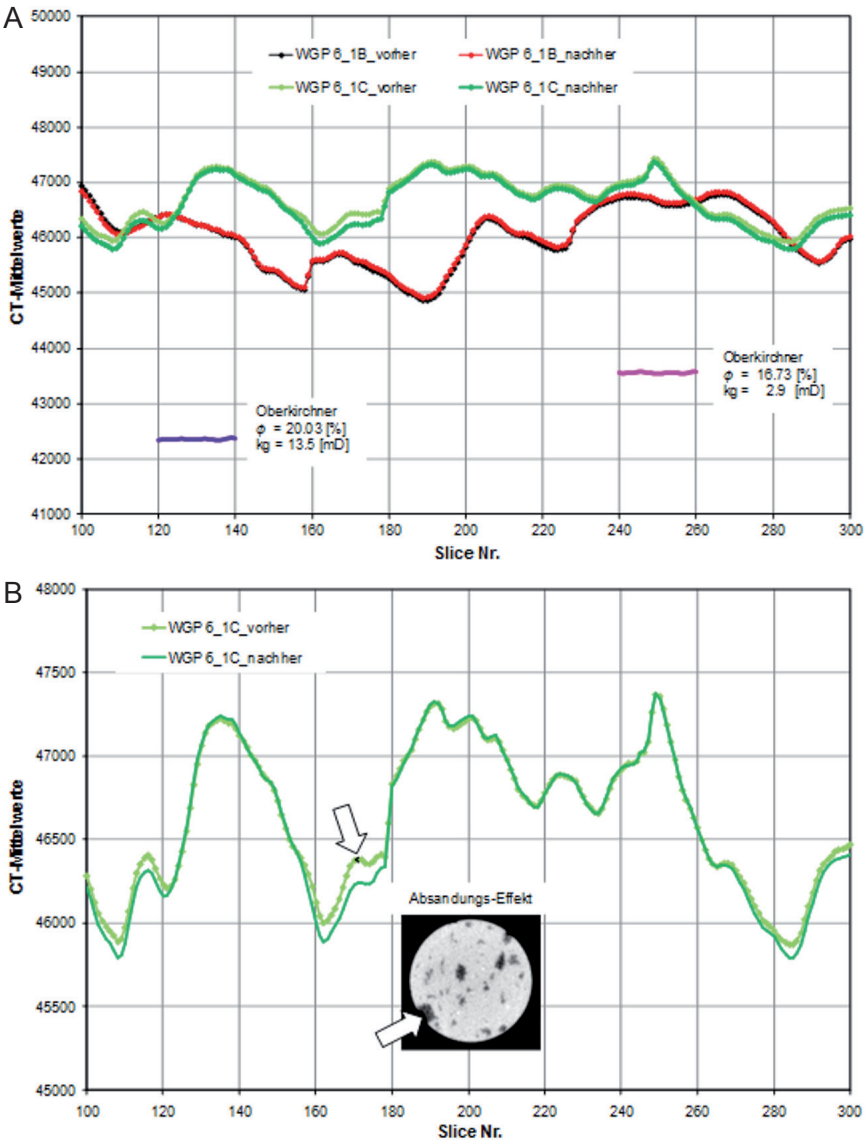


Abb. 56: A) CT-Absorption zweier Wesersandsteinkerne vor und nach der Versuchsdurchführung (wässrige Salzlösung, CO_2-Injektion, acht Wochen). Als Vergleichsmöglichkeit die Werte zweier Obernkirchner Sandsteine, die eine ähnliche Matrixdichte aufweisen. B) Detailbetrachtung der CT-Absorptionslinien anhand eines Beispiels: Im äußeren zylindrischen Gesteinsbereich tritt eine Absandung aus einer Evaporitlinse auf, die aber nicht direkt durch den CO_2-Flutversuch verursacht ist.

Die CT-Absorptionslinien lassen zudem erkennen, dass nur an einem Kern (Abb. 56A, WGP 6_1C) eine Absorptionsveränderung auftritt, die möglicherweise durch das Experiment mit CO_2 hervorgerufen wurde. Bei einer detaillierten Analyse wurde deutlich, dass es sich hierbei aber nur um die außenliegenden SDME-Bereiche am Kernmantel handelt, die im Trockenzustand noch eine gewisse Festigkeit vorweisen (Abb. 56B). Diese schwach konsolidierten Stellen werden durch die Benetzung mit der Wasserphase erheblich geschwächt. Im Zuge des Ein-/Ausbaus des Probenkörpers (Flutanlage/CT-Apparatur) tritt ein marginaler Verlust an Probenmaterial auf, der durch die hohe Auflösungsgenauigkeit der vorliegenden CT-Apparatur erkennbar ist.

6.1.3.3 Geochemische Simulationen im geologischen Speicher

(Jan Lennard Wolf, Sebastian Fischer, BGR)

Um die zeitlich variablen Randbedingungen der CO_2-Injektion mit Begleitstoffen realistisch in der numerischen Simulation abbilden zu können, müssen die dynamischen Prozesse – Transport, Phasenverhalten, Einlösung – sowie die Zusammensetzungen der wässrigen Phase und des Gesteins sowie die zwischen diesen Phasen ablaufenden Reaktionen hinreichend erfasst und adäquat modelliert werden. In den vorangegangenen Arbeiten der BGR im EU-geförderten Projekt CO2QUEST hat sich gezeigt, dass die Simulation der CO_2-Fluid-Gesteinswechselwirkungen unter Berücksichtigung von Begleitstoffen mit dem etablierten Programm TOUGHREACT V3.0-OMP grundsätzlich möglich ist und plausible Ergebnisse der Wirkung der Begleitstoffe NO_2 und SO_2 auf die Gesteinszusammensetzung eines Speicherhorizontes berechnet werden können (Wolf et al. 2016b, c). Es haben sich aber Schwachstellen und technische Begrenzungen im Programm gezeigt (Wolf et al. 2016a), die für weitere, detaillierte(re) Simulationen des reaktiven Transportes von CO_2 mit Begleitstoffen im Speicher behoben werden müssen. Zudem ist TOUGHREACT, ebenso wie andere vergleichbare Programme zur Simulation von reaktivem Transport, nicht in der Lage, zeitlich variable Eingangskonzentrationen von Begleitstoffen zu erfassen.

Aus diesen beiden Gründen wurde für die Arbeiten der BGR im Projekt CLUSTER ein im Folgenden beschriebener Arbeitsablauf entwickelt (Wolf et al. 2017). Dieser Arbeitsablauf teilt sich in drei wesentliche Schritte:

1. Simulation einer reinen CO_2-Injektion in den definierten Speicherhorizont P1 des Ausgangsszenarios (vgl. Kap. 2.1.3) mit einem radialen 1D-Modell in TOUGHREACT. Hierbei finden die definierten, hydraulischen und petrophysikalischen Parameter (Porosität, Permeabilität u. a.) Anwendung und die zeitliche Ausbreitung der CO_2-Phase wird in Form der CO_2-Sättigung („Gassättigung“) im salinaren Aquifer ermittelt. Dies wird dadurch erleichtert, dass sich im radialen 1D-Modell die Gassättigung ausschließlich in Abhängigkeit von der Ähnlichkeitsvariable $\xi = R^2/t$ entwickelt (Pruess & Müller 2009).

2. Die aus Schritt 1 abgeleitete Ausbreitung der CO_2-Phase wird mit einem speziell für diesen Zweck geschriebenem MATLAB-Programm (BGR-eigene Entwicklung, J. L. Wolf) genutzt, um die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Einlösungsraten der Begleitstoffe (z. Zt. SO_2 und NO_2) nach vorgegebenen physikalischen Transport- und Einlösungsgesetzen zu simulieren. Diese Einlösungsraten werden von dem MATLAB-Programm automatisch in tabellarische Injektionsraten für zusätzliche wässrige Salzlösung, welche die Begleitstoffe in gelöster Form enthält, umgerechnet und als fertig formatierte Ausgabe zum Einlesen in TOUGHREACT abgespeichert.

3. Die Simulation aus Schritt 1 wird unter Berücksichtigung der Injektion der Begleitstoffe (gelöst in wässriger Salzlösung) aus Schritt 2 neu berechnet. Dies ergibt eine für jeden Begleitstoff spezifische, innerhalb des Speicherhorizontes „wandernde" Injektionsfront, deren Dauer und Amplitude bedingen, wie stark die unterschiedlichen Regionen des Speichers mit den verschiedenen Begleitstoffen in Kontakt kommen. Dieser Modellierungsansatz mit im Speichergestein wandernden Injektionsfronten der Begleitstoffe wird mit „mABI" (mobile additional brine injection) bezeichnet. Hierfür ist in TOUGHREACT aus technischen Gründen die Verwendung von künstlichen Injektionszellen im Modell notwendig, die mit „AIC" (artificial injection cell) abgekürzt werden. Das schematische Modell ist in Abb. 57 dargestellt.

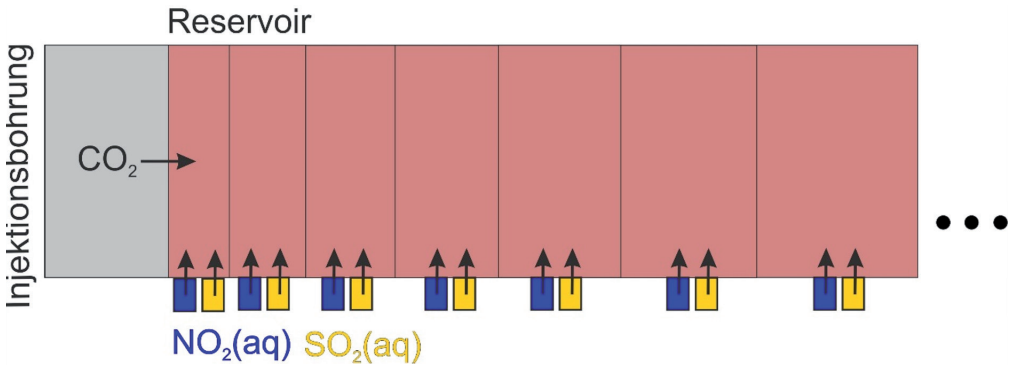


Abb. 57: Schematische Darstellung des Zellenmodells für den mABI/AIC-Simulationsansatz. Die graue Zelle links stellt die Injektionsbohrung dar, in der die CO_2-Injektion simuliert wird. Die gelben Zellen symbolisieren die künstlichen Injektionszellen, denen die zeitlich tabellierte Injektion von Wasser mit gelöstem SO_2 zugeordnet ist. Die blauen Zellen stellen analog die künstlichen Injektionszellen für gelöstes NO_2 dar. Die roten Zellen repräsentieren das eigentliche Reservoir.

Abb. 58 und Abb. 59 zeigen exemplarisch Ergebnisse der kombinierten MATLAB-TOUGHREACT-Simulation einer CO_2-Injektion in den Speicherhorizont P1 gemäß der Definitionen des Ausgangsszenarios (Kap. 2.1.3) jeweils für einen Zeitraum von einem Jahr. Dafür wurden die zeitlichen Eingangsdaten der CO_2-Strom-Zusammensetzung in die Sammelpipeline von der TUHH (Stand September 2016) sowie eine Gesteinszusammensetzung nach Waldmann et al. (2014) als repräsentative, mittlere Gesteinszusammensetzung des Mittleren Buntsandstein im Norddeutschen Becken verwendet. Abb. 58 zeigt die räumliche Verteilung der kumulierten Stoffmenge an eingelöstem Begleitstoff pro Gesteinsvolumen. Die Zahlenwerte sind dabei auf ein Reservoir von 1 m Mächtigkeit normiert. Im Vergleich dazu wird der Zeitverlauf der Stoffmengenanteile der Begleitstoffe SO_2 bzw. NO_2 im injizierten CO_2-Strom gezeigt, wobei die zeitliche Achse mittels der Wurzelabhängigkeit der CO_2-Ausbreitungsgeschwindigkeit im radialen 1D-Modell auf die räumliche Ausdehnung skaliert wurde. Die Abbildung zeigt, dass sich besonders signifikante Phasen innerhalb der zeitlich variierenden Injektionsmengen direkt in der räumlichen Verteilung der Einlösung widerspiegeln. Zum Beispiel bewirkt der verringerte SO_2-Massenstrom zwischen 5,5 und 8 Monaten (also zwischen ca. 29 m und 35 m) auch eine signifikante Verringerung der eingelösten SO_2-Menge in diesem Bereich.

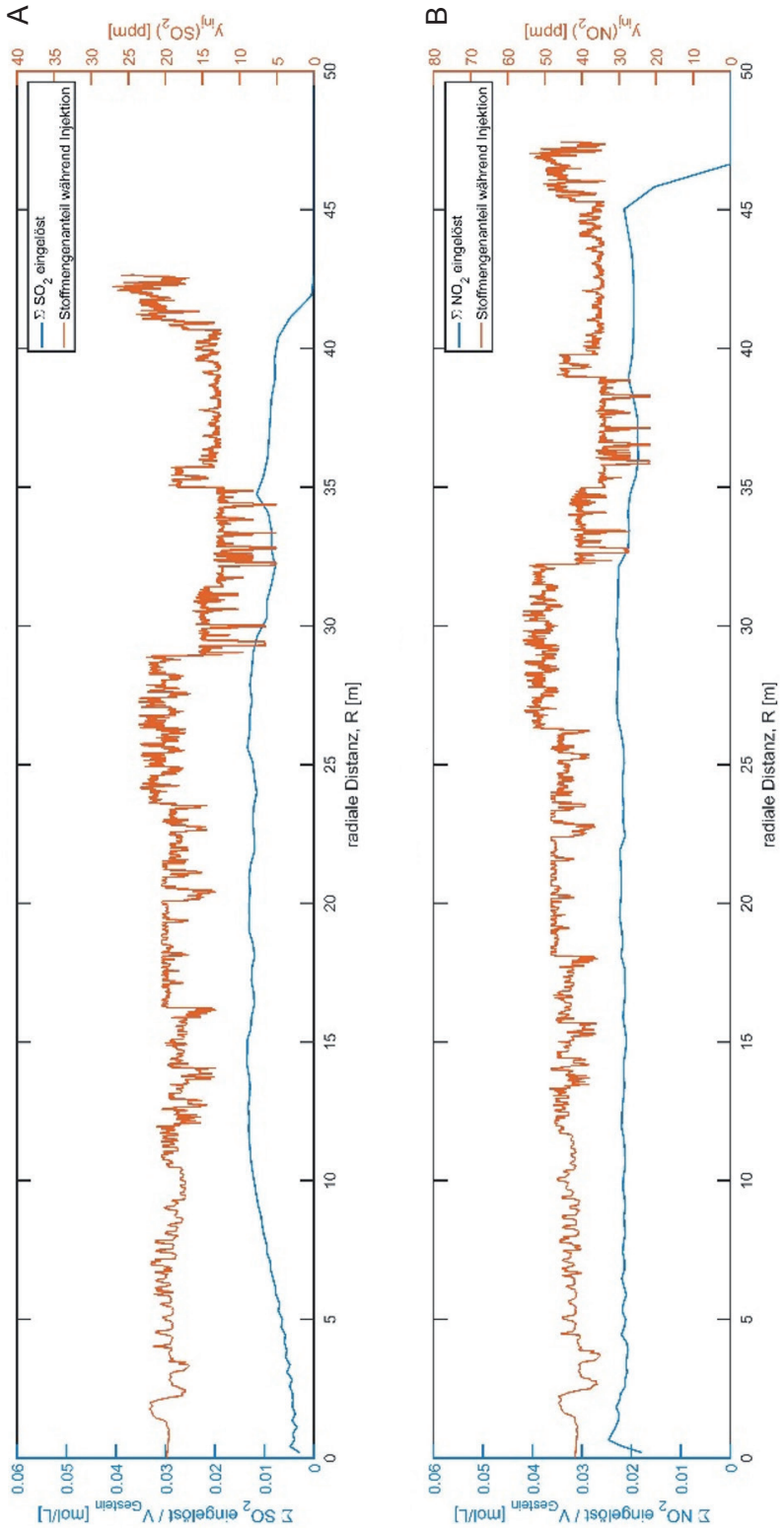


Abb. 58: In MATLAB simulierte Verteilung der Einlösung von SO_2 (A) und NO_2 (B) in das Formationswasser nach einer einjährigen CO_2-Injektion (radiales 1D-Modell) auf Basis der zeitlichen Variation der CO_2-Strom-Zusammensetzung am Eingang der Sammelpipeline (TUHH, Stand September 2016; vgl. Kap. 2.1.2 bzw. 3.1.2). Die blauen Linien zeigen die kumulierte Stoffmenge an eingelöstem Begleitstoff pro Gesteinsvolumen in Abhängigkeit der radialen Distanz zur Injektionsbohrung. Die roten Linien geben die zeitabhängigen Stoffmengenanteile im CO_2-Strom an, skaliert über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der CO_2-Phase ($t^{1/2}$-Abhängigkeit).

In Abb. 59 ist ersichtlich, dass das Speichergestein in der Simulation des reaktiven Transportes in TOUGHREACT reagiert. Dabei ist die lokal eingelöste Menge an Begleitstoff der entscheidende Parameter für das quantitative Ausmaß der durch den jeweiligen Begleitstoff induzierten Mineralreaktion. Die Hauptwirkung besteht in der vergleichsweise schnellen Auflösung von Karbonaten (im Wesentlichen Calcit, $CaCO_3$) durch SO_2 und NO_2 (bzw. den jeweils daraus gebildeten Säurespezies) sowie in der Ausfällung von Anhydrit ($CaSO_4$). Durch diese gekoppelte Minerallösungs-Fällungsreaktion verringert sich die Porosität des Speichergesteins nur geringfügig (Abb. 59). Basierend auf dem momentanen Bearbeitungsstand der Modell- und Szenarioentwicklung sind für den Sandstein mit der angenommenen Zusammensetzung auch unter Berücksichtigung weiterer Begleitstoffe im CO_2-Strom nur beschränkte Mineralreaktionen und eine geringe Wirkung der Begleitstoffe auf die Porosität zu erwarten, zumindest im Fall der aktuell definierten niedrigen Begleitstoffkonzentrationen (Kap. 2.1.2).

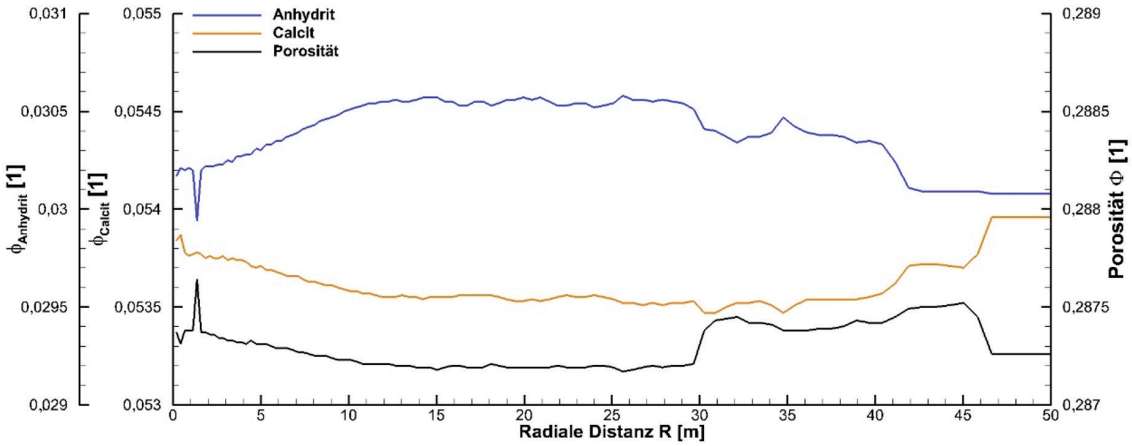


Abb. 59: Räumliche Verteilung der Anteile (ϕ) von Calcit ($CaCO_3$; ocker), Anhydrit ($CaSO_4$; violett) und der resultierenden Porosität (schwarz) aus der TOUGHREACT-Simulation (Schritt 3) nach CO_2-Injektion über ein Jahr, basierend auf der in Abb. 58 dargestellten Einlösungsdynamik (Schritt 2). Durch das Auflösen von Calcit und das Ausfällen von Anhydrit nimmt die Porosität nur leicht ab. Bemerkung: Die scharfe Spitze im Anhydrit- und Porositätsprofil bei ca. R = 1,5 m basiert auf einem numerischen Fehler und stellt einen nachweisbaren Ausreißer dar.

6.1.4 Geomechanische Gesteinseigenschaften

(Christof Lempp, Flora Menezes, Andreas Neumann, Kristoff Svensson, Herbert Pöllmann, MLU)

Physikalische Eigenschaften des Trendelburger Sandsteins wurden an kreiszylindrischen Prüfkörpern (Durchmesser: 70 mm, Höhe: 140 mm) bestimmt. Diese Prüfkörper wurden aus Probenblöcken herausgebohrt, die bei drei gesonderten Probenahmekampagnen erhalten wurden. Für bestimmte Parameter zeigte sich, dass Proben aus demselben Gesteinsblock eine Anisotropie aufweisen. Prüfkörper besitzen z. B. parallel zur Schichtung ausnahmslos

eine höhere Ultraschallgeschwindigkeit als senkrecht zur Schichtung gebohrte Prüfkörper; dies gilt sowohl im trockenen als auch im gesättigten Zustand (Tab. 15).

Bei den durchgeführten einaxialen Kompressionsversuchen hat sich gezeigt, dass parallel zur Schichtung belastete Prüfkörper fester als senkrecht zur Schichtung belastete Prüfkörper sind sowie einen höheren E-Modul besitzen und dadurch weniger verformbar sind. In der folgenden Tab. 15 sind ausgewählte Parameter und deren Ergebnisse für senkrechte und parallele Prüfkörper aufgeführt. Die beträchtliche Streuung der hier dargestellten physikalischen Gesteinsparameter spiegelt die natürliche Heterogenität des Gesteinsmaterials wider, die sich durch die Entstehung des Sandsteines (Ablagerung und Diagenese) erklären lässt.

Tab. 15: Vergleich verschiedener Parameter in Bezug zu ihrer Orientierung relativ zur Schichtung (II = Probenkörper parallel zur Schichtung erbohrt, ⊥ = Probe senkrecht zur Schichtung erbohrt, Ø = Mittelwert aus der in Klammern angegebenen Anzahl der Messungen).

Parameter	⊥ zur Schichtung	ǁ zur Schichtung	Verh. ǁ /⊥
einaxiale Druckfestigkeit [MPa]	Ø 90 (n = 3)	Ø 110 (n = 3)	1,22
einaxialer E-Modul [GPa]	Ø 19,4 (n = 3)	Ø 22,5 (n = 3)	1,16
Permeabilität (Wasser) [mD]	Ø 0,9 (n = 6)	Ø 2 (n = 7)	2,22
Ultraschallges. (trocken) [km/s]	3,10 - 3,55; Ø 3,13 (n = 23)	3,48 - 3,96; Ø 3,46 (n = 19)	1,10
Ultraschallgeschw. (wasserges.) [km/s]	3,48 - 4,24; Ø 3,72 (n = 23)	3,93 - 4,3; Ø 4,16 (n = 19)	1,12
eff. Porosität* [%]	9,33 - 12,9; Ø 11,55 (n = 23)	9,35 - 12,5; Ø 11 (n = 19)	0,95
Gesamtporosität** [%]	11,36 - 13,82; Ø 12,38 (n = 23)	11,26 - 13,82; Ø 12,52 (n = 19)	1,01
Trockendichte [kg/m³]	2270 - 2320; Ø 2300 (n = 23)	2280 - 2330; Ø 2300 (n = 19)	1
Dichte bei Wassersätt. [kg/m³]	2400 - 2430; Ø 2420 (n = 23)	2,400 - 2430; Ø 2410 (n = 19)	1

*: Effektive Porosität bestimmt mit Evakuieren und Aufsättigen unter Atmosphärendruck (Standardmethode) – vgl. Kap. 6.1.3;
**: Gesamtporosität bestimmt durch Gesteinsdichte.

Zur Ergänzung der physikalischen Grundparameter wurde die Zugfestigkeit alterierter, trockener und wassergesättigter Prüfkörper nach dem Brazilian-Test (ISRM 1978) durchgeführt; dieser wurde nach den Richtlinien der deutschen Normen (DIN 22024; DIN 1989) modifiziert. Als alterierte Proben werden im Folgenden solche bezeichnet, die zuvor unter in-situ-nahen p-T-Bedingungen (T = 333 K und p = 16 MPa) für fünf Wochen im Autoklav mit reinem CO_2 und wässriger Salzlösung (230 kg/m³ NaCl, 15 kg/m³ $MgCl_2$, 5 kg/m³ $CaCl_2$) konditioniert wurden.

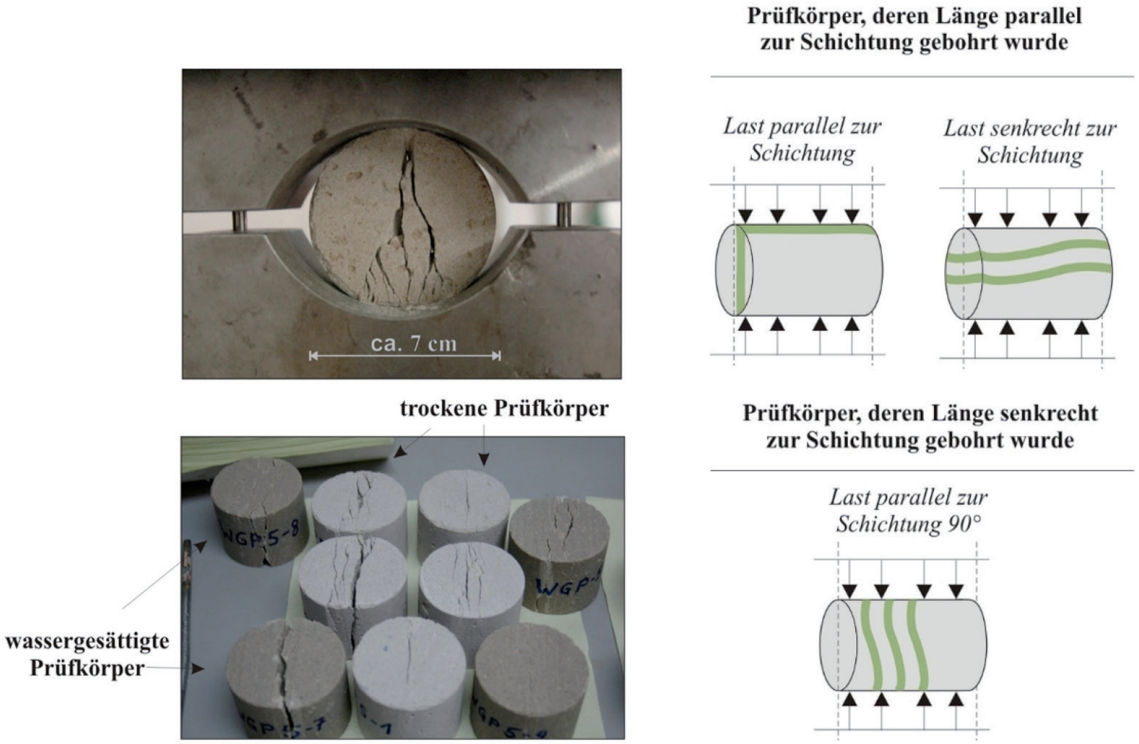


Abb. 60: Prinzip der indirekten Bestimmung der einaxialen Zugfestigkeit mit dem Brazilian-Test in Abhängigkeit der Orientierung der Schichtung (rechts) und typische Bruchfiguren (links).

Die strukturelle Anisotropie des Sandsteines wurde untersucht, indem die Orientierung der Beanspruchung entweder parallel oder senkrecht zur Schichtung ausgeübt wurde (Abb. 60). Auffällig bei den Ergebnissen der Zugfestigkeit ist der Einfluss der Sättigungslösung: Mit destilliertem Wasser oder mit wässriger Salzlösung (250 kg/m³ TDS) aufgesättigte Proben zeigen niedrigere Zugfestigkeiten als trockene Proben (Abb. 61). Die im Labor alterierten Prüfkörper zeigen im Vergleich zu den gesättigten Prüfkörpern allgemein noch niedrigere Zugfestigkeitswerte als die wassergesättigten. Nach dieser Alterationszeit enthält eine Sandsteinprobe vermutlich einige chemische und mechanische Veränderungen, die sich in ihrem Festigkeitswert widerspiegelt. Bezüglich der Anisotropie hat sich gezeigt, dass die Zugfestigkeiten zunehmen, wenn die ausübende Kraft senkrecht zur Schichtung auf den Prüfkörper einwirkt (vgl. Abb. 60, Zylinderskizze mit zwei grünen Schichtlagen).

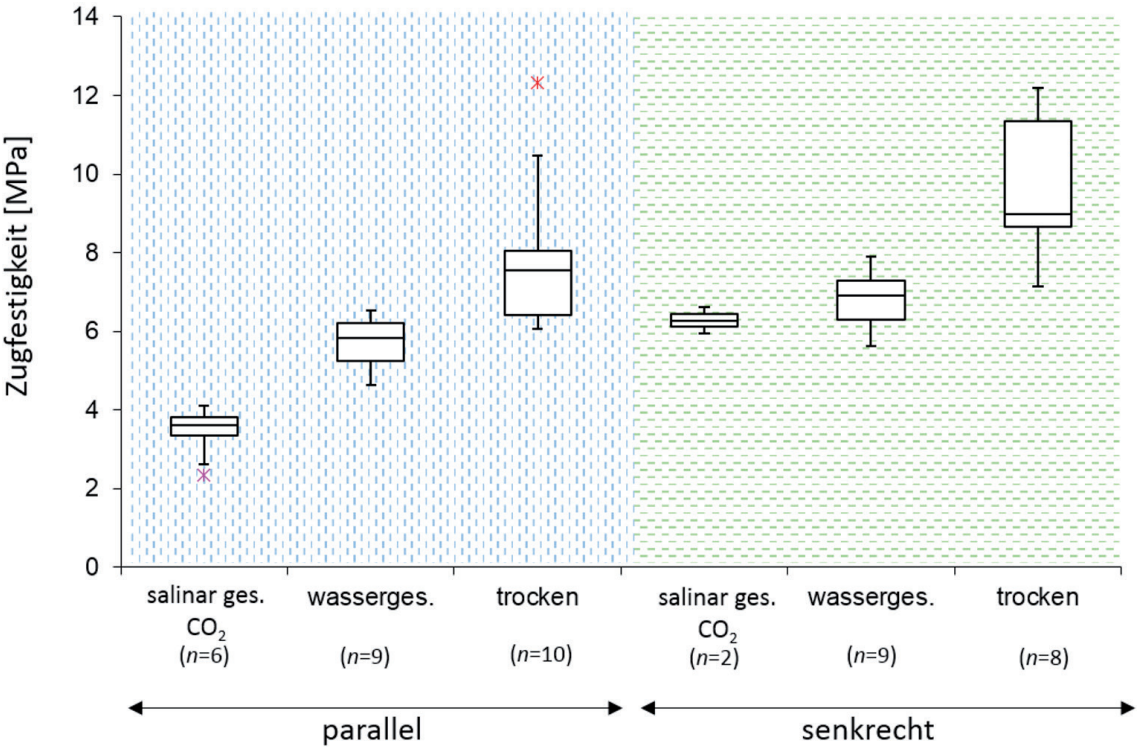


Abb. 61: Ergebnisse der Zugfestigkeitsbestimmung am Trendelburger Sandstein (Probenkörper mit Durchmessern von 50 bzw. 70 mm, Länge jeweils 50 mm) mit dem Brazilian-Test in Abhängigkeit der Orientierung der Schichtung. (Pinkfarbenes bzw. rotes Kreuz markieren Ausreißer.)

Zur geomechanischen Untersuchung gehören einaxiale und triaxiale Kompressionsversuche, die nach den Empfehlungen der Deutsche Gesellschaft für Geotechnik (DGGT 1987) durchgeführt wurden. Prüfkörper wurden nach Evakuierung im Exsikkator gesättigt, entweder mit destilliertem Wasser oder mit wässriger Salzlösung (Salinität: 250 kg/m^3). Bei den Kompressionsversuchen wurde als Porendruckmedium entweder destilliertes Wasser (bei Raumtemperatur) oder reines CO_2 (gerätebedingt bei T = 323 K) angewendet. Es wird für die Ergebnisdarstellung zwischen frischen, vorbelasteten und alterierten Proben unterschieden. Frische Proben befinden sich in demselben Zustand wie der Gesteinsblock, aus dem sie hergestellt wurden. Bei vorbelasteten Proben handelt sich um solche, deren Festigkeitsgrenze in Vorversuchen bereits einmal überschritten wurde und die dadurch plastisch verformt wurden. Die Untersuchung der Wiederbelastung einer vorbelasteten Probe erklärt sich mit der Möglichkeit, dass Risse, Klüfte und Störungen im Speichergestein bereits vorhanden sein können. Die alterierten Proben wurden fünf Wochen im Autoklaven unter in-situ-nahen Bedingungen in wässriger Salzlösung mit reinem CO_2 beaufschlagt (s. o.).

Die Versuchsdurchführungen in der Triaxialzelle richten sich nach den im Ausgangsszenario festgelegten In-situ-Bedingungen des Buntsandstein-Sandsteins (Kap. 2.1.1). In dieser Umgebung herrschen ein lithostatischer Druck (σ_3) und ein Fluiddruck (u), die nach der Eulerschen Gleichung ungefähr σ_3 = 40 MPa und u = 16 MPa entsprechen.

Unter diesen Bedingungen haben die Triaxialversuche gezeigt, dass eine regelmäßige Erhöhung des Fluiddrucks (bis auf u = 38 MPa) bei konstantem Umgebungsdruck (oder Überlagerungsdruck) zur Reduzierung der Festigkeit und Erhöhung der Verformbarkeit des Trendelburger Sandsteins führt.

Parallel zur Schichtung belastete Prüfkörper besitzen mit durchschnittlich 23,9 GPa einen höheren E-Modul als senkrecht zur Schichtung belastete Prüfkörper (E-Modul: 19,3 GPa). Die maximale Druckfestigkeit liegt bei schichtungsparallel belasteten Prüfkörpern ca. 17 % höher als bei schichtnormal belasteten Prüfkörpern. Auch hier ist die beobachtete Streuung der Messwerte auf die natürliche Heterogenität des Gesteinsmaterials zurückzuführen.

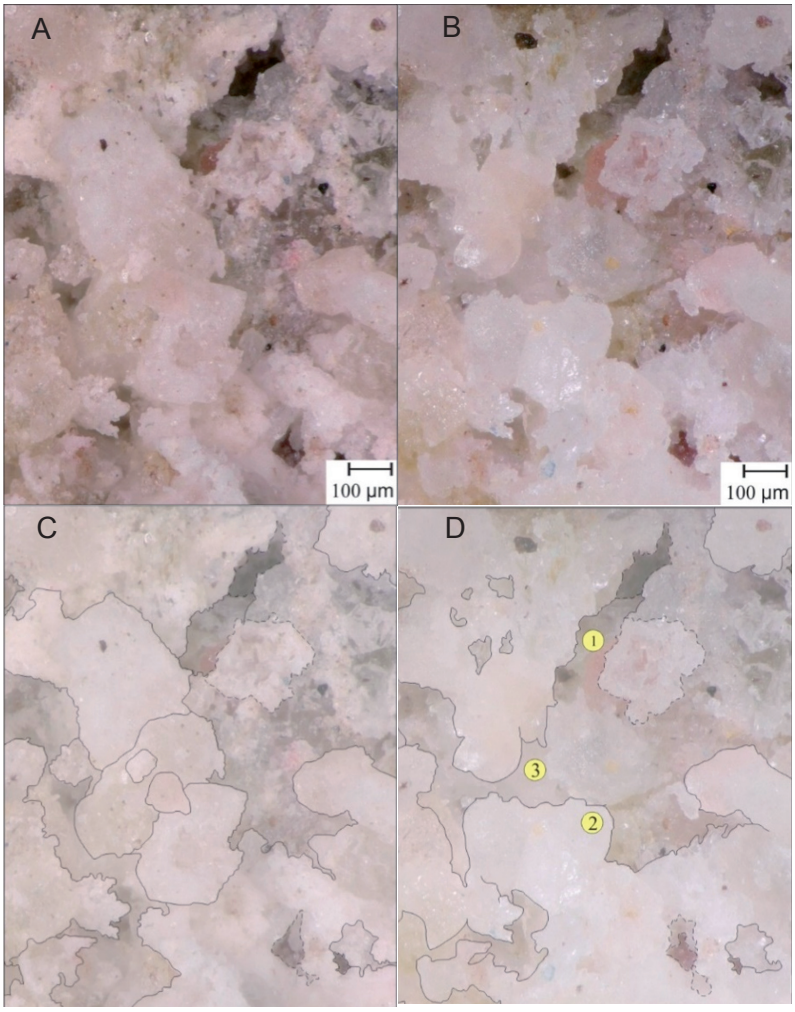


Abb. 62: Einfluss der Beaufschlagung mit CO_2 des mit wässriger Salzlösung (Salinität 250 kg/m^3) gesättigten Sandsteins im Autoklaven (p = 16 MPa, T = 333 K): Mineralphasen A) vor der Beaufschlagung und B) nach der Beaufschlagung; C) und D): graphische Hervorhebung der Korngrenzen der Teilabbildungen A) und B) und Markierung (gelbe Punkte 1 bis 3) von Mineralanlösungen.

Bisher wurde beobachtet, dass die kurzzeitige Einwirkung (ca. 5 h) des CO_2 als Porendruckmedium während der Triaxialversuche keine erkennbar abweichenden Ergebnisse zu den mit Wasser als Porendruckmedium erhaltenen bewirkt. Dagegen wurde bei den

alterierten Proben, die unter Einwirkung von reinem CO_2 und wässriger Salzlösung bei einer Temperatur von 333 K und einem Druck von 16 MPa für fünf Wochen standen, eine geringere Festigkeit beobachtet als bei nicht-alterierten Proben. Nach einer Alterationsdauer von fünf Wochen waren Veränderungen im Korngerüst des Sandsteines sichtbar (Abb. 62): Am K-Feldspat sind abgerundete Korngrenzen entstanden. Feldspäte wurden auch teilweise aufgelöst; die grünliche Mineralphase (evtl. Chlorit) wurde stärker angegriffen als die Plagioklase. Durch die Anlösung könnten Porenräume größer geworden sein und sich eventuell mit anderen verbunden haben.

Bei den Triaxialversuchen besteht die Möglichkeit, die vom Prüfzylinder aufgenommene Menge an CO_2 abzuschätzen. Für eine ungestörte Probe hängt das aufgenommene CO_2-Volumen während des Versuches vom Porendruck und von der effektiven Porosität ab. Je höher der Porendruck sein soll, desto mehr CO_2 wird benötigt, um diesen Druck zu erzeugen. Ebenso bedingt eine höhere effektive Porosität ein größeres aufgenommenes CO_2-Volumen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass alterierte Proben mehr CO_2 während des Versuches aufnehmen im Vergleich zu frischen Sandsteinproben (Abb. 63). Mechanische oder chemische Veränderungen in alterierten Prüfkörpern könnten zu einer Schaffung neuer Porenräume bzw. neuer Verbindungen dazwischen führen, die das Gestein durchlässiger bzw. zugänglicher machen. In den bisher durchgeführten achtwöchigen Durchströmungsversuchen mit reinem CO_2 (Kap. 6.1.3.2) wurden keine signifikanten Porositäts- und Permeabilitätsänderungen festgestellt.

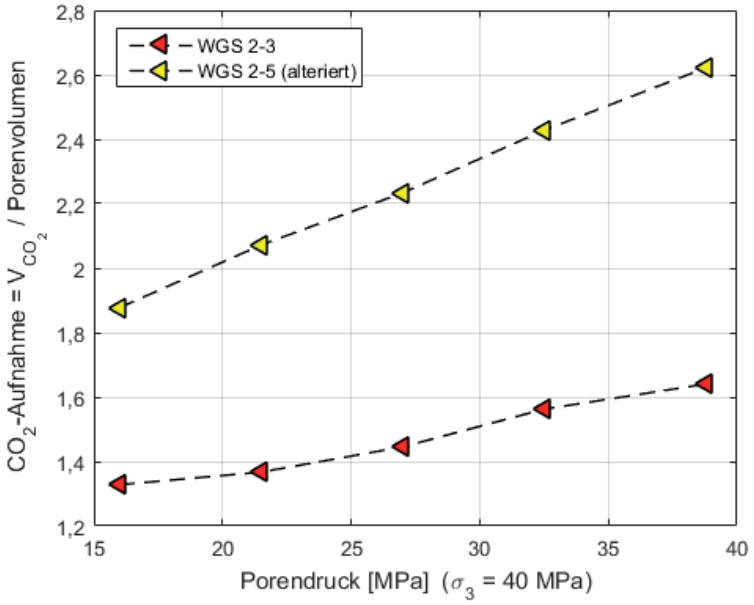


Abb. 63: Abhängigkeit der CO_2-Aufnahme (= Verhältnis des aufgenommenen CO_2-Volumens (V_{CO2}; bei T = 323 K, p = Porendruck) zum Porenvolumen) des Trendelburger Sandsteins von der Probenkonditionierung: WGS 2-3: Sandstein mit wässriger Salzlösung gesättigt (rote Dreiecke), WGS 2-5: Sandstein mit wässriger Salzlösung gesättigt und für fünf Wochen im Autoklav bei T = 333 K und p = 16 MPa mit reinem CO_2 beaufschlagt (gelbe Dreiecke).

6.2 Empfehlungen aus dem Arbeitsfeld „Injektion und injektionsrelevante Prozesse im Speicher“

(Sabine Schatzmann, TUC, und das AF4-Team)

Zum jetzigen Zeitpunkt können noch keine belastbaren Aussagen zu den Auswirkungen verschiedener Begleitstoffe und einer zeitlich veränderlichen CO_2-Strom-Zusammensetzung auf die Injektion und injektionsrelevante Prozesse im Speicher getroffen werden. Die ersten experimentellen Ergebnisse mit reinem CO_2 zeigen, dass die Auswirkung auf die Gesteinsalteration gering ist, wenn Porosität und Permeabilität als Kriterien gewählt werden. Ebenso zeigen die bisher durchgeführten Simulationen einen geringen Einfluss der Begleitstoffe SO_2 und NO_2 in den untersuchten Konzentrationen auf diese Größen. Daher können momentan noch keine Empfehlungen zur Eingrenzung der Variation der CO_2-Strom-Zusammensetzung aus Sicht der Injektion und der geologischen Speicherung abgeleitet werden.

6.3 Weitere Arbeiten

(Sabine Schatzmann, TUC, und das AF4-Team)

Ausblick für die zweite Projekthälfte *(TUC)*

– Sobald die CLUSTER-Flutanlage (ausschließlich bestehend aus Hasteloy-Komponenten) einsatzbereit ist, kann das geplante Flutversuchsprogramm mit den Begleitstoffen SO_2 und NO_x gestartet werden.

– Die fortführenden Untersuchungen – neben den Untersuchungsmethoden für die injektionstechnisch relevanten Parameter (wie z. B. Porosität, Permeablilität) – sind darauf gerichtet, folgende Fragestellungen zu bearbeiten:

  – Rolle der Anisotropie für den Verdrängungsprozess von Wasser durch CO_2 und Begleitstoffe;

  – Auswirkung des Stofftransports von Begleitstoffen in der CO_2-Phase durch die bevorzugten Fließwege – hervorgerufen durch die SDME-Verteilung im Gesteinsmaterial – auf mögliche Gesteinsveränderungen;

  – Dokumentation von mineralischen Oberflächenalterationen bei dynamischen Langzeitversuchen mit CO_2/Begleitstoffen (Untersuchung mittels Dünnschliffen und SEM-Aufnahmen sowie Veränderung in den Eluaten);

  – Weiterführung der Untersuchung zur Sättigungsverteilung im Porenraum;

  – Überprüfung der Korrelierbarkeit der Ergebnisse dynamischer und statischer Messungen.

Geplante Arbeiten *(MLU)*

– Fortführung der XRD/XRF-Analysen an Sandsteinblöcken; blockweise Analyse, um gemessene Zusammensetzungen ggf. mit Gesteinsmechanik/-physik zu korrelieren.

– Untersuchung der Lösungszusammensetzung/-veränderung im Zuge der Autoklavenversuche unter Berücksichtigung des Einflusses von CO_2 und Begleitstoffen (NO_2 und SO_2), so dass ggf. Aussagen über die Stabilität bzw. das Auflösungsverhalten der Minerale getroffen werden können; Korrelierung des CO_2- und des Begleitstoffeinflusses auf Mikrostruktur des Gesteins und auf Veränderung der Mineraloberflächen (z. B. mittels Hochauflösungs-REM-Untersuchungen) mit gesteinsmechanischen und gesteinsphysikalischen Eigenschaften.

– Untersuchung und Vergleich der Porosität „frischer“ und alterierter Sandsteinproben mittels computertomographischer Analysen.

– Fortführung der Charakterisierung der sekundär diagenetisch modifizierten Evaporitlinsen (SDME) und der Variabilität/Heterogenität des Sandsteins; Vervollständigung der Gesteinspetrographie.

– Herstellung, Beaufschlagung und Charakterisierung von Mischproben (Sandstein/Zement); Untersuchung der Wechselwirkung an der Grenzfläche; Einfluss von CO_2 und Begleitstoffen auf die Stabilität verschiedener Mineralphasen (vgl. Ausblick AF3: Wechselwirkung Zement/Stahl).

Geplante Arbeiten *(DBI)*

– Weitere Anpassung und Validierung des Bohrungsmodells BOXX.

– Bohrungsdesignvariation zur Bestimmung der jeweils benötigten Bohrungsanzahl bzw. Anzahl der Speicherstrukturen zur Injektion des max. CO_2-Stroms sowie der hydraulischen Randbedingungen.

– Einbindung von möglichst vielen Begleitstoffen in die Injektionsberechnung (Limitierung durch Zustandsgleichungen bzw. Korrelationen).

– Ausbau der Schnittstelle Speicher/Bohrung im Modell mit dem Augenmerk auf der reibungslosen Interaktion zwischen diesen Kompartimenten. Von zentraler Bedeutung sind hierbei die Übergabe von Massenstrom und Druck.

Geplante Arbeiten *(BGR)*

– Im Bereich der geochemischen Modellierung und Simulation werden zukünftig weitere Begleitstoffe, insbesondere O_2 und H_2, berücksichtigt. Die Entwicklung hierzu findet momentan statt und erste Ergebnisse versprechen eine praktikable Umsetzung auf Basis der für SO_2 und NO_2 entwickelten Einlösungsmodelle. Einen weiteren Entwicklungsschritt stellt die Berücksichtigung der Ausfällung von schwefelhaltigen Mineralen innerhalb der MATLAB-Simulation dar, da diese einen Einfluss auf den lokalen Massenfluss von SO_2 aus der CO_2-Phase in die wässrige Phase und somit auf den gesamten SO_2-Massenstrom ausübt.

– Nach der Fertigstellung der Implementierung des mathematischen Simulationsmodells wird die Validität der entwickelten Formulierung mit Hilfe von Benchmark-Tests sichergestellt.

– Bei der numerischen Berechnung der CO_2-Injektion werden basierend auf den im Ausgangsszenario festgelegten Randbedingungen (z. B. Injektionsmassenströme und -konzentrationen) Berechnungsvariationen erstellt, um Auswirkungen verschiedener Injektionsbedingungen zu untersuchen.

– Experimentelle Bestimmung der vorherrschenden Reaktionen von Begleitstoffen mit Mineraloberflächen sowie Ermittlung der kinetischen Daten zu den wichtigsten Minerallösungs- und Fällungsreaktionen.

– Durchströmung von Gesteinskernen mit Salzwasser sowie mit CO_2 und Begleitstoffen zur Bestimmung der Lösungs- und Fällungsreaktionen im nicht-stationären System.

7 Synthese der Arbeitsfeldergebnisse und Ausblick

(Heike Rütters, BGR, und das CLUSTER-Team)

Aufbauend auf dem definierten Ausgangsszenario und seinen festgelegten Parametern werden momentan die unterschiedlichen, im Projekt geplanten Untersuchungen der Auswirkungen verschiedener bzw. zeitlich variabler Zusammensetzungen und Massenströme des CO_2-Stroms durchgeführt. Bei einigen experimentellen Untersuchungen sind bislang vor allem Voruntersuchungen und Vergleichsmessungen mit reinem CO_2 erfolgt. Andere Messungen sind bereits unter Verwendung erster, besonders reaktiver bzw. für die jeweilige Fragestellung relevanter Begleitstoffe bzw. Begleitstoffgemische erfolgt. Ebenso sind Modellberechnungen teilweise bereits mit Berücksichtigung (ausgewählter) Begleitstoffe und deren zeitlicher Variation durchgeführt worden, während zur Beantwortung anderer Fragestellungen bislang im Wesentlichen die Modelle unter Berücksichtigung von reinem CO_2 aufgebaut und getestet wurden.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der variierenden Reaktivität des CO_2-Stroms aufgrund seiner wechselnden Zusammensetzung zeigen nur geringe Auswirkungen der Begleitstoffe in den sich in dem Ausgangsszenario ergebenden niedrigen Konzentrationen. Dies gilt u. a. für die Korrosion metallischer Werkstoffe (Ergebnis experimenteller Untersuchungen) sowie für die geochemischen Reaktionen im Speichergestein (Simulationsergebnisse). Die Veränderung der CO_2-Strom-Zusammensetzung (Schwankung des CO_2-Gehaltes in der Sammelpipeline von ca. ± 0,3 Vol.-%) bewirkt dagegen eine deutliche Änderung der thermophysikalische Eigenschaften des CO_2-Stroms (z. B. Dichteschwankungen von ca. ± 10 % des Jahresmittelwerts). Diese Änderungen der thermophysikalischen Parameter besitzen einen deutlichen Einfluss auf das Pipelinedesign (z. B. Pipelinedurchmesser, Druckverlust und Eingangsdruck) bzw. auf die realisierbaren Betriebsbedingungen beim Schiffstransport und damit insgesamt auf die mit dem CO_2-Transport verbundenen Kosten.

Für die zweite Projekthälfte ist der Hauptteil der Untersuchungen zu den Auswirkungen von CO_2-Strömen mit unterschiedlichen und variierenden Zusammensetzungen in den einzelnen Arbeitsfeldern geplant. Die erhaltenen Ergebnisse werden das Gesamtmodell mit Daten bzw. Informationen beliefern. Die anhand des Gesamtmodells geplanten Sensitivitätsstudien werden es erlauben, die Parameter bzw. Prozesse zu ermitteln, die auf die Machbarkeit und die Kosten von CO_2-Abtrennung, -Transport, -Injektion und -Speicherung den größten Einfluss haben und die am stärksten von der CO_2-Strom-Zusammensetzung beeinflusst werden. Dies könnte für die geologische Speicherung z. B. die Injektivität sowie die Speicherkapazität umfassen. Aus der Zusammenschau der Ergebnisse der Sensitivitätsstudien und der einzelnen Untersuchungsergebnisse (Experimente und Simulationen) wird am Projektende das Erarbeiten von Empfehlungen zur Definition von Mindestzusammensetzungsschwellen (vgl. EU-Richtlinie 2009/31/EC) möglich sein.

8 Veröffentlichungen und Vorträge

(Stand: 05/2017)

2017

Amshoff, P., Weger, T. & Ostertag-Henning, C. (2017): Experimental study of the interactions of CO_2-SO_2-O_2 mixtures with saline pore water and reservoir rocks under geological storage conditions. – Goldschmidt Conference 2017, Paris, Frankreich. (Abstract und Poster)

Böttcher, N., Massmann, J. & Nagel, T. (2017): Non-iterative description of CO_2-brine equilibria for efficient numerical CCS-modelling. – UFZ Energy Days 2017, Leipzig. (Abstract und Vortrag)

Engel, F. & Kather, A. (2017): Improvements on the liquefaction of a pipeline CO_2 stream for ship transport. – TCCS-9 Conference, Trondheim, Norwegen. (Abstract und Poster)

Engel, F. & Kather, A. (2017): Conditioning of a pipeline CO_2 stream for ship transport from various CO_2 sources. – Energy Procedia, **114**: 6741-6751.

Fischer, S., & Wolf, J.L. (2017): Impure CO_2 reacting with Bunter Sandstone. – Goldschmidt Conference 2017, Paris, Frankreich. (Abstract und Poster)

Kahlke, L., Pumpa, M., Wolf, J.L., Schütz, S., Kather, a. & Rütters, H. (2017): Dynamics of CO_2 stream composition in CCS clusters and its implications for CO_2 quality specifications. – TCCS-9 Conference, Trondheim, Norwegen. (Abstract und Vortrag)

Menezes, F.F., Lempp, C., Neumann, A., Svensson, K. & Pöllmann, H. (2017): Geomechanical behaviour changes of a Bunter sandstone due to $scCO_2$ injection effects. – 21st International Conference on Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics (DRT 2017), Inverness, Großbritannien (Abstract und Poster)

Menezes, F.F., Lempp, C., Neumann, A., Svensson, K. & Pöllmann, H. (2017): Geomechanical behaviour changes of a Bunter Sandstone and of borehole cement due to $scCO_2$ injection effects. – Seminar „From the Mine to the Product“, Halle a.d. Saale. (Poster)

Neumann, A., Svensson, K., Pöllmann, H., Menezes, F.F. & Lempp, C. (2017): Requirements for materials in case of CO_2 storage applications. – Seminar „From the Mine to the Product“, Halle a.d. Saale. (Vortrag)

Svensson, K., Neumann, A., Pöllmann, H., Menezes, F.F., Lempp, C. (2017): Mineralogical carbonization reactions during cement hardening. – Seminar „From the Mine to the Product“, Halle a.d. Saale. (Vortrag)

Wolf, J.L. (2017/im Druck): Methods for modelling and simulation of CO_2 impurities and their reactive transport in geological storage reservoirs. – In: Wittmann, J. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Reihe Umweltinformatik, Shaker Verlag, Aachen. (Vortrag und Beitrag in Workshopband)

Wolf, J.L., Fischer, S. & Rütters, H. (2017): A modelling approach for dealing with temporally variable CO_2-stream composition in reactive transport simulations. – TCCS-9 Conference, Trondheim, Norwegen. (Abstract und Poster)

2016

Amshoff, P., Weger, T. & Ostertag-Henning, C. (2016): SO_2 solution, hydrolysis and disproportionation at geological storage conditions in the system CO_2-SO_2-H_2O. – Goldschmidt Conference 2016, Yokohama, Japan. (Abstract und Poster)

Böttcher, N., Massmann, J., Nagel, T. (2016): Numerical TH²M modelling of geological carbon capture and storage by various trapping mechanisms. – INTERPORE First German National Chapter Meeting, Leipzig. (Poster)

Engel, F. & Kather, A. (2016): Conditioning of a pipeline CO_2 stream for ship transport from various CO_2 sources (2016). – 13th Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-13), Lausanne, Schweiz. (Abstract und Poster)

Le, Q.-H., Bässler, R., Yevtushenko, O. & Bettge, D. (2016): On the corrosion mechanism of CO_2 transport pipeline steels caused by impurities: Roles of each impure components and benchmarks. – Eurocorr 2016, Montpellier, Frankreich. (Abstract und Vortrag)

Rütters, H. (2016): CO_2 quality specifications – only a matter of CO_2 purity? – CO_2GeoNet Open Forum, Venedig, Italien. (Vortrag)

Wolf, J.L. (2016): Simulation von Mehrphasen-Multikomponenten-Chemie bei der geologischen Speicherung von CO_2. – Workshop „Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften“, Hamburg. (Vortrag und Aufsatz)

Wolf, J.L., Fischer, S., Rütters, H. & Rebscher, D. (2016): Reactive transport simulations of impure CO_2 injection into saline aquifers using different modelling approaches provided by TOUGHREACT V3.0-OMP. – 15th Water-Rock Interaction International Symposium (WRI-15), Évora, Portugal. (Abstract und Poster)

2015

Rütters, H., Bettge, D., Eggers, R., Fischer, S., Ganzer, L., Jaeger, P., Kather, A., Lempp, C. & Lubenau, U. (2015): Impacts of impurities on CO_2 transport and storage. – 2nd CCS Forum, Athen, Griechenland. (Abstract und Vortrag)

Rütters, H., May, F., Bettge, D., Fischer, S., Ganzer, L., Jaeger, P., Kather, A., Lempp, C. & Lubenau, U. (2015): Combining CO_2 streams from different emitters – a challenge for transport and storage infrastructure. – TCCS-8 Conference, Trondheim, Norwegen. (Abstract und Poster)

Literaturverzeichnis

Abu-Zahra, M.R.M., Abbas, Z., Singh, P., & Feron, P. (2013): Carbon dioxide post-combustion capture solvent technologies overview, status and future directions. – In: Méndez-Vilas, A. (Hrsg.): Materials and processes for energy: communicating current research and technological development. – S. 923-934; Formatex, Newcastle.

Barsch, M. & Schulz P. (2016): BOXX: Thermisch-Hydraulisch-Mechanisches Bohrungs-simulationsprogramm. – DBI Gastechnologisches Institut GmbH, Freiberg.

de Boer, R. (2000): Theory of Porous Media. Highlights in Historical Development and Current State. – 618 S., Springer, Berlin Heidelberg.

Böttcher, N., Taron, J., Kolditz, O., Park, C.-H., & Liedl, R. (2012): Evaluation of thermal equations of state for CO_2 in numerical simulations. – Environmental Earth Sciences, **67**: 481-495.

Breuer, H. (2005): Boxberg R - Konzept der Vattenfall Europe Generation AG & Co. KG für einen neuen Braunkohlekraftwerksblock in der Lausitz. – Vattenfall, Präsentation zum Braunkohletag, Dresden.

Brown, S., Martynov, S., Mahgerefteh, H., Fairweather, M., Wooley, R.M., Wareing, C.J., Falle, S.A., Rütters, H., Niemi, A. & Zhang, Y.C. (2014): CO2QUEST: Techno-economic assessment of CO_2 quality effect on its storage and transport. – Energy Procedia, **63**: 2622-2629.

Brownsort, P. (2015): Ship transport of CO_2 for Enhanced Oil Recovery – literature survey. – 43 S., Scottish Carbon Capture & Storage (SCCS).

Brunsvold, A., Jakobsen, J.P., Mazzetti, M.J., Skaugen, G., Hammer, M., Eickhoff, C., Neele, F. (2016): Key findings and recommendations from the IMPACTS project. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **54**: 588-598.

Butler, I.B., Schoonen, M.A.A., Rickard, D.T. (1994): Removal of dissolved oxygen from water: a comparison of four common techniques. – Talanta, **41**: 211-15.

CONDEXENERGY (2017): Energy recovery. – verfügbar unter http://www.condexenergy.com/pdf/Condensing_Economizer_Article.pdf [Zugriff: Juni 2017].

Dalton, J. (1802): Essay IV. On the Expansion of Elastic Fluids by Heat. – Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, **5**: 595-602.

DEHSt, Deutsche Emissionshandelsstelle (2015): Treibhausgasemissionen 2014: Emissionshandelspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland. – Berlin, Stand Mai 2015.

DGGT (1987): Empfehlungen AK 3.3 - Nr. 12: Mehrstufentechnik bei dreiaxialen Druckversuchen und direkten Scherversuchen. – Bautechnik 11/1987.

DIN (1989): Rohstoffuntersuchungen im Steinkohlenbergbau; Bestimmung der Spaltzugfestigkeit von Festgesteinen (DIN 22024:1989-02).

Doctor, R. & Palmer, A. (2005): Transport of CO_2. – In: IPCC (2005): IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M. & Meyer, L.A. (Hrsg.): 442 S.; Cambridge-New York.

Duan, Z. & Sun, R. (2003): An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. – Chemical Geology, **193**: 257-271.

Duan, Z., Hu, J., Li, D. & Mao, S. (2008): Densities of the CO_2-H_2O CO_2-H_2O-NaCl systems up to 647 K and 100 MPa. – Energy Fuel, **22**: 1666-1674.

Duan, Z., Sun, R., Zhu, C. & Chou, I.M. (2006): An improved model for the calculation of CO_2 solubility in aqueous solutions containing Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-}. – Marine Chemistry, **98**: 131-139.

Dugstad, A., Hasleid, M. & Morland, B. (2014): Testing of CO_2 specifications with respect to corrosion and bulk phase reactions. – Energy Procedia, **63**: 2547-2556.

EEG, Erneuerbare-Energien-Gesetz (2014): Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien. – verfügbar unter: www.gesetze-im-internet.de.

Ehlers, W. (1996): Grundlegende Konzepte in der Theorie Poröser Medien. – Technische Mechanik, **16**: 63-76.

ENTSOE-E, European Network of Transmission System Operators for Electricity (2016): Actual generation per production type. – verfügbar unter www.entsoe.eu [Zugriff am 03.05.2016].

EU GeoCapacity (2009): Assessing European capacity for geological storage of carbon dioxide. – D16, WP 2 Report Storage Capacity, EU GeoCapacity Consortium.

EUROPEAN ENERGY EXCHANGE AG (2016): EEX Transparency Platform. – verfügbar unter www.eex-transparency.com [Zugriff am 18.01.2016].

GCCSI, Global CCS Institute (2016): The global status of CCS: summary report. – verfügbar unter www.globalccsinstitute.com [Zugriff am 11.04.2016].

Goldberg, R.N. & Parker, V.B. (1985): Thermodynamics of solution of SO_2(g) in water and of aqueous sulfur dioxide solutions. – Journal of Research of the National Bureau of Standards, **90**: 341-358.

Halseid, M., Dugstad, A. & Morland, B. (2014): Corrosion and bulk phase reactions in CO_2 transport pipelines with impurities: review of recent published studies. – Energy Procedia, **63**: 2557-2569.

Hutchinson, M.H. & Sherwood, T.K. (1937): Liquid film in gas absorption. – Industrial and Engineering Chemistry, **29**: 836-840.

IEA (2013): Technology Roadmap Carbon Capture and Storage – 2013 edition. – 60 S.; International Energy Agency, Paris.

IPCC (2005): IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M. & Meyer, L. A. (Hrsg.): 442 S.; Cambridge-New York.

ISRM (1978): Suggested methods for determining tensile strength of rock materials. – In: Ulusay, R. & Hudson, J.A. (Hrsg.): The complete ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring: 1974-2006.

Jähne-Klingberg, F., Wolf, M., Steuer, S., Bense, F., Kaufmann, D. & Weitkamp, A. (2014): Speicherpotenziale im zentralen deutschen Nordsee-Sektor. – Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Kather, A., Paschke, B. & Kownatzki, S. (2013): CO_2-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL) - Abschlussbericht. – Technische Universität Hamburg-Harburg.

Kaufmann, D., Heim, S., Jähne, F., Steuer, S., Bebiolka, A., Wolf, M., & Kuhlmann, G. (2014): GSN – Generalisiertes, erweitertes Strukturmodell des zentralen deutschen Nordsee-Sektors. – Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Kolditz, O., Bauer, S., Bilke, L., Böttcher, N., Delfs, J.O., Fischer, T., Görke, U.J., Kalbacher, T., Kosakowski, G., McDermott, C.I., Park, C.H., Radu, F., Rink, K., Shao, H., Shao, H.B., Sun, F., Sun, Y.Y., Singh, A.K., Taron, J., Walther, M., Wang, W., Watanabe, N., Wu, Y., Xie, M., Xu, W. & Zehner, B. (2012): OpenGeoSys: an open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (THM/C) processes in porous media. – Environmental Earth Sciences, **67**: 589-599.

Kunz, O. & Wagner, W. (2012): The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004. – Journal of Chemical Engineering Data, **57**: 3032-3091.

Kutasov, I.M. (1999): Applied geothermics for petroleum engineers. – Developments in Petroleum Science, 48, Elsevier Science.

Lemmon, E.W., Huber, M.L. & McLinden, M.O. (2013): NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. – REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg.

Liley, P.E., Thomson, G.H., Freind, D.G., Daubert, T.E. & Buck, E. (1999): Physical and chemical data. – Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill.

Løvseth, S.W., Stang, H.G.J., Westman, S.F., Snustad, I. & Austegard, A. (2014): Experimental investigations of impurity impact on CO_2 mixture phase equilibria. – Energy Procedia, **63**: 2589-2595.

Lubenau, U., Schmitz, S., Rockmann, R., Schütz, S. & Käthner, R. (2013): CO_2-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL) - Abschlussbericht. – 121 S., DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH; Leipzig.

Luo, Z., Bryant, S. & Meckel, T. (2013): Application of improved injection well temperature model to Cranfield measurements. – Energy Procedia, **37**: 4128-4135.

Noyes, R.M., Rubin, M.B. & Bowers, P.G. (1992): An alternative model for transport of molecules between gas and solution. – The Journal of Physical Chemistry, **96**: 1000-1005.

Oana, S. & Ishikawa, H. (1966): Sulfur isotopic fractionation between sulfur and sulfuric acid in the hydrothermal solution of sulfur dioxide. – Geochemical Journal, **1**: 45-50.

Olivarius, M., Weibel, R., Hjuler, M. L., Kristensen, L., Mathiesen, A., Nielsen, L. H. & Kjøller, C. (2015): Diagenetic effects on porosity-permeability relationships in red beds of the Lower Triassic Bunter Sandstone Formation in the North German Basin. – Sedimentary Geology, **321**: 139-153.

Oosterkamp, A., & Ramsen, J. (2008). State-of-the-art overview of CO_2 pipeline transport with relevance to offshore pipelines. – Polytech Report No: POL-O-2007-138-A.

Perry, R.H. & Chilton, C.H. (1973): Chemical Engineers Handbook. – McGraw-Hilll, New York.

Porter, R.T.J., Mahgerefteh, H., Brown, S., Martynov, S., Collard, A., Woolley, R.B., Fairweather, M., Falle, S.A.E.G., Wareing, C.J., Nikolaidis, I.K., Boulougouris, G.C., Peristeras, L.D., Tsangaris, D.M., Economou, I.G., Salvador, C., Zanganeh, K., Wigston, A., Najafali, J.N., Shafeen, A., Beigzadeh, A., Farret, R., Gombert, P., Hebrard, J., Proust, C., Ceroni, A., Flauw, Y., Zhang, Y., Chen, S., Yu, J., Talemi, R.H., Bensabat, J., Wolf, J.L., Rebscher, D., Niemi, A., Jung, B., Mac Dowell, N., Shah, N., Kolster, C., Mechleri, E. & Krevor, S. (2016): Techno-economic assessment of CO_2 quality effect on its storage and transport: CO2QUEST: An overview of aims, objectives and main findings. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **54**: 662-681.

Pruess, K. & Müller, N. (2009): Formation dry-out from CO_2 injection into saline aquifers: 1. Effects of solids precipitation and their mitigation. – Water Resources Research, **45**: W03402.

Reinhold, K., Müller, C. & Riesenberg, C. (2011): Informationssystem Speichergesteine für den Standort Deutschland - Synthese. – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Berlin/Hannover.

Rietveld, H. M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. – Journal of Applied Crystallography, **2**: 65-71.

Rethmeier, J., Andreas, R., Langer, M. & Fischer, U. (1997): Detection of traces of oxidized and reduced sulfur compounds in small samples by combination of different high-performance liquid chromatography methods. – Journal of Chromatography A, **760**: 295-302.

Rütters, H., Bettge, D., Fischer, S., Schatzmann, S., Knauer, S., Engel, F., Pöllmann, H. & Schütz, S. (2016a): CLUSTER - Definition des Ausgangsszenarios. – projektinterner Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.

Rütters, H., Stadler, S., Bässler, R., Bettge, D., Jeschke, S., Kather, A., Lempp, C., Lubenau, U., Ostertag-Henning, C., Schmitz, S., Schütz, S., Waldmann, S. & the COORAL Team (2016b): Towards an optimization of the CO_2 stream composition - A whole-chain approach. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **54**: 682-701.

RWE Power (2014): Kraftwerke Lingen. – Bericht, Essen/Köln; verfügbar unter www.rwe.com/rwepower.

Span, R., Eckermann, T., Herrig, S., Hielscher, S., Jäger, A. & Thol, M. (2016): TREND. Thermodynamic reference and engineering data 3.0. – Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum.

Talman, S. (2015): Subsurface geochemical fate and effects of impurities contained in a CO_2 stream injected into a deep saline aquifer: what is known. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **40**: 267-91.

Truesdell, C. (1984): Thermodynamics of diffusion. – In: Rational Thermodynamics, Springer, New York, 219-236.

UBA, Umweltbundesamt (2012): BVT-Merkblatt der Eisen- und Stahlerzeugung. – Dessau; verfügbar unter www.bvt.umweltbundesamt.de.

UBA, Umweltbundesamt (2010): Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken in der Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie. – Dessau; verfügbar unter www.bvt.umweltbundesamt.de.

UBA, Umweltbundesamt (2003): BVT-Merkblatt über die besten verfügbare Techniken für Mineralöl- und Gasraffinerien. – Dessau; verfügbar unter www.bvt.umweltbundesamt.de.

VGB POWERTECH (2004): Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen. – Essen; verfügbar unter www.vgb.org.

Verhoff, F.H. & Branchero, J. (1974): Predicting dew points of flue gases. – Chemical Engineering Progress, **70**: 71-72.

Versteeg, G.F., Blauwhoff, P.M.M. & van Swaaij, W.P.M. (1987): The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures. – Chemical Engineering Science, **42**: 1103–19.

Voigt, H. (2011): Lagerstättentechnik: Berechnungsmethoden für das Reservoir Engineering. – Springer, Berlin Heidelberg.

Wetenhall, B., Race, J.M.,& Downie, M.J. (2014): The effect of CO_2 purity on the development of pipeline networks for carbon capture and storage schemes. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **30**: 197-211.

Waldmann, S., Stadler, S., Nowak, T., Gröger-Trampe, J., Heeschen, K., Risse, A., Ostertag-Henning, C., & Rütters, H. (2014): CO_2-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL) - Abschlussbericht. – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Wolf, J.L., Fischer, S., Rütters, H. & Rebscher, D. (2017): Reactive transport simulations of impure CO_2 injection into saline aquifers using different modelling approaches provided by TOUGHREACT V3.0-OMP. – Proceedings in Earth Planetary Science, **17**: 480-483.

Wolf, J.L., Niemi, A., Bensabat, J. & Rebscher, D. (2016a): Benefits and restrictions of 2D reactive transport simulations of CO_2 and SO_2 co-injection into a saline aquifer using TOUGHREACT V3.0-OMP. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **54P2**: 610-626.

Wolf, J.L., Rebscher, D., May, F., Niemi, A. & Bensabat, J. (2016b): Deliverable D3.9 - Report on the impact of impurities on the critical processes in geological storage of CO_2. – CO2QUEST Deliverables - Workpackage 3: CO_2 storage reservoir integrity.

Wolf, J.L., Rebscher, D., May, F., Niemi, A. & Bensabat, J. (2016c): Deliverable D3.11 - Report on the impacts of impurities at reservoir scale. – CO2QUEST Deliverables - Workpackage 3: CO_2 storage reservoir integrity.

Wolf, M., Steuer, S., Röhling, H.-G., Rebscher, D. & Jähne-Klingberg, F. (2015): Litho-facies distribution in the Central European Basin: a 3D model of the Buntsandstein facies in the central German North Sea. – Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (ZDGG), **166**: 341-359.

Wolf, M., Steuer, S., Bebiolka, A., Jähne, F., Kaufmann, D. & Weitkamp, A. (2014): 3D-Lithofaziesmodell des Buntsandstein in der zentralen deutschen Nordsee. – Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Young, T. (1805): An essay on the cohesion of fluids. – Philosophical Transactions of the Royal Society of London: 65-87.

Tabellenverzeichnis Seite

Tab. 1: Parameter des Ausgangsszenarios für die Sammelpipeline. 19

Tab. 2: Parameter des Ausgangsszenarios für die Injektion/Speicherung. 20

Tab. 3: Berücksichtigte Kraftwerke und Industrieanlagen im Ausgangsszenario mit jeweiliger CO_2-Abtrennungstechnologie. 22

Tab. 4: Betrachtete CO_2-Emittenten im regionalen Cluster und deren Einspeisemengen. 26

Tab. 5: Übersicht über die CO_2-Emittenten für das Ausgangsszenario des Projektes CLUSTER. 30

Tab. 6: Für Arbeiten in den Abschnitten Transport und Injektion/Speicherung im Projekt CLUSTER festgelegte CO_2-Strom-Zusammensetzungen. („Red.“ bzw. „Ox.“: CO_2-Strom-Zusammensetzung zusammengestellt unter Berücksichtigung der Maximalkonzentrationen der reduzierenden bzw. oxidierenden Begleitstoffe; Gehalte inerter Begleitstoffe wurden ggf. angepasst, um in beiden Zusammensetzungen den gleichen CO_2-Gehalt zu erreichen; „vereinfacht“: zu betrachtende Variationsbereiche einzelner Begleitstoffe in vereinfachten (z. B. binären oder ternären) CO_2-Begleitstoff-Gemischen). (SO_2, NO_2 = $\sum SO_x$ bzw. $\sum NO_x$) 32

Tab. 7: CO_2-Ströme mit typischen Zusammensetzungen aus den Abtrennungstechnologien Post-Combustion-Capture (PCC), Oxyfuel (Oxy) und Pre-Combustion-Capture (PreC) (siehe auch Tab. 5 in Kap. 2.1.2). 43

Tab. 8: Berechnete Massetransferkoeffizienten K_L bei einem CO_2-Partialdruck von 16 MPa und einer Temperatur von 333 K unter verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen für CO_2 und SO_2. 66

Tab. 9: Prozessbedingungen, bei denen die aufgeführten Stähle untersucht wurden. 68

Tab. 10: Mittels XRF bestimmte Zusammensetzung des Zementes Variodur 50 von Dyckerhoff. 85

Tab. 11: Vergleich der gemessenen mit berechneten CO_2-Temperaturen an der Bohrlochsole (Bottom Hole Temperature, BHT). 95

Tab. 12: Elementgehalte (nach XRF) der Sandsteinblöcke bei verschiedenen Probennahmen (Jahr/Monat der Probennahme). 102

Tab. 13: Anteile verschiedener Mineralphasen der Sandsteinproben der verschiedenen Probennahmen (Angaben in Klammern: Monat/Jahr der Probennahme; vgl. Tab. 12). 103

Tab. 14: Vergleich der gemessenen Porositäten und Permeabilitäten verschiedener Proben des Trendelburger Sandsteins (WGP: Grauer Wesersandstein, parallel zur Schichtrichtung gebohrter Kern) vor und nach Flutversuchen mit reinem CO_2 und Wasser (salzfrei bzw. wässrige Salzlösung). 109

Tab. 15: Vergleich verschiedener Parameter in Bezug zu ihrer Orientierung relativ zur Schichtung (II = Probenkörper parallel zur Schichtung erbohrt, ⊥ = Probe senkrecht zur Schichtung erbohrt, Ø = Mittelwert aus der in Klammern angegebenen Anzahl der Messungen). 115

Abbildungsverzeichnis Seite

Abb. 1: Übersicht über den fachlichen Informationsfluss zwischen den Arbeitsfeldern AF0 bis AF5 des Verbundprojektes CLUSTER und Beteiligung der Forschungspartner (dicke Pfeile: Hauptinformationsfluss; gestrichelte Pfeile: Rückkopplung nach Zwischensynthese). Das AF6 „Koordination & Kooperation“ (nicht dargestellt) unterstützt die fachlichen Arbeiten. 15

Abb. 2: Treibhausgasemissionen Deutschlands nach Sektoren mit Aufschlüsselung der Energiewirtschaft nach eingesetztem Brennstoff für das Jahr 2014 (Daten nach DEHST 2015). 21

Abb. 3: CO_2-Abtrennungstechnologiepfade (GPU = Gas Purification Unit). 23

Abb. 4: Wirkungsgrad über der Feuerungswärmeleistung der betrachteten Kraftwerke mit CO_2-Abtrennungstechnologie (PCC: Post-Combustion-Capture, Pre: Pre-Combustion-Capture, Oxy: Oxyfuel-Verfahren). 24

Abb. 5: CO_2-Emissionen (Balken „erzeugt“) und Pipelinemenge (Balken „abgetrennt“) der Industrieanlagen unter Berücksichtigung der zusätzlich anfallenden CO_2-Emissionen zur Deckung des Energiebedarfs der CO_2-Abtrennung. 26

Abb. 6: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms der im Cluster betrachteten Energie- und Industrieanlagen. 28

Abb. 7: Basisflächen ausgewählter stratigraphischer Einheiten im geologischen Modell (Segment; vertikal 4-fach überhöht) mit Lage der Symmetrieachse der betrachteten Speicherstruktur. 33

Abb. 8: Reale Standorte entsprechender Emittenten, die für die Auslegung des Emittentenclusters verwendet wurden. Der eingetragene Kreis hat einen Durchmesser von etwa 75 km. 38

Abb. 9: Ausgewählte Struktur des Pipelinenetzwerks zum CO_2-Transport. (A – Anschluss- ; Z – Zuleitung; S – Sammelpipeline). 38

Abb. 10: Vergleich der berechneten Wandstärken, Außendurchmesser und Eingangsdrücke in den einzelnen Pipelineabschnitten (1 - 17) für den Transport von reinem CO_2 und von zwei von CO_2-Begleitstoff-Gemischen (die Auslegung der Pipelineabschnitte erfolgte an der maximalen auftretenden Viskosität und Dichte der vorliegenden CO_2-Begleitstoff-Gemische sowie am Minimalwert dieser Parameter). (1 = A11, 2 = S3, 3 = Z3, 4 = A10, 5 = A8, 6 = S2, 7 = A7, 8 = S1, 9 = Z2, 10 = Z1, 11 = A1, 12 = A2, 13 = A3, 14 = A9, 15 = A4, 16 = A5, 17 = Sammelleitung; vgl. Abb. 9) 40

Abb. 11: Geschlossener zweistufiger Prozess zur CO_2-Verflüssigung. 42

Abb. 12: Minimaler spezifischer Energiebedarf für den einstufigen und mehrstufigen geschlossenen Prozess bei verschiedenen CO_2-Strom-Zusammensetzungen. 43

Abb. 13: Berechnete Siededrücke von reinem CO_2 und CO_2-Begleitstoff-Gemischen mit verschiedenen Zusammensetzungen (Berechnung mit Programm ASPEN, Aspen Technology, Inc.). Die Zusammensetzungen der CO_2-Ströme sind in Tab. 7 aufgeführt. Die gestrichelte Linie zeigt den aus Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen abgeleiteten, maximalen Siededruck an. 44

Abb. 14: Schematischer Aufbau des Gesamtmodells (nicht maßstäblich). Die grünen Pfeile zeigen die im Modell berücksichtigen Optimierungsstellen in Abhängigkeit der gewählten Parameterwerte an. 45

Abb. 15: Schematische Darstellung der betrachteten Parameter und deren gegenseitiger Abhängigkeiten. Aktive Parameter können im Programm verändert werden, passive Parameter ergeben sich aus den Wechselwirkungen aktiver Parameter durch die verwendeten Algorithmen im Modell. 46

Abb.16: Aktuelle Version der Benutzeroberfläche des Gesamtmodells. Die Auslegung des Pipelinenetzes wurde bereits integriert. 46

Abb. 17: Ergebnisse und Rahmenbedingungen der Pipelineauslegung. Die markierten Felder heben Unterschiede zwischen zwei Berechnungsdurchläufen hervor. Grün markiert sind Veränderungen der Ausgangsparameter, rot markiert sind dadurch beeinflusste Ergebnisse. 47

Abb. 18: Konzentrationen verschiedener Begleitstoffe am Eingang der Onshore-Sammelleitung (Länge: 300 km). 48

Abb. 19: Berechnete Jahresverläufe A) des Pipeline-Massenstroms, B) der Durchflusszeiten für die jeweiligen CO_2-Ströme, C) der Viskosität und D) der Dichte der transportierten CO_2-Ströme in der Sammelleitung. 49

Abb. 20: Korrelationen der berechneten Anteile ausgewählter Begleitstoffe (SO_2, NO_2, NO; A) und deren Reaktionsprodukte (H_2SO_4, HNO_3, HNO_2; B) mit dem H_2O-Gehalt am Ende der Sammelpipeline (onshore). 50

Abb. 21: Skizze des experimentellen Aufbaus für Absorptionsexperimente von CO_2-Begleitstoff-Gemischen in Wasser oder wässriger Salzlösung unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. 60

Abb. 22: A) CO_2-Konzentration in der wässrigen Phase in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Konzentration nach Einstellung des Gleichgewichts. B) Massetransferkoeffzient $K_{L,CO2}$ bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten. 61

Abb. 23: Gelöste CO_2-Konzentration und pH-Wert in Abhängigkeit der Zeit. Rote Dreiecke: CO_2-H_2O-Experiment; grüne Kreuze: drei CO_2-SO_2-H_2O-Experimente. Die Symbole sind größer als die Fehlerbalken. 62

Abb. 24: Verlauf der Konzentration verschiedener Schwefelspezies in der wässrigen Phase mit der Experimentdauer. Die mit „Gesamt-Schwefel“ bezeichneten Daten entstammen einer mit H_2O_2 oxidierten Probe und entsprechen der gesamten absorbierten Stoffmenge an SO_2. Die gemessene Sulfitkonzentration kann durch Ausgasen von SO_2 bei der Probenahme jedoch geringer als die tatsächliche sein. 63

Abb. 25: A) ln(u) in Abhängigkeit der Dauer von CO_2-H_2O-Experimenten bei unterschiedlichen hydrodynamischen Bedingungen; B) ln(u) in Abhängigkeit der Zeit zur Berechnung der Massetransferkoeffizienten für CO_2 und SO_2 in Wasser. Die geraden Linien sind jeweils lineare Fits mit der Steigung K_La. 66

Abb. 26: Kontaktwinkel am Dreiphasenpunkt. 67

Abb. 27: Apparatur zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften (Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel). 67

Abb. 28: Druckabhängigkeit des Kontaktwinkels von reinem Wasser auf dem metallischen Werkstoff 1.4313 in einer CO_2-Atmosphäre bei 333 K. 68

Abb. 29: Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von reinem H_2O auf dem metallischen Werkstoff 1.4313 in einer CO_2-Atmosphäre. (▲= 313 K, ● = 333 K, ■ = 353 K) 69

Abb. 30: Verlauf des Kontaktwinkels bei verschiedenen Drücken über der Zeit (atm: Atmosphärendruck). 70

Abb. 31: Fließbild der pH-Wert-Messanlage. 71

Abb. 32: Zeitlicher Verlauf des in situ gemessenen pH-Wertes bei der CO_2-Einlösung in eine Phosphatpufferlösung (50 mmol/L) bei verschiedenen Drücken und bei 298 K. 72

Abb. 33: Rechnerisch bestimmte Entwicklung des Taupunktes von H_2SO_4 in Abhängigkeit des SO_3-Gehalts und des H_2O-Anteils in Gasgemischen wie z. B. Rauchgasen (CONDEXENERGY 2017). 73

Abb. 34: Korrosionsschichten auf Werkstoff L485MB aus Experimenten unter Normaldruck mit erhöhten Anteilen an Begleitstoffen und stark erhöhten H_2O-Gehalten (Wassergehalt und Anteile der verwendeten Begleitstoffe sind jeweils angegeben) bei A) T = 298 K und B) T = 278 K. 78

Abb. 35: Abhängigkeit der Lochtiefe von der Säurekonzentration und von dem Verhältnis von HNO_3 zu H_2SO_4 nach sieben Tagen Auslagerung bei 278 K. 79

Abb. 36: Metallographische Schnitte durch die Oberflächen von Werkstoffcoupons aus L485MB nach sieben Tagen Auslagerung in CO_2-gesättigter Prüflösung (H_2SO_4 0,114 mol/L und HNO_3 0,0184 mol/L (pH 2,13)) bei 278 K (A) ohne Lösungswechsel, (B) mit einmaligem Lösungswechsel am 3. Tag und (C) mit zweimaligem Lösungswechsel am 2. Tag und am 5. Tag. 79

Abb. 37: Scheibenförmige Probenkörper (niedriglegierter Stahl L485MB) nach Hochdruckversuchen mit schnell fließendem CO_2-Strom (p = 10 MPa, T = 313 K, t = 300 h). 80

Abb. 38: Versuchsaufbau für elektrochemische Untersuchungen an Metallproben in CO_2-durchströmter wässriger Salzlösung. 81

Abb. 39: Verlauf der Konzentration von gelöstem Fe, Cr, Ni, Mn während der Auslagerung der Werkstoffcoupons in CO_2-gesättigter Prüflösung (H_2SO_4: 0,114 mol/L und HNO_3: 0,0184 mol/L (pH 2,13)) bei 278 K. 82

Abb. 40: Werkstoff L360NB: Abhängigkeit des Freien Korrosionspotentials von der Auslagerungszeit in (A) H_2SO_4 0,114 mol/L und (B) HNO_3 0,0184 mol/L (pH 2,13) bei 278 K. 83

Abb. 41: Masseverlust der Werkstoffcoupons in CO_2-gesättigter Prüflösung (H_2SO_4: 0,114 mol/L und HNO_3: 0,0184 mol/L (pH 2,13)) bei 278 K nach einer Auslagerungszeit von einem Monat. 84

Abb. 42: Darstellung A) der Biegezug- und B) der Druckfestigkeit des Variodur 50 nach 1 d, 7 d und 28 d unter normalen Erhärtungsbedingungen. Blaue Symbole kennzeichnen Werte von Proben, die für 40 d im Autoklaven bei p = 16 MPa und T = 333 K mit reinem CO_2 beaufschlagt wurden. 85

Abb. 43: Quantitative Rietveldanalyse der neugebildeten Kruste auf einem aus Variodur 50 hergestellten Betonprüfzylinder, der nach Aushärtung für 40 Tage bei T = 333 K und p = 16 MPa in wässriger Salzlösung mit CO_2 beaufschlagt wurde. 87

Abb. 44: Abhängigkeit des Umsatzes von Wollastonit zu Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur:A) 296 K, B) 323 K und C) 333 K. Pfeile (grün bzw. blau) zeigen mögliche Ausreißer an. 88

Abb. 45: Übersicht über bereits durchgeführte Experimente unter Normaldruck (p = 0,1 MPa) sowie Hochdruck (p = 10 MPa). 89

Abb. 46: Schematische Temperaturverteilung im Verbundsystem Verrohrung (grau) – Zement (grün). 94

Abb. 47: Validierung des DBI-Modells mit Referenzfällen anhand dimensionsloser Größen – hier: Gebirgstemperatur (KUTASOV 1976, 1999). 96

Abb. 48: Stoffmengenanteile x_n (oben) und partielle Dichte ρ_R (unten) von Wasser bzw. Salzwasser (durchgezogene Linien, linke Achsen) und des CO_2 (gestrichelte Linien, rechte Achsen) in der CO_2-Phase (linke Abbildungen) bzw. der wässrigen Phase (rechte Abbildungen) in Abhängigkeit von der Temperatur, dargestellt bei einem Gasdruck von p_{GR} = 15 MPa. 101

Abb. 49: Sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen – A) Bruchfläche mit Durchblick auf Evaporitlinse, B) offene Evaporitlinse. 104

Abb. 50: Gegenüberstellung zweier Aufsättigungsmethoden (Standardmethode (A) bzw. unter Injektionsdruck (B)) unter Zuhilfenahme des Tracerfluids KI zur Bestimmung der effektiven Porosität. Die CT-Abbildungen (Positionen A) und B)) visualisieren den Trendelburger Sandstein im trockenen Zustand (nach Trocknung bei 323 K). Die Slice-Position A (rote Umrandung) dokumentiert die unvollständige Aufsättigung in diesem Slice mittels Standardmethode. Der blau markierte Slice (B) belegt die vollständige Aufsättigung eines Kernes unter Injektionsdruck. 105

Abb. 51: Kerne – parallel (P) zur Schichtrichtung erbohrt – zeigen eine relativ homogene Verteilung der CT-Absorptionslinien, hingegen treten die Inhomogenitäten (SDME) bei Kernen senkrecht (S) zur Schichtung erbohrt stärker ausgeprägt hervor. 105

Abb. 52: CT-Absorptionsprofil (A-B, gelbe Linie) entlang eines Kernquerschnitts (0,03 m ; Kern senkrecht zur Schichtrichtung) mit einer sehr großen SMDE (dunkler Bereich im Kern). Das Profil entlang dieses Kernquerschnitts belegt, dass die SDME durch eine geringere Dichte gekennzeichnet ist, es sich aber nicht um einen Hohlraum handelt (da sie CT-Intensitäten um 300000 a.u. (arbitrary unit) aufweist). Am Außenrand der zylindrischen Gesteinsproben sind diese schwach konsolidierten Bereiche durch lokalen Mineralverlust gekennzeichnet und stellen somit tatsächlich einen Hohlraum (Position A) dar (mit CT-Intensitäten von ca. 100000 a.u.). 106

Abb. 53: Durch N_2-Injektion hervorgerufene Teilentsättigung des Trendelburger Sandsteins (Kern parallel zur Schichtrichtung erbohrt). Bereiche mit höherer lokaler Porosität (pro Slice; orangefarbende Linie) sind durch eine stärkere Fluidentsättigung charakterisiert (blaue Linie). Drei CT-Positionen wurden exemplarisch visualisiert (Positionen markiert durch rote Punkte bzw. Pfeile). 107

Abb. 54: Ermittlung der Porendurchmesser anhand einer repräsentativen Gesteinsprobe (ca. 10 g) mittels MICP (TUC, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Herr Rust) von zwei Sandstein-Typen (Grauer Wesersandstein - WSG; Referenz - Reservoir-Sandstein). Maximaler Injektionsdruck von Quecksilber bei p ~200 MPa, Apparatur: Porotec. 108

Abb. 55: Skizze der modifizierten Flutanlage (Stand März 2017). 108

Abb. 56: A) CT-Absorption zweier Wesersandsteinkerne vor und nach der Versuchsdurchführung (wässrige Salzlösung, CO_2-Injektion, acht Wochen). Als Vergleichsmöglichkeit die Werte zweier Obernkirchner Sandsteine, die eine ähnliche Matrixdichte aufweisen. B) Detailbetrachtung der CT-Absorptionslinien anhand eines Beispiels: Im äußeren zylindrischen Gesteinsbereich tritt eine Absandung aus einer Evaporitlinse auf, die aber nicht direkt durch den CO_2-Flutversuch verursacht ist. 110

Abb. 57: Schematische Darstellung des Zellenmodells für den mABI/AIC-Simulationsansatz. Die graue Zelle links stellt die Injektionsbohrung dar, in der die CO_2-Injektion simuliert wird. Die gelben Zellen symbolisieren die künstlichen Injektionszellen, denen die zeitlich tabellierte Injektion von Wasser mit gelöstem SO_2 zugeordnet ist. Die blauen Zellen stellen analog die künstlichen Injektionszellen für gelöstes NO_2 dar. Die roten Zellen repräsentieren das eigentliche Reservoir. 112

Abb. 58: In MATLAB simulierte Verteilung der Einlösung von SO_2 (A) und NO_2 (B) in das Formationswasser nach einer einjährigen CO_2-Injektion (radiales 1D-Modell) auf Basis der zeitlichen Variation der CO_2-Strom-Zusammensetzung am Eingang der Sammelpipeline (TUHH, Stand September 2016; vgl. Kap. 2.1.2 bzw. 3.1.2). Die blauen Linien zeigen die kumulierte Stoffmenge an eingelöstem Begleitstoff pro Gesteinsvolumen in Abhängigkeit der radialen Distanz zur Injektionsbohrung. Die roten Linien geben die zeitabhängigen Stoffmengenanteile im CO_2-Strom an, skaliert über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der CO_2-Phase ($t^{1/2}$-Abhängigkeit). 113

Abb. 59: Räumliche Verteilung der Anteile (ϕ) von Calcit ($CaCO_3$; ocker), Anhydrit ($CaSO_4$; violett) und der resultierenden Porosität (schwarz) aus der TOUGHREACT-Simulation (Schritt 3) nach CO_2-Injektion über ein Jahr, basierend auf der in Abb. 58 dargestellten Einlösungsdynamik (Schritt 2). Durch das Auflösen von Calcit und das Ausfällen von Anhydrit nimmt die Porosität nur leicht ab. Bemerkung: Die scharfe Spitze im Anhydrit- und Porositätsprofil bei ca. R = 1,5 m basiert auf einem numerischen Fehler und stellt einen nachweisbaren Ausreißer dar. 114

Abb. 60: Prinzip der indirekten Bestimmung der einaxialen Zugfestigkeit mit dem Brazilian-Test in Abhängigkeit der Orientierung der Schichtung (rechts) und typische Bruchfiguren (links). 116

Abb. 61: Ergebnisse der Zugfestigkeitsbestimmung am Trendelburger Sandstein (Probenkörper mit Durchmessern von 50 bzw. 70 mm, Länge jeweils 50 mm) mit dem Brazilian-Test in Abhängigkeit der Orientierung der Schichtung. (Pinkfarbenes bzw. rotes Kreuz markieren Ausreißer.) 117

Abb. 62: Einfluss der Beaufschlagung mit CO_2 des mit wässriger Salzlösung (Salinität 250 kg/m^3) gesättigten Sandsteins im Autoklaven (p = 16 MPa, T = 333 K): Mineralphasen A) vor der Beaufschlagung und B) nach der Beaufschlagung; C) und D): graphische Hervorhebung der Korngrenzen der Teilabbildungen A) und B) und Markierung (gelbe Punkte 1 bis 3) von Mineralanlösungen. 118

Abb. 63: Abhängigkeit der CO_2-Aufnahme (= Verhältnis des aufgenommenen CO_2-Volumens (V_{CO2}; bei T = 323 K, p = Porendruck) zum Porenvolumen) des Trendelburger Sandsteins von der Probenkonditionierung: WGS 2-3: Sandstein mit wässriger Salzlösung gesättigt (rote Dreiecke), WGS 2-5: Sandstein mit wässriger Salzlösung gesättigt und für fünf Wochen im Autoklav bei T = 333 K und p = 16 MPa mit reinem CO_2 beaufschlagt (gelbe Dreiecke). 119