

# CLUSTER – Abschlusssynthese



Ergebnisbericht

erstellt von:



Hannover, Juni 2019

BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE  
HANNOVER

Auswirkungen der Begleitstoffe in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-  
Strömen unterschiedlicher Emittenten eines regionalen Clusters  
auf Transport, Injektion und Speicherung (CLUSTER) –  
Abschlussynthese

Ergebnisbericht

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

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

Autoren: Rütters, H. (BGR), Abbasi, N. (DBI), Amshoff, P. (BGR), Barsch, M. (DBI), Bäßler, R. (BAM), Bettge, D. (BAM), Engel, F., (TUHH), Fischer, S. (BGR), Fuhrmann, L. (BGR), Grunwald, N. (BGR), Hagemann, B. (TUC), Jaeger, P. (ET), Kahlke, S.-L. (TUHH), Kleinickel, C. (DBI), Knauer, S. (ET), Le, Q.-H. (BAM), Lempp, C. (MLU), Lubenau, U. (DBI), Maßmann, J. (BGR), Menezes, F.F. (MLU), Neumann, A. (MLU), Ostertag-Henning, C. (BGR), Pöllmann, H. (MLU), Pumpa, M. (DBI), Schulz, S. (ET), Strobel, G. (TUC), Svensson, K. (MLU) & Wolf, J.L. (BGR)

Auftraggeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

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

Geschäftszeichen: B3.1/B50324-12/2019-0003/001

Datum: 30.06.2019

## Danksagung

Das Projekt CLUSTER wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages vom 01.07.2015 bis 31.12.2018 gefördert (Förderkennzeichen 03ET7031A bis G).

Die Arbeiten des Projektes wurden von einem Beratergremium begleitet. Mitglieder des Beratergremiums waren:

- Olaf Stallmann, Nuovo Pignone Technologie S.r.l./Baker Hughes (bis Frühjahr 2018);
- Dr. Johannes Ruppert, VDZ gGmbH - Forschung & Technologie;
- Prof. Dr. Jürgen-Friedrich Hake, Institut für Energie- und Klimaforschung - Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEK-STE)/Forschungszentrum Jülich GmbH;
- Dr. Peter Stemmermann, Institut für Technische Chemie/Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

## Das CLUSTER-Team

Insgesamt umfasste das CLUSTER-Team folgende Personen (in alphabetischer Reihenfolge je Institution):

Ralph Bäßler (BAM)	Udo Lubenau (DBI)
Dirk Bettge (BAM)	Martin Pumpa (DBI)
Enrico Buggisch (BAM)	Rico Rockmann (DBI)
Axel Kranzmann (BAM)	Steffen Schmitz (DBI)
Andreas Kratzig (BAM)	Stefan Schütz (DBI)
Quin-Hoa Le (BAM)	Philip Jaeger (ET)
Christoph Peetz (BAM)	Sandra Knauer (ET)
Philipp Amshoff (BGR)	Sebastian Schulz (ET)
Sebastian Fischer (BGR)	Christof Lempp (MLU)
Leo Fuhrmann (BGR)	Flora Menezes (MLU)
Johannes Peter Gerling (BGR)	Andreas Neumann (MLU)
Norbert Grunwald (BGR)	Herbert Pöllmann (MLU)
Jobst Maßmann (BGR)	Kristoff Svensson (MLU)
Franz May (BGR)	Leonhard Ganzer (TUC)
Christian Ostertag-Henning (BGR)	Birger Hagemann (TUC)
Heike Rütters (BGR)	Rüdiger Meyn (TUC)
Thomas Weger (BGR)	Sabine Schatzmann (TUC)
Lennard Wolf (BGR)	Gion Strobel (TUC)
Nadeem Abbasi (DBI)	Frithjof Engel (TUHH)
Markus Barsch (DBI)	Sven-Lasse Kahlke (TUHH)
Cindy Kleinickel (DBI)	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.....	7
Zusammenfassung.....	8
Executive Summary.....	13
1 Einleitung.....	18
2 Szenarien der CCS-Kette.....	20
2.1 Ausgangsszenario.....	22
2.1.1 CO <sub>2</sub> -Quellen und -Abtrennung.....	22
2.1.2 Transportnetz.....	24
2.1.3 Injektion und geologische Speicherung.....	26
2.2 Energieversorgungsszenarien.....	29
3 Prozessabschnitt: CO <sub>2</sub> -Quellen, -Abtrennung, -Aufbereitung und -Verdichtung.....	31
3.1 Emittenten und Abtrennungstechnologien.....	31
3.2 CO <sub>2</sub> -Verdichtung.....	34
3.3 Lastgänge und CO <sub>2</sub> -Massenströme.....	35
3.4 Abtrennungstechnologien: CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen.....	37
3.5 Techno-ökonomische Betrachtungen.....	38
3.6 Erkenntnisse und Empfehlungen.....	41
4 Prozessabschnitt: CO <sub>2</sub> -Transport.....	42
4.1 Pipelinetransport.....	42
4.1.1 Auslegung des Pipelinenetzes und Designparameter.....	43
4.1.2 Verfahren zur Massenstrommessung.....	45
4.1.3 Transportnetz: CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen.....	46
4.1.4 Chemische Reaktionen im CO <sub>2</sub> -Strom und Säurekondensation.....	49
4.1.5 Benetzungseigenschaften.....	50
4.1.6 Hydratbildung und Phasenverhalten.....	52
4.1.7 Korrosion metallischer Werkstoffe.....	53
4.1.7.1 Säurekorrosion.....	53
4.1.7.2 Screening-Experimente.....	55
4.1.7.3 Korrosion unter hohen Strömungsgeschwindigkeiten.....	56
4.2 Schiffstransport.....	57
4.2.1 Übergabestelle Pipeline – Schiff.....	58
4.2.2 Logistikmodell.....	59
4.3 Techno-ökonomische Betrachtungen.....	61
4.3.1 Pipelinetransport.....	61

	Seite
4.3.2 Schiffstransport.....	63
4.4 Erkenntnisse und Empfehlungen.....	64
5 Prozessabschnitt: Injektion.....	67
5.1 Bohrungsauslegung und Fluideigenschaften.....	67
5.2 Injektionsszenarien, CO <sub>2</sub> -Ausbreitung, Druckentwicklung und Prognosen zur Geländevertormung.....	70
5.3 Injektivität.....	72
5.4 Korrosion metallischer Werkstoffe.....	74
5.4.1 Korrosion metallischer Werkstoffe in CO <sub>2</sub> -gesättigtem synthetischem Formationswasser.....	74
5.4.2 Korrosion von Stahl/Mörtel-Verbundproben in CO <sub>2</sub> -gesättigtem, synthe- tischen Formationswasser.....	75
5.5 Zementaushärtung und -beständigkeit.....	77
5.6 Techno-ökonomische Betrachtungen.....	79
5.7 Erkenntnisse und Empfehlungen.....	79
6 Prozessabschnitt: Geologische Speicherung.....	82
6.1 Ausbreitung der Begleitstoffe im Speicher.....	82
6.1.1 Stofftransportvorgänge zwischen CO <sub>2</sub> -Phase und wässriger Lösung und pH-Wertänderung.....	83
6.1.2 Löslichkeit und Lösungskinetik von Begleitstoffen.....	85
6.1.3 Modellberechnungen.....	86
6.2 Geochemische Prozesse im Speicher – experimentelle Untersuchungen und Modellberechnungen.....	87
6.2.1 Experimentelle Untersuchungen.....	88
6.2.1.1 Experimente in gekoppelten Autoklaven.....	88
6.2.1.2 Fluid-Gesteinswechselwirkungen: Batch- und Durchflusseexperimente.....	89
6.2.2 Modellberechnungen.....	91
6.3 Beeinflussung geomechanischer Gesteinseigenschaften.....	93
6.4 Techno-ökonomische Betrachtungen.....	96
6.5 Erkenntnisse und Empfehlungen.....	97
7 Gesamtmodell – techno-ökonomische Betrachtungen und Sensitivitäten.....	99
7.1 Aufbau und Annahmen.....	99
7.2 Optimierungsansätze und Sensitivitätsstudien.....	100
7.3 Erkenntnisse und Empfehlungen.....	103

	Seite
8	Synthese der Erkenntnisse und Empfehlungen.....104
8.1	Vorbemerkungen, Erkenntnisse und offene Punkte.....104
8.2	Empfehlungen.....108
9	Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge.....110
	Literaturverzeichnis.....121
	Abkürzungsverzeichnis.....130
	Tabellenverzeichnis.....132
	Abbildungsverzeichnis.....134
	Anhang.....139

Gesamtblattzahl: 143

## Verkürzte Zusammenfassung

- Autoren:** Rütters, H. (BGR), Abbasi, N. (DBI), Amshoff, P. (BGR), Barsch, M. (DBI), Bäßler, R. (BAM), Bettge, D. (BAM), Engel, F., (TUHH), Fischer, S. (BGR), Fuhrmann, L. (BGR), Grunwald, N. (BGR), Hagemann, B. (TUC), Jaeger, P. (ET), Kahlke, S.-L. (TUHH), Kleinickel, C. (DBI), Knauer, S. (ET), Le, Q.-H. (BAM), Lempp, C. (MLU), Lubenau, U. (DBI), Maßmann, J. (BGR), Menezes, F.F. (MLU), Neumann, A. (MLU), Ostertag-Henning, C. (BGR), Pöllmann, H. (MLU), Pumpa, M. (DBI), Schulz, S. (ET), Strobel, G. (TUC), Svensson, K. (MLU) & Wolf, J.L. (BGR)
- Titel:** Auswirkungen der Begleitstoffe in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Emittenten eines regionalen Clusters auf Transport, Injektion und Speicherung (CLUSTER) – Abschlussynthese
- Schlagwörter:** CCS, CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung, Emittenten, geologische Speicherung, Pipelinetransport, Schiffstransport

Ziel des Projektes „Auswirkungen der Begleitstoffe in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Emittenten eines regionalen Clusters auf Transport, Injektion und Speicherung (CLUSTER)“ war es, Empfehlungen zur Definition von „Mindestzusammensetzungsschwellen“ (Richtlinie 2009/31/EC) zu erarbeiten, denen CO<sub>2</sub>-Ströme bei einer Einspeisung in ein CO<sub>2</sub>-Transportnetz genügen müssen. Dazu wurden anhand eines Modellszenarios (regionaler Cluster von elf Emittenten; regionales Pipelinenetz/ Sammelpipeline: 300 km onshore und 100 km offshore; fiktiver Speicherstandort: salinärer Aquifer, offshore) mögliche Auswirkungen verschiedener sowie zeitlich veränderlicher CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen und Massenströme auf CO<sub>2</sub>-Transport, -Injektion und -Speicherung untersucht. Dieser Synthesebericht fasst die wesentlichen Erkenntnisse und die abgeleiteten Empfehlungen zusammen. Für die betrachteten variablen CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen und Massenströme ergaben sich aus den Untersuchungen keine Einschränkungen für CO<sub>2</sub>-Transport, -Injektion oder -Speicherung für die Bedingungen des definierten Szenarios. Auf einige Parameter der CCS-Kette hatten die (maximalen) Massenströme einen stärkeren Einfluss als die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen.



## Zusammenfassung

Das Projekt CLUSTER hatte zum Ziel, Empfehlungen zur Definition von „Mindestzusammensetzungsschwellen“ zu erarbeiten, die CO<sub>2</sub>-Ströme beim Zugang zu einer regionalen oder überregionalen Transport- und Speicherinfrastruktur gemäß der EU-Richtlinie 2009/31/EC zur geologischen Speicherung von CO<sub>2</sub> sowie dem Kohlendioxid-Speicherungsgesetz (KSpG) erfüllen müssen. Dazu wurden mögliche Auswirkungen von CO<sub>2</sub>-Strömen mit verschiedenen und zeitlich veränderlichen Zusammensetzungen und Massenströmen auf die gesamte CCS-Kette in einem vereinfachten Modellszenario untersucht. Das Modellszenario besteht aus einem Cluster verschiedener Emittenten (sieben konventionelle Kraftwerke und vier Industrieanlagen), deren abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Ströme<sup>1</sup> (insgesamt 19,78 Mio. t pro Jahr) in einem Pipelinennetzwerk gesammelt und über eine Sammelpipeline mit einer Länge von 400 km (300 km an Land („onshore“) und 100 km auf dem Meeresboden („offshore“)) zu einem Speicherstandort im Meeresgebiet transportiert werden. Für den Offshore-Transportabschnitt wurde vergleichend zum Pipelinetransport der Schiffstransport des CO<sub>2</sub> analysiert. Die Injektion erfolgte im Szenario in fiktive saline Aquifere des Mittleren Buntsandstein (fünf Speicherstrukturen mit jeweils vier Injektionsbohrungen). Als Probenmaterial für die experimentellen Untersuchungen wurde der Graue Wesersandstein (Trendelburger Sandstein, Mittlerer Buntsandstein) ausgewählt. Für einen Teil der durchgeführten Modellberechnungen wurden andere Gesteinsparameterwerte als die des Grauen Wesersandsteins verwendet, z. B. höhere Werte für Porosität und Permeabilität, um so zum Vergleich sehr günstige Bedingungen für eine CO<sub>2</sub>-Injektion zu betrachten.

In diesem Synthesebericht sind die wichtigsten aus den Projektergebnissen erhaltenen Erkenntnisse und die abgeleiteten Empfehlungen zusammengefasst: Insgesamt ergaben sich für die Bedingungen des Ausgangsszenarios keine Einschränkungen für den Transport, die Injektion und die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>-Strömen mit den angenommenen Zusammensetzungen (CO<sub>2</sub>-Reinheit  $\geq$  98,6 mol% (Transport) bzw. 98,9 mol% (Injektion/Speicherung), H<sub>2</sub>O-Gehalt: 50 ppm<sub>v</sub>, variable Gehalte anderer Begleitstoffe wie im Ausgangsszenario definiert) und Massenströmen (gesamter Massenstrom in der Sammelpipeline: ca. 1030-3235 t/h). Die Parameter des Ausgangsszenarios sind somit aus technischer Sicht sinnvoll gewählt. Transport, Injektion und Speicherung entsprechender CO<sub>2</sub>-Ströme sind unter den angenommenen Bedingungen grundsätzlich technisch machbar. Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse im Einzelnen aufgeführt:

---

<sup>1</sup> Gemäß KSpG bezieht sich der Ausdruck CO<sub>2</sub>-Strom auf „die Gesamtheit der aus Abscheidung und Transport von Kohlendioxid stammenden Stoffe“, also auf CO<sub>2</sub> und seine Begleitstoffe. Dementsprechend umfassen die angegebenen Massenströme bzw. Jahresmengen die Summe aus der CO<sub>2</sub>-Menge und den darin enthaltenen Begleitstoffmengen, sofern nicht anders angegeben.

- Pipelinetransport und damit verbundene Kosten: Die berechneten spezifischen Transportkosten waren von der Auslastung des Transportsystems und von den Design- und Betriebsparametern abhängig. Diese wiederum wurden vor allem durch die (maximalen) Massenströme beeinflusst. Die betrachteten Begleitstoffe im CO<sub>2</sub>-Strom führten zwar z. B. zu höheren benötigten Drücken entlang des Pipeline-Netzwerks, beeinflussten aber die spezifischen Transportkosten nur wenig. Die Untersuchungen zeigten, dass das Pipelinesystem (aus Rohrleitungen, Verdichtern, Pumpen) durch die fluktuierenden Massenströme keine über das Jahr gleichbleibende Auslastung erfährt, sondern Tages-, Wochen- und saisonalen Schwankungen unterliegt. Unterschiedliche Auslastungen führten zu veränderten wirtschaftlichen Optima der Betriebsparameter. Da zukünftig mit geringeren zu transportierenden Massenströmen in dem betrachteten Cluster und damit mit geringeren Auslastungen des Pipelinesystems zu rechnen ist, z. B. durch einen Brennstoffwechsel (Ersatz der Braunkohle durch Brennstoffe mit geringeren spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen) oder einen weiteren Ausbau der Erneuerbaren Energien, kann eine Optimierung der Transportnetzauslegung unter Berücksichtigung der erwarteten Abnahme der zu transportierenden Massenströme zu erheblichen Einsparungen bei den spezifischen Transportkosten führen. Falls nicht aus geotechnischen Gründen notwendig, werden obertägige Pufferspeicher (Röhrenspeicher, onshore) zum Abpuffern von Spitzen im Massenstrom aus wirtschaftlichen Gründen für das betrachtete Szenario nicht empfohlen, da deren Installations- und Betriebskosten sehr hoch sind.
- Werkstoffauswahl (Pipelinetransport): Als geeignetes Material für das Rohrleitungsnetzwerk hat sich in den Korrosionsuntersuchungen der Werkstoff L485MB (X70) erwiesen: Er kann wahrscheinlich für Pipelines sowohl für den Transport von CO<sub>2</sub>-Strömen mit Begleitstoffen mit oxidierenden oder reduzierenden Eigenschaften als auch von Mischungen aus oxidierenden und reduzierenden CO<sub>2</sub>-Strömen eingesetzt werden, wenn die Obergrenzen für Begleitstoffe im CO<sub>2</sub>-Strom, wie im Ausgangsszenario festgelegt, verwendet werden. Die beobachteten Korrosionsraten waren durchweg geringer als 0,1 mm/Jahr. Dies gilt für CO<sub>2</sub> als Fluid hoher Dichte bei Temperaturen  $\geq 278$  K.
- Säurekondensation/Benetzung/Korrosion: Stärkere Korrosionserscheinungen, als für die Bedingungen des Ausgangsszenarios beobachtet, traten auf, wenn die Bildung und Kondensation starker Säuren, vor allem von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durch Reaktionen der Begleitstoffe untereinander möglich war. Dies erfolgte insbesondere i) bei Wassergehalten von mehr als 50 ppm<sub>v</sub> und ii) bei Anwesenheit von SO<sub>3</sub> oder iii) bei gleichzeitiger Anwesenheit von S-haltigen Begleitstoffen (SO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>S) und oxidierend wirkenden Begleitstoffen (z. B. O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>). Die mögliche H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bildung aus H<sub>2</sub>S als Bestandteil von CO<sub>2</sub>-Strömen mit reduzierenden Begleitstoffen durch oxidierend wirkende Begleitstoffe ist insbesondere bei einer

Zusammenführung von CO<sub>2</sub>-Strömen aus Pre-Combustion-Abtrennungsanlagen mit solchen aus anderen Abtrennungstechnologien zu beachten.

Zudem ist es zur Korrosionsvermeidung förderlich, wenn die Benetzung der Pipelineinnenwand durch kondensierende Tropfen möglichst gering ist, so dass diese von der Fluidströmung wieder mitgerissen werden. Die Begleitstoffe SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im CO<sub>2</sub>-Strom fördern die Benetzung der Metalloberfläche. Dieser stärkeren Benetzung kann durch eine Druckerhöhung in der Pipeline entgegengewirkt werden, da die Benetzung von Metalloberflächen durch kondensierendes Wasser bzw. Säure generell mit steigendem Druck abnimmt.

- Schiffstransport: Vor dem Schiffstransport (bei tiefen Temperaturen von z. B. 223 K) muss der aus der Onshore-Pipeline ankommende CO<sub>2</sub>-Strom verflüssigt werden. Nach den durchgeführten Prozessmodellierungen sind geschlossene Verflüssigungsprozesse, in denen das CO<sub>2</sub> mit Hilfe eines externen Kältemittels verflüssigt wird, für unreines CO<sub>2</sub> geeigneter als offene Prozesse. Letztere sind bei Anwesenheit von Begleitstoffen technisch wesentlich aufwendiger und mit einem höheren Energiebedarf verbunden als geschlossene Prozesse. CO<sub>2</sub>-Ströme, die in Pre-Combustion-Abtrennungsanlagen mittels Selexol-Technologie abgeschieden werden, lassen sich aus derzeitiger Sicht per Schiff nicht wirtschaftlich transportieren, da der Dampfdruck dieser CO<sub>2</sub>-Ströme, insbesondere aufgrund des hohen H<sub>2</sub>-Gehaltes, bei der vorgesehenen Transporttemperatur oberhalb des für den Schiffstransport angestrebten Dampfdrucks von  $\leq 2,5$  MPa liegt.
- Bohrungszemente: An dem Zementsystem CEM III (Variodur 50) zeigten sich keine Änderungen der gemessenen Druckfestigkeiten, unabhängig davon, ob die Zementproben unbehandelt waren oder in reinem oder unreinem CO<sub>2</sub> in wässriger (Salz-)Lösung über 35 Tage behandelt worden waren. Danach scheint dieses Zementsystem gut zum Zementieren von Bohrungen in einem CO<sub>2</sub>-Speicher geeignet zu sein. Ebenso erfolgte der Umsatz der Karbonatisierung von Wollastonit, der als alternatives Zementsystem betrachtet wurde, rasch und unabhängig davon, ob künstliche Formationswässer oder die Begleitstoffe SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> im CO<sub>2</sub> anwesend waren. In den Untersuchungen in mit reinem CO<sub>2</sub> gesättigter, wässriger Salzlösung (= künstliches Formationswasser) zeigte sich die Kombination aus dem Pipelinestahl X70 und dem Mörtel Variodur 50 über den untersuchten Zeitraum von 20 Wochen als sehr stabil, mit Wachstumsraten des Korrosionsspaltens von wenigen mm/Jahr.
- Injektion: Da bei der Injektion fluktuierender Massenströme zeitweise höhere Massenströme notwendig sind als bei kontinuierlicher Injektion, um im Mittel die gleichen Mengen an CO<sub>2</sub> zu speichern, können zeitweise höhere Reservoirdrücke auftreten. Um die Integrität der Deckschichten hierdurch nicht zu gefährden, sollte der Massenstrom der Injektion möglichst gering fluktuieren. Um die Genauigkeit von

gekoppelten thermischen, hydraulischen und mechanischen (THM) Modellierungen zu verbessern, sollten bei einer Standorterkundung auch die Benetzungseigenschaften des Speichergesteins durch die relevanten Fluide genau untersucht werden, da bereits kleine Änderungen in den Konstitutivbeziehungen zwischen Sättigung und relativer Permeabilität drastische Auswirkungen auf die berechneten Drücke und die hiervon abgeleitete Integrität der Deckschichten haben können.

- Verhalten der Begleitstoffe im Speicher: Das Verhalten der Begleitstoffe im Speicher ist u. a. abhängig von ihrer Verteilung zwischen der CO<sub>2</sub>-Phase und dem Formationswasser sowie von den ablaufenden geochemischen Reaktionen. In experimentellen Untersuchungen zeigte sich, dass die Sättigung der wässrigen Phase mit CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen auch bei guter Durchmischung der wässrigen Phase erst nach Stunden erreicht wird. Zudem lag SO<sub>2</sub> in der wässrigen Phase in Abwesenheit von O<sub>2</sub> oder anderen Oxidationsmitteln hauptsächlich als SO<sub>2</sub>(aq), HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vor, seine Disproportionierung zu S<sup>2-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wurde im Labor nicht beobachtet. Dies kann einen großen Einfluss auf die Ausbreitung von SO<sub>2</sub> im Speicher und die ablaufenden geochemischen Reaktionen haben.
- Geochemische Reaktionen/Gesteinseigenschaften: In Laborexperimenten und Modellberechnungen mit verschiedenen Mineralen bzw. Gesteinen zeigte sich eine verstärkte Minerallösung in Anwesenheit von SO<sub>2</sub>, insbesondere wenn Karbonate im Gestein vorhanden waren. Im Gegensatz dazu verstärkte und beschleunigte die Anwesenheit des Begleitstoffs H<sub>2</sub> die Mineralisation von CO<sub>2</sub> als Fe(II)CO<sub>3</sub>, indem er vorhandene Fe(III)-haltige Minerale, wie z. B. Hämatit, reduzierte und so Fe(II)-Ionen freisetzte. Der silikatisch gebundene Graue Wesersandstein zeigte in den Experimenten keine geochemischen Reaktionen mit CO<sub>2</sub> und reaktiven Begleitstoffen wie SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> im untersuchten Konzentrationsbereich, die injektionsrelevante Parameter signifikant beeinflussen. Ebenso waren die berechneten Änderungen der Porosität durch die Begleitstoffe SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in den betrachteten Konzentrationen, Kombinationen und zeitlichen Variationen vernachlässigbar, da sie kleiner als die gemessene bzw. angenommene natürliche Streuung der Porositätswerte waren. Die Änderungen der Werte der untersuchten geomechanischen Gesteinsparameter lagen ebenfalls im Rahmen der natürlichen Schwankungsbreite dieser Parameterwerte. Somit könnten Sandsteine mit silikatischer Zementation gut für eine Speicherung von Begleitstoff haltigen CO<sub>2</sub>-Strömen geeignet sein.

Anhand der Projektergebnisse wird empfohlen, als „Mindestzusammensetzungsschwellen“ generell keine strikten Grenzwerte für alle im CO<sub>2</sub>-Strom (möglicherweise) vorhandenen Begleitstoffe zu definieren, sondern sich zur Begrenzung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung jeweils für ein CCS-Projekt auf eine Festlegung

- der **CO<sub>2</sub>-Reinheit** (im Projekt CLUSTER: für die betrachtete Reinheit von  $\geq 98,6$  mol% (Transport) bzw.  $\geq 98,9$  mol% (Injektion/Speicherung) keine Einschränkungen gefunden),
- von **Höchstmengen relevanter einzelner Begleitstoffe** (im Projekt CLUSTER: H<sub>2</sub>O-Gehalt als relevante Größe identifiziert; Ausgangsszenario: H<sub>2</sub>O-Gehalt = 50 ppm<sub>v</sub>) **bzw. Elementgehalte** (im Projekt CLUSTER: Gesamtgehalt an Schwefel (sowie Anteil von SO<sub>3</sub> daran) als relevante Größe identifiziert; Ausgangsszenario: Gehalt an Schwefelverbindungen bei Pipeline-Transport  $\leq 150$  ppm<sub>v</sub>),
- von **akzeptablen Variabilitäten (Fluktuationen) von Begleitstoffgehalten** (im Projekt CLUSTER: Auswirkungen fluktuierender CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen zwar beobachtbar, aber für die im Ausgangsszenario betrachteten Fluktuationen und Begleitstoffe ergaben sich daraus keine Einschränkungen) und
- von **zu vermeidenden Kombinationen verschiedener Begleitstoffe** (im Projekt CLUSTER: ggf. Kombinationen aus oxidierend wirkenden und S-haltigen Begleitstoffen vermeiden)

zu beschränken.

Abschließend sei bemerkt, dass sich mit entsprechend höherem (oder niedrigerem) anlagentechnischen und ökonomischen Aufwand niedrigere (oder höhere) als die angenommenen Begleitstoffkonzentrationen realisieren lassen. Die optimale Reinheit der einzelnen CO<sub>2</sub>-Ströme kann nur in einem iterativen Prozess zwischen den Emittenten und der nachgelagerten CCS-Kette bestimmt werden. Dies kann umso besser gelingen, je genauer die einzelnen Prozessschritte und deren Parameter entlang der CCS-Kette bekannt sind.

## Executive Summary

The aim of the project CLUSTER was to set up recommendations on how to define “minimum composition thresholds” that CO<sub>2</sub> streams have to meet according to the EU Directive 2009/31/EC on the Geological Storage of Carbon Dioxide and the German Carbon Dioxide Storage Act (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz - KSpG) for accessing a regional or transregional transport and storage infrastructure. For this, potential impacts of CO<sub>2</sub> streams with different and temporally variable compositions and mass flow rates on the whole CCS chain were investigated using a simplified model scenario. The model scenario consists of a spatial cluster of eleven emitters (seven conventional power stations and four industrial plants) from which captured CO<sub>2</sub> streams<sup>2</sup> (totalling 19.78 Mio tons per year) were collected in a regional pipeline network. Combined CO<sub>2</sub> streams were transported in a trunk line with a length of 400 km (300 km onshore and 100 km on the seafloor (offshore)) to an offshore storage site. For offshore CO<sub>2</sub> transport also options for CO<sub>2</sub> transport by ship were analysed for comparison. According to the model scenario, the total CO<sub>2</sub> stream is injected in fictive Buntsandstein saline aquifers (five storage structures with four injection wells each). Grauer Wesersandstein (Trendelburger Sandstein, Mittlerer Buntsandstein) was selected as sample material for experimental investigations. In some of the modelling work, rock parameter values different from those of Grauer Wesersandstein samples were chosen, such as higher porosities and permeabilities, to comparatively study the case of CO<sub>2</sub> injection in a highly permeable storage horizon.

This synthesis report summarises the most important project results and the derived recommendations: Overall, in the chosen model scenario no constraints were found for the transport, injection and storage of CO<sub>2</sub> streams with the considered composition (CO<sub>2</sub> purity ≥ 98.6 mol% for transport and 98.9 mol% for injection/storage; H<sub>2</sub>O content: 50 ppm<sub>v</sub>, variable contents of other impurities as defined in the model scenario) and mass flow rates (total mass flow rate in trunk line: ca. 1030-3235 tons of CO<sub>2</sub> + impurities per hour). Hence, parameters selected for the model scenario appear to be sensible from a technical perspective. Transport, injection and storage of such CO<sub>2</sub> streams are considered technically feasible under the defined conditions. In the following the key results are given in more detail:

---

<sup>2</sup> According to the German Carbon Dioxide Storage Act (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz - KSpG) the term CO<sub>2</sub> stream refers to the entire stream of substances originating from capture and transport of carbon dioxide, i.e. CO<sub>2</sub> and its impurities. In consequence, given mass flow rates and annual amounts always refer to the sum of CO<sub>2</sub> and impurities, unless indicated otherwise.

- Pipeline transport and related costs: Calculated specific transport costs were found to depend on the capacity utilisation of the transport system as well as on design and operational parameters. These parameters were mainly influenced by the (maximum) mass flow rates. Though the considered impurities led to, e.g., higher required minimum pressures in the pipeline network, they had only a minor impact on the calculated specific transport costs. Investigations revealed that the capacity utilisation of the pipeline system (consisting of pipelines, compressors and pumps) varies throughout the year due to the fluctuating mass flow rates that vary on a daily, monthly or seasonal basis. Changes in capacity utilisation can lead to a different suite of economically optimal operational parameters. CO<sub>2</sub> mass flow rates from the considered cluster are assumed to decrease in the future, e.g. when lignite is replaced by fuel with lower specific CO<sub>2</sub> emissions or the share of energy production from renewables further increases, and accordingly transport system capacity utilisation will be smaller. In consequence, an optimisation of transport system design taking into account this assumed future reduction of CO<sub>2</sub> mass flow rates can lead to substantial savings in specific transport costs. If not geotechnically required, the implementation of an onshore buffer store (pipe storage) to accommodate mass flow rate peaks is economically not recommended for the model scenario conditions, as calculated capital and operational costs of such a buffer store are very high.
- Material selection (pipeline transport): In corrosion studies the carbon steel L485MB (X70) was found to be a suitable pipeline material: X70 may probably be used for the transport of CO<sub>2</sub> streams containing impurities with oxidizing or reducing properties as well as mixture of such streams if contents of individual impurities do not exceed impurity contents defined in the model scenario. In these cases, measured corrosion rates were always smaller than 0.1 mm per year. This statement refers to dense-phase CO<sub>2</sub> streams at temperatures  $\geq 278$  K.
- Acid condensation/wetting behaviour/corrosion: Stronger corrosion than in the model scenario was observed when condensation of strong acids occurred, in particular H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, formed by cross-chemical reactions between impurities. The following conditions strongly favoured acid formation and condensation: i) H<sub>2</sub>O contents > 50 ppm<sub>v</sub> and ii) the presence of SO<sub>3</sub> or iii) the presence of S-containing (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) and oxidizing (O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) impurities at the same time. The possibility of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formation from H<sub>2</sub>S contained in CO<sub>2</sub> streams with reducing impurities in combination with oxidizing impurities needs special consideration, if CO<sub>2</sub> streams from pre-combustion capture plants are combined with streams from other capture technologies. Further, corrosion is less likely if wetting of the inner pipeline wall by water or acid droplets is as low as possible so that condensing droplets are re-mobilised in the flowing CO<sub>2</sub> stream. The presence of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the CO<sub>2</sub> stream enhances

steel surface wetting. This enhancement in wetting can be reduced by increasing pipeline operational pressure, because wetting of metal surfaces by water or acids is generally smaller at higher pressures.

- Ship transport: After onshore pipeline transport and prior to ship transport (at low temperatures of e.g. 223 K) the CO<sub>2</sub> stream must be liquefied. According to process modelling closed processes, in which CO<sub>2</sub> streams are liquefied using an external refrigerant, are better suited for liquefying impure CO<sub>2</sub> streams than open processes. In case of impure CO<sub>2</sub> streams, open processes are technically more challenging and consume more energy than closed processes. Transport of CO<sub>2</sub> streams from pre-combustion capture plants with Selexol technology is economically not viable from the current perspective as the vapour pressure of these CO<sub>2</sub> streams is higher than the commonly envisaged maximum pressure of 2.5 MPa at the considered transport temperature due to their high H<sub>2</sub> contents.
- Well bore cements: The CEM III cement system (Variodur 50) did not reveal any changes in the measured compressive strengths, irrespective of the sample pre-treatment (untreated samples in comparison to samples exposed to aqueous (salt) solutions saturated with pure or impure CO<sub>2</sub> for 35 days). According to these results, this cement system appears to be well suited for cementing CO<sub>2</sub> injection or monitoring wells. Similarly, the conversion (carbonisation) of wollastonite studied as an alternative cement system was found to be independent of the presence of artificial formation water or SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in the CO<sub>2</sub> phase. The combination of the pipeline steel X70 and mortar Variodur 50 was very stable in CO<sub>2</sub>-saturated salt solutions during the test period of 20 weeks with corrosion crevice growth rates of few mm per year.
- Injection: An injection of fluctuating mass flow rates temporarily requires higher injection rates than a continuous injection in order to inject the same overall amount of CO<sub>2</sub> on the long-term. This may lead to temporarily higher reservoir pressures. In order not to compromise barrier rock integrity, injection rates should be kept as constant as possible. As already small changes in constitutive laws between fluid saturations and relative permeabilities may result in detrimental impacts of reservoir pressures and their implications for barrier rock integrity as calculated by coupled thermal, hydraulic and mechanical (THM) modelling, the wetting of reservoir rocks by relevant fluids should be investigated in detail during storage site selection and characterisation to enable an improvement of modelling accuracy.
- Behaviour of impurities in the storage reservoir: The behaviour of impurities in the storage reservoir depends i. a. on their partitioning behaviour between the CO<sub>2</sub> phase and formation water as well as on the geochemical reactions taking place.



In experimental studies it was found that saturation of the aqueous phase with CO<sub>2</sub> and impurities was only reached after hours despite an intense stirring of the aqueous phase. Further, in solution SO<sub>2</sub> formed mainly SO<sub>2</sub> (aq), HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> or SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in absence of O<sub>2</sub> or other oxidants, SO<sub>2</sub> disproportionation forming S<sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was not observed in the performed laboratory experiments. SO<sub>2</sub> speciation and reactions may significantly impact SO<sub>2</sub> migration and the geochemical reactions in the storage reservoir.

- Geochemical reactions/rock properties: In laboratory experiments and modelling studies with different minerals or rock samples, the presence of SO<sub>2</sub> led to enhanced mineral dissolution, in particular if carbonates were present in the rocks. In contrast, the presence of H<sub>2</sub> increased and accelerated CO<sub>2</sub> mineralisation as Fe(II)CO<sub>3</sub> by reducing Fe(III)-containing minerals, such as hematite, thereby releasing Fe(II) ions from these. In other laboratory experiments, the silicate-cemented Graue Wesersandstein did not show any geochemical reactions with CO<sub>2</sub> and reactive impurities like SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in the investigated concentrations that significantly affected injection-relevant rock parameters. Similarly, modelled porosity changes were negligible in the presence of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> for all considered concentrations, impurity combinations and concentration variations with time. All modelled porosity changes were within the measured or considered natural variability of these parameter values. Likewise, measured changes in geomechanical rock parameter values did not exceed natural parameter value variability. Thus, sandstones with silicate cementation can be well-suited for storing impurity-containing CO<sub>2</sub> streams.

Based on the project results, the project team recommends to define the “minimum composition thresholds” not by strict threshold values for each individual impurity (potentially) contained in the CO<sub>2</sub> stream, but rather to constrain the CO<sub>2</sub> stream composition and its variability for a specific CCS project with regard to the following parameters:

- **CO<sub>2</sub> purity** (in the CLUSTER project: no restrictions were found for the considered CO<sub>2</sub> purity ≥ 98.6 mol% for transport and ≥ 98.9 mol% for injection/storage);
- **maximum contents of relevant impurities** (CLUSTER: H<sub>2</sub>O content was identified as a relevant parameter; model scenario: H<sub>2</sub>O content = 50 ppmv) **or maximum total element contents** (in CLUSTER: total S content (as well as proportion of SO<sub>3</sub>) identified as relevant; model scenario: S content during pipeline transport ≤ 150 ppmv);
- **acceptable variabilities** (fluctuations) of impurity contents (CLUSTER: some effects of varying CO<sub>2</sub> stream compositions detected, but no constraints found for the fluctuations and impurities considered in the model scenario);

- **impurity combinations to be avoided** (CLUSTER: consider limiting the mixing of impurities with oxidising properties and S-containing impurities).

Overall, it should be noted, that lower (or higher) impurity contents than those considered in the model scenario can be achieved with higher (or lower) technical and economic efforts. The optimum purity of individual CO<sub>2</sub> streams can only be derived in an iterative optimization procedure involving the emitters and the downstream part of the CCS chain. The better all process steps and related parameters are known along the whole CCS chain, the better this optimization will be.

## 1 Einleitung

*H. Rütters, BGR, und das CLUSTER-Team*

Zum Erreichen des im Klimaschutzübereinkommens von Paris festgelegten Ziels, die Erderwärmung auf 2°C, möglichst sogar auf 1,5°C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu beschränken, müssten die weltweiten Treibhausgasemissionen ab dem Jahr 2020 pro Jahrzehnt halbiert werden (ROGELJ et al. 2015). Die Bundesregierung strebt, wie im Klimaschutzplan 2050 dokumentiert, eine Reduktion der Treibhausgasemissionen in Deutschland um mindestens 55 %, bezogen auf das Jahr 1990, bis zum Jahr 2030 an (z. B. BMU 2016). CCS-Technologien können als eine technische Option zur Emissionsminderung zur Erreichung dieser Ziele beitragen. Durch die Bündelung abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme verschiedener (industrieller) Emittenten und Nutzung einer gemeinsamen CO<sub>2</sub>-Transport- und Speicherinfrastruktur könnten u. a. die Kosten der CCS-Technologie gesenkt werden (z. B. ZEP 2011, IEAGHG 2015). Insbesondere für Industrieanlagen, deren prozessbedingte CO<sub>2</sub>-Emissionen mengenmäßig oft deutlich kleiner sind als die an Kraftwerken anfallenden Emissionen, kann der Anschluss an eine größere CO<sub>2</sub>-Transport- und -Speicherinfrastruktur die einzige Möglichkeit darstellen, eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung wirtschaftlich vertretbar durchzuführen. Planungsszenarien für eine solche Bündelung und überregionale Transport- und Speicherinfrastrukturen wurden z. B. für verschiedene Regionen Europas erstellt (z. B. Projekte CO<sub>2</sub>EuroPipe, COCATE, COMET, GATEWAY und NORDICCS). In einigen Regionen Europas gibt es lokale/regionale Initiativen zum Aufbau solcher Infrastrukturen (z. B. Hafen Rotterdam, NL; Teeside Collective, GB), für vier Infrastrukturmaßnahmen zum grenzübergreifenden CO<sub>2</sub>-Transport im Nordseeraum wurde eine EU-Förderung als sog. Project of Common Interest beantragt (EU 2017).

Nach der EU-Richtlinie 2009/31/EG (EU 2009; oft als EU-CCS-Richtlinie bezeichnet) soll ein diskriminierungsfreier Zugang zu CO<sub>2</sub>-Transportnetzen und -Speicherstätten für CO<sub>2</sub>-Ströme möglich sein, wenn sie „angemessene Mindestzusammensetzungsschwellen“ erfüllen. Unter einem Kohlendioxidstrom (in diesem Bericht vereinfachend als CO<sub>2</sub>-Strom bezeichnet) ist gemäß dem Kohlendioxid-Speicherungsgesetz (KSpG) aus dem Jahr 2012 „die Gesamtheit der aus Abscheidung und Transport von Kohlendioxid stammenden Stoffe“ zu verstehen. Ein CO<sub>2</sub>-Strom soll nach der EU-CCS-Richtlinie bzw. dem KSpG „ganz überwiegend aus CO<sub>2</sub>“ bestehen. Der Anteil an CO<sub>2</sub> soll dabei so hoch sein, „wie dies nach dem Stand der Technik bei der jeweiligen Art der Anlage mit verhältnismäßigem Aufwand erreichbar ist“ (vgl. KSpG). Er kann als Nebenbestandteile „zwangsläufige Beimengungen von Stoffen“ enthalten, „die aus dem Ausgangsmaterial sowie aus den für die Abtrennung, den Transport und die dauerhafte Speicherung angewandten Verfahren stammen“ (§24 KspG) – sog. „Begleitstoffe“ (Engl. „impurities“). Zur Definition „angemessener Mindestzusammensetzungsschwellen“ müssen die Auswirkungen verschiedener Begleitstoffe bzw. unterschiedlich zusammengesetzter CO<sub>2</sub>-Ströme auf

den CO<sub>2</sub>-Transport, die -Injektion und die -Speicherung bekannt sein. Auswirkungen verschiedener Begleitstoffe wurden u. a. im Rahmen der Projekte COORAL (BMW-gefördert, z. B. RÜTTERS et al. 2016a), IMPACTS (EU-gefördert, z. B. BRUNSVOLD et al. 2016) und CO<sub>2</sub>QUEST (EU-gefördert, z. B. PORTER et al. 2016) intensiv für einfache CCS-Ketten untersucht. In größeren Transport- und Speicherinfrastrukturen sind zusätzlich Auswirkungen zu beachten, die i) durch die Zusammenführung verschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme oder ii) durch die u. U. auftretende zeitliche Variabilität der Zusammensetzung und des Massenstroms des zusammengeführten CO<sub>2</sub>-Stroms entstehen. Eine solche Variabilität entsteht zum Beispiel, wenn die eingespeisten CO<sub>2</sub>-Ströme verschiedene Zusammensetzungen aufweisen und mit zeitlich variablen Massenströmen in ein Pipelinenetz eingespeist werden.

Die Auswirkungen dieser zeitlichen Variationen von Massenstrom und Zusammensetzung auf Transport, Injektion und Speicherung standen im Fokus der Arbeiten im Projekt CLUSTER. Das Ziel des Projektes bestand darin, Kriterien und Empfehlungen zur Definition der oben genannten „Mindestzusammensetzungsschwellen“ zu erarbeiten. Die Grundlage der Arbeiten bildete ein Szenario eines regionalen Clusters verschiedener CO<sub>2</sub>-Emittenten, deren abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Ströme in einem Pipelinenetz zusammengefasst transportiert und in einen geologischen Speicher injiziert werden (sog. Ausgangsszenario; Kap. 2).

In diesem Abschluss-Synthesebericht sind die wichtigsten aus dem Projekt erhaltenen Erkenntnisse und die daraus abgeleiteten Empfehlungen zusammengestellt. Die Aufteilung in die Kapitel folgt den Prozessabschnitten „CO<sub>2</sub>-Quellen/-Abtrennung“ (Kap. 3), „CO<sub>2</sub>-Transport“ (Kap. 4), „CO<sub>2</sub>-Injektion“ (Kap. 5) und „Geologische Speicherung“ (Kap. 6). Im Kap. 7 erfolgen eine Betrachtung des CCS-Gesamtsystems und seine Optimierung in Bezug auf Sicherheit, Energieaufwand und techno-ökonomische Aspekte anhand eines Gesamtmodells. Die Empfehlungen aus den einzelnen Prozessabschnitten werden im Kap. 8 abschließend zusammengeführt. Für eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Arbeiten und der erhaltenen Ergebnisse wird auf die Schlussberichte der einzelnen Partnerinstitutionen (BAM: BETTGE et al. 2019, BGR: FUHRMANN et al. 2019, DBI: PUMPA et al. 2019, ET: SCHULZ et al. 2019, MLU: PÖLLMANN et al. 2019, TUC: GANZER et al. 2018, TUHH: KATHER et al. 2019) sowie die weiteren aufgeführten Publikationen verwiesen.

## 2 Szenarien der CCS-Kette

*S.-L. Kahlke, TUHH, M. Pumpa, DBI, und das CLUSTER-Team*

Als Grundlage der Arbeiten im Projekt CLUSTER wurde ein Szenario einer CCS-Kette definiert. Dieses besteht aus einem Cluster verschiedener Emittenten, deren CO<sub>2</sub>-Ströme in einem regionalen Pipelinenetz gesammelt und anschließend über eine Sammelpipeline zu einer Injektionsstelle im Meeresgebiet transportiert werden. Die grundlegenden Parameter dieses Szenarios (im Weiteren als „Ausgangsszenario“ bezeichnet) sind in dem Meilensteinbericht „CLUSTER – Definition des Ausgangsszenarios“ (RÜTTERS et al. 2016b; projektinterner Bericht) zusammengestellt. Das betrachtete Gesamtsystem ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die einzelnen Prozessabschnitte – von der Abscheidung des CO<sub>2</sub> bis zur geologischen Speicherung – werden in den folgenden Kapiteln genauer beleuchtet.

Die für das Ausgangsszenario ausgewählten Emittenten und deren angenommenen, abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Mengen basieren auf den CO<sub>2</sub>-Emissionen verschiedener Sektoren und Anlagen typischer Größe in Deutschland im Jahr 2016. Es wurden zudem weitere Energieversorgungsszenarien aufgestellt, um den Einfluss eines höheren Anteils Erneuerbarer Energien oder einer Änderung der Anteile verschiedener fossiler Brennstoffe auf die abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Mengen und die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen zu untersuchen. Der Fokus der weiteren Arbeiten im Projekt lag darauf aufbauend auf den Auswirkungen der Begleitstoffe und der variablen Massenströme auf die technischen Umsetzungsmöglichkeiten und die Kosten von CO<sub>2</sub>-Transport, -Injektion und -Speicherung. Grundlage dieser Arbeiten bildeten die bis Februar 2018 vorliegenden Erkenntnisse zu den Anlagengrößen und den Betriebs- bzw. Einspeisecharakteristika der Emittenten mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung. Der endgültige Stand dieser abgeleiteten Größen und Kostenbetrachtungen nach der nach Februar 2018 weitergeführten Überarbeitung kann aus dem Schlussbericht der TUHH (KATHER et al. 2019) entnommen werden.

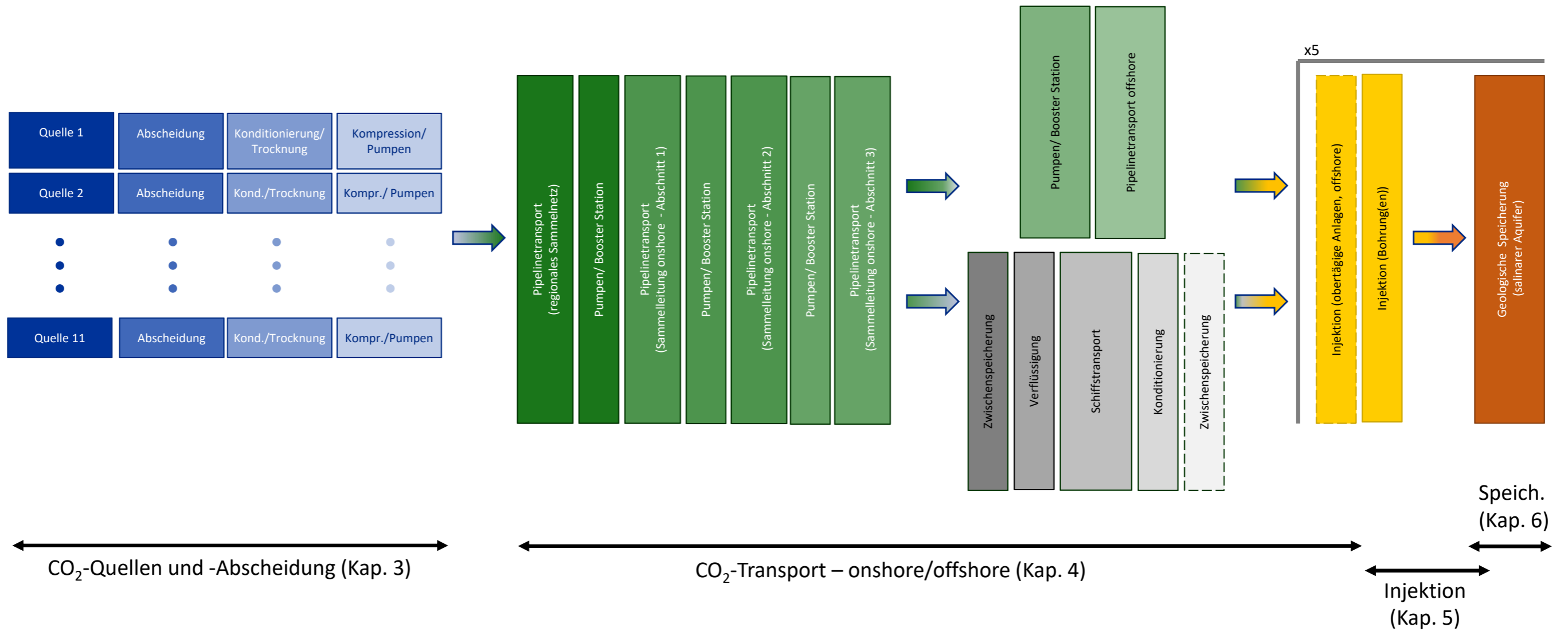


Abb. 1: Übersicht über die Prozessschritte der einzelnen Abschnitte der CCS-Kette und die in diesem Synthesebericht verwendete Zuordnung dieser Schritte zu den jeweiligen Kapiteln.

## 2.1 Ausgangsszenario

*S.-L. Kahlke, TUHH, und die weiteren Autoren des Kap. 2.1*

In Deutschland entfallen heute ca. 60 % der Treibhausgasemissionen auf die Sektoren Energiewirtschaft und Industrie (DEHST 2016). Zur Festlegung der Art und Anzahl der im Ausgangsszenario verwendeten Kraftwerke und Industrieanlagen wurde das Verhältnis der Treibhausgasemissionen aus den Sektoren Energiewirtschaft und Industrie in Deutschland im Jahr 2016 (Schaltjahr mit 8784 h) sowie die Anteile der eingesetzten Brennstoffe bzw. die Industriezweige mit dem größten Beitrag an den Treibhausgasemissionen der Sektoren herangezogen. Die definierte räumliche Anordnung der Anlagen in einem regionalen Cluster mit einem Durchmesser von 75 km ist an reale Gegebenheiten im Ruhrgebiet angelehnt. Die Länge der Onshore-Sammelpipeline orientiert sich exemplarisch an der Entfernung zwischen Ruhrgebiet und Nordsee und beträgt 300 km. An die Onshore-Pipeline schließt sich eine Offshore-Pipeline mit einer Länge von 100 km an. Es wurde eine CO<sub>2</sub>-Injektion in saline Aquifere des Mittleren Buntsandstein im Nordseeraum über einen Zeitraum von 30 Jahren angenommen.

### 2.1.1 CO<sub>2</sub>-Quellen und -Abtrennung

*S.-L. Kahlke, TUHH*

Als CO<sub>2</sub>-Quellen wurden vier Industrieanlagen (zwei Zementwerke, ein Stahlwerk, eine Raffinerie) sowie sieben Kraftwerke (drei Braunkohlekraftwerke, zwei Erdgaskraftwerke, zwei Steinkohlekraftwerke) ausgewählt. Für die Kraftwerke wurde jeweils eine Feuerungsleistung von 1220 MW und eine CO<sub>2</sub>-Abtrennungsrate von 0,9 festgelegt – eine Ausnahme davon stellt das Braunkohlekraftwerk mit der Abtrennungstechnologie Pre-Combustion Capture (IGCC-CCS-BK) dar (siehe dazu Kap. 3.1). Als Industrieanlagen wurden Anlagen typischer Größen in Deutschland ausgewählt (UBA 2003, 2010, 2012). Die ausgewählten konventionellen Basisanlagen (Kraftwerke und Industrieanlagen) wurden mit je einem der drei betrachteten Technologiepfade zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> kombiniert: Post-Combustion Capture (hier: Rauchgaswäsche mit Amin), Pre-Combustion Capture (hier: Integrierte Kohlevergasung) sowie die Oxyfuel-Technologie (d. h. Verbrennung in einem Gemisch aus reinem Sauerstoff und rückgeführtem Rauchgas).

Der aus den Rauchgasen der Kraftwerke bzw. aus den Abgasen der Industrieanlagen abgetrennte CO<sub>2</sub>-Strom enthält neben der Hauptkomponente CO<sub>2</sub> auch eine Reihe von Begleitstoffen (berücksichtigt wurden: N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, COS, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>; siehe Kap. 3.4). Im Folgenden werden die Begriffe Pipelinemassenstrom bzw. Pipelinemenge genutzt, wenn über den gesamten abgetrennten Massenstrom von CO<sub>2</sub>

und Begleitstoffen, bzw. die abgetrennte Jahresmenge gesprochen wird. Für jede Anlage wurden der eingespeiste Pipelinemassenstrom, die Pipelinemenge und die Betriebsstunden ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1: Berücksichtigte Kraftwerke und Industrieanlagen mit jeweiliger CO<sub>2</sub>-Abtrennungstechnologie, Anlagengröße und Betriebscharakteristiken im Ausgangsszenario (Überarbeitungsstand 02/2018).

Anlagentypen	CO <sub>2</sub> -Abtrennungstechnologie	Nettoleistung/Produktionsmenge	Volllaststunden/Pipelinemenge	verwendete Bezeichnung
Steinkohlekraftwerk	Post-Combustion	431,9 MW	4113 h / 1,56 Mt/a	PCC-SK
	Oxyfuel	431,9 MW	5263 h / 2,03 Mt/a	Oxy-SK
Braunkohlekraftwerk	Post-Combustion	410,3 MW	7708 h / 3,44 Mt/a	PCC-BK
	Oxyfuel	466,6 MW	6866 h / 3,11 Mt/a	Oxy-BK
	Pre-Combustion	360 MW	6738 h / 2,11 Mt/a	IGCC-CCS-BK
Erdgaskraftwerk	Post-Combustion 1	633,5 MW	2337 h / 0,53 Mt/a	PCC-GuD1
	Post-Combustion 2	633,5 MW	617 h / 0,14 Mt/a	PCC-GuD2
Stahlwerk	Post-Combustion	2,5 Mt Stahl/a	8784 h / 3,15 Mt/a	PCC-SW
Zementwerk	Post-Combustion	3000 t Klinker/d	7680 h / 0,84 Mt/a	PCC-ZW
	Oxyfuel	3000 t Klinker/d	7680 h / 0,74 Mt/a	Oxy-ZW
Erdölraffinerie	Post-Combustion	30000 t Rohöl/d	8784 h / 2,16 Mt/a	PCC-ER
Gesamt			19,78 Mt/a	

Für die Modellierung der gesamten CCS-Kette – von den CO<sub>2</sub>-Quellen über den Transport bis zur dauerhaften Speicherung des CO<sub>2</sub> – ist außerdem das dynamische Verhalten der Anlagen wichtig. In Abb. 2 ist der modellierte Jahresverlauf der Pipelinemassenströme unter Berücksichtigung des anlagenspezifischen Betriebsverhaltens der betrachteten Kraftwerke und Industrieanlagen dargestellt: Während bei den Kraftwerken die Stromnachfrage und das Angebot an Erneuerbaren Energien den Betriebsverlauf definiert, laufen die Industrieanlagen, außer bei Betriebsunterbrechungen, das ganze Jahr über in Vollast.



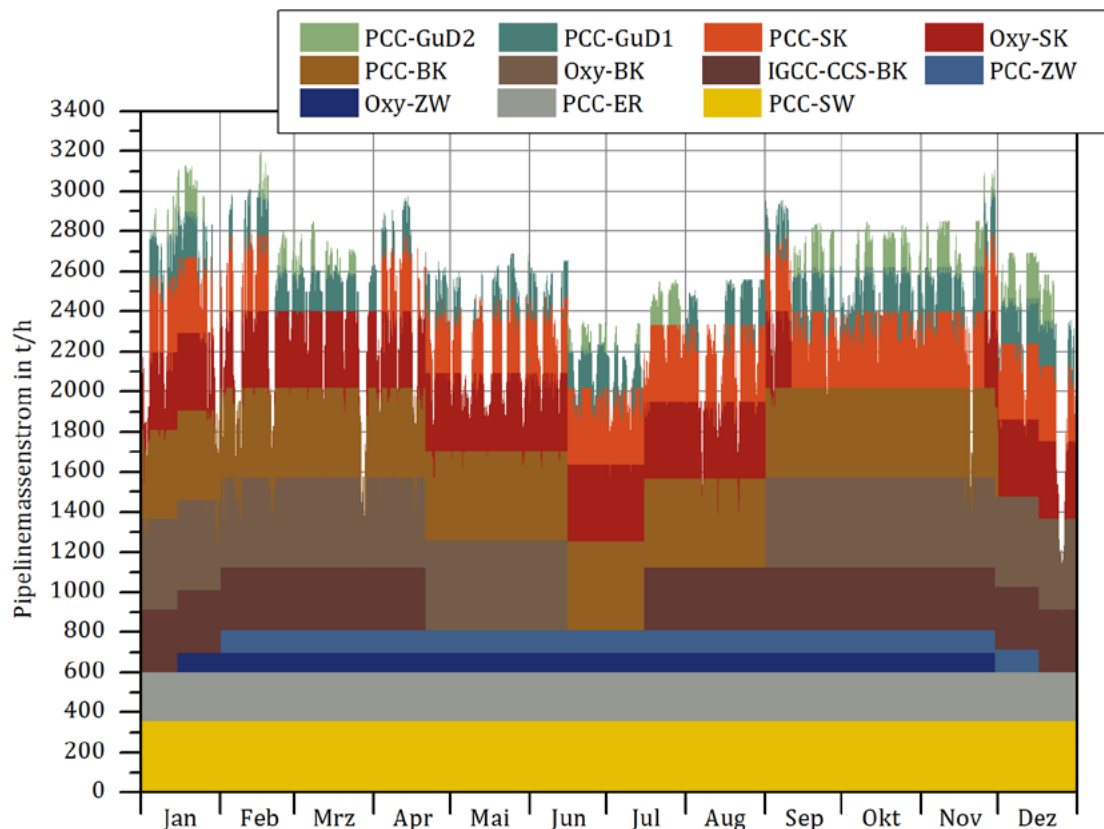


Abb. 2: Jahresverlauf der Pipelinemassenströme der im Ausgangsszenario betrachteten Kraftwerke und Industrieanlagen (als gestapelte Säulen der Stundenmittelwerte).

## 2.1.2 Transportnetz

*M. Pumpa, DBI*

Die definierte räumliche Anordnung der Anlagen als regionaler Cluster mit einem Durchmesser von 75 km ist an reale Standorte von ähnlichen Industrieanlagen im Ruhrgebiet angelehnt. Die Emittenten in diesem Cluster sind durch ein regionales Pipelinetz (= Sammelnetz; insgesamt 160 km Rohrleitungen; Abb. 3) verbunden, welches die anfallenden CO<sub>2</sub>-Ströme aufnimmt und zu einer gemeinsamen Transportleitung leitet. Einzelne Leitungsabschnitte in dem Sammelnetz sind zwischen 4 km und 22 km lang. Eine durch Pumpstationen geteilte Sammelpipeline mit einer Länge von 300 km verbindet das Sammelnetz des Clusters mit der Küste (angenommene Bodentemperatur: 288 K). Die Länge der Onshore-Sammel-Pipeline orientiert sich exemplarisch an der Entfernung zwischen Ruhrgebiet und Nordsee. Vor der Küste übernimmt eine 100 km lange Leitung am Meeresboden (Temperatur: 278 K) den Transport des CO<sub>2</sub> zur Injektionsstelle des geologischen Speichers. Vergleichend zum Pipelinetransport wurde der CO<sub>2</sub>-Transport per Schiff im Offshore-Abschnitt (über eine Entfernung von 100 km) betrachtet. Das CO<sub>2</sub> wird als Fluid hoher Dichte transportiert. In einer ersten Auslegung des Transportnetzes

wurde davon ausgegangen, dass die gesamte produzierte Menge CO<sub>2</sub> (inkl. Begleitstoffen) im Rohrleitungsnetz transportiert wird und die Leitungen dementsprechend dimensioniert sein müssen. Details zu einzelnen Fragestellungen entlang der Transportwege (Korrosion, Phasenverhalten, ...) befinden sich in Kap. 4.

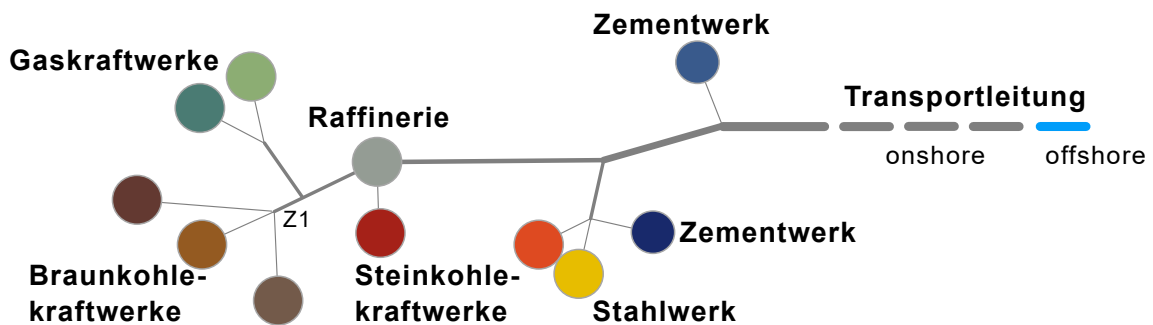


Abb. 3: Schematische Darstellung des Transportnetzwerkes. Längen der Leitungsabschnitte sind nicht proportional, die Linienstärken nicht maßstäblich. Die Verbindung zwischen den Emittenten und der Küste wird durch eine durch Pumpstationen geteilte Transportleitung (=Sammelpipeline) mit 300 km Länge realisiert.

Durch Kombination der als konstant angenommenen CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen der einzelnen Anlagen (Tab. 2) mit den für die einzelnen Anlagen berechneten Lastgängen bzw. Pipeline-Massenströmen ergeben sich in den unterschiedlichen Abschnitten des Pipeline-Netzwerkes Variationen der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen (siehe Kap. 4.1.4). Aus den für den jeweiligen Begleitstoff in der Sammelpipeline bzw. in dem Leitungsabschnitt Z1 (vgl. Abb. 3) im Jahresverlauf auftretenden Extremwerten wurden jeweils zwei CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen definiert, die für die Untersuchungen im Bereich Transport bzw. Injektion/Speicherung zu verwenden sind (Tab. 2).

Tab. 2: Für die Arbeiten in den Abschnitten Transport und Injektion/Speicherung festgelegte CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen (basierend auf dem Bearbeitungsstand 09/2016; SO<sub>2</sub>- bzw. NO<sub>2</sub>-Konzentrationen abgeleitet aus  $\Sigma$  SO<sub>x</sub>- bzw.  $\Sigma$  NO<sub>x</sub>-Konzentrationen). **Red.** bzw. **Ox.:** CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung zusammengestellt unter Berücksichtigung der modellierten Maximalkonzentrationen der reduzierenden bzw. oxidierenden Begleitstoffe in der Sammelpipeline bzw. im Leitungsabschnitt Z1; Gehalte inerter Begleitstoffe wurden ggf. angepasst, um in beiden Zusammensetzungen den gleichen CO<sub>2</sub>-Gehalt zu erreichen; **vereinfacht:** zu betrachtende Variationsbereiche einzelner Begleitstoffe in vereinfachten (z. B. binären oder ternären) CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen.

Abschnitt	Transport			Injektion/Speicherung		
	Red.	Ox.	vereinfacht	Red.	Ox.	vereinfacht
Verbindung	in mol%	in mol%	in mol%	in mol%	in mol%	in mol%
CO <sub>2</sub>	98,55	98,56	Rest zu 100 %	98,94	98,94	Rest zu 100 %
N <sub>2</sub>	0,3700	0,5300	-	0,4460	0,4760	-
O <sub>2</sub>	-	0,6700	0 - 0,6700	-	0,3030	0 - 0,3030
Ar	0,0260	0,2200	-	0,2600	0,2650	-
NO <sub>2</sub>	-	0,0100	0 - 0,0100	-	0,0055	0 - 0,0055
SO <sub>2</sub>	-	0,0070	0 - 0,0070	-	0,0030	0 - 0,0030
CO	0,0400	0,0030		0,0150	0,0028	
H <sub>2</sub>	1,0000	-	0 - 1,000	0,3330	-	0 - 0,3330
CH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S	0,0050	-	-	0,0017	-	-
COS	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050

### 2.1.3 Injektion und geologische Speicherung

*N. Grunwald, J. Maßmann, BGR; M. Barsch, C. Kleinickel, DBI*

Als Grundlage für die Arbeiten zur CO<sub>2</sub>-Injektion und -Speicherung wurde ein generisches geologisches Modell erstellt. Dieses geologische Modell basiert auf Daten eines generalisierten, erweiterten Strukturmodells des zentralen deutschen Nordsee-Sektors (KAUFMANN et al. 2014). Diese Daten wurden durch eine zufällig generierte lithologische Abfolge für die jeweilige stratigraphische Einheit ergänzt, die auf realen Daten in der Region des zentralen deutschen Nordseeraumes (WOLF et al. 2014, WOLF et al. 2015) basiert. Die für die Modellberechnungen wesentlichen Gesteinsparameter wurden basierend auf Literaturwerten (u. a. OLIVARIUS et al. 2015) ausgewählt und wiederum stochastisch den einzelnen generierten Gesteinsschichten in Abhängigkeit ihrer Tiefenlage zugewiesen. Als Speicherstandort wurde eine annähernd axialsymmetrische Speicherstruktur (Antiklinale) im Mittleren Buntsandstein ausgewählt. Innerhalb dieser Struktur wurden zwei

Grobsandsteinschichten als primäre Injektions- bzw. Speicherhorizonte festgelegt (Tab. 3). Die im geologischen Modell des Ausgangsszenarios erhaltenen petrophysikalischen Eigenschaften (Porositäten und Permeabilitäten) der primären Speicherhorizonte sind sehr günstig für eine Speicherung von CO<sub>2</sub> und nicht repräsentativ für die Eigenschaften der Sandsteine des Mittleren Buntsandstein im gesamten Norddeutschen Becken.

In einer ersten statischen Abschätzung der Speicherkapazität der definierten Struktur wurde ein nutzbares Porenvolumen von ca. 400 Mio. m<sup>3</sup> (Speicherhorizonte P1 und P2) bestimmt. Bei einer CO<sub>2</sub>-Dichte von ca. 630 kg·m<sup>-3</sup> beträgt die geschätzte massenbezogene Speicherkapazität der beiden Primärspeicher für reines CO<sub>2</sub> ca. 250 Mio. t. Dementsprechend könnte die gesamte im definierten Cluster über 30 Jahre abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Menge von 600 Mio. t nur in drei oder mehr solchen Speichern gespeichert werden. Aus dieser ersten Abschätzung kann nicht direkt auf die tatsächlich über den gesamten Betrachtungszeitraum von 30 Jahren injizierbare Menge an CO<sub>2</sub> geschlossen werden, da diese z. B. durch maximale Injektionsraten und -drücke beschränkt werden könnte.

Die Erschließung des Reservoirs kann durch verschiedene Bohrungstypen realisiert werden. Für das geologische Modell und die darin angenommenen Eigenschaften des Reservoirs wurde festgestellt, dass bei Verwendung üblicher Bohrungsdimensionen für eine Reservoirtiefe von 1600 m, d. h. einem Injektionsstrangdurchmesser von 9 5/8" (siehe Abb. 22), der Bohrungsquerschnitt (und damit der Bohrlochkopfdruck infolge der Strömungsgeschwindigkeit) der limitierende Faktor für den maximalen injizierbaren Massenstrom ist. Deswegen sind kostenintensive, horizontal abgelenkte Bohrungen nicht erforderlich. Beim Bohrungsdesign wurden die Durchmesser der einzelnen Komponenten so gewählt, dass der gesamte Pipelinemassenstrom durch möglichst wenige Bohrungen injiziert werden kann und dabei trotzdem die Bohrkosten nicht zu groß werden. Beispielsweise müssten bei Verwendung von Injektionssträngen mit einem Durchmesser von 9 5/8" fünf Strukturen mit jeweils vier Bohrungen erschlossen werden. Eine Vergrößerung des Injektionsstrangdurchmessers auf 11 3/4" oder sogar 13 3/8" hat nur minimale Auswirkungen auf die Druckentwicklung in der Bohrung (-0,03 bzw. -0,04 MPa am Bohrlochkopf im Vergleich zu 9 5/8"), würde die Bohrkosten aber stark erhöhen. Zur Vereinfachung des Ausgangsszenarios wurde angenommen, dass an der Injektionsstelle fünf analoge Speicherstrukturen verfügbar sind. Die Verteilung des CO<sub>2</sub>-Stroms auf mehrere Bohrungen pro Struktur sowie auf mehrere Strukturen wurde nicht betrachtet.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde der Trendelburger Sandstein („Grauer Wesersandstein“; WEBER & RICKEN 2005) als Analogon für ein relevantes Speichergestein des Mittleren Buntsandstein ausgewählt. Der Trendelburger Sandstein ist ein Schichtpaket der Solling-Folge im Mittleren Buntsandstein. Es handelt sich dabei um grob- bis mittelkörnige Sandsteine, die silikatisch zementiert sind. Wesentliche Parameter des Ausgangsszenarios, die die Injektion und Speicherung betreffen, sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Parameter des Ausgangsszenarios für die Injektion/Speicherung.

Abschnittsteil	Parameter	Wert
Deckgebirge	Aufbau und Werte für Tiefenlage, Mächtigkeit, effektive Porosität, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Dichte, Temperaturgradient, Druck und Permeabilität der einzelnen Schichten: siehe Meilensteinbericht.	
Speicher*	Speicheroption (Typ)	Salinärer Aquifer
	Tiefe	ca. 1600 m
	Mächtigkeit	32,2 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)
	Effektive Porosität (Bereich)	10,6 - 13,1 %
	Gaspermeabilität (N <sub>2</sub> ; Bereich)	1,3 - 21,5 mD
	Mineralbestandteile	Quarz: ~69,16 Gew.-% Feldspat (Mikroklin): ~18,50 Gew.-% Orthoklas: ~2,19 Gew.-% Albit: ~6,90 Gew.-% Muskovit: ~4,20 Gew.-% Akzessorisch: Rutil, Epidot, Apatit, Psilomelan, Biotit, Beidellit
Formationswasser	Zusammensetzung	NaCl: 230 kg/m <sup>3</sup>
		CaCl <sub>2</sub> : 15 kg/m <sup>3</sup>
		MgCl <sub>2</sub> : 5 kg/m <sup>3</sup>
	Salinität	250 kg/m <sup>3</sup>
Injektionsszenario	Speicherstrukturen	5
	Bohrungen pro Speicherstruktur	4
	Pipelinemassenstrom (CO <sub>2</sub> inkl. Begleitstoffe)	19,7 Mio. t pro Jahr
	Massenstrom pro Bohrung (CO <sub>2</sub> inkl. Begleitstoffe)	0,985 Mio. t pro Jahr
	Injektionsdauer	30 Jahre

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

\*\*: ausgewähltes Gestein für experimentelle Untersuchungen und gemessene Parameter (siehe auch Kap. 5.3 und 6.2.1).

## 2.2 **Energieversorgungsszenarien**

*S.-L. Kahlke, TUHH*

Aufbauend auf den Daten des Ausgangsszenarios wurden zwei weitere Energieversorgungsszenarien entwickelt, die die Erhöhung des Anteils an Erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung auf 45 % bzw. 80 % (vgl. z. B. BMWi 2016, SCHMID et al. 2010) berücksichtigen. Im Ausgangsszenario beträgt der Anteil der Erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung 29 %. Die Transportentfernungen des Rohrleitungsnetzwerkes, des Schiffstransportes und die Eigenschaften des geologischen Speichers blieben in den Szenarien unverändert.

Bei der Modellierung dieser beiden weiteren Szenarien wurde die Stromnachfrage aus dem Ausgangsszenario übernommen und der Anlagenpark nicht verändert. Für die Industrieanlagen wurde die gleiche Betriebsweise wie im Ausgangsszenario angenommen. Für die Kraftwerke änderte sich nur die Einsatzplanung aufgrund der Erhöhung des Anteils der Erneuerbaren Energien. Es wurde von der gleichen Angebotscharakteristik der Erneuerbaren Energien wie im Ausgangsszenario ausgegangen. Das heißt, dass z. B. bei den Photovoltaikanlagen für die Intensität und Dauer der Solareinstrahlung die gleichen Werte wie im Jahr 2016 angesetzt werden. Einzig die Anzahl der Photovoltaikanlagen und der Windkraftanlagen wurde erhöht, um damit den größeren Anteil der Stromnachfrage mit Erneuerbaren Energien zu decken.

Um die Auswirkungen einer möglichen Substitution des angesetzten Brennstoffs durch Alternativen, die weniger CO<sub>2</sub> emittieren, zu untersuchen, wurden im ebenfalls modellierten Szenario „Keine BK“ die Braunkohlekraftwerke durch zwei weitere Steinkohlekraftwerke (Oxy-SK2 und PCC-SK2) sowie ein weiteres GuD-Kraftwerk (PCC-GuD3) ersetzt. Ansonsten gelten dieselben Annahmen und Randbedingungen wie im Ausgangsszenario. Eine weitere betrachtete Szenarienvariation ist die Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Anteils im CO<sub>2</sub>-Strom der Oxyfuelanlagen von 98 Vol.-% auf 96 Vol.-%. Alle anderen Annahmen und Randbedingungen sind für das Szenario „2016 Oxy\_96“ gleich mit denen im Ausgangsszenario.

Diese untersuchten Szenarien dienen nicht der Vorhersage einer zukünftigen Entwicklung, sondern sollten für Sensitivitätsuntersuchungen in der nachfolgenden Prozesskette verwendet werden. Im Anhang sind die Darstellungen der Pipelinemassenströme für die weiteren Szenarien analog zu Abb. 2 zu finden. In Abb. 4 sind die Pipelinemassenströme pro Jahr für jedes Szenario gegenübergestellt.

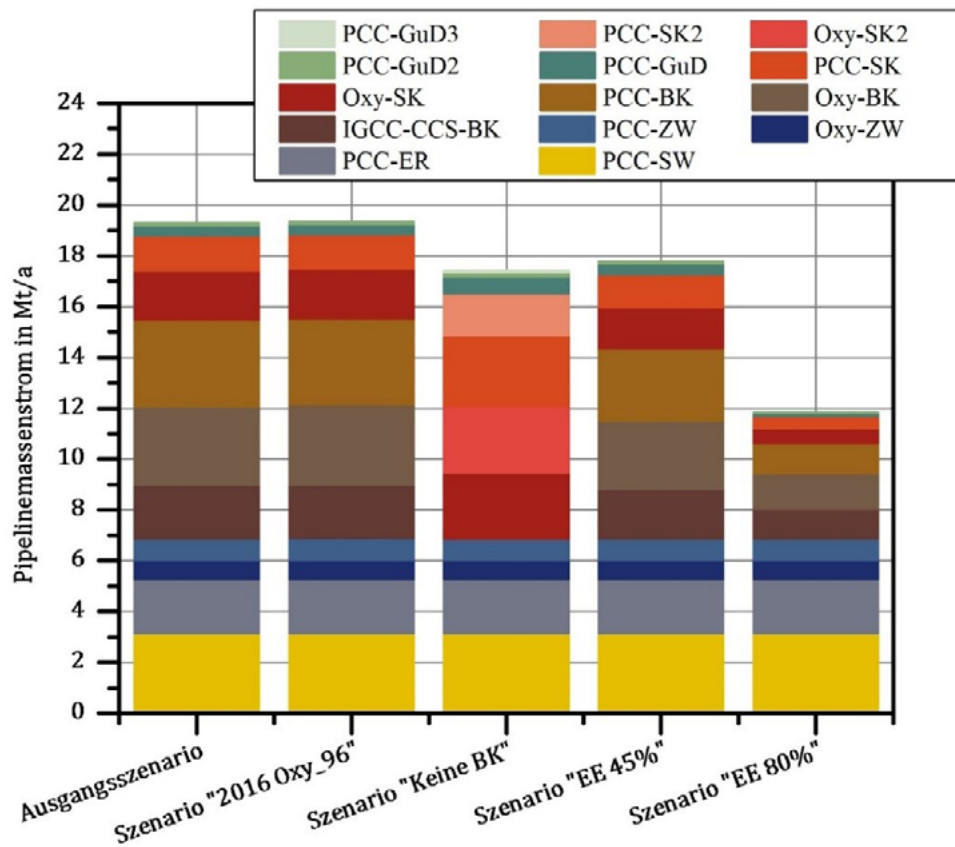


Abb. 4: Pipelinemassenströme aller Anlagen für alle betrachteten Energieversorgungszenarien.

### **3 Prozessabschnitt: CO<sub>2</sub>-Quellen, -Abtrennung, -Aufbereitung und -Verdichtung**

*S.-L. Kahlke, TUHH, und die weiteren Autoren des Kap. 3*

In diesem Kapitel wird die Auswahl der in Kap. 2.1.1 aufgeführten Kraftwerke (drei Braunkohlekraftwerke, zwei Erdgaskraftwerke, zwei Steinkohlekraftwerke) und Industrieanlagen (zwei Zementwerke, ein Stahlwerk, eine Raffinerie) und deren Modellierung erläutert. Des Weiteren werden die daraus, nach CO<sub>2</sub>-Abtrennung, resultierenden CO<sub>2</sub>-Ströme im Hinblick auf Lastgänge und Zusammensetzung charakterisiert. Ergänzend wird ein kurzer Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten und -beschränkungen von Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung gegeben. Als Systemgrenze ist die Übergabe des getrockneten und verdichteten CO<sub>2</sub>-Stroms an das Pipelinetransportsystem definiert (siehe Abb. 1 in Kap. 2). Folglich werden die CO<sub>2</sub>-Verdichter in diesem Prozessabschnitt mitbetrachtet.

#### **3.1 Emittenten und Abtrennungstechnologien**

*S.-L. Kahlke, TUHH; U. Lubenau, DBI*

Folgende drei zurzeit in der Entwicklung befindliche Technologiepfade zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> wurden für die Anlagenmodellierung berücksichtigt (Abb. 5):

- Post-Combustion Capture (PCC): CO<sub>2</sub>-Abtrennung in einer Rauchgaswäsche nach der Verbrennung;
- Oxyfuel: Erzeugung eines CO<sub>2</sub>-reichen Rauchgasstroms durch Abtrennung des Stickstoffs aus dem Sauerstoffträger;
- Pre-Combustion Capture: CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Synthesegas nach der Kohlevergasung.



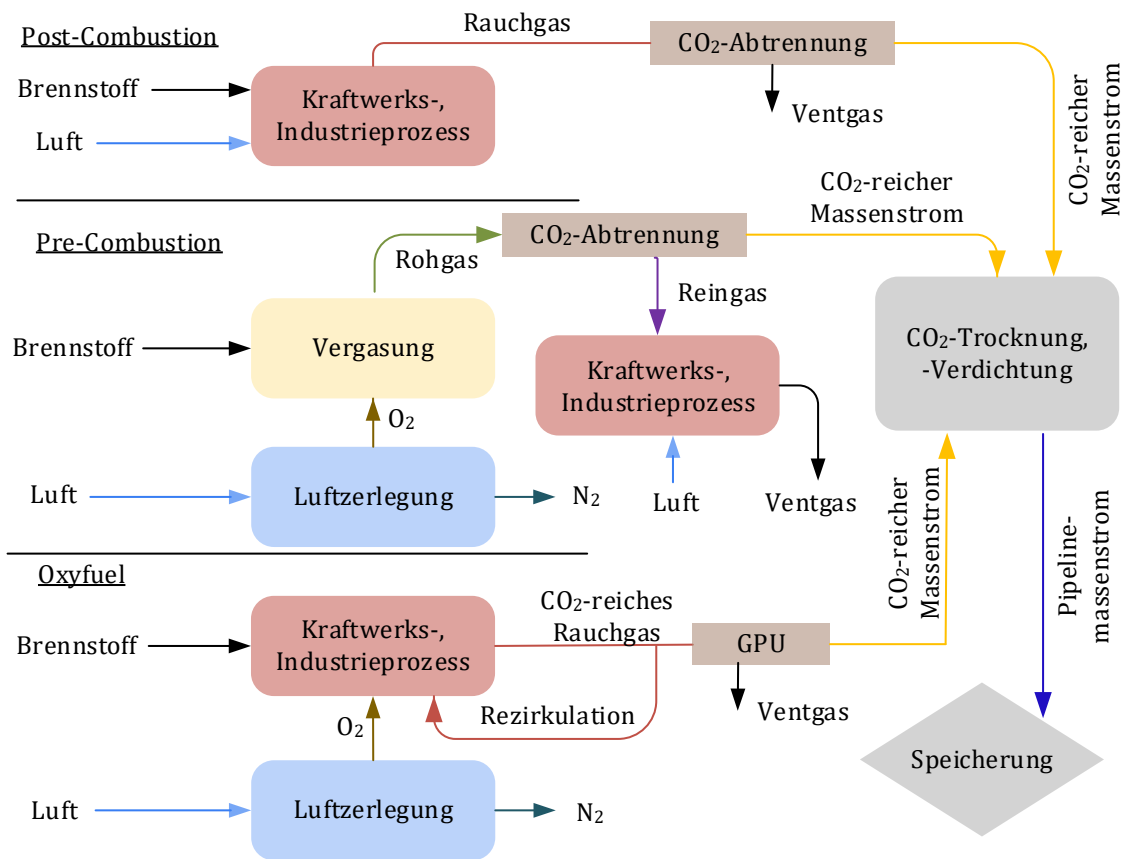


Abb. 5: Betrachtete CO<sub>2</sub>-Abtrennungstechnologiefade.

Zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas wurden die Basiskraftwerke an die geänderten Prozessführungen und Prozessbedingungen angepasst, wodurch sich eine Verringerung des Wirkungsgrads mit reduzierter Feuerungswärmeleistung des Kraftwerks ergibt. In Abb. 6 sind neben den CO<sub>2</sub>-Emissionen der konventionellen Industrieprozesse die durch die CO<sub>2</sub>-Abtrennung zusätzlich anfallenden CO<sub>2</sub>-Emissionen sowie der sich daraus ergebende Pipelinemassenstrom dargestellt. Für die Industrieanlagen, die mit einer Post-Combustion-Abtrennungstechnologie nachgerüstet worden sind, muss eine zusätzliche Wärmebereitstellung (Zusatzfeuerung) zur Regeneration des Lösungsmittels berücksichtigt werden, wodurch es im Vergleich zu der konventionellen industriellen Anlage zu einer Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Emissionen vor Ort kommt. Zusätzlich entstehen, wie auch bei dem Zementwerk mit Oxyfuel-Technologie, CO<sub>2</sub>-Emissionen durch den erhöhten elektrischen Bedarf („Zusatz durch Abtrennung\_ele“), welche nicht am Industriestandort anfallen und daher dort nicht zu einer Erhöhung des Pipelinemassenstroms führen. Mit „Zusatz durch Strom\_ex“ ist eine Besonderheit des Stahlwerks dargestellt: Im konventionellen Stahlwerk werden die Prozessgase – Hochofengas, Kokereigas, etc. – zum Teil 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, so dass die Stromproduktion am Stahlwerksstandort

entfällt. Es entstehen somit zusätzliche CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Stromproduktion durch ein externes Kraftwerk. Alle angegebenen zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen durch die angenommene Nutzung von Erdgas zur Wärme- oder Stromerzeugung. In KAHLKE (2018) ist die Auswahl und Modellierung der betrachteten Kraftwerke und Industrieprozesse detaillierter beschrieben.

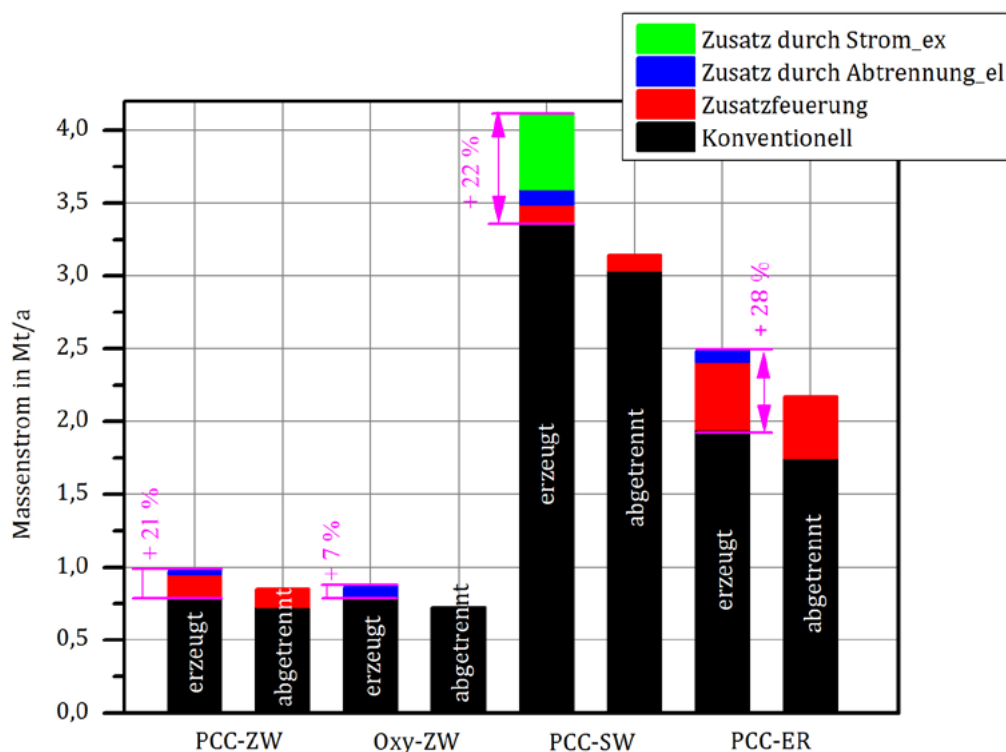


Abb. 6: Gesamte anfallende CO<sub>2</sub>-Massenströme (jeweils linke Säule; „erzeugt“) und abgetrennte Pipelinemassenströme je Anlage (jeweils rechte Säule; „abgetrennt“).

Eine Alternative zu den konventionellen Verfahren der CO<sub>2</sub>-Abtrennung stellt die Trennung von Gasmischungen mittels Membranen dar. Die für eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen von Kraftwerken oder Industrieprozessen zur Verfügung stehenden Membranmaterialien sind Polymermembranen, anorganische Membranen (z. B. Kohlenstoffmembranen) und Kompositmembranen. Am weitesten entwickelt und untersucht sind die Polymermembranen. Momentan sind ca. neun verschiedene Polymere in der breiteren Anwendung zu finden. Druck, Temperatur und die CO<sub>2</sub>-Konzentration beeinflussen das Trennverhalten und die technische Auslegung der Membraneinheit und damit die Kosten des Prozesses. Intensiv untersucht ist vor allem der Trennprozess CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, da hierfür Anwendungen in der Erdgasindustrie vorliegen. Erste Untersuchungen zeigen, dass eine Übertragbarkeit der Membranen und der Prozessbedingungen, z. B. aus der Biogasabtrennung (Trennung CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), auf Abgase und den Trennprozess CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nicht einfach möglich ist. In den Projekten METPORE I und II versagten z. B. die eingesetzte Polymermembran auf Basis von Polyethylenoxid aufgrund einer Unverträglichkeit hinsichtlich NO<sub>x</sub> und/oder

SO<sub>x</sub> (BOCKHORN et al. 2015), so dass vor dem Einsatz dieser Membran zusätzliche Aufbereitungsschritte des Rauchgases notwendig sind. Insgesamt werden Wasserdampf, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> als kritische Komponenten im Abgas angesehen, die Einfluss auf das Trennverhalten und die Standzeit der Membranen haben. Es liegen allerdings bisher keine langfristigen Untersuchungen zum Einsatz von Polymermembranen in realen Abgasen vor. Am weitesten entwickelt erscheinen die Polymer-Polaris™-Membranen des Herstellers Membrane Technology Research (Newark, USA), die das Technologie-Level 6 (Prototyp in Einsatzumgebung) erreicht haben und über mehrere Monate in einem kohlebefeueten Kraftwerk des National Carbon Capture Center (NCCC; Alabama/USA) eingesetzt wurden (KNIEP et al. 2017).

Der Entwicklungsstand der anorganischen und Kompositmembranen ist gegenüber Polymermembranen geringer. Allerdings werden diesen Membranen auf Grund ihrer Robustheit und der (im Labormaßstab) hohen Permeabilität und den im Vergleich zu den Polymermembranen höheren CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitäten langfristig sehr gute Einsatzchancen eingeräumt.

### 3.2 CO<sub>2</sub>-Verdichtung

*S.-L. Kahlke, TUHH*

Der die Abtrennungsanlagen verlassende CO<sub>2</sub>-Strom weist je nach verwendeter Abtrennungstechnologie unterschiedliche Druckniveaus – Post-Combustion Capture: 0,2 MPa, Oxyfuel: 2-4 MPa und Pre-Combustion Capture: 2,6 MPa – und Temperaturen auf. Dennoch gilt für alle Abtrennungstechnologien, dass eine weitere Druckerhöhung für den Transport zum Speicher notwendig ist. Zur Verdichtung auf  $p \leq 10$  MPa und Trocknung von CO<sub>2</sub>-Strömen aus Post- und Pre-Combustion-Capture-Anlagen eignen sich im Wesentlichen mehrstufige Getriebeturboverdichter, da diese Fluidströme nach der CO<sub>2</sub>-Abtrennung als Fluid geringer Dichte vorliegen (vgl. SUREK 2017). Eine weitere Verdichtung auf Drücke  $\leq 20$  MPa kann mit einer drehzahlgeregelten Pumpe erfolgen, da der CO<sub>2</sub>-Strom ab einem Druck von 10 MPa und einer Temperatur von 313 K „pumpbar“ ist. Über diese verwendete Verdichterkonfiguration können zusätzliche Verdichterstufen des Getriebeturboverdichters eingespart werden, die eine höhere spezifische Verdichtungsarbeit als die Pumpe aufweisen würden. Bei den Oxyfuel-Anlagen liegt der CO<sub>2</sub>-Strom nach der partiellen Kondensation prozessbedingt als Fluid hoher Dichte vor, so dass eine Druckerhöhung energetisch günstig durch eine drehzahlgeregelte Pumpe realisiert werden kann. In KAHLKE (2018) sind die Auswahl und die Modellierung der berücksichtigten Verdichterkonfigurationen detaillierter beschrieben.

### 3.3 Lastgänge und CO<sub>2</sub>-Massenströme

S.-L. Kahlke, TUHH

Der Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms im Ausgangsszenario ist in Abb. 2 (Kap. 2.1.1) dargestellt. Erkennbar ist die sich ergebende geringere eingespeiste CO<sub>2</sub>-Menge in den Sommermonaten (= 32,3 % des maximalen Massenstroms; Tab. 4). Zu dieser Zeit ist nicht nur die Stromnachfrage geringer, sondern wird auch anteilig mehr Strom aus Erneuerbaren Energien – unter anderem wegen der höheren Auslastung der Photovoltaikanlagen – ins Netz eingespeist als im Winter. Zusätzlich wird der zu transportierende Pipelinemassenstrom durch die gewählten Stillstandszeiten der Kraftwerke zu Wartungszwecken in den Sommermonaten kleiner. Die beiden mit Erdgas befeuerten Kraftwerke tragen nur einen geringen Anteil zum Gesamt-Pipelinemassenstrom bei. Das liegt zum einen an den geringeren spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen des Brennstoffs Erdgas im Vergleich zu den Brennstoffen Braun- und Steinkohle sowie am höheren Kraftwerkswirkungsgrad des mit Erdgas befeuerten Kraftwerks. 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 330 Volllaststunden auf (Tab. 6 in Kap. 3.5).

In Tab. 4 ist ein Vergleich der Pipelinemassenströme in der Sammelpipeline für die unterschiedlichen, untersuchten Energieversorgungsszenarien (siehe Kap. 2.2) enthalten. Der gesamte über das Jahr zu transportierende Pipelinemassenstrom ist in den weiteren untersuchten Energieversorgungsszenarien geringer als der des Ausgangsszenarios. Nur im Szenario „2016 Oxy\_96“ ist er geringfügig größer, da ein größerer Anteil Begleitstoffe transportiert werden muss. Die transportierte CO<sub>2</sub>-Menge hingegen bleibt konstant.

Tab. 4: Vergleich der Pipelinemassenströme in der Sammelpipeline (gesamter, maximaler, minimaler und durchschnittlicher) in den untersuchten Energieversorgungsszenarien (Überarbeitungsstand 02/2018).

Szenario	Ausgangsszenario („EE 29 %“)	„EE 45 %“	„EE 80 %“	„2016 Oxy_96“	„Keine BK“
Gesamter Pipelinemassenstrom in Mt/a	19,78	17,11	10,76	19,82	17,99
Max. Pipelinemassenstrom in t/h	3236,14	3190,08	3125,65	3249,50	2961,00
Min. Pipelinemassenstrom in t/h	1032,51	604,11	604,11	1033,90	923,45
Ø Pipelinemassenstrom in t/h	2252,35	1947,95	1224,61	2262,60	2054,16

Aus dem Vergleich der Jahresdauerlinien (= stündliche Pipelinemassenströme sortiert nach ihrer Höhe über die Dauer ihres Auftretens im Jahr) der Energieversorgungsszenarien lässt sich erkennen, dass sowohl die maximalen als auch die minimalen Pipelinemassenströme nur in wenigen hundert Stunden des Jahres vorkommen (Abb. 7). Die maximalen Pipeline-massenströme entsprechen den Stunden geringer Einspeisung Erneuerbarer Energie. Die konventionellen Kraftwerke übernehmen dann zu großen Teilen die Deckung der Stromnachfrage (für die minimalen Pipelinemassenströme gilt dies entsprechend umgekehrt). Für alle untersuchten Szenarien gilt, dass die Industrieanlagen beinahe über das gesamte Jahr mit einem konstanten Pipelinemassenstrom von 784 t/h (bzw. 604,1 t/h, wenn beide Zementwerke in Revision sind) ins Pipelinesystem einspeisen, wohingegen der Pipelinemassenstrom aus den Kraftwerken deutliche Schwankungen aufweist.

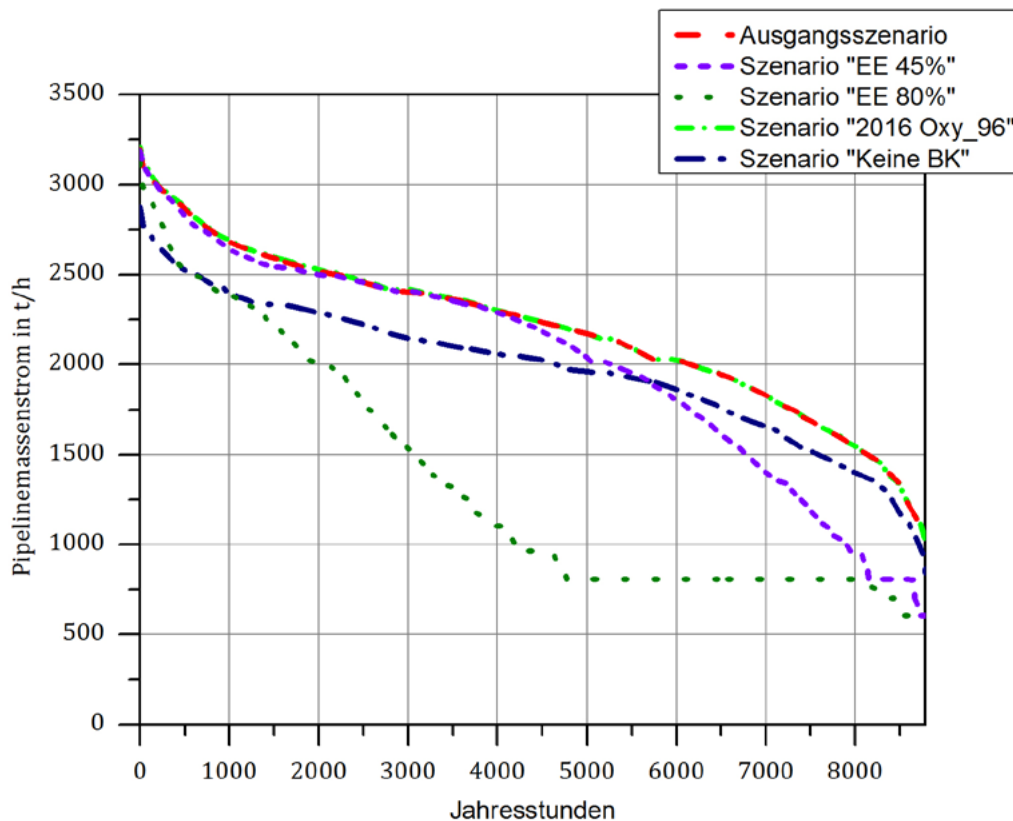


Abb. 7: Vergleich der Jahresdauerlinien aller Energieversorgungsszenarien.

### 3.4 Abtrennungstechnologien: CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen

S.-L. Kahlke, TUHH; U. Lubenau, DBI

Die festgelegten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen für die betrachteten Anlagen sind in Tab. 5 aufgeführt. Mit entsprechend positivem oder negativem Einfluss auf den anlagentechnischen und ökonomischen Aufwand lassen sich höhere oder niedrigere Begleitstoffkonzentrationen realisieren.

Tab. 5: Festgelegte CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung nach Abtrennungstechnologie (nach KATHER et al. 2013).

CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzung in Vol.-% der...						
	PCC-Kraftwerke	Oxyfuel-Kraftwerke	IGCC-CCS-BK	Stahlwerke bzw. Raffinerien mit PCC	Zementwerke mit PCC	Oxyfuel-Zementwerke
CO <sub>2</sub>	99,931	98,003	98,004	99,931	99,931	98,005
N <sub>2</sub>	0,0225	0,71	0,90	0,0225	0,0225	0,84
Ar	0,0225	0,59	0,03	0,0225	0,0225	0,54
O <sub>2</sub>	0,015	0,67	0	0,015	0,015	0,59
H <sub>2</sub> O	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
NO <sub>x</sub>	0,002	0,01	0	0,002	0,003	0,01
SO <sub>x</sub>	0,001	0,007	0	0,001	0	0
CO	0,001	0,005	0,04	0,001	0,001	0,01
H <sub>2</sub> S	0	0	0,005	0	0	0
COS	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4</sub>	0	0	0,01	0	0	0
H <sub>2</sub>	0	0	1,00	0	0	0

Die Rauch- bzw. Abgaszusammensetzungen der beiden Kraftwerke mit Oxyfuel-Technologie unterscheiden sich in ihrem CO<sub>2</sub>-Anteil vor dem Eintritt in die Gasaufbereitung (GPU) nur um wenige Prozentpunkte, für die übrigen Begleitstoffe sogar nur im Bereich von Promillepunkten. Nach der Gasaufbereitung sind die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen gleich (Tab. 5). Bei den Post-Combustion-Capture-Anlagen ist die Zusammensetzung des abgetrennten CO<sub>2</sub>-Stroms bedingt durch den Absorptionsprozess in Amin-Lösung weitgehend unabhängig von der des Rauch- oder Abgases. Ammoniak bzw. Amine sowie deren Abbauprodukte wurden nicht weiter betrachtet. Die Zusammensetzungen der abgetrennten CO<sub>2</sub>-Ströme in Tab. 5 wurden für die jeweiligen Anlagen auch unter fluktuierenden Lastzuständen verwendet.

Die Abtrennung mit Membranen wurde für die Zusammenstellung der zu betrachtenden CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen nicht betrachtet, da bisher keine langfristigen Realgasversuche mit Membranen existieren. Obwohl Laboruntersuchungen erreichbare CO<sub>2</sub>-Reinheiten von 98 bis 99 % in einem mehrstufigen Prozess demonstriert haben, wurden bisher in Realtests an Kraftwerken (USA, Korea) nur deutlich geringere Anreicherungen erzielt. Wasser permeiert mit durch die bisher getesteten Polymermembranen, so dass das abgetrennte CO<sub>2</sub> weiter hohe Wassergehalte enthält. Zur Permeation von SO<sub>x</sub> durch die Membranen liegen bisher keine belastbaren Aussagen vor. Bekannt ist, dass andere Schwefelverbindungen (z. B. H<sub>2</sub>S) Polymermembranen anteilig passieren können. O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> permeieren ebenfalls teilweise durch Membranen.

### **3.5 Techno-ökonomische Betrachtungen**

*S.-L. Kahlke, TUHH; U. Lubenau, DBI*

Zur Untersuchung der Wirtschaftlichkeit wurden die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten für die einzelnen Anlagen ermittelt und verglichen (Abb. 8). Diese Untersuchungen schließen die Kompression der CO<sub>2</sub>-Ströme auf  $p = 10 \text{ MPa}$  und  $T = 313 \text{ K}$  ein. Im Abschlussbericht der TUHH sind die verwendeten Randbedingungen aufgeführt und das Vorgehen detailliert beschrieben (KATHER et al. 2019). Zusätzlich sind dort die Stromgestehungskosten der Kraftwerke dargelegt. Die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten (Abb. 8) geben an, wie viel eine eingesparte Tonne an CO<sub>2</sub> kostet. Dazu wurden die zusätzlichen Kosten für die Abtrennung auf die abgeschiedene Menge CO<sub>2</sub> bezogen. Es wird zwischen den anteiligen Investitionskosten (Capital Expenditure, CAPEX), welche über die Annuitätenmethode bestimmt wurden, und den laufenden Betriebskosten (Operating Expenditure, OPEX) unterschieden.

Ein direkter Vergleich zwischen Kraftwerken und Industrieanlagen sollte jedoch immer vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Volllaststunden durchgeführt werden. Die Industrieanlagen werden mit Ausnahme einer sechswöchigen Unterbrechung im Jahr für die Zementwerke immer in Volllast betrieben. Dagegen kommen die Kraftwerke nur auf die in Tab. 1 bzw. Tab. 6 aufgeführten Volllaststunden. Darüber lassen sich auch die hohen Vermeidungskosten beim Erdgas-Kraftwerk (PCC-GUD2) erklären, da hier die niedrigsten Volllaststunden auftreten. Die in Abb. 8 gezeigten CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten der Industrieanlagen gelten sowohl für das Ausgangsszenario als auch für alle in Kap. 2.2 betrachteten Szenarienvariationen, da der Einsatz der Industrieanlagen nicht verändert wird.

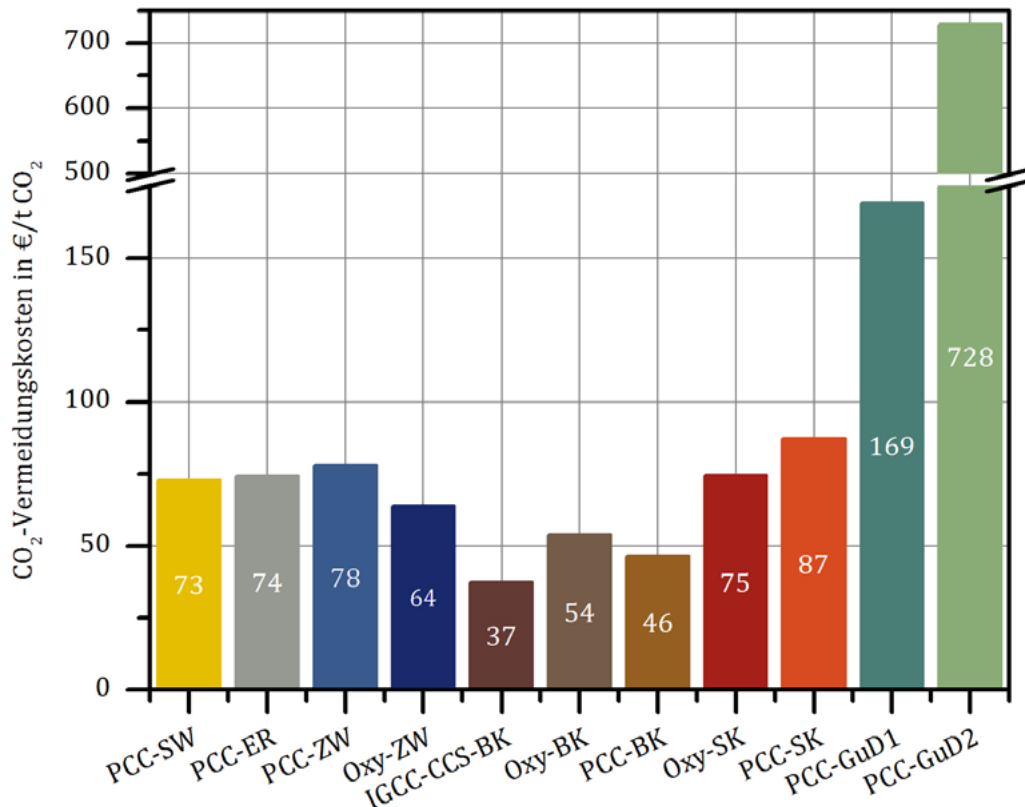


Abb. 8: CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten für die Kraftwerke und Industrieanlagen mit jeweiliger CCS-Technologie im Ausgangsszenario.

In Tab. 6 sind die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten der Kraftwerke in den unterschiedlichen Szenarien aufgeführt. Aufgrund der reduzierten Kraftwerksauslastung in den Szenarien „EE 45 %“ und „EE 80 %“ sowie der Kraftwerksparkänderung im Szenario „Keine BK“ und der damit einhergehenden Änderung der Volllaststunden gelten für die einzelnen Kraftwerke in den unterschiedlichen Szenarien jeweils andere CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten. Die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten in Kohlekraftwerken mit Oxyfuel-Technologie (Szenario „Oxy 96“) sind geringer als im Ausgangsszenario, da die Ersparnis an elektrischem Bedarf in der Luftzerlegungsanlage (aufgrund der geringeren benötigten O<sub>2</sub>-Reinheit) in dem Oxyfuel-Prozess größer ist als der elektrische Mehrbedarf der nachgeschalteten Gasaufbereitung (GPU).



Tab. 6: CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten einschließlich der Verdichtung auf p = 10 MPa und Anzahl der Volllaststunden der Kraftwerke in den unterschiedlichen Szenarien.

CO <sub>2</sub> -Vermeidungskosten in €/t CO <sub>2</sub> (in Klammern sind die jeweiligen Volllaststunden pro Jahr angezeigt)							
	IGCC- CCS- BK	Oxy- BK	PCC- BK	Oxy- SK	PCC- SK	PCC- GuD1	PCC- GuD2
Ausgangsszenario („EE 29 %“)	37 (6738)	54 (6856)	46 (7645)	75 (5036)	87 (3628)	169 (1817)	728 (330)
Szenario „EE 45 %“	40 (6264)	61 (5934)	55 (6347)	86 (4226)	92 (3424)	165 (1879)	812 (294)
Szenario „EE 80 %“	63 (3759)	113 (3040)	119 (2706)	211 (1519)	223 (1250)	463 (540)	4145 (55)
Szenario „Oxy_96“	37 (6738)	51 (6854)	47 (7631)	70 (5000)	88 (3573)	171 (1784)	747 (321)
	Oxy- SK2	PCC- SK2	PCC- GuD3	Oxy- SK1	PCC- SK1	PCC- GuD1	PCC- GuD2
Szenario „Keine BK“	59 (6848)	69 (4353)	3264 (55)	60 (6736)	51 (7318)	123 (2880)	299 (888)

Bezüglich der Kosten einer Abtrennung mittels Membranen zeigen Berechnungen (ZHAO & RIENSCHKE 2010) eine Vielzahl von Einflussfaktoren, die bei dem momentanen Stand der Forschung einer starken Veränderung unterliegen. Massiven Einfluss haben die CO<sub>2</sub>-Permeanz und damit der Bedarf an Membranfläche sowie die Lebensdauer der Membranen. Bei CO<sub>2</sub>-Permeanzen von  $\geq 3 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$  konnten CO<sub>2</sub>-Abtrennkosten (einschließlich Kompression)  $< 40 \text{ €/t CO}_2$  simuliert werden (ZHAO & RIENSCHKE 2010). Der Nachweis der dafür notwendigen Membraneigenschaften über längere Zeiträume steht jedoch noch aus.

### 3.6 **Erkenntnisse und Empfehlungen**

*S.-L. Kahlke, TUHH; U. Lubenau, DBI*

Im Folgenden werden die Kernaussagen zum Abschnitt CO<sub>2</sub>-Quellen und -Abscheidung stichpunktartig zusammengefasst.

- Die zu erreichende Reinheit der einzelnen CO<sub>2</sub>-Ströme unterliegt einer Optimierung zwischen den Emittenten und der nachgelagerten CCS-Kette.  
Erläuterung: Aus Anlagensicht betrachtet, lassen sich mit entsprechend höherem oder niedrigerem anlagentechnischen und ökonomischen Aufwand höhere oder niedrigere als die angenommenen Begleitstoffkonzentrationen realisieren.
- Die Stromgestehungskosten erhöhen sich durch die CO<sub>2</sub>-Abtrennung erheblich.  
Erläuterung: Neben den Installationskosten für die benötigten zusätzlichen Anlagenkomponenten führt vor allem der Wirkungsgradverlust der Kraftwerke im Bereich von 8-10 Prozentpunkten zu einer Erhöhung der Stromgestehungskosten. Die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten sind auch von der angestrebten CO<sub>2</sub>-Reinheit abhängig. Wirtschaftlich konkurrenzfähig wird die CCS-Technologie erst ab CO<sub>2</sub>-Zertifikatskosten von ca. 80 €/t CO<sub>2</sub>. Auch bei den Industrieanlagen steigen durch die CO<sub>2</sub>-Abtrennung die Produktgestehungskosten deutlich an.
- Membranen können geeignet sein, CO<sub>2</sub> aus Rauch- bzw. Abgasströmen abzutrennen.  
Erläuterung: Verfügbar auf einem TRL von 2 bis 6 sind verschiedenste Membranimaterialien, die sich in der vorhergehenden erforderlichen Aufbereitung, den Einsatzbedingungen und der bereit gestellten CO<sub>2</sub>-Reinheit unterscheiden. Je nach Membrantyp verbleiben im CO<sub>2</sub>-reichen Permeat z. B. Wasserdampf, O<sub>2</sub> und SO<sub>x</sub>. Es besteht Forschungsbedarf mit dem Schwerpunkt der Überführung der Membranen aus dem Labor zu den Realgasen und -Maßstäben.

## 4 Prozessabschnitt: CO<sub>2</sub>-Transport

*M. Pumpa, DBI, D. Bettge, BAM, und die weiteren Autoren des Kap. 4*

Die Transportkette umfasst die Prozessschritte von der Übergabe des komprimierten CO<sub>2</sub>-Stroms von den Emittenten an das Rohrleitungsnetz bis zur Übergabe des CO<sub>2</sub> an die Injektionsstelle(n) des geologischen Speichers, d. h. bis zum Bohrungskopf. Im Rohrleitungsnetz wird das CO<sub>2</sub> als Fluid hoher Dichte transportiert. Die Kompressoren und Pumpen der einzelnen Industrieanlagen müssen daher einen ausreichend hohen Druck erzeugen, um auf dem Transportweg bis zur nächsten Pumpstation einen Phasenübergang zu verhindern. Die Auslegung von Pumpen zum Ausgleich von Druckverlusten an der Übergabestelle zwischen dem Sammelnetz und der Sammelpipeline sowie entlang der Onshore-Sammelpipeline und an der Übergabestelle zur Offshore-Pipeline war Bestandteil der Untersuchungen. Das Kapitel unterteilt sich in zwei Abschnitte zu den Haupttransportoptionen, dem Transport per Rohrleitungssystem onshore und offshore sowie dem Transport per Schiff. Für den Pipelinetransport, die Auslegung des Rohrleitungssystems und dessen Kosten müssen unterschiedlichste, sich teilweise gegenseitig beeinflussende Parameter betrachtet werden: Neben der Berücksichtigung der (aus der Mischung verschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme resultierenden) CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung und den damit verbundenen möglichen chemischen Reaktionen im CO<sub>2</sub>-Strom (insbesondere Säurebildung und -kondensation), der Benetzung von Metalloberflächen und den damit einhergehenden Korrosionsprozessen gilt es, im gesamten Netzwerk vorgegebene Rahmenparameter einzuhalten, wie z. B. maximale Strömungsgeschwindigkeiten und Druckbereiche (Mindest- und Maximaldruck). Zum Schiffstransport wurden insbesondere die CO<sub>2</sub>-Verflüssigung an der Übergabestelle Pipeline-Schiff sowie die Logistik und die Kosten des Schiffstransports (einschließlich der Injektion) betrachtet.

### 4.1 Pipelinetransport

*M. Pumpa, DBI*

In diesem Kapitel wird anhand des Ausgangsszenarios (siehe Kap. 2.1) der Einfluss von Begleitstoffen und variierenden Massenströmen auf das benötigte Rohrleitungssystem dargelegt. Anhand der unterschiedlichen Energieversorgungsszenarien (siehe Kap. 2.2) wurde darüber hinaus der Einfluss von stärkeren Fluktuationen des Massenstroms und von Änderungen in der Auslastung des Pipelinesystems auf Betriebsweise und Kosten untersucht.

#### 4.1.1 Auslegung des Pipelinenetzes und Designparameter

*M. Pumpa, DBI*

Für das Ausgangsszenario und jedes weitere Energieversorgungsszenario (siehe Kap. 2.2) wurden die Abschnitte des Transportnetzes anhand der maximal zu transportierenden sog. Pipelinemassenströme (vgl. Kap. 2.1.1 und siehe Kap. 3.3) dimensioniert. Dazu wurde in einem iterativen Prozess als Teil des Gesamtmodells das notwendige Design der Rohrleitungen ermittelt (siehe Kap. 7.1). Aufgrund der fluktuierenden Emission und der unterschiedlichen Zusammensetzungen des CO<sub>2</sub>-Stroms je nach Anlage und Abscheidetechnologie ergeben sich zeitliche Veränderungen der Zusammensetzungen in den Abschnitten der Transportkette, in denen mindestens zwei CO<sub>2</sub>-Ströme zusammenfließen (siehe Kap. 4.1.3). Diese beeinflussen das Phasenverhalten und die physikalischen Eigenschaften des CO<sub>2</sub>-Stroms. Die Grenzen des Mehrphasengebietes, in dem mehrere Fluidphasen nebeneinander vorliegen können, gilt es, in der Pipeline nicht zu überschreiten. Dazu wurden anhand der Viskosität des CO<sub>2</sub>-Stroms und der Fließgeschwindigkeiten entlang der Transportwege Mindestdrücke in den Rohrleitungen definiert. Auf der Grundlage der Druckverteilung, der transportierten Mengen und der Fluideigenschaften des CO<sub>2</sub>-Stroms wurden Rohrleitungen des ausgewählten Stahls L485MB (X70) aus einer Liste mit vordefinierten Standarddimensionen nach DIN EN 10208-2:2009 gewählt. Der Standard ISO 27913:2016 besagt, dass für die Auslegung von Pipelines für den CO<sub>2</sub>-Transport die allgemeinen Konstruktionsprinzipien der bestehenden Normen für Öl- und Gasleitungen gelten. Daher wurden die Rohrleitungen so gewählt, dass die für Hochdruck-Erdgasleitungen relevanten Sicherheitsbestimmungen nach DIN EN 1594:2013 eingehalten wurden. Die Mindestwandstärke wurde nach ISO 27913:2016 für i) Innendruck (Berechnung nach bereits existierenden Pipelinestandards, z. B. DIN EN 1594:2013), ii) dynamische Druckübergänge, z. B. hydraulischer Druckstoß (Joukowski-Berechnung), iii) Rissausbreitung (ISO 3183:2012) berechnet und nach der folgenden Beziehung bestimmt:

$$t_{\min} = \max(t_{\min DP}, t_{\min HS}, t_{\min DF}) \quad (\text{Gl. 1})$$

mit  $t_{\min}$  = Mindestwandstärke in mm,  $t_{\min DP}$  = Mindestwandstärke gegen maximalen Innendruck (Design Pressure) in mm,  $t_{\min HS}$  = Mindestwandstärke gegen Druckstoß (Hydraulic Shock) in mm,  $t_{\min DF}$  = Mindestwandstärke gegen Risswachstum (Ductile Fracture) in mm.

Die durch Pumpen geteilten 100 km langen Teilabschnitte der 300 km langen Sammelpipeline zwischen Sammelnetz und Küste machen zusammen 75 % der Investitionskosten des Onshore-Leitungsnetzes aus (siehe Kap. 4.3.1). Daher ist hier deren Dimensionierung für die unterschiedlichen Energieversorgungsszenarien beispielhaft aufgeführt.

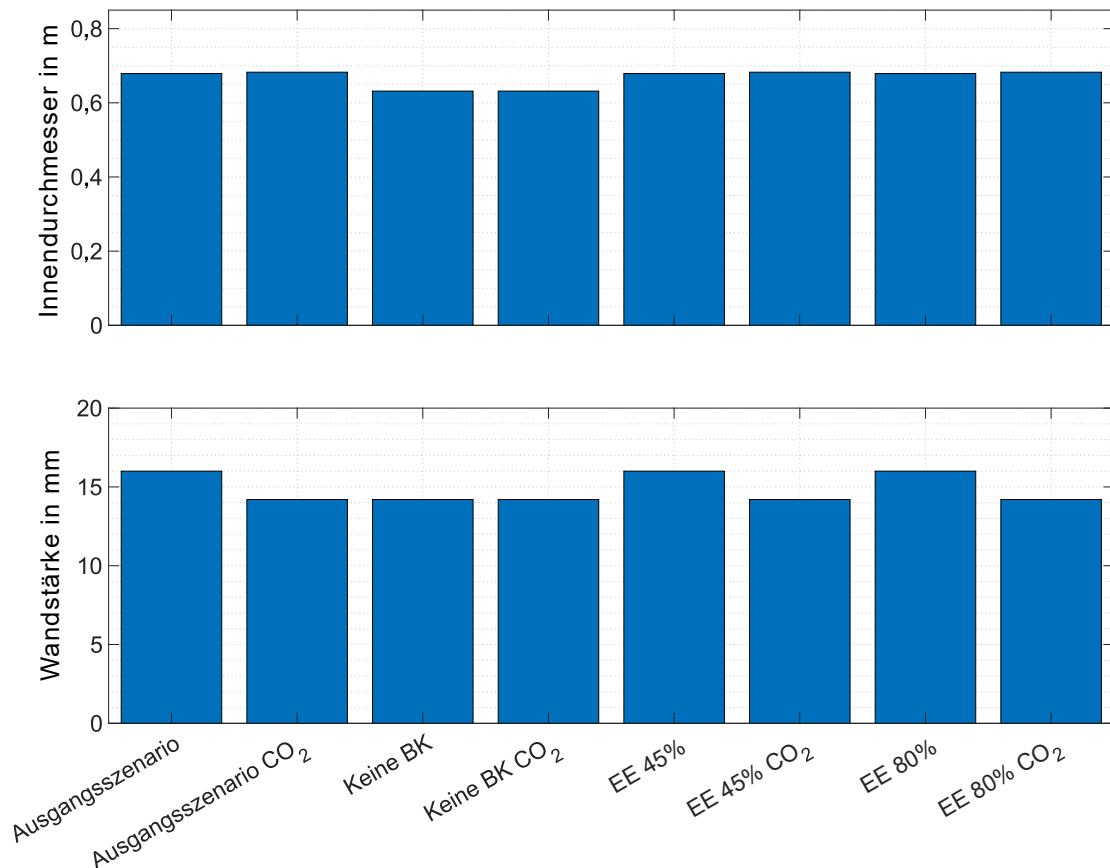


Abb. 9: Dimensionierung der Sammelpipeline (100 km-Segment) als größte Leitung im Netzwerk in den Energieversorgungsszenarien unter Berücksichtigung der maximal auftretenden Massenströme (Kap. 3.3) und der jeweils berechneten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen (Kap. 4.1.3). Zum Vergleich wurde jeweils zudem der Transport der gleichen Massenströme an reinem CO<sub>2</sub> betrachtet.

In Abb. 9 ist zu erkennen, dass eine Aufreinigung der CO<sub>2</sub>-Ströme in den einzelnen Energieversorgungsszenarien keinen Einfluss auf den benötigten Innendurchmesser der Transportleitungen hat. Bei dem Szenario „Keine BK“ verringert sich der maximal zu transportierende Massenstrom im Vergleich zum Ausgangsszenario um 275 t/h (8,5 %; vgl. Tab. 4). Dadurch konnte eine kleinere Rohrleitung ausgewählt werden als in den anderen Szenarien, in denen sich der maximale Massenstrom nur unwesentlich verringert. Für reines CO<sub>2</sub> wurden geringere Eingangsdrücke in den Leitungsabschnitten ermittelt als für den unreinen CO<sub>2</sub>-Strom (außer im Szenario „Keine BK“). Dadurch wurde es möglich, Rohrleitungen mit geringeren Wandstärken zu verwenden. Dies hatte allerdings einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Kosten des Gesamtsystems (siehe Kap. 7.2). Details sind in PUMPA et al. (2019) zu finden.

#### 4.1.2 Verfahren zur Massenstrommessung

*M. Pumpa, DBI*

Massenstrommessungen im Transportnetz dienen der Sicherung von Betriebsabläufen und der möglichst zeitigen Erkennung von Verschleißerscheinungen, u. a. an Rohrrinnenwänden (z. B. durch Korrosion, Erosion), und von kritischen Veränderungen der Transportbedingungen (z. B. durch Sedimentation). Des Weiteren sind diese Messungen für den ökonomischen Betrieb (Abrechnung und Bilanzierung) für potenzielle Netz- oder Speicherbetreiber unablässig.

Anforderungen an die installierte Messtechnik:

- Messung von CO<sub>2</sub> als Fluid hoher Dichte;
- Begleitstoffe sollten keinen Einfluss auf die Messungen haben;
- Messungenauigkeit < ± 1,0 % (Emissions Trading System; EC 2017).

Vorteile dedizierter Coriolis-Massendurchflussmessgeräte sind deren Fähigkeit einer direkten Massenstrommessung und der geringe Wartungsaufwand. Die Geräte erreichen Messungenauigkeiten von maximal 0,1 % (Herstellerangabe, KROHNE Messtechnik GmbH, Duisburg). Dies wurde experimentell zumindest für reines CO<sub>2</sub> in flüssiger Phase bestätigt (LIN et al. 2015). Messabweichungen für CO<sub>2</sub>-Ströme mit Begleitstoffen aus Abscheidungsprozessen wurden bisher nur im gasförmigen Zustand durchgeführt (NAZERIA et al. 2016). Zu den Auswirkungen auf die Messgenauigkeit der Coriolis-Durchflussmesser mit flüssigem CO<sub>2</sub> mit Begleitstoffen kann noch keine Aussage getroffen werden.

Ultraschallmessgeräte können ebenfalls zur Massenstrommessung verwendet werden, jedoch findet keine direkte Messung der bewegten Massen, sondern der Fließgeschwindigkeit statt, der Massenstrom wird dann über die Dichte des Fluids rechnerisch ermittelt. Sie arbeiten mit einer Genauigkeit von 0,1 % - 0,3 % und sind im Vergleich zu Coriolis-Geräten deutlich preiswerter (Herstellerangabe, KROHNE Messtechnik GmbH, Duisburg). Ihr Einsatz in CO<sub>2</sub>-Transportsystemen sollte nur in Erwägung gezogen werden, wenn Dichteschwankungen im CO<sub>2</sub>-Strom in einem vernachlässigbaren Maß auftreten. Im Ausgangsszenario z. B. variiert die Dichte des CO<sub>2</sub>-Stromes in allen Rohrleitungen im Verlaufe eines Jahres um weniger als ± 0,2 % der mittleren Dichte.

#### 4.1.3 Transportnetz: CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen

*M. Pumpa, DBI; H. Rütters, BGR*

Durch die Zusammenführung der CO<sub>2</sub>-Ströme der einzelnen Anlagen ergeben sich – durch die für die einzelnen Anlagen angenommenen bzw. berechneten Lastgänge und die daraus resultierenden Pipeline-Massenströme – zeitliche Variationen der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen in den unterschiedlichen Abschnitten des Pipeline-Netzwerkes (siehe Beispiel in Abb. 10).

Im Ausgangsszenario (EE 29 %) zeigen die Konzentrationen der meisten Begleitstoffe in der Sammelpipeline nur moderate Variationen, während die Konzentrationen an H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S und COS stärker variieren (Abb. 10). Diese Begleitstoffe stammen nur von dem Braunkohlekraftwerk mit Pre-Combustion Capture. Ist dieses Kraftwerk nicht in Betrieb, werden diese Begleitstoffe nicht in das Pipelinenetz eingespeist. Die CO-Konzentrationen sinken in diesen Zeiträumen auf die niedrigeren Werte der CO<sub>2</sub>-Ströme der übrigen Anlagen. Die berechnete CO<sub>2</sub>-Konzentration variiert in der Sammelpipeline zwischen 98,74 mol% und 99,80 mol% (Abb. 11). Die Szenarien „EE 45 %“ und „EE 80 %“ zeigen bedingt durch den stärker fluktuierenden Betrieb der Kraftwerke eine größere Variation der Begleitstoffkonzentrationen. Die Variation ist insbesondere in Zeiten groß, in denen das Steinkohlekraftwerk mit der Oxyfuel-Technologie flexibel arbeitet. Die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen variieren in einem ähnlichen Bereich wie im Szenario „EE 29 %“ (Abb. 10). Im Gegensatz dazu sind die Variationen der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung im Szenario „Keine BK“ deutlich geringer, da hier vor allem die Kraftwerke mit Post-Combustion Capture flexibel betrieben werden, an denen sehr reines CO<sub>2</sub> abgeschieden wird. Insgesamt treten in diesem Szenario hohe CO<sub>2</sub>-Reinheiten über längere Zeiträume auf als in den anderen Energieversorgungszenarien (Abb. 11).

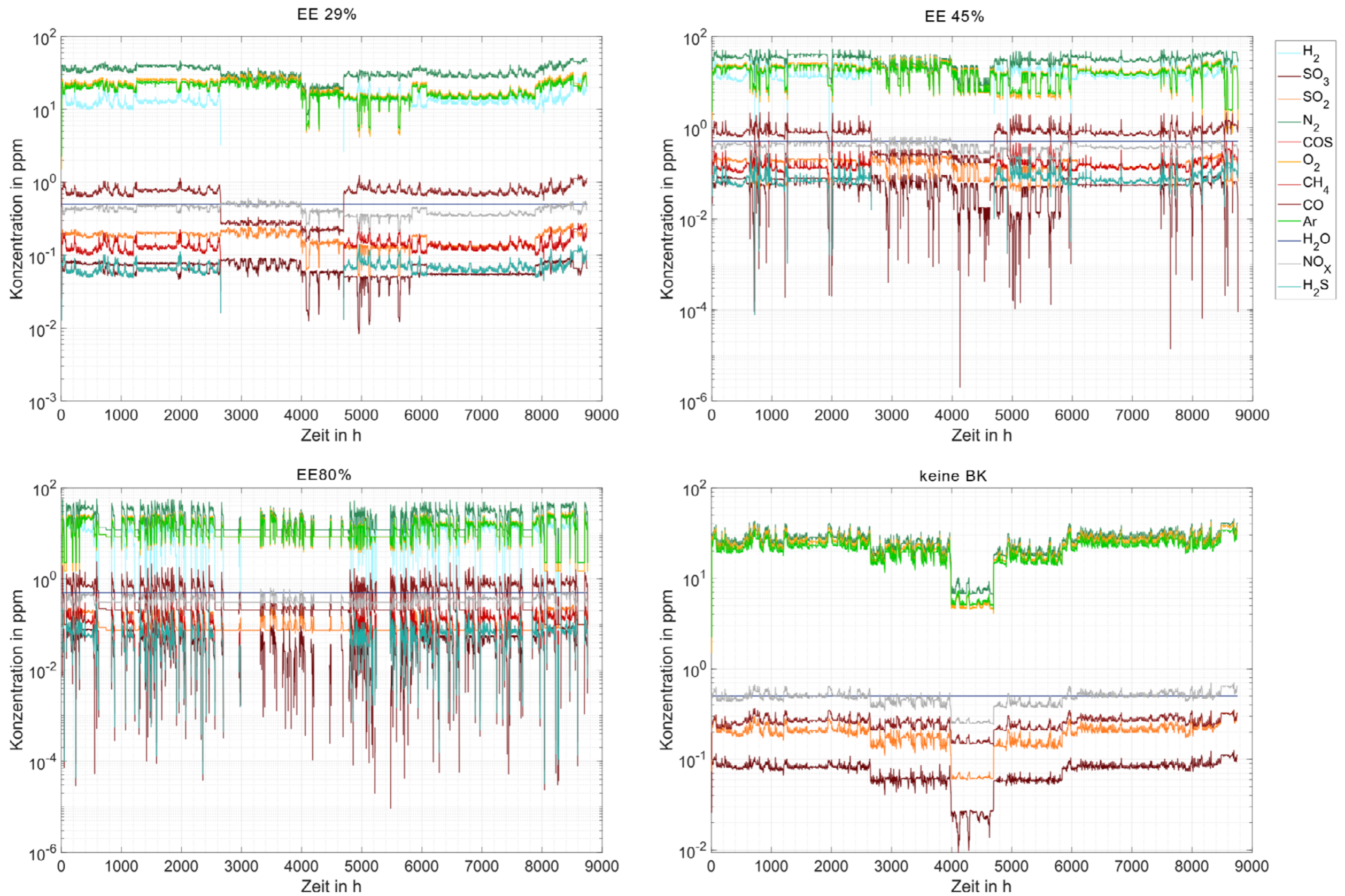


Abb. 10: Mit Hilfe des Gesamtmodells stundengenau berechnete Variation der Begleitstoffkonzentrationen am Anfang der Sammelpipeline im Jahresverlauf für die Energieversorgungsszenarien „EE 29 %“, „EE 45 %“, „EE 80 %“ und „Keine BK“. Die  $H_2O$ -Konzentration ist in allen Szenarien und in allen Leitungsabschnitten gleich und liegt zeitlich konstant bei 50 ppm, da alle eingespeisten  $CO_2$ -Ströme die gleiche  $H_2O$ -Konzentration besitzen.



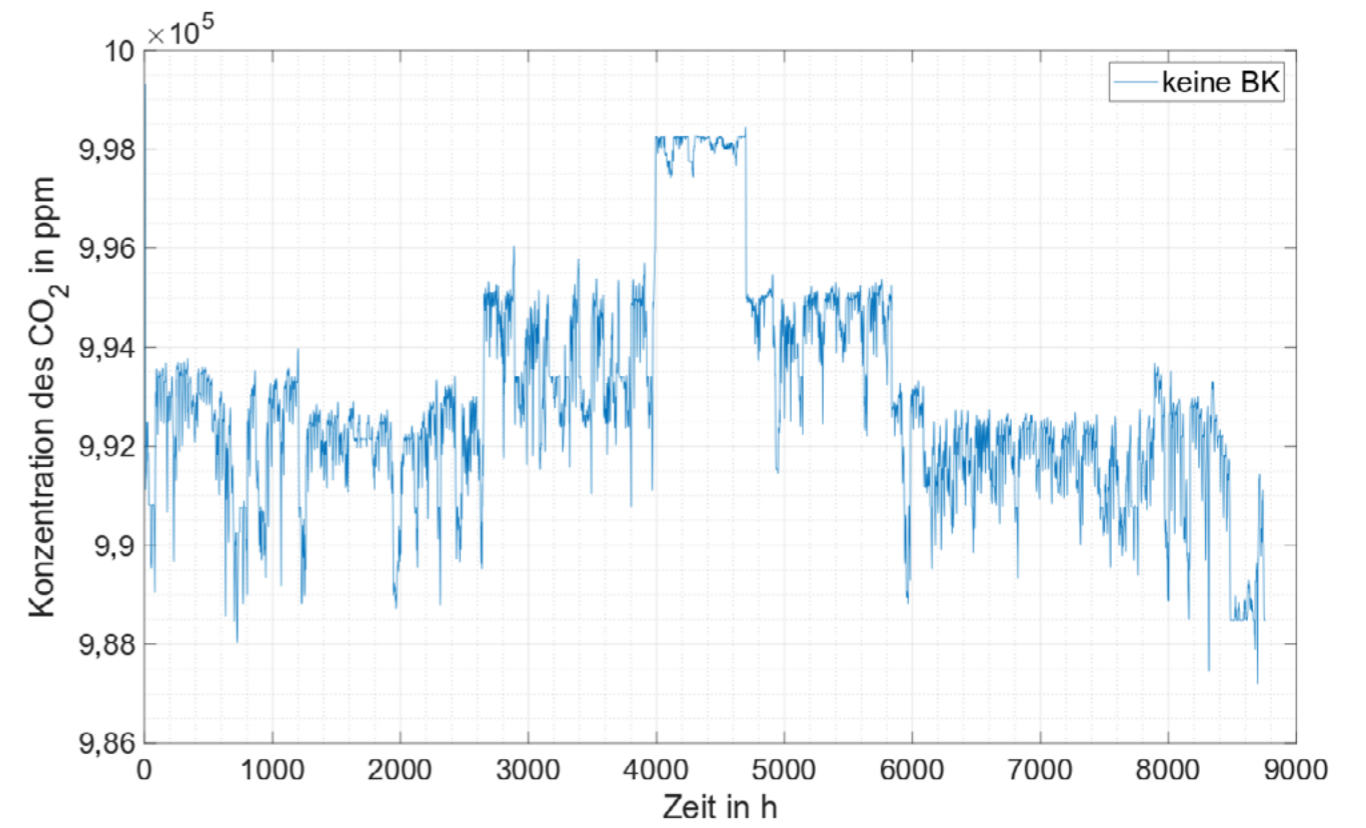
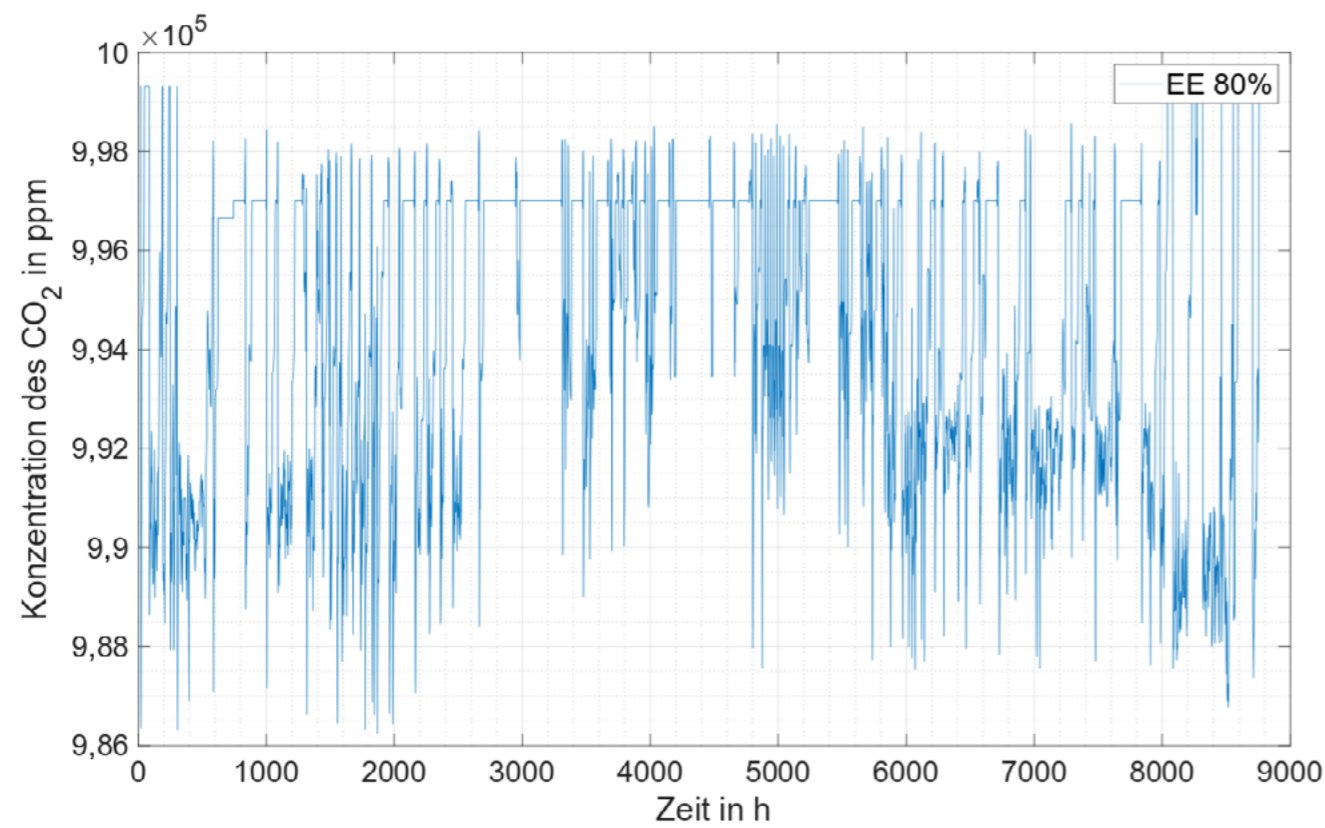
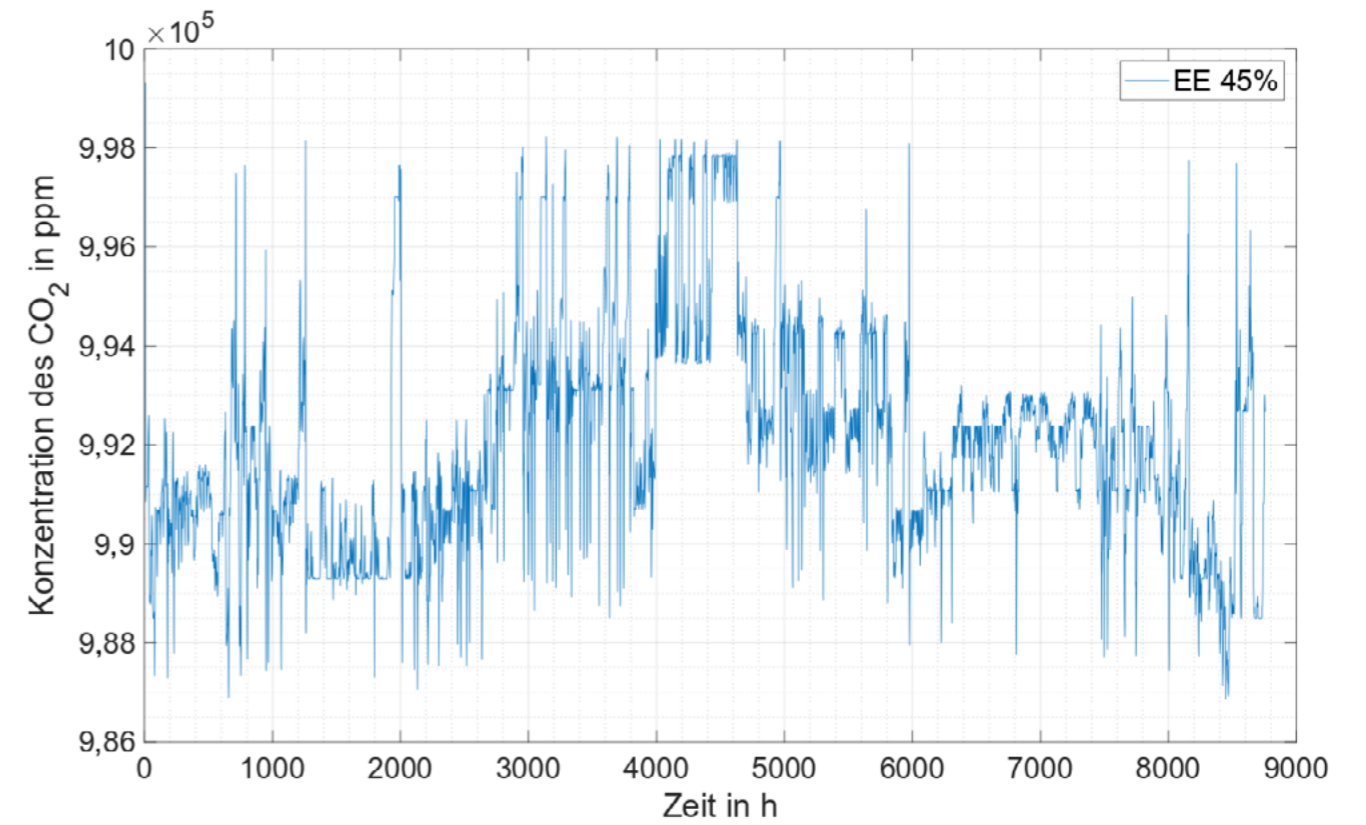
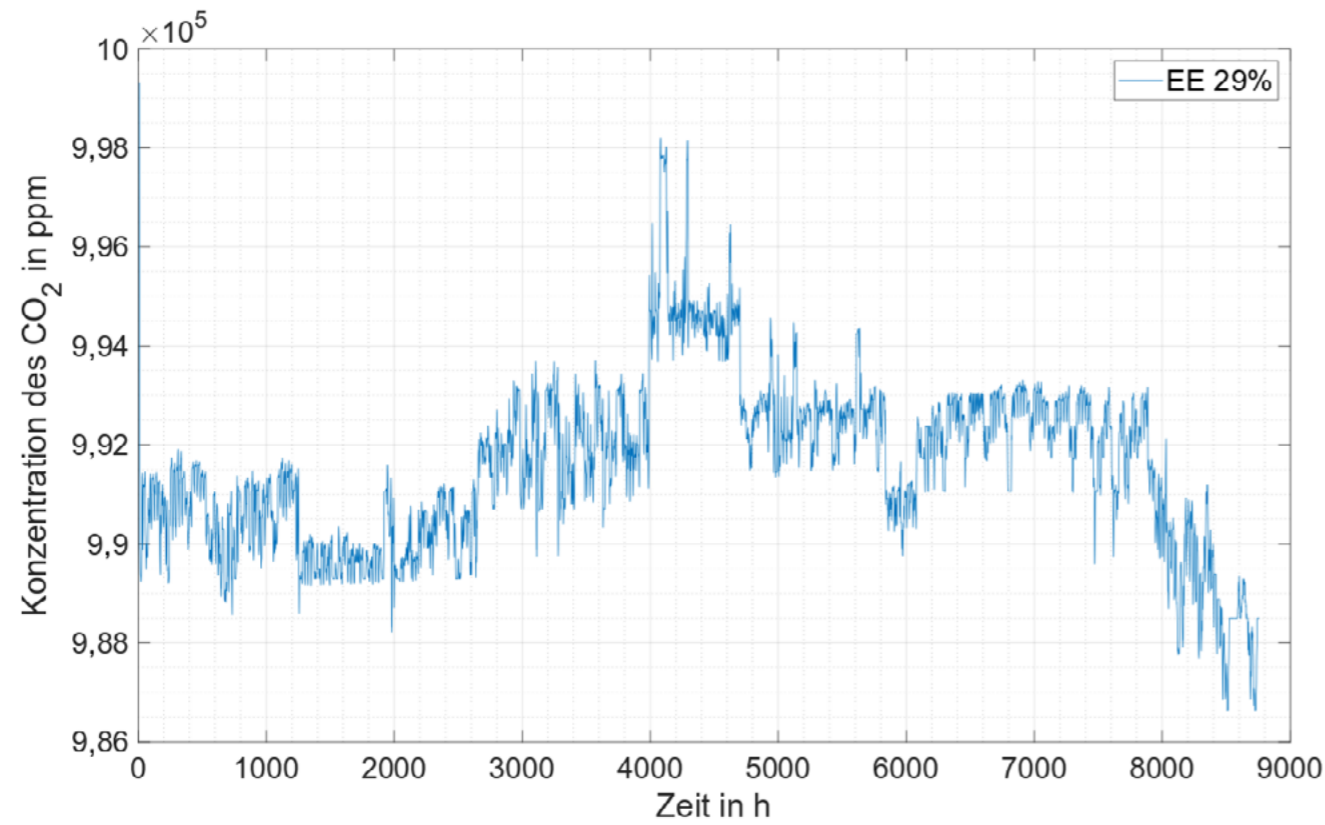


Abb. 11: Berechnete Variationen der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Anfang der Sammelpipeline in den Energieversorgungsszenarien „EE 29 %“, „EE 45 %“, „EE 80 %“ und „Keine BK“.

#### 4.1.4 Chemische Reaktionen im CO<sub>2</sub>-Strom und Säurekondensation

*M. Pumpa, DBI; L. Wolf, BGR; D. Bettge, BAM*

Zwischen den einzelnen Begleitstoffen im CO<sub>2</sub>-Strom können, z. B. während des Pipelinetransports, chemische Reaktionen erfolgen. Die auftretenden Reaktionen hängen von der Art und den Konzentrationen der Begleitstoffe sowie von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) ab. An jedem Knotenpunkt zwischen zwei Rohrleitungsabschnitten können durch die Mischung unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Ströme potenziell neue chemische Reaktionen auftreten. Das Auftreten chemischer Reaktionen ist in Zeiten, in denen der CO<sub>2</sub>-Strom in der Pipeline ruht, aufgrund der längeren Verweilzeiten wahrscheinlicher. Zudem sind dann Kondensationsprozesse und damit eine verstärkte Korrosion des Pipelinematerials zu erwarten.

Zur Abschätzung möglicher Reaktionen im CO<sub>2</sub>-Strom wurde ein auf der Software MATLAB-basierendes Programm geschrieben, welches die chemischen Reaktionen durch Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze numerisch simuliert (BGR-interne Programmentwicklung, J.L. WOLF; siehe RÜTTERS et al. 2017). Kondensationsprozesse wurden bei den Simulationen nicht berücksichtigt. Die Einbindung dieses Programms in das Gesamtmodell (Kap. 7) ermöglichte eine detaillierte Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung an jedem beliebigen Punkt im Pipelinenetz.

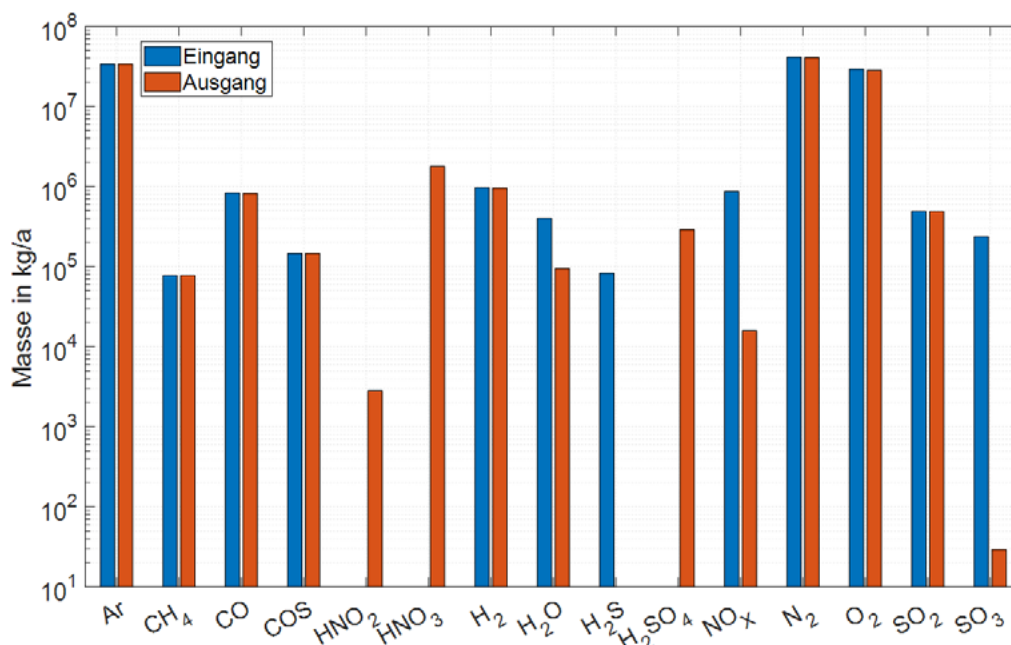


Abb. 12: Simulierte, kumulierte Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms am Ende der Transportkette nach einem Jahr im Vergleich zu den jährlich eingespeisten Begleitstoffmengen summiert über alle Emittenten für das Ausgangsszenario.

In den Simulationen bildeten sich während des Pipelinetransports im CO<sub>2</sub>-Strom durch Reaktionen von H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> und/oder H<sub>2</sub>S Säuren wie Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), Salpetrige Säure (HNO<sub>2</sub>), Schweflige Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) und/oder Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Abb. 12): Initial vorhandenes SO<sub>3</sub> setzte sich mit vorhandenem H<sub>2</sub>O in wenigen Sekunden direkt zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um. Vorhandenes SO<sub>2</sub> blieb dagegen weitgehend stabil, nur ein geringer Anteil davon wurde zu SO<sub>3</sub> umgesetzt, welches wiederum direkt weiter zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagierte, sobald zusätzliches H<sub>2</sub>O verfügbar war (z. B. aus dem HNO<sub>2</sub>-Zerfall). NO und NO<sub>2</sub> waren nur in geringen Konzentrationen am Ende des Transportnetzes im CO<sub>2</sub>-Strom enthalten, da auch die kürzesten berechneten Verweilzeiten darin für eine weitgehende Stoffumsetzung ausreichen. Die durch Addition von H<sub>2</sub>O an NO<sub>2</sub> gebildete HNO<sub>2</sub> ist ein metastabiles Zwischenprodukt, das wieder zu NO, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zerfällt.

In experimentellen Untersuchungen bei T = 278 K zeigte sich, dass bei dem im Ausgangsszenario angenommenen H<sub>2</sub>O-Gehalt von 50 ppm sowohl unter Normaldruck als auch 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 unter Normaldruck bei einer Temperatur von 278 K und einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 1000 ppm<sub>v</sub> an den Prüfkörpern und der Halterung beobachtet werden (z. B. nach 600 h mit 1,8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 750 ppm<sub>v</sub> CO, 1000 ppm<sub>v</sub> NO<sub>2</sub> und 220 ppm<sub>v</sub> SO<sub>2</sub> im CO<sub>2</sub>). Die pH-Werte der Tröpfchen lagen in diesem Fall bei 0,5. Die Zusammensetzung der kondensierten Säuretröpfchen war jeweils von der Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms abhängig: Bei gleicher SO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentration führte die Zugabe von O<sub>2</sub> zu einer verstärkten Bildung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei der zusätzlichen Zugabe von NO<sub>2</sub> wurde nicht nur HNO<sub>3</sub> gebildet, sondern es wurde auch die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration aufgrund der Kreuzreaktion von NO<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub> erhöht (vgl. Tab. 8; siehe auch LE et al. 2019).

#### 4.1.5 Benetzungseigenschaften

*S. Schulz, S. Knauer, ET*

Inwieweit Säuren oder Wasser, die auf der Innenseite von Pipelines kondensieren (siehe Kap. 4.1.4) und zu verstärkter Korrosion des Pipelinestahls führen, ist u. a. von den Benetzungseigenschaften des Systems, bestehend aus dem Stahl, dem CO<sub>2</sub>-Strom und dem Wasser bzw. der Säure, abhängig. Ist das System benetzend, liegt somit ein kleiner Kontaktwinkel zwischen dem Wassertropfen in der umgebenden CO<sub>2</sub>-Atmosphäre und der Stahloberfläche vor und gebildete Tropfen werden sich auf der Oberfläche ausbreiten. In diesem Fall stehen sowohl mehr Zeit für die chemischen Reaktionen als auch eine größere Angriffsfläche zur Verfügung. Vier Einflussparameter auf die Benetzung wurden untersucht: Druck, Zusammensetzung der CO<sub>2</sub>-Phase, CO<sub>2</sub>-Sättigung des Wassers und

Rauigkeit der Stahloberfläche. Bei allen betrachteten Werkstoffen (siehe Kap. 4.1.7) nahm der Kontaktwinkel mit steigendem Druck zu. Lässt man einen Wassertropfen auf der Stahloberfläche liegen, breitet dieser sich mit der Zeit aus und der Kontaktwinkel nimmt bis zu einem Gleichgewichtswert ab. Dabei kann sich über die Zeit, insbesondere unter niedrigeren Drücken, der Kontaktwinkel von nicht-benetzend ( $> 90^\circ$ ) zu benetzend verändern. Auf dem legierten Stahl 1.4313 wurden bei Drücken bis 20 MPa größere Kontaktwinkel gebildet als auf dem Pipelinestahl L485MB. Unter höheren Drücken nahm der Unterschied allerdings ab. Bei dem Werkstoff L485MB wird die Änderung des Kontaktwinkels mit der Zeit durch die Korrosion angetrieben: Waren die Wassertröpfchen mit  $\text{CO}_2$  gesättigt, bevor sie die Stahloberfläche berührten, nahm der Kontaktwinkel auf dem Werkstoff L485MB langsamer ab als bei nicht  $\text{CO}_2$ -gesättigten Tröpfchen, da das  $\text{CO}_2$  aus den „Metallporen“ (= Unebenheiten der Metalloberfläche) eine Barriere zum Wassertropfen bildete und somit die Korrosion verlangsamte. Auf dem legierten Stahl 1.4313 nahm der Kontaktwinkel schneller mit der Zeit ab als auf dem Werkstoff L485MB, da bei diesem nicht korrodierenden Stahl der als Marangoni-Effekt beschriebene Transport der  $\text{CO}_2$ -Moleküle entlang der Phasengrenze (Xu & Luo 2007) die Änderung des Kontaktwinkels vorantrieb, d. h. das sich aus den „Metallporen“ lösende  $\text{CO}_2$  übersättigte den Wassertropfen und die sich bildenden (sichtbaren)  $\text{CO}_2$ -Blasen unterstützten den internen Stofftransport. Eine detaillierte Darstellung der vermuteten Stofftransportmechanismen ist in KNAUER et al. (akzeptiert) zu finden.

Um einen möglichst großen Benetzungswinkel zu erhalten, ist eine raue Oberfläche von Vorteil („Lotusblüten-Effekt“). Betrachtet man die Kontaktwinkelabnahme bei unterschiedlichen Rauigkeiten des Stahls L485MB, erkennt man, dass auch hier das  $\text{CO}_2$  aus den tiefen „Poren“ des raueren Materials (mit Schleifpapier der Körnung 180 aufgeraut) eine Sperrschicht bildet und die Korrosion und somit die Kontaktwinkelabnahme verlangsamt. Bei polierten Oberflächen hingegen kommt das mit  $\text{CO}_2$  angereicherte Wasser direkt in Kontakt mit dem Metall und beginnt zu korrodieren, wodurch der Kontaktwinkel rasch abnimmt. Bei diesem Material wirkt ein hoher Druck über die Vergrößerung des Kontaktwinkels korrosionshemmend. Des Weiteren verändert sich der Kontaktwinkel bei höherem Druck langsamer: Bei 5 MPa ändert sich beispielsweise der Kontaktwinkel innerhalb von 10 min um  $30^\circ$  und bei 20 MPa um  $20^\circ$ . Somit tritt bei höheren Drücken die Änderung hin zur besseren Benetzung nach einem längeren Zeitraum auf. Werden dem reinen  $\text{CO}_2$  die Begleitstoffe  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zugemischt, führt dies zu einer beschleunigten Abnahme des Kontaktwinkels, wobei dieser Effekt leicht verzögert eintritt (nach circa 1 min).

#### 4.1.6 Hydratbildung und Phasenverhalten

*S. Schulz, S. Knauer, ET*

Je nach Druck- und Temperaturbedingungen kann es zur Ausbildung von Gashydraten aus feuchten  $\text{CO}_2$ -Phasen kommen (z. B. ULLRICH 2005). Die Kristallisation beginnt dabei an der Dreiphasenkontaktlinie der kondensierten Tropfen. Auch wenn die herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen im Gebiet der möglichen Hydratbildung liegen, kommt es meist zu einer verzögerten Keimbildung. Als potenzielle Kristallisationskeime fungieren dabei Verschmutzungen, Oxide und Unebenheiten auf der Stahloberfläche.

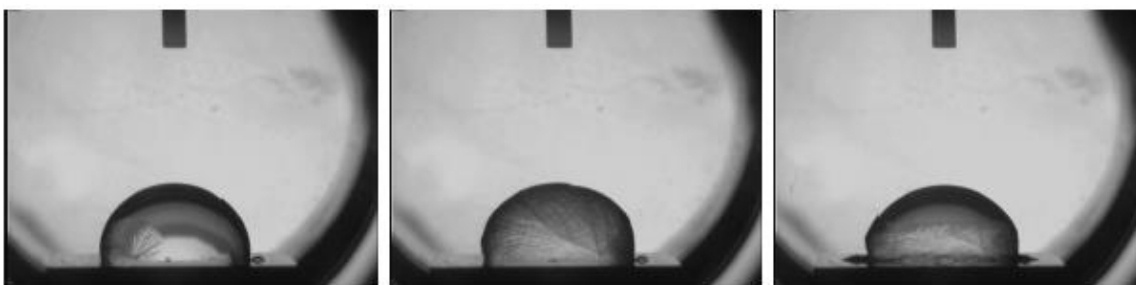


Abb. 13:  $\text{CO}_2$ -Gashydratbildung an der Oberfläche eines Wassertropfens in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre auf dem Werkstoff L485MB bei  $p = 10 \text{ MPa}$  und  $T = 278 \text{ K}$  nach 133 s (links), 136 s (Mitte) und nach 220 s (rechts).

In den betrachteten Szenarien werden die  $\text{CO}_2$ -Pipelines unter Druck- und Temperaturbedingungen im Gebiet möglicher  $\text{CO}_2$ -Gashydratbildung betrieben, insbesondere bei Temperaturen  $< 288 \text{ K}$  (siehe Bsp. in Abb. 13). Da Hydrate beispielsweise zu Verstopfungen oder Schäden an Kompressoren bzw. Pumpen führen können, sind die gewonnenen Erkenntnisse relevant zur Verhinderung der Hydratbildung.

Das Phasenverhalten des  $\text{CO}_2$ -Stroms, d. h. die Grenze des Mehrphasengebietes zwischen  $\text{CO}_2$  (mit Begleitstoffen) als Fluid hoher bzw. geringer Dichte, spielt eine wichtige Rolle für das Pipelinedesign (vgl. Kap. 4.1.1). Da die Anwesenheit von Begleitstoffen dazu führt, dass sich das Mehrphasengebiet aufweitet, insbesondere, dass sich die Siedelinie zu höheren Drücken verschiebt, muss das Phasenverhalten in dem relevanten Druck- und Temperaturbereich detailliert bekannt sein. Die Messung des Phasenverhaltens der komplexen reduzierenden  $\text{CO}_2$ -Mischung (Kap. 2.1.2) haben gezeigt, dass die Zugabe von  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Ar}$  zu einer Aufweitung des Zweiphasengebietes zu höheren Drücken hin in der Nähe des kritischen Punktes im Vergleich zu einer Mischung aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  führt. Somit muss vor allem bei diesen Begleitstoffen darauf geachtet werden, dass der Mindestdruck nicht unterschritten wird und damit gewährleistet ist, dass der  $\text{CO}_2$ -Strom als einphasiges Fluid transportiert wird. Im Gegensatz hierzu ist bei der komplexen oxidierenden Mischung (siehe Kap. 2.1.2) das Zweiphasengebiet leicht verengt im Vergleich zu der vereinfachten Mischung aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ , was zur Vermeidung der Ausbildung einer zweiten Fluidphase (= Fluid geringer Dichte) weniger kritisch ist.

#### 4.1.7 Korrosion metallischer Werkstoffe

*D. Bettge, Q.-H. Le, R. Bäßler, BAM*

In diesem Kapitel wird unter Verwendung des Ausgangsszenarios (siehe Kap. 2.1) der Einfluss von Begleitstoffen und die Zusammenführung unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Ströme auf das Korrosionsverhalten der Rohrleitungswerkstoffe untersucht. Ein erheblicher Teil der Transportpipeline verläuft auf dem Meeresboden vor der Küste, wo die Temperatur nur ca. 278 K beträgt. Dadurch besteht die Gefahr, dass sich Säuren aufgrund von Kreuzreaktionen zwischen SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> und Wasser bilden und lokal kondensieren (siehe Kap. 4.1.4). Um mögliche Korrosionsprozesse in der Pipeline genauer zu verstehen, wurden nicht nur CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen mit variierenden Konzentrationen der Begleitstoffe, sondern auch die Auswirkungen von Temperatur und Rauheit der Metalloberfläche auf die Korrosion untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl unter hohem Druck mit und ohne Strömung als auch drucklos (Screening- und elektrochemische Experimente) durchgeführt. Details sind in BETTGE et al. (2019) zu finden.

Tab. 7: Untersuchte Werkstoffe.

Werkstoffnummer	Kurzname	Bemerkungen
1.8977	L485MB / X70	Pipeline-Werkstoffe, kommerziell im Einsatz, unterschiedliche Festigkeiten
1.0582	L360NB / X52	
1.4562	X1NiCrMoCu32-28-7	Austenitisch; Referenz-Werkstoff

##### 4.1.7.1 Säurekorrosion

*D. Bettge, Q.-H. Le, R. Bäßler, BAM*

Nach aktuellem Stand der Wissenschaft ist die Korrosion in CO<sub>2</sub>-Transport-Pipelines vernachlässigbar, solange der H<sub>2</sub>O-Gehalt des CO<sub>2</sub>-Stroms deutlich unter der maximal löslichen Menge liegt. Bei einem Druck von 10 MPa und im Temperaturbereich von 277 K bis 298 K beträgt die Löslichkeit von H<sub>2</sub>O in reinem CO<sub>2</sub> ca. 1900 bis 3200 ppm<sub>v</sub>. Bei Anwesenheit von Begleitstoffen wie SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zusätzlich zu H<sub>2</sub>O können sich HNO<sub>3</sub> (Salpetersäure), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Schweflige Säure) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Schwefelsäure) bilden (siehe Kap. 4.1.4). Es wurden elektrochemische Versuche (T = 278 K, drucklos) und Auslagerungsversuche (T = 278 K) mit den Pipelinestählen (L485MB, L360NB und Alloy 31/1.4562) in künstlichen Säurekondensaten mit unterschiedlichen Verhältnissen von HNO<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt. In beiden Fällen wurde sowohl die Korrosion in Tropfen (Form der Säurekondensation, wenn es sehr wenig Wasser gibt) als auch in Lösung (Säurekondensation bei hohem Wassergehalt im CO<sub>2</sub>-Strom) untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Prüfkörper in Säuren aktiv korrodieren. Im Fall von Tröpfchen blieb das gebildete Korrosionsprodukt auf der Oberfläche, während in der Lösung die

Reaktionsprodukte in der Flüssigkeit gelöst wurden und die Metalloberfläche für neu-transportierte Reaktanten verfügbar war. Somit wiesen die der Lösung ausgesetzten Prüfkörper stets einen niedrigeren Wechselstromwiderstand (Impedanz) und daher eine höhere Korrosionsrate auf als diejenigen, die Tröpfchen ausgesetzt waren (Abb. 14). Oberflächenmessungen zeigten, dass ein Kondensat, das nur  $\text{HNO}_3$  enthält, gleichmäßige Korrosion verursacht, während lokale Korrosion an den Prüfkörpern beobachtet wurde, die schwefelsäurehaltigem Kondensat ausgesetzt waren.

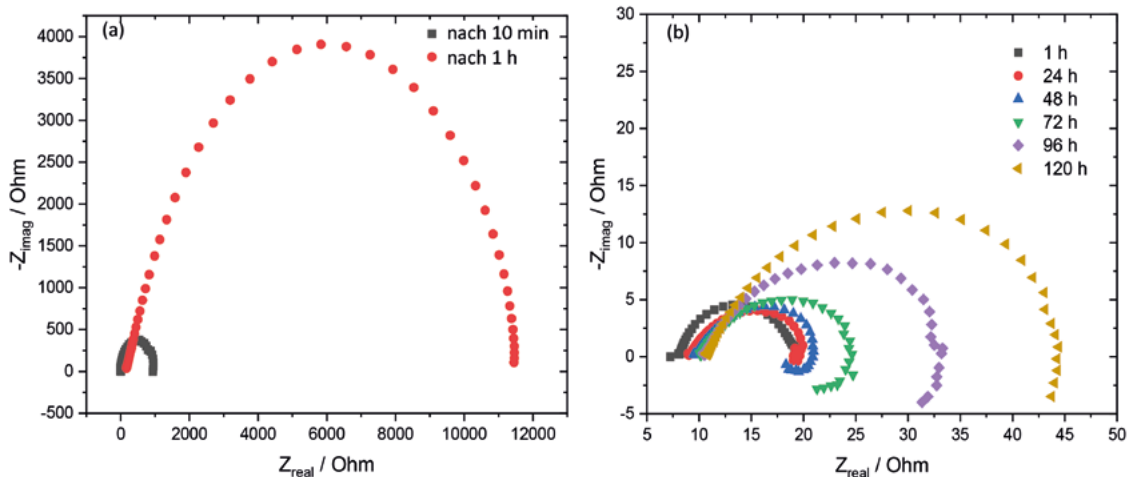


Abb. 14: Impedanzspektren des Werkstoffs L485MB in  $\text{CO}_2$ -gesättigten Säuretropfen (a) und (b) in 500 mL Säurelösung (114 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 18,4 mmol  $\text{HNO}_3$ , pH 2,13 bei  $T = 278 \text{ K}$ , drucklos) zu verschiedenen Versuchszeitpunkten.

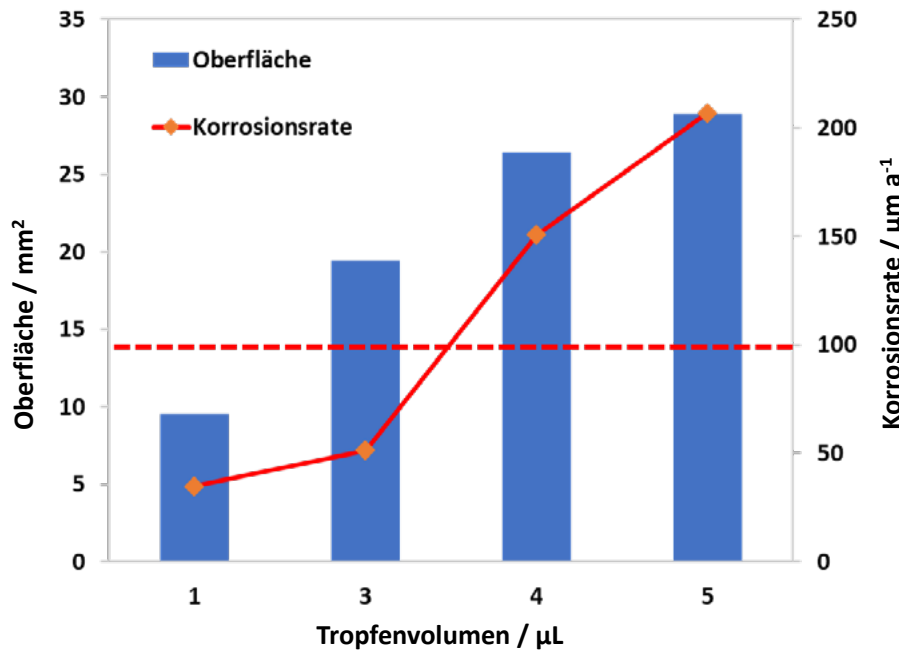


Abb. 15: Histogramm zur Abhängigkeit der Korrosionsrate des Werkstoffs L485MB vom Tropfenvolumen. Versuchsbedingung: 220 ppm<sub>v</sub>  $\text{SO}_2$ , 6700 ppm<sub>v</sub>  $\text{O}_2$ ,  $T = 278 \text{ K}$ ,  $p = 5 \text{ MPa}$ . Als Oberfläche ist die vom Tropfen bedeckte Oberfläche des Prüfkörpers angegeben. Die gestrichelte Linie gibt die maximale, als akzeptabel angesehene Korrosionsrate von  $100 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  an.

Die Korrosionsrate bei weiteren Auslagerungsversuchen ( $T = 278 \text{ K}$ ,  $p = 5 \text{ MPa}$ ) mit einem Wassertropfen auf der Metalloberfläche in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  war stark vom Tropfenvolumen abhängig (Abb. 15).

Insgesamt hingen die Korrosionsraten sowie die Korrosionsprodukte im Test mit Wasser in der  $\text{CO}_2$ -Phase von der Temperatur und sehr stark von der Art der Begleitstoffe und deren Konzentration ab (Tab. 8): Waren keine Begleitstoffe vorhanden, so wurden bei einem Wassergehalt von bis zu  $200 \text{ ppm}_v$  keine Korrosionserscheinungen an dem Pipelinestahl L485MB festgestellt. Die aus dem Ausgangsszenario abgeleitete  $\text{CO}_2$ -Strom-Zusammensetzung (Kap. 2.1.2) führte zu einer sehr niedrigen Korrosionsrate, solange die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration in der  $\text{CO}_2$ -Phase  $\leq 200 \text{ ppm}_v$  war. Somit ist unter diesen Bedingungen der Werkstoff L485MB beständig. In allen untersuchten Fällen mit Gegenwart von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  war der pH-Wert des gebildeten Kondensats so niedrig ( $\text{pH} < 2,5$ ), dass sich keine schützende Eisenkarbonatschicht bilden konnte.

Tab. 8: Ergebnisse von Auslagerungsversuchen des Werkstoffs L485MB mit verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Begleitstoff-Mischungen.

T	$\text{O}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Korr. Rate	Korrosionsprodukte und deren Aussehen
K	$\text{ppm}_v$	$\text{ppm}_v$	$\text{ppm}_v$	$\text{ppm}_v$	%	$\text{ppm}_{\text{mol}}$	$\mu\text{m/a}$	
288	6700	220				200	$27,46 \pm 1,00$	$\text{FeSO}_3/\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Schicht mit gewachsenem kugel-/ fadenförmig Eisenoxid
278	6700	220				200	$25,59 \pm 2,46$	$\text{FeSO}_3/\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , schwarze Schicht
278	6700	220				5	$6,19 \pm 0,05$	$\text{FeSO}_3/\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , schwarze Pünktchen
278	6700	70				200	$3,33 \pm 1,32$	$\text{FeSO}_3/\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , schwarze dünne Schicht mit Pünktchen
278	6700	70	100			200	$5,70 \pm 1,68$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_x$ , $\text{FeSO}_3/\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , schwarze und helle gelbe Schicht mit Pünktchen.
278	6700	70	100	50	1	200	$12,07 \pm 0,51$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_x$ , $\text{FeSO}_3/\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Schicht mit gewachsenem rohrförmigen Eisenoxid
278				50	1	200	$4,44 \pm 0,91$	Schwarze hauchdünne Schicht

#### 4.1.7.2 Screening-Experimente

D. Bettge, Q.-H. Le, R. Bäßler, BAM

Screening-Experimente wurden unter Normaldruck und Temperaturen von 278 K und 298 K, 100 % relativer Feuchte, über einen Zeitraum von 168 h mit dem Pipelinewerkstoff L485MB durchgeführt. Dabei wurde der Werkstoff im Reaktor langsam mit einer  $\text{CO}_2$ -Begleitstoff-Mischung überströmt (1,5 L/min). Es kamen fünf unterschiedliche Mischungen zum Einsatz:



200 ppm<sub>v</sub> SO<sub>2</sub> + 6700 ppm<sub>v</sub> O<sub>2</sub>, 1000 ppm<sub>v</sub> NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (Konz. wie eben), SO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (Konz. wie eben), 200 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S + 10000 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub> sowie SO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub> (Konz. wie vorher) Unter den genannten Bedingungen wurden je nach eingesetzter CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung unterschiedliche Korrosionstypen und -raten beobachtet (Abb. 16). Die Korrosionsschichten waren nanokristallin bis amorph. Waren SO<sub>2</sub> (und H<sub>2</sub>S) im CO<sub>2</sub>-Strom enthalten, bildeten sich vor allem Sulfate. In Anwesenheit von nur NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> entstanden dagegen vorzugsweise Hydroxide. Im Vergleich zu der höheren Temperatur (298 K) führte die tiefere Temperatur von 278 K wegen stärkerer Säurekondensation zu höheren Korrosionsraten. Reduzierende Begleitstoffe führten zu einer geringeren Dicke der gleichmäßigen Korrosionsschicht, dafür aber zusätzlich zu Lochkorrosion.

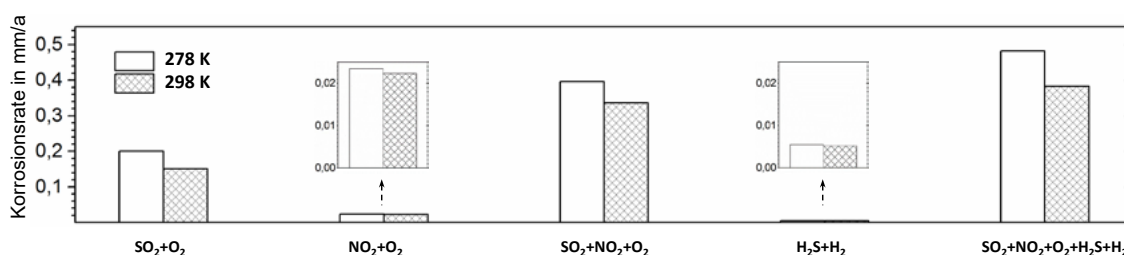


Abb. 16: Korrosionsraten der bei T = 278 K bzw. 298 K in CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Zusammensetzung ausgelagerten Proben (Werkstoff L485MB).

#### 4.1.7.3 Korrosion unter hohen Strömungsgeschwindigkeiten

*D. Bettge, Q.-H. Le, R. Bäßler, BAM*

In zwei Hochgeschwindigkeits-/Hochdruckprüfständen wurden bei Temperaturen von 278 K und 313 K Korrosionsexperimente durchgeführt (Tab. 9).

Tab. 9: Versuchsbedingungen für Korrosionsexperimente unter hohen Strömungsgeschwindigkeiten (vgl. Tab. 2).

CO <sub>2</sub> mit Begleitstoffen	Oxi-Mischung	Red-Mischung	Mix-Mischung	Experimentierbedingungen
SO <sub>2</sub> in ppm <sub>v</sub>	70	-	70	Temperatur: 278 K und 313 K Druck: 10 MPa Dauer: 300 bis 1000 h Werkstoff: L485MB Strömungsgeschwindigkeit: 4 L/min
NO <sub>x</sub> in ppm <sub>v</sub>	100	-	100	
O <sub>2</sub> in ppm <sub>v</sub>	6700	-	6700	
H <sub>2</sub> S in ppm <sub>v</sub>	-	50	50	
H <sub>2</sub> in ppm <sub>v</sub>	-	10000	10000	
H <sub>2</sub> O in ppm <sub>v</sub>			50	

Beispiele für das makroskopische Aussehen von Probenscheiben des Werkstoffs L485MB nach den Experimenten zeigt Abb. 17. Die Oberfläche der Probenscheiben hat je nach den eingesetzten Bedingungen eine charakteristische Struktur angenommen (ohne Abb.;

Details sind in BETTGE et al. (2019) zu finden). Korrosionsprodukte aus gemischten CO<sub>2</sub>-Strömen waren dicker und kompakter als solche aus reduzierenden oder oxidierenden CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen.

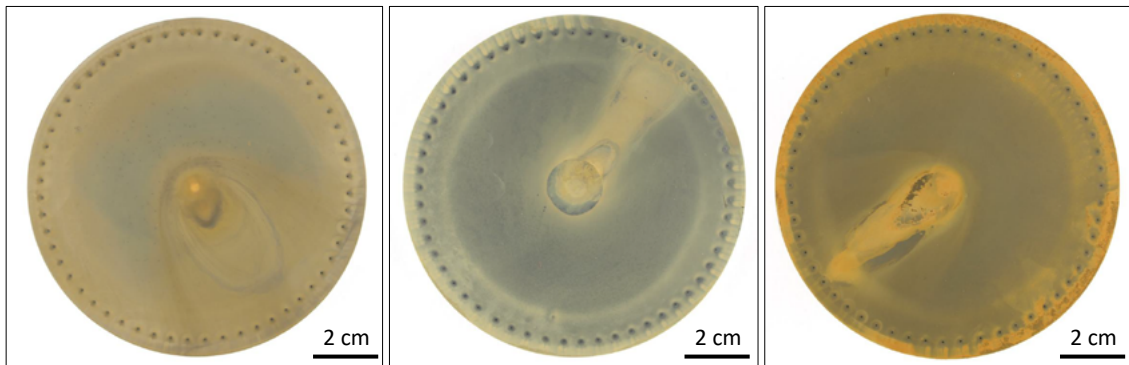


Abb. 17: Makrofotos der Probenoberflächen des Pipelinestahls L485MB nach Korrosionsexperimenten bei T = 278 K und p = 10 MPa nach 1000 h in (von links nach rechts) reduzierenden, oxidierenden oder gemischten CO<sub>2</sub>-Strömen (siehe Tab. 9).

Nach den Tests mit oxidierenden, reduzierenden und gemischten CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Mischungen wurden Versuchsreihen mit alternierend oxidierenden und reduzierenden Mischungen gefahren (jeweils 500 h). Wechsel von oxidierender CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung auf reduzierende und umgekehrt führten zu keinem großen Unterschied in den Korrosionserscheinungen im Vergleich zum oxidierenden CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch, was auf die dominierende Wirkung der oxidierenden Begleitstoffe und der gebildeten Säuren hindeutet. Der Pipelinestahl L485MB zeigte unter den genannten Bedingungen keine örtliche, sondern langsame, flächige Korrosion, so dass ein Einsatz dieses Werkstoffs in der Praxis unter den in CLUSTER betrachteten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen als praktikabel eingeschätzt wird.

## 4.2 Schiffstransport

*F. Engel, TUHH*

Für den CO<sub>2</sub>-Transport von der Küste zur Injektionsstelle im Meeresgebiet kommen sowohl Pipelines als auch Schiffe in Betracht. Für weiterführende Informationen über die Auslegung und Charakteristika solcher CO<sub>2</sub>-Transportschiffe siehe ENGEL (2019). Die Vorteile des Schiffstransports liegen in dessen Flexibilität hinsichtlich der Transportkapazität sowie der angebundenen CO<sub>2</sub>-Quellen und CO<sub>2</sub>-Senken. Für die Untersuchungen des Schiffstransports wurde angenommen, dass der CO<sub>2</sub>-Strom vor dem Schiffstransport per Onshore-Pipeline transportiert wurde (siehe Kap. 2.1), so dass die Entwicklung einer entsprechenden Übergabestelle notwendig war.

#### 4.2.1 Übergabestelle Pipeline – Schiff

*F. Engel, TUHH*

Die auszulegende Übergabestelle Pipeline-Schiff besteht im Wesentlichen aus einer Verflüssigungsanlage und einem Onshore-Zwischenspeicher. Für die Verflüssigungsanlage wurde ein geeigneter Prozess entwickelt und dessen Energiebedarf bestimmt. Außerdem wurde die benötigte Kapazität der landseitigen Zwischenspeichertanks ermittelt. Während der Energiebedarf der Verflüssigung nur von der Prozesskonfiguration und dem Eingangsmassenstrom aus der Pipeline abhängt, kann die Größe der Onshore-Zwischenspeicheranlage nicht unabhängig von den nachgeschalteten Komponenten der Schiffs-transportkette (Beladung, Transport und Entladung bzw. Injektion) dimensioniert werden. Aus diesem Grund wurde ein Logistikmodell entwickelt (Kap. 4.2.2).

Der Schiffstransport von CO<sub>2</sub> wird bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um einen möglichst niedrigen Transportdruck und damit möglichst geringe Investitionskosten für die CO<sub>2</sub>-Tanks zu erreichen (HAN et al. 2015, SEEVAM et al. 2010, IEAGHG 2004, ZEP 2011). In CLUSTER wurde eine Transporttemperatur von 223 K angenommen, da diese Temperatur in der Literatur für den großtechnischen CO<sub>2</sub>-Transport empfohlen wird (Øi et al. 2016, ENGEBO & AHMED 2012, STOLTEN & SCHERER 2011, Yoo et al. 2013). Mit Ausnahme des CO<sub>2</sub>-Stroms aus der Pre-Combustion-Capture-Technologie können alle betrachteten CO<sub>2</sub>-Ströme bei dieser Temperatur transportiert werden (für Details siehe ENGEL 2019).

Verflüssigungsprozesse lassen sich in geschlossene und offene Prozesse unterteilen. In ENGEL (2019) wurde gezeigt, dass für die im Projekt betrachteten CO<sub>2</sub>-Ströme mit Begleitstoffen offene Prozesse nicht geeignet sind. Aus diesem Grund wurden nur geschlossene Prozesse untersucht und im Hinblick auf einen möglichst geringen Energiebedarf optimiert.

In Abb. 18 sind die Energiebedarfe der optimierten geschlossenen Prozesse sowie der Einfluss der einzelnen Optimierungsmaßnahmen dargestellt. Die einzelnen Optimierungsmaßnahmen sind detailliert in ENGEL (2019) erläutert. Der minimale spezifische Energiebedarf der optimierten geschlossenen Prozesse beträgt je nach Anzahl der Stufen (2- oder 3-stufig) und CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung zwischen 7,3 kWh/t Fluid (aus CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen) und 10,8 kWh/t Fluid (Abb. 18).

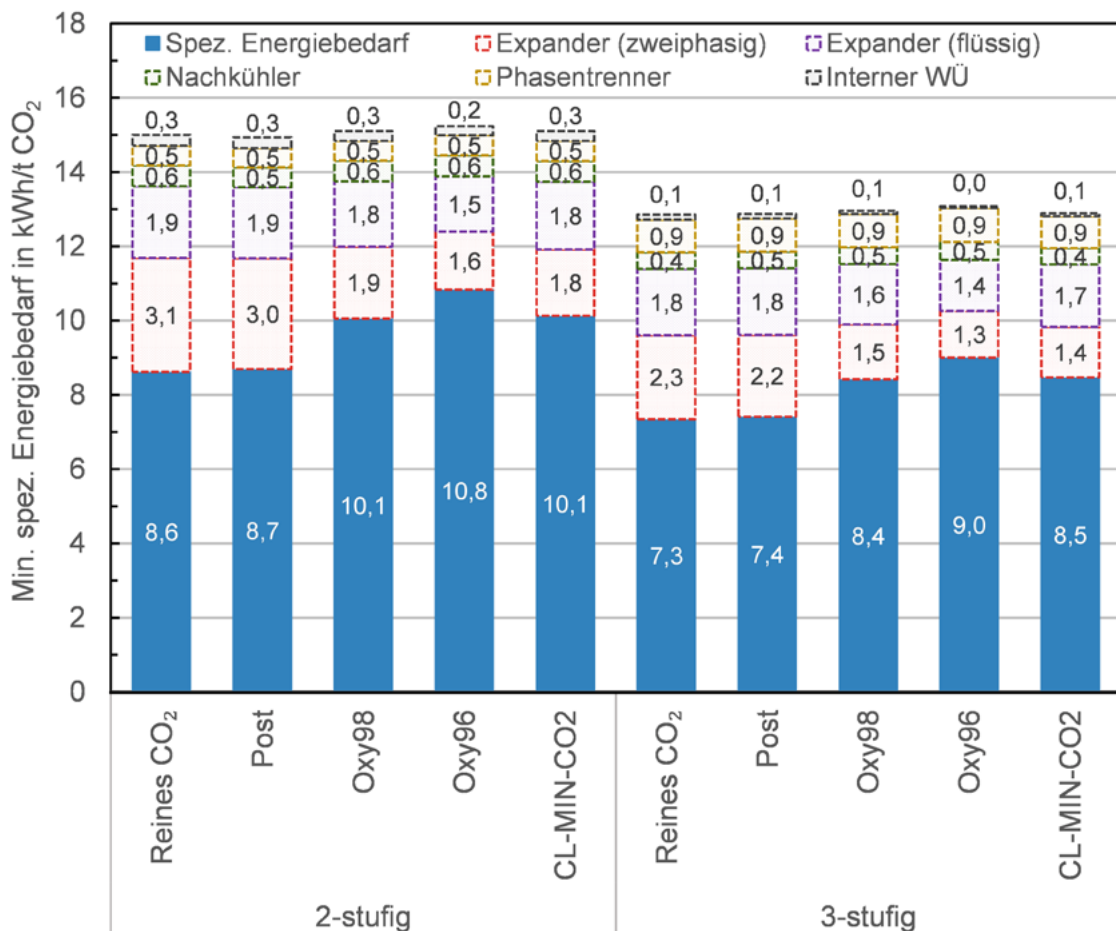


Abb. 18: Energiebedarfe der optimierten geschlossenen Prozesse und Einfluss der einzelnen Optimierungsmaßnahmen für verschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen (Post = Post-Combustion Capture; Oxy98 = CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Oxyfuel-Technologie mit GPU und 98 % CO<sub>2</sub>-Reinheit; Oxy96 = CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Oxyfuel-Technologie mit GPU und 96 % CO<sub>2</sub>-Reinheit; CL-MIN-CO<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>-Reinheit im Pipelinenetz mit den höchsten erwarteten Anteilen an Begleitstoffen während des Referenzjahres 2016). Die blauen Balken repräsentieren den minimalen spezifischen Energiebedarf, wenn alle Optimierungsmaßnahmen umgesetzt werden, die übrigen Balken illustrieren den Einfluss einer Optimierungsmaßnahme.

#### 4.2.2 Logistikmodell

*F. Engel, TUHH*

Das entwickelte Logistikmodell wurde genutzt, um die einzelnen Komponenten der Schiffstransportkette zu dimensionieren und den Energiebedarf für die Verflüssigung, die Boil-off-Gas-Rückverflüssigung und die Injektion zu bestimmen. Die Modellierung ist detailliert in ENGEL (2019) beschrieben. Um die Auswirkungen verschiedener CO<sub>2</sub>-Mengen und Begleitstoffe auf die einzelnen Komponenten der Transportkette analysieren zu können, wurde das Logistikmodell exemplarisch auf drei verschiedene Szenarien angewandt: „1 Mt/a - Reines CO<sub>2</sub>“, „2 Mt/a - Oxy98“ und „20 Mt/a - Cluster“. Im Szenario „1 Mt/a - Reines CO<sub>2</sub>“ wird ein reiner, konstanter CO<sub>2</sub>-Massenstrom von 1 Mt/a angenommen. Das

Szenario „2 Mt/a - Oxy98“ basiert auf einem SK-Oxy-Kraftwerk mit der – gemäß dem Ausgangsszenario – CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Oxy98“. Das Szenario „20 Mt/a - Cluster“ entspricht der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung und dem Pipelinemassenstrom des Ausgangsszenarios. Andere Parameter wurden z. T. abweichend vom Ausgangsszenario gewählt. Die wesentlichen Parameterwerte der drei Szenarien sind in Tab. A1 im Anhang zusammengefasst.

In der graphischen Darstellung der Zeitpläne für die drei betrachteten Szenarien (Abb. 19) ist zu erkennen, dass das Szenario „1 Mt/a - Reines CO<sub>2</sub>“ und das Szenario „20 Mt/a - Cluster“ die gleiche Umlaufzeit und den gleichen Zeitplan haben. Obwohl beide Szenarien sich nicht nur in der Auslegungskapazität, sondern auch bei der Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms und bei den CO<sub>2</sub>-Einspeisecharakteristiken (konstanter oder variabler Massenstrom) unterscheiden, ist lediglich die transportierte Menge für die Bestimmung des Transport-Zeitplans und der Netto-Kapazitäten der Komponenten relevant. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der CO<sub>2</sub>-Ströme und die unterschiedlichen Einspeisecharakteristika der CO<sub>2</sub>-Emittenten haben nur geringe Auswirkungen auf den Energiebedarf der gesamten Transportkette. Details dazu werden in ENGEL (2019) diskutiert. Im Szenario „2 Mt/a - Oxy98“ kann die Entladedauer durch die Nutzung eines Offshore-Zwischenspeichers (= weiteres, fest verankertes Tankschiff) unabhängig vom Injektionsmassenstrom reduziert werden. Im Vergleich zu den anderen beiden Szenarien wird dadurch eine geringere Umlaufzeit erreicht, so dass für eine bestimmte Transportkapazität geringere Schiffs- und Onshore-Zwischenspeicherkapazitäten als in den anderen beiden Szenarien benötigt werden.

Die Injektion von zyklisch fluktuierenden Massenströmen wird genauer in Kap. 5.2 behandelt.

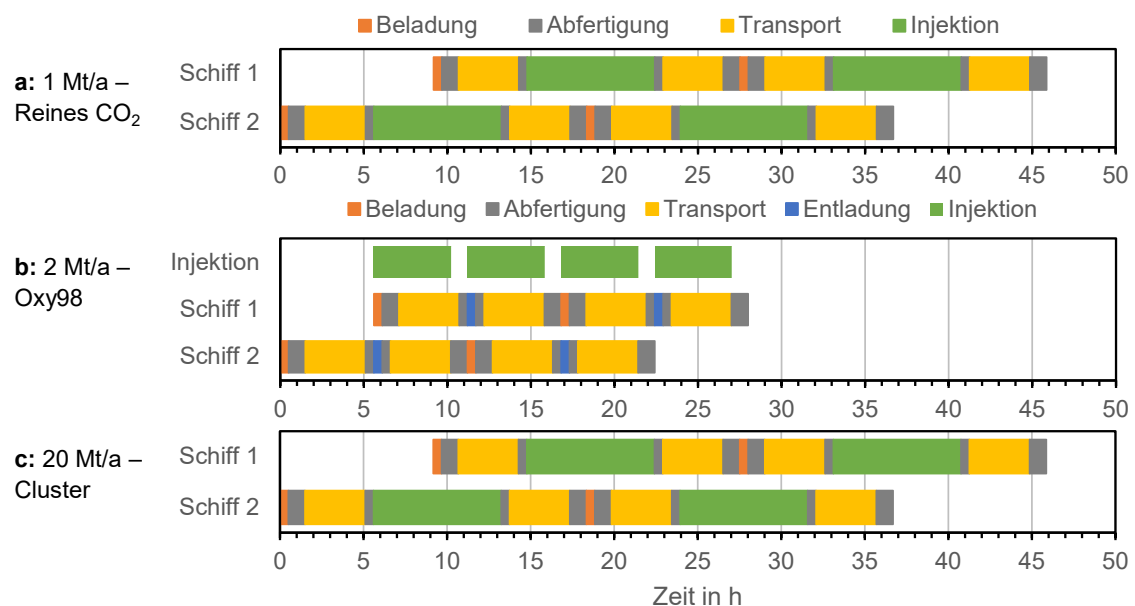


Abb. 19: Betriebsverläufe in den Transportketten der drei betrachteten Beispielszenarien. Der Anschaulichkeit halber sind jeweils zwei Fahrtzyklen dargestellt.

### 4.3 **Techno-ökonomische Betrachtungen**

*F. Engel, TUHH; M. Pumpa, DBI*

Die Kosten der Transportkette wurden zum einen aus den Installations- und Betriebskosten der technisch notwendigen Rohrleitungen (Onshore und Offshore), den Installations- und Betriebskosten von Zwischenverdichtungsanlagen und dem Energieaufwand für die Kompression der CO<sub>2</sub>-Ströme bei den Emittenten ermittelt. Zum anderen wurden alternativ zum Transport in einer Offshore-Pipeline die Kosten eines Transportes per Schiff zur Injektionsstelle, komplett mit Kosten für eine Zwischenspeicherung onshore, Verflüssigung, Verladung, Schiffstransport und Injektion analysiert.

#### 4.3.1 **Pipelinetransport**

*M. Pumpa, DBI*

In Kap. 4.1.1 wurde gezeigt, dass die Aufreinigung der CO<sub>2</sub>-Ströme dazu führen kann, dass zwar keine kleineren, dafür aber Rohrleitungen mit geringeren Wandstärken verlegt werden können. Die Materialkosten der Rohrleitungen (L485MB/X70) sind verantwortlich für weniger als 12 % der Gesamtkosten. Dieser Anteil ist umso geringer, je kleiner die Rohrleitung ist – bei den kleineren Zuleitungen im Sammelnetz sind es unter 6 %. Die gesamten Kosten für den Transport ergeben sich zusätzlich zu den Investitionskosten (Capital Expenditure – CAPEX) und den Betriebskosten (Operational Expenditure – OPEX) der Leitungssysteme aus den CAPEX und OPEX der Zwischenverdichter und Pumpen entlang der Transportleitung und den Betriebskosten der Kompressoren bei den Emittenten. Abb. 20 zeigt die spezifischen Kosten für den Transport einer Tonne CO<sub>2</sub> in den verschiedenen Energieversorgungsszenarien, jeweils für die simulierte, variierende CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung und einmal für einen Transport von 100 % CO<sub>2</sub>. Es ist zu sehen, dass die Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms bei den vorliegenden Anteilen von Begleitstoffen (< 2 Vol.-%) auf die Gesamtkosten des Transportes einen vernachlässigbaren Einfluss hat. Als kostentreibende Faktoren wurden in den Untersuchungen die Betriebskonzepte und die Rahmenparameter (zugelassene Strömungsgeschwindigkeit, Mindestdruck) des Transportsystems identifiziert. Auf die Sensitivität gegenüber den Rahmenparametern wird in Kap. 7 weiter eingegangen.

Der Anstieg der spezifischen Transportkosten in den Energieversorgungsszenarien im Vergleich zum Ausgangsszenario ist auf eine geringere Auslastung der auf den maximalen, auftretenden Massenstrom ausgelegten Rohrleitungen bei größeren Anteilen der Stromerzeugung aus Erneuerbaren Energiequellen zurückzuführen (vgl. Kap. 3.3). Das Szenario „Keine BK“ bildet dabei eine Ausnahme, da hier die Braunkohlekraftwerke durch fossil-befeuerte Kraftwerke mit anderen Abscheidetechnologien und geringeren Lasten

ersetzt wurden. Durch die geringeren maximalen Pipelinemassenströme werden entlang der Transportwege von diesen Kraftwerken vom Algorithmus kleinere Rohrleitungen mit geringeren Durchmessern ausgewählt. In diesen kleineren Rohrleitungen herrschen im Mittel höhere Strömungsgeschwindigkeiten und damit größere Druckverluste als in den entsprechenden Leitungen im Ausgangsszenario. Dies führt dazu, dass bei den anderen Emittenten, deren Lastprofile in beiden Energieversorgungsszenarien gleich geblieben sind, höhere Drücke aufgebracht werden müssen und somit der Energieaufwand für die Kompression insgesamt (= blauer Anteil in Abb. 20) merklich steigt. Dies verdeutlicht, dass es für eine wirtschaftliche Betrachtung des Transportprozesses wichtig ist, die Auslegungsparameter auf die zu erwartenden Stoffmengen bzw. Massenströme anzupassen.

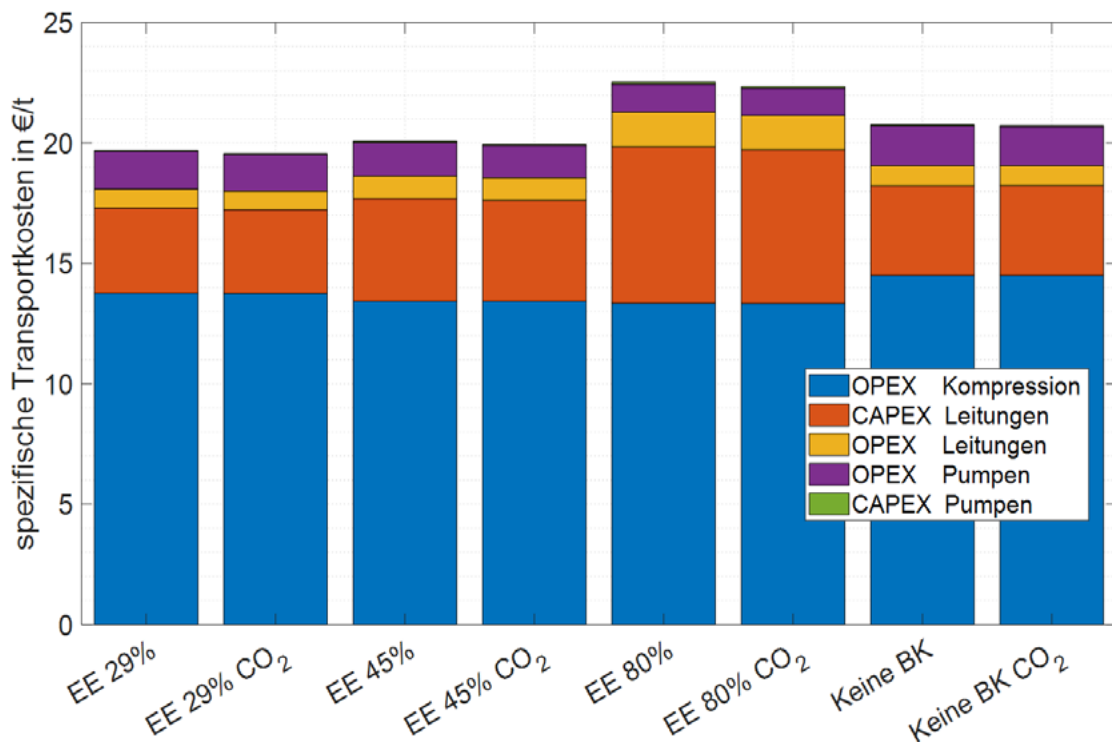


Abb. 20: Spezifische Transportkosten (pro t Fluid aus CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen) bei einer Auslegung der Rohrleitungen auf den maximal auftretenden Pipelinemassenstrom in den verschiedenen Energieversorgungsszenarien („EE 29 %“, „Keine BK“, „EE 45 %“, „EE 80 %“) – Vergleich zwischen Transport von reinen (Zusatz „CO<sub>2</sub>“ in Beschriftung) und unreinen CO<sub>2</sub>-Strömen (ohne Zusatz).

Es wird aus Abb. 20 deutlich, dass die Auslastung des Pipelinesystems eine wesentlich größere Rolle für die Gesamtkosten spielt als die Reinheit des CO<sub>2</sub>-Stromes. Aus diesem Grund wurden in Kap. 7 Betriebskonzepte in die Betrachtung einbezogen, in denen die auftretende Variation der Massenströme durch zusätzliche Röhrenspeicher an Land eingegrenzt wurde. Potenziell könnte ein Standort für derartige Speicher an der Übergabestelle vom Sammelnetz zur Sammelpipeline existieren. Weitere Einzelheiten sind in PUMPA et al. 2019 zu finden.

### 4.3.2 Schiffstransport

F. Engel, TUHH

Die Kosten für den Schiffstransport wurden mit der Methode der *Levelised Costs of Transportation (LCoT)* berechnet. Die *LCoT* setzen sich aus den durch das eingesetzte Kapital entstehenden Kosten (Capital Expenditures, CAPEX) sowie den Betriebskosten (Operating Expenditures, OPEX) zusammen. Berechnet wurden die anteiligen Kosten für die gesamte Kette, bestehend aus der Verflüssigung, der Onshore-Zwischenspeicherung, der Beladung, dem Transport, ggf. der Offshore-Zwischenspeicherung (Szenario „2 Mt/a – Oxy98“) und der Entladung und Injektion. Das Vorgehen bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung und die dazugehörigen Annahmen sind in KATHER et al. (2019) im Detail aufgeführt. Für die betrachtete Transportstrecke von 100 km und Transportmengen zwischen 1 Mt/a und 20 Mt/a sind zwei Schiffe ausreichend. Im Gegensatz dazu wäre für den Transport von 20 Mt/a bei einer Transportstrecke von 1000 km eine größere Anzahl an Schiffen erforderlich (KATHER et al. 2019).

Abb. 21 zeigt die spezifischen Transportkosten (LCoT) bei einer Transportdistanz von 100 km für die drei in Kap. 4.2.2 eingeführten Szenarien „1 Mt/a - Reines CO<sub>2</sub>“, „2 Mt/a - Oxy98“ und „20 Mt/a - Cluster“. Die Kosten der einzelnen Prozessabschnitte sind dabei in Kapital- und Betriebskosten unterteilt, wobei die CAPEX als ganzfarbige Anteile und die OPEX als Farbgitter dargestellt sind. Die Transport-Gesamtkosten pro Jahr betragen damit für das zum Ausgangsszenario analoge Szenario „20 Mt/a - Cluster“ 68 Mio. €.

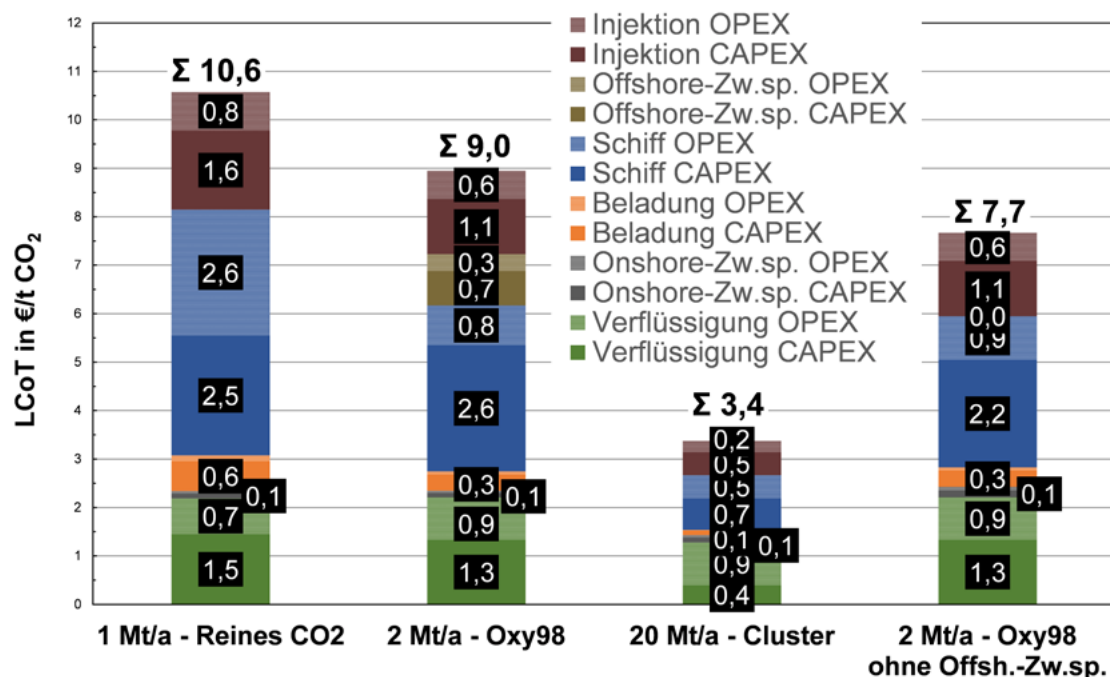


Abb. 21: Spezifische Transportkosten (LCoT) für den Schiffstransport unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Mengen für die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Szenarien (Transportstrecke von 100 km). Der Vergleich zu einem Szenario „2 Mt/a - Oxy98“ ohne Offshore-Zwischenspeicher ist auch angezeigt.



Abb. 21 zeigt, dass mit steigender transportierter CO<sub>2</sub>-Menge für die betrachteten Szenarien deutliche Skalierungseffekte auftreten. So sind die spezifischen Gesamtkosten beim Szenario „20 Mt/a - Cluster“ ca. 68 % geringer als im Szenario „1 Mt/a - Reines CO<sub>2</sub>“, während sie sich im Szenario „2 Mt/a - Oxy98“ nur um etwa 15 % im Vergleich zum Szenario „1 Mt/a - Reines CO<sub>2</sub>“ verringern. Im Szenario „2 Mt/a - Oxy98“ wird ein weiteres (also drittes) Schiff als Offshore-Zwischenspeicher benötigt, dessen zusätzliche Investitionskosten ca. 0,7 €/t CO<sub>2</sub> betragen. Ohne Offshore-Zwischenspeicher müssten alternativ die Kapazitäten der zwei vorhandenen Schiffe erhöht werden. In Abb. 21 ist erkennbar, dass dann für das Szenario „2 Mt/a – Oxy98“ die LCoT ohne Offshore-Zwischenspeicher ca. 1,3 €/t CO<sub>2</sub> kleiner sind. Das liegt daran, dass bei einer Erhöhung der Schiffskapazität deutliche Skalierungseffekte auftreten, während die Dimensionierung der Verflüssigung und der Injektion und damit die aus ihnen resultierenden Kosten unverändert bleiben. Darüber hinaus ist es effizienter, eine geringere Anzahl an Schiffen mit höherer Kapazität einzusetzen, weil mit jedem An- und Ablegemanöver im Hafen bzw. an der Injektionsstelle Zeit verloren geht. Die Ergebnisse in Abb. 21 für die „2Mt/a – Oxy98“-Szenarien zeigen, dass die Nutzung eines Offshore-Zwischenspeichers für dieses Szenario unter den in dieser Arbeit getroffenen Annahmen unwirtschaftlich ist.

#### **4.4 Erkenntnisse und Empfehlungen**

*F. Engel, TUHH; M. Pumpa, DBI; D. Bettge, Q.-H. Le, BAM; S. Knauer, ET*

Aus den durchgeführten Arbeiten lassen sich folgende allgemeine Aussagen ableiten:

- Die betrachteten Begleitstoffe im CO<sub>2</sub>-Strom führen zwar zu höheren benötigten Druckverhältnissen entlang des Pipeline-Netzwerks, erhöhen aber die spezifischen Transportkosten (pro Tonne transportiertem Fluid) in den verschiedenen Szenarien nur um 0,15 % bis 0,7 % im Vergleich zum Transport von reinem CO<sub>2</sub>.  
Erläuterung: Eine möglichst hohe Auslastung der Rohre und damit der Verdichter und Pumpen ist eher ausschlaggebend für die Kosten des Systems.
- Bei der Optimierung der CCS-Prozesskette sollten mehrere Auslastungsszenarien betrachtet werden.  
Erläuterung: Die Untersuchungen zeigen, dass ein Pipelinesystem keine über das Jahr gleichbleibende Auslastung erfährt, sondern Tages-, Wochen- und saisonalen Schwankungen unterliegen wird. Außerdem ist durch eine Brennstoffsubstitution oder den zu erwartenden weiteren Ausbau der Erneuerbaren Energien mit einer Abnahme der Auslastung im Vergleich zum Ausgangsszenario zu rechnen.

- Die Massenstrommessungen im CO<sub>2</sub>-Strom mittels Coriolis-Massendurchflussmessgeräten oder Ultraschall-Durchflussmessgeräten sind aktueller Stand der Technik und auch für unreine CO<sub>2</sub>-Ströme anwendbar.  
Erläuterung: Es sind im Verlauf des Projektes keine Einschränkungen bekannt geworden, welche sich durch die betrachteten Begleitstoffe in den untersuchten Konzentrationen ergeben.
- Als geeignetes Material für das Rohrleitungsnetzwerk hat sich der Werkstoff L485MB (X70) erwiesen.  
Erläuterung: Der Werkstoff L485MB kann für Pipelines wahrscheinlich auch unter reduzierenden Bedingungen und Mischungen aus oxidierendem und reduzierendem CO<sub>2</sub>-Strom eingesetzt werden, wenn die Obergrenzen für Begleitstoffe im CO<sub>2</sub> wie im Ausgangsszenario festgelegt verwendet werden. Dies gilt generell für CO<sub>2</sub> als Fluid hoher Dichte bei allen untersuchten Temperaturen. Die Korrosionsraten sind hierbei durchweg geringer als 0,1 mm/Jahr.
- Die Zusammenführung von CO<sub>2</sub>-Strömen mit redoxaktiven Begleitstoffen, kann je nach S-Gehalt im resultierenden CO<sub>2</sub>-Strom, zu verstärkter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bildung führen.  
Erläuterung: Die Bildung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus SO<sub>2</sub> oder anderen S-haltigen Begleitstoffen (und H<sub>2</sub>O) im CO<sub>2</sub>-Strom wird durch die Anwesenheit weiterer Begleitstoffe mit oxidierenden Eigenschaften verstärkt. So kann auch aus H<sub>2</sub>S (aus CO<sub>2</sub>-Strömen aus dem Pre-Combustion Capture) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildet werden, wenn solche CO<sub>2</sub>-Ströme mit Strömen, die oxidierend wirkende Begleitstoffe enthalten, zusammengeführt werden und dadurch insgesamt mehr „S“ für die Säurebildung verfügbar ist.
- Insbesondere die Bildung/Kondensation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus dem CO<sub>2</sub>-Strom führte zu starker lokaler Korrosion der untersuchten Pipelinestähle und sollte daher vermieden werden.  
Erläuterung: Je nach Temperatur und abhängig von der Art der vorhandenen Begleitstoffe und deren Konzentration, insbesondere je nach H<sub>2</sub>O-Gehalt, bildeten sich Säuretröpfchen aus dem CO<sub>2</sub>-Strom auf den untersuchten Stahl-Prüfkörper. Säuretropfen, die nur HNO<sub>3</sub> enthielten, führten zu gleichmäßiger Korrosion, während Lochkorrosion an den Prüfkörpern beobachtet wurde, die Schwefelsäure-haltigem Kondensat ausgesetzt waren.
- Der Verringerung des Kontaktwinkels im System Wasser/Säure-(CO<sub>2</sub>-Phase)-Stahl durch SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> kann durch Druckerhöhung in der Pipeline entgegengewirkt werden.  
Erläuterung: Da mit steigendem Druck der Kontaktwinkel zunimmt und damit einer Benetzung der Pipelineinnenwand durch kondensierendes Wasser bzw. Säure entgegengewirkt, ist der Betrieb unter erhöhtem Druck zur Verringerung der Benetzung und damit Vermeidung von Korrosion förderlich. Die Anwesenheit

der Begleitstoffe  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  beschleunigt die Kontaktwinkelabnahme, so dass hierfür ggf. noch höhere Drücke erforderlich sein können. In nicht-benetzenden Systemen besteht die Möglichkeit, dass kondensierte Tropfen von der Fluidströmung wieder mitgerissen werden. Rauere Stahloberflächen führen ebenfalls zu größeren Kontaktwinkeln (Lotusblüten-Effekt).

- Bei Anwesenheit von  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Ar ist ggf. ein höherer Mindestdruck in der Pipeline nötig, um den  $\text{CO}_2$ -Strom als einphasiges Fluid transportieren zu können.  
Erläuterung: Die zusätzliche Anwesenheit von  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Ar in einer  $\text{CO}_2$ -Begleitstoff-Mischung führte zu einer Aufweitung des Zweiphasengebietes in der Nähe des kritischen Punktes im Vergleich zu der ternären Mischung aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ . Somit muss bei diesen Begleitstoffen darauf geachtet werden, dass ein angemessener Mindestdruck nicht unterschritten wird, damit der  $\text{CO}_2$ -Strom als einphasiges Fluid transportiert wird.
- Für die Verflüssigung von unreinem  $\text{CO}_2$  sind geschlossene Prozesse geeigneter als offene Prozesse.  
Erläuterung: Während das  $\text{CO}_2$  bei geschlossenen Prozessen mithilfe eines Kältemittels verflüssigt wird, das in einem konventionellen Kompressions-kältekreislauf zirkuliert, wird bei offenen Prozessen der  $\text{CO}_2$ -Strom selbst als Arbeitsmittel des Kälteprozesses verwendet. Bei Anwesenheit von Begleitstoffen im  $\text{CO}_2$ -Strom ist die Umsetzung eines offenen Prozesses daher wesentlich aufwendiger als die Nutzung eines geschlossenen Prozesses. Zudem zeigen die Simulationsergebnisse, dass geschlossene Prozesse einen geringeren Energiebedarf als die offenen Prozesse aufweisen – insbesondere, wenn Optimierungsmaßnahmen implementiert werden.
- $\text{CO}_2$ -Ströme aus Pre-Combustion-Abtrennungsanlagen mit Selexol-Technologie lassen sich aus derzeitiger Sicht nicht wirtschaftlich per Schiff transportieren.  
Erläuterung: Bei der Selexol-Technologie liegen im  $\text{CO}_2$ -Strom prozessbedingt Begleitstoffe wie z. B.  $\text{H}_2$  vor, die zu einem vergleichsweise hohen Verflüssigungsdruck (ca. 3,1 MPa bei  $T = 223 \text{ K}$ ) führen würden. Für einen wirtschaftlichen Schiffstransport ist jedoch ein möglichst geringer Druck ( $\leq 2,5 \text{ MPa}$ ) erforderlich, da bei steigendem Druck die Wandstärke der Tanks erhöht werden muss und somit ein kleineres Tankvolumen resultiert, so dass für eine bestimmte Transportkapazität eine größere Anzahl an Tanks bzw. Schiffen benötigt wird.

## 5 Prozessabschnitt: Injektion

*B. Hagemann, TUC, und die weiteren Autoren des Kap. 5*

Im CLUSTER-Projekt wurden folgende Arbeiten zum Prozessabschnitt Injektion durchgeführt:

- Numerische Berechnungen der CO<sub>2</sub>-Injektion basierend auf den im Ausgangsszenario definierten Bedingungen (siehe Kap. 2.1), um Auswirkungen verschiedener Injektionsbedingungen (je nach Verfügbarkeit/Anlieferung des CO<sub>2</sub>-Stroms) auf die Bohrung und den Speicher zu untersuchen;
- Bohrungsdesignvariationen zur Bestimmung der jeweils benötigten Bohrungsanzahl bzw. Anzahl der Speicherstrukturen zur Injektion des maximal auftretenden Pipelinemassenstroms unter Berücksichtigung verschiedener hydraulischer Randbedingungen wie der Druckentwicklung in der Bohrung und der damit einhergehenden Belastung der Bohrungskomplettierung;
- Bestimmung der Injektivität durch experimentelle Flutversuche über einen angemessenen Zeitraum;
- Untersuchung des Einflusses von CO<sub>2</sub>-gesättigtem Formationswasser auf die Korrosion metallischer Werkstoffe (aus Bohrungsverrohrung bzw. -komplettierung) und Verbundproben (Metall-Zement);
- Einfluss von CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Mischungen auf die Aushärtung bzw. die Druckfestigkeiten und die Beständigkeit zweier Zementsysteme.

Die nach dem Schiffstransport vor der Injektion notwendige Konditionierung (Erwärmung) des CO<sub>2</sub>-Stroms sowie die Betriebskosten der sich anschließenden Injektion wurden in den Kapiteln zum Schiffstransport betrachtet (Kap. 4.2 und 4.3.2).

### 5.1 Bohrungsauslegung und Fluideigenschaften

*M. Barsch, C. Kleinickel, DBI*

Für die genaue Berechnung der Bohrungsdrücke und -temperaturen an Kopf und Sohle wurden verschiedene Ansätze im Projekt evaluiert. Die DBI-eigene Software BOXX (BARSCH et al. 2017, BARSCH et al. 2018) konnte dabei anhand von Literaturdaten realer Injektionsstandorte validiert werden. Für die Berechnung der Fluideigenschaften wurde auf die aktuellsten vorhandenen Zustandsgleichungen und deren Anpassungen für CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemische zurückgegriffen: GERG 2008 (KUNZ & WAGNER 2012), Programm REFPROP. Details zu der Softwareanpassung und -validierung sind in PUMPA et al. 2019 zu finden.

Der gesammelte jährliche Pipelinemassenstrom aller CO<sub>2</sub>-Emittenten ist nach eigenen Reservoirsimulationen zu groß, um von einer einzelnen Speicherstruktur aufgenommen zu werden (hierbei wurden bereits beide Injektionshorizonte P1 und P2 genutzt; siehe Kap. 2.1.3). Die verwendeten Reservoirparameter wurden durch das geologische Modell als Teil des Ausgangsszenarios vorgegeben. Für die Injektion der gesamten Pipelinemenge von 19,78 Mio. t/a werden demnach z. B. fünf Speicherstrukturen mit je vier Bohrungen benötigt, die Injektionsstränge mit je einem Durchmesser von 9 5/8“ haben (vgl. Abb. 22). Eine kleinere Bohrungsanzahl ließe sich nur durch Bohrungen mit entsprechend größeren Durchmessern realisieren.

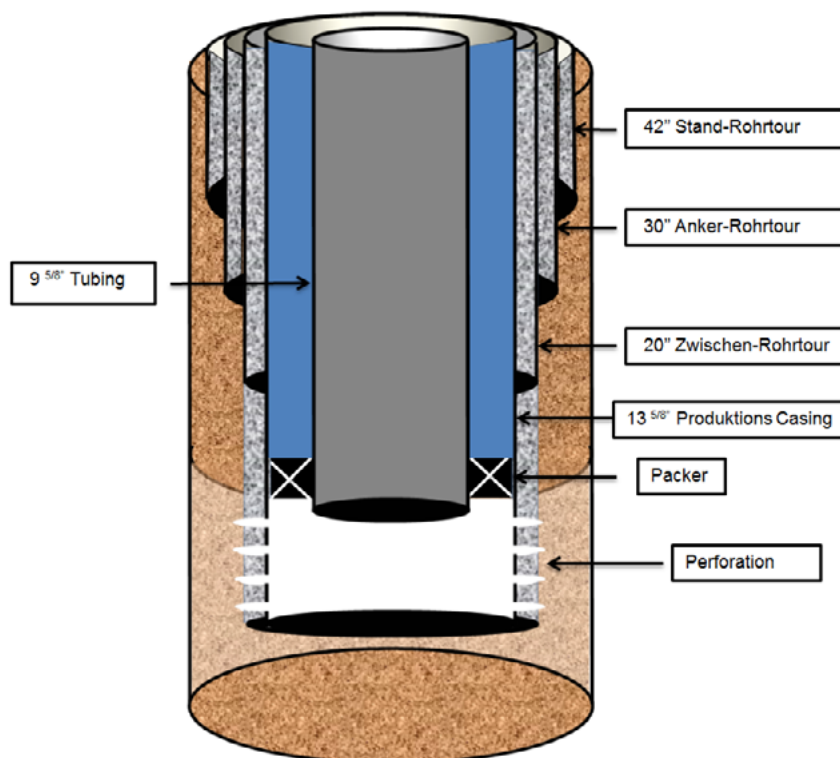


Abb. 22: Bestandteile einer Bohrungskomplettierung einer Vertikalbohrung nach dem Standard des American Petroleum Institute (API).

Das Reservoir kann durch vertikale Bohrungen erschlossen werden, die Erschließung durch Horizontalbohrungen ist erst bei geringerer Permeabilität bzw. Porosität erforderlich als im Ausgangsszenario angenommen. Der sich einstellende Druck am Bohrlochkopf sowie die Temperatur an der Bohrlochsohle sind in folgenden Abbildungen dargestellt. Die Injektionsmenge beträgt in diesem Injektionsszenario 0,985 Mio. t CO<sub>2</sub> (als reines CO<sub>2</sub> berechnet) pro Jahr (pro Bohrung und pro Struktur), d. h. 1/20 des Gesamtmassenstromes.

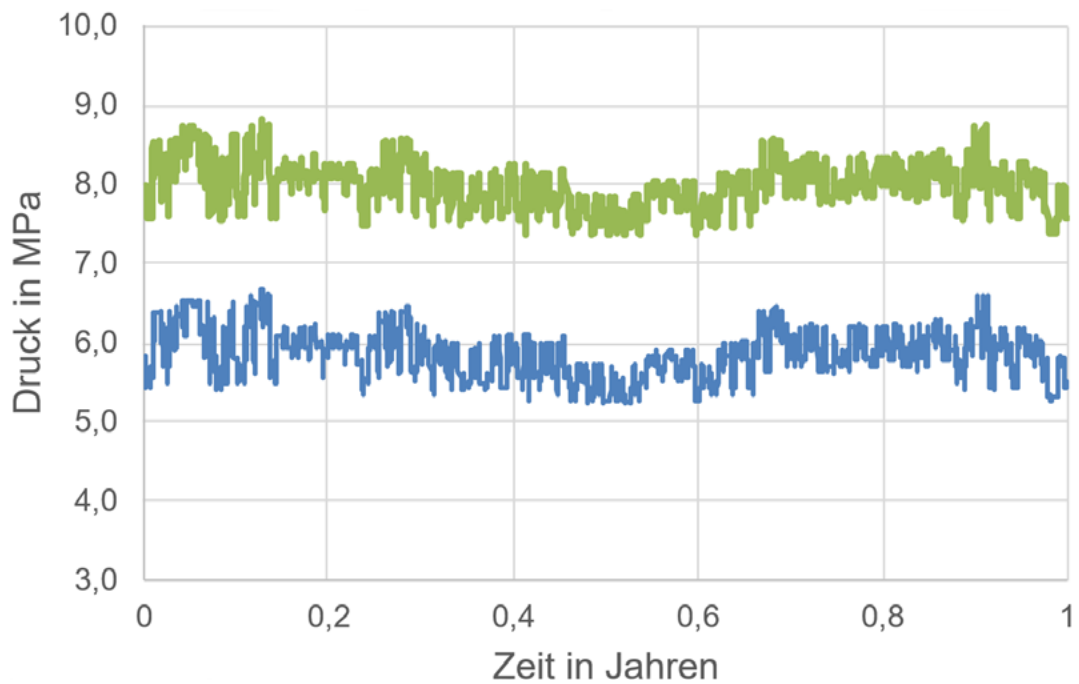


Abb. 23: Druckentwicklung am Bohrlochkopf berechnet mittels BOXX anhand der festgelegten variablen Massenströme im Ausgangsszenario (blau: Bohrlochkopfdruck bei Injektionsbeginn, grün: Bohrlochkopfdruck nach 30 Jahren).

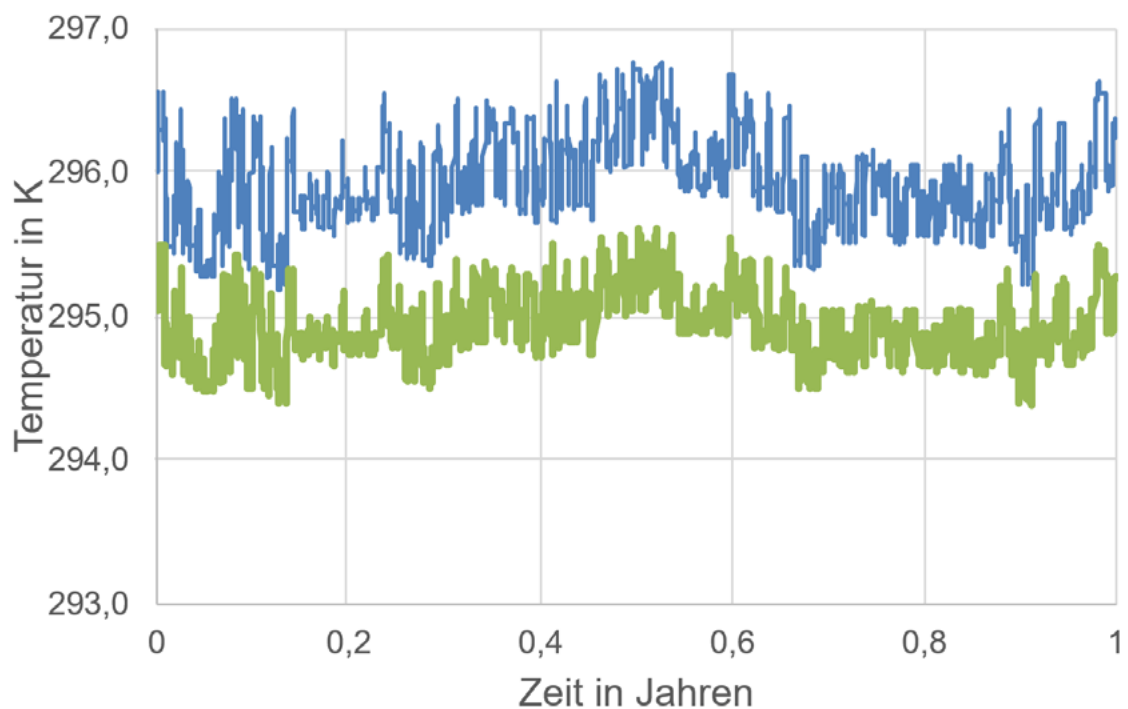


Abb. 24: Temperaturentwicklung an der Bohrlochsole berechnet mittels BOXX anhand der festgelegten variablen Massenströme im Ausgangsszenario (blau: Bohrlochsohlentemperatur bei Injektionsbeginn, grün: Bohrlochsohlentemperatur nach 30 Jahren).

Das dargestellte Injektionsszenario wurde einmal für Bedingungen bei Beginn des Injektionsbetriebes (Bodenfließdruck ca. 19 MPa) und für Bedingungen nach einer Injektionsdauer von 30 Jahren (Bodenfließdruck ca. 21 MPa) mit dem Bohrungsmodell BOXX simuliert. Das Fluid liegt während der Injektion einphasig als Fluid hoher Dichte vor. Die Temperatur an der Bohrlochsohle ändert sich in den 30 Jahren nur geringfügig (+ 1 K), der Druck hingegen ändert sich dort deutlicher (um etwa + 1 MPa). Die Änderung dieser Parameter ist ausschließlich von der Injektionsrate und dem Reservoirdruck abhängig. Durch die geringere Temperatur des injizierten Fluids im Vergleich zum umgebenden Gebirge und dem Reservoir wird der bohrungsnahe Gebirgsbereich ausgekühlt, was thermische Spannungen sowohl in allen Bohrungsbestandteilen (vgl. Abb. 22) als auch im Gebirge verursacht.

Bei geringen Massenströmen bzw. im Stillstand ist zu Beginn des Injektionsbetriebes, wenn der Reservoirdruck im Vergleich zum initialen Wert von  $p = 16$  MPa noch wenig erhöht ist, das Auftreten einer weiteren Fluidphase in der Bohrung möglich. Bei kontinuierlicher Injektion des gesamten Pipeline-Massenstromes wird erst nach ca. fünf Jahren der Injektion das Risiko eines Phasenüberganges bzw. des Erreichens des Mehrphasengebietes in der Bohrung durch den zunehmenden Reservoirdruck minimiert (dann Druck im oberen Bereich des Speicherhorizonts ca. 17,5 MPa; Druck am Bohrungskopf: ca. 7,7 MPa).

## **5.2 Injektionsszenarien, CO<sub>2</sub>-Ausbreitung, Druckentwicklung und Prognosen zur Geländeformung**

*N. Grunwald, J. Maßmann, BGR*

Zur Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Ausbreitung im Speicher und der physikalischen Auswirkungen einer CO<sub>2</sub>-Injektion auf die Druckentwicklung und die Integrität des Deckgebirges wurde ein mathematisches Modell entwickelt und unter Berücksichtigung realistischer Materialeigenschaften des Speichergesteins sowie des Deckgebirges zur Berechnung verwendet. Details zum Modell sind in FUHRMANN et al. (2019) zu finden.

Es wurden verschiedene Injektionsszenarien entworfen, drei davon werden hier dargestellt:

- Szenario A: Pipelinetransport mit konstantem Massenstrom;
- Szenario B: Pipelinetransport mit fluktuierendem Massenstrom;
- Szenario C: Schiffstransport mit zyklisch fluktuierendem Massenstrom.

Es wurde in allen Szenarien jeweils die Injektion eines Teilstroms aus der Sammelpipeline in eine Speicherstruktur betrachtet. Die jährlichen Injektionsmassenströme pro Bohrung waren bei allen Szenarien gleich und betragen 1/5 des gesamten jährlichen Pipelinemassenstroms, also 450 t/h (vgl. Kap. 2.1.3). Untersucht wurden Szenarien, bei denen die Fluktuation des CO<sub>2</sub>-Massenstrom bei der Einspeisung als konstante Tages-, Wochen- und Monatswerte bei der Injektion angenommen wurden.

Im Falle einer über 20 Jahre andauernden, konstanten CO<sub>2</sub>-Injektion würde sich der injizierte CO<sub>2</sub>-Strom bis in einen Bereich mit einem Radius von ca. 3400 m von der Injektionsbohrung ausdehnen. Bemerkenswert dabei ist, dass die wesentliche Druckerhöhung in einer vergleichsweise kurzen Zeitperiode erfolgt: Innerhalb eines Tages nach Injektionsbeginn steigt der Druck bereits auf ca. 80 % seines Maximalwertes. Nach dem ersten Injektionsjahr erreicht der Reservoirdruck ein Plateau, welches über die folgenden Jahre hinweg nahezu unverändert bleibt. Dieses Verhalten ist bei allen betrachteten Szenarien zu beobachten (Abb. 25).

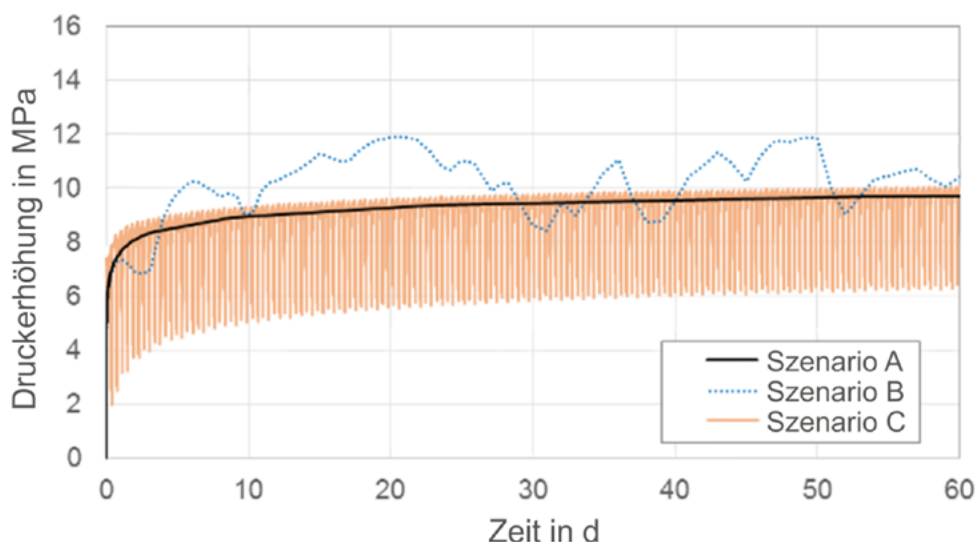


Abb. 25: Zeitlicher Verlauf der Druckerhöhung im Reservoir an der Injektionsbohrung im Vergleich zum Anfangsdruck für die drei Szenarien.

Die Integrität des Deckgebirges wurde anhand eines Spannungskriteriums evaluiert. Als Indikator wurde der Sicherheitsfaktor SF eingeführt, welcher als Quotient der minimalen Hauptspannung im Gestein und des Porengasdrucks definiert ist. In Abb. 26 ist der maximale Sicherheitsfaktor an der Grenzfläche zwischen Speicherhorizont und Deckgebirge über die Zeit aufgetragen. Bei SF < 1 übersteigt der Fluiddruck die kleinste Druckspannung im Gestein, so dass es zur Bildung von Zugrissen kommen kann, die die Integrität des Deckgebirges gefährden könnten. Nur bei Szenario B, in dem temporär hohe Massenströme



auftreten, ist der Sicherheitsfaktor zeitweise unterschritten und somit eine Gefährdung der Integrität des Deckgebirges nicht auszuschließen.

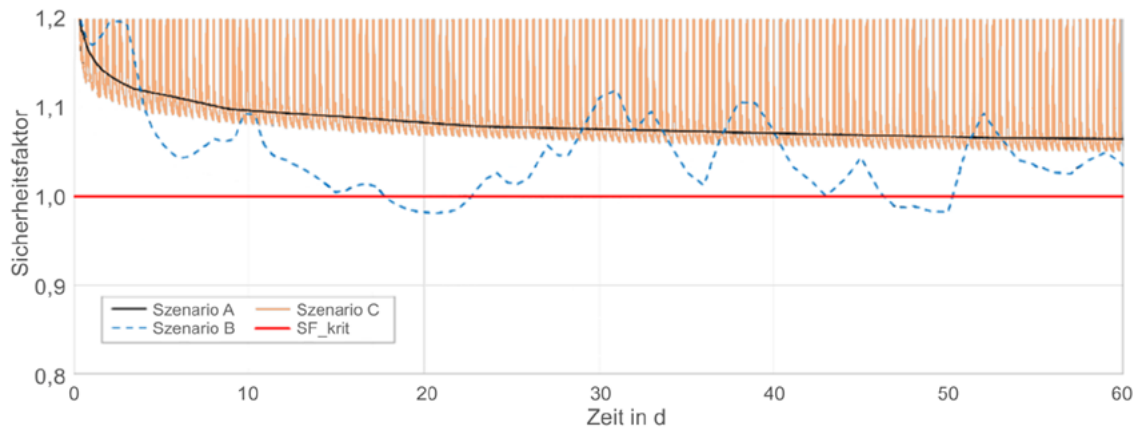


Abb. 26: Zeitliche Entwicklung des Sicherheitsfaktors SF in den ersten 60 Simulationstagen. Die rote Gerade SF = 1 kennzeichnet die Grenze zu einer Gefährdung der Gesteinsintegrität. SF-Werte unterhalb der roten Linie zeigen unsichere Verhältnisse und eine mögliche Gefährdung der Deckgebirgsintegrität an. Eine solche tritt nach ca. 20 Tagen sowie ca. 50 Tagen in Szenario B auf.

Insgesamt lassen die Berechnungsergebnisse es plausibel erscheinen, das CO<sub>2</sub> in den angenommenen Jahresmengen sicher in der definierten fiktiven geologischen Struktur zu speichern, wenn die Fluktuationen des Massenstroms nicht zu groß sind. Allerdings ist die Sensitivität der Berechnungsergebnisse auf die verwendeten Materialeigenschaften zum Teil sehr hoch. Darunter fallen insbesondere die Verhältnisse zwischen Kapillardruck und Gassättigung sowie die Korrelationen zwischen Sättigung und relativer Permeabilität des Gesteins gegenüber Fluidströmung. Bereits kleine Änderungen in diesen Korrelationen können drastische Auswirkungen auf die Berechnungsergebnisse haben. Es ist daher empfehlenswert, im Rahmen der Standorterkundung auch die Benetzungseigenschaften des Speichergesteins genau zu erforschen.

### 5.3 Injektivität

*B. Hagemann, G. Strobel, TUC*

Zur Untersuchung möglicher Auswirkungen von geochemischen Reaktionen auf die hydraulischen Parameter in der Nähe einer CO<sub>2</sub>-Injektionsbohrung und daraus folgende Änderungen der Injektivität wurden Zweiphasenflusseexperimente (CO<sub>2</sub>-Phase/Wasser) mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen unter den im Ausgangsszenario festgelegten Bedingungen von  $p = 16 \text{ MPa}$  und  $T = 333 \text{ K}$  durchgeführt. Analysen des verwendeten Gesteinsmaterials (Grauer Wesersandstein), insbesondere die Messung der hydraulischen Gesteinsparameter Porosität und Permeabilität, erfolgten vor und nach den Experimenten, um mögliche Veränderungen festzustellen.

Für die Experimente wurden Gesteinskerne parallel zur Schichtung erbohrt, im Wärmeschrank vollständig getrocknet und anschließend in die Flutzelle eingebaut und dort vollständig mit Wasser bzw. wässriger Salzlösung aufgesättigt. Der Systemdruck und der Radialdruck der Zelle wurden stufenweise auf 16 bzw. 24 MPa erhöht. Nach dem Aufheizen der Zelle auf  $T = 333 \text{ K}$  wurde  $\text{CO}_2$  bzw. ein  $\text{CO}_2$ -Begleitstoff-Gemisch für bis zu zwei Wochen mit einer Rate von 0,5 mL pro Stunde injiziert. Im Nachgang der Experimente wurden die Gesteinskerne mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet, um anschließend erneute Messungen der hydraulischen Parameter durchzuführen. Die experimentellen Bedingungen und die Ergebnisse der sechs durchgeführten Experimente sind in Tab. 10 zusammengefasst. Die Untersuchungen beschränken sich auf die Begleitstoffe  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_2$  mit den festgelegten Maximalwerten der Konzentrationen (siehe Kap. 2.1.2).

Tab. 10: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen und Ergebnisse ( $\phi$ : Porosität bestimmt mit Pyknometer,  $K_{\text{gas}}$ : Permeabilität für  $\text{N}_2$  bestimmt mit Hasslerzelle; wässrige Salzlösung der Zusammensetzung:  $\text{NaCl}$ : 230 kg/m<sup>3</sup>,  $\text{CaCl}_2$ : 15 kg/m<sup>3</sup>,  $\text{MgCl}_2$ : 5 kg/m<sup>3</sup>).

Nr.	Fluide	Versuchsdauer	Gesteinskernlänge*	Fluidentnahmen	Messungen vorher	Messungen nachher
1	Reines $\text{CO}_2$ , destilliertes Wasser	5 Tage	6 cm	2,2 ml (nach 24 h): pH=6,5	$\phi=10,6 \%$ $K_{\text{gas}}=1,5 \text{ mD}$	$\phi=10,9 \%$ $K_{\text{gas}}=1,1 \text{ mD}$
2	Reines $\text{CO}_2$ , wässrige Salzlösung	14 Tage	6 cm	2,6 ml (nach 24 h): pH=6-6,5	$\phi=12,5 \%$ $K_{\text{gas}}=1,5 \text{ mD}$	$\phi=13,1 \%$ $K_{\text{gas}}=1,5 \text{ mD}$
3	$\text{CO}_2$ mit 0,3 mol% $\text{O}_2$ , wässrige Salzlösung	13 Tage	24 cm	7,1 ml (nach 24 h): pH=6,5; 0,45 ml (nach 48 h): pH=7	$K_{\text{gas}}=1,8 \text{ mD}$	$K_{\text{gas}}=1,7 \text{ mD}$
4	$\text{CO}_2$ mit 0,003 mol% $\text{SO}_2$ , wässrige Salzlösung	10 Tage	6 cm	2,2 ml (nach 24 h): pH=6,5	$\phi=11,9 \%$ $K_{\text{gas}}=1,3 \text{ mD}$	$\phi=12,0 \%$ $K_{\text{gas}}=1,5 \text{ mD}$
5	$\text{CO}_2$ mit 0,3 mol% $\text{O}_2$ und 0,003 mol% $\text{SO}_2$ , wässrige Salzlösung	12 Tage	6 cm	2,1 ml (nach 24 h): pH=6,5	$\phi=11,9 \%$ $K_{\text{gas}}=1,3 \text{ mD}$	$\phi=11,8 \%$ $K_{\text{gas}}=1,3 \text{ mD}$
6	$\text{CO}_2$ mit 0,3 mol% $\text{O}_2$ und 0,003 mol% $\text{SO}_2$ , wässrige Salzlösung	14 Tage	24 cm	7,2 ml (nach 24 h): pH=6,5	$K_{\text{gas}}=1,5 \text{ mD}$	$K_{\text{gas}}=1,5 \text{ mD}$

\*: Kerndurchmesser jeweils 3 cm.

Die Unterschiede von Porosität und Permeabilität vor und nach den Flutversuchen befinden sich im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Parameter, was bedeutet, dass keine signifikanten geochemischen Reaktionen stattgefunden haben. Zwei Beobachtungen weisen auf eine deutliche Ausfällung von Salzen während der Austrocknung der mit wässriger Salzlösung gesättigten Gesteinskerne durch das Fluten mit  $\text{CO}_2$  hin: Das destillierte Wasser war nach dem Spülen des Kerns anfänglich sehr salzhaltig; ebenfalls war die Druckdifferenz über den Kern beim Spülen anfänglich sehr hoch (ca. doppelt so hoch wie beim vorherigen Aufsättigen) und sank dann kontinuierlich auf den gleichen Wert wie beim Aufsättigen ab. Während der Flutexperimente war jedoch kein erhöhter Differenzdruck durch eine Salzausfällung erkennbar.

## 5.4 Korrosion metallischer Werkstoffe

*D. Bettge, Q.-H. Le, R. Bäßler, BAM*

Bei dem Injektionsprozess sind die Anforderungen an die einzusetzenden Werkstoffe am höchsten, weil sie mit Chlorid-haltigem Formationswasser in Kontakt kommen können. In diesem Kapitel werden sowohl der Einfluss von CO<sub>2</sub>-Strömen mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf die Korrosion verschiedener metallischer Werkstoffe in wässriger Salzlösung als auch die Auswirkung von CO<sub>2</sub>-gesättigter Salzlösung auf die Eigenschaften einer Schnittstelle Bohrungsverrohrung-Mörtel dargestellt.

### 5.4.1 Korrosion metallischer Werkstoffe in CO<sub>2</sub>-gesättigtem synthetischem Formationswasser

*D. Bettge, Q.-H. Le, R. Bäßler, BAM*

Um die Wirkung des Drucks auf die Korrosionsneigung verschiedener Stähle, insbesondere für Lochkorrosion, zu überprüfen, wurden Auslagerungsversuche in mit reinem CO<sub>2</sub> gesättigtem, synthetischen Formationswasser (Salinität = 261 kg/m<sup>3</sup>, komplexe Zusammensetzung, Chloridgehalt = 166 kg/m<sup>3</sup>; BÄSSLER et al. 2015) mit und ohne Druck durchgeführt.

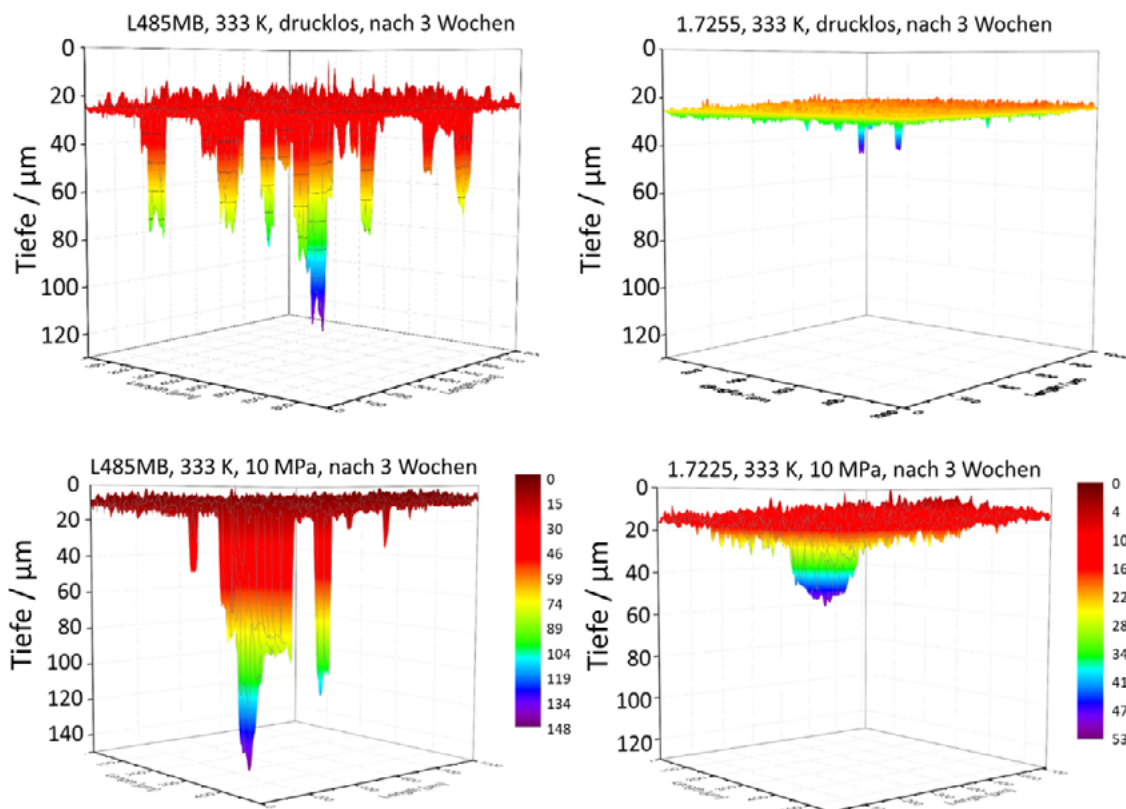


Abb. 27: Oberflächenprofile von Prüfkörpern des Werkstoffs L485MB im Vergleich zu 1.7225-Prüfkörpern nach Auslagerung in CO<sub>2</sub>-gesättigtem synthetischem Formationswasser bei T = 333 K, drucklos (oben) bzw. bei p = 10 MPa (unten) für drei Wochen (x-, y- Achse: Länge jeweils 1 mm).

Nach drei Wochen Auslagerung in CO<sub>2</sub>-gesättigtem synthetischen Aquiferfluid bei T = 333 K zeigte der L485MB-Prüfkörper starke Lochkorrosion, während der Werkstoff 1.7225, legiert mit 1 % Cr, deutlich beständiger gegen Lochkorrosion war (Abb. 27). Bei einem Druck von 10 MPa war die Lochkorrosion in beiden Werkstoffen stärker als bei Normaldruck – die Löcher waren tiefer und breiter (Abb. 27). Bei dem hochlegiertem Stahl (1.4562) war Korrosion weder optisch noch elektronenmikroskopisch erkennbar.

Weiterhin wurden Polarisations-tests mit sonst gleichen Parametern mit einer reduzierenden (Abb. 28, links) bzw. oxidierenden (Abb. 28, rechts) CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Mischung durchgeführt.

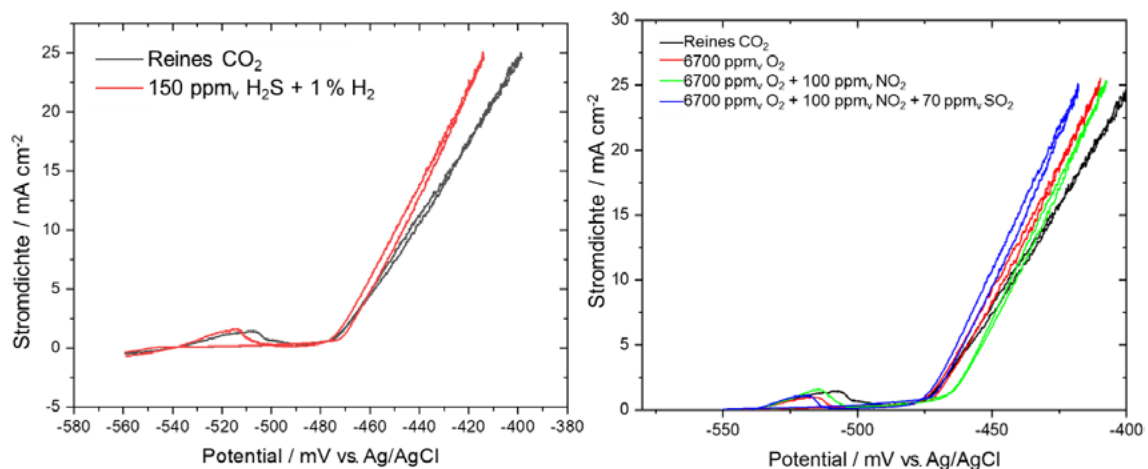


Abb. 28: Stromdichte-Potential-Kurven am Werkstoff L485MB in mit reinem CO<sub>2</sub>-gesättigtem synthetischem Formationswasser im Vergleich zu reduzierenden (links) bzw. oxidierenden (rechts) CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Mischungen bei T = 333 K; Scanrate: 0,1667 mV/s.

In allen Fällen wurde Lochkorrosion gefunden. Bei Vorhandensein von Begleitstoffen änderte sich das freie Korrosionspotenzial nicht im Vergleich zu reinem CO<sub>2</sub>. Das kritische Lochkorrosionspotenzial, bei dem der Korrosionsstrom stark anstieg, war bei den Gemischen und in reinem CO<sub>2</sub> gleich, mit Ausnahme der NO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>-Mischung. Bei weiter ansteigendem Potenzial verursachten die Begleitstoffe einen höheren Korrosionsstrom und damit eine höhere Korrosionsrate als reines CO<sub>2</sub> (Abb. 28).

#### 5.4.2 Korrosion von Stahl/Mörtel-Verbundproben in CO<sub>2</sub>-gesättigtem, synthetischen Formationswasser

*E. Buggisch, D. Bettge, BAM*

Um eine Schnittstelle zwischen einer Bohrungsverrohrung und Mörtel nachzustellen, wurden exemplarisch kostengünstige Materialien (Werkstoffe L485MB und 1.7225) in zementhaltigen Mörtel (Variodur 50 bzw. Wollastonit) eingebettet. Während der Mörtel Variodur 50 für eine solche Einbettung grundsätzlich geeignet erscheint, waren Verbundprüfkörper mit

Wollastonit schwer herzustellen, da eine Aushärtung des Zements nur in Kontakt mit CO<sub>2</sub> erfolgt (siehe Kap. 5.5). Die Diffusion von CO<sub>2</sub> in kompakte Prüfkörper ist vergleichsweise langsam und war daher im Versuchszeitraum noch nicht abgeschlossen. Die Probekörper mit Wollastonit waren daher mechanisch nicht stabil.

Die Verbund-Prüfkörper wurden bei einer Temperatur von 333 K und einem Druck von 10 MPa über Zeiträume von bis zu 20 Wochen in CO<sub>2</sub>-gesättigtem, künstlichem Formationswasser (Salinität = 261 kg/m<sup>3</sup>, Chloridgehalt = 166 kg/m<sup>3</sup>; BÄSSLER et al. 2015) ausgelagert. Da die Hauptursache für die Korrosion hier die Einwirkung von Chlorid ist und es keinen signifikanten Unterschied in den Korrosionserscheinungen zwischen Experimenten bei Drücken von 10 MPa und 16 MPa gibt, wurde hier aufgrund der besseren Handhabbarkeit ein Druck von 10 MPa gewählt. In keinem Fall zeigte die Grenzfläche zwischen Stahl und Variodur nach 20 Wochen Lochkorrosion, was auf die langsame Diffusion von Chlorid aus dem Formationswasser durch den Mörtel hindeutet. In allen Fällen wurde jedoch Spaltkorrosion beobachtet, die durch das Eindringen von künstlichem Formationswasser ermöglicht wurde, so dass sich der Stahl in diesem Bereich vom Mörtel löste (Abb. 29). Die Elementverteilung in der Korrosionszone zwischen Stahl und Mörtel zeigt, dass Chlorid in den Spalt eindrang. Durch die Korrosion wurden Fe sowie Cr aus dem Stahl gelöst und diffundierten in den Mörtel. Die Wachstumsrate des Korrosionsspalts lag im Bereich von wenigen Millimetern pro Jahr.

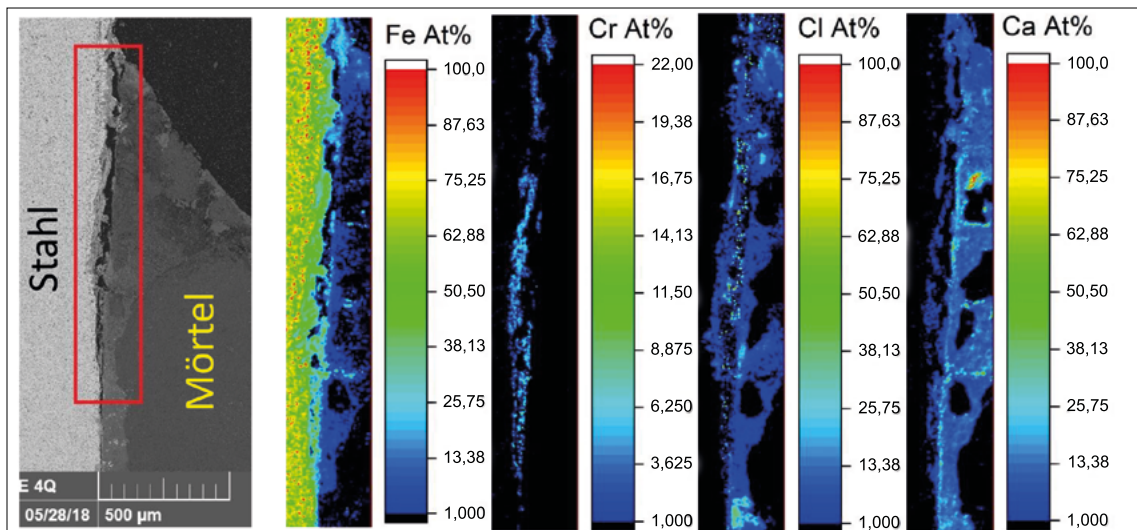


Abb. 29: Verbundprüfkörper Stahl 1.7225 mit Mörtel Variodur 50 nach 20 Wochen Versuchsdauer: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links) und Elementverteilungen (rechte Abbildungen) in der Korrosionszone zwischen Stahl und Mörtel.

## 5.5 Zementaushärtung und -beständigkeit

K. Svensson, A. Neumann, F.F. Menezes, C. Lempp, H. Pöllmann, MLU

Zwei unterschiedliche Bindemittelsysteme wurden auf ihre Tauglichkeit im Einsatz für die Zementierung der Verrohrung einer CO<sub>2</sub>-Injektions- oder Beobachtungsbohrung sowie den Verschluss von Bohrlöchern untersucht: ein kommerzielles, auf Hydratation basierendes Zementensystem (Variodur 50, Dyckerhoff AG, CEM III gemäß DIN EN 197-1) und ein durch Karbonatisierung erhärtendes, auf Wollastonit basierendes Bindemittelsystem:



Das Zementensystem CEM III/Variodur 50 wurde aufgrund seines hohen Widerstandes gegen Karbonatisierung, Chloride und Sulfate ausgewählt. Von diesem Zementensystem wurden Probenkörper gemäß der Norm DIN EN 196-1:2005 hergestellt und dann unter verschiedenen Bedingungen hydratisiert. Ein Teil der Probenkörper wurde anschließend im Autoklaven CO<sub>2</sub> (rein oder mit einem Gehalt von jeweils ~70 ppm<sub>v</sub> SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>) und zwei unterschiedlich konzentrierten synthetischen Formationswässern (230 kg/m<sup>3</sup> bzw. 23 kg/m<sup>3</sup> NaCl, 15 kg/m<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> und 5 kg/m<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>) für 35 Tage ausgesetzt. Die gemessenen Druckfestigkeiten der im Autoklaven behandelten Proben folgten den Werten der Referenzproben (Abb. 30). Die Anwesenheit der Begleitstoffe führte zu keinen abweichenden Werten. Die Mikrostruktur der gebildeten Mörtel wies durch das CO<sub>2</sub> gebildete Aluminat-Ferrit-Monosulfat-Phasen (AFm-Phasen) im Porenraum auf. Diese Phasenneubildung hatte keinen messbaren Einfluss auf die Druckfestigkeitsentwicklung der Proben.

Das weitere untersuchte Bindemittelsystem basiert auf der Karbonatisierung von Wollastonit (Gl. 2). Die Karbonatisierungsreaktion von Wollastonit zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit und einen raschen vollständigen Umsatz (innerhalb von 24 h) bei der angenommenen, im geologischen Speicher herrschenden Temperatur von 333 K. Der verwendete CO<sub>2</sub>-Druck war für die Umsetzung von Wollastonit in CaCO<sub>3</sub> ab einem Minimaldruck von 0,1 MPa bei T = 333 K von untergeordneter Bedeutung (SVENSSON et al. 2018, 2019a,b). Der Zusatz von Begleitstoffen (jeweils ~70 ppm<sub>v</sub> SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>) zum CO<sub>2</sub> und die Anwesenheit von wässriger Salzlösung (230 kg/m<sup>3</sup> NaCl, 15 kg/m<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> und 5 kg/m<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>) bewirkte keine Änderung des Wollastonitumsatzes (hier: fast vollständiger Umsatz (7 ± 1 Gew.-% Wollastonit-Restbestand) innerhalb von 24 Stunden; Abb. 31) im Vergleich zur Karbonatisierung mit reinem CO<sub>2</sub>.

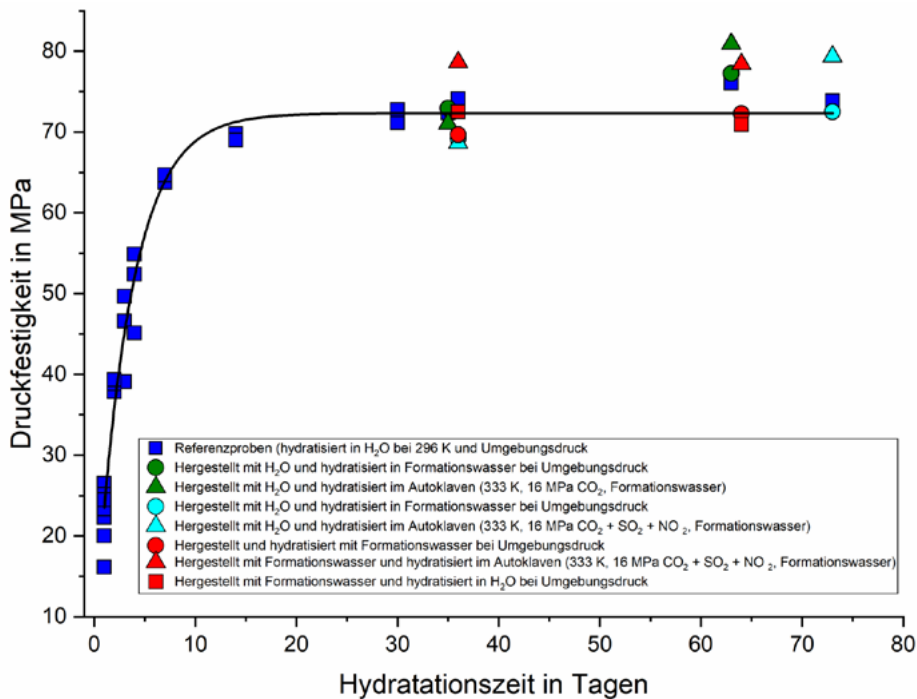


Abb. 30: Zeitabhängige Druckfestigkeitsentwicklung der untersuchten Mörtelnormprismen, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt bzw. untersucht wurden (siehe Legende; zudem: grün: reines CO<sub>2</sub> und schwächer konzentriertes synthetisches Formationswasser; cyan: CO<sub>2</sub> mit Begleitstoffen und stärker konzentriertes synthetisches Formationswasser).

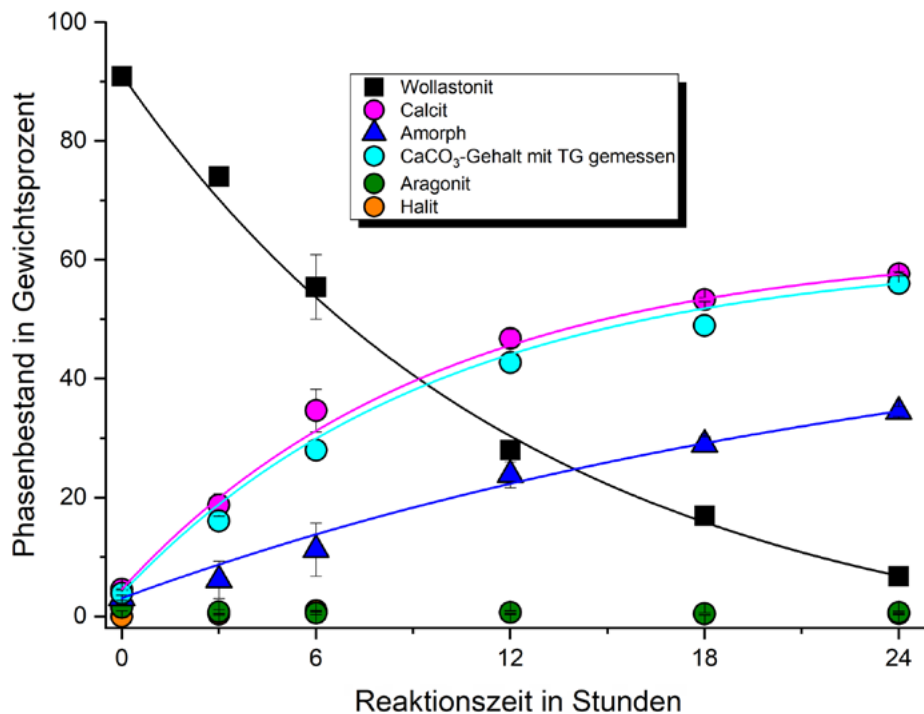


Abb. 31: Karbonatisierung von Wollastonitrohmaterial bei T = 333 K, Druck = 2 MPa; CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit jeweils ~70 ppm SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> und wässriger Salzlösung (230 kg/m<sup>3</sup> NaCl, 15 kg/m<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> und 5 kg/m<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>).

## 5.6 **Techno-ökonomische Betrachtungen**

*N. Abbasi, M. Barsch, DBI*

Das Kostenmodell für Bohrung und Komplettierung basiert auf Literaturwerten und Angaben in publizierten Berichten (NETL 2017, FULLENBAUM & SMITH 2016, IEAGHG 2005 und JAMES 2016a,b). Die Umsetzung einer Offshore-Bohrung bzw. die Erschließung eines Offshore-Speicherstandortes ist deutlich kostenintensiver und komplexer verglichen mit einer konventionellen Bohrung bzw. einem Speicherstandort an Land. Die Kosten für Offshore-Bohrungen setzen sich aus vielen Variablen zusammen, welche vom konkreten Standort abhängig sind. Die Hauptvariablen sind hierbei Wassertiefe, Art der Plattform, Erkundungsgrad, Bohrungseigenschaften, Gesteinseigenschaften und die Marktsituation. Für das Projekt wurden Bohrkosten für Vertikal- und Horizontalbohrungen bestimmt. Der Bestimmung der Gesamtinvestitionskosten wurde das in Abb. 22 dargestellte Bohrungsdesign nach API zugrunde gelegt. Zur Verwendung für eine CO<sub>2</sub>-Speicherbohrung ist zu beachten, dass die Materialauswahl nicht rein nach der mechanischen Belastung erfolgen kann. Als Tubingmaterial und als Casingmaterial (zumindest unterhalb des Packers) sollten die höherlegierten Stähle L80, 9Cr oder L80, 13Cr verwendet werden. Diese sind nach der Spezifikation API 5CT (2019) explizit als CO<sub>2</sub>-beständig ausgewiesen. Die Gesamtinvestitionskosten von rund 30,4 Mio. € für eine einzelne Vertikalbohrung setzt sich aus 50 % Bohrungs- und Komplettierungskosten, 32 % Bohrplattformkosten sowie 18 % Materialkosten zusammen, d. h. die spezifischen Investitionskosten liegen bei ca. 1 €/t CO<sub>2</sub> (inkl. Begleitstoffen), wenn die Injektion, wie im Ausgangsszenario definiert, durch 20 Bohrungen über 30 Jahre erfolgt.

## 5.7 **Erkenntnisse und Empfehlungen**

*B. Hagemann, TUC; M. Barsch, DBI; D. Bettge, BAM; C. Lempp, F.F. Menezes, A. Neumann, H. Pöllmann, K. Svensson, MLU; N. Grunwald, J. Maßmann, BGR*

Die folgenden Punkte fassen die Ergebnisse der Arbeiten zu Auswirkung auf Injektion und Bohrung zusammen:

- Der Massenstrom der Injektion sollte möglichst gering fluktuieren, um die Integrität der Deckschichten nicht zu gefährden.  
Erläuterung: Aufgrund der Interpretation der Berechnungsergebnisse ist aus physikalischer Sicht der Injektion eines kontinuierlichen Massenstroms gegenüber einem fluktuierenden der Vorzug zu geben, um die Integrität der Deckschichten nicht zu gefährden. Dies kann darauf begründet werden, dass bei fluktuierender Injektion zeitweise höhere Massenströme notwendig sind und damit höhere Reservoirdrücke erreicht werden, um auf lange Sicht die gleichen Mengen an CO<sub>2</sub> zu speichern.



- Die Benetzungseigenschaften des Speichergesteins sollten im Rahmen der Standorterkundung genau untersucht werden.  
Erläuterung: Die THM-Modellberechnungen zeigen, dass bereits kleine Änderungen in den Konstitutivbeziehungen zwischen Sättigung und relativer Permeabilität drastische Auswirkungen auf die berechneten Drücke und die hiervon abgeleitete Integrität der Deckschichten haben können. Daher sollten bei der Auswahl eines geeigneten Speicherstandorts auch die Benetzungseigenschaften des Speichergesteins genau untersucht werden.
- Sandsteine mit silikatischer Zementation (analog zum Grauen Wesersandstein), können gut für die Speicherung von Begleitstoff-haltigen CO<sub>2</sub>-Strömen geeignet sein.  
Erläuterung: Der untersuchte silikatisch gebundene Graue Wesersandstein zeigte in den Flutversuchen mit CO<sub>2</sub> und den Begleitstoffen SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im untersuchten Konzentrationsbereich keine messbaren Veränderungen injektionsrelevanter Parameter durch geochemische Reaktionen (vgl. auch Kap. 6). Ebenso führte die beobachtete Salzausfällung durch das Fluten der salzwassergesättigten Gesteinskerne mit CO<sub>2</sub> zu keiner Erhöhung des benötigten Differenzdrucks.
- Das ausgewählte Zementsystem CEM III erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen zum Zementieren (und Verschließen) von Bohrungen in einen CO<sub>2</sub>-Speicher gut geeignet zu sein.  
Erläuterung: Änderungen der gemessenen Druckfestigkeiten der CEM III-Mörtelproben wurden, unabhängig von der gewählten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung (reines CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit jeweils ~70 ppm<sub>v</sub> SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>) und der Zusammensetzung des synthetischen Formationswassers (230 kg/m<sup>3</sup> und 23 kg/m<sup>3</sup> NaCl, 15 kg/m<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> und 5 kg/m<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>), nicht festgestellt.
- Der Ansatz mit karbonatisierendem Wollastonit als Bindemittel zeigt vielversprechende Ergebnisse.  
Erläuterung: Wollastonit setzte sich bei den angenommenen, im Bohrloch vorherrschenden Bedingungen rasch um. Weder das künstliche Formationswasser noch der Zusatz von SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> zum CO<sub>2</sub> wirkten sich negativ auf den Umsatz von Wollastonit aus. Um langzeitliche Reaktionen extrapolieren zu können, sind jedoch Experimente mit längerer Reaktionszeit (1-2 Jahre) nötig.
- Kombinationen des Stahls X70 und des Mörtels Variodur 50 sind gegenüber CO<sub>2</sub>-gesättigter wässriger Salzlösung sehr beständig.  
Erläuterung: Die Haltbarkeit der Kombination aus Pipelinestahl X70 und dem Mörtel Variodur 50 in künstlichem, mit reinem CO<sub>2</sub> gesättigten Formationswasser wurde bislang über 20 Wochen Auslagerungszeit nachgewiesen. Demnach ist diese Kombination aus Stahl und Mörtel über den untersuchten Zeitraum sehr stabil mit Wachstumsraten des Korrosionsspaltens von wenigen Millimetern pro Jahr.

- Der Werkstoff 1.4562 kann für den Injektionsstrang wahrscheinlich auch unter reduzierenden Bedingungen und Mischungen aus oxidierendem und reduzierendem CO<sub>2</sub>-Strom eingesetzt werden.

Erläuterung: In CO<sub>2</sub>-gesättigtem synthetischem Formationswasser trat in den Werkstoffen L485MB und 1.7225 Lochkorrosion auf. Die bei einem Druck von 10 MPa entstandenen Löcher waren tiefer und breiter als die bei Normaldruck erhaltenen. Da Auftreten von Lochkorrosion ein Ausschlusskriterium für den Einsatz eines Werkstoffs für die Handhabung von CO<sub>2</sub>-Strömen ist, wird anstelle dieser beiden niedriglegierten Werkstoffe die Verwendung eines höherlegierten Werkstoffs empfohlen wie z. B. 1.4562, der nach den durchgeführten Untersuchungen keine erkennbaren Korrosionserscheinungen aufwies.

## **6 Prozessabschnitt: Geologische Speicherung**

*A. Neumann, H. Pöllmann, MLU, und die weiteren Autoren des Kap. 6*

Bei der geologischen Speicherung von CO<sub>2</sub> mit Begleitstoffen spielen Lösungsprozesse der Begleitstoffe in das Formationswasser, geochemische Reaktionen mit dem Speicher- und Barrieregestein sowie geomechanische Aspekte eine Rolle: Einerseits muss sichergestellt werden, dass die Injektivität der Speicherbohrung über die geplante Injektionsdauer erhalten bleibt. Andererseits muss das eingespeicherte CO<sub>2</sub> dauerhaft im Untergrund verbleiben. Injektionsrelevante Prozesse und deren Auswirkungen wurden durch experimentelle Untersuchungen im Labor mit dem ausgewählten Gesteinsmaterial und durch numerische Simulationen untersucht. Die Auswahl des Grauen Wesersandstein als Gesteinsmaterial für die Experimente und die Festlegung der Gesteinsparameter (für Simulationen) im geologischen Modell des Ausgangsszenarios sind in Kap. 2.1.3 beschrieben. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die im geologischen Modell des Ausgangsszenarios angenommenen petrophysikalischen Eigenschaften der primären Speicherhorizonte sehr günstig für eine Speicherung von CO<sub>2</sub> und nicht repräsentativ für die Eigenschaften der Sandsteine des Mittleren Buntsandstein im gesamten Norddeutschen Becken sind. Die verwendeten Probenblöcke des Grauen Wesersandstein weisen deutlich niedrigere Werte von Porosität und Permeabilität auf als die im Ausgangsszenario festgelegten.

### **6.1 Ausbreitung der Begleitstoffe im Speicher**

*S. Fischer, BGR, und die weiteren Autoren des Kap. 6.1*

Die verschiedenen Begleitstoffe im CO<sub>2</sub>-Strom können im geologischen Speicher potenziell geochemische Reaktionen, wie beispielsweise Minerallösungs- und -fällungsreaktionen, auslösen. Da diese Reaktionen injektionsrelevante Gesteinsparameter beeinflussen können, ist es wichtig zu wissen, wann und wo im Speicher sie auftreten. Ihr räumliches und zeitliches Auftreten ist abhängig von der Ausbreitung der Begleitstoffe im Speicher. Diese hängt wiederum von der Ausbreitung der CO<sub>2</sub>-Fahne, der Einlösung der Begleitstoffe in die wässrige Phase und den dort ablaufenden chemischen Reaktionen ab.

### 6.1.1 Stofftransportvorgänge zwischen CO<sub>2</sub>-Phase und wässriger Lösung und pH-Wertänderung

*P. Jaeger, S. Knauer, S. Schulz, ET*

Durch das Einlösen von CO<sub>2</sub> in Wasser sinkt dessen pH-Wert ab, da Kohlensäure gebildet wird. In Zusammenarbeit mit der Firma PreSens (Regensburg) wurde ein neues Messverfahren entwickelt und erprobt, um die Änderung des pH-Wertes direkt bei Zugabe von CO<sub>2</sub> zeitaufgelöst experimentell zu bestimmen: Eine Sensorfolie wird von innen auf ein Hochdruck-Schauglas aufgebracht. Diese enthält eine fluoreszierende Substanz, die durch ein LED-Signal von außen zur Emission angeregt wird. Die Amplitude der emittierten Strahlung ist von dem pH-Wert abhängig.

Eine zeitlich aufgelöste Bestimmung des pH-Wertes während der Einlösung von CO<sub>2</sub> in eine wässrige Phase zeigte, dass die zeitliche Änderung des pH-Wertes über Ionendiffusion (WRIGHT 2006) zu beschreiben ist, d. h. die für den pH-Wert ausschlaggebenden H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen diffundieren deutlich schneller als das molekulare CO<sub>2</sub> bzw. die Kohlensäure. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich der pH-Wert oberhalb von p = 7 MPa kaum noch in Abhängigkeit vom Druck ändert, d. h. nicht weiter absinkt. Die gemessene Druckabhängigkeit der pH-Werte (bei T = 278 K) folgen den Literaturwerten für T = 295 K (TOEWES et al. 1995) bzw. 298 K (ROOSEN et al. 2007).

Während der Speicherung löst sich nicht nur CO<sub>2</sub> im Formationswasser ein, sondern auch Wasser im CO<sub>2</sub>. Im Rahmen dieses Projektes wurde eine gravimetrische Messmethode (Magnetschwebewaage; KNAUER et al. 2017) angewendet, mit Hilfe derer die zeitliche Massenänderung einer (nicht gerührten) Wasserprobe durch Einlösen von CO<sub>2</sub> bzw. durch Übergang von Wasser in die CO<sub>2</sub>-Phase aufgenommen wird. Zu Beginn der Messung nimmt die Wassermasse zu, da sich zunächst CO<sub>2</sub> im Wasser löst, bis dieses gesättigt ist (Abb. 32, oben). Fängt das Wasser an sich im CO<sub>2</sub> zu lösen, nimmt die Masse ab (rechter Teil der Kurve in Abb. 32).

Messungen bei verschiedenen Drücken zeigten, dass die Löslichkeit von Wasser in CO<sub>2</sub> mit steigendem Druck zunimmt. Allerdings wurde gleichzeitig ein erhöhter Diffusionswiderstand beobachtet. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten von Wasser in CO<sub>2</sub> sind in Tab. 11 zusammengefasst und mit simulierten Daten aus der Literatur verglichen, wobei sich Abweichungen bis zu einem Faktor von ca. 5 ergeben. Der Trend eines mit steigendem Druck abnehmenden Diffusionskoeffizienten wird allerdings bestätigt.

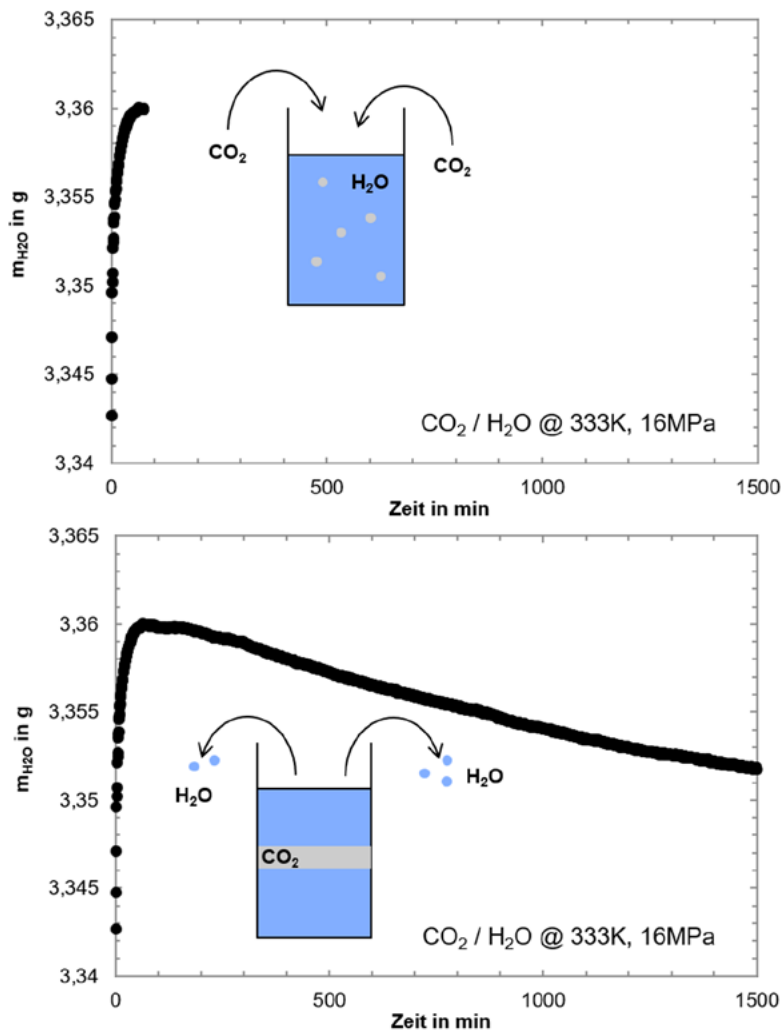


Abb. 32: Verlauf der Wassermasse über die Zeit (oben: Massenzunahme durch Einlösung von CO<sub>2</sub> in Wasser; unten: Massenabnahme durch Lösung von Wasser in CO<sub>2</sub>).

Tab. 11: Aus den Messwerten berechneten Diffusionskoeffizienten von H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub> im Vergleich zu Literaturwerten (MOULTOS et al. 2014).

Messung			Literaturwerte
Temperatur K	Druck MPa	Diffusionskoeffizient (10 <sup>-9</sup> ) m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient (10 <sup>-9</sup> ) m <sup>2</sup> /s
313	5	24	110 (308 K; 7 MPa)
313	16	5	24 (308 K; 16 MPa)
333	5	54	74 (323 K; 10 MPa)
333	16	8	23 (323 K; 20 MPa)

## 6.1.2 Löslichkeit und Lösungskinetik von Begleitstoffen

*P. Amshoff, BGR*

Die Löslichkeit und die Lösungskinetik von CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> in Wasser und in wässriger Salzlösung bei p = 16 MPa und T = 333 K wurden in einem gerührten Titanautoklav experimentell ermittelt (Übersicht Tab. 12).

Tab. 12: Übersicht der durchgeführten Experimente bei 333 K,  $p_{\text{gesamt}} = 16 \text{ MPa}$  ( $n = \text{Stoffmenge}$ ,  $y = \text{Stoffmengenanteil}$ ; wässrige Salzlösung: Salinität = 250 kg/m<sup>3</sup>).

Komponenten	Flüssige Phase	$n_{\text{SO}_2} / \text{mmol}$	$n_{\text{O}_2} / \text{mmol}$	$y_{\text{SO}_2} / \text{ppm}$	$y_{\text{O}_2} / \text{ppm}$	Anzahl Experimente
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	6
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>		0,63	-	440	-	8
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>		0,63	2,5	440	1700	2
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>		0,63	10,0	440	7000	1
CO <sub>2</sub>	Salzlösung	-	-	-	-	3
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>		0,63	-	440	-	2
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>		0,63	2,5	440	1700	2
CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>		0,63	10,0	440	7000	1

Die CO<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>-Sättigung der wässrigen Phase erfolgte innerhalb von 120 min bzw. 30 min. Allerdings unterscheiden sich die hydrodynamischen Bedingungen im Porenraum eines Speichergesteins von denen im gerührten Reaktor – die Durchmischung im Porenraum ist nicht vollständig und räumlich im Speichergestein sehr heterogen. Daher wird die CO<sub>2</sub>- bzw. SO<sub>2</sub>-Sättigung des Formationswassers, welches im Kontakt mit dem injizierten CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> steht, im Porenraum wesentlich später erreicht. Ein beträchtlicher Teil des SO<sub>2</sub> verbleibt in der CO<sub>2</sub>-Phase, sofern keine oxidierenden Bedingungen herrschen. Dies kann erhebliche Auswirkungen auf die Ausbreitung des injizierten SO<sub>2</sub> im Speicherhorizont haben. Die ermittelte Löslichkeit von SO<sub>2</sub> in Wasser und Salzlösung (Tab.13) ist niedriger als in verschiedenen Modellen berechnet wurde (CRANDELL et al. 2010; ZIABAKHSH-GANJI & KOOI 2012). Möglicherweise überschätzen die Modelle die Löslichkeit aufgrund fehlender experimenteller Daten unter hohen Drücken.

In den Einlösungsexperimenten mit CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> wurde keine Disproportionierung von SO<sub>2</sub> beobachtet. Daher sollte diese Reaktion z. B. nicht in geochemischen Modellen zugelassen werden, bevor experimentelle Belege für ihr Ablaufen unter den In-situ-Bedingungen vorliegen. In den Experimenten, bei denen O<sub>2</sub> zusätzlich zum SO<sub>2</sub> anwesend war, wurde SO<sub>2</sub> innerhalb von 30 Stunden quantitativ eingelöst und oxidiert. Da die wässrige Phase nicht gepuffert war, wurde ein pH von 1,3 erreicht. In einem Porenraum eines Speichergesteins

ist der pH-Wert aufgrund der langfristigen Annäherung an ein Gleichgewicht Fluid-Gestein häufig  $> 4$  (DE SILVA et al. 2015), so dass die Oxidation wesentlich schneller ablaufen sollte (vgl. ZHANG & MILLERO 1991).

Tab. 13: Experimentell ermittelte Löslichkeiten, Henrykonstanten  $H$  und Massetransferkoeffizienten  $K_L$  ( $H^{cp}$  = Henrykonstante,  $H^{eff}$  = effektive Henrykonstante). Die Löslichkeit von  $SO_2$  setzt sich aus der Summe der Konzentrationen der S(IV)-Oxide zusammen.

Mischung	Komponente	$H^{cp} (H^{eff}) / \text{mol} \cdot \text{kgw}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$	Löslichkeit / $\text{mol} \cdot \text{kgw}^{-1}$	$K_L / \text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$
Deionisiertes Wasser, $S = 0 \text{ kg/m}^3$				
$CO_2$	$CO_2$	0,0007 (0,0007)	1,17	$18,6 \pm 0,5$
$CO_2 + SO_2$	$CO_2$	0,0007 (0,0007)	1,17	$15,8 \pm 2,1$
	$SO_2$	0,02 (0,054)	0,0034	$38,6 \pm 5,4$
Salzlösung, $S = 250 \text{ kg/m}^3$				
$CO_2$	$CO_2$	0,0003 (0,0003)	0,55	$13,9 \pm 0,6$
$CO_2 + SO_2$	$CO_2$	0,0003 (0,0003)	0,55	$11,8 \pm 0,4$
	$SO_2$	0,026 (0,033)	0,0029	$24,0 \pm 0,4$

### 6.1.3 Modellberechnungen

*S. Fischer, L. Fuhrmann, BGR*

Bei der Injektion des  $CO_2$ -Stroms breiten sich die Begleitstoffe zusammen mit dem  $CO_2$  im Speicher aus. Dabei bewegt sich die  $CO_2$ -Fahne deutlich weiter in den Speicher hinein als die Begleitstoffe, da sich das  $CO_2$  nur teilweise im Formationswasser löst und im Gegensatz zu den Begleitstoffen als separate Fluidphase auftritt. Es lassen sich anhand der jeweils vorherrschenden  $CO_2$ - bzw. Gassättigung drei Zonen im Reservoir unterscheiden: i) eine Austrocknungszone, die durch Verdrängung des initial vorhandenen Formationswassers um die Injektionsbohrung herum entsteht; ii) eine Zweiphasenzone, in der  $CO_2$ - und Wasserphase nebeneinander existieren, und iii) eine Formationswasserzone, die vollständig wassergesättigt ist. Die Auswirkungen der Begleitstoffe auf die geochemischen Reaktionen im Speicher treten vor allem in der Zweiphasenzone auf.

Die Ausbreitung der Begleitstoffe im Speicher bei variablen Zusammensetzungen des injizierten  $CO_2$ -Stroms wurde durch den neu entwickelten Ansatz (WOLF 2017) unter Verwendung der Software MATLAB und TOUGHREACT numerisch simuliert. Dabei wurde das Verhalten der Begleitstoffe im Speicher insbesondere unter Berücksichtigung folgender Prozesse abgeschätzt: Ausbreitung der  $CO_2$ -Fahne, Einlösung und Ausgasung der Begleitstoffe in die bzw. aus der wässrigen Phase (Löslichkeit, Lösungskinetik) sowie Speziierung der eingelösten Begleitstoffe und ggf. ablaufende chemischen Reaktionen

(siehe z. B. Kap. 6.1.2). Die Modellierungen der untersuchten Szenarien (siehe Kap. 6.2.2) zeigen, dass sich die Begleitstoffe  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  unterschiedlich schnell bzw. weit im Reservoir ausbreiten: Beispielsweise hat sich nach einer Injektion in den „Grauen Wesersandstein“ über einen Zeitraum von einem Jahr  $\text{H}_2$  am weitesten vom Injektionspunkt ausgebreitet, während  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  innerhalb der ersten 20 m verbleiben (Abb. 33).

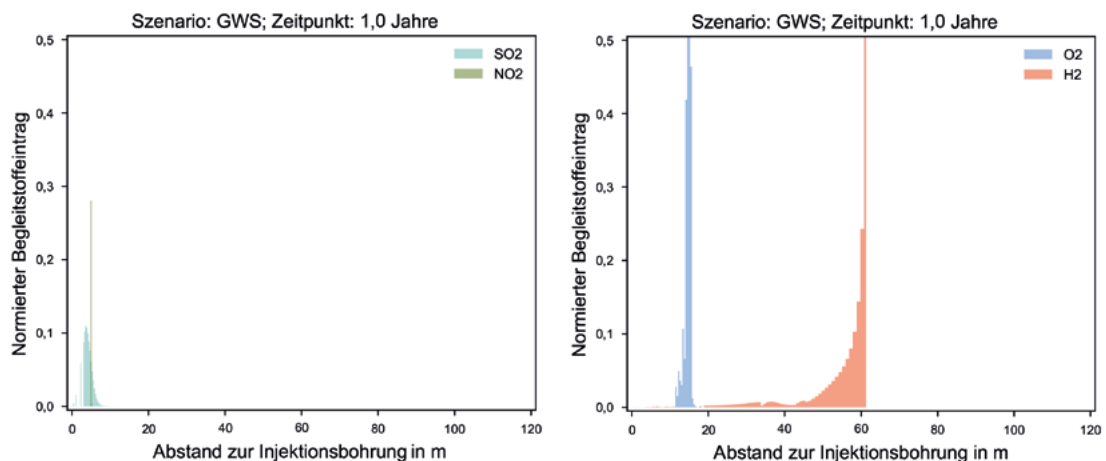


Abb. 33: Berechnete räumliche Verteilung der Begleitstoffeinträge von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  (rechts) bzw.  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  (links) nach einem Jahr Injektionszeit im Szenario „Grauer Wesersandstein (GWS)“ (siehe Kap. 6.2.2). Die Eintragsraten sind für jeden Begleitstoff auf die im jeweiligen Szenario maximal auftretende Eintragsrate des Begleitstoffs normiert.

## 6.2 Geochemische Prozesse im Speicher – experimentelle Untersuchungen und Modellberechnungen

*S. Fischer, BGR, und die weiteren Autoren des Kap. 6.2*

Die geologische Speicherung von  $\text{CO}_2$  (und Begleitstoffen) in salzwasserführenden Sandsteinhorizonten (sog. salinaren Aquiferen) führt zur Verdrängung von Formationswässern, in die sich gleichzeitig bestimmte Mengen an  $\text{CO}_2$  und Begleitstoffen einlösen. Durch das eingelöste  $\text{CO}_2$  und seine Begleitstoffe werden der pH-Wert, die Zusammensetzung und ggf. das Redoxpotenzial des Formationswassers verändert. Diese Veränderungen können zu Mineralauflösungs- und/oder -fällungs- bzw. -neubildungsreaktion führen. Die Art und das Ausmaß der ablaufenden Reaktionen hängen u. a. von den Mineralen ab, die in den Sandsteinen des Speicherhorizontes vorzufinden sind. Die chemische Stabilität von Sandsteinen wird maßgeblich von der Art ihrer Zementation bestimmt. Als weitgehend beständig gegenüber einer Säureeinwirkung zeigen sich silikatisch gebundene Sandsteine (z. B. ERICKSON et al. 2015, MARBLER et al. 2013). Der für die Experimente ausgewählte „Graue Wesersandstein“ entspricht diesem Zementationstyp.



## 6.2.1 Experimentelle Untersuchungen

### *A. Neumann, MLU, und die Autoren des Kap. 6.2.1*

Mit dem Grauen Wesersandstein als Analogon für ein relevantes Speichergestein des Mittleren Buntsandstein wurden zum einen Experimente in gekoppelten Autoklaven und zum anderen Batch- und Durchflusseexperimente zum möglichen Einfluss von CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen auf die geochemischen Reaktionen in einem Speicher durchgeführt. Die ermittelten Hauptphasen des Grauen Wesersandstein sind Quarz (~69,16 Gew.-%), Feldspat (Mikroklin, ~18,50 Gew.-%), Orthoklas (~2,19 Gew.-%), Albit (~ 6,90 Gew.-%) und Muskovit (4,20 Gew.-%). Akzessorisch wurden Rutil, Epidot, Apatit, Psilomelan, Biotit und Beidellit bestimmt. Der Graue Wesersandstein weist eine beträchtliche Streuung der Werte verschiedener physikalischer Gesteinsparameter auf. U. a. sind die Gesteinsproben durch eine starke Anisotropie (im mm- bis cm-Bereich) gekennzeichnet, die durch die natürliche Schichtung sowie bereichsweise verstärkt durch das schichtparallele Auftreten von Bereichen niedriger Dichte, sog. „sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen (SDME)“, hervorgerufen wird. Die SDME sind als ein Beispiel für mögliche Inhomogenitäten, die in natürlichen Sandsteinen vorkommen können, zu betrachten.

### **6.2.1.1 Experimente in gekoppelten Autoklaven**

#### *C. Lempp, F.F. Menezes, A. Neumann, H. Pöllmann, K. Svensson, MLU*

Um den Einfluss von CO<sub>2</sub> mit Begleitstoffen unter simulierten Speicherbedingungen auf den Grauen Wesersandstein zu untersuchen, wurden Alterationsexperimente in gekoppelten Autoklaven durchgeführt: Es erfolgte eine ca. fünfwöchige Beaufschlagung der Gesteinsproben in wässriger Salzlösung (250 kg/m<sup>3</sup>) mit CO<sub>2</sub> (mit jeweils ca. 70 ppm NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>) bei p = 16 MPa und T = 333 K. Die Sandsteinproben wurden vor und nach den Alterationsexperimenten u. a. mit mikroskopischen Methoden (insbesondere hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie sowie Digitalmikroskopie und Röntgenmikrotomographie,  $\mu$ CT) analysiert, da mögliche Gesteinsveränderungen durch vergleichsweise kurze Laborversuche vor allem in der Mikrostruktur zu beobachten sind.

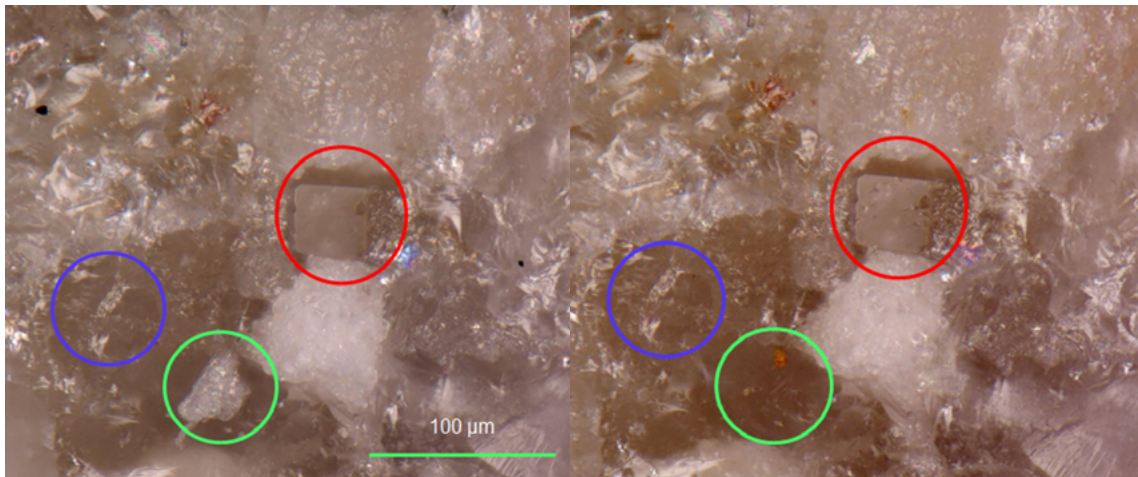


Abb. 34: Mikroskopische Aufnahme desselben Probenausschnitts vor (linkes Bild) und nach der Beaufschlagung (rechtes Bild, ~5 Wochen, CO<sub>2</sub> mit jeweils ~70 ppm SO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub>, p = 16 MPa, T = 333 K, chloridreiches Formationswasser). Roter Kreis: rechteckige Quarzfläche, blauer Kreis: Veränderung der Lichtreflexion an Quarzkornoberfläche, grüner Kreis: Auswaschung loser Gesteinskörner bei Probenpräparation.

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass sich an Quarz (Abb. 34), Feldspäten und Glimmern (als Hauptbestandteile des Sandsteins) keine deutlichen Veränderungen durch die Beaufschlagung beobachten ließen. Auch mittels  $\mu$ CT konnte kein Einfluss einer CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung (über fünf Wochen im Autoklaven mit wässriger Salzlösung bei T = 333 K, p = 16 MPa) auf die Porenraumstruktur im Rahmen der  $\mu$ CT-Auflösung von 13  $\mu$ m beobachtet werden. Bei den Feldspäten ist anzumerken, dass unabhängig von der Beaufschlagung sowohl verwitterte als auch idiomorphe Kristalle zu beobachten waren. Dies ist das Resultat der geologischen Prozesse, die auf die Sandsteine der Trendelburger Schichten seit ihrer Ablagerung vor ca. 250 Mio. Jahren eingewirkt haben. Die Ergebnisse sind im Detail in PÖLLMANN et al. (2019), MENEZES et al. (2018) und NEUMANN et al. (2018) beschrieben.

### 6.2.1.2 Fluid-Gesteinswechselwirkungen: Batch- und Durchflusseexperimente

C. Ostertag-Henning, BGR

Die Untersuchungen am Grauen Wesersandstein ergaben sowohl in Batch-Experimenten als auch in Durchflusseexperimenten eine sehr hohe chemische Beständigkeit in Kontakt mit CO<sub>2</sub> und potenziell reaktiven Begleitstoffen wie SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche sowie eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse sind in FUHRMANN et al. (2019) zu finden.

Die detaillierten Untersuchungen geochemischer Reaktionen und mineralogischer Alterationen von ausgewählten Einzelmineralen ergaben weitere Hinweise auf potenziell im Speicher zu erwartende Reaktionen, deuten aber auch auf Möglichkeiten zum gezielten

Einsatz von Begleitstoffanteilen zur Steuerung z. B. der mineralischen Bindung von  $\text{CO}_2$  im Speicher. Beispielsweise ergab sich für den Begleitstoff  $\text{H}_2$  bei  $T = 333 \text{ K}$  eine rasche Umsetzung mit dem Mineral Hämatit (Abb. 35). Die im wässrigen Fluid erfolgende Freisetzung von  $\text{Fe(II)}$ -Ionen aufgrund der Reduktion von Hämatit durch  $\text{H}_2$  bewirkte eine Fällung von Eisenkarbonat und damit eine Festlegung von  $\text{CO}_2$  (bis zu 45 % des eingesetzten  $\text{CO}_2$  im Experiment) innerhalb von wenigen Tagen. Diese Reaktion stellt in Speichergesteinen mit  $\text{Fe(III)}$ -haltigen Mineralen wie Hämatit eine Möglichkeit zur Erhöhung der Geschwindigkeit und des Ausmaßes der Festlegung von  $\text{CO}_2$  in Mineralform dar.

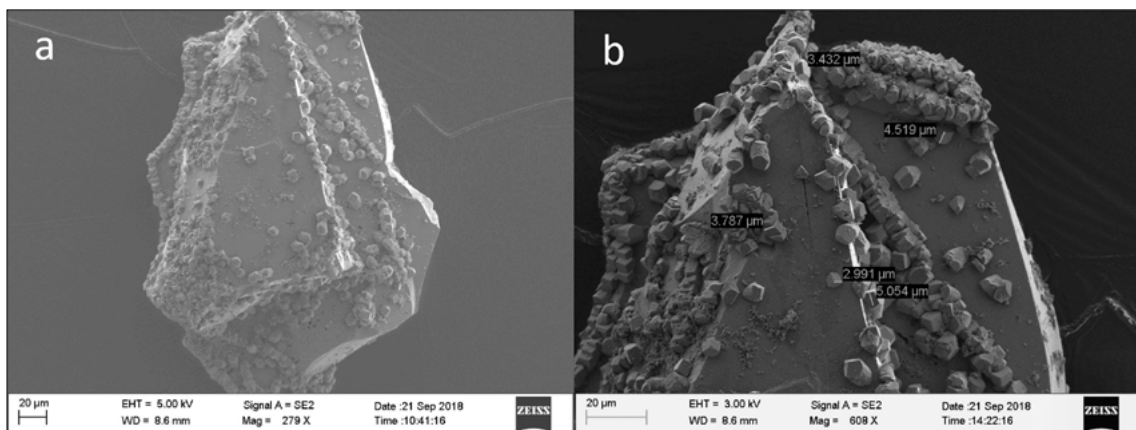


Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 100-200  $\mu\text{m}$  großen Hämatitkörner nach den Batch-Experimenten für sieben Tage bei  $T = 333 \text{ K}$  und  $p = 20 \text{ MPa}$  mit einem  $\text{CO}_2\text{:H}_2$ -Verhältnis von 89:3. Deutlich sichtbar sind am gesamten Korn (Teilabbildung a) die sekundären Mineralneubildungen feinkristalliner Sideritkristalle ( $\text{FeCO}_3$ ). Die Größen der Sideritkristalle liegen alle in einem engen Bereich von 1-5  $\mu\text{m}$  Kantenlänge (Teilabbildung b).

Für den Begleitstoff  $\text{SO}_2$  wurde in Batch-Experimenten anhand von detektierten Mineralneubildungen auch im Bereich der  $\text{CO}_2$ -Phase festgestellt, dass auch in diesem bereits  $\text{CO}_2$ -gefluteten Bereich des Speichers Mineralauflösungs- und -fällungsreaktionen möglich sind. Dies geht wahrscheinlich auf die Sorption von  $\text{SO}_2$  aus dem  $\text{CO}_2$ -Strom an Mineraloberflächen zurück. Dieses sorbierte  $\text{SO}_2$  kann zu einer lokalen Anreicherung von Wassermolekülen im Mikrometermaßstab auf Mineraloberflächen und damit zur Bildung von Schwefliger Säure führen. Diese kann dann zu einer oberflächennahen Lösung von Mineralkörnern führen und auch zur sekundären Bildung von Sulfit- oder Sulfatkristallen. Beides kann die Geometrie des Porenraums verändern. Für Gesteine mit karbonatischen Mineralen, die einer initialen Lösung unterliegen können, ist zu beachten, dass die sekundäre Ausfällung von Sulfitmineralen gegenüber der von Karbonatmineralen, je nach Formationswasserzusammensetzung und Druck- und Temperaturbedingungen, begünstigt sein kann. Genaueres hierzu ist FUHRMANN et al. (2019) zu entnehmen.

## 6.2.2 Modellberechnungen

*L. Fuhrmann, BGR*

In den Szenarien der geochemischen Modellberechnungen wurden zwei verschiedene Speichergesteine betrachtet: i) der auch für Laborexperimente ausgewählte, silikatisch zementierte Graue Wesersandstein („GWS“); ii) ein fiktiver Sandstein mit einer berechneten „mittleren“ Zusammensetzung des Mittleren Buntsandstein aus dem Norddeutschen Becken („NDB“; vgl. WALDMANN et al. 2014). Um die Auswirkungen von Begleitstoffen bei der Injektion eines  $\text{CO}_2$ -Stroms mit zeitlich variierender Zusammensetzung auf den geologischen Speicher zu analysieren, wurde auf Grundlage des Ausgangsszenarios (Kap. 2.1.3) ein eindimensionales radialsymmetrisches Modell mit einem Radius von 30000 m aufgebaut. Modelliert wurde die Injektion von  $\text{CO}_2$  mit den Begleitstoffen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  in eine Sandsteinformation in einer Tiefe von 1600 m bei einer Temperatur von 333 K und einem initialen Reservoirdruck von 16 MPa. Die Gesamtmächtigkeit der Sandsteinformation beträgt 32,3 m (= Summe der Mächtigkeiten der Horizonte P1 und P2). In den Simulationen wurden die Parameter Begleitstoffzusammensetzung, Mineralogie, Porosität, Permeabilität, Salinität, Injektionsrate, Injektionszeitraum und die Gitternetzauflösung variiert (für Details siehe FUHRMANN et al. 2019). Die Simulationen wurden mit Hilfe eines neu entwickelten Ansatzes zur Berücksichtigung zeitlich variabler  $\text{CO}_2$ -Strom-Zusammensetzungen (WOLF 2017) unter Verwendung der Software TOUGHREACT und MATLAB durchgeführt.

In Abhängigkeit der initial angenommenen Gesteinszusammensetzung traten in den durchgeführten Modellberechnungen unterschiedliche Mineralreaktionen auf, die Porositätsänderungen hervorriefen. Beispielsweise wurde die Auflösung von Karbonatmineralen (insb. Calcit) durch säurebildende Begleitstoffe ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) gefördert (Abb. 36). Eine daran gekoppelte sekundäre Anhydritausfällung (in Gegenwart von  $\text{SO}_2$ ) begrenzte i. d. R. die Erhöhung der Porosität und sorgte mitunter sogar für eine leichte Verringerung gegenüber der initialen Porosität.

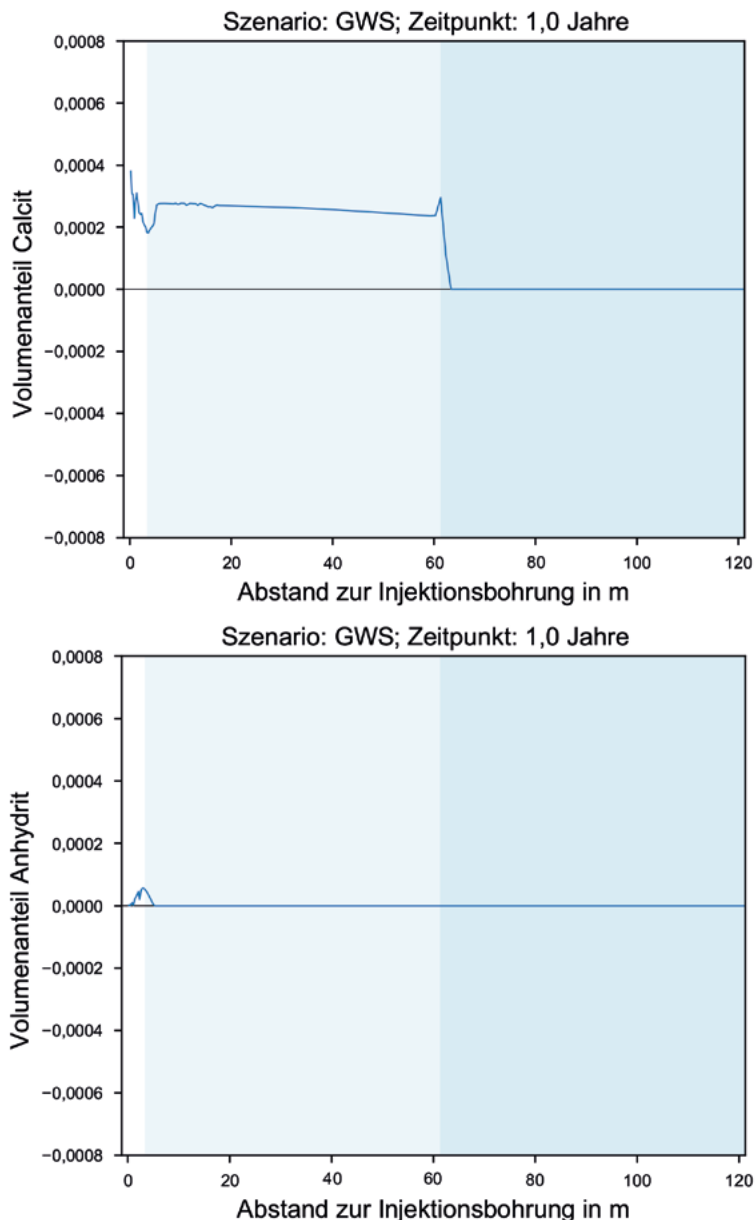


Abb. 36: Ausschnitt der räumlichen Verteilung des Calcit-Volumenanteils (oben) sowie des Anhydrit-Volumenanteils (unten) nach einem Jahr Injektion im Szenario GWS. Zusätzlich dargestellt ist die Austrocknungszone (weiß hinterlegt) und die Zweiphasenzone (hellblau hinterlegt). Der initiale Volumenanteil ist jeweils als durchgezogene horizontale Linie dargestellt.

Durch die Anwesenheit der Begleitstoffe  $O_2$  und  $H_2$  konnten keine eindeutigen Effekte beobachtet werden. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob auch redoxsensitive Minerale in den durchgeführten Modellberechnungen für Porositätsänderungen sorgten. Offenbar trat bei Berechnungen mit  $SO_2$  als alleinigem Begleitstoff das Mineral Goethit als Oxidationsmittel auf und oxidierte gelöste Sulfit- zu Sulfatspezies. In dem Grauen Wesersandstein (Szenario „GWS“), der keine primären Karbonatminerale enthielt, wurden Reaktionen an Silikaten (insbesondere an Feldspäten) berechnet, d. h. Oligoklas wurde gelöst und Albit neu gebildet. Durch diese gekoppelten Feldspatreaktionen hat sich das Feststoffvolumen im GWS leicht verringert, so dass sich die Porosität

durch die Injektion des CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisches marginal erhöht hat. Auch zeitlich variierende Begleitstoffzusammensetzungen bzw. -konzentrationen riefen gewisse Porositätsänderungen hervor. Die Porositätsänderungen aller betrachteten Szenarien lagen in der Spannweite der im Ausgangsszenario definierten Porositäten der Speicherformation P1 von ± 1 Prozentpunkt. Insgesamt sind somit die Auswirkungen der CO<sub>2</sub>-Begleitstoffe auf die Porosität in allen untersuchten Szenarien als vernachlässigbar zu bewerten.

### 6.3 Beeinflussung geomechanischer Gesteinseigenschaften

*C. Lempp, F. F. Menezes, A. Neumann, H. Pöllmann, K. Svensson, MLU*

Zu dem Grauen Wesersandstein (Trendelburger Schichten) gehören deutlich geschichtete Sandsteine, bei denen die Werte verschiedener physikalischer Gesteinsparameter erheblich streuen. Diese Streuung kommt nicht nur zwischen verschiedenen Blöcken vor, sondern variiert sowohl innerhalb eines Blockes und sogar innerhalb einer Probe deutlich (Abb. 37).

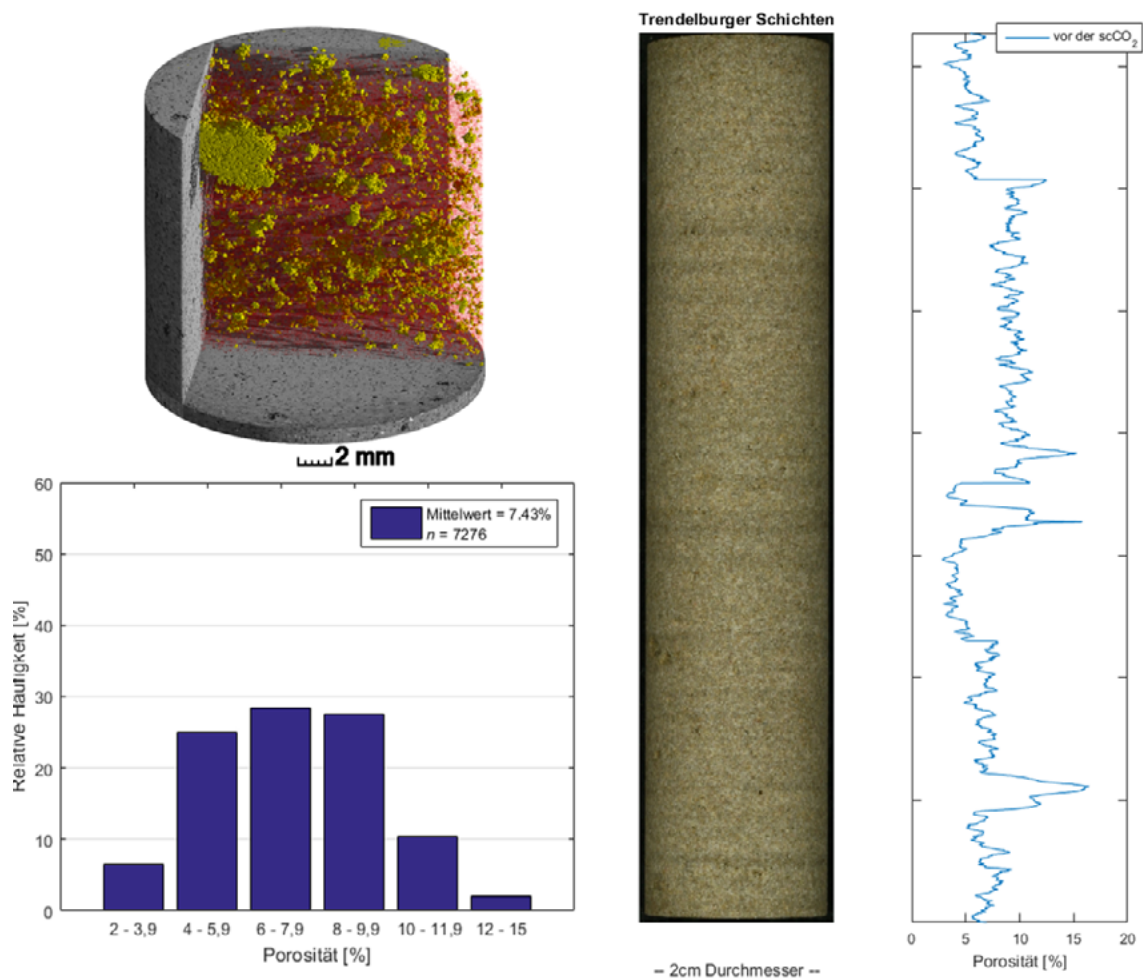


Abb. 37: Darstellung der räumlichen und relativen Verteilung des Porenraums einer Probe des Grauen Wesersandstein (Ø: 20 mm, H: 90 mm). Der Sandsteinzylinder wurde mittels Röntgenmikrotomographie (μCT) untersucht und durch Bildanalyse ausgewertet.

Aufgrund seiner natürlichen Schichtung zeigt der untersuchte Sandstein zudem ein ausgeprägt anisotropes Verhalten bestimmter Parameter – die Prüfkörper besitzen z. B. parallel zur Schichtung eine höhere Ultraschallgeschwindigkeit, eine niedrigere Verformbarkeit und einen höheren Wasserdurchfluss als senkrecht zur Schichtung. Dies gilt sowohl im trockenen als auch im fluidgesättigten Zustand. Um diese Anisotropie zu quantifizieren, wurde das „Anisotropie-Verhältnis“ als Verhältnis ausgewählter Parameter, wie z. B. der einaxialen Druckfestigkeit, von parallel zu senkrecht gebohrten Kernen bestimmt (Abb. 38).

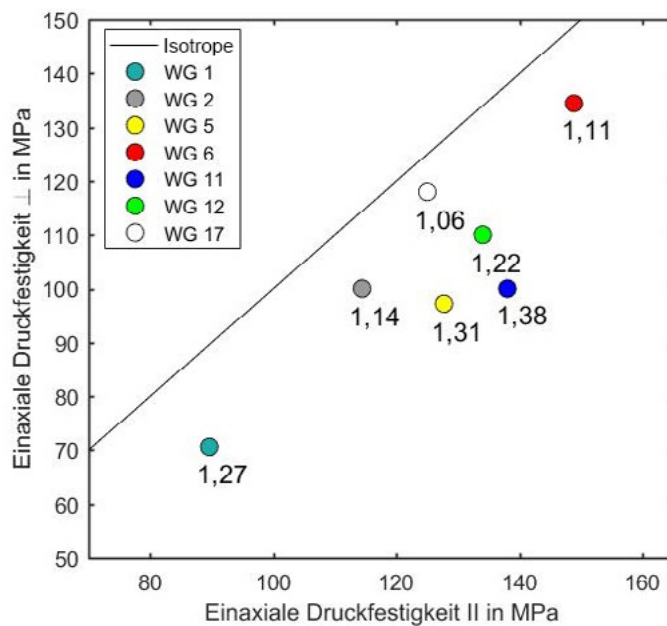


Abb. 38: Anisotropie-Verhältnis als Ergebnis uniaxialer Kompressionsversuche von sechs verschiedenen Gesteinsblöcken senkrecht ( $\perp$ ) zur Schichtung (y-Achse) und parallel ( $\parallel$ ) zur Schichtung (x-Achse). Die Isotrope gibt das Parameterverhältnis für den Fall an, dass keine Anisotropie vorliegt.

Zur Charakterisierung des Einflusses verschiedener Begleitstoffe auf das mechanische Verhalten des Grauen Wesersandstein wurden folgende geomechanische Experimente durchgeführt:

- Brazilian-Test zur Ermittlung der Zugfestigkeit unter atmosphärischen Bedingungen (nach den Richtlinien DIN 22024:1989),
- triaxialer Kompressionsversuch nach der Empfehlung der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik (DGGT 1987) zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens unter den gewählten lithostatischen Bedingungen (40 MPa Manteldruck und 16 MPa Porendruck).

Zur Quantifizierung des kurz- und langzeitigen Einflusses von reinem und unreinem  $\text{CO}_2$  wurden triaxiale Kompressionsversuche durchgeführt, um die vom Prüfcylinder aufgenommene Menge an  $\text{CO}_2$  (und Begleitstoffen) abzumessen und so einen Indikator für eine mögliche Veränderung der effektiven Porosität zu erhalten. Die kurzzeitige Einwirkung (ca. 5 h) des  $\text{CO}_2$  (inkl. Begleitstoffen) als Porendruckmedium während der Triaxialversuche führte zu keinen erkennbar abweichenden Ergebnissen im Vergleich zu den mit Wasser als Porendruckmedium erhaltenen Ergebnissen (Abb. 39). Aus diesem Grund wird im Folgenden nur zwischen unbehandelten und im Autoklaven alterierten Proben unterschieden: Unbehandelte Proben befinden sich in demselben Zustand wie der Gesteinsblock, aus dem sie herausgebohrt wurden. Die alterierten Proben wurden ca. fünf Wochen im Autoklaven unter in situ-nahen Bedingungen ( $T = 333 \text{ K}$  und  $p = 16 \text{ MPa}$ ) in wässriger Salzlösung mit reinem  $\text{CO}_2$  oder mit  $\text{CO}_2$  und Begleitstoffen ( $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ , jeweils ca.  $70 \text{ ppm}_v$ , siehe Kap. 6.2.1.1) beaufschlagt. Bei diesen langfristig behandelten Proben wurde eine systematische Abnahme der Zugfestigkeit beobachtet, die in Verbindung mit chemischen und mechanischen Veränderungen der zeitweiligen Einwirkung von  $\text{CO}_2$  und Begleitstoffen stehen kann. Details sind in PÖLLMANN et al. (2019) zu finden.

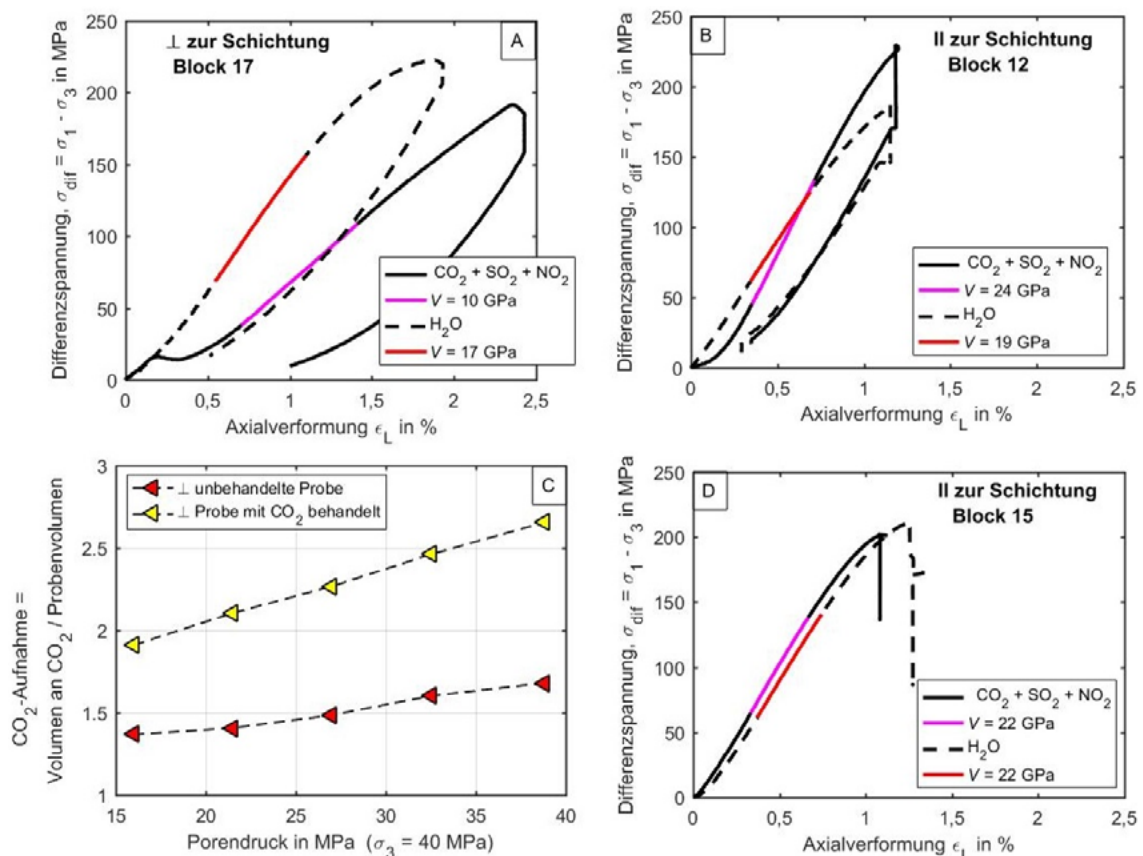


Abb. 39: Triaxiale Kompressionsversuche – Auswirkungen von langzeitiger Einwirkung von  $\text{CO}_2$  und Begleitstoffen: Alterierte Proben zeigten entweder erhöhte Verformbarkeit (a), eine Aushärtung (b), höhere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme (c; reines  $\text{CO}_2$ ) oder keinen Unterschied zu unbehandelten Proben (d).



Allerdings zeigen die Ergebnisse der triaxialen Kompressionsversuche keine derartige eindeutige Tendenz. Zu den dort beobachteten Auswirkungen der Alteration gehören erhöhte Verformbarkeit (Abb. 39a), ausgeprägte Sprödigkeit (Abb. 39b), höhere CO<sub>2</sub>-Aufnahme (untersucht für reines CO<sub>2</sub>; Abb. 39c) oder das Ausbleiben eines Unterschiedes (Abb. 39d). Daraus lässt sich Folgendes schließen: (1) die Streuung der Ergebnisse bildet die lithologische Variabilität des Grauen Wesersandstein ab, und (2) aufgrund dieser Variabilität ist eine Reaktionszeit von fünf Wochen für viele Proben nicht ausreichend, um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Gestein, wässriger Salzlösung und CO<sub>2</sub>-Strom nachzuweisen.

## 6.4 Techno-ökonomische Betrachtungen

*N. Abbasi, M. Barsch, DBI*

Die Kostenabschätzung für die Speicherung basiert auf publizierten Arbeiten von NETL (2017), FULLENBAUM & SMITH (2016), IEAGHG (2005) sowie JAMES (2016a,b). Hinzu kommt jedoch, dass das Umfeld, Erkundungsgrad des/der Speicherstandorte, rechtlicher Rahmen und Marktsituation unbekannt sind. Daher ist lediglich eine grobe Kostenabschätzung möglich. Weiterhin ist ungewiss, in wieweit Erkundungsarbeiten (Erkundungsbohrungen, Seismik, Bohrkernanalyse bzw. Bohrungsteste) erforderlich sind. Die zugrundeliegende Kostenaufstellung ist optimistisch kalkuliert und kann durch weitere Faktoren bzw. Vorgaben steigen. Die Investitionskosten (CAPEX) von ca. 1,1 Mrd. € für die gesamte benötigte Speicherinfrastruktur (Tab. 14) gelten für die Reservoirparameter des Ausgangsszenarios und die Injektion in fünf Speicherstrukturen mit jeweils vier Bohrungen (siehe Kap. 2.1.3).

Tab. 14: Gesamtkosten von CO<sub>2</sub>-Injektion und Speicherung: Erkundung, Errichtung und Betrieb.

<b>Kostenabschätzung in Mio. €</b>	
<b>CAPEX</b>	
Seismische Vorerkundung, Erkundungsbohrung und Bohrungstests	~100
Monitoring-Kosten (Seismik alle 3 Jahre)	67
Injektionsbohrung (x 20)	30,4
Injektionsplattform (x 5)	32,5 - 42,9
Unterwasserequipment (x 5)	29
Lizenzen & Berechtigungen	3
Engineering Design	3,5
Gesamt	~1100
<b>OPEX</b>	
Injektionsplattform(en) Betriebskosten (30 Jahre)	330

Daraus ergeben sich spezifische Gesamtkosten für die Speicherung (inkl. Injektion) von ca. 2,4 €/t Fluid (CO<sub>2</sub>+Begleitstoffe). Werden geringere Werte von Permeabilität und Porosität zugrunde gelegt, können die Gesamtkosten um ein Vielfaches steigen. Genauere Betrachtungen dazu sind in PUMPA et al. (2019) zu finden.

## 6.5 **Erkenntnisse und Empfehlungen**

*A. Neumann, C. Lempp, F.F. Menezes, H. Pöllmann, K. Svensson, MLU; P. Amshoff, S. Fischer, L. Fuhrmann, C. Ostertag-Henning, BGR; M. Barsch, DBI*

Die in dieser Studie durchgeführten Experimente und Modellrechnungen verdeutlichen die komplexen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen, für Prozesse in einem CO<sub>2</sub>-Speicher relevanten Komponenten: Gestein, Formationswasser, CO<sub>2</sub>-Strom. Daher ist es wichtig, umfassende Kenntnisse und zukünftige Entwicklungsszenarien für mögliche Speichergesteine und deren Formationswässer im Vorfeld eines Speicherprojektes zusammenzutragen. Nachfolgend werden die aus den durchgeführten Untersuchungen abgeleiteten Erkenntnisse und Empfehlungen aufgeführt:

- Die Einlösung von CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen wie SO<sub>2</sub> in die wässrige Phase erfolgt selbst unter gut durchmischten Bedingungen in Laborexperimenten nicht sofort.  
Erläuterung: Die Sättigung der wässrigen Phase mit CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen wird auch in Laborexperimenten erst nach Stunden erreicht. Dies kann einen Einfluss auf die Ausbreitung von Begleitstoffen im Speicher haben. Daher sollte die Kinetik des Massetransfers von CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen (hier SO<sub>2</sub>) in das Formationswasser u. a. in geochemischen Modellberechnungen berücksichtigt werden.
- Der Begleitstoff SO<sub>2</sub> verstärkt Minerallösungsreaktionen und begünstigt u. U. die Fällung von Sulfitmineralen gegenüber der Mineralisation von CO<sub>2</sub>.  
Erläuterung: In Abwesenheit von O<sub>2</sub> oder anderen Oxidationsmitteln liegt SO<sub>2</sub> im Formationswasser hauptsächlich als SO<sub>2</sub>(aq), HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vor, also als S(IV)-Spezies. Die thermodynamisch begünstigte Disproportionierung von SO<sub>2</sub> zu S<sup>2-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konnte in Laborexperimenten bei T = 333 K über einen Zeitraum von mehr als einer Woche nicht beobachtet werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit einer Bildung von Sulfitmineralen. Die Bildung von Sulfitmineralen sollte daher z. B. auch in geochemischen Modellberechnungen berücksichtigt werden.

- Der Begleitstoff  $H_2$  kann zu verstärkter und beschleunigter Mineralisation von z. B.  $CO_2$  in geologischen Speichern führen, die Fe (III) an Mineraloberflächen enthalten.  
Erläuterung: Durch die  $H_2$ -bedingte Reduktion von Fe(III)-haltigen Mineralen, wie z. B. Hämatit, können gelöste Fe(II)-Ionen entstehen, die in Verbindung mit  $CO_2$  zur Ausfällung von Eisenkarbonaten führen könnten. Dieses sollte bei der Bewertung potenzieller Speichergesteine berücksichtigt werden. Ggf. könnte eine gezielte Einstellung von  $H_2$ -Konzentrationen im  $CO_2$ -Strom in Betracht gezogen werden, um diese Reaktionen zur beschleunigten und erhöhten Mineralisation von  $CO_2$  zu nutzen.
  
- Sandsteine mit einer ähnlichen Gesteinszusammensetzung wie der Graue Wesersandstein, d. h. mit silikatischer Zementation, können gut für die Speicherung von Begleitstoff-haltigen  $CO_2$ -Strömen geeignet sein.  
Erläuterung: Der untersuchte silikatisch gebundene Graue Wesersandstein zeigte in den Experimenten keine geochemischen Reaktionen mit  $CO_2$  und reaktiven Begleitstoffen wie  $SO_2$  und  $NO_2$  im untersuchten Konzentrationsbereich, die injektionsrelevante Parameter signifikant beeinflussten. Ebenso waren die berechneten Auswirkungen der Begleitstoffe  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$  und  $H_2$  auf die Porosität in den angenommenen Konzentrationen, Kombinationen und zeitlichen Variationen vernachlässigbar, da sie im Rahmen der natürlichen Streuung der Parameterwerte lagen. Die Werte der an geochemisch alterierten Proben gemessenen geomechanischen Parameter lagen ebenfalls im Bereich der beim Grauen Wesersandstein relativ hohen, natürlichen Schwankungsbreite dieser Werte.

## **7 Gesamtmodell – techno-ökonomische Betrachtungen und Sensitivitäten**

*M. Pumpa, DBI*

Das entwickelte Gesamtmodell ermöglicht eine technisch-ökonomische Betrachtung unterschiedlicher Parameter der Transportkette und erlaubt den Vergleich unterschiedlicher Betriebskonzepte (z. B. Einsatz von Zwischenspeichern an Land) im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit. Ziel des Gesamtmodells ist es, den Einfluss unterschiedlicher technischer Parameter (z. B. Rohrrauigkeit, Begleitstoffanteile) sichtbar zu machen. Dazu wurde ein Programm mit der Software MATLAB entwickelt welches:

- die technischen Minimalanforderungen (Kompressorauslegung, Rohrgeometrie) für das Transportnetz ermittelt;
- Haupteinflussgrößen für Kosten und Machbarkeit des Transportes sichtbar macht;
- räumliche und zeitliche Veränderung der Zusammensetzung sowie der physikalischen Eigenschaften des CO<sub>2</sub>-Stroms berechnet;
- die Kosten für die Kompression und Einspeisung des CO<sub>2</sub> in das Transportnetz berechnet;
- die Kosten für das gesamte Transportsystem mit Zwischenverdichtern (CAPEX und OPEX) abschätzt.

Da im Projekt CLUSTER eine idealisierte Transportkette (ohne Höhenunterschiede und ohne Krümmungen in den Rohren) betrachtet wurde, wurden politische oder rechtliche Fragestellungen bei der Trassenlegung ebenfalls außer Acht gelassen.

### **7.1 Aufbau und Annahmen**

*M. Pumpa, DBI*

Das Modell in MATLAB/Simulink besteht aus zwei Teilen: Ein in MATLAB geschriebenes Gerüst ermöglicht die Vorverarbeitung von Datensätzen und das Auswerten und Ausgeben von Ergebnissen. Dieses „MATLAB-Gerüst“ übernimmt die thermodynamischen Berechnungen und die technische Auslegung von Komponenten (z. B. Auswahl der Rohrleitungen, Kompressoren und Pumpen). Hier werden die Kosten des Gesamtsystems ermittelt, und es erfolgen iterative Berechnungen, die den zweiten Programmteil aufrufen, welcher in Simulink geschrieben wurde. In diesem wird der differenzielle Massenstrom in den Rohrleitungen simuliert und es werden Wärmeaustausch und dynamische Druckvariation betrachtet.

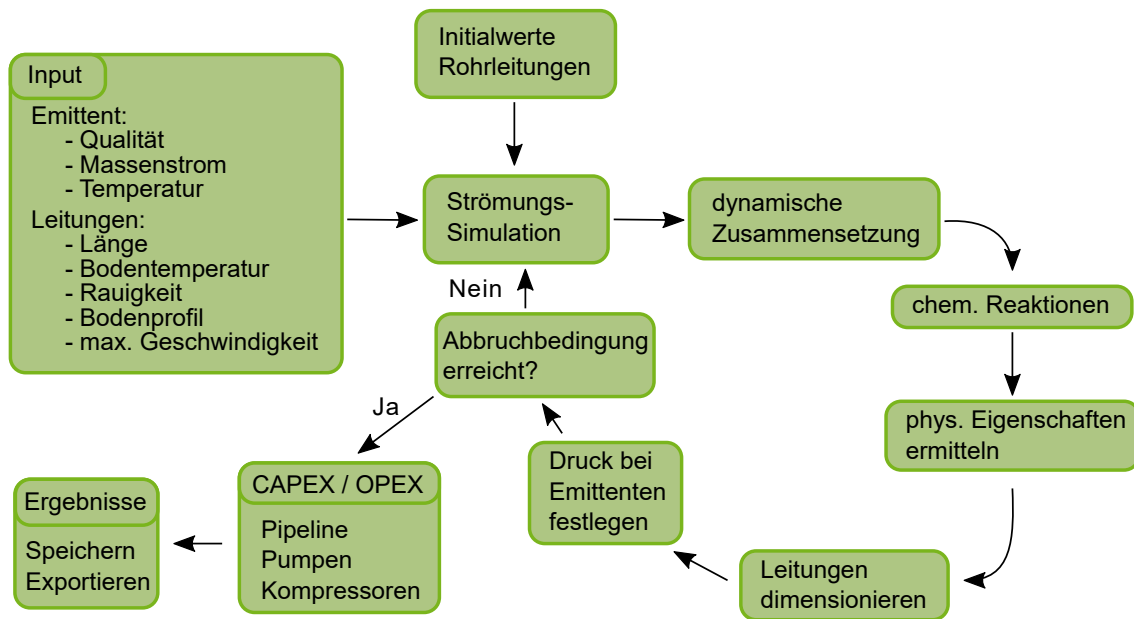


Abb. 40: Schematische Darstellung des iterativen Auslegungsalgorithmus für die Transportleitungen als wichtiger Bestandteil der Betrachtungen des Gesamtsystems.

In dem iterativen Prozess (Abb. 40) wird das Leitungsdesign an die Massenströme angepasst. Am Ende des Prozesses liegen für das gesamte Netzwerk Drücke und Massenströme sowie CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen vor. Daraus können Betriebskosten für Pumpen und Verdichter entlang des Transportweges berechnet und eine Kostenbetrachtung des gesamten Transportprozesses erstellt werden.

Die Pumpensysteme wurden in enger Zusammenarbeit mit der Firma KSB (KSB SE & Co. KGaA, Frankenthal) ausgelegt und deren Leistungskurven im Programm hinterlegt. Der Energieaufwand für die Kompression bei den Emittenten konnte anhand von Tabellenwerten für unterschiedliche Massenströme und Druckbedingungen ermittelt werden (KAHLKE 2018).

## 7.2 Optimierungsansätze und Sensitivitätsstudien

*M. Pampa, DBI*

Ansatzpunkte zur ökonomischen Optimierung der Transportkette werden in den Kosten der Transportleitungen (CAPEX/OPEX) sowie in der Investition in die und dem Betrieb der Kompressoren und Pumpen im Netzwerk gesehen. Für jedes Energieversorgungsszenario wurden auch die Transportkosten für reines CO<sub>2</sub> errechnet, um zu prüfen, wie groß der Einfluss der geänderten physikalischen Eigenschaften (bedingt durch die Änderung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung) auf die Auslegung der Transportleitungen und die Betriebskosten der Transportkette ist. Zwischen den Energieversorgungsszenarien

schwanken die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen nur um wenige Zehntelprozentpunkte (siehe Kap. 4.1.3), gleichzeitig sind die maximal zu transportierenden Massenströme an CO<sub>2</sub> (inkl. Begleitstoffen) sehr ähnlich (Abweichung ≤ 2 % im Vergleich zu Szenario EE 29 %, nur bei „Keine BK“ Abweichung ≈ 10 %; siehe Kap. 3.3). Daher ergeben sich keine veränderten Mindestanforderungen an die Größe (Innendurchmesser) der Rohrleitungen in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung (Kap. 4.1.1).

Die spezifischen Betriebskosten pro Tonne transportiertem Fluid (aus CO<sub>2</sub> + Begleitstoff) sinken vor allem mit zunehmender Auslastung des Transportnetzes (Kap. 4). Aus diesem Grund wurde als alternatives Betriebskonzept eine Zwischenspeicherung betrachtet, welche den Massendurchfluss durch die Transportleitung gleichmäßiger machen soll, um diese kleiner dimensionieren zu können und besser auszulasten. Dazu wurde ein Röhrenspeicher direkt an der Übergabestelle vom Sammelnetz zur Sammelpipeline eingefügt und dessen Auswirkungen auf die spezifischen Gesamtkosten der Transportkette betrachtet (Abb. 41). Für die Berechnungen wurden u. a. folgende wirtschaftliche Kennwerte verwendet: Nutzungsdauer/ Abschreibungszeitraum: 20 Jahre; Zinssatz (zur Berechnung der Annuität): 3 %; Strompreis für den Betrieb der Anlagen: 15 Cent/kWh.

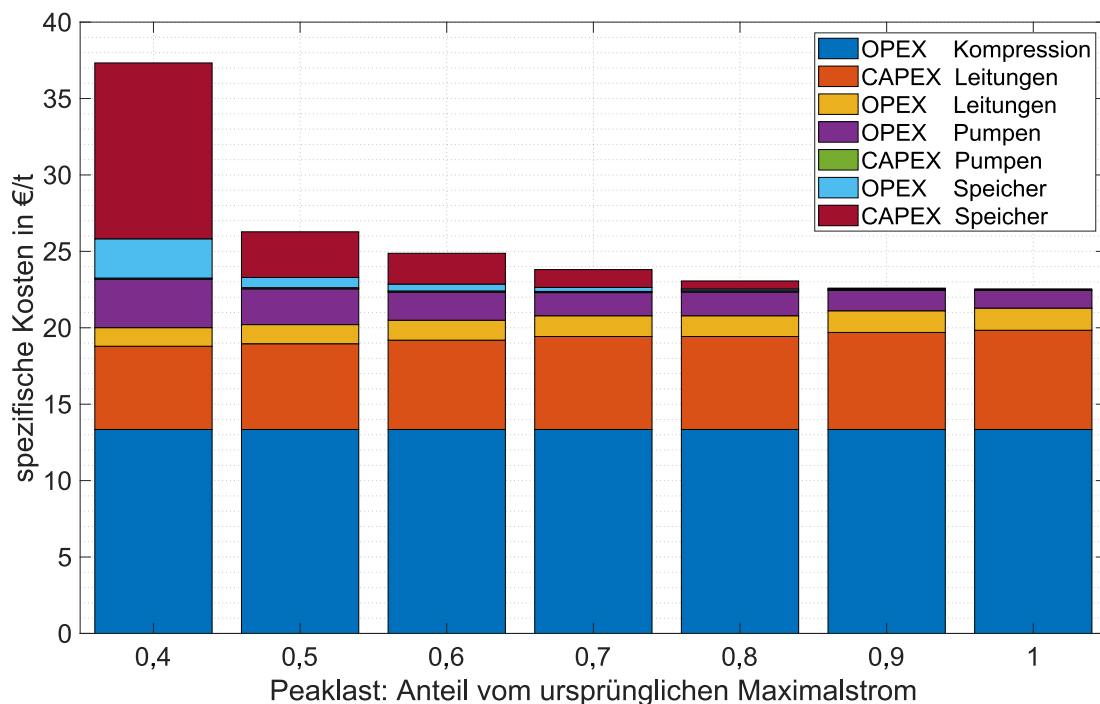


Abb. 41: Kosten des Transportsystems mit einem Zwischenspeicher (Röhrenspeicher) an der Übergabestelle zwischen dem Sammelnetz der Emittenten und der Sammelpipeline in Abhängigkeit von der relativen Peaklast. Dargestellt sind die Ergebnisse für das besonders dynamische Emissionsverhalten im Szenario „EE 80 %“.

Es zeigt sich, dass die Installation eines Zwischenspeichers an Land wirtschaftlich nicht sinnvoll ist, auch wenn sich dadurch die spezifischen Kosten der Transportleitungen und der Pumpen verringern lassen. Insgesamt sind die Investitionskosten in den Röhrenspeicher zu hoch, um in der betrachteten Transportkette einen positiven Einfluss auf deren Wirtschaftlichkeit zu haben. Es wurden alternativ auch Röhrenspeicher betrachtet, welche bei zwei Emittenten mit besonders stark fluktuierenden Massenströmen installiert wurden. Auch hier ergab sich keine Verbesserung der spezifischen Betriebskosten (PUMPA et al. 2019).

Abb. 42 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtkosten der Transportkette von der maximal zulässigen Fließgeschwindigkeit im Rohrleitungsnetz sowie der Rauigkeit der Rohrinnefläche für das Ausgangsszenario. Es sind drei Effekte entlang der Hauptachsen zu identifizieren: (1) CAPEX und OPEX für Kompressoren und Pumpen wachsen mit steigender Rauigkeit an, da höhere Druckverluste infolge Reibung ausgeglichen werden müssen (bei gleichbleibender maximal zulässiger Fließgeschwindigkeit). Ein Optimum der Wirtschaftlichkeit ist bei einer maximal zugelassenen Fließgeschwindigkeit von etwa 2 m/s zu finden. Hier spielen zwei gegenläufige Effekte eine Rolle: der gestiegene Kapitalaufwand für größere Leitungen bei geringerer Fließgeschwindigkeit (2) und der gesteigerte Energiebedarf für die Kompression bei höheren Fließgeschwindigkeiten (3). Höhere Fließgeschwindigkeiten bedeuten höhere Reibungsverluste und gesteigerte CAPEX und OPEX für die Zwischenverdichter und Kompressoren im System. Die Form der Fläche und die Lage des Kostenminimums sind abhängig vom spezifischen Energieversorgungsszenario und damit von der tatsächlichen Dynamik des Pumpenbetriebes und der Auslastung der Systeme im Laufe eines Jahres. Weitere Einzelheiten sind in PUMPA et al. (2019) enthalten.

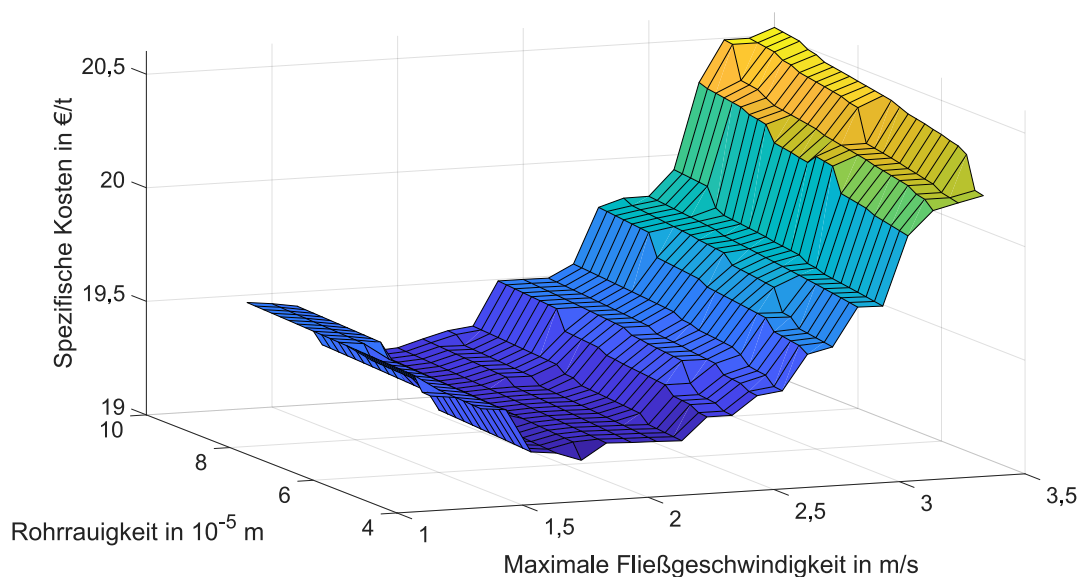


Abb. 42: Abhängigkeit der spezifischen Transportkosten (pro Tonne transportiertem Fluid aus  $\text{CO}_2$  + Begleitstoffen) von Rohrrauigkeit und maximal zulässiger Strömungsgeschwindigkeit im Ausgangsszenario.

### 7.3 **Erkenntnisse und Empfehlungen**

*M. Pumpa, DBI*

Aus den aufgeführten Ergebnissen lassen sich folgende Erkenntnisse und Empfehlungen ableiten:

- Falls nicht aus geotechnischen Gründen notwendig (vgl. Kap. 5), werden obertägige Zwischenspeicher (Röhrenspeicher) zum Abpuffern von Spitzen im Massenstrom aus wirtschaftlichen Gründen in den betrachteten Szenarien nicht empfohlen.  
Erläuterung: In den betrachteten Energieversorgungsszenarien wurde der Einsatz von Pufferspeichern onshore untersucht und erkannt, dass hier die Installations- und Betriebskosten jeglichen anderweitigen wirtschaftlichen Nutzen im restlichen Transportnetz deutlich übersteigen.
- Die spezifischen Transportkosten sind abhängig von den Betriebsparametern und optimierbar.  
Erläuterung: Unterschiedliche Auslastungen führen in den einzelnen Energieversorgungs-szenarien zu veränderten wirtschaftlichen Optima der Betriebsparameter. Im konkreten Fall kann also eine Optimierung der Auslegung anhand der erwarteten Entwicklungen von Massenströmen zu erheblichen Einsparungen bei den Gesamtkosten führen.



## 8 Synthese der Erkenntnisse und Empfehlungen

*H. Rütters, BGR, und das CLUSTER-Team*

Die in den Kap. 3 bis 7 dargelegten technischen und wirtschaftlichen Ergebnisse und daraus abgeleitete Erkenntnisse und Empfehlungen zu den einzelnen Abschnitten der CCS-Prozesskette und zum Gesamtmodell werden nachfolgend in einer Synthese zusammengeführt: Kap. 8.1 enthält Vorbemerkungen zu den Empfehlungen und die wichtigsten gewonnenen Erkenntnisse sowie identifizierte offene Punkte. Im Kap. 8.2 werden die abgeleiteten Empfehlungen dargelegt.

### 8.1 Vorbemerkungen, Erkenntnisse und offene Punkte

Bei der Bewertung der Projektergebnisse und für die Ableitung der Empfehlungen sind folgende Aspekte und Erkenntnisse zu beachten:

- Die im Ausgangsszenario definierte CCS-Kette stellt ein in Teilen idealisiertes bzw. vereinfachtes System dar, so dass die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf konkrete Projekte an spezifischen Standorten unter Berücksichtigung aller relevanten Prozesse und Gegebenheiten jeweils geprüft werden muss.
- Der Schwerpunkt vieler Untersuchungen zu reaktiven Prozessen lag auf den säurebildenden, oxidierenden Begleitstoffen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), da durch deren Anwesenheit die stärksten Auswirkungen z. B. auf die Korrosion von Stählen und Zementen und auf die Gesteinsalteration, erwartet wurden. Im Gegensatz dazu wurden Auswirkungen reduzierender Begleitstoffe weniger intensiv untersucht (betrachtet wurde vor allem  $\text{H}_2$  als Begleitstoff in einigen Korrosionsuntersuchungen und in Arbeiten zur Gesteinsalteration und zum Schiffstransport). Somit ist die Datengrundlage zu den Auswirkungen reduzierender Begleitstoffe weniger umfangreich und Aussagen hierzu sind dementsprechend mit größeren Unsicherheiten behaftet.
- Durch Reaktionen bestimmter Begleitstoffe untereinander können weitere, initial nicht vorhandene, Begleitstoffe als Produkte entstehen. Die Art und Konzentration der Begleitstoffe und insbesondere die Redox-Bedingungen im  $\text{CO}_2$ -Strom bestimmen mögliche Reaktionen und damit die Bildung weiterer Begleitstoffe wie Säuren. Diese neu gebildeten Begleitstoffe können ggf. stärkere Auswirkungen auf verschiedene Prozesse in der CCS-Kette haben als die initial vorhandenen Begleitstoffe. So wirken z. B. (aus der Einlösung und/oder Reaktion von  $\text{SO}_2$  in bzw. mit Wasser) entstehende Schweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) und (aus der Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{O}_2$  oder  $\text{NO}_x$  in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ ) gebildete Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),

- wenn sie kondensieren, stark korrosiv auf metallische Werkstoffe. U. a. aufgrund der möglichen Reaktionen zwischen den Begleitstoffen hängt die tatsächlich akzeptable Maximalkonzentration eines jeden Begleitstoffs für Transport, Injektion und Speicherung jeweils von den vorliegenden Konzentrationen der übrigen Begleitstoffe ab. Daher können Empfehlungen zu akzeptablen Maximalkonzentrationen einzelner Begleitstoffe nicht allgemeingültig, sondern nur projektspezifisch gegeben werden.
- Bei einer Zusammenführung von CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Zusammensetzungen können Reaktionen zwischen den enthaltenen Begleitstoffen auftreten. So zeigte sich z. B. in Korrosionsuntersuchungen, dass die Menge an gebildeter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. a. vom gesamten Gehalt an S-haltigen Begleitstoffen im CO<sub>2</sub>-Strom abhängig war: Die Säurebildung und die dadurch bedingte Korrosion war in „gemischten“ CO<sub>2</sub>-Strömen am stärksten, die sowohl SO<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub>S enthielten. Wechsel zwischen CO<sub>2</sub>-Strömen mit oxidierenden oder reduzierenden Begleitstoffen, aber insgesamt geringerer S-Konzentration, führten dagegen zu ähnlichen Korrosionserscheinungen wie der CO<sub>2</sub>-Strom mit oxidierenden Begleitstoffen alleine. Die mögliche verstärkte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bildung ist bei der Zusammenführung von CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Zusammensetzung zu beachten.
  - Im Projekt wurden zusätzlich zu den Untersuchungen mit den im Ausgangsszenario definierten Konzentrationen auch solche mit höheren Konzentrationen einzelner Begleitstoffe bzw. unter anderen Bedingungen (z. B. p, T) durchgeführt, um i) erst dann ablaufende Prozesse zu identifizieren und genauer zu beschreiben und ii) besonders einflussreiche Begleitstoffe für den jeweiligen Prozess zu bestimmen. So zeigte sich z. B. in Korrosionsuntersuchungen in CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen mit erhöhter oder verringerter Konzentration an H<sub>2</sub>O, dass die auftretende Korrosion umso stärker war, je mehr H<sub>2</sub>O verfügbar war. Demnach stellt die Reduzierung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes auf Werte ≤ 50 ppm<sub>v</sub> eine wirkungsvolle Möglichkeit dar, die Korrosion während des Pipelinetransports und im oberen Teil der Bohrung (ohne Kontakt zu Formationswässern) zu vermeiden.
  - Im Gegensatz zu den säurebildenden Begleitstoffen, die in verschiedenen Abschnitten der Prozesskette in den betrachteten Konzentrationen überwiegend zu unerwünschten Effekten führten, hatte die Anwesenheit von H<sub>2</sub> z. T. unerwünschte und z. T. förderliche Effekte: Beispielsweise lassen sich CO<sub>2</sub>-Ströme aus Pre-Combustion-Abtrennungsanlagen mit Selexol-Technologie aufgrund ihres hohen H<sub>2</sub>-Gehaltes und dem damit verbundenen höheren Dampfdruck aus derzeitiger Sicht nicht wirtschaftlich per Schiff transportieren. Im Speicher dagegen kann die Anwesenheit von H<sub>2</sub> die Bindung von CO<sub>2</sub> in mineralischer Form unterstützen, wenn Fe(III)-haltige Minerale im Speichergestein vorhanden sind. Somit könnte bei der Festlegung der akzeptablen Konzentrationen solcher Begleitstoffe eine Abwägung

zwischen den „positiven“ und den „negativen“ Effekten erfolgen bzw. könnten andere Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Kontrolle der unerwünschten Auswirkungen in Erwägung gezogen werden, um die erwünschten Effekte nutzen zu können.

- Ein vertieftes Verständnis komplexer Prozesse kann eine Bewertung des Begleitstoffeinflusses auf den jeweiligen Prozess unterstützen. Daher wurden verschiedene Detailuntersuchungen durchgeführt:
  - A) Beispielsweise zeigten Untersuchungen der Säurebildung im bzw. aus dem CO<sub>2</sub>-Strom, der Benetzung von Stahloberflächen durch Wasser- bzw. Säure-tropfen und der säurebedingten Korrosion verschiedener Stähle, dass diese Einzelprozesse in komplizierter Weise zusammenwirken und sich nur unter Berücksichtigung ihres Zusammenwirkens die beobachteten unterschiedlichen Korrosionserscheinungen erklären lassen.
  - B) Bei Untersuchungen der Einlösung von CO<sub>2</sub> und den Begleitstoffen SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in wässrige Salzlösung im Labor zeigte sich, dass die Sättigung der wässrigen Salzlösung mit CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen (sogar bei guter Durchmischung der wässrigen Phase im Labor) erst nach Stunden erreicht wird und u. a. von der Anwesenheit von Oxidationsmitteln abhängt. Die Einlösung und die Speziierung von SO<sub>2</sub> können einen starken Einfluss auf dessen Ausbreitung im Speicher haben und damit darauf, wann und wo im Speicher welche geochemischen Reaktionen ablaufen. Da mögliche geochemische Reaktionen zudem von vielerlei weiteren Parametern, wie z. B. Gesteins- und Mineralzusammensetzung, abhängig sind, die natürlicherweise und abhängig vom Gestein auf verschiedenen Skalen schwanken, können generelle Empfehlungen zur Eingrenzung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung und deren Variabilität nur standortspezifisch abgeleitet werden.

Insgesamt stellt die Festlegung akzeptabler CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen das Resultat einer Optimierung zwischen den Emittenten und der nachgelagerten CCS-Prozesskette dar. Mit höherem (bzw. niedrigerem) anlagentechnischen und ökonomischen Aufwand lassen sich im Abtrennungsprozess (ggf. mit weiterer nachgeschalteter Aufreinigung) höhere (bzw. niedrigere) als die im Ausgangsszenario angenommenen Begleitstoffkonzentrationen realisieren. Die ermittelten Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung (inkl. Kompression) mit 37 bis >> 100 €/t vermiedenenem CO<sub>2</sub> (je nach Anlage und deren Auslastung) sind deutlich höher als die spezifischen Kosten des Pipeline- bzw. des Schiffstransports (Pipeline, 300 km onshore & 100 km offshore: ca. 7 €/t transportiertem Fluid (aus CO<sub>2</sub> + Begleitstoff); Schiff, 100 km offshore: ca. 2,7 €/t Fluid) und die der Injektion und Speicherung (ca. 2,4 €/t Fluid). Somit können insbesondere durch eine Verringerung der Abtrennungskosten die Gesamtkosten reduziert werden. Wenn von den Auswirkungen auf CO<sub>2</sub>-Transport, -Injektion und Speicherung her akzeptabel, bietet eine Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Oxyfuel-Anlagen das größte Kosteneinsparpotenzial: Eine Reduzierung der

geforderten Reinheit des abgetrennten CO<sub>2</sub>-Stroms reduziert den Energieverbrauch der Luftzerlegungsanlage, dem größten Energieverbraucher des Oxyfuel-Prozesses, da die Anforderungen an die Reinheit des Sauerstoffstroms bei einer Reduzierung der Anforderungen an die Reinheit des CO<sub>2</sub>-Stroms zurückgehen. Wie oben dargelegt, kann eine Optimierung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung umso besser erfolgen, je besser definiert die betrachtete CCS-Kette ist.

Aus den Arbeiten im Projekt wurden folgende offene Detailspekte identifiziert, die zu einer weiteren Verfeinerung des Prozessverständnisses betrachtet werden sollten:

- Einsatz von Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung: Weiterentwicklung der Membranmaterialien und Feststellung von deren Anwendbarkeit in industriellem Maßstab;
- chemische Reaktionen im CO<sub>2</sub>-Strom (Pipelinetransport): Weitere Erhebung experimenteller Daten, insbesondere zur Reaktionskinetik unter relevanten Druck- und Temperaturbedingungen, zur Verbesserung der Datenbasis für Vorhersagen (Modelle), auch unter Berücksichtigung reduzierender Begleitstoffe;
- Kinetik der Säurekondensation aus dem CO<sub>2</sub>-Strom: experimentelle kinetische Daten und Einflussfaktoren;
- Zementbeständigkeit: Langzeitversuche (mind. 1-2 Jahre) zur Beständigkeit der untersuchten Zementsysteme auf Basis von Variodur 50 und Wollastonit, um ggf. langzeitliche Reaktionen erfassen und extrapolieren zu können;
- CO<sub>2</sub>-Migration im Speicher: Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Ausbreitung (und entsprechender THM-Berechnungen) von Gesteinsparametern, insbesondere die Berücksichtigung von Benetzungseigenschaften und Inhomogenitäten im Gestein;
- geochemische Reaktionen im Speicher: Untersuchung der lokalen pH-Bedingungen im durchströmten Porenraum (Speicher), um Diskrepanzen in Modellierungsergebnissen zwischen Porenraumskala und Reservoirskala zu klären;
- geochemische Reaktionen im Speicher: Versuche zur Gesteinsalteration über mehrere Jahre oder wenige Jahrzehnte, um ggf. langsame geochemische Prozesse zu erfassen.

## 8.2 Empfehlungen

Zusammenfassend ergeben sich aus der Zusammenschau der Einzelergebnisse und Erkenntnisse folgende übergeordnete Projektergebnisse:

- Aus den erhaltenen Einzelergebnissen ergaben sich keine Einschränkungen für den Transport, die Injektion und die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>-Strömen mit den betrachteten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen (Reinheit  $\geq 98,6$  mol% (Transport) bzw.  $\geq 98,9$  mol% (Injektion/Speicherung); H<sub>2</sub>O-Gehalt: 50 ppm<sub>v</sub>, andere Begleitstoffe wie in Tab. 2) für die im Ausgangsszenario definierten Gegebenheiten.
- Die maximal auftretenden Massenströme hatten auf viele Größen der nachgelagerten CCS-Kette, wie z. B. auf verschiedene Design- und Betriebsparameter der Pipeline oder die maximale Injektionsrate pro Bohrung und damit die benötigte Gesamtbohrungsanzahl, einen stärkeren Einfluss als die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung und deren Variabilität. Ebenso bestimmten die zeitlich variierenden Massenströme und die damit verbundene zeitweise geringere Auslastung des Transportsystems die Transportkosten und deren Optimierungsmöglichkeiten.
- Die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung hatte vor allem einen Einfluss auf die Korrosion metallischer Werkstoffe und damit auf die Materialauswahl.

Somit

- sind die im Projekt angenommenen CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen aus derzeitiger Sicht technisch sinnvoll gewählt,
- bestehen keine grundsätzlichen technischen Hinderungsgründe für Transport, Injektion und geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>-Strömen mit solchen variablen Zusammensetzungen und Massenströmen in komplexeren CCS-Prozessketten, d. h. unter Nutzung einer größeren Transport- und Speicherinfrastruktur,
- können geeignete Werkstoffe – Stähle für das Rohrleitungssystem sowie den Injektionsstrang (Perforationsbereich) sowie Zementsysteme zur Bohrungszementierung und zum Bohrlochverschluss – ausgewählt werden,
- können silikatisch zementierte Sandsteine aufgrund ihrer geochemischen Beständigkeit für eine Injektion und Speicherung von unreinen CO<sub>2</sub>-Strömen mit variierender Zusammensetzung gut geeignet sein.

## EMPFEHLUNGEN: „MINDESTZUSAMMENSETZUNGSSCHWELLEN“

Anhand der Projektergebnisse wird empfohlen, „Mindestzusammensetzungsschwellen“ nicht über strikte Grenzwerte für alle im CO<sub>2</sub>-Strom (möglicherweise) vorhandenen Begleitstoffe zu definieren, sondern zur Eingrenzung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung folgende Größen jeweils für ein CCS-Projekt festzulegen:

### CO<sub>2</sub>-Reinheit

(im Projekt CLUSTER: für die betrachtete Reinheit von  $\geq 98,6$  mol% (Transport) bzw.  $\geq 98,9$  mol% (Injektion/Speicherung) keine Einschränkungen gefunden);

#### – Höchstmengen relevanter einzelner Begleitstoffe

(im Projekt CLUSTER: H<sub>2</sub>O-Gehalt als relevante Größe identifiziert; Ausgangsszenario: H<sub>2</sub>O-Gehalt = 50 ppm<sub>v</sub>)

#### bzw. Elementgehalte

(im Projekt: Gesamtgehalt an Schwefel (sowie Anteil von SO<sub>3</sub> daran) als relevante Größe identifiziert; Ausgangsszenario: Gehalt an Schwefelverbindungen bei Transport  $\leq 150$  ppm<sub>v</sub>);

#### – akzeptable Variabilitäten (Fluktuationen) von ausgewählten Begleitstoffgehalten

(im Projekt CLUSTER: Auswirkungen fluktuierender CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen zwar beobachtbar, aber für die im Ausgangsszenario betrachteten Fluktuationen und Begleitstoffe ergaben sich daraus keine Einschränkungen);

#### – zu vermeidende Kombinationen verschiedener Begleitstoffe

(im Projekt CLUSTER: ggf. Kombination aus oxidierend wirkenden und/oder S-haltigen Begleitstoffen vermeiden).

Für eine Übertragung auf konkrete CCS-Projekte sollten die anhand der definierten Prozesskette und der Energieversorgungsszenarien gewonnenen Ergebnisse in Pilot- bzw. Demonstrationsanlagen unter Berücksichtigung aller relevanten Prozesse und Parameter geprüft werden.

## 9 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

### 2019

- BETTGE, D., KRATZIG, A., KRANZMANN, A., LE, Q.-H. & BÄSSLER, R. (2019): Notwendige CO<sub>2</sub>-Qualität für den Transport vom Kraftwerk bis zum Speicher oder zum Nutzer. – 51. Kraftwerkstechnisches Kolloquium Dresden. (Poster)
- BETTGE, D. BÄSSLER, R., LE, Q.H., KRANZMANN, A. (2019): Werkstoffauswahl und Festlegung von Obergrenzen für Verunreinigungen in variierenden CO<sub>2</sub>-Strömen auf Grund von realitätsnahen Korrosionsexperimenten. – Schlussbericht BMWi 03ET7031C, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- ENGEL, F. (2019): Development of a ship-based CO<sub>2</sub> transport chain. – Dissertation, Technische Universität Hamburg, Cuvillier-Verlag, Göttingen.
- FISCHER, S., FUHRMANN, L., WOLF, J.L. & RÜTTERS, H. (2019): Impurities of temporally variable CO<sub>2</sub> streams have limited effect on reservoir rock. – TCCS-10 Conference, Trondheim, Norwegen. (Poster)
- FUHRMANN, L., AMSHOFF, P., GRUNWALD, N., FISCHER, S., MASSMANN, J., OSTERTAG-HENNING, C., WOLF, L. & RÜTTERS, H. (2019): Projektteil der BGR: Potenzielle Auswirkungen von zeitlich variierenden CO<sub>2</sub>-Strömen auf injektionsrelevante Prozesse im Speicher und Prognosen zu möglichen Verformungen der Geländeoberfläche. – Schlussbericht BMWi 03ET7031A, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin/Hannover.
- KATHER, A., KAHLKE, S.-L. & ENGEL, F. (2019): Cluster – Auswirkungen der Begleitstoffe in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Emittenten eines regionalen Clusters auf Transport, Injektion und Speicherung; Endbericht des Teilprojekts: Definition der CO<sub>2</sub>-Quellen, Quellenbilanzierung, Interaktion Quelle/Transportnetz, Schiffstransport des Instituts für Energietechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg. – Schlussbericht BMWi 03ET7031F, Technische Universität Hamburg, Institut für Energietechnik, Hamburg.
- KNAUER, S., LE, Q.-H., BÄSSLER, R. & JAEGER, P. (akzeptiert): Contact angle and corrosion of a water – CO<sub>2</sub> system on X70 and S41500 at 278 K and pressures up to 20 MPa. – Int. J. Greenh. Gas Control.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., KRATZIG, A. & BETTGE, D. (2019): Factors influencing droplet corrosion in dense phase CO<sub>2</sub>. – NACE 2019, Nashville, Tennessee. USA. (Vortrag)

- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., KRATZIG, A. & BETTGE, D. (2019): Factors influencing droplet corrosion in dense phase CO<sub>2</sub>. – Conference Proceedings of NACE 2019, Nashville, Tennessee. USA, Paper No. 13017.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., SCHILLER, B.N., BECK, M., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2019): On the corrosion behaviour of CO<sub>2</sub> injection pipe steels: role of cement. – EUROCORR 2019, Seville, Spain. (Vortrag)
- LE, Q.-H., KNAUER, S., BETTGE, D., BÄSSLER, R., KRANZMANN, A. & RÜTTERS, H. (2019): Combining CO<sub>2</sub> streams from different emitters – a challenge for pipeline transportation. – TCCS-10 Conference, Trondheim, Norwegen. (Vortrag)
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R. & BETTGE, D. (2019): On the corrosion mechanism of CO<sub>2</sub> transport pipeline steel caused by condensate: synergistic effects of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. – Materials, 12: 364, 17 S.
- PÖLLMANN, H., NEUMANN, A., SVENSSON, K., MENEZES, F.F. & LEMPP, C. (2019): Experimentelle mineralogisch-chemische und geomechanische Kombinationsuntersuchungen zur Wirkung unreiner CO<sub>2</sub>-Fluidströme auf Gesteine und Zemente im Injektionsbereich des Speichers. – Schlussbericht BMWi 03ET7031D, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften, Halle.
- PUMPA, M., LUBENAU, U. & BARSCH, M. (2019): Einfluss von CO<sub>2</sub>-Begleitkomponenten auf die Auslegung und Gestaltung des Transportnetzes und der Obertageanlage. – Schlussbericht BMWi 03ET7031B, DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig.
- SCHULZ, S., KNAUER, S. & JAEGER, P. (2019): Systemdaten zum Phasenverhalten und Stofftransport. – Schlussbericht BMWi 03ET7031G, Eurotechnica GmbH, Bargteheide.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2019): Carbonation of natural pure and impure wollastonite. – SN Applied Sciences, 1: 318, 12 S.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2019): Carbonation of natural wollastonite at non-ambient conditions relevant for CCS – the possible use as cementitious material in wellbores. – Applied Sciences, 9: 1259, 11 S.



---

## 2018

- AMSHOFF, P., FUHRMANN, L. & OSTERTAG-HENNING, C. (2018): Mass transfer of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> mixtures into brine at 16 MPa and 333 K and sulfur speciation in the aqueous phase. – Proceedings GHGT-14 Conference (SSRN id 3365802), 9 S.
- AMSHOFF, P., FUHRMANN, L., WOLF, J.L., WEGER, T. & OSTERTAG-HENNING, C. (2018): Mass transfer of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> from fluidal CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> mixtures into water and brine at 16 MPa and 333 K. – GHGT-14 Conference, Melbourne, Australien. (Poster)
- AMSHOFF, P., WEGER, T. & OSTERTAG-HENNING, C. (2018): Dissolution kinetics of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> mixtures in water and brine at geological storage conditions of 16 MPa and 333 K. – Intern. J. Greenh. Gas Con., 79: 173-180.
- ENGEL, F. & KATHER, A. (2018): Improvements on the liquefaction of a pipeline CO<sub>2</sub> stream for ship transport. – Intern. J. Greenh. Gas Con., 72: 214-221. (TCCS-9)
- FISCHER, S., WOLF, L., FUHRMANN, L., GAHRE, H. & RÜTTERS, H. (2018): Simulated fluid-rock interactions during storage of temporally varying impure CO<sub>2</sub> streams. – EAGE 5<sup>th</sup> Geological Storage Workshop, Utrecht, Niederlande. (Poster)
- FISCHER, S., WOLF, L., FUHRMANN, L., GAHRE, H. & RÜTTERS, H. (2018): Simulated fluid-rock interactions during storage of temporally varying impure CO<sub>2</sub> streams. – Earth Doc, 5 S., DOI: 10.3997/2214-4609.201802988.
- FUHRMANN, L. (2018): Auswirkungen variabler CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen auf das geologische Reservoir – Visualisierung und Interpretation der Ergebnisse geochemischer Simulationen. – Workshop "Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften", Hannover. (Vortrag)
- FUHRMANN, L. (2018): Auswirkungen variabler CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen auf das geologische Reservoir – Visualisierung und Interpretation der Ergebnisse geochemischer Simulationen. – In: WITTMANN, J., WOLF, L., AHLERS, V., KOSCHEL, A. & PUMP, R. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften, Workshop Hannover 2018, Shaker Verlag.
- FUHRMANN, L., FISCHER, S. & WOLF, L. (2018): Modeling mineralogical changes due to CO<sub>2</sub> injection with varying impurity composition. – Goldschmidt Conference, Boston, USA. (Poster)

- GANZER, L., HAGEMANN, B. & STROBEL, G. (2018): Untersuchung der Auswirkungen von CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Begleitstoffzusammensetzungen auf die Injektivität. – Schlussbericht BMWi 03ET7031E, Technische Universität Clausthal, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Clausthal.
- HAGEMANN, B., STROBEL, G. & GANZER, L. (2018): Core flooding experiments related to the injectivity during CO<sub>2</sub> storage with impurities under in-situ conditions. – GHGT-14 Conference, Melbourne, Australien. (Poster)
- HAGEMANN, B., STROBEL, G. & GANZER, L. (2018): Core flooding experiments related to the injectivity during CO<sub>2</sub> storage with impurities under in-situ conditions. – Proceedings GHGT-14 Conference (SSRN id 3365972), 8 S.
- KAHLKE, S.-L. (2018): CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kraftwerks- und Industrieanlagen und Transport des CO<sub>2</sub> in einem gemeinsamen Pipelinesystem. – Dissertation, Technische Universität Hamburg, Cuvillier-Verlag, Göttingen.
- KRATZIG, A., BETTGE, D., LE, Q.-H., BÄSSLER, R. & KRANZMANN, A. (2018): Interaction of oxidizing and reductive components in CO<sub>2</sub> streams with transport pipeline steel X70 at high pressure and low temperature. – GHGT-14 Conference, Melbourne, Australien. (Poster)
- KRATZIG, A., BETTGE, D., KRANZMANN, A., LE, Q.-H. & BÄSSLER, R. (2018): Interaction of oxidizing and reductive components in CO<sub>2</sub> streams with transport pipeline steel X70 at high pressure and low temperature. – Proceedings GHGT-14 Conference (SSRN id3365756), 15 S.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., KRATZIG, A., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2018): Droplet corrosion of CO<sub>2</sub> transport pipeline steels. – Conference Proceedings of NACE 2018, Phoenix, Arizona, USA, Paper No. 10845.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., KRATZIG, A., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2018): Droplet corrosion of CO<sub>2</sub> transport pipeline steels. – NACE 2018, Phoenix, Arizona, USA. (Vortrag)
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., JAEGER, P., KRATZIG, A. & KRANZMANN, A. (2018): Droplet corrosion of CO<sub>2</sub> transport pipeline steels in simulated oxyfuel flue gas. – Corrosion, 74: 1406-1420.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., BUGGISCH, E., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2018): Electrochemical study on wellbore constellations for CO<sub>2</sub>. – EUROCORR 2018, Krakau, Polen. (Vortrag)

- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., PEETZ, C., KRATZIG, A. & BETTGE, D. (2018): Acid condensation in pipeline transportation of impure CO<sub>2</sub>. – 2. Jahrestagung der Fachgruppe Chemie und Energie, Mühlheim. (Vortrag)
- MENEZES, F., LEMPP, C., SVENSSON, K., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2018): Geomechanical behaviour changes of a Bunter Sandstone and of a borehole cement due to CO<sub>2</sub> injection effects. – AEG/IAEG Annual Meeting Proceedings, 1: 111-118; Springer Verlag.
- MENEZES, F. F., LEMPP, C., SVENSSON, K., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2018) Geomechanical behaviour changes of a Bunter Sandstone and of a borehole cement due to scCO<sub>2</sub> injection effects. – 2018 AEG/IAEG Annual Meeting, San Francisco, CA, USA. (Poster)
- MENEZES, F. F., SCHLÜTER, S., KÖHNE, J.M., SVENSSON, K., LEMPP, C., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2018): Geomechanical effects in a Bunter Sandstone due to impure CO<sub>2</sub> injection. – YORSGET 2018 - 2<sup>nd</sup> Young Researchers in Structural Geology and Tectonics Conference, Montgenevre, Frankreich. (Poster)
- MENEZES, F. F., SCHLÜTER, S., KÖHNE, J., SVENSSON, K., LEMPP, C., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2018): Geomechanical effects in a Bunter Sandstone due to impure CO<sub>2</sub> injection. – GASS 2018 - The Geologists Association Conference 2018, London, Vereinigtes Königreich. (Poster)
- NEUMANN, A., SVENSSON, K., PÖLLMANN, H., MENEZES, F. & LEMPP, C. (2018): Mineralogical analyses of the impact of CO<sub>2</sub> and associated compounds on sandstone in the presence of formation waters at non ambient conditions. – 40<sup>th</sup> ICMA Conference, Miami. (Vortrag)
- NEUMANN, A., SVENSSON, K., PÖLLMANN, H., MENEZES, F. & LEMPP, C. (2018): Mineralogical analyses of the impact of CO<sub>2</sub> and associated compounds on sandstone in the presence of formation waters at non ambient conditions. – 40<sup>th</sup> ICMA Conference Proceedings, S. 152-171.
- NEUMANN, A., PÖLLMANN, H., SVENSSON, K., MENEZES, F. & LEMPP, C. (2018) Investigation of the impact of CO<sub>2</sub> and associated compounds on the Grey Wesersandstone in the presence of formation waters on non ambient conditions. – GeoBonn 2018, Bonn, Deutschland. (Poster)
- NEUMANN, A., SVENSSON, K., PÖLLMANN, H., MENEZES, F. & LEMPP, C. (2018): Mineralogical analyses of sandstone with respect to carbon capture and storage. – 6<sup>th</sup> BITAnalytix, Miami, USA. (Vortrag)

- NEUMANN, A., SVENSSON, K., MENEZES, F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Quantitative evaluation of the carbonation of Wollastonite. – 20. ibausil 2018, Weimar, Deutschland. (Poster)
- PÖLLMANN, H., NEUMANN, A., MENEZES, F., SVENSSON, K. & LEMPP, C. (2018): Quartz habits and secondary pseudomorphs in the Grey Wesersandstone. – GeoBonn 2018, Bonn, Deutschland. (Poster)
- SVENSSON K., NEUMANN A., MENEZES F., LEMPP CH., PÖLLMANN H. (2018): Carbonation of a CEM III cement (granulated slag sand) at non ambient conditions (16 MPa, 333 K). – 20. Ibausil, Weimar, Deutschland. (Poster)
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Carbonation of a CEM III cement (granulated slag sand) at non ambient conditions (16 MPa, 333 K). – 20. Ibausil Conference Proceedings, S. 673-679.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Quantitative evaluation of the carbonation of Wollastonite. – 20. ibausil Conference Proceedings, S. 969-976.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F. F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Wollastonite a CS-cement – curing by carbonation – use as well cement. – Proceedings of 40<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy, Deerfield Beach, Florida, USA, S. 76-98.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F. F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Wollastonite a CS-cement – curing by carbonation – use as well cement. – 40<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy, Deerfield Beach, Florida, USA. (Vortrag)
- SVENSSON, K., MENEZES, F., NEUMANN, A., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Impact of scCO<sub>2</sub> and chloride rich brine on a CEM III cement (granulated slag sand) at non-ambient conditions (16 MPa, 333 K). – Proceedings of 40<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy, Deerfield Beach, Florida, USA, S. 116-151.
- SVENSSON, K., MENEZES, F., NEUMANN, A., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): Impact of scCO<sub>2</sub> and chloride rich brine on a CEM III cement (granulated slag sand) at non-ambient conditions (16 MPa, 333 K). – 40<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy, Deerfield Beach, Florida, USA. (Vortrag)

SVENSSON, K., MENEZES, F., NEUMANN, A., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018) Impact of scCO<sub>2</sub> injection and chloride rich brine on a CEM III cement at lithostatic conditions. – AEG Annual Meeting/ XIII IAEG Congress, San Francisco, USA. (Poster)

SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): The conversion of wollastonite to CaCO<sub>3</sub> considering its use for CCS application as cementitious material. – Appl. Sci., 8, 304, 18 S.

## 2017

AMSHOFF, P., WEGER, T. & OSTERTAG-HENNING, C. (2017): Dissolution kinetics of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> mixtures in saline fluids and SO<sub>2</sub> redox reactions at geological storage conditions. – GeoBremen 2017, Bremen, Deutschland. (Poster)

AMSHOFF, P., WEGER, T. & OSTERTAG-HENNING, C. (2017): Experimental study of the interactions of CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures with saline pore water and reservoir rocks at geological storage conditions. – Goldschmidt Conference 2017, Paris, Frankreich. (Poster)

BÖTTCHER, N., MASSMANN, J. & NAGEL, T. (2017): Non-iterative description of CO<sub>2</sub>-brine equilibria for efficient numerical CCS-modelling. – UFZ EnergyDays 2017, Leipzig (Vortrag).

BÖTTCHER, N., MASSMANN, J. & NAGEL, T. (2017): Modelling CO<sub>2</sub>-trapping mechanisms for geological carbon capture and storage: description of constitutive relations. – 6<sup>th</sup> Biot Conference on Poromechanics, Paris, Frankreich. (Vortrag)

BÖTTCHER, N., MASSMANN, J. & NAGEL, T. (2017): Modelling CO<sub>2</sub>-trapping mechanisms for geological carbon capture and storage: description of constitutive relations. – In: VANDAMME, M. et al. (2017): Poromechanics VI: Proceedings of the 6<sup>th</sup> Biot Conference on Poromechanics, 618-625.

ENGEL, F. & KATHER, A. (2017): Conditioning of a pipeline CO<sub>2</sub> stream for ship transport from various CO<sub>2</sub> sources. – Energy Procedia, 114: 6741-6751.

ENGEL, F. & KATHER, A. (2017): Improvements on the liquefaction of a pipeline CO<sub>2</sub> stream for ship transport. – TCCS-9 Conference, Trondheim, Norwegen. (Poster)

FISCHER, S. & WOLF, J.L. (2017): Impure CO<sub>2</sub> reacting with Bunter Sandstone. – Goldschmidt Conference 2017, Paris, Frankreich. (Poster)

- KAHLKE, L., PUMPA, M., WOLF, J.L., SCHÜTZ, S., KATHER, A. & RÜTTERS, H. (2017): Dynamics of CO<sub>2</sub> stream composition in CCS clusters and its implications for CO<sub>2</sub> quality specifications. – TCCS-9 Conference, Trondheim, Norwegen. (Vortrag)
- KRATZIG, A., BETTGE, D., KRANZMANN, A., LE, Q.-H. & BÄSSLER, R. (2017): Interaction of oxidizing and reductive components in CO<sub>2</sub> fluids in transport pipelines at low and high pressure and low temperature. – EUROCORR 2017, Prag, Tschechien. (Vortrag)
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S. & BETTGE, D. (2017): Korrosion von CO<sub>2</sub>-Rohrleitungswerkstoffen durch kondensierte Tröpfchen. – In: BECKMANN, M.; HURTADO, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik 2017 – Strategien, Anlagentechnik und Betrieb; Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, S. 1450-1463.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., KRATZIG, A. & BETTGE, D. (2017): Korrosion von CO<sub>2</sub>-Rohrleitungswerkstoffen durch kondensierte Tröpfchen. – 49. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden. (Vortrag)
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KRATZIG, A., BETTGE, D. & YEVTUSHENKO, O. (2017): Synergistic effects of impurities in the condensate on the corrosion of CO<sub>2</sub> transport pipeline. – EUROCORR 2017, Prag, Tschechien. (Vortrag)
- MENEZES, F.F., LEMPP, C., NEUMANN, A., SVENSSON, K. & PÖLLMANN, H. (2017): Geomechanical behaviour changes of a Bunter sandstone due to scCO<sub>2</sub> injection effects. – 21<sup>st</sup> International Conference on Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics (DRT 2017), Inverness, Großbritannien. (Poster)
- MENEZES, F.F., LEMPP, C., SVENSSON, K., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2017): Geomechanical behaviour changes of a Bunter Sandstone due to scCO<sub>2</sub> injection effects. – Geologists' Association Student Symposium (GASS 2017), London (Großbritannien). (Poster)
- MENEZES, F.F., LEMPP, C., SVENSSON, K., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2017): Geomechanical behavior changes of a Bunter Sandstone and of a borehole cement due to scCO<sub>2</sub> injection effects. – DMG-Conference GeoBremen 2017, Bremen, Deutschland. (Poster)
- NEUMANN, A., PÖLLMANN, H., SVENSSON, K., MENEZES, F.F. & LEMPP, C. (2017): Microstructure and mineralogy of the Trendelburg Sandstone Beds. – GeoBremen 2017, Bremen, Deutschland. (Poster)

- OSTERTAG-HENNING, C. (2017): Following the reactions of hydration, dissociation and oxidation of SO<sub>2</sub> in saline brines by Raman spectroscopy. – Goldschmidt Conference 2017, Paris, Frankreich. (Poster)
- PÖLLMANN, H., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., SVENSSON, K., LEMPP, C., GÖSKE, J. & WINTER, S. (2017): Quartz habits and secondary pseudomorphs from secondary filled lenses in triassic grey Wesersandstein. – Boletim do museu de Geociencias da Amazonia, Ano 4, 3: 9 S.
- PÖLLMANN, H., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., SVENSSON, K. & LEMPP, C. (2017): Mineralogy and microstructure of small secondary modified lenses in the grey Weser Sandstone. – DMG-Conference GeoBremen 2017, Bremen. (Poster).
- RÜTTERS, H., AMSHOFF, P., BÄSSLER, R., BARSCH, M., BETTGE, D., BÖTTCHER, N., ENGEL, F., FISCHER, S., JAEGER, P., KAHLKE, S.-L., KLEINICKEL, C., KRATZIG, A., LE, Q.-H., LEMPP, C., MASSMANN, J., MENEZES, F., NEUMANN, A., OSTERTAG-HENNING, C., PÖLLMANN, H., PUMPA, M., SCHATZMANN, S., SCHMITZ, S., SCHÜTZ, S., SCHULZ, S., SVENSSON, K., WEGER, T., WOLF, J.L. & DAS CLUSTER-TEAM (2017): CLUSTER – Zwischensynthese. – Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., PÖLLMANN, H., MENEZES, F.F. & LEMPP, C. (2017): Carbonation of wollastonite. – GeoBremen 2017, Bremen, Deutschland. (Poster)
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., PÖLLMANN, H., MENEZES, F. & LEMPP, C. (2017): Curing by carbonation of Wollastonite. – GDCh Bauchemie 2017, Weimar, Deutschland. (Poster)
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2017): Curing by carbonatisation of Wollastonite. – GDCh Bauchemie 2017 Proceedings, 52: 80-83.
- WOLF, J.L., FISCHER, S. & RÜTTERS, H. (2017): A modelling approach for dealing with temporally variable CO<sub>2</sub>-stream composition in reactive transport simulations. – TCCS-9 Conference, Trondheim, Norwegen. (Poster)
- WOLF, J.L., FISCHER, S., RÜTTERS, H. & REBSCHER, D. (2017): Reactive transport simulations of impure CO<sub>2</sub> injection into saline aquifers using different modelling approaches provided by TOUGHREACT V3.0-OMP. – Proc. Earth Planet. Sci., 17: 480-483.

WOLF, J.L. (2017): Methods for modelling and simulation of CO<sub>2</sub> impurities and their reactive transport in geological storage reservoirs. – Workshop “Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften”, Berlin. (Vortrag)

WOLF, J.L. (2017): Methods for modelling and simulation of CO<sub>2</sub> impurities and their reactive transport in geological storage reservoirs. – In: WITTMANN, J. (2017): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften, Workshop Berlin 2017, Shaker Verlag.

## 2016

AMSHOFF, P., WEGER, T. & OSTERTAG-HENNING, C. (2016): SO<sub>2</sub> solution, hydrolysis and disproportionation at geological storage conditions in the system CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. – Goldschmidt Conference 2016, Yokohama, Japan. (Poster)

BÖTTCHER, N., MASSMANN, J. & NAGEL, T. (2016): Numerical TH<sup>2</sup>M modelling of geological carbon capture and storage by various trapping mechanisms. – INTERPORE, First German National Chapter Meeting, Leipzig. (Vortrag)

ENGEL, F. & KATHER, A. (2016): Conditioning of a pipeline CO<sub>2</sub> stream for ship transport from various CO<sub>2</sub> sources. – 13<sup>th</sup> Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-13), Lausanne, Schweiz. (Poster)

LE, Q.-H., BÄSSLER, R., YEVTUSHENKO, O. & BETTGE, D. (2016): On the corrosion mechanism of CO<sub>2</sub> transport pipeline steels caused by impurities: roles of each impure components and benchmarks. – EUROCORR 2016, Montpellier, Frankreich. (Vortrag)

RÜTTERS, H. (2016): CO<sub>2</sub> quality specifications – only a matter of CO<sub>2</sub> purity? – CO<sub>2</sub>GeoNet Open Forum, Venedig, Italien. (Vortrag)

WOLF, J.L. (2016): Simulation von Mehrphasen-Multikomponenten-Chemie bei der geologischen Speicherung von CO<sub>2</sub>. – Workshop „Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften“, Hamburg. (Vortrag)

WOLF, J.L. (2016): Simulation von Mehrphasen-Multikomponenten-Chemie bei der geologischen Speicherung von CO<sub>2</sub>. – In: Wittman, J. & Thiel-Clemen, T. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften, Workshop Hamburg 2016, Shaker Verlag.



WOLF, J.L., FISCHER, S., RÜTTERS, H. & REBSCHER, D. (2016): Reactive transport simulations of impure CO<sub>2</sub> injection into saline aquifers using different modelling approaches provided by TOUGHREACT V3.0-OMP. – 15<sup>th</sup> Water-Rock Interaction International Symposium (WRI-15), Portugal. (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<sub>2</sub> transport and storage. – 2<sup>nd</sup> CCS Forum, Athen, Griechenland. (Vortrag)

RÜTTERS, H., MAY, F., BETTGE, D., FISCHER, S., GANZER, L., JAEGER, P., KATHER, A., LEMPP, C. & LUBENAU, U. (2015): Combining CO<sub>2</sub> streams from different emitters – a challenge for transport and storage infrastructure. – TCCS-8 Conference, Trondheim, Norwegen. (Poster)

Zudem wurden das Projekt CLUSTER und seine Ergebnisse auf drei vom Projekt veranstalteten Symposien vorgestellt:

- |                |  |
|----------------|--|
| 29.10.2015     | CLUSTER Kick-off Workshop: Impacts of Impurities in CCS Chains and Clusters (BGR, Hannover)                |
| 27.04.2017     | CLUSTER Halftime Symposium: CCS Infrastructure for Industrial Sources (BGR, Berlin)                        |
| 28./29.11.2018 | CLUSTER Symposium: CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> Technologies for the Energy Transition (BAM, Berlin) |

Die Programme der Veranstaltungen sind auf der Projekt-Homepage unter [www.bgr.bund.de/CLUSTER](http://www.bgr.bund.de/CLUSTER) zu finden.

## Literaturverzeichnis

- BÄSSLER, R., KESEROVI, A., SOBETZKI, J. & KLAPPER, H.S. (2015): Materials evaluation for geothermal applications. – J. Teknol., 75: 7-14.
- BARSCHE, M., SCHULZ, P., SCHMITZ, S., BÜLTEMEIER, H. & KLEINICKEL, S. (2017): Anforderungen und Modellierung geologischer Wasserstoffspeicher. – DBI Fachforum Geoenergie, Berlin.
- BARSCHE, M., SCHMITZ & AMRO, M. (2018): Auswirkungen von unterschiedlichen Speichermedien auf das System Bohrung durch gekoppelte THM (Thermisch-Hydraulisch-Mechanisch) Simulation. – DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung, Celle.
- BETTGE, D., BÄSSLER, R., LE, Q.H., KRANZMANN, A. (2019): Werkstoffauswahl und Festlegung von Obergrenzen für Verunreinigungen in variierenden CO<sub>2</sub>-Strömen auf Grund von realitätsnahen Korrosionsexperimenten. – Schlussbericht BMWi 03ET7031C, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- BMU - BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT (HRSG.) (2016): Klimaschutzplan 2050. – Broschüre Nr. 10029, 92 S.
- BMWi - BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (2016): Die Energie der Zukunft – Fünfter Monitoring-Bericht zur Energiewende, Berichtsjahr 2015. – 154 S., Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Berlin.
- BOCKHORN, H., DÖRR, H. & KUNERT, M. (2015): METPORE II: Nanostrukturierte, metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken. Klärung der Trennmechanismen. – 52 S., Schlussbericht BMWi 03ET2016C, Engler-Bunte-Institut/Karlsruher Institut für Technologie.
- 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. – Int. J. Greenh. Gas Con., 54: 588-598.
- CRANDELL, L.E., ELLIS, B.R. & PETERS, C.A. (2010): Dissolution potential of SO<sub>2</sub> co-Injected with CO<sub>2</sub> in geologic sequestration. – Environ. Sci. Technol., 44: 349-355.
- DEHST – DEUTSCHE EMISSIONSHANDELSSTELLE (2017): Treibhausgasemissionen 2016. – Deutsche Emissionshandelsstelle.

- DE SILVA, G.P.D., RANJITH, P.G. & PERERA, M.S.A. (2015): Geochemical aspects of CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers: A review. – Fuel, 155: 128-143.
- DGGT (1987): Empfehlungen AK 3.3 - Nr. 12: Mehrstufentechnik bei dreiaxialen Druckversuchen und direkten Scherversuchen. – Bautechnik 11/1987.
- ENGEBO, A. & AHMED, N. (2012): Report Activity 5: CO<sub>2</sub> Transport. – Det Norske Veritas Report No./DNV Reg No.: 2012-0076/ 13REPT4-2, 53 S.
- ENGEL, F. (2019): Development of a ship-based CO<sub>2</sub> transport chain. – 132 S., Dissertation, Technische Universität Hamburg, Cuvillier-Verlag, Göttingen.
- ERICKSON, K. P., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2015): Geochemical and geomechanical effects of scCO<sub>2</sub> and associated impurities on physical and petrophysical properties of Permian Sandstones (Germany): an experimental approach. – Environ. Earth Sci., 74: 4719-4743.
- EC (2017): The Monitoring and Reporting Regulation – Guidance on Uncertainty Assessment. – MRR Guidance document No. 4; verfügbar unter [https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/ets/monitoring/docs/gd4\\_guidance\\_uncertainty\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/ets/monitoring/docs/gd4_guidance_uncertainty_en.pdf).
- EU (2017): Unionsliste der Vorhaben von gemeinsamem Interesse. – Amtsblatt der Europäischen Union (23.11.2017), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R0540&from=EN>.
- FUHRMANN, L., AMSHOFF, P., GRUNWALD, N., FISCHER, S., MASSMANN, J., OSTERTAG-HENNING, C., WOLF, L. & RÜTTERS, H. (2019): Potenzielle Auswirkungen von zeitlich variierenden CO<sub>2</sub>-Strömen auf injektionsrelevante Prozesse im Speicher und Prognosen zu möglichen Verformungen der Geländeoberfläche. – Schlussbericht BMWi 03ET7031A, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin/Hannover.
- FULLENBAUM, R. F. & SMITH C. (2016): Trends in U.S. Oil and Natural Gas Upstream Costs. – US DOE-Bericht DT007965, EIA Energy Information Administration, [www.eia.gov/analysis/studies/drilling/pdf/upstream.pdf](http://www.eia.gov/analysis/studies/drilling/pdf/upstream.pdf) (Überprüfungsdatum 2018-05-16).
- GANZER, L., HAGEMANN, B. & STROBEL, G. (2018): Untersuchung der Auswirkungen von CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Begleitstoffzusammensetzungen auf die Injektivität. – Schlussbericht BMWi 03ET7031E, Technische Universität Clausthal, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Clausthal.

- HAN, C., ZAHID, U., AN, J., KIM, K. & KIM, C. (2015): CO<sub>2</sub> transport: design considerations and project outlook. – Curr. Opin. Chem. Eng., 10: 42-48.
- IEAGHG (2004): Ship transport of CO<sub>2</sub>. – Report PH4/30, 115 S.
- IEA GHG (2005): Cost curves for CO<sub>2</sub> storage, Part 2: European sector. – Report 2005/2, 162 S.
- IEAGHG (2015): Carbon capture and storage cluster projects: review and future opportunities. – Report 2015/03, 139 S.
- JAMES, A. (2016a): DECC Strategic UK CCS Storage Appraisal Project. D10: WP5a – Bunter Storage Development Plan.
- JAMES, A. (2016b): DECC Strategic UK CCS Storage Appraisal Project. D11: WP5b – Forties 5 Site 1 Storage Development Plan.
- KAHLKE, S.-L. (2019): CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kraftwerks- und Industrieanlagen und Transport des CO<sub>2</sub> in einem gemeinsamen Pipelinesystem. – 135 S., Dissertation, Technische Universität Hamburg, Cuvillier-Verlag, Göttingen.
- KATHER, A., PASCHKE, B. & KOWNATZKI, S. (2013): COORAL – CO<sub>2</sub>-Reinheit für Abscheidung und Lagerung. – 140 S., Schlussbericht BMWi 0327790E, Technische Universität Hamburg, Institut für Energietechnik, Hamburg.
- KATHER, A., KAHLKE, S.-L. & ENGEL, F. (2019): Cluster – Auswirkungen der Begleitstoffe in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Emittenten eines regionalen Clusters auf Transport, Injektion und Speicherung; Endbericht des Teilprojekts: Definition der CO<sub>2</sub>-Quellen, Quellenbilanzierung, Interaktion Quelle/Transportnetz, Schiffstransport des Instituts für Energietechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg. – Schlussbericht BMWi 03ET7031F, Technische Universität Hamburg, Institut für Energietechnik, Hamburg.
- 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.
- KNAUER, S., SCHENK, M. R., KÖDDERMANN, T., REITH, D. & JAEGER, P. (2017): Interfacial tension and related properties of ionic liquids in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at elevated pressures: experimental data and molecular dynamics simulation. – J. Chem. Eng. Data, 62: 2234-2243.

- KNAUER, S., LE, Q.-H., BÄSSLER, R. & JAEGER, P. (akzeptiert): Contact angle and corrosion of a water – CO<sub>2</sub> system on X70 and S41500 at 278 K and pressures up to 20 MPa. – Int. J. Greenh. Gas Control.
- KNIEP, J., BAKER, R., CASILLAS, C., CHAN, K., HUANG, I., MERKEL, T., NGUYEN, V., SUN, Z. & WANG, X. (2017): Pilot test results from a Polaris™ membrane 1 MWe CO<sub>2</sub> capture system. – Carbon Management Technology Conferences 2017; <https://www.aiche.org/fscarbonmanagement/cmtc/2017/proceeding/paper/pilot-test-results-polaristm-membrane-1-mwe-co2-capture-system>.
- KUNZ, O. & WAGNER, W. (2012): The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004. – J. Chem. Eng. Data, 57: 3032-3091.
- LE, Q.-H., BÄSSLER, R., KNAUER, S., KRATZIG, A. & BETTGE, D. (2019): Factors influencing droplet corrosion in dense phase CO<sub>2</sub>. – Conference Proceedings of NACE 2019, Nashville, Tennessee. USA, Paper No. 13017.
- LIN, C.-W., NAZERI, M., BHATTACHARJI, A., SPICER, G. & MAROTO-VALER, M.M. (2015): Apparatus and method for calibrating a Coriolis mass flow meter for carbon dioxide at pressure and temperature conditions represented to CCS pipeline operations. – Appl. Energy, 165: 759-764.
- MARBLER, H., ERICKSON, K.P., SCHMIDT, M., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2013) Geomechanical and geochemical effects on sandstones caused by the reaction with supercritical CO<sub>2</sub>: an experimental approach to in situ conditions in deep geological reservoirs. – Environ. Earth Sci., 69: 1981-1998.
- MELIN, T. & RAUTENBACH, R. (2007): Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 584 S.
- MENEZES, F., LEMPP, C., SVENSSON, K., NEUMANN, A. & PÖLLMANN, H. (2018): Geomechanical behaviour changes of a Bunter Sandstone and of a borehole cement due to CO<sub>2</sub> injection effects. – AEG/IAEG Annual Meeting Proceedings, 1: 111-118; Springer Verlag.
- MOULTOS, O.A., TSIMPANOIANNIS, I.N., PANAGIOTOPOULOS, A.Z. & ECONOMOU, I.G. (2014): Atomistic molecular dynamics simulations of CO<sub>2</sub> diffusivity in H<sub>2</sub>O for a wide range of temperatures and pressures. – J. Phys. Chem. B, 118: 5532-5541.

- NAZERIA, M., MAROTO-VALERA, M.M. & JUKES, E. (2016): Performance of Coriolis flowmeters in CO<sub>2</sub> pipelines with pre-combustion, post-combustion and oxyfuel gas mixtures in carbon capture and storage. – *Int. Greenh. Gas Con.*, 54: 297-308.
- NETL - National Energy Technology Laboratory (2017): FE/NETL CO<sub>2</sub> saline storage cost model. – U.S. Department of Energy. Last Update: Sep 2017 <https://www.netl.doe.gov/research/energy-analysis/search-publications/vuedetails?id=2403>.
- NEUMANN, A., SVENSSON, K., PÖLLMANN, H., MENEZES, F. & LEMPP, C. (2018): Mineralogical analyses of the impact of CO<sub>2</sub> and associated compounds on sandstone in the presence of formation waters at non ambient conditions. – 40<sup>th</sup> ICMA Conference Proceedings, 152-171.
- ØI, L.E., ELDRUP, N., ADHIKARI, U., BENTSEN, M., BADALGE, J.L. & YANG, S. (2016): Simulation and cost comparison of CO<sub>2</sub> liquefaction. – *Energy Proc.*, 86: 500-510.
- 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. – *Sediment. Geol.*, 321: 139-153.
- PÖLLMANN, H., NEUMANN, A., SVENSSON, K., MENEZES, F.F. & LEMPP, C. (2019): Experimentelle mineralogisch-chemische und geomechanische Kombinationsuntersuchungen zur Wirkung unreiner CO<sub>2</sub>-Fluidströme auf Gesteine und Zemente im Injektionsbereich des Speichers. – Schlussbericht BMWi 03ET7031D, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften, Halle.
- 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., FARR ET, 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. & KREVER, S. (2016): Techno-economic assessment of CO<sub>2</sub> quality effect on its storage and transport: CO<sub>2</sub>QUEST: An overview of aims, objectives and main findings. – *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 54: 662-681.
- PUMPA, M., LUBENAU, U. & BARSCH, M. (2019): Einfluss von CO<sub>2</sub>-Begleitkomponenten auf die Auslegung und Gestaltung des Transportnetzes und der Obertageanlage. – Schlussbericht BMWi 03ET7031B, DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig.

- ROGELJ, J., LUDERER, G., PIETZCKER, R.C., KRIEGLER, E., SCHAEFFER, M., KREY, V. & RIAHI, K. (2015): Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 °C. – Nat. Clim. Change, 5: 519-527.
- ROOSEN, C., ANSORGE-SCHUMACHER, M., MANG, T., LEITNER, W. & GREINER, L. (2007): Gaining pH-control in water/carbon dioxide biphasic systems. – Green Chem., 9: 455-458.
- 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 (2016a): Towards an optimization of the CO<sub>2</sub> stream composition - A whole-chain approach. – Int. J. Greenh. Gas Con., 54: 682-701.
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., FISCHER, S., SCHATZMANN, S., KNAUER, S., ENGEL, F., PÖLLMANN, H. & SCHÜTZ, S. (2016b): CLUSTER - Definition des Ausgangsszenarios. – projektinterner Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- RÜTTERS, H., AMSHOFF, P., BÄSSLER, R., BARSCH, M., BETTGE, D., BÖTTCHER, N., ENGEL, F., FISCHER, S., JAEGER, P., KAHLKE, S.-L., KLEINICKEL, C., KRATZIG, A., LE, Q.-H., LEMPP, C., MASSMANN, J., MENEZES, F., NEUMANN, A., OSTERTAG-HENNING, C., PÖLLMANN, H., PUMPA, M., SCHATZMANN, S., SCHMITZ, S., SCHÜTZ, S., SCHULZ, S., SVENSSON, K., WEGER, T., WOLF, J.L. & DAS CLUSTER-TEAM (2017): CLUSTER – Zwischensynthese. – Bericht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- SCHMID, J., HAUER, A., SCHMIDT, D., SCHMIDT, M., STAISS, F., STADERMANN, G., STERNER, M. & STRYI-HIPP, G. (2010): Energiekonzept 2050. – Forschungsverbund Erneuerbare Energien, Berlin.
- SCHULZ, S., KNAUER, S. & JAEGER, P. (2019): Systemdaten zum Phasenverhalten und Stofftransport. – Schlussbericht BMWi 03ET7031G, Eurotechnica GmbH, Bargteheide.
- SEEVAM, P., RACE, J. & DOWNIE, M. (2010): Infrastructure and pipeline technology for carbon dioxide transport. – In: MAROTO-VALER, M.M. (Hrsg.): Developments and innovations in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage technology. – Woodhead Publishing, 560 S.
- STOLTEN, D. & SCHERER, V. (Hrsg.) (2011): Efficient carbon capture for coal power plants. – Wiley-VCH, Weinheim, 620 S.

- SUREK, D. (2017): Gasdynamik; Eindimensionale kompressible stationäre Strömung. – In: BÖGE, A. (Hrsg.): Handbuch Maschinenbau - Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik. – Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2018): The Conversion of wollastonite to CaCO<sub>3</sub> considering its use for CCS application as cementitious material.– Appl. Sci., 8: 304, 18 S.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2019a): Carbonation of natural pure and impure wollastonite. – SN Appl. Sci., 1: 318, 12 S.
- SVENSSON, K., NEUMANN, A., MENEZES, F.F., LEMPP, C. & PÖLLMANN, H. (2019b): Carbonation of natural wollastonite at non-ambient conditions relevant for CCS – the possible use as cementitious material in wellbores. – Appl. Sci., 9: 1259, 11 S.
- TOEWS, K.L., SHROLL, R.M., WAI, C.M. & SMART, N.G. (1995): pH-defining equilibrium between water and supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of organics and metal chelates. – Anal. Chem., 67: 4040-4043.
- UBA, UMWELTBUNDESAMT (2003): BVT-Merkblatt über beste verfügbare Techniken für Mineralöl- und Gasraffinerien. – Dessau; verfügbar unter [www.bvt.umweltbundesamt.de](http://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](http://www.bvt.umweltbundesamt.de).
- UBA, UMWELTBUNDESAMT (2012): Merkblatt über die Besten Verfügbare Techniken in der Eisen- und Stahlerzeugung. – Dessau; verfügbar unter [www.bvt.umweltbundesamt.de](http://www.bvt.umweltbundesamt.de).
- ULLRICH, A. (2005): Hydratbildung bei der Hochdruckentspannung von feuchtem Kohlendioxid. – Shaker Verlag, 148 S.
- WALDMANN, S., STADLER, S., NOWAK, T., GRÖGER-TRAMPE, J., HEESCHEN, K., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & RÜTTERS, H. (2014): CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL) - Abschlussbericht. – 292 S., Schlussbericht BMWi 0327790A, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.



- WEBER, J. & RICKEN, W. (2005): Quartz cementation and related sedimentary architecture of the Triassic Solling Formation, Reinhardswald Basin, Germany. – *Sed. Geol.*, 175: 459-477.
- WOLF, J.L. (2017): Methods for modelling and simulation of CO<sub>2</sub> impurities and their reactive transport in geological storage reservoirs. – In: WITTMANN, J. (Hrsg.): *Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften - Workshop Berlin 2017*, Edition: Reihe Umweltinformatik: 135-148; Herzogenrath (Shaker Verlag).
- 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.
- WOLF, M., STEUER, S., RÖHLING, H.-G., REBSCHER, D. & JÄHNE-KLINGBERG, F. (2015): Lithofacies distribution in the Central European Basin: a 3D model of the Buntsandstein facies in the central German North Sea. – *Z. Dt. Ges. Geowiss.*, 166: 341-359.
- WRAIGHT, C.A. (2006): Chance and design – proton transfer in water, channels and bioenergetic proteins. – *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, 1757: 886-912.
- XU, X. & LUO, J. (2007): Marangoni flow in an evaporating water droplet. – *Appl. Phys. Lett.*, 91: 124102.
- Yoo, B.-Y., CHOI, D.-K., KIM, H.-J., MOON, Y.-S., NA, H.-S. & LEE, S.-G. (2013): Development of CO<sub>2</sub> terminal and CO<sub>2</sub> carrier for future commercialized CCS market. – *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 12: 323-332.
- ZERO EMISSIONS PLATFORM – ZEP (2011): The costs of CO<sub>2</sub> transport. – Bericht.
- ZHAO, L. & RIENSCHKE, E. (2010): Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses. – *J. Membr. Sci.*, 359: 160-172.
- ZIABAKHSH-GANJI, Z. & KOOI, H. (2012): An Equation of State for thermodynamic equilibrium of gas mixtures and brines to allow simulation of the effects of impurities in subsurface CO<sub>2</sub> storage. – *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 11S: S21-S34.
- ZHANG, J. & MILLERO, F.J. (1991): The rate of sulfite oxidation in seawater. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 677-685.

## **Richtlinien, Normen und Gesetze**

DIN EN 196 (2005): Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength;  
German version

DIN EN 197 (2014): Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria  
for common cements; German version.

DIN EN 1594 (2013): Gas infrastructure – Pipelines for maximum operating pressure over  
16 bar – Functional requirements; German version.

DIN EN 10208-2 (2009): Steel pipes for pipelines for combustible fluids – Technical delivery  
conditions - Part 2: Pipes of requirement class B; German version.

DIN 22024 (1989): Investigations of the raw material in hard-coal-mining – determination  
of tensile strength on solid rock; German version.

ISO 27913 (2016): Carbon dioxide capture, transportation and geological storage –Pipeline  
transportation systems.

ISO 3183 (2012): Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipeline transportation  
systems.

RICHTLINIE 2009/31/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April  
2009 über die geologische Speicherung von Kohlendioxid und zur Änderung der  
Richtlinie 85/337/EWG des Rates sowie der Richtlinien 2000/60/EG, 2001/80/  
EG, 2004/35/EG, 2006/12/EG und 2008/1/EG des Europäischen Parlaments und  
des Rates sowie der Verordnung (EG) Nr. 1013/2006. Siehe auch [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0114:0135: EN:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0114:0135:EN:PDF).

GESETZ ZUR DEMONSTRATION DER DAUERHAFTEN SPEICHERUNG VON KOHLENDIOXID  
(Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG). In der Fassung vom 24.08.2012:  
Bundesgesetzblatt Jahrgang 2012 Teil I Nr. 38, ausgegeben zu Bonn am 23.  
August 2012. Seiten 1726-1753. Siehe auch <http://www.gesetzeim-internet.de/bundesrecht/kspg/gesamt.pdf>.

## Abkürzungsverzeichnis

Nachfolgend sind die im Text verwendeten Abkürzungen und Symbole mit zusammengestellt. Darüber hinaus gehende Bestandteile von Formeln sind bei den jeweiligen Formeln erklärt. Chemische Formeln sind nur im Text eingeführt.

Ø	Durchschnitt
φ	Porosität
σ <sub>1</sub>	effektiver Axialdruck in GPa
σ <sub>3</sub>	lithostatischer Druck bzw. Manteldruck in GPa
⊥	senkrecht (zur Schichtung des Gesteins)
	parallel (zur Schichtung des Gesteins)
1.0582	Pipeline-Werkstoff (Kurzname: L360NB/X52)
1.4562	Werkstoff (Kurzname: X1NiCrMoCu32-28-7)
1.7225	Werkstoff (Kurzname: 42CrMo4)
1.8977	Pipeline-Werkstoff (Kurzname: L485MB/X70)
aq	in wässriger Lösung gelöst
BK	Braunkohlekraftwerk
c	Konzentration in mol/L
CAPEX	Capital Expenditure - Investitionskosten
CEM III	Hochofenzement (eine der fünf Hauptzementarten gemäß DIN EN 197-1)
CT	Computertomographie
D	dimensional (Bsp. 1D, 2D, 3D)
EE	Erneuerbare Energien
ENTSO-E	Verband Europäischer Übertragungsnetzbetreiber
ER	Erdölraffinerie
GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières
GuD	Gas- und-Dampfturbinen-Kraftwerk
GWS	Grauer Wesersandstein, Trendelburger Sandstein
HC	hydraulisch-chemisch
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle-Kraftwerk = Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerk mit integrierter Kohlevergasung
k	Permeabilität in mD
K <sub>gas</sub>	Permeabilität für N <sub>2</sub> bestimmt mit Hasslerzelle
K <sub>L</sub>	Massetransferkoeffizient in cm/h

KSpG	Kohlendioxid-Speicherungsgesetz
L485MB	siehe 1.8977
mD	Millidarcy, $10^{-3}$ Darcy (Einheit)
$\mu$ CT	Röntgenmikrotomographie
n	Anzahl, Stoffmenge
OPEX	Operational Expenditure - Betriebskosten
Oxy	Oxyfuel-Technologie für CCS
P1, P2	Bezeichnung für Speicherhorizont 1 bzw. 2
p	Druck in MPa
$p_i$	Partialdruck der Komponente i
PCC	Post-Combustion Capture für CCS
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität, Maß für den sauren oder basischen Charakter einer Lösung
REFPROP	Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database des National Institute of Standards and Technology
S	Salinität in $\text{kg/m}^3$
SDME	sekundär diagenetisch modifizierte Evaporitlinsen
SK	Steinkohlekraftwerk
SW	Stahlwerk
THM	thermisch-hydraulisch-mechanisch
TRL	Technology Readiness Level; Dt.; Technologie-Reifegrad
V	Volumen in L bzw. $\text{m}^3$
x	Molenbruch
X70	siehe 1.8977
y	Stoffmengenanteil
ZW	Zementwerk

Tabellenverzeichnis	Seite
Tab. 1: Berücksichtigte Kraftwerke und Industrieanlagen mit jeweiliger CO <sub>2</sub> -Abtrennungstechnologie, Anlagengröße und Betriebscharakteristiken im Ausgangsszenario (Überarbeitungsstand 02/2018).....	23
Tab. 2: Für die Arbeiten in den Abschnitten Transport und Injektion/Speicherung festgelegte CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen (basierend auf dem Bearbeitungsstand 09/2016; SO <sub>2</sub> - bzw. NO <sub>2</sub> -Konzentrationen abgeleitet aus $\Sigma$ SO <sub>x</sub> - bzw. $\Sigma$ NO <sub>x</sub> -Konzentrationen). <b>Red.</b> bzw. <b>Ox.:</b> CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzung zusammengestellt unter Berücksichtigung der modellierten Maximalkonzentrationen der reduzierenden bzw. oxidierenden Begleitstoffe in der Sammelpipeline bzw. im Leitungsabschnitt Z1; Gehalte inerter Begleitstoffe wurden ggf. angepasst, um in beiden Zusammensetzungen den gleichen CO <sub>2</sub> -Gehalt zu erreichen; <b>vereinfacht:</b> zu betrachtende Variationsbereiche einzelner Begleitstoffe in vereinfachten (z. B. binären oder ternären) CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemischen. ....	26
Tab. 3: Parameter des Ausgangsszenarios für die Injektion/Speicherung.....	28
Tab. 4: Vergleich der Pipelinemassenströme in der Sammelpipeline (gesamter, maximaler, minimaler und durchschnittlicher) in den untersuchten Energieversorgungsszenarien (Überarbeitungsstand 02/2018).....	35
Tab. 5: Festgelegte CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzung nach Abtrennungstechnologie (nach KATHER et al. 2013).....	37
Tab. 6: CO <sub>2</sub> -Vermeidungskosten einschließlich der Verdichtung auf p = 10 MPa und Anzahl der Volllaststunden der Kraftwerke in den unterschiedlichen Szenarien.....	40
Tab. 7: Untersuchte Werkstoffe. ....	53
Tab. 8: Ergebnisse von Auslagerungsversuchen des Werkstoffs L485MB mit verschiedenen CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Mischungen. ....	55
Tab. 9: Versuchsbedingungen für Korrosionsexperimente unter hohen Strömungsgeschwindigkeiten (vgl. Tab. 2).....	56
Tab. 10: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen und Ergebnisse ( $\phi$ : Porosität bestimmt mit Pyknometer, $K_{\text{gas}}$ : Permeabilität für N <sub>2</sub> bestimmt mit Hasslerzelle; wässrige Salzlösung der Zusammensetzung: NaCl: 230 kg/m <sup>3</sup> , CaCl <sub>2</sub> : 15 kg/m <sup>3</sup> , MgCl <sub>2</sub> : 5 kg/m <sup>3</sup> ). ....	73
Tab. 11: Aus den Messwerten berechneten Diffusionskoeffizienten von H <sub>2</sub> O in CO <sub>2</sub> im Vergleich zu Literaturwerten (MOULTOS et al. 2014). ....	84
Tab. 12: Übersicht der durchgeführten Experimente bei 333 K, $p_{\text{gesamt}} = 16$ MPa (n = Stoffmenge, y = Stoffmengenanteil; wässrige Salzlösung: Salinität = 250 kg/m <sup>3</sup> ). ....	85
Tab. 13: Experimentell ermittelte Löslichkeiten, Henrykonstanten $H$ und Massetransferkoeffizienten $K_L$ ( $H^{\text{cp}}$ = Henrykonstante, $H^{\text{eff}}$ = effektive Henrykonstante). Die Löslichkeit von SO <sub>2</sub> setzt sich aus der Summe der Konzentrationen der S(IV)-Oxide zusammen.....	86

Tab. 14: Gesamtkosten von CO <sub>2</sub> -Injektion und Speicherung: Erkundung, Errichtung und Betrieb.....	96
Tab. A1: Transportketten der drei betrachteten Szenarien.....	143

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 1: Übersicht über die Prozessschritte der einzelnen Abschnitte der CCS-Kette und die in diesem Synthesebericht verwendete Zuordnung dieser Schritte zu den jeweiligen Kapiteln.....	21
Abb. 2: Jahresverlauf der Pipelinemassenströme der im Ausgangsszenario betrachteten Kraftwerke und Industrieanlagen (als gestapelte Säulen der Stundenmittelwerte).....	24
Abb. 3: Schematische Darstellung des Transportnetzwerkes. Längen der Leitungsabschnitte sind nicht proportional, die Linienstärken nicht maßstäblich. Die Verbindung zwischen den Emittenten und der Küste wird durch eine durch Pumpstationen geteilte Transportleitung (=Sammelpipeline) mit 300 km Länge realisiert.....	25
Abb. 4: Pipelinemassenströme aller Anlagen für alle betrachteten Energieversorgungsszenarien.....	30
Abb. 5: Betrachtete CO <sub>2</sub> -Abtrennungstechnologiepfade.....	32
Abb. 6: Gesamte anfallende CO <sub>2</sub> -Massenströme (jeweils linke Säule; „erzeugt“) und abgetrennte Pipelinemassenströme je Anlage (jeweils rechte Säule; „abgetrennt“)......	33
Abb. 7: Vergleich der Jahresdauerlinien aller Energieversorgungsszenarien.....	36
Abb. 8: CO <sub>2</sub> -Vermeidungskosten für die Kraftwerke und Industrieanlagen mit jeweiliger CCS-Technologie im Ausgangsszenario.....	39
Abb. 9: Dimensionierung der Sammelpipeline (100 km-Segment) als größte Leitung im Netzwerk in den Energieversorgungsszenarien unter Berücksichtigung der maximal auftretenden Massenströme (Kap. 3.3) und der jeweils berechneten CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen (Kap. 4.1.3). Zum Vergleich wurde jeweils zudem der Transport der gleichen Massenströme an reinem CO <sub>2</sub> betrachtet.....	44
Abb. 10: Mit Hilfe des Gesamtmodells stundengenau berechnete Variation der Begleitstoffkonzentrationen am Anfang der Sammelpipeline im Jahresverlauf für die Energieversorgungsszenarien „EE 29 %“, „EE 45 %“, „EE 80 %“ und „Keine BK“. Die H <sub>2</sub> O-Konzentration ist in allen Szenarien und in allen Leitungsabschnitten gleich und liegt zeitlich konstant bei 50 ppm <sub>v</sub> , da alle eingespeisten CO <sub>2</sub> -Ströme die gleiche H <sub>2</sub> O-Konzentration besitzen.....	47
Abb. 11: Berechnete Variationen der CO <sub>2</sub> -Konzentrationen am Anfang der Sammelpipeline in den Energieversorgungsszenarien „EE 29 %“, „EE 45 %“, „EE 80 %“ und „Keine BK“.....	48
Abb. 12: Simulierte, kumulierte Zusammensetzung des CO <sub>2</sub> -Stroms am Ende der Transportkette nach einem Jahr im Vergleich zu den jährlich eingespeisten Begleitstoffmengen summiert über alle Emittenten für das Ausgangsszenario.....	49

Abb. 13:	CO <sub>2</sub> -Gashydratbildung an der Oberfläche eines Wassertropfens in CO <sub>2</sub> -Atmosphäre auf dem Werkstoff L485MB bei p = 10 MPa und T = 278 K nach 133 s (links), 136 s (Mitte) und nach 220 s (rechts).....	52
Abb. 14:	Impedanzspektren des Werkstoffs L485MB in CO <sub>2</sub> -gesättigten Säuretropfen (a) und (b) in 500 mL Säurelösung (114 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 18,4 mmol HNO <sub>3</sub> , pH 2,13 bei T = 278 K, drucklos) zu verschiedenen Versuchszeitpunkten.....	54
Abb. 15:	Histogramm zur Abhängigkeit der Korrosionsrate des Werkstoffs L485MB vom Tropfenvolumen. Versuchsbedingung: 220 ppm <sub>v</sub> SO <sub>2</sub> , 6700 ppm <sub>v</sub> O <sub>2</sub> , T = 278 K, p = 5 MPa. Als Oberfläche ist die vom Tropfen bedeckte Oberfläche des Prüfkörpers angegeben. Die gestrichelte Linie gibt die maximale, als akzeptabel angesehene Korrosionsrate von 100 µm/Jahr an. ....	54
Abb. 16:	Korrosionsraten der bei T = 278 K bzw. 298 K in CO <sub>2</sub> -Strömen unterschiedlicher Zusammensetzung ausgelagerten Proben (Werkstoff L485MB).....	56
Abb. 17:	Makrofotos der Probenoberflächen des Pipelinestahls L485MB nach Korrosionsexperimenten bei T = 278 K und p = 10 MPa nach 1000 h in (von links nach rechts) reduzierenden, oxidierenden oder gemischten CO <sub>2</sub> -Strömen (siehe Tab. 9).....	57
Abb. 18:	Energiebedarfe der optimierten geschlossenen Prozesse und Einfluss der einzelnen Optimierungsmaßnahmen für verschiedenen CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen (Post = Post-Combustion Capture; Oxy98 = CO <sub>2</sub> -Abtrennung mittels Oxyfuel-Technologie mit GPU und 98 % CO <sub>2</sub> -Reinheit; Oxy96 = CO <sub>2</sub> -Abtrennung mittels Oxyfuel-Technologie mit GPU und 96 % CO <sub>2</sub> -Reinheit; CL-MIN-CO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> -Reinheit im Pipelinenetz mit den höchsten erwarteten Anteilen an Begleitstoffen während des Referenzjahres 2016). Die blauen Balken repräsentieren den minimalen spezifischen Energiebedarf, wenn alle Optimierungsmaßnahmen umgesetzt werden, die übrigen Balken illustrieren den Einfluss einer Optimierungsmaßnahme. ....	59
Abb. 19:	Betriebsverläufe in den Transportketten der drei betrachteten Beispielszenarien. Der Anschaulichkeit halber sind jeweils zwei Fahrtzyklen dargestellt.....	60
Abb. 20:	Spezifische Transportkosten (pro t Fluid aus CO <sub>2</sub> und Begleitstoffen) bei einer Auslegung der Rohrleitungen auf den maximal auftretenden Pipelinemassenstrom in den verschiedenen Energieversorgungsszenarien („EE 29 %“, „Keine BK“, „EE 45 %“, „EE 80 %“) – Vergleich zwischen Transport von reinen (Zusatz „CO <sub>2</sub> “ in Beschriftung) und unreinen CO <sub>2</sub> -Strömen (ohne Zusatz).....	62
Abb. 21:	Spezifische Transportkosten (LCoT) für den Schifftransport unterschiedlicher CO <sub>2</sub> -Mengen für die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Szenarien (Transportstrecke von 100 km). Der Vergleich zu einem Szenario „2 Mt/a - Oxy98“ ohne Offshore-Zwischenspeicher ist auch angezeigt.....	63



Abb. 22:	Bestandteile einer Bohrungskomplettierung einer Vertikalbohrung nach dem Standard des American Petroleum Institute (API).....	68
Abb. 23:	Druckentwicklung am Bohrlochkopf berechnet mittels BOXX anhand der festgelegten variablen Massenströme im Ausgangsszenario (blau: Bohrlochkopfdruck bei Injektionsbeginn, grün: Bohrlochkopfdruck nach 30 Jahren).....	69
Abb. 24:	Temperaturentwicklung an der Bohrlochsohle berechnet mittels BOXX anhand der festgelegten variablen Massenströme im Ausgangsszenario (blau: Bohrlochsohlentemperatur bei Injektionsbeginn, grün: Bohrlochsohlentemperatur nach 30 Jahren).....	69
Abb. 25:	Zeitlicher Verlauf der Druckerhöhung im Reservoir an der Injektionsbohrung im Vergleich zum Anfangsdruck für die drei Szenarien.....	71
Abb. 26:	Zeitliche Entwicklung des Sicherheitsfaktors SF in den ersten 60 Simulationstagen. Die rote Gerade SF = 1 kennzeichnet die Grenze zu einer Gefährdung der Gesteinsintegrität. SF-Werte unterhalb der roten Linie zeigen unsichere Verhältnisse und eine mögliche Gefährdung der Deckgebirgsintegrität an. Eine solche tritt nach ca. 20 Tagen sowie ca. 50 Tagen in Szenario B auf.....	72
Abb. 27:	Oberflächenprofile von Prüfkörpern des Werkstoffs L485MB im Vergleich zu 1.7225-Prüfkörpern nach Auslagerung in CO <sub>2</sub> -gesättigtem synthetischem Formationswasser bei T = 333 K, drucklos (oben) bzw. bei p = 10 MPa (unten) für drei Wochen (x-, y- Achse: Länge jeweils 1 mm). ....	74
Abb. 28:	Stromdichte-Potential-Kurven am Werkstoff L485MB in mit reinem CO <sub>2</sub> -gesättigtem synthetischem Formationswasser im Vergleich zu reduzierenden (links) bzw. oxidierenden (rechts) CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Mischungen bei T = 333 K; Scanrate: 0,1667 mV/s. ....	75
Abb. 29:	Verbundprüfkörper Stahl 1.7225 mit Mörtel Variodur 50 nach 20 Wochen Versuchsdauer: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links) und Elementverteilungen (rechte Abbildungen) in der Korrosionszone zwischen Stahl und Mörtel.....	76
Abb. 30:	Zeitabhängige Druckfestigkeitsentwicklung der untersuchten Mörtelnormprismen, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt bzw. untersucht wurden (siehe Legende; zudem: grün: reines CO <sub>2</sub> und schwächer konzentriertes synthetisches Formationswasser; cyan: CO <sub>2</sub> mit Begleitstoffen und stärker konzentriertes synthetisches Formationswasser).....	78
Abb. 31:	Karbonatisierung von Wollastonitrohmaterial bei T = 333 K, Druck = 2 MPa; CO <sub>2</sub> -Atmosphäre mit jeweils ~70 ppm SO <sub>2</sub> und NO <sub>2</sub> und wässriger Salzlösung (230 kg/m <sup>3</sup> NaCl, 15 kg/m <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub> und 5 kg/m <sup>3</sup> MgCl <sub>2</sub> ).....	78
Abb. 32:	Verlauf der Wassermasse über die Zeit (oben: Massenzunahme durch Einlösung von CO <sub>2</sub> in Wasser; unten: Massenabnahme durch Lösung von Wasser in CO <sub>2</sub> ).....	84

Abb. 33:	Berechnete räumliche Verteilung der Begleitstoffeinträge von O <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> (rechts) bzw. SO <sub>2</sub> und NO <sub>2</sub> (links) nach einem Jahr Injektionszeit im Szenario „Grauer Wesersandstein (GWS)“ (siehe Kap. 6.2.2). Die Eintragsraten sind für jeden Begleitstoff auf die im jeweiligen Szenario maximal auftretende Eintragsrate des Begleitstoffs normiert.	87
Abb. 34:	Mikroskopische Aufnahme desselben Probenausschnitts vor (linkes Bild) und nach der Beaufschlagung (rechtes Bild, ~5 Wochen, CO <sub>2</sub> mit jeweils ~70 ppm SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> , p = 16 MPa, T = 333 K, chloridreiches Formationswasser). Roter Kreis: rechtwinklige Quarzfläche, blauer Kreis: Veränderung der Lichtreflexion an Quarzkornoberfläche, grüner Kreis: Auswaschung loser Gesteinskörner bei Probenpräparation.	89
Abb. 35:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 100-200 µm großen Hämatitkörner nach den Batch-Experimenten für sieben Tage bei T = 333 K und p = 20 MPa mit einem CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> -Verhältnis von 89:3. Deutlich sichtbar sind am gesamten Korn (Teilabbildung a) die sekundären Mineralneubildungen feinkristalliner Sideritkristalle (FeCO <sub>3</sub> ). Die Größen der Sideritkristalle liegen alle in einem engen Bereich von 1-5 µm Kantenlänge (Teilabbildung b).	90
Abb. 36:	Ausschnitt der räumlichen Verteilung des Calcit-Volumenanteils (oben) sowie des Anhydrit-Volumenanteils (unten) nach einem Jahr Injektion im Szenario GWS. Zusätzlich dargestellt ist die Austrocknungszone (weiß hinterlegt) und die Zweiphasenzone (hellblau hinterlegt). Der initiale Volumenanteil ist jeweils als durchgezogene horizontale Linie dargestellt.	92
Abb. 37:	Darstellung der räumlichen und relativen Verteilung des Porenraums einer Probe des Grauen Wesersandstein (Ø: 20 mm, H: 90 mm). Der Sandsteinzylinder wurde mittels Röntgenmikrotomographie (µCT) untersucht und durch Bildanalyse ausgewertet.	93
Abb. 38:	Anisotropie-Verhältnis als Ergebnis uniaxialer Kompressionsversuche von sechs verschiedenen Gesteinsblöcken senkrecht (⊥) zur Schichtung (y-Achse) und parallel (  ) zur Schichtung (x-Achse). Die Isotrope gibt das Parameterverhältnis für den Fall an, dass keine Anisotropie vorliegt.	94
Abb. 39:	Triaxiale Kompressionsversuche – Auswirkungen von langzeitiger Einwirkung von CO <sub>2</sub> und Begleitstoffen: Alterierte Proben zeigten entweder erhöhte Verformbarkeit (a), eine Aushärtung (b), höhere CO <sub>2</sub> -Aufnahme (c; reines CO <sub>2</sub> ) oder keinen Unterschied zu unbehandelten Proben (d).	95
Abb. 40:	Schematische Darstellung des iterativen Auslegungsalgorithmus für die Transportleitungen als wichtiger Bestandteil der Betrachtungen des Gesamtsystems.	100
Abb. 41:	Kosten des Transportsystems mit einem Zwischenspeicher (Röhrenspeicher) an der Übergabestelle zwischen dem Sammelnetz der Emittenten und der Sammelpipeline in Abhängigkeit von der relativen Peaklast. Dargestellt sind die Ergebnisse für das besonders dynamische Emissionsverhalten im Szenario „EE 80 %“.	101
Abb. 42:	Abhängigkeit der spezifischen Transportkosten (pro Tonne transportiertem Fluid aus CO <sub>2</sub> + Begleitstoffen) von Rohrrauigkeit und maximal zulässiger Strömungsgeschwindigkeit im Ausgangsszenario.	102

Abb. A1: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „EE 45 %“.....	141
Abb. A2: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „EE 80 %“.....	141
Abb. A3: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „2016 Oxy_96“.....	142
Abb. A4: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „Keine BK“.....	142

# Anhang

Anhangverzeichnis	Seite
A1. Energieversorgungsszenarien.....	141
A2. Schiffstransport – Szenarioparameter.....	143

- A1. Energieversorgungsszenarien -

## A1. Energieversorgungsszenarien

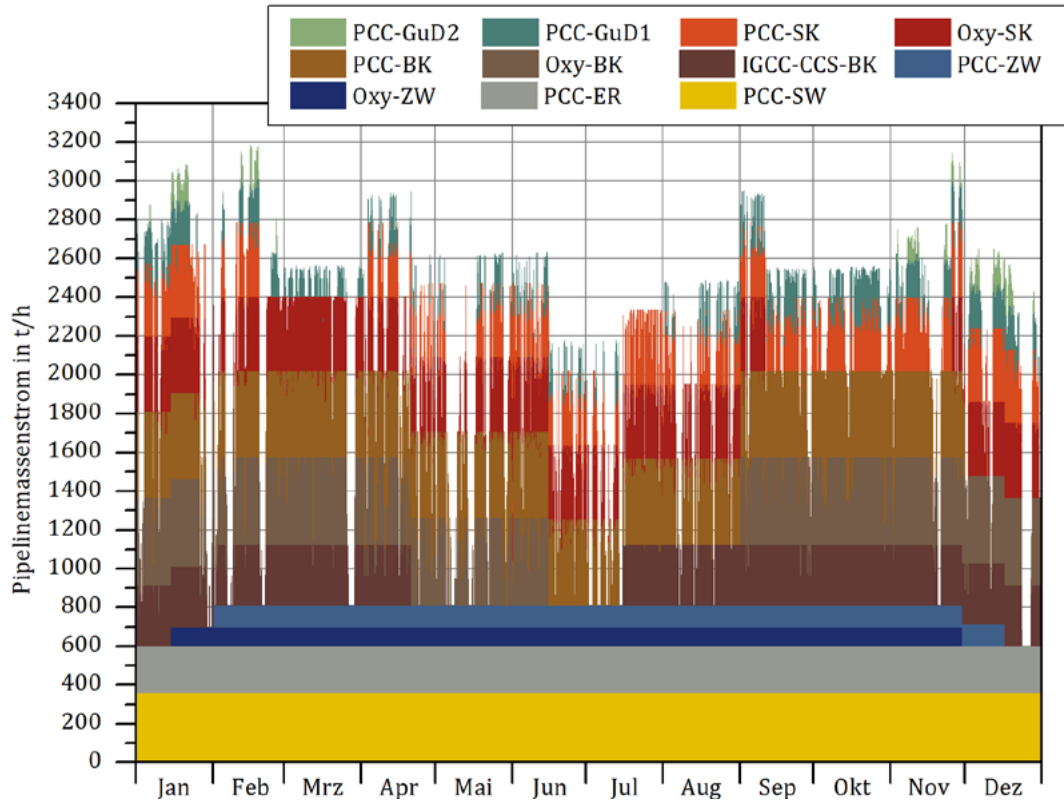


Abb. A1: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „EE 45 %“.

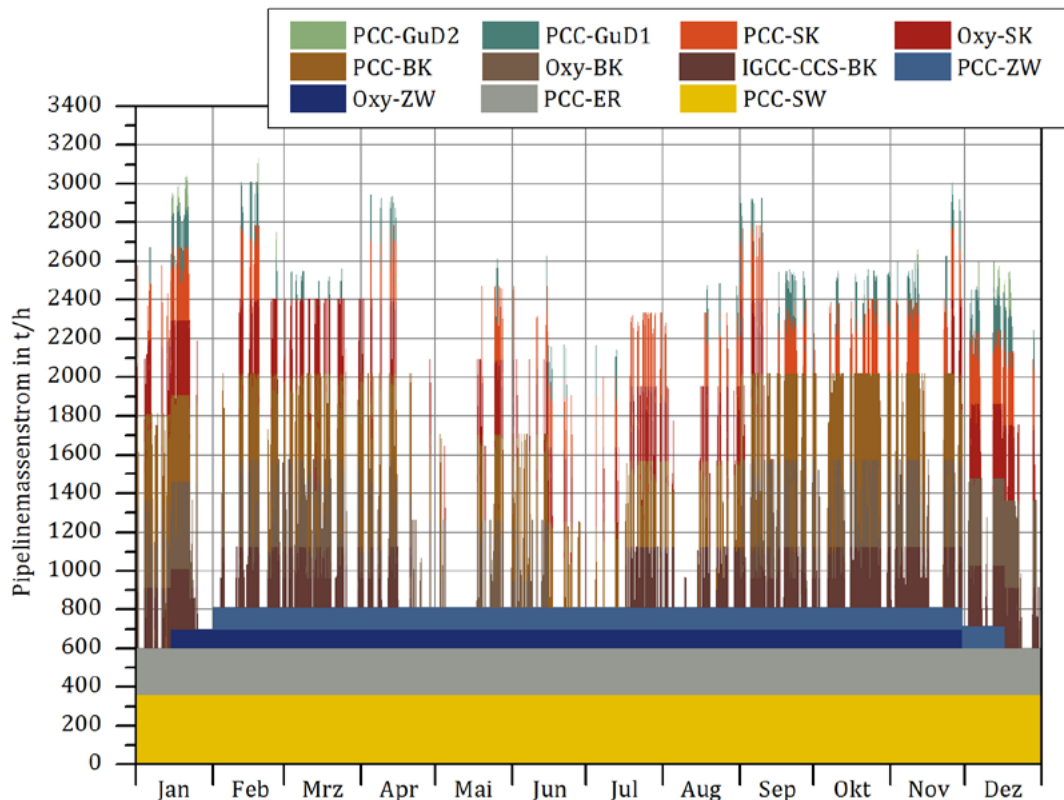


Abb. A2: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „EE 80 %“.

- A1. Energieversorgungsszenarien -

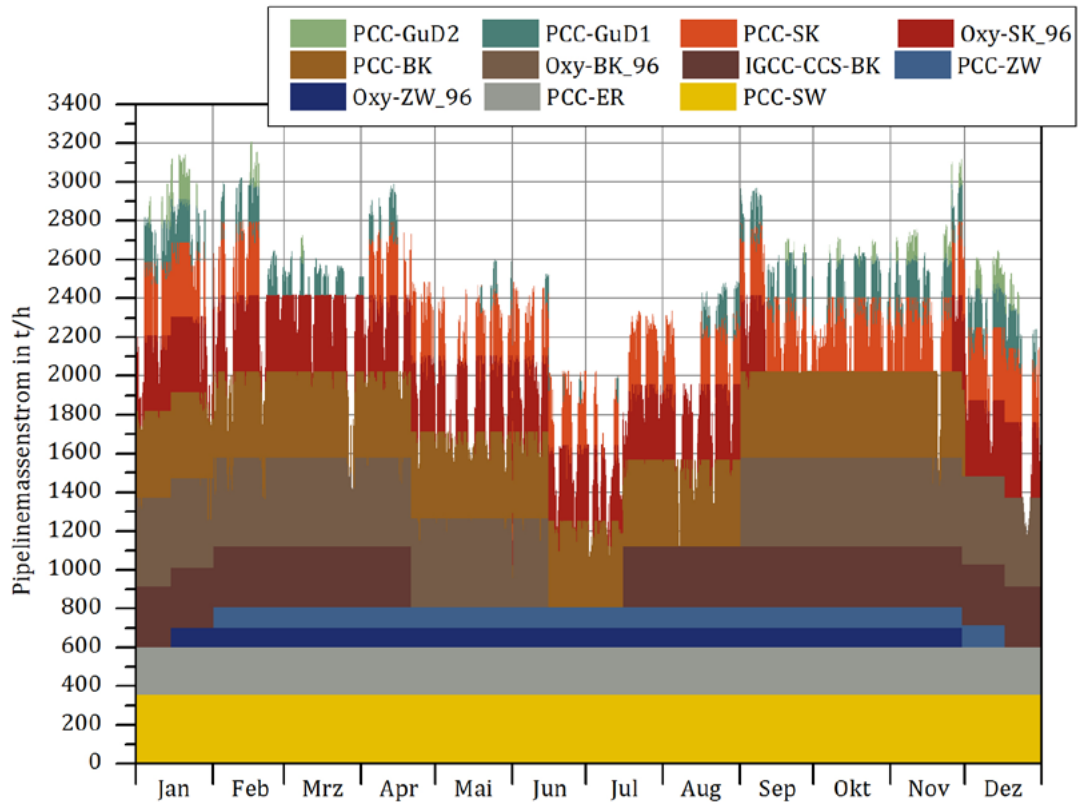


Abb. A3: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „2016 Oxy\_96“.

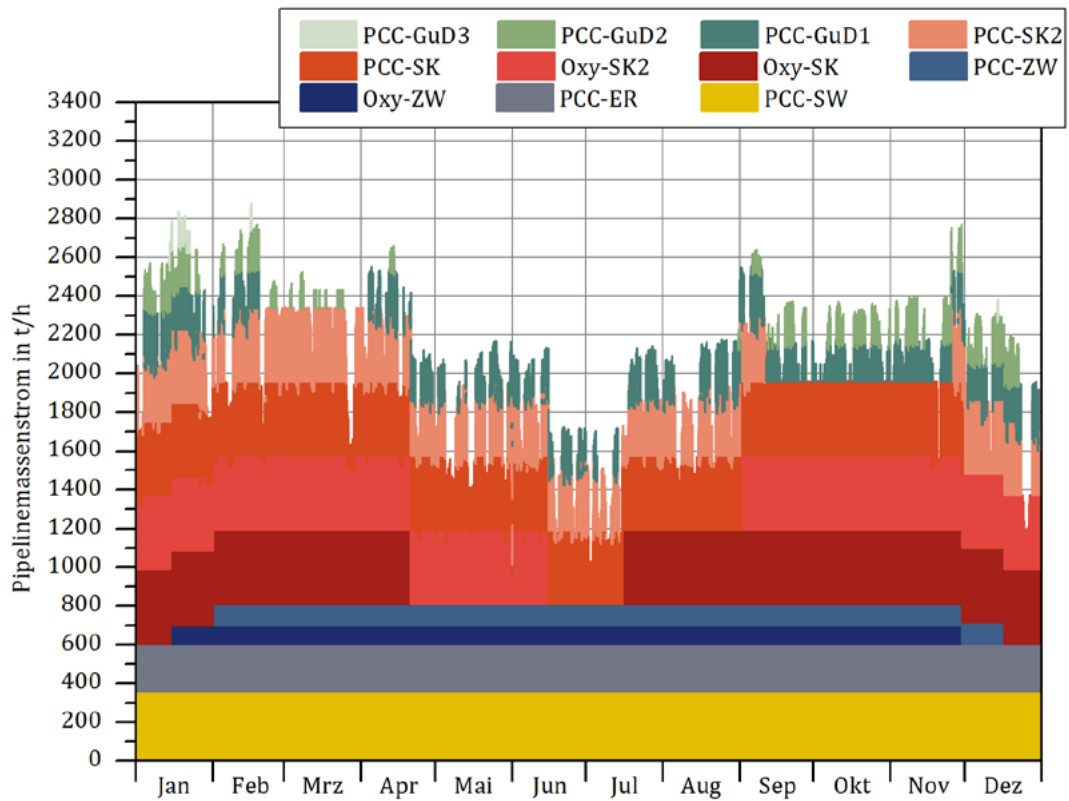


Abb. A4: Jahresverlauf des Pipelinemassenstroms für das Szenario „Keine BK“.

- A2. Schiffstransport – Szenarioparameter -

## A2. Schiffstransport – Szenarioparameter

Tab. A1: Transportketten der drei betrachteten Szenarien.

Kategorie	Parameter	Einheit	Szenario		
			1 Mt/a - Reines CO <sub>2</sub>	2 Mt/a - Oxy98	20 Mt/a - Cluster
Allgemein	Auslegungsmassenstrom	t/h	114	379	3236
	Transportkapazität pro Jahr	Mt/a	1,0	3,32	28,35
	Transportierte CO <sub>2</sub> -Menge pro Jahr	Mt/a	1	2	19,78
	Umlaufzeit	h	18,3	11,2	18,3
	Anzahl der Fahrten pro Jahr	-	955,2	1064,6	666,6
Onshore- Zwischen- speicher	Brutto-Kapazität Onshore- Zwischenspeicher	t	1005	1992	28774
Beladung	Beladungsmassenstrom pro Tank	t/h	2094	2123	2968
	Beladedauer	h	0,5	0,5	0,5
	Abfertigungsdauer	h	1	1	1
Schiff	Brutto-Tankkapazität	t	1063	1094	1522
	Anzahl der Tanks	-	1	2	20
	Brutto-Schiffskapazität	t	1063	2188	30434
	Anzahl der Schiffe	-	2	2	2
	Netto-Gesamtkapazität der Schiffe	t	2094	4246	59358
Transport	Entfernung	km	100	100	100
	Geschwindigkeit	kn	15	15	15
	Transportdauer	h	3,6	3,6	3,6
Entladung	Entladungsmassenstrom pro Tank	t/h	137	2123	194
	Entladedauer	h	7,6	0,5	7,6
	Abfertigungsdauer	h	0,5	0,5	0,5
	Brutto-Kapazität Offshore- Zwischenspeicher	t	0	1953	0
Injektion	Injektionsmassenstrom je Bohrung	t/h	137	455	431*
	Anzahl der Bohrungen	-	1	1	9*
	Injektionsdauer	h	7,6	4,7	7,6

\*: Abweichend zum definierten Ausgangsszenario wurde hier eine Injektion über neun Bohrungen und mit entsprechend erhöhten Injektionsmassenströmen pro Bohrung betrachtet.