



„Herausforderungen an Bohrlochzemente für einen sicheren CO₂-Speicherverschluss“

Astrid Hirsch, Nina Soddemann, Jörg-Detlef Eckhardt und Harald S. Müller

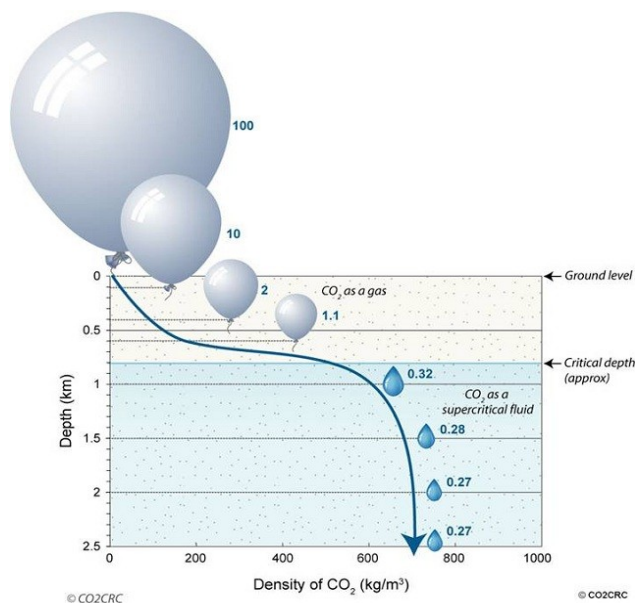


Abbildung 1: Abhängigkeit der Dichte des CO₂ von der Speichertiefe

(Quelle: [CO2CRC](http://www.co2crc.com))

<http://www.co2crc.com.au/imagelibrary3/storage.php?screen=2>)

Die Emission von Treibhausgasen in die Atmosphäre führt zu einer globalen Erwärmung der Erde. Das Treibhausgas Kohlendioxid (CO₂) wird hierbei als eine der Hauptursachen angesehen. Deswegen soll zum Schutz des globalen Klimas der Ausstoß von Kohlendioxid aus Kraftwerken weltweit reduziert werden. Um Kraftwerke, die mit fossilen Rohstoffen wie Kohle, Gas oder Öl betrieben werden, dennoch weiterhin zur Sicherung des Energiebedarfs nutzen zu können, wird die Abscheidung des Kohlendioxids aus dem Kraftwerkprozess und dessen anschließende Speicherung im Untergrund angestrebt (Carbon Capture and Storage = CCS). Hierdurch soll die Freisetzung von Treibhausgasen in die Atmosphäre kurz- bis mittelfristig nachhaltig reduziert werden.

Das abgetrennte CO₂ wird in tiefe geologische Strukturen der Erde gepumpt. Um das dort vorhandene Speichervolumen optimal nutzen zu können, sollte das CO₂ eine möglichst hohe Dichte aufweisen. Ab Tiefen von ca. 800 m liegt CO₂ flüssig bzw. überkritisch und damit mit höherer Dichte vor (siehe Abbildung 1).

Das größte Speicherpotential besitzen tiefliegende, poröse Sandsteinformationen, die meist salzwasserführend sind (salinare Aquifere). In diesen kann das abgetrennte CO₂ das dort befindliche natürliche Porenwasser verdrängen und sich mit der Zeit mit diesem mischen. Entscheidend bei der Wahl eines CO₂-Speichers ist seine Dichtigkeit, die durch ein gasdichtes Deckgestein (z. B. Tonstein) gewährleistet sein muss.

Das abgetrennte CO₂ wird über Bohrungen gezielt in den Untergrund eingebracht (siehe Abbildung 2). Zur Stabilisierung der Bohrung wird der Ringraum zwischen dem umgebenden Gestein und dem Casing (Stahlrohr) (siehe Abbildung 3, links) mit

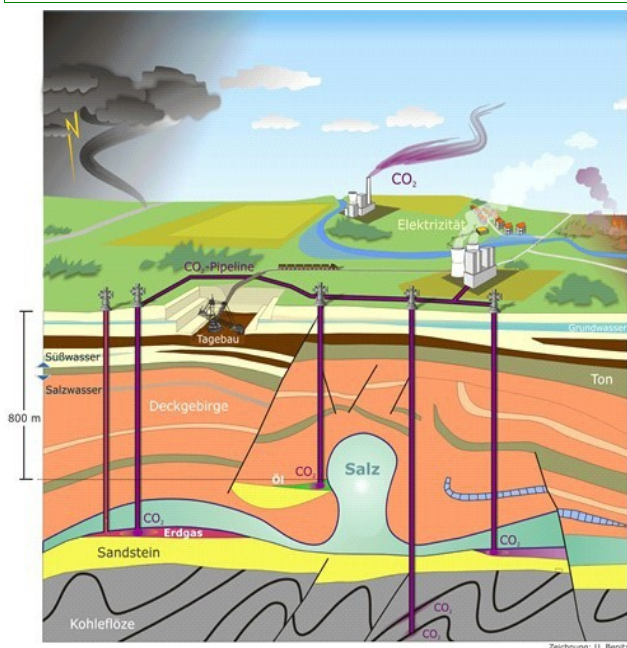


Abbildung 2: Schematische Darstellung der geologischen CO₂-Speicherung (Quelle: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe)

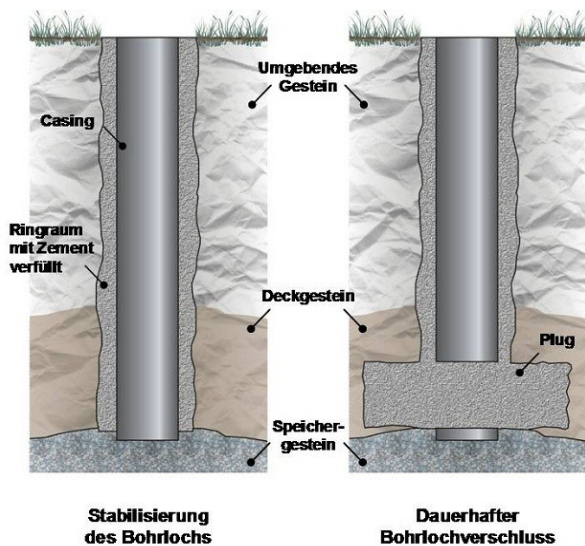


Abbildung 3: Systematische Darstellung des Einsatzes von Zementsuspensionen bzw. Zementstein in Bohrlochern

einer aushärtenden Zementsuspension verfüllt. Nach der Verfüllung des Speichers mit CO₂ ist das Bohrloch dauerhaft sicher zu verschließen. Hierfür wird im Bereich des Deckgesteins ein sogenannter Plug aus Zementstein gesetzt (siehe Abbildung 3, rechts). Entscheidend für eine erfolgreiche Verpressung von CO₂ im Untergrund ist also neben der Undurchlässigkeit des Deckgesteins die dauerhafte Dichtigkeit der Bohrlocher.

In der Ölbohrindustrie werden zur Stabilisierung und zum Verschluss von Bohrlochern seit vielen Jahren Tiefbohrzementsuspensionen auf Basis von Portlandzement eingesetzt. Erhärteter Portlandzement besteht hauptsächlich aus Calciumsilikathydrat (CSH) und Calciumhydroxid (CH). Insbesondere das CSH ist verantwortlich für die Festigkeit und Dichtigkeit des Zementsteins.

Der Einsatz solcher Zemente bei der CO₂-Speicherung ist nicht unproblematisch. Beim Kontakt mit CO₂ bzw. der sich aus CO₂ und Wasser bildenden Kohlensäure sind derartige Stoffsysteme unter Umständen nicht dauerhaft beständig. Sowohl CH als auch CSH reagieren mit der Kohlensäure unter Bildung von Calciumcarbonat (CaCO₃). Hierdurch kann zunächst ein dichteres Materialgefüge entstehen, was die Durchlässigkeit gegenüber dem Angriffsmedium herabsetzen kann. Bei einem andauernden, starken Kohlensäureangriff ist allerdings zu befürchten, dass Calciumcarbonat erneut in Lösung geht, was eine vollständige Zerstörung des Zementsteins und damit der Bohrlochversiegelung zur Folge haben kann. Beispielhaft sind karbonatisierte Proben in Abbildung 4 dargestellt.

Die oben beschriebene Problematik war Motivation für das am IMB bearbeitete Forschungsvorhaben COBOHR (gefördert durch das BMBF im Sonderprogramm Geotechnologien). Das Projekt hat die Entwicklung bzw. Optimierung von Bohrlochzementen, welche einen dauerhaften Verschluss der CO₂-Bohrungen gestatten, zum Ziel. Hierzu sollen bereits bewährte Zemente in

ihrer Zusammensetzung dahingehend modifiziert werden, dass sie im erhärteten Zustand eine ausreichende Beständigkeit gegenüber den im Bohrloch zu erwartenden Angriffsmedien und Temperatur-Druck-Bedingungen gewährleisten.

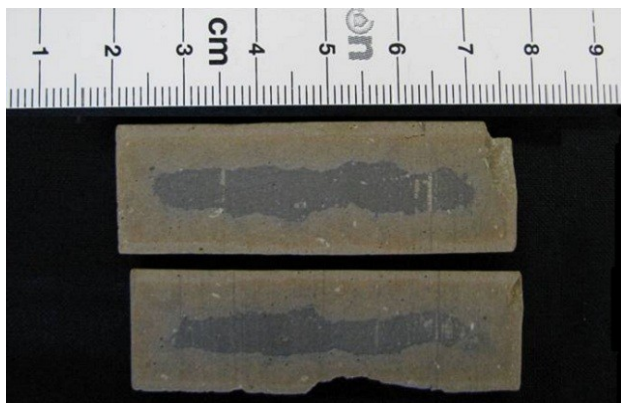


Abbildung 4: Zementsteinproben nach 7-tägigem Angriff von überkritischem CO₂ bei 80 bar und 40 °C in der Autoklavenanlage des IMB

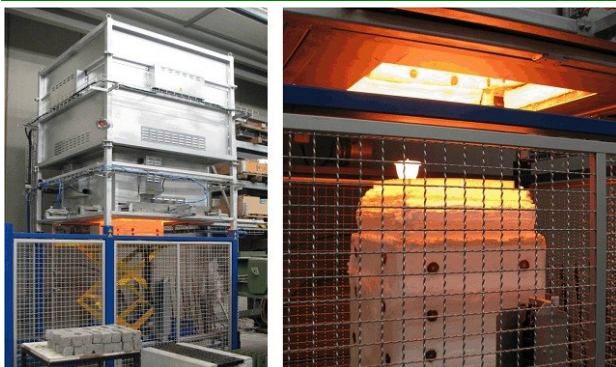
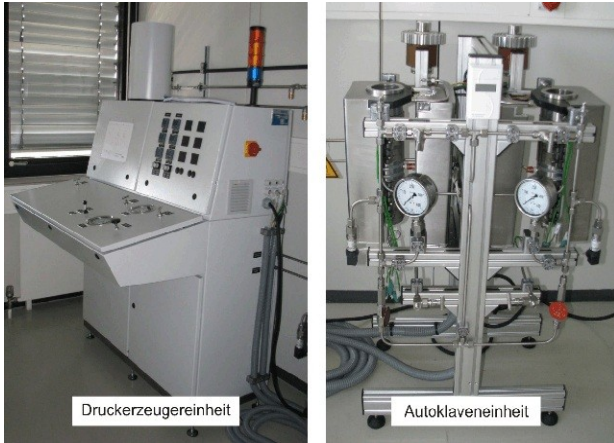


Abbildung 5: Elektroöfen zum Brennen von Bariumsilikatzement

Als vielversprechend werden derzeit Ansätze betrachtet, bei denen klassische Tiefbohrzemente dahingehend modifiziert werden, dass sie eine möglichst hohe Packungsdichte der einzelnen Partikel (Zement und inerte Quarzmehle) aufweisen. Dadurch soll die Durchlässigkeit des Zementsteins gegenüber dem angreifenden Medium minimiert und damit die Dauerhaftigkeit deutlich erhöht werden. Ein Teil des Zements wird hierbei zudem durch inerte Ausgangsstoffe (Quarzmehle) ausgetauscht, die auch bei einem stark korrosiven CO₂-Angriff beständig sind.



Neben der Modifikation klassischer Tiefbohrzemente wird weiterhin untersucht, ob Spezialzemente auf der Basis von Bariumsilikaten dem korrosiven CO₂-Angriff einen höheren Widerstand entgegensetzen als die herkömmlichen Zemente auf Basis von Calciumsilikaten. Da derartige Zemente auf dem europäischen und osteuropäischen Markt nicht verfügbar sind, werden spezielle Bariumzementklinker bei über 1300 °C (siehe Abbildung 5) am IMB gebrannt.

Zur Nachstellung des CO₂-Angriffs auf Zementstein wurde am IMB eine Autoklavenanlage entwickelt, in der CO₂-Drücke und Temperaturen bis 300 bar und

150 °C erzeugt werden können. Die Anlage ist wie in Abbildung 6 dargestellt aus Druckerzeugereinheit und Autoklaveneinheit aufgebaut. Die Autoklaveneinheit besteht aus 2 Druckbehältern, die unabhängig voneinander geregelt werden können. Derzeit werden die im Projekt entwickelten Bohrlochzemente in der Autoklavenanlage auf ihre Eignung als sicheres Verschlussmaterial für die Bohrungen unterirdischer CO₂-Speicher getestet. Zur Nachstellung des CO₂-Angriffs auf Zementstein wurde am IMB eine Autoklavenanlage entwickelt, in der CO₂-Drücke und Temperaturen bis 300 bar und 150 °C erzeugt werden können. Die Anlage ist wie in Abbildung 6 dargestellt aus Druckerzeugereinheit und Autoklaveneinheit aufgebaut. Die Autoklaveneinheit besteht aus 2 Druckbehältern, die unabhängig voneinander geregelt werden können. Derzeit werden die im Projekt entwickelten Bohrlochzemente in der Autoklavenanlage auf ihre Eignung als sicheres Verschlussmaterial für die Bohrungen unterirdischer CO₂-Speicher getestet.

Kontakt:	Schlauer Fuchs	
	<p>Harald S. Müller Institut für Massivbau und Baustofftechnologie Abteilung Baustoffe und Betonbau Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Universitätsbereich</p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Warum wird CO₂ erst in Tiefen größer 800 m gespeichert?</p>
	<p>http://www.imb.kit.edu/bt/</p>	
	<p>Nina Soddemann Institut für Massivbau und Baustofftechnologie Abteilung Baustoffe und Betonbau Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Universitätsbereich</p>	
	<p>Astrid Hirsch Institut für Massivbau und Baustofftechnologie Abteilung Baustoffe und Betonbau Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Universitätsbereich</p>	
	<p>Jörg-Detlef Eckhardt Institut für Massivbau und Baustofftechnologie Abteilung Baustoffe und Betonbau Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Universitätsbereich</p>	