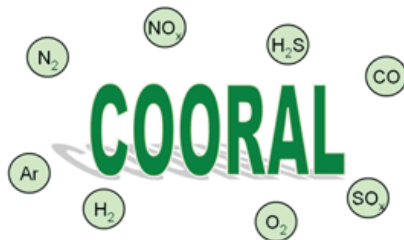


# CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL) – Synthese



Synthesebericht

erstellt von:



Hannover, Juni 2015

BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE  
HANNOVER

CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL)  
– Synthese

Synthesebericht

Das Projekt „CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL)“ wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des Programms „CO<sub>2</sub>-Reduktions-Technologien“ (COORETEC; [www.cooretec.de](http://www.cooretec.de)) sowie durch die Industrieunternehmen Alstom, EnBW, E.ON, Vattenfall und VNG als Drittmittelgeber gefördert.

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

Autoren:	Heike Rütters (BGR), Dirk Bettge (BAM), Rudolf Eggers (ITVT), Alfons Kather (IET), Christof Lempp (MLU), Udo Lubenau (DBI) und das COORAL-Team
Auftraggeber:	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
Förderkennzeichen:	0327790A (BGR), 0327790B (DBI), 0327790C (BAM), 0327790D (MLU), 0327790E (IET), 0327790F (ITVT)
Geschäftszeichen:	B3.3/B50324-02/2015-0001/001
Datum:	30.06.2015

Das COORAL-Team umfasste folgende Personen (in alphabetischer Reihenfolge):

Ralph Bäßler (BAM)	Gert Müller-Syring (DBI)
Dirk Bettge (BAM)	Thomas Nowak (BGR)
Stefan Bohraus (BAM)	Christian Ostertag-Henning (BGR)
Rudolf Eggers (ITVT)	Benedikt Paschke (IET)
Kirsten Erickson (MLU)	Herbert Pöllmann (MLU)
Johannes Peter Gerling (BGR)	Andreas Risse (BGR)
Jens Gröger-Trampe (BGR)	Rico Rockmann (DBI)
Katja Heeschen (BGR)	Heike Rütters (BGR)
Samuel Jeschke (ITVT)	Aki Sebastian Ruhl (BAM)
Alfons Kather (IET)	Michael Schmidt (MLU)
Sven Kownatzki (IET)	Steffen Schmitz (DBI)
Axel Kranzmann (BAM)	Stefan Schütz (DBI)
Christof Lempp (MLU)	Sebastian Simon (BAM)
Udo Lubenau (DBI)	Susanne Stadler (BGR)
Herwig Marbler (MLU)	Svenja Waldmann (BGR)
Franz May (BGR)	Oleksandra Yevtushenko (BAM)

BAM: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,  
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin;

BGR: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,  
Stilleweg 2, 30655 Hannover;

DBI: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH,  
Karl-Heine-Str. 109/111, 04229 Leipzig

IET: Institut für Energietechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg,  
Denickestr. 15, 21073 Hamburg;

ITVT: Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg,  
Eissendorfer Strasse 38, 21073 Hamburg;

MLU: Institut für Geowissenschaften und Geographie, Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg, Von-Seckendorff-Platz 3, 06120 Halle/Saale



Inhaltsverzeichnis		Seite
	Verkürzte Zusammenfassung.....	5
	Zusammenfassung.....	6
	Executive Summary .....	13
1	Einleitung.....	19
2	Zusammensetzungen des CO <sub>2</sub> -Stroms.....	23
3	CCS-Szenarien.....	25
4	Korrosion .....	27
4.1	Untersuchte Werkstoffe .....	27
4.2	Werkstoffbeurteilung: Korrosionsversuche im CO <sub>2</sub> -Strom mit einer „Test“-Zusammensetzung.....	28
4.2.1	Beurteilungskriterien .....	29
4.2.2	Beurteilungsergebnisse .....	29
4.3	Korrosionsrisiken in CO <sub>2</sub> -Strömen der Technologierouten Pre-Combustion-Capture, Oxyfuel und Post-Combustion-Capture .....	32
4.3.1	Pre-Combustion-Capture .....	32
4.3.2	Oxyfuel .....	33
4.3.3	Post-Combustion-Capture .....	34
4.4	Korrosionsresistente Komplettierung von CO <sub>2</sub> -Injektionsbohrungen .....	34
5	Trocknung des CO <sub>2</sub> -Stroms.....	38
5.1	Triethylenglykol-Trocknung (Absorption).....	38
5.2	Trocknung mit Molsieben oder Kieselgel (Adsorption) .....	39
5.3	Trocknung von CO <sub>2</sub> -Strömen aus Pre-Combustion-Capture, Oxyfuel-Technologie und Post-Combustion-Capture .....	40
6	Systemdaten und Fluideigenschaften .....	41
6.1	Kritische Parameter .....	42
6.2	Gemischdichten.....	43
7	Pipelineauslegung .....	45

---

8	Injektion .....	48
8.1	Für die Injektion relevante Gesteinseigenschaften.....	48
8.1.1	Permeabilitäten für CO <sub>2</sub> .....	48
8.1.2	Grenzflächeneigenschaften und Kapillardrücke .....	48
8.2	Exemplarische Simulationen der CO <sub>2</sub> -Injektion.....	49
9	Dauerhafte Speicherung .....	54
9.1	Geochemisch-geomechanische Kombinationsuntersuchungen .....	54
9.1.1	Untersuchungen .....	55
9.1.2	Ergebnisse .....	57
9.2	Mögliche geochemische Reaktionen zwischen Mineralen bzw. Gestein, Formationswasser und CO <sub>2</sub> mit Begleitstoffen .....	61
9.2.1	Batchexperimente und begleitende Modellberechnungen.....	62
9.2.2	Simulationen geochemischer Reaktionen in modellhaften Sandsteinen des Rotliegend (Szenario A) und des Buntsandstein (Szenario B).....	64
10	Zusammenfassende Betrachtungen und Ausblick .....	67
11	Veröffentlichungen, Schlussberichte und Tagungsbeiträge des Projekts COORAL .....	68
	Literaturverzeichnis .....	80
	Tabellenverzeichnis.....	84
	Abbildungsverzeichnis.....	86

Gesamtblattzahl: 88

## Verkürzte Zusammenfassung

- Autoren:** Heike Rütters (BGR), Dirk Bettge (BAM), Rudolf Eggers (ITVT), Alfons Kather (IET), Christof Lempp (MLU), Udo Lubenau (DBI) und das COORAL-Team
- Titel:** CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL) – Synthese
- Stichwörter:** CCS, Begleitstoffe, Prozesskette, Optimierung, Fluideigenschaften, Korrosion, Pipelineauslegung, Trocknung, Bohrungsstandard, Injektion, Modellberechnungen, CO<sub>2</sub>-Speicherung, Gesteinsalteration, Geomechanik

Im Projekt „CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL)“ wurden mögliche Auswirkungen verschiedener Begleitstoffe, die in den an Kohlekraftwerken abgetrennten CO<sub>2</sub>-Strömen zu erwarten sind, auf die unterschiedlichen Prozesse der einzelnen Abschnitte der CCS-Prozesskette Erzeugung, Transport, Injektion und Speicherung untersucht. Ziel des Projektes war es, geeignete Konzentrationen an CO<sub>2</sub> und seinen Begleitstoffen zu ermitteln, so dass i) eine dauerhafte CO<sub>2</sub>-Speicherung gewährleistet ist, ii) Korrosion an eingesetzten Materialien kontrollierbar ist und iii) die Kosten von CO<sub>2</sub>-Abscheidung, -Transport, -Injektion und geologischer Speicherung wirtschaftlich akzeptabel werden. Die wesentlichen Ergebnisse für Begleitstoffe aus der Oxyfuel-Technologie und dem Pre-Combustion-Capture wurden anhand von zwei modellhaften CCS-Prozessketten („CCS-Szenarien“) zusammengeführt und sind in diesem Synthesebericht dargelegt. Aus den Ergebnissen wurden Empfehlungen für die CO<sub>2</sub>-Reinheit für die jeweiligen Prozesse abgeleitet und wesentliche Einflussgrößen auf die unterschiedlichen Prozesse sowie Begleitstoffe bzw. Begleitstoffkombinationen identifiziert, die bei einer weitergehenden Optimierung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung entlang der gesamten CCS-Prozesskette besonders beachtet werden sollten.

## Zusammenfassung

Aus Kraftwerken abgeschiedene Kohlenstoffdioxidströme enthalten verschiedene Begleitstoffe. Diese Begleitstoffe können den Transport, die Injektion und die geologische Speicherung des Kohlenstoffdioxids (Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>) beeinflussen: i) durch die Veränderung der physikalischen Fluideigenschaften (Phasenverhalten, Viskosität, Dichte, Grenzflächeneigenschaften etc.) und ii) durch die Veränderung der chemischen Eigenschaften des CO<sub>2</sub>-Stroms mit Auswirkungen auf Materialkorrosion und Gesteinsalteration. Technisch sind diese Veränderungen grundsätzlich beherrschbar, müssen aber bei Planung und Auslegung der Anlagen/Komponenten bzw. Prozesse sowie bei der Auswahl der Speicherstandorts berücksichtigt werden. Wenn die Anforderungen an die Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms bei Transport, Injektion und geologischer Speicherung bekannt sind, können z. B. die Kraftwerksprozesse sowie die Abscheideanlagen der angestrebten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung entsprechend ausgelegt werden. Insgesamt müssen geeignete Konzentrationen an CO<sub>2</sub> und seinen Begleitstoffen in den abgetrennten CO<sub>2</sub>-Strömen gefunden werden, so dass

- eine dauerhafte CO<sub>2</sub>-Speicherung gewährleistet ist,
- Korrosion an eingesetzten Materialien kontrollierbar ist und
- die Kosten von CO<sub>2</sub>-Abscheidung, -Transport, -Injektion und geologischer Speicherung wirtschaftlich akzeptabel sind, damit die CCS-Technologie (nach dem englischen „Carbon dioxide Capture and Storage“) konkurrenzfähig zu anderen Möglichkeiten der Minderung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes wird.

Im Projekt „CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung (COORAL)“ wurden mögliche Auswirkungen verschiedener Begleitstoffe, die in den an Kohlekraftwerken abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strömen zu erwarten sind, auf die verschiedenen Prozesse der einzelnen Glieder der CCS-Prozesskette – Erzeugung, Transport, Injektion und dauerhafte Speicherung – untersucht. Betrachtet wurden Kohlekraftwerke mit den drei Abscheidetechnologierouten Pre-Combustion-Capture (hier: Integrierte Kohlevergasung), Post-Combustion-Capture (hier: Rauchgaswäsche mit Aminen) und Oxyfuel (d. h. Verbrennung in einem Gemisch aus reinem Sauerstoff und rückgeführtem Rauchgas); andere CO<sub>2</sub>-Quellen und Abscheidetechnologien wurden nicht berücksichtigt. Für die Betrachtungen im Projekt COORAL wurde angenommen, dass der CO<sub>2</sub>-Strom an verschiedenen Stellen der CCS-Prozesskette stets die gleiche Zusammensetzung aufweist. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeiten der Projektpartner zu den einzelnen Abschnitten „Erzeugung“, „Transport“, „Injektion“ und „Dauerhafte Speicherung“ wurden anhand von zwei modellhaften CCS-Prozessketten (im Folgenden als CCS-Szenarien bezeichnet) zusammengeführt und veranschaulicht. Die ermittelten bzw. erwarteten Auswirkungen verschiedener Begleitstoffe auf die einzelnen Prozesse der betrachteten CCS-Szenarien sind in diesem Synthesebericht dargelegt.

In den modellhaften CCS-Szenarien ist die CO<sub>2</sub>-Quelle jeweils ein Kohlekraftwerk mit einer Feuerungswärmeleistung von 1600 MW. Das eine Szenario (A) betrachtet den Pipeline-Transport eines CO<sub>2</sub>-Stroms (Massenstrom: 137 kg CO<sub>2</sub>/s bzw. 4,32 Mio. t CO<sub>2</sub>/Jahr) bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur über eine Entfernung von 50 km und seine Injektion in einen salinaren Aquifer im Rotliegend (Tiefe: 3000 m). Im anderen Szenario (B) wird ein CO<sub>2</sub>-Strom (ebenfalls Massenstrom: 137 kg CO<sub>2</sub>/s) bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur durch eine 500 km lange Pipeline transportiert und in einen salinaren Aquifer im Buntsandstein (Tiefe: 1500 m) injiziert. Es wurden für diese beiden CCS-Szenarien jeweils die Auswirkungen von zwei CO<sub>2</sub>-Strömen mit ähnlichem CO<sub>2</sub>-Gehalt, aber möglichst unterschiedlichen Begleitstoffen (Tab. Z1), betrachtet.

Tab. Z1: In den Szenarien betrachtete Zusammensetzungen abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme (Gehalte nach Verdichtung). („PreC“: Zusammensetzung aus Pre-Combustion-Capture, „Oxy“: Zusammensetzung aus Oxyfuel-Technologie; O<sub>2</sub>: Sauerstoff, N<sub>2</sub>: Stickstoff, Ar: Argon, H<sub>2</sub>O: Wasser, NO<sub>x</sub>: Stickoxide, SO<sub>2</sub>: Schwefeldioxid, SO<sub>3</sub>: Schwefeltrioxid, H<sub>2</sub>: Wasserstoff, H<sub>2</sub>S: Schwefelwasserstoff, COS: Carbonylsulfid, CH<sub>4</sub>: Methan, CO: Kohlenmonoxid.)

Name	Gehalte der Komponenten											
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S/ COS	CH <sub>4</sub>	CO
„PreC“	97,95 Vol.-%	–	0,9 Vol.-%	300 ppmv	600 ppmv	–	–	–	1,0 Vol.-%	100 ppmv	100 ppmv	400 ppmv
„Oxy“	96,65 Vol.-%	0,81 Vol.-%	1,96 Vol.-%	0,57 Vol.-%	100 ppmv	100 ppmv	50 ppmv	20 ppmv	–	–	–	750 ppmv

In diesem Bericht werden die Fluidzustände von CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>-Gemischen anhand ihrer Dichte unterschieden. Der Begriff „flüssig“ wird synonym zu dem Ausdruck „Fluid hoher Dichte“ verwendet, um CO<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub>-Gemische, deren Dichten größer als ihre kritische Dichte sind, zu bezeichnen. Die Begriffe „gasförmig“ bzw. „Fluid geringer Dichte“ werden analog dazu zur Bezeichnung von CO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>-Gemischen mit Dichten benutzt, die kleiner als die jeweiligen kritischen Dichten sind.

**Fluideigenschaften und Pipelineauslegung:** Es wurden Daten zum Phasenverhalten, zu Gemischviskositäten und zu Gemischdichten an Gemischen aus CO<sub>2</sub> und den vom Anteil her bedeutendsten Begleitstoffen N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Ar erhoben (Gemische aus zwei bis vier Komponenten; CO<sub>2</sub>-Anteil zwischen 78 und 97 Vol.-%). Die mit gängigen Zustandsgleichungen („Gerg-2004“, GERG 2007, bzw. „Peng-Robinson“, PENG & ROBINSON 1976) berechneten kritischen Punkte und der Verlauf der Siedekurven im Druck-Temperatur-Diagramm von CO<sub>2</sub>-Gemischen mit hohen Begleitstoffanteilen wichen z. T. deutlich von den gemessenen Werten ab. Während die Dichte und die dynamische Viskosität vor allem von der Gesamtreinheit, d. h. dem CO<sub>2</sub>-Anteil, abhingen, wurde das gemessene Phasenverhalten zudem durch die Art und Menge der einzelnen



Begleitstoffe (bei gleicher CO<sub>2</sub>-Reinheit) beeinflusst. Anhand von Berechnungen zur Pipelineauslegung konnte festgestellt werden, dass ein Begleitstoffanteil von mehr als ca. 1,5 Vol.-% einen merklichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Pipeline-Transportes besitzt. Ferner hängen die Kosten des Pipeline-Transportes von den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen ab. Unterschiede zwischen den Investitionskosten für den Transport der CO<sub>2</sub>-Ströme mit den Zusammensetzungen „Oxy“ bzw. „PreC“ traten nur im Szenario A auf, da die Investitionskosten bei kurzer Transportentfernung maßgeblich durch die Verdichterkosten bestimmt werden; die ermittelten Investitionskosten für den Transport eines CO<sub>2</sub>-Stroms der Zusammensetzung „Oxy“ waren höher im Vergleich zu denen für die Zusammensetzung „PreC“. In dem Szenario A wurden ebenfalls höhere Betriebskosten für einen CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „Oxy“ als für die Zusammensetzung „PreC“ ermittelt. Der Einfluss der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung auf die Gesamtkosten des Pipeline-Transportes (Investitions- plus Betriebskosten) nahm mit zunehmender Transportentfernung ab. Es wird für den Pipeline-Transport ein Mindestgehalt an CO<sub>2</sub> im CO<sub>2</sub>-Strom von 95 Vol.-% empfohlen.

**Korrosion – CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung:** Korrosionsexperimente mit Pipeline- und Verdichterwerkstoffen haben gezeigt, dass bei CO<sub>2</sub>-Gemischen aus dem Pre-Combustion-Capture der H<sub>2</sub>O-Gehalt den größten Einfluss auf die Korrosion hat: Es wurden keine signifikanten Korrosionserscheinungen bei H<sub>2</sub>O-Gehalten unterhalb von 60 % relativer Feuchte (r. F.) beobachtet.

In Korrosionsexperimenten mit ruhenden CO<sub>2</sub>-Gemischen einer Zusammensetzung aus der Oxyfuel-Technologie mit einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 100 ppmv wurde für die untersuchten Werkstoffe eine gleichmäßige Korrosion mit akzeptablen Korrosionsraten von  $\leq 100$   $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  ermittelt. Allerdings kann u. U. bereits bei geringen H<sub>2</sub>O-Gehalten ( $\ll 100$  ppmv) lokal eine Bildung und Kondensation von Säuren auftreten. Insbesondere kann SO<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu Schwefelsäure reagieren und (lokal) kondensieren (abhängig von den Partialdrücken von H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> sowie von der Temperatur). NO<sub>x</sub>, wenn vorhanden, katalysiert die Schwefelsäurebildung (sog. „Bleikammer-Effekt“). Einem korrosiven Angriff durch kondensierende Schwefelsäure können nur die am höchsten legierten Stähle oder Sonderwerkstoffe widerstehen. Daher ist eine möglichst geringe Konzentration an SO<sub>x</sub> in CO<sub>2</sub>-Strömen (aus der Oxyfuel-Technologie oder dem Post-Combustion-Capture), die oxidierende und/oder Säure bildende Begleitstoffe enthalten, ebenso wichtig wie ein geringer H<sub>2</sub>O-Gehalt. Zur Ermittlung der Risiken lokaler Säurekondensation wird eine Analyse der Strömungsverhältnisse und Temperaturgradienten entlang der CO<sub>2</sub>-Transportkette (Kompression – Pipeline-Transport – Injektion) empfohlen.

**Korrosion – Werkstoffe:** Für eine Bewertung des Korrosionsverhaltens der untersuchten metallischen Werkstoffe wurden folgende Kriterien angelegt:

- ein Werkstoff wird als geeignet angesehen, wenn generell keine Neigung zu Lochkorrosion oder Spaltkorrosion vorhanden war und bei gleichmäßiger Korrosion Abtragsraten  $\leq 100 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  auftraten;
- das Auftreten von Muldenkorrosion, also von lokalem Materialabtrag mit Bildung flacher „Löcher“ (Lochtiefe  $<$  Lochbreite), wurde als kritisch für die Werkstoffeignung angesehen; in diesen Fällen wurde die Abtragsrate aus den ermittelten Muldentiefen berechnet und bewertet;
- das Auftreten von Lochkorrosion ist ein Ausschlusskriterium für den Einsatz dieser Werkstoffe für die Handhabung von CO<sub>2</sub>-Strömen.

Anhand der durchgeführten, dynamischen Korrosionsuntersuchungen in CO<sub>2</sub>-Strömen unterschiedlicher Zusammensetzungen können spezifische Empfehlungen für geeignete Werkstoffe für die jeweiligen Glieder der CCS-Prozesskette gegeben werden: Entsprechend den Untersuchungen unter den Druck- und Temperaturbedingungen des Szenarios A sind für die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Oxy“ mit einem H<sub>2</sub>O-Gehalt  $\leq 100 \text{ ppmv}$  die Werkstoffe 1.4313 (X3CrNiMo13-4) und 1.4562 (X1NiCrMoCu32-28-7) für die Kompression bzw. die üblichen Pipeline-Stähle, wie z. B. der 1.8977 (L485MB), für den Transport verwendbar, da keine Kondensation bei Temperaturen oberhalb von 278 K beobachtet wurde. Die Untersuchungen in einem „Test“-CO<sub>2</sub>-Strom mit einem als Obergrenze angesetzten H<sub>2</sub>O-Gehalt von 600 ppmv H<sub>2</sub>O zeigen, dass die Korrosion auch unter diesen Bedingungen bei umsichtiger Werkstoffauswahl technisch beherrschbar ist. Die Anforderungen an Werkstoffe für den Einsatzbereich Injektion, die unterschiedlichen Kombinationen von CO<sub>2</sub>-Strom, Formationswasser und Kondensat ausgesetzt sind, erfüllen nur die hochlegierten Werkstoffe 1.4162 (X2CrMnNiN22-5-2) und 1.4562 (X1NiCrMoCu32-28-7) mit hinreichender Sicherheit. Die Stähle mit einem Cr-Gehalt von 13 Gew.-% haben sich unter dem Einfluss von chloridhaltigem Salzwasser als anfällig für Mulden- bzw. Lochkorrosion erwiesen und erscheinen daher ungeeignet für eine Anwendung in der Injektionsbohrung im direkten Kontakt mit Formationswasser.

**H<sub>2</sub>O-Gehalt und Trocknung:** Zur Vermeidung bzw. sicheren Kontrolle von Korrosion werden für den Transport von CO<sub>2</sub>-Strömen aus den drei betrachteten Abscheidetechnologien H<sub>2</sub>O-Gehalte von  $< 50 \text{ ppmv}$  empfohlen. Um diese Gehalte zu erreichen, muss eine Trocknung des CO<sub>2</sub>-Stroms vorgenommen werden. Bei mäßig hohen Anteilen bestimmter Begleitstoffe sind auch H<sub>2</sub>O-Gehalte  $\leq 100 \text{ ppmv}$  akzeptabel, wie z. B. im CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „Oxy“ mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 1 Vol.-%. Die untersuchten großtechnischen Trocknungsverfahren der Erdgasindustrie und der che-

mischen Industrie, Molsieb- bzw. Triethylenglykol (TEG)-Trocknung, sind für reines CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>-Gemische anwendbar und erreichen Rest-H<sub>2</sub>O-Gehalte von < 50 ppmv. Die Betriebskosten der Trocknung unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen im CO<sub>2</sub>-Strom vorhandenen H<sub>2</sub>O-Gehalte von 100 ppmv („Oxy“) bzw. 600 ppmv („PreC“) deutlich, was bei einer Gesamtbetrachtung der einzelnen Technologierouten berücksichtigt werden muss. Die Entscheidung für eines der Trocknungsverfahren hängt ab von: i) dem technologischem Gesamtprozess, insbesondere von der Notwendigkeit der Entfernung weiterer Komponenten und von den vorhandenen Druckstufen, und ii) der Möglichkeit der Energiebereitstellung und der damit verbundenen Kostenminimierung. Die Trocknung mit einem Adsorbens (z. B. Molsieb) hat energetisch und ökonomisch Vorteile im Vergleich zur TEG-Trocknung, wenn am Standort für die Regeneration des Trocknungsmittels nutzbare Wärme preisgünstig zur Verfügung steht.

**Injektion:** Aufgrund der Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen im Projekt und anhand verschiedener Literaturdaten wurden Empfehlungen für einen Bohrungsstandard unter Berücksichtigung folgender Komponenten abgeleitet: Injektionsstrang, Packer, Landenippel, Untertagesicherheitsventil, Bohrungskopf. Für diese Komponenten wird die Ausführung in 13 Gew.-% Cr- oder 42CrMo4-Qualität empfohlen – bei möglichem Kontakt mit Formationswasser (durch Rückströmung) in Duplex- oder in Austenit-Stahl. Für eine evtl. Kombination verschiedener Stahlqualitäten innerhalb einer Komplettierung ist die gegenseitige Beeinflussung ihres Korrosionsverhaltens gesondert zu betrachten. Aufgrund des Einsatzes meist niedrig legierter Stähle in zementierten Altbohrungen muss bei deren Nutzung als CO<sub>2</sub>-Injektions- oder Beobachtungsbohrungen die Verrohrung durch eine Injektionsstrang-Packer-Ausrüstung und durch Einsatz einer Ringraum-Schutzflüssigkeit vom CO<sub>2</sub>-Strom isoliert und vor Druck- und Temperaturänderungen geschützt werden. Der Bereich der Perforation im CO<sub>2</sub>-Speicher bleibt von diesen Schutzmaßnahmen ausgeschlossen. Berechnungen zur CO<sub>2</sub>-Injektion in saline Aquifere des Rotliegend (Szenario A) mit generalisierten, nicht standortbezogenen Schichtenfolgen und homogenen, „mittleren“ Speichereigenschaften mit reinem CO<sub>2</sub> und einem CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „Oxy“ ergaben, dass die CO<sub>2</sub>-Phase, unabhängig von der Zusammensetzung, über die gesamte Bohrungslänge „flüssig“, d. h. als einphasiges Fluid hoher Dichte, vorliegt und auch bei Injektionsstillstand im Bohrloch in diesem Zustand verbleibt. Wird unter den angenommenen Bedingungen des Szenarios B (Buntsandstein) eine Injektionsrate von 465 t/h unterschritten, nähern sich die Druck- und Temperatur-Bedingungen im CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „Oxy“ in Bohrungskopfnähe dem Mehrphasengebiet. Bei einem Injektionsstopp stellen sich in diesem Szenario im oberen Bohrungsbereich Druck- und Temperatur-Bedingungen ein, unter denen mehrere Phasen koexistieren können. Infolgedessen ist beim anschließenden Injektionsstart darauf zu achten, dass keine technisch für die Injektion schwer beherrschbaren Phasengemische entstehen oder Phasenübergänge zu schnell durchlaufen werden.

**Geologische Speicherung:** Durch die experimentellen Arbeiten und die geochemischen Modellberechnungen zur Beeinflussung der Wasser-Mineral- bzw. -Gesteinswechselwirkungen durch CO<sub>2</sub> und die Begleitstoffe SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> konnten mögliche geochemische Prozesse bei der CO<sub>2</sub>-Speicherung aufgezeigt und verschiedene Einflussgrößen für diese Prozesse bestimmt werden. Zu den Einflussgrößen gehören die Zusammensetzungen des CO<sub>2</sub>-Stroms, der Gesteine und deren Minerale und des Formationswassers sowie die Druck- und Temperatur-Bedingungen im Speicher.

Beispielsweise führten in den experimentellen Untersuchungen Redox-Reaktionen unter Beteiligung redoxaktiver Begleitstoffe und redoxsensitiver Minerale („Siderit“ mit CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, Hämatit mit CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>) zu verstärkter Minerallösung und, im Fall des Siderits, zu einer Reihe von Folgereaktionen. In Berechnungen (Batchmodellen) für modellhafte Speichergesteine des Buntsandstein bzw. des Rotliegend zeigten sich insgesamt bezogen auf die Gesamtgesteinsmasse nur geringe Auswirkungen der untersuchten Begleitstoffe SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> auf die prognostizierten geochemischen Reaktionen. Die im Modell für Reaktionen verfügbare Begleitstoffmenge kontrollierte maßgeblich das Ausmaß der berechneten Reaktionen. Allerdings können ggf. bereits geringe Stoffumsätze Veränderungen im Porenraum bewirken, die speicherrelevante hydrodynamische oder mechanische Gesteinseigenschaften verändern können.

Die untersuchten Gesteinskerne aus dem Buntsandstein bzw. dem Rotliegend (Herkunft: Steinbrüche in Sachsen-Anhalt bzw. Thüringen) zeigten eine große, natürlich vorhandene Heterogenität verschiedener Gesteinseigenschaften. Vor dem Hintergrund dieser natürlichen Variabilität war es problematisch, die durch Alterationsexperimente im Labor erzeugten Veränderungen der Gesteinskerne, anhand dieser Gesteinseigenschaften abzubilden. Trotz dieser Problematik zeigte sich in festigkeitsmechanischen Parametern (z. B. Verformbarkeit), dass geochemisch-mineralogische Veränderungen stattfinden und Änderungen der geomechanischen Gesteinseigenschaften verursachen.

Aufgrund der vielfältigen Einflussparameter auf mögliche geochemische Reaktionen und der z. T. großen natürlichen Schwankungsbreite der Parameterwerte, z. B. der Gesteins- und Mineralzusammensetzungen, können keine generellen Empfehlungen zur Eingrenzung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung für die CO<sub>2</sub>-Speicherung in Sandsteinen des Buntsandstein und des Rotliegend abgeleitet werden. Hierfür sind jeweils standortspezifische Betrachtungen notwendig. Die Ergebnisse und Erkenntnisse der Arbeiten im Projekt liefern grundlegende Informationen über Begleitstoffe und die von ihnen beeinflussten geochemischen Prozesse sowie deren Auswirkungen auf die Speicherung, die bei einer solchen Eingrenzung besondere Beachtung finden sollten.

## Fazit

Die Untersuchungen im Projekt COORAL haben gezeigt, dass die Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms die einzelnen Glieder der CCS-Prozesskette in komplexer Weise, abhängig von diversen anlagen- bzw. standortspezifischen Parametern, beeinflusst. Für einen Teil der beeinflussten Prozesse bzw. Größen in den einzelnen Gliedern der CCS-Prozesskette (z. B. Fluideigenschaften und damit die Auslegung der Pipeline und der Injektion sowie die Speicherkapazität) war der CO<sub>2</sub>-Anteil im CO<sub>2</sub>-Strom, also die CO<sub>2</sub>-Reinheit, entscheidend, während die genaue Zusammensetzung des Begleitstoffanteils (bei gleicher Gesamtreinheit) einen untergeordneten Einfluss auf diese Größen bzw. Prozesse hatte. Dagegen kontrollierten die Gehalte (bzw. die Anwesenheit) einzelner Begleitstoffe und/oder das Auftreten spezifischer Begleitstoffkombinationen die Korrosion metallischer Werkstoffe sowie (zusammen mit diversen weiteren Einflussparametern) die Mineral- bzw. Gesteinsalteration und die damit einhergehenden Veränderungen verschiedener Gesteinseigenschaften.

Für eine weitergehende Optimierung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung über die gesamte CCS-Prozesskette unter den drei Aspekten Gewährleistung der Speichersicherheit, Korrosionskontrolle und Wirtschaftlichkeit ist zum einen eine Eingrenzung der Art und der Mengen der Begleitstoffe in den CO<sub>2</sub>-Strömen für die Speicherung nötig. Diese Eingrenzung kann umso spezifischer erfolgen, je genauer die Eigenschaften des Speichers bekannt sind. Die Festlegung von Anforderungen an einen Kohlendioxid-speicher (vgl. Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG, § 25, Abs. (1) Satz 1), an denen die Wirksamkeit der CO<sub>2</sub>-Speicherung und die Belastbarkeit eines Speichers geprüft werden können, würde eine Bewertung der Beeinflussung verschiedener Speicherprozesse durch unterschiedliche Begleitstoffe erleichtern. Zum anderen müsste eine vergleichende Gesamtkostenbetrachtung und -optimierung einer jeweils technisch abgestimmten CCS-Prozesskette unter Berücksichtigung aller beteiligten Glieder erfolgen.

## Executive Summary

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) streams captured from power stations or industrial plants will contain different associated incidental substances (“impurities”). These impurities may impact CO<sub>2</sub> transport, injection and geological storage by i) modifying physical fluid properties (phase behaviour, viscosity, density, interfacial properties etc.) and ii) altering the chemical properties of the CO<sub>2</sub> stream affecting material corrosion and rock alteration. In principle, these impacts are technically manageable, if accounted for when planning and designing processes, plants, and installations as well as in selecting suitable storage sites. If CO<sub>2</sub> quality specifications are known regarding transport, injection and storage, power plant operation and capture processes can be optimized with respect to CO<sub>2</sub> quality. Overall, CO<sub>2</sub> stream compositions need to be defined that allow

- to ensure long-term safe geological storage,
- to control corrosion of equipment and pipelines and
- to keep costs of CO<sub>2</sub> capture, transport, injection and storage economically acceptable, so that the “CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) technology” can compete with other technologies to reduce CO<sub>2</sub> emissions.

In the project “CO<sub>2</sub> Purity for Capture and Storage (COORAL)”, potential impacts of various impurities in CO<sub>2</sub> streams on different processes in the individual elements of the CCS process chain were investigated. In this project only CO<sub>2</sub> streams resulting from coal-fired power plants employing the capture technologies pre combustion capture (here: integrated gasification combined cycle, IGCC), post combustion capture (here: amine scrubbing) and oxyfuel (i. e. coal combustion in pure oxygen and recycled flue gas) were considered. Other CO<sub>2</sub> sources/emitters and capture technologies were not taken into account. For the investigations in the project COORAL the CO<sub>2</sub> stream composition was assumed to be constant throughout the entire CCS process chain. Project results for the individual parts “source/capture”, “transport”, “injection” and “geological storage” are synthesised and illustrated using two generic CCS chain scenarios. This synthesis report summarises the impacts of different impurities on the individual processes in these CCS scenarios as derived from project results.

In the CCS scenarios, a coal-fired power plant with a thermal capacity of 1600 MW is the CO<sub>2</sub> source. In scenario A, the captured CO<sub>2</sub> stream (mass flux: 137 kg CO<sub>2</sub>/s or 4.32 Mio t CO<sub>2</sub>/year) is transported via a 50 km long pipeline at temperatures above the critical temperature and injected into a saline aquifer (Rotliegend) at a depth of 3000 m for geological storage. In scenario B, the captured CO<sub>2</sub> stream (mass flux: 137 kg CO<sub>2</sub>/s) is transported via pipeline over a distance of 500 km and is injected into a saline aquifer (Buntsandstein) at a depth of 1500 m. The impacts of two CO<sub>2</sub> streams with similar CO<sub>2</sub> contents, but contrasting sets of impurities (Tab. Z1), were considered for each scenario.

Tab. Z1: CO<sub>2</sub> stream compositions considered in CCS scenarios (contents after compression). (“PreC”: CO<sub>2</sub> stream composition resulting from pre combustion capture, “Oxy”: CO<sub>2</sub> stream composition resulting from oxyfuel technology; O<sub>2</sub>: oxygen, N<sub>2</sub>: nitrogen, Ar: argon, H<sub>2</sub>O: water, NO<sub>x</sub>: nitrogen oxides, SO<sub>2</sub>: sulfur dioxide, SO<sub>3</sub>: sulfur trioxide, H<sub>2</sub>: hydrogen, H<sub>2</sub>S: hydrogen sulfide, COS: carbonyl sulfide, CH<sub>4</sub>: methane, CO: carbon monoxide.)

Name	Contents of components											
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S/ COS	CH <sub>4</sub>	CO
“PreC”	97.95 vol%	–	0.9 vol%	300 ppmv	600 ppmv	–	–	–	1.0 vol%	100 ppmv	100 ppmv	400 ppmv
“Oxy”	96.65 vol%	0.81 vol%	1.96 vol%	0.57 vol%	100 ppmv	100 ppmv	50 ppmv	20 ppmv	–	–	–	750 ppmv

In this report, fluid states of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> mixtures are distinguished according to their densities. The term “liquid” is used synonymously to the expression “fluid of high density”, referring to CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> mixtures with densities exceeding their respective critical density. Analogously, the terms “gaseous” and “fluid of low density” refer to CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> mixtures with densities lower than their respective critical density.

**Fluid properties and pipeline design:** Data on phase behaviour, viscosities and densities were measured experimentally employing mixtures of CO<sub>2</sub> and the volumetrically most abundant impurities N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar (mixtures of two to four components, CO<sub>2</sub> content of 78 to 97 vol%). For comparison, fluid properties were calculated applying commonly used equations of state (“Gerg-2004”, GERG 2007, and “Peng-Robinson”, PENG & ROBINSON 1976). In particular in mixtures of high impurity levels, calculated critical temperatures and critical pressures as well as modelled pressure-temperature ranges of bubble point curves deviated from experimental results. While mixture densities and dynamic viscosities were mainly controlled by the overall CO<sub>2</sub> purity, i. e. the content of CO<sub>2</sub>, the phase behaviour of different mixtures was also influenced by the kind and the specific content of the individual impurities (at same CO<sub>2</sub> purity levels).

Calculations on pipeline design indicated a significant impact of CO<sub>2</sub> stream purity on transport economics when impurity levels exceed approx. 1.5 vol%. In addition, costs of pipeline transport depend on pressure and temperature conditions selected. Differences in capital costs for the transport of CO<sub>2</sub> streams of compositions “Oxy” and “PreC”, respectively, were only calculated in scenario A, since over this short transport distance capital costs are mainly related to compressor costs – capital costs for transporting a CO<sub>2</sub> stream of composition “Oxy” were higher than the respective costs for a CO<sub>2</sub> stream of composition “PreC”. In scenario A, also operational costs were found to be higher for transporting a CO<sub>2</sub> stream of the composition “Oxy” in comparison to the composition “PreC”. The influence of CO<sub>2</sub> stream composition on total pipeline transport costs (capital plus operational costs) diminished with increasing transport distance. Overall, a minimum CO<sub>2</sub> content in CO<sub>2</sub> streams of 95 vol% is recommended for pipeline transport.

**Corrosion – CO<sub>2</sub> stream composition:** In corrosion experiments with pipeline and compressor materials exposed to CO<sub>2</sub> mixtures from pre combustion capture, the H<sub>2</sub>O content of the investigated CO<sub>2</sub> mixtures had the most pronounced impact on corrosion – no significant corrosion was observed at water contents below 60 % relative humidity. In corrosion experiments with static CO<sub>2</sub> mixture resembling CO<sub>2</sub> stream compositions resulting from the oxyfuel technology, uniform corrosion with acceptable corrosion rates ( $\leq 100 \mu\text{m}/\text{year}$ ) was determined for all investigated materials at water contents of 100 ppmv. However, even at much lower H<sub>2</sub>O contents ( $\ll 100 \text{ ppmv}$ ) a formation and local condensation of acids may occur. In particular, SO<sub>2</sub> may react with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to form sulfuric acid that will condense locally from the CO<sub>2</sub> stream (depending on temperature and partial pressures of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>). NO<sub>x</sub>, if present, will further catalyse the formation of sulfuric acid (known as “lead chamber effect”). Only the most highly alloyed steels or special materials are able to withstand a corrosive attack of condensing sulfuric acid. In consequence, an as low as possible SO<sub>x</sub> concentration is equally important as a low H<sub>2</sub>O content in CO<sub>2</sub> streams (from oxyfuel technology or post combustion capture) that contain oxidizing and/or acid forming impurities. To assess risks of local acid condensation, an analysis of flow conditions and temperature gradients along the CO<sub>2</sub> transport chain (compression – pipeline transport – injection) is recommended.

**Corrosion – materials:** The following criteria were applied to assess the corrosion behaviour of investigated metal-based materials:

- a material is considered suitable, if no propensity to pitting or cleavage corrosion was observed and if, in case of uniform corrosion, material loss rates were  $\leq 100 \mu\text{m}/\text{year}$ .
- occurrence of shallow pitting, i. e. of local material loss with formation of shallow pits (pit depth < pit width), is considered critical for material suitability/selection; in these cases material loss rates were calculated from measured pit depths und assessed;
- occurrence of pitting corrosion is an exclusion criterion for the applicability of materials for handling of CO<sub>2</sub> streams.

Based on the results of dynamic corrosion experiments in CO<sub>2</sub> stream of various compositions, specific recommendations can be given for suitable materials in different elements of a CCS process chain: According to investigations, resembling pressure and temperature conditions of scenario A, the metal-based materials 1.4313 (X3CrNiMo13-4) and 1.4562 (X1NiCrMoCu32-28-7) are suitable to be used as compressor materials; common pipeline steels, such as 1.8977 (L485MB), are applicable for the transport of CO<sub>2</sub> streams with composition “Oxy” at water contents  $\leq 100 \text{ ppmv}$ , as no condensation was experimentally observed at temperatures higher than 278 K.



Investigations in a “test” CO<sub>2</sub> stream with a maximum H<sub>2</sub>O content of 600 ppmv indicated that corrosion is controllable even at these conditions, if materials are carefully selected. Requirements to materials for an application in injection wells, that need to withstand different combinations of CO<sub>2</sub> streams, formation water and condensate, are only met by the highly alloyed materials 1.4162 (X2CrMnNiN22-5-2) und 1.4562 (X1NiCrMoCu32-28-7) with sufficient certainty. Steels with a Cr content of 13 weight% proved to be prone to pitting corrosion when in direct contact with chloride containing brine. Hence, they are considered non-suitable for an application in injection wells if direct contact with formation water cannot be excluded.

**H<sub>2</sub>O content and dehydration:** To prevent or reliably control corrosion, it is recommended to limit H<sub>2</sub>O contents of CO<sub>2</sub> streams from all considered capture technologies to values < 50 ppmv. To meet this limit, CO<sub>2</sub> streams need to be dehydrated. In CO<sub>2</sub> streams containing only moderately high contents of certain impurities, water contents may be higher, i. e. ≤ 100 ppmv, as e. g. in a CO<sub>2</sub> stream of the composition “Oxy” with an O<sub>2</sub> content of 1 vol%. Common dehydration technologies in natural gas processing and the chemical industry, namely adsorption by molecular sieves or absorption by triethylene glycol (TEG), are applicable for dehydration of pure and impure CO<sub>2</sub> streams and result in final water contents < 50 ppmv. Operational costs for dehydration of CO<sub>2</sub> streams of compositions “Oxy” and “PreC” differ due to their different water contents of 100 ppmv (“Oxy”) and 600 ppmv (“PreC”). This needs to be considered when assessing and comparing capture technologies. The selection of the dehydration technology will depend on i) the overall technological setting (in particular, the necessity to remove additional components and the envisaged pressure regime), ii) the options for energy supply and subsequent cost reduction. Dehydration with an adsorbent (e. g. molecular sieve) is energetically and economically advantageous over absorptive dehydration by TEG, if heat is available on-site at low costs for regeneration of the adsorbent.

**Injection:** Based on results of corrosion experiments performed within the project and different literature data, recommendations for a well standard for CO<sub>2</sub> storage were derived considering the following well parts: injection tubing, packer, landing nipples, downhole safety valve, well head. These components must be made of 13 weight% Cr or 42CrMo4 steels or, if contact with formation water cannot be excluded (due to back-flow), of duplex or austenitic steel. If different steel qualities are to be combined in one well completion, a potential interplay of their corrosion behaviour needs to be considered.

Since low alloyed steels have often been used in old wells, casings of such wells must be isolated from the CO<sub>2</sub> stream by a tubing-packer completion and an application of an annulus protection fluid, if wells are to be used for CO<sub>2</sub> injection or monitoring. In

addition, casings in old wells must be protected from temperature and pressure changes. These protective measures do not apply to the perforated part of the casing in the CO<sub>2</sub> storage reservoir.

Simulations of CO<sub>2</sub> injection in generalised saline aquifers in Rotliegend sandstones (scenario A) considering either pure CO<sub>2</sub> or a CO<sub>2</sub> stream of the composition “Oxy” indicated that the CO<sub>2</sub> stream, independent of its composition, is present as a single phase fluid of high density in the entire well and remains as is, even if injection is stopped. In contrast, in scenario B, if injection rates lie below 465 t/h, pressure and temperature conditions in the CO<sub>2</sub> stream of the composition “Oxy” approach the multi-phase region close to the well head. At an injection stop in this scenario, pressure and temperature conditions in the upper well part will allow for several CO<sub>2</sub> phases to co-exist. Accordingly, injection activities must be resumed in such a manner that no phase mixtures occur and no phase transitions take place so rapidly that are technically difficult to handle.

**Geological storage:** Experimental and modelling studies on the impact of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> on water-mineral/rock interactions allowed to identify geochemical processes potentially occurring in a storage reservoir and to derive key controlling parameters for these processes. Key controlling parameters comprise CO<sub>2</sub> stream composition, compositions of rocks, minerals, and formation water as well as pressure and temperature conditions in the storage reservoir.

In experimental investigations, for instance, redox reactions of redox-active impurities and redox-sensitive minerals (“siderite” with CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, hematite with CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>) resulted in enhanced mineral dissolution relative to the pure CO<sub>2</sub> experiments and, in case of siderite, in pronounced secondary reactions. In batch simulations for Rotliegend and Buntsandstein sandstones of an averaged composition, only minor impacts of the selected impurities SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on simulated geochemical reactions were observed relative to the entire rock mass. The amount of impurities in the model available for reactions controlled the extent of simulated reactions. However, also minor material turnover may modify rock pore space leading to changes in hydrodynamic or mechanical rock properties relevant for CO<sub>2</sub> geological storage.

Experimentally investigated cores of Buntsandstein and Rotliegend sandstones (origin: quarries in Saxony-Anhalt and Thuringia, Germany) displayed a large natural variability of different rock properties. Due to this large natural variability, changes in rock properties caused by laboratory alteration experiments were difficult to distinguish from natural variations of these parameters. Despite of this difficulty, measured data on mechanical rock properties (e. g. deformability) indicate that experimentally induced geochemical and mineralogical alterations occur affecting geomechanical rock properties.

Since geochemical reactions in a CO<sub>2</sub> storage reservoir are influenced by multiple parameters which display a large natural variability in their values, e. g. rock/mineral com-

position, general recommendations for limiting CO<sub>2</sub> stream compositions cannot be given for geological storage of CO<sub>2</sub> in Buntsandstein or Rotliegend sandstones. Limits for CO<sub>2</sub> stream compositions can only be derived from site-specific assessments. The results and findings of this project provide fundamental information on impurities, geochemical processes impacted by them and their implications for geological storage that need to receive special attention when setting limits to the CO<sub>2</sub> stream composition.

### **Conclusions**

The investigations in the project COORAL indicated that the CO<sub>2</sub> stream composition impacts the individual elements of a CCS process chain in a complex manner that depends on various facility- and site-specific parameters. Some of the affected processes and parameters of the individual elements of the CCS chain (e. g. fluid properties and, thus, design of pipeline and injection as well as storage capacity) were controlled by the overall CO<sub>2</sub> content of CO<sub>2</sub> streams, i.e. the CO<sub>2</sub> purity, while the exact composition hardly had any impact on these processes/parameters. In contrast, contents (or the presence) of specific impurities and/or the occurrence of specific combinations of impurities controlled corrosion of metal-based materials and (together with several additional parameters) mineral/rock alteration with implications for various rock properties.

To further optimise CO<sub>2</sub> stream composition along the entire CCS process chain with respect to the three aspects storage safety, corrosion control und economics, firstly, limits for type and contents of impurities in CO<sub>2</sub> streams need to be set up for CO<sub>2</sub> geological storage. Such limits can be defined more specific, the more precise the storage reservoir properties are known. The definition of requirements to a CO<sub>2</sub> storage reservoir (cf. German CO<sub>2</sub> Storage Act, Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG, § 25, Abs. (1) Satz 1) to test the efficiency of CO<sub>2</sub> storage and the usability of a storage reservoir will facilitate an assessment of impurity impacts on various storage processes. Secondly, total costs of technically harmonised CCS process chains need to be assessed, compared and optimised while considering all involved elements.

## 1 Einleitung

Die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>) aus Rauchgasen von Kraftwerken und Prozessgasen von Industrieanlagen und dessen dauerhafte Speicherung in tiefen geologischen Schichten ist eine der Optionen zur Verminderung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes in die Atmosphäre. In Deutschland kommen in erster Linie salinare Aquifere in mehr als etwa 800 m Tiefe und ausgeförderte Erdgasfelder für die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub> in Frage (KNOPF et al. 2010, REINHOLD et al. 2011).

Der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Strom enthält – je nach Brennstoff, Prozessführung und Abscheidetechnologie – unterschiedlich hohe Anteile an verschiedenen Begleitstoffen wie z. B. H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, CO oder O<sub>2</sub> (IEAGHG 2004, WALL 2007, HASZELDINE 2009). Diese Begleitstoffe können zu einer Korrosion an Anlagenteilen, Stahlleitungen oder Zementen führen. Zudem beeinflussen sie die Fluideigenschaften des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stroms und damit sein Transport- und Injektionsverhalten. Die möglichen Auswirkungen dieser Begleitstoffe auf das Verhalten der CO<sub>2</sub>-Phase im Untergrund, insbesondere auf geochemische Reaktionen, und deren Konsequenzen für die physikalischen Gesteinseigenschaften sind vergleichsweise wenig erforscht. Daher wurde im Rahmen des Projektes COORAL („CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung“; siehe [www.bgr.bund.de/COORAL](http://www.bgr.bund.de/COORAL)) untersucht, welche Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und seinen Begleitstoffen in den abgetrennten CO<sub>2</sub>-Strömen geeignet sein könnten, um

- eine dauerhafte CO<sub>2</sub>-Speicherung zu gewährleisten,
- Korrosion an eingesetzten Materialien kontrollieren zu können und
- die Kosten von CO<sub>2</sub>-Abscheidung, Transport, Injektion und geologischer Speicherung wirtschaftlich akzeptabel zu halten, so dass die CCS-Technologie (nach dem englischen „Carbon dioxide Capture and Storage“) konkurrenzfähig zu anderen Möglichkeiten der Minderung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes wird.

Für die Untersuchungen im Projekt COORAL wurden ausschließlich solche Begleitstoffe betrachtet, die bei der CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Kohlekraftwerken nach den drei Technologierouten Post-Combustion-Capture (hier: Rauchgaswäsche mit Amininen), Oxyfuel (d. h. Verbrennung in einem Gemisch aus reinem Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas) und Pre-Combustion-Capture (hier: Integrierte Kohlevergasung) entstehen können. Andere mögliche CO<sub>2</sub>-Quellen und Abscheidetechnologien wurden nicht berücksichtigt.

Zunächst wurden typische Zusammensetzungen der mit diesen Technologierouten abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Ströme definiert. Darauf aufbauend wurden die Auswirkungen möglicher Begleitstoffe bei Transport, Injektion und dauerhafter Speicherung untersucht und bewertet, um Reinheitsanforderungen entlang der gesamten Prozesskette

zu definieren und Empfehlungen für eine Optimierung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung zu geben. Dabei wurde ausschließlich der Pipeline-Transport des CO<sub>2</sub>-Stroms berücksichtigt.

Die Arbeiten im Projekt COORAL wurden in den vier Themenfeldern „Erzeugung“, „Transport“, „Injektion“, „Dauerhafte Speicherung“ organisiert (Abb. 1). In den Themenfeldern haben sich die einzelnen COORAL-Partner mit den in Tab. 1 bis Tab. 6 aufgeführten Themen bzw. Arbeitspaketen beschäftigt.

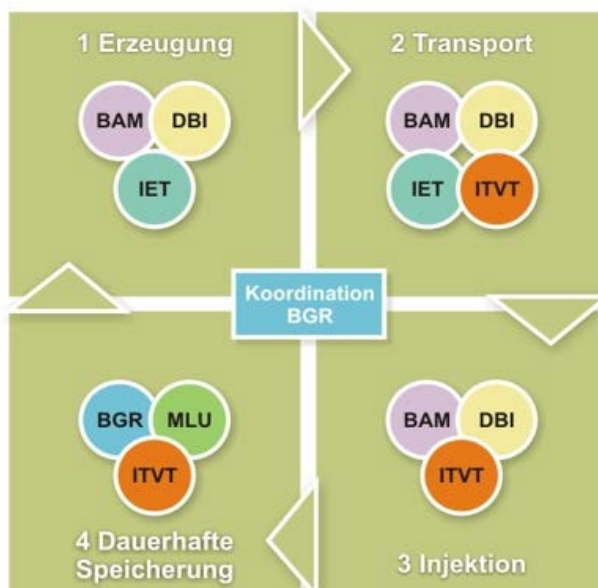


Abb. 1: Schematisches Flussdiagramm der Arbeiten im Verbundprojekt COORAL entlang der CCS-Prozesskette und Beteiligung der Forschungspartner an den vier Themenfeldern des Verbundprojektes. (BAM: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BGR: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, DBI: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, IET: Institut für Energietechnik der TU Hamburg-Harburg, ITVT: Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TU Hamburg-Harburg, MLU: Institut für Geowissenschaften und Geographie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg).

Die von den einzelnen Partnern durchgeführten Arbeiten und deren Ergebnisse sind ausführlich in den einzelnen Abschlussberichten der Partner beschrieben (BETTGE et al. 2014, EGGERS & JESCHKE 2013, WALDMANN et al. 2014, KATHER et al. 2013, LEMPP 2013, LUBENAU et al. 2013).

Tab. 1: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: BAM.

Thema/Arbeitspaket	Durchgeführte Arbeiten bzw. untersuchte Größen
Vorversuche zum Korrosionsverhalten	Vorversuche unter Umgebungsdruck mit reinem CO <sub>2</sub> und Feuchtigkeit bei T = 278 und 333 K
Screeningversuche	Korrosionsversuche mit allen ausgewählten Werkstoffen unter Normaldruck bei T = 278 bis max. 443 K mit CO <sub>2</sub> -Strömen unterschiedlicher Zusammensetzung
Versuche in überkritischen CO <sub>2</sub> -Strömen	Korrosionsversuche mit ausgewählten Werkstoffen im CO <sub>2</sub> -Strom (T = 333 K und p = 10 MPa); je ein Hochdruckkreislauf für geringe (laminare) Strömung und für schnelle (turbulente) Strömung
Elektrochemische Versuche	Elektrochemische Versuche in CO <sub>2</sub> -gesättigter wässriger Salzlösung („künstliches Formationswasser“) bei T = 333 K; elektrochemische Versuche in „Kondensatlösung“ bei T = 333 K
Versuche zur Säuremobilität	Versuche zur Säuremobilität in CO <sub>2</sub> bei T = 333 K und p = 10 MPa

Tab. 2: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: BGR.

Thema/Arbeitspaket	Durchgeführte Arbeiten bzw. untersuchte Größen
Prozessbetrachtungen	Auswahl der zu untersuchenden Minerale und Begleitstoffe; Festlegung der Versuchsbedingungen
Experimentelle geochemische Untersuchungen	Reaktion von Mineralseparaten mit wässrigen Salzlösungen, CO <sub>2</sub> und Begleitstoffen: Ermittlung von Reaktionspfaden, Lösungsgleichgewichten und Lösungsraten; internationaler Methodenvergleich (Batchexperimente); Methodenentwicklung zur Festphasenanalytik mittels TOF-SIMS
Modellberechnungen	Berechnungen zur Versuchsplanung, Modellkalibrierung (Datenbanken, Reaktionspfade); Berechnungen von Speicherszenarien

Tab. 3: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: DBI.

Thema/Arbeitspaket	Durchgeführte Arbeiten bzw. untersuchte Größen
Prozessgastrocknung	Trocknungsmöglichkeiten, Einfluss der Begleitstoffe
Auslegung des Transportnetzes & Modellbildung	Definition und Auslegung; Auswirkungen der Begleitstoffe; Erstellung/Anpassung eines Softwaretools zur Netzsimulation
Phasenverhalten	Kondensationsverhalten von H <sub>2</sub> O in der CO <sub>2</sub> -Gasphase
Bohrlochverrohrung	Auswirkung der Gemische auf Material und Einbauten
Modellbildung zur Injektion	Technisches Verhalten bei Injektion und Kompression

Tab. 4: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: IET.

Thema/Arbeitspaket	Durchgeführte Arbeiten bzw. untersuchte Größen
Prozessgaszusammensetzung	Definition typischer Prozessgaszusammensetzungen; Technologien zur Beeinflussung der CO <sub>2</sub> -Begleitstoffe; Anpassungsmöglichkeiten der Kraftwerksprozesse; Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Prozessgastrocknung	Kraftwerksspezifische Möglichkeiten zur Trocknung; Auslegung der Komponenten, Prozessintegration; Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Transportnetzauslegung	Technische Auslegung des CO <sub>2</sub> -Transportnetzes und Auswirkung von Begleitstoffen
Korrosion	Statische Versuche: Korrosion metallischer Werkstoffe in ruhenden CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemischen (p = 11 MPa, 283 K < T > 333 K)

Tab. 5: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: ITVT.

Thema/Arbeitspaket	Durchgeführte Arbeiten bzw. untersuchte Größen
Phasenverhalten	Kritische Punkte von binären und quaternären Gasmischungen
Systemdaten	Gemischdichten; Gemischviskositäten
Grenzflächeneigenschaften/ Durchströmungsverhalten	Grenzflächenspannungen im System wassergesättigte CO <sub>2</sub> -Phase und CO <sub>2</sub> -gesättigte saline Wasserphase; Permeabilitäten von Gesteinen (Buntsandstein, Rotliegend) für CO <sub>2</sub>

Tab. 6: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: MLU.

Thema/Arbeitspaket	Durchgeführte Arbeiten bzw. untersuchte Größen
Materialauswahl und -beschaffung	Gewinnung und Charakterisierung von Sandsteinkernen
Geomechanische Versuche	Einfluss von CO <sub>2</sub> -Gemischen als Porendruckfluide unter Speicher- bedingungen auf geomechanische Parameter
Geochemisch-geomechanische Kombinationsuntersuchungen	Gesteinsalteration unter dem Einfluss von Begleitstoffen; Auswirkung der Alteration auf geomechanische Parameter

## 2 Zusammensetzungen des CO<sub>2</sub>-Stroms

Je nach eingesetztem Abscheideverfahren sind unterschiedliche Begleitstoffe im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom zu erwarten. Mögliche Begleitstoffe im abgeschiedenen CO<sub>2</sub> wurden für die drei Technologierouten Post-Combustion-Capture, Oxyfuel und Pre-Combustion-Capture identifiziert und, wenn möglich, quantifiziert (KATHER et al. 2013). Innerhalb dieser drei Technologierouten gibt es z. T. unterschiedliche Verfahren, z. B. die CO<sub>2</sub>-Abscheidung durch physikalische Wäsche mit Polyethylenglykoldimethylethern (= „Selexol“-Verfahren) oder mit tiefkaltem Methanol (= „Rectisol“-Verfahren) im Rahmen des Pre-Combustion-Capture, oder verschiedene nachgeschaltete Aufreinigungsprozesse (z. B. bei der Oxyfuel-Technologie).

Das Spektrum der möglichen Begleitstoffe umfasst sowohl inerte Komponenten (z. B. N<sub>2</sub> und Ar) als auch reaktive Komponenten sowie u. U. Stäube und Schwermetalle (IEAGHG 2011). Als reaktive Komponenten können bei den Technologierouten Post-Combustion-Capture und Oxyfuel oxidierende bzw. Säure bildende Verbindungen (z. B. O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und SO<sub>x</sub>) auftreten, während bei Anwendung des Pre-Combustion-Capture reduzierende Verbindungen (z. B. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S) im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom enthalten sein können (vgl. Abb. 2).

Nachfolgend sind die für Experimente im Projekt COORAL vorgeschlagenen Zusammensetzungen abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme dargestellt (Abb. 2, vgl. KATHER et al. 2013), die typische Zusammensetzungen aus verschiedenen Abscheideverfahren repräsentieren. Die CO<sub>2</sub>-Gehalte betragen zwischen 96,65 Vol.-% und 99,94 Vol.-%, außer bei der Oxyfuel-Variante „Zero Emission“ ohne weitere Aufreinigungsschritte (KATHER et al. 2013), die in einem CO<sub>2</sub>-Anteil von 85 Vol.-% resultiert.

Für einen Teil der experimentellen Untersuchungen wurden – entweder bedingt durch den Untersuchungsansatz oder aus Gründen der Handhabbarkeit – unterschiedlich vereinfachte CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemische verwendet. Die genauen Zusammensetzungen der Gemische sowie Erläuterungen zu der jeweiligen Begleitstoffauswahl sind bei der Vorstellung der einzelnen Untersuchungsergebnisse aufgeführt.



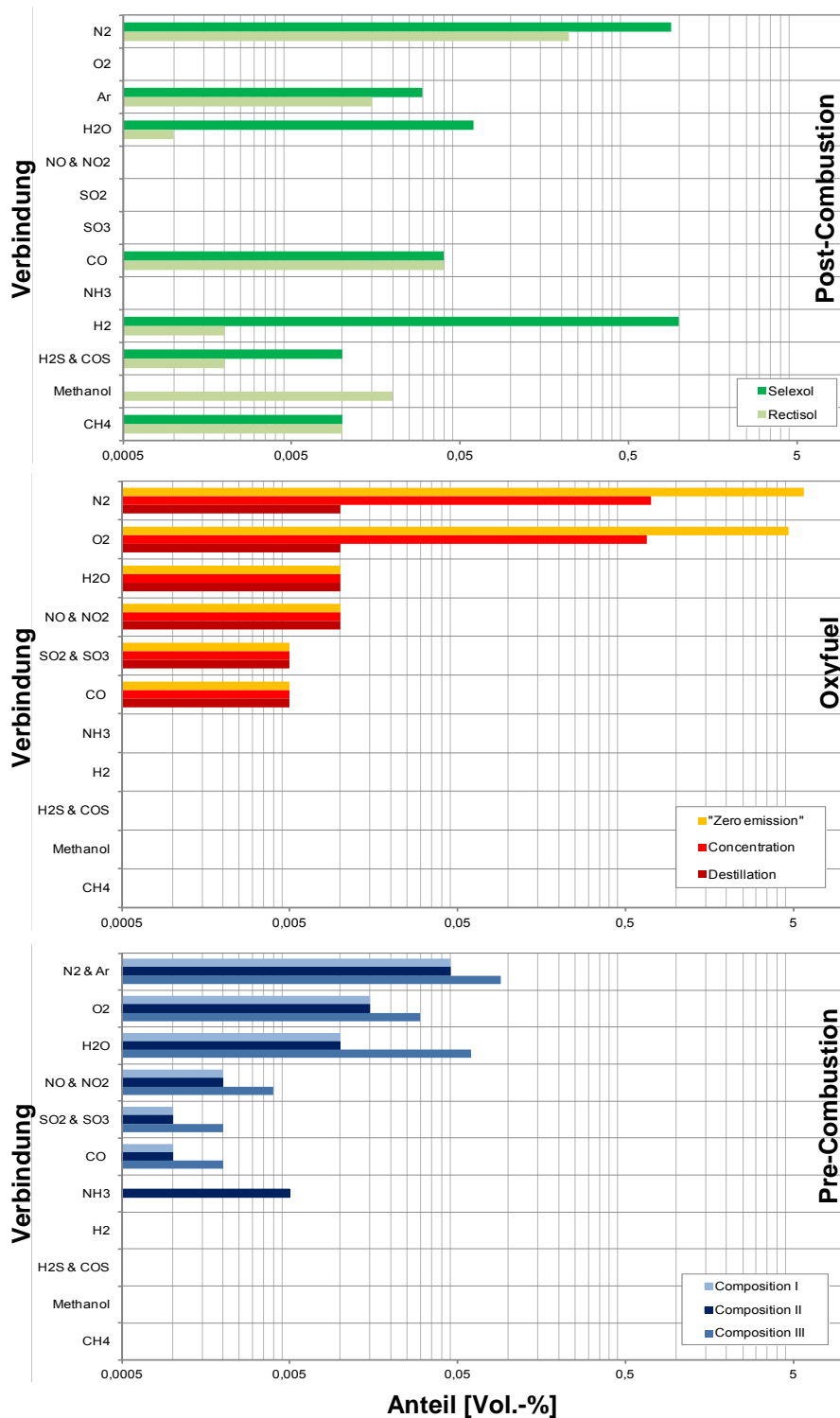


Abb. 2: Typische Zusammensetzungen abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme (Gehalte nach Verdichtung) für die Technologierouten Post-Combustion-Capture, Oxyfuel und Pre-Combustion-Capture. Die verschiedenen farbigen Balken repräsentieren unterschiedliche Verfahren bzw. nachgeschaltete Aufreinigungsprozesse innerhalb der jeweiligen Technologieroute (nach KATHER et al. (2013) und KATHER & KOWNATZKI (2011)).

### 3 CCS-Szenarien

Anhand von zwei modellhaften CCS-Prozessketten (im Folgenden als CCS-Szenarien bezeichnet) wurden die wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse der unterschiedlichen Einzeluntersuchungen im Projekt COORAL zusammengeführt und veranschaulicht. Die CCS-Szenarien orientieren sich an technischen und natürlichen Gegebenheiten in Deutschland. Für die CCS-Szenarien wurde Folgendes von den Projektpartnern festgelegt (Tab. 7):

Tab. 7: Parameter der CCS-Szenarien.

Parameter	Parameterwert	
	Szenario A	Szenario B
Quelle	Kohlekraftwerk (1600 MW)	Kohlekraftwerk (1600 MW)
Abscheidetechnologie	Pre-Combustion-Capture („PreC“; Tab. 8) Oxyfuel („Oxy“; Tab. 8)	Pre-Combustion-Capture („PreC“; Tab. 8) Oxyfuel („Oxy“; Tab. 8)
CO <sub>2</sub> -Massenstrom	137 kg CO <sub>2</sub> /s	137 kg CO <sub>2</sub> /s
Transportoption	Pipeline	Pipeline
Transportentfernung	50 km	500 km
Pipelinetemperatur	T > T <sub>c</sub>	T < T <sub>c</sub>
Pipelinedruck	max. 3 – 15 MPa	max. 3 – 15 MPa (Transport im „flüssigen Zustand“; einphasig)
Speicheroption	salinärer Aquifer	salinärer Aquifer
Speicherformation	Rotliegend	Buntsandstein
Tiefe	3000 m	1500 m
Mächtigkeit	55 m	70 m
Porosität	10 %	20 %
Permeabilität	40 mD	300 mD
Reservoirtemperatur	363 K	328 K
Initialer Reservoirdruck	32 MPa	15 MPa
Spannungsgradient	15 – 20 MPa/km	14,6 – 16,3 MPa/km

T<sub>c</sub>: Kritische Temperatur

CO<sub>2</sub>-Quelle ist in beiden Szenarien ein Kohlekraftwerk mit einer Feuerungswärmeleistung von 1600 MW. Unter Berücksichtigung eines angenommenen Kohle-Heizwerts von 25 MJ/kg, eines berechneten mittleren Kohlenstoffgehalts der Kohle (BRANDT 1991) und einer durchschnittlichen Abscheiderate von 90 % kann der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Massenstrom zu 137 kg CO<sub>2</sub>/s (bzw. 4,32 Mio. t CO<sub>2</sub>/Jahr) berechnet werden. Diese Angabe bezieht sich auf das reine CO<sub>2</sub>. Um den gesamten Massenstrom zu ermitteln, müssen die jeweiligen Begleitstoffe aus den unterschiedlichen Abscheideverfahren hinzugefügt werden.

Für die CCS-Prozessketten (Szenarien A und B) wurden beispielhaft jeweils zwei CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen betrachtet, die sich aus den Technologierouten Pre-Combustion-Capture und Oxyfuel ergeben können (Tab. 8). Die Zusammensetzung „PreC“ entspricht einer CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung aus dem Pre-Combustion-Verfahren „Selexol“ (vgl. Abb. 2). Als Beispiel für eine CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung, die aus der Oxyfuel-Technologie resultiert, wurde eine Zusammensetzung mit einem ähnlich großen CO<sub>2</sub>-Anteil gewählt („Oxy“; Tab. 8). CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen aus dem Post-Combustion-Capture wurden nicht betrachtet, da diese Technologieroute sehr reine CO<sub>2</sub>-Ströme liefert und das in den CO<sub>2</sub>-Strömen enthaltene Spektrum der Begleitstoffe ähnlich zu dem aus der Oxyfuel-Technologie erhaltenen ist. Für die Betrachtungen in den Szenarien wurde angenommen, dass der CO<sub>2</sub>-Strom entlang der CCS-Prozesskette stets die gleiche Zusammensetzung aufweist.

Tab. 8: In den CCS-Szenarien verwendete Zusammensetzungen abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme (nach Verdichtung; vgl. KATHER et al. 2013).

Komponente	Pre-Combustion-Capture („PreC“)	Oxyfuel („Oxy“)
CO <sub>2</sub>	97,95 Vol.-%	96,65 Vol.-%
O <sub>2</sub>	–	0,81 Vol.-%
N <sub>2</sub>	0,9 Vol.-%	1,96 Vol.-%
Ar	300 ppmv	0,57 Vol.-%
H <sub>2</sub> O	600 ppmv	100 ppmv
NO <sub>x</sub>	–	100 ppmv
SO <sub>2</sub>	–	50 ppmv
SO <sub>3</sub>	–	20 ppmv
H <sub>2</sub>	1,0 Vol.-%	–
H <sub>2</sub> S/COS	100 ppmv	–
CH <sub>4</sub>	100 ppmv	–
CO	400 ppmv	750 ppmv

## 4 Korrosion

### 4.1 Untersuchte Werkstoffe

Für die Korrosionsuntersuchungen wurden anhand von Recherchen, Gesprächen mit den Projektpartnern und Erkundigungen bei Komponentenherstellern von der BAM Werkstoffe für die Einsatzbereiche „Kompression“ (Einsatz in Pumpen und Turbokompressoren), „Transport“ (Verwendung als Pipeline-Material) und „Injektion“ (Verwendung im Bohrungskopf und im Injektionsstrang) ausgewählt (Tab. 9). Die untersuchten Werkstoffe für den Einsatzbereich „Kompression“ umfassen die kommerziell für Kompressoren eingesetzten Stähle 1.4313 (X3CrNiMo13-4) und 1.4542 (X5CrNiCuNb16-4) sowie den chromlegierten Vergütungsstahl 1.4006 (X12Cr13), den sehr hoch legierten Werkstoff 1.4562 (X1NiCrMoCu32-28-7) und als Referenz den Titanwerkstoff 3.7165 (Ti-6Al-4V), der im Extremfall, trotz seines hohen Preises, auch für eine Bohrlochkomplettierung im Kontakt mit Formationswasser zum Einsatz kommen könnte.

Tab. 9: Untersuchte Werkstoffe und deren Haupt-Einsatztemperaturen in den drei Einsatzbereichen „Kompression“, „Transport“ und „Injektion“.

	Werkstoffnummer	Kurzname	Bemerkungen
Kompression T = 443 K	1.4313	X3CrNiMo13-4	martensitisch; kommerziell im Einsatz
	1.4542	X5CrNiCuNb16-4	martensitisch; kommerziell im Einsatz
	1.4006	X12Cr13	Standard-Stahl
	3.7165	Ti-6Al-4V	Titanlegierung; Referenz-Werkstoff
	1.4562	X1NiCrMoCu32-28-7	Austenit; Referenz-Werkstoff
Transport T = 283 K	1.0484	L290NB / X42	Pipeline-Werkstoffe, kommerziell im Einsatz, unterschiedliche Festigkeiten
	1.0582	L360NB / X52	
	1.8977	L485MB / X70	
	1.1018	Weicheisen	Dichtungs-Werkstoff
Injektion T = 333 K	1.4162	X2CrMnNiN22-5-2	Duplex-Stahl; Teilweise im Einsatz
	1.4562	X1NiCrMoCu32-28-7	austenitisch; Referenz-Werkstoff
	1.4542	X5CrNiCuNb16-4	martensitisch; Kompressor-Werkstoff
	1.4034	X46Cr13	teilweise im Einsatz
	1.7225	42CrMo4	Standard-Vergütungsstahl
	1.4021	X20Cr13	Variante des X46Cr13

Für den Einsatzbereich „Transport“ wurden Werkstoffe ausgewählt, die kommerziell für Pipelines eingesetzt werden, nämlich drei ferritisch-perlitische Stähle unterschiedlicher Festigkeit sowie Weicheisen, das als Dichtmaterial eingesetzt wird. Im Einsatzbereich „Injektion“ muss mit sehr unterschiedlich aggressiven Umgebungsbedingungen gerechnet werden. Deshalb kann hier eine große Bandbreite von Werkstoffen zum Einsatz kommen – vom niedriglegierten 1.7225 (42CrMo4) bis hin zum hochlegierten 1.4562 (X1NiCrMoCu32-28-7).

## 4.2 Werkstoffbeurteilung: Korrosionsversuche im CO<sub>2</sub>-Strom mit einer „Test“-Zusammensetzung

Es wurde für einen Teil der Korrosionsversuche an der BAM eine CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung verwendet, die Begleitstoffe aus der Oxyfuel-Technologie bzw. aus dem Post-Combustion-Capture in deren technisch relevanten Mengenanteilen berücksichtigt (im Folgenden „Test“-Zusammensetzung genannt; Tab. 10). Die Zusammenstellung dieser CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung basiert auf den Vorarbeiten der Partner des IET (vgl. Abb. 2) und Diskussionen mit den COORAL-Industriepartnern. Die Konzentrationen der einzelnen Begleitstoffe wurden in den Experimenten systematisch variiert, um die Einflüsse der Begleitstoffe auf die Korrosion und insbesondere deren Zusammenwirken zu untersuchen.

Tab. 10: „Test“-Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms für Korrosionsuntersuchungen der BAM.

Komponente	Anteil
CO <sub>2</sub>	Rest
O <sub>2</sub>	4 Vol.-%
H <sub>2</sub> O	≤ 600 ppmv
SO <sub>2</sub>	100 ppmv
NO <sub>2</sub>	100 ppmv
CO	500 ppmv

Da die in Versuchen mit CO<sub>2</sub>-Strömen der „Test“-Zusammensetzung gefundenen Korrosionseffekte, insbesondere bei H<sub>2</sub>O-Gehalten ≤ 600 ppmv, deutlich geringer waren als erwartet, wurden auch Experimente mit höheren Konzentrationen an H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> durchgeführt. Diese Experimente mit Begleitstoffmengen oberhalb der technisch relevanten Mengenanteile sollen in diesem Synthesebericht nur am Rande betrachtet werden, da sie zwar wissenschaftlich interessant, aber für die praktische Anwendung im Rahmen der CCS-Technologie nicht relevant sind. Der „Test“-CO<sub>2</sub>-Strom wurde unter folgenden Bedingungen eingesetzt:

- in Screening-Versuchen unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 278 K und 443 K, also im „gasförmigen“ CO<sub>2</sub>-Strom (Abb. 4), und
- in Korrosionsversuchen bei geringer (laminarer) Strömung und schneller (turbulenter) Strömung bei einem Druck von 10 MPa und einer Temperatur von 333 K, also oberhalb der kritischen Temperatur bzw. des kritischen Drucks.

Daher können konkrete Aussagen nur zum Szenario A mit dem CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „Oxy“ gemacht werden.

Zudem wurden an der BAM elektrochemische Korrosionsversuche in CO<sub>2</sub>-gesättigten wässrigen Salzlösungen (künstliches Formationswasser) bei einer Temperatur von 373 K sowie in künstlichen Kondensatlösungen durchgeführt.

#### 4.2.1 Beurteilungskriterien

Für die Einsetzbarkeit der ausgewählten Werkstoffe in einer CO<sub>2</sub>-Transportkette müssen diese jeweils folgende Bedingungen erfüllen:

- generell keine Neigung zur Lochkorrosion oder Spaltkorrosion (Lochkorrosion ist ein Ausschlusskriterium, da sie nicht kontrollierbar ist) sowie bei gleichmäßiger Korrosion Abtragsraten von  $\leq 100 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ ;
- Muldenkorrosion, also lokaler Materialabtrag mit Bildung flacher „Löcher“ (Lochtiefe  $<$  Lochbreite), wird als kritisch betrachtet; im Gegensatz zur Lochkorrosion wird hierbei eine Abtragsrate aus der ermittelten Muldentiefe berechnet und bewertet.

Für die verschiedenen Einsatzbereiche wurde Folgendes festgelegt:

- **Kompression** (Kompressor-Bauteile): Geeignet, wenn stabil unter „Test“-CO<sub>2</sub>-Strom bei einer Temperatur von 443 K bei Normaldruck. Wenn hier keinerlei Korrosion auftrat, wurden Versuche unter hohem Druck unterlassen.
- **Transport** (Pipeline): Geeignet, wenn stabil unter „Test“-CO<sub>2</sub>-Strom bei einer Temperatur von 278 K sowohl bei Normaldruck als auch bei einem Druck von 10 MPa.
- **Injektion** (Injektionsstrang und Bohrungskopf): Nur uneingeschränkt einsetzbar, wenn die Beständigkeit sowohl im CO<sub>2</sub>-Strom als auch in CO<sub>2</sub>-gesättigter wässriger Salzlösung mit hohem Chloridgehalt gegeben ist.

#### 4.2.2 Beurteilungsergebnisse

Anhand der Versuchsergebnisse wurde die Einsetzbarkeit der einzelnen Werkstoffe in den verschiedenen Einsatzbereichen bewertet (Tab. 11).

**Kompression:** Alle Kompressor-Werkstoffe zeigten in den Screening-Versuchen unter Normaldruck im „Test“-CO<sub>2</sub>-Strom bei einer Temperatur von 443 K keinerlei Korrosionseffekte. Die Ergebnisse der Korrosionsexperimente bei geringeren Temperaturen und in Verbindung mit künstlichem Formationswasser wurden zur Bewertung nicht herangezogen, da diese Bedingungen im Kompressor irrelevant sind. Anhand der in den Screening-Versuchen gefundenen Neigung einiger Werkstoffe zur Lochkorrosion wurde gefolgert, dass diese Werkstoffe auch unter überkritischen Bedingungen zur Lochkorrosion neigen würden. Als beständig gegen Lochkorrosion haben sich in den durchgeführten Experimenten unter kondensierenden Bedingungen und in künstlichem Formationswasser nur die Sonderwerkstoffe 1.4562 und 3.7165 erwiesen, der kommerziell

eingesetzte Werkstoff 1.4313 mit Einschränkungen, da bei diesem unter kondensierenden Bedingungen die flächenhafte Korrosion in Muldenkorrosion übergeht. Bei einem H<sub>2</sub>O-Gehalt des CO<sub>2</sub>-Stroms  $\leq 100$  ppmv und ohne Kondensationseffekte im Kompressor sind weitere kommerziell eingesetzte Werkstoffe wie der 1.4542 voraussichtlich ebenfalls nutzbar. Weitere Effekte wie Erosion und Kavitation, die zu Materialschäden und -verschleiß in Kompressoren führen können, wurden hier nicht berücksichtigt.

**Transport:** Die untersuchten drei Pipeline-Stähle sowie das Weicheisen verhielten sich nur geringfügig unterschiedlich. Alle vier Werkstoffe sind unter den genannten Bedingungen im Prinzip einsetzbar, allerdings mit einer wesentlichen Einschränkung: Es darf keine lokale Kondensation von Säuren auftreten, die sich im CO<sub>2</sub>-Strom durch Reaktion der Begleitstoffe miteinander bilden. Problematisch ist in diesem Zusammenhang, dass der Taupunkt von Schwefelsäure selbst bei geringen Konzentrationen deutlich oberhalb der angestrebten Transport-Temperaturen liegt. Sich bildende Salpetersäure ist zwar ebenfalls aggressiv, verbleibt aber unter den Versuchsbedingungen im CO<sub>2</sub>-Strom. Da die kondensierte Schwefelsäure hygroskopisch ist, sind die Schwefelsäuretröpfchen grundsätzlich wachstumsfähig und in der Lage, durch Aufnahme von H<sub>2</sub>O aus dem CO<sub>2</sub>-Strom ihre korrosive Wirkung zu erhöhen. Wenn Korrosion durch Kondensate sicher vermieden oder absichtlich lokal ertragen werden soll, um z. B. eine gezielte Abscheidung vorzunehmen, müssen sehr hoch legierte Werkstoffe wie der 1.4562 zum Einsatz kommen. Alternativ muss die Bildung von Schwefelsäure verhindert werden (vgl. Kap. 4.3.2.).

**Injektion:** Bei der Injektion sind die Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit am höchsten, sofern die Werkstoffe in Kontakt mit dem Formationswasser kommen können. Das in den Experimenten eingesetzte künstliche Formationswasser besitzt einen Chloridgehalt von ca. 4,2 mol/L. Die unterschiedlichen Kombinationen von CO<sub>2</sub>-Strom und Formationswasser sowie die Beanspruchung mit Kondensat ertragen nur die hochlegierten Werkstoffe 1.4162 und 1.4562 mit hinreichender Sicherheit. Die Experimente haben gezeigt, dass der Chloridgehalt derjenige Anteil im Formationswasser ist, der die Korrosion am stärksten beschleunigt. Teile der Bohrungskomplettierung, die nicht mit Formationswasser in Berührung kommen, könnten aus niedriger legierten Stählen gebaut werden. Unter diesen Werkstoffen verläuft die Korrosion des Stahls 1.7225 vorhersagbar, da er eine gleichmäßige Korrosion zeigt und der korrosive Abtrag somit kontrollierbar ist, während die Stähle von einem Cr-Gehalt von 13 Gew.-% zur Lochkorrosion neigen.

Tab. 11: Übersicht über die Ergebnisse der Korrosionsversuche an Werkstoffen für Kompression, Pipeline-Transport und Injektion und abschließende Beurteilung der Einsetzbarkeit der Werkstoffe im Szenario A mit einem CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „Oxy“: siehe letzte Spalte.

	Werkstoff	CO <sub>2</sub> -Strom, Normaldruck, "Test", 443/278/333 K, max. 4 Wochen	CO <sub>2</sub> -Strom, Normaldruck, "kondensierend" bei 278 K, ≥ 1.000 ppm H <sub>2</sub> O, max. 4 Wochen	künstliches Formationswasser, CO <sub>2</sub> -gesättigt, Normaldruck, 333 K, 2 Wochen	Kondensat H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub> , Normaldruck, 278 K, 2 Wochen	CO <sub>2</sub> überkritisch, "Test", 1.000 ppm H <sub>2</sub> O, 333 K, 10 MPa, 7 Tage	CO <sub>2</sub> -Strom überkritisch, laminar, "Test", 333 K, 10 MPa, 6 Monate	CO <sub>2</sub> -Strom überkritisch, turbulent, "Test", 333 K, 10 MPa, ca. 5 Tage	Abschließende Beurteilung
Kompression	1.4313 X3CrNiMo13-4	b	nb, LK			b			b *
	1.4542 X5CrNiCuNb16-4	b	nb, LK	nb, LK		nb, LK			nb
	1.4006 X12Cr13	b	nb, LK	nb, LK					nb
	3.7165 Ti-Al6-V4	b	b						b
1.4562 X1NiCrMoCu32-28-7	b	b	b						b
Transport	1.0484 L290NB	b	nb, GK, 1,02 mm/a			GK, 16 µm/a			b *
	1.0582 L360NB	b	nb, GK 1,31 mm/a		nb, MK, 1,5 mm/a	GK, 25 µm/a	GK, 6 µm/a		b *
	1.8977 L485MB	b	nb, GK 1,29 mm/a			GK, 36 µm/a		b *	b *
	1.1018 Weichweissen	b	nb, GK 0,98 mm/a			GK, 8 µm/a			b *
Injektion	1.4162 X2CrMnNi22-5-2	b	b *	b **		b ***			b **, b ***
	1.4562 X1NiCrMoCu32-28-7	b	b	b	nb, MK, 0,6 mm/a	b			b *
	1.4542 X5CrNiCuNb16-4	b	nb, LK	nb, LK		nmb, LK			nb
	1.4034 X46Cr13	b	nb, MK, 0,70 mm/a	nb, LK	nb, GK, 1,6 mm/a	b ***	b ***, MK, 20 µm/a	b	nb
	1.7225 42CrMo4	b	nb, GK 1,14 mm/a	nb, GK, 2 mm/a				b	nb
	1.4021 X20Cr13	b	nb, MK, 0,52 mm/a	nb, LK				b	nb

b - beständig; max. 0,1 mm/a

nb - nicht beständig

b \* - beständig, solange keine Säurekondensation auftritt

b \*\* - anfällig für Spaltkorrosion

b \*\*\* - anfällig für Muldenkorrosion, Muldentiefe unter 0,1 mm/a

MK - Muldenkorrosion

LK - Lochkorrosion

GK - gleichmäßige Korrosion



### 4.3 Korrosionsrisiken in CO<sub>2</sub>-Strömen der Technologierouten Pre-Combustion-Capture, Oxyfuel und Post-Combustion-Capture

Zur Bestimmung von Korrosionsrisiken in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen wurden am IET statische Korrosionsexperimente, d. h. Untersuchungen in ruhenden CO<sub>2</sub>-Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung, in Hochdruckautoklaven bei einem Druck von 11 MPa und Temperaturen zwischen 283 K und 333 K durchgeführt.

#### 4.3.1 Pre-Combustion-Capture

Für die Korrosionsexperimente wurde die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „PreC“ (Tab. 8) vereinfacht: Einige Begleitstoffe, die keinen Einfluss auf die Korrosion haben, wurden durch CO<sub>2</sub> substituiert. Dies sind insbesondere die inerten Komponenten N<sub>2</sub> und Ar sowie CH<sub>4</sub>. Da H<sub>2</sub>S im Vergleich zu COS den deutlich größeren Anteil aufweist, wurde auch auf die Zugabe von COS verzichtet. Außerdem wurde kein H<sub>2</sub> hinzugegeben. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt wurde zwischen 0 und 1000 ppmv variiert. Die Zusammensetzung des für die Korrosionsexperimente eingesetzten CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischs ist in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12: Zusammensetzung des in den Korrosionsexperimenten eingesetzten CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischs in Anlehnung an die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „PreC“ (Tab. 8).

Komponente	Gehalt
CO <sub>2</sub>	Rest
O <sub>2</sub>	–
H <sub>2</sub> O	0 – 1000 ppmv
H <sub>2</sub> S	100 ppmv
CO	400 ppmv

Die statischen Korrosionsexperimente mit Pipeline- und Kompressorwerkstoffen (vgl. Tab. 9) haben gezeigt, dass der H<sub>2</sub>O-Gehalt bei diesen CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen den größten Einfluss auf die Korrosion hat: Weder die Pipeline- noch die Kompressorwerkstoffe wiesen signifikante Korrosionserscheinungen auf, solange der H<sub>2</sub>O-Gehalt einen Wert von 60 % r. F. nicht überstieg. Bei höherer Feuchte kann sich an Verunreinigungen auf der Werkstoffoberfläche eine H<sub>2</sub>O-Schicht durch lokale Taupunktunterschreitung bilden, was zu starker Korrosion führen kann (NAJERA 1986, FRADET et al. 2007). Der maximale, akzeptable H<sub>2</sub>O-Gehalt solcher CO<sub>2</sub>-Gemische hängt somit von der geringsten zu erwartenden Löslichkeit des H<sub>2</sub>O in diesem Gemisch ab.

### 4.3.2 Oxyfuel

Für die Experimente zur Technologieroute Oxyfuel wurden keine Versuche mit CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen mit der für die Szenarien betrachteten Zusammensetzung „Oxy“ durchgeführt, sondern mit einem Gemisch, das sich nach einer Aufkonzentration des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stroms ergeben würde (Zusammensetzung „Aufkonzentration“; Tab. 13, vgl. Abb. 2). Die Zusammensetzung „Aufkonzentration“ ähnelt der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Oxy“; lediglich die O<sub>2</sub>- und die CO-Konzentrationen sind um 0,14 Vol.-% bzw. 700 ppmv niedriger als bei der Zusammensetzung „Oxy“. Da sich bei den am IET durchgeführten Versuchen und den Untersuchungen der BAM gezeigt hat, dass die CO-Konzentration keinen Einfluss auf die Korrosion hat, sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch der Zusammensetzung „Aufkonzentration“ auf ein Gemisch der Zusammensetzung „Oxy“ übertragbar. Die Zusammensetzung „Aufkonzentration“ wurde für die Experimente wie folgt vereinfacht: N<sub>2</sub> und Ar wurden durch CO<sub>2</sub> substituiert, da sie keinen Einfluss auf die Korrosion haben. Zudem enthielt das eingesetzte CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch nur NO und SO<sub>2</sub>.

Tab. 13: Zusammensetzung des in den Korrosionsexperimenten des IET eingesetzten CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischs in Anlehnung an die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Aufkonzentration“ (Abb. 2).

Komponente	Gehalt
CO <sub>2</sub>	Rest
O <sub>2</sub>	0,67 Vol.-%
H <sub>2</sub> O	100 ppmv
NO	100 ppmv
SO <sub>2</sub>	70 ppmv
CO	50 ppmv

Die Experimente am IET haben gezeigt, dass das Korrosionsrisiko für Werkstoffe höher ist, wenn sie dem CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch „Aufkonzentration“ ausgesetzt sind, als wenn sie mit Gemischen der Zusammensetzung „PreC“ in Kontakt stehen. Dies liegt daran, dass es durch die gleichzeitige Anwesenheit der Begleitstoffe H<sub>2</sub>O, NO, SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zur Bildung und Kondensation von Salpeter- und Schwefelsäure kommen kann (vgl. Kap. 4.2.2). Da kondensierte Schwefelsäure hygroskopisch ist, kommt es auch bei H<sub>2</sub>O-Gehalten < 60 % r. F. zur Bildung eines wässrigen Elektrolyten und damit zu Korrosion. Nach einwöchigen Versuchen in dem CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch der vereinfachten Zusammensetzung „Aufkonzentration“ (Tab. 13) wurden über den Massenverlust der Pipeline-Werkstoffe Korrosionsraten von ca. 10 µm/Jahr bei gleichmäßiger Korrosion bestimmt. Bei den untersuchten Kompressorwerkstoffen konnte keine Korrosion festgestellt werden. Weitere Versuche zeigten, dass bei höheren O<sub>2</sub>-Gehalten als in der Zusammensetzung „Aufkonzentration“ (z. B. 4,7 Vol.-% O<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>O-Gehalte < 50 ppmv benötigt werden, um sichtbare Korrosionserscheinungen zu vermeiden.

Insgesamt ist bei CO<sub>2</sub>-Strömen aus der Technologieroute Oxyfuel (Abb. 2) mit (gleichmäßiger) Korrosion zu rechnen, die aufgrund der geringen Korrosionsraten als kontrollierbar und damit akzeptabel zu bezeichnen ist. Durch Reduzierung insbesondere der H<sub>2</sub>O- oder auch der NO<sub>x</sub>-, SO<sub>x</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentration im CO<sub>2</sub>-Strom könnten die Korrosionsraten weiter gesenkt werden. Hierfür ist bereits die Minimierung der Konzentration einer dieser Komponenten ausreichend.

### 4.3.3 Post-Combustion-Capture

Die Ergebnisse der Korrosionsversuche in CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen aus der Technologieroute Post-Combustion-Capture (vgl. Abb. 2) haben gezeigt, dass auch hier der H<sub>2</sub>O-Gehalt einen großen Einfluss auf die Korrosionsrate besitzt. Um den korrosionsbedingten Materialverlust möglichst gering zu halten, sollte der H<sub>2</sub>O-Gehalt des CO<sub>2</sub>-Stroms soweit reduziert werden, dass keine Säuren auskondensieren. Bei H<sub>2</sub>O-Gehalten ≤ 100 ppmv sind akzeptable Korrosionsraten von wenigen µm/Jahr zu erwarten. Weiterhin hat sich gezeigt, dass eine Verschleppung des Waschmittels, z. B. Monoethanolamin, aus der Aminwäsche vermieden werden sollte, da es sonst zur Bildung korrosiver Salze kommen kann, die sich auf den Metalloberflächen absetzen.

## 4.4 Korrosionsresistente Komplettierung von CO<sub>2</sub>-Injektionsbohrungen

Die Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Kohlekraftwerken liefert CO<sub>2</sub>-Ströme, über deren Korrosionsverhalten noch kaum Praxiserfahrungen vorliegen (insbesondere aus Post-Combustion-Capture und Oxyfuel). Oxidierende und Säure bildende Komponenten der abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Ströme (O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> etc.) kommen z. B. bei der CO<sub>2</sub>-Förderung aus natürlichen Lagerstätten nicht vor. Die Empfehlungen für eine korrosionsresistente Bohrungskomplettierung (vgl. Abb. 3) in Abhängigkeit der Injektionsbedingungen und der Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms sind daher im Wesentlichen aus den Korrosionsuntersuchungen abgeleitet, die von den Projektpartnern IET und BAM mit verschiedenen legierten metallischen Werkstoffen durchgeführt wurden. Neben diesen Ergebnissen flossen auch Ergebnisse von Korrosionsuntersuchungen des DBI und Erfahrungen im Umgang mit Sauergas (Erdgas mit signifikanten Anteilen an CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S) in die Betrachtungen ein (z. B. BÖNIG & WESTERHOFF 1990, CAMERON et al. 1992, COX & BABITZKE 1989, LOMMERZHEIM 1971, ZITTER 1973).

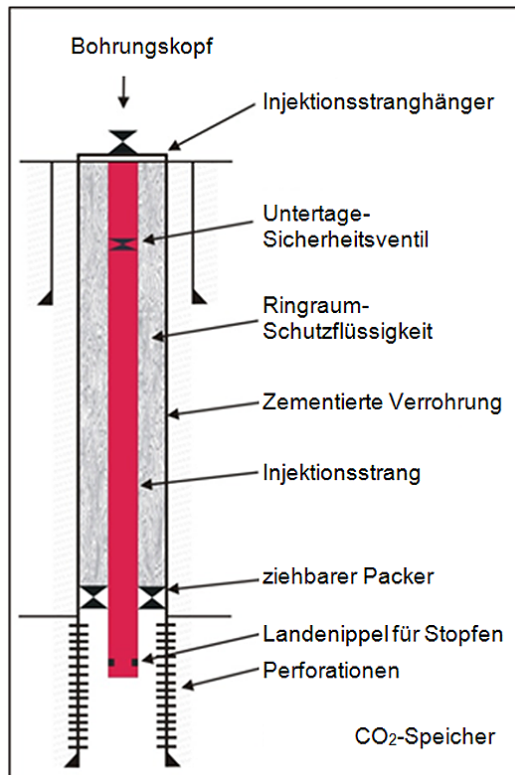


Abb. 3: Bohrungsstandard für CO<sub>2</sub>-Injektionsbohrungen.

Die Anforderungen an einen Bohrungsstandard für CO<sub>2</sub>-Injektionsbohrungen sind:

- möglichst einfacher Bohrungsaufbau zur Vermeidung einer Schädigung an nicht erforderlichen Bohrungsausrüstungen;
- CO<sub>2</sub>-feste Bohrungsausrüstung, um eine Injektionsphase von 20 bis 50 Jahren sicher zu bestehen;
- Gewährleistung einer zuverlässigen Zustandskontrolle und ggf. Austauschbarkeit des Injektionsstrangs.

Ein wichtiger Unterschied zu der Materialauswahl für die Pipeline ist, dass in den Injektions- und Beobachtungsbohrungen zusätzlich zum CO<sub>2</sub>-Strom Feuchtigkeit und Formationswasser im Speicherhorizont hinzutreten können. Somit besteht eine erhöhte Gefahr von Mulden- oder Lochkorrosion (vgl. Kap. 4.2.2). Stillstände im Injektionsprozess sollten vermieden werden, um einen Rückstrom von Formationswasser zu verhindern. Wenn übertägig kein CO<sub>2</sub> für eine kontinuierliche Injektion vorgehalten werden kann, ist ggf. eine N<sub>2</sub>-Injektion vorzunehmen.

Anhand der oben genannten Anforderungen wird nachfolgender Standard für die Verrohrung und Komplettierung von CO<sub>2</sub>-Injektionsbohrungen vorgeschlagen:

- **Zementierte Verrohrungen:** Für die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub> in (ausgeförderten) Kohlenwasserstofflagerstätten ist der Zustand eventuell vorhandener Altbohrungen mit bereits fest eingebauten Verrohrungen bei der Standorterkundung und der Bewertung der Speichersicherheit zu berücksichtigen. Die Stahlqualitäten der Verrohrungen solcher Altbohrungen sind nach dem Standard des American Petroleum Institute, API-Standard, (in den neuen Bundesländern auch nach dem staatlichen Standard der Russischen Föderation, GOST-Standard) mit den Stahl-Qualitäten J-55, N-80, P110 festgelegt. Aufgrund des Einsatzes dieser niedrig legierten Stähle muss bei Nutzung dieser Altbohrungen als CO<sub>2</sub>-Injektions- oder Beobachtungsbohrungen die Verrohrung durch eine Injektionsstrang-Packer-Ausrüstung und Einsatz einer Ringraum-Schutzflüssigkeit vom CO<sub>2</sub>-Strom isoliert und vor Druck- und Temperaturänderungen geschützt werden. Der Bereich der Perforation im CO<sub>2</sub>-Speicher bleibt von diesen Schutzmaßnahmen ausgeschlossen, da die Perforationsstrecken keine Aufgaben für die Bohrungsintegrität und auch nicht für den Korrosionsschutz der Bohrung zu leisten haben.
- **Injektionsstrang:** Der Injektionsstrang ist bei der Injektion direkt dem CO<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt, der für den CO<sub>2</sub>-Transport getrocknet wurde (vgl. Kap. 5). Die Ausführung wird in 13 Gew.-% Cr- oder 42CrMo4-Qualität empfohlen. Bei möglicher Rückströmung (von Formationswasser) ist die Ausführung in Duplex-Stahl oder in Austenit-Stahl notwendig. Der Injektionsstrang kann durch eine Befahrung mit Messeinrichtungen direkt kontrolliert und bei Bedarf erneuert werden.
- **Packer:** Der Packer ist dem CO<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt und muss rückströmungssicher und formationswasserfest in Duplex-Stahl oder in Austenit-Stahl ausgeführt sein. Für die ggf. notwendige Injektionsstrang-Erneuerung muss der Packer entfernbar sein. Die entsprechenden Gummielemente müssen CO<sub>2</sub>-beständig ausgeführt sein (z. B. in Buna-N oder in 80-90 Durometer).
- **Landenippel:** Der Landenippel im Injektionsstrangschuh ist direkt dem CO<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt und muss an den Injektionsstrang angepasst ausgeführt werden.
- **Untertagesicherheitsventil:** Diese im Injektionsstrang befindliche Absperreinrichtung ist dem CO<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt und entsprechend dem gewählten Injektionsstrang-Material auszuführen.

- **Bohrungskopf:** Der Bohrungskopf sollte mit seinen Einzelkomponenten, wie z. B. dem Injektionsstranghänger, in 13 Gew.-% Cr- oder 42CrMo4-Stahl ausgeführt sein. Zu hohe H<sub>2</sub>O-Gehalte können am Bohrungskopf nur aufgrund von Rückdiffusion aus dem Speicher auftreten. Für solche Fälle ist die Ausführung in Duplex- bzw. in Austenit-Stahl zu empfehlen. In einem getrockneten CO<sub>2</sub>-Strom (H<sub>2</sub>O-Gehalt < 50 ppmv) findet auch am der Witterung ausgesetzten Bohrungskopf keine Kondensation von Bestandteilen des CO<sub>2</sub>-Stroms statt. Die enthaltenen Dichtmaterialien sollten aus CO<sub>2</sub>-beständigem Teflon oder Nylon bestehen.

Bisher vorliegende Erfahrungen, z. B. vom Pilotstandort Ketzin und vom Fluten von Erdöllagerstätten mit nahezu reinem CO<sub>2</sub> zur Ausbeutesteigerung (engl.: Enhanced Oil Recovery, EOR), belegen, dass die Komplettierung einer CO<sub>2</sub>-Injektionsbohrung mit 13 Gew.-% Cr-Stählen über den gesamten Komplettierungsbereich prinzipiell machbar ist. Für korrosivere CO<sub>2</sub>-Ströme ist der Einsatz höherlegierter Stähle notwendig. Bei der Kombination verschiedener Stahlqualitäten innerhalb einer Komplettierung ist die gegenseitige Beeinflussung ihres Korrosionsverhaltens gesondert zu betrachten.

## 5 Trocknung des CO<sub>2</sub>-Stroms

Das in Kraftwerken abgetrennte CO<sub>2</sub> kann je nach Kraftwerks- und Abscheidetechnologie H<sub>2</sub>O-Gehalte zwischen 1500 und 3000 ppmv aufweisen. Diese Wassergehalte führen u. a. bei der Kompression zur Auskondensation von freiem H<sub>2</sub>O und Säuren. Um Korrosion an Anlagenteilen und in der Pipeline zu vermeiden bzw. kontrollierbar zu halten, ist der H<sub>2</sub>O-Gehalt im CO<sub>2</sub>-Strom so weit abzusenken, dass die Löslichkeitsgrenzen für H<sub>2</sub>O (und Säuren) unter den Druck- und Temperaturbedingungen der CO<sub>2</sub>-Transportkette (hier angenommen: Bodentemperatur von ca. 283 K, Betriebsdruck der Pipeline 3 – 15 MPa etc.) nicht überschritten werden. Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen (siehe Kap. 4) zeigen, dass bei H<sub>2</sub>O-Gehalten  $\leq 100$  ppmv in den betrachteten CO<sub>2</sub>-Strömen entweder keine Korrosion stattfindet oder der Korrosionsprozess mit akzeptablen Raten und damit kontrollierbar abläuft. Bei sehr hohen O<sub>2</sub>-Gehalten (z. B. 4,7 % O<sub>2</sub>) wäre eine Reduzierung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes auf Werte  $< 50$  ppmv notwendig. Zur sicheren Kontrolle bzw. Vermeidung von Korrosion werden für den Transport von CO<sub>2</sub>-Strömen aus den drei betrachteten Abscheidetechnologien H<sub>2</sub>O-Gehalte von  $< 50$  ppm empfohlen.

Die Löslichkeit von H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub> weist in Abhängigkeit des Drucks bei gegebener Temperatur ein Minimum auf. Dieses Minimum verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Drücken. Um einen H<sub>2</sub>O-Gehalt von etwa 600 ppmv durch Abkühlung des CO<sub>2</sub>-Stroms und Auskondensation von H<sub>2</sub>O zu erreichen, müsste somit der CO<sub>2</sub>-Strom bei einem Druck von 3,45 MPa auf eine Temperatur von 285 K oder bei einem Druck von 5,24 MPa auf eine Temperatur von 289 K abgekühlt werden (vgl. SONG & KOBAYASHI 1987). Eine solche Abkühlung ist selbst mit Meerwasserkühlung nicht technisch effizient erreichbar. Da eine H<sub>2</sub>O-Entfernung durch (Zwischen-)Kühlung und Kondensation nicht ausreicht, um die angestrebten H<sub>2</sub>O-Gehalte von  $< 50$  ppmv zu erreichen, muss eine zusätzliche Trocknung z. B. mit Triethylenglykol (TEG), Molsieben oder Silicagel eingesetzt werden.

### 5.1 Triethylenglykol-Trocknung (Absorption)

Von IET und DBI wurde ein Verfahrensschema zur CO<sub>2</sub>-Aufbereitung mit mehrstufiger Verdichtung erarbeitet. Bei einer stufenweisen Verdichtung des CO<sub>2</sub>-Stroms wird auch der für die Triethylenglykol (TEG)-Trocknung (Absorption) günstige Druckbereich von 3 – 4 MPa durchlaufen, so dass hinsichtlich des Drucks und des Durchsatzes Standardanlagen der Gasindustrie einsetzbar sind. Die Temperatur des CO<sub>2</sub>-Stroms sollte unter ca. 333 K liegen, da bei höheren Temperaturen die Trocknungsleistung der TEG-Trocknung niedriger ist. Bei der Integration einer Trocknung in den Gesamtprozess der

CO<sub>2</sub>-Abscheidung, -Aufbereitung und -Verdichtung ist zu berücksichtigen, dass die TEG-Trocknung nur für „gasförmige“ CO<sub>2</sub>-Ströme einsetzbar ist.

Problematisch für die TEG-Trocknung ist zum einen der saure Charakter des CO<sub>2</sub>-Stroms, der einen Korrosionsschutz notwendig macht, z. B. eine Innenplatinierung der Absorber. Säure bildende Begleitstoffe erhöhen auch hier das Korrosionsrisiko. Zum anderen kann es in Gegenwart von O<sub>2</sub> zum Abbau des TEG kommen: Bei hohen Temperaturen (> 403 K), denen das TEG bei der Regeneration ausgesetzt ist, wird es teilweise gespalten („gecrackt“) und es bilden sich Carbonsäuren, wodurch das TEG „schäumt“. Um dessen Abbau zu verlangsamen, ist der O<sub>2</sub>-Eintrag zu minimieren bzw. sind O<sub>2</sub>-Binder mit geringem Dampfdruck dem TEG zuzugeben.

## 5.2 Trocknung mit Molsieben oder Kieselgel (Adsorption)

Adsorptive Verfahren, d. h. die Trocknung mittels Molsieb oder Kieselgel, werden in der chemischen Industrie und der Biogasaufbereitung eingesetzt. Die Molsieb-Trocknung ist ein technologisch einfaches Verfahren, das aus technischer Sicht für die Trocknung von reinem CO<sub>2</sub> oder von CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen geeignet ist. Außer Konkurrenzadsorption sind keine chemischen Probleme durch mögliche Begleitstoffe im CO<sub>2</sub>-Strom zu erwarten. Die Adsorptionskapazität wird signifikant von der Temperatur des zu trocknenden CO<sub>2</sub>-Stroms beim Eingang in die Trocknung beeinflusst. Die CO<sub>2</sub>-Strom-Temperatur sollte daher geringer sein als bei der TEG-Trocknung und idealerweise 303 K unterschreiten. Es wird nicht mit Stoffen im CO<sub>2</sub>-Strom gerechnet, die bei der Regeneration des Adsorptionsmittels nicht desorbiert werden können. Die Molsieb-Trocknung ist, analog zur TEG-Trocknung, für die alleinige Entfernung von H<sub>2</sub>O einsetzbar. In Kombination mit anderen Adsorptionsmitteln sind auch andere Komponenten aus dem CO<sub>2</sub>-Strom entfernbar.

Die Adsorptionstrocknung hat energetisch Vorteile im Vergleich zur TEG-Trocknung, wenn aus dem Kraftwerksprozess Wärme bei Temperaturen um 573 K bereitgestellt werden kann, wodurch ggf. Wirkungsgradverluste des Kraftwerkes entstehen, die bei einem Kostenvergleich zwischen beiden Trocknungsverfahren zu berücksichtigen sind. Ein weiterer Vorteil der Adsorptionstrocknung gegenüber der TEG-Trocknung ist die Unabhängigkeit des Trocknungsprozesses vom Zustand des zu trocknenden Mediums: Sollte der zu trocknende CO<sub>2</sub>-Strom technologisch bedingt „flüssig“, d. h. als Fluid hoher Dichte (vgl. Abb. 4), vorliegen, ist die Adsorptionstrocknung daher die Methode der Wahl.



### 5.3 Trocknung von CO<sub>2</sub>-Strömen aus Pre-Combustion-Capture, Oxyfuel-Technologie und Post-Combustion-Capture

Der in den Szenarien festgelegte Volumenstrom von 137 kg/s CO<sub>2</sub> (ca. 250.000 m<sup>3</sup>/h) ist mit beiden Trocknungsverfahren prinzipiell beherrschbar. Bei der Trocknung des CO<sub>2</sub>-Stroms mit der Zusammensetzung „Oxy“ (Tab. 8) fallen ca. 20 kg H<sub>2</sub>O pro Stunde an (Restgehalt an H<sub>2</sub>O nach Molsieb-Trocknung ≤ 5 ppmv), während bei dem CO<sub>2</sub>-Strom aus der Technologieroute Post-Combustion-Capture („Composition 3“; Abb. 2) ca. 125 kg H<sub>2</sub>O pro Stunde anfallen. Somit sind bei Einsatz einer Molsieb-Trocknung die Betriebskosten für die Trocknung des CO<sub>2</sub>-Stroms der Zusammensetzung „Oxy“ um den Faktor sechs geringer gegenüber der Zusammensetzung „Composition 3“ (Post-Combustion-Capture). Der CO<sub>2</sub>-Strom der Zusammensetzung „PreC“ (Tab. 8) enthält im ungünstigsten Fall 200 kg H<sub>2</sub>O pro Stunde, die mindestens zu 90 % zu entfernen sind. Für die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Oxy“ ist bei einem Zielgehalt an H<sub>2</sub>O von ≤ 100 ppmv die Molsieb-Trocknung als Trocknungsverfahren zu empfehlen, wenn Abwärme vor Ort verfügbar ist.

## 6 Systemdaten und Fluideigenschaften

Bei den Drücken und Temperaturen, die entlang einer CCS-Prozesskette üblicherweise auftreten, liegen CO<sub>2</sub> sowie CO<sub>2</sub>-Gemische je nach Druck- und Temperaturbedingungen als nebeneinander vorliegende Phasen (gasförmig und flüssig) oder als einphasiges Fluid vor (Abb. 4). Während bei reinem CO<sub>2</sub> Siede- und Taukurve im Druck-Temperatur-Diagramm zusammenfallen, umschließen bei CO<sub>2</sub>-Gemischen die Siede- und die Taukurve das Mehrphasengebiet, in dem mehrere Phasen nebeneinander vorliegen können (vgl. Abb. 4 & 5). Für die Auslegung technischer Prozesse der CCS-Prozesskette sind verschiedene Fluideigenschaften des CO<sub>2</sub> bzw. des CO<sub>2</sub>-Gemischs, z. B. Dichte, Viskosität, Kompressibilität und Wärmekapazität, entscheidend. Da sich diese Fluideigenschaften in einem weiten Druck- und Temperaturbereich kontinuierlich verändern, wird in diesem Bericht zwischen Fluiden hoher Dichte (Dichten größer als die Dichte am kritischen Punkt) und solchen geringer Dichte (Dichte kleiner als die kritische Dichte) unterschieden. Die Begriffe „flüssig“ und „gasförmig“ werden im Folgenden synonym zu den Ausdrücken „Fluid hoher Dichte“ bzw. „Fluid geringer Dichte“ verwendet.

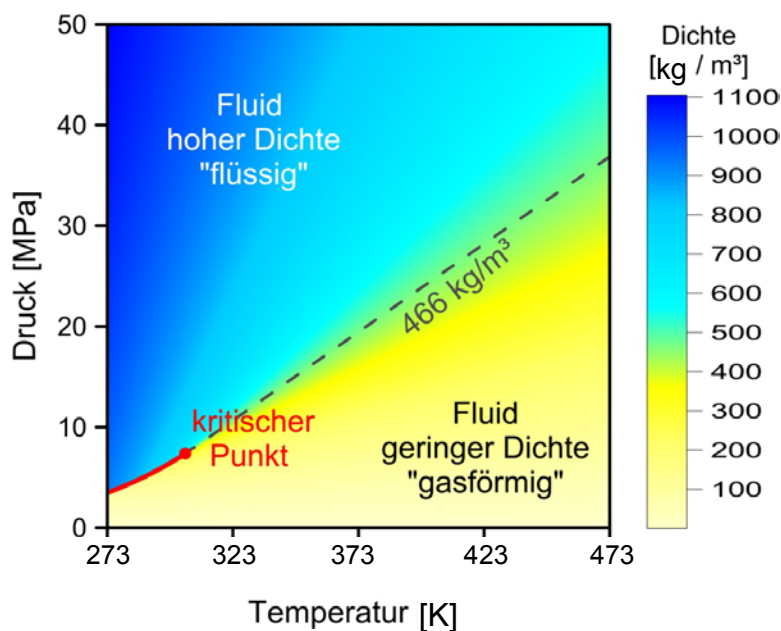


Abb. 4: Mit der Gerg-2004-Zustandsgleichung (GERG 2007) berechnete Fluidichten von reinem CO<sub>2</sub> im für die geologische CO<sub>2</sub>-Speicherung relevanten Druck- und Temperaturbereich. Die rote Linie markiert die Bedingungen, unter denen zwei CO<sub>2</sub>-Phasen (flüssig und gasförmig) im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen können. Der kritische Punkt liegt bei  $p_c = 7,38$  MPa und  $T_c = 304$  K. Die Dichte am kritischen Punkt von  $466 \text{ kg/m}^3$  wurde zur Unterscheidung von „flüssigem“ und „gasförmigem“ CO<sub>2</sub> verwendet (siehe Text).

Am ITVT wurden grundlegende Systemdaten zu Phasenverhalten, Gemischviskositäten und Gemischdichten gemessen. Für die Bestimmung der verschiedenen Größen wurden der Reinstoff CO<sub>2</sub> sowie unterschiedliche Mischungen von CO<sub>2</sub> mit den Kom-

ponenten O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Ar als wesentliche Bestandteile von CO<sub>2</sub>-Strömen, die nach der Technologieroute Oxyfuel abgeschieden wurden (vgl. Zusammensetzung „Oxy“, Tab. 8), verwendet. Die CO<sub>2</sub>-Anteile in den binären bis quaternären Mischungen betragen 78 – 97 Vol.-%, die weiteren Komponenten ergänzten jeweils den Anteil zu 100 Vol.-%.

## 6.1 Kritische Parameter

Für die Bestimmung der kritischen Punkte verschiedener CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemische wurde eine Hochdrucksichtzelle verwendet, die eine optische Auswertung des Zustands des jeweiligen Gemischs unter den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen ermöglicht. Die exemplarisch angeführte Messung des kritischen Punktes einer quaternären Mischung (mit CO<sub>2</sub>: 97,1; O<sub>2</sub>: 1,0; N<sub>2</sub>: 1,0 Ar: 0,9, jeweils Vol.-%, als Vereinfachung der Zusammensetzung „Oxy“; Abb. 5) zeigt, dass bei höherem Begleitstoffanteil eine Erhöhung des kritischen Druckes von 7,38 MPa (reines CO<sub>2</sub>) auf  $7,75 \pm 0,01$  MPa stattfindet, während sich die kritische Temperatur von 304,15 K (reines CO<sub>2</sub>) auf  $303,2 \pm 0,6$  K verringert. Die Messergebnisse der quaternären Mischung wurden mit den anhand gängiger Zustandsgleichungen (Gerg-2004 (GERG 2007) bzw. Peng-Robinson (PENG & ROBINSON 1976; mit und ohne Anpassung des Wechselwirkungskoeffizienten  $k_{ij}$ )) berechneten Phasengrenzen verglichen (Abb. 5).

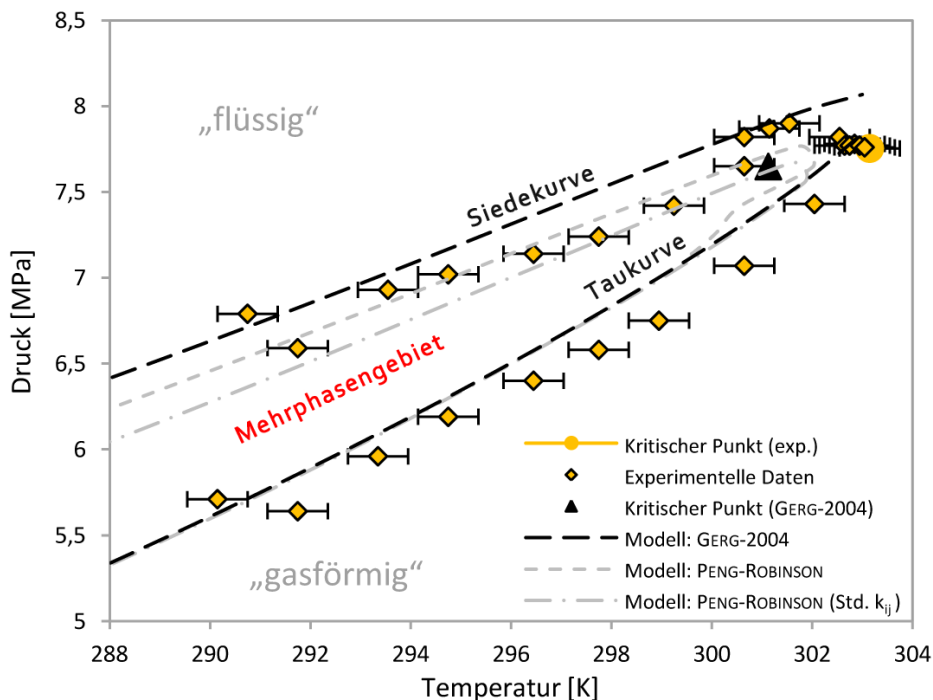


Abb. 5: Gemessenes und berechnetes Phasenverhalten in der Nähe des kritischen Punktes für ein Gemisch aus CO<sub>2</sub> (97,081 Vol.-%), O<sub>2</sub> (0,976 Vol.-%), N<sub>2</sub> (1,028 Vol.-%) und Ar (0,915 Vol.-%) (= vereinfachte Zusammensetzung „Oxy“).

Bei höheren Begleitstoffanteilen wurden eine signifikante Verringerung der kritischen Temperatur und eine Erhöhung des kritischen Drucks beobachtet. So wurde z. B. für ein quaternäres Gemisch (CO<sub>2</sub>: 85,3, O<sub>2</sub>: 4,9, N<sub>2</sub>: 5,0, und Ar: 4,8, jeweils Vol.-%) der kritische Punkt bei einem Druck von  $8,85 \pm 0,01$  MPa und einer Temperatur von  $293,9 \pm 0,6$  K festgestellt. Die mit gängigen Zustandsgleichungen berechneten Phasengrenzen, insbesondere der Verlauf der Siedekurve und die Lage des kritischen Punktes, zeigten für die untersuchten CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemische mit hohen Begleitstoffanteilen Abweichungen zu den gemessenen Daten.

In den CCS-Szenarien wird der Pipeline-Transport des verdichteten abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stroms als Fluid hoher Dichte zum einen bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur (Szenario A, wärmeisolierte Pipeline) und zum anderen bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur (Szenario B, Pipeline ohne Wärmeisolierung) betrachtet. Phasenübergänge, die mit der Aufnahme oder Abgabe latenter Energien verbunden sind, bzw. das Auftreten mehrerer Phasen sind bei Transport, Injektion und Speicherung zur Vermeidung von Störungen in technischen Anlagen und im Speicher zu verhindern. Für einen sicheren einphasigen Transport ist die Änderung der kritischen Temperatur mit Erhöhung der Anteile der untersuchten Begleitstoffe N<sub>2</sub>, Ar und O<sub>2</sub> nicht relevant, da keine Erweiterung des Mehrphasengebiets über die kritische Temperatur von CO<sub>2</sub> hinaus festzustellen ist. Dagegen führt ein geringer CO<sub>2</sub>-Anteil zu einem erhöhten kritischen Druck und, je nach Zusammensetzung des Begleitstoffanteils, zu einer Vergrößerung des Mehrphasengebietes hin zu höheren Drücken. Um das Auftreten einer Mehrphasenströmung beim Transport des CO<sub>2</sub>-Stroms der Zusammensetzung „Oxy“ sicher zu vermeiden, ist der Lage des Mehrphasengebiets entsprechend ein im Vergleich zum Transport des Reinstoffs CO<sub>2</sub> angehobenes Druckniveau von  $\geq 8$  MPa in beiden Szenarien zu wählen. Die Implikationen der Änderung der Lage des Mehrphasengebietes für Injektion und Speicherung werden in Kap. 8.2 beschrieben.

## 6.2 Gemischdichten

Die Messung der Dichten von CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen mit Hilfe eines sogenannten Biegeschwingers zeigt eine deutliche Abnahme der Werte mit fallender CO<sub>2</sub>-Konzentration im Bereich des in den CCS-Szenarien angenommenen Transportdrucks von 3 – 15 MPa. Im Druckbereich von 8 – 15 MPa zeigt sich bei einer Temperatur von 314 K bei einem Begleitstoffanteil (N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) von ca. 11 % eine maximale Dichteerniedrigung gegenüber reinem CO<sub>2</sub> von 58 % bei einem Druck von 10,1 MPa (Abb. 6). Für das quaternäre Gemisch mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 97,1 Vol.-% (mit vereinfachter Zusammensetzung „Oxy“; siehe Kap. 6.1) beträgt die maximale Dichtereduktion gegenüber

reinem CO<sub>2</sub>, bei einer Temperatur von 314 K, 29 % bei einem Druck von 9 MPa. Die Dichtereduktion durch die Anwesenheit von Begleitstoffen hat Auswirkungen auf die Pipelinedimensionierung, da ggf. ein größerer Pipelinedurchmesser nötig ist, um dieselbe Menge an CO<sub>2</sub> zu transportieren (vgl. Kap. 7). Für den Transport im „flüssigen Zustand“ bei einer Temperatur von 285 K beträgt die Dichtereduktion für das Gemisch der vereinfachten Zusammensetzung „Oxy“ (97,1 Vol.-% CO<sub>2</sub>) maximal 4 % bei einem Druck von 8,5 MPa, bei einem Druck von 20 MPa beträgt Abnahme nur 2 %.

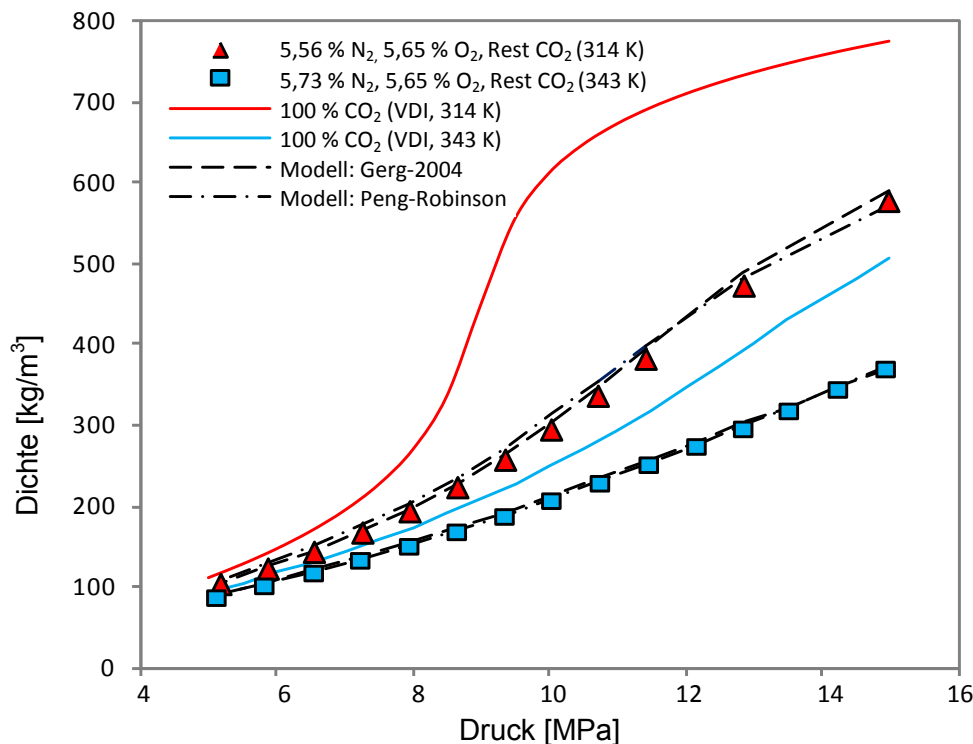


Abb. 6: Gemessene und berechnete Druckabhängigkeit der Gemischdichten im System CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (ca. 88:6:6, alle Angaben in Vol.-%) bei einer Temperatur von 314 K bzw. 343 K. (VDI: VDI-Wärmeatlas; VDI GESELLSCHAFT 2006).

Für die geologische Speicherung geht eine Dichtereduktion durch vorhandene Begleitstoffe mit einer Reduktion der speicherbaren CO<sub>2</sub>-Menge im nutzbaren Porenvolumen einher. Für das Szenario A ergibt sich in 3000 m Tiefe eine Dichtereduktion von 3 % (für das quaternäre Gemisch mit 97,1 Vol.-% CO<sub>2</sub>) gegenüber reinem CO<sub>2</sub>; für eine Tiefe von 1500 m ergibt sich im Szenario B eine Dichtereduktion von 8 % unter Berücksichtigung der jeweils angenommenen Speicherdrücke und -temperaturen.

## 7 Pipelineauslegung

Für unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen (vgl. Abb. 2) wurden vom DBI Abschätzungen zur technisch und wirtschaftlich optimalen Auslegung von CO<sub>2</sub>-Pipelines durchgeführt. Als Ergebnis dieser Abschätzungen kann ein potenzieller Betreiber einer solchen Pipeline anhand der aufgestellten Szenarien einen Überblick zu der technischen Auslegung der Verdichtungsanlagen, der Pipelines, der Sicherheitseinrichtungen und den daraus resultierenden Investitions- und Betriebskosten erhalten und den Einfluss möglicher CO<sub>2</sub>-Begleitstoffe bewerten. Die im COORAL-Konsortium abgestimmten Rahmenbedingungen für die Pipelineauslegung gemäß der Szenarien A und B (Tab. 7) stellen sich wie folgt dar: Der Betriebsdruck der Pipeline liegt zwischen 3 und 15 MPa, ein Phasenübergang bzw. das Erreichen des Mehrphasengebietes während des Transports ist zu vermeiden.

### Szenario A

Den Einfluss der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung auf die Betriebskosten einer Pipeline mit einer Länge von 50 km bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur verdeutlicht Abb. 7.

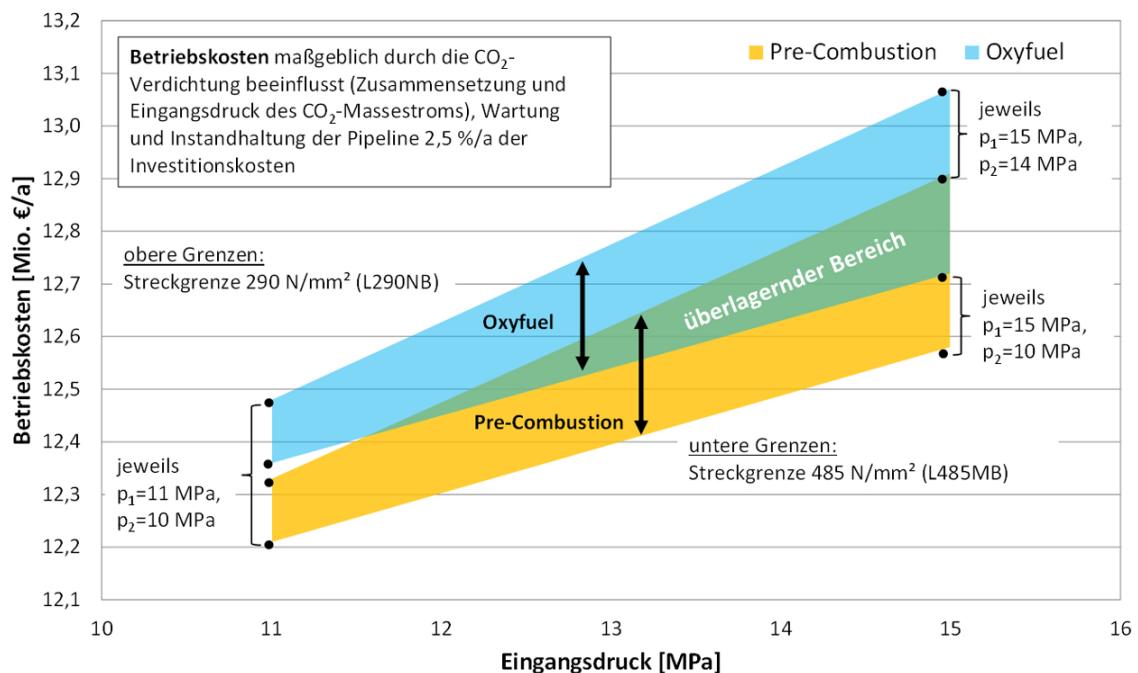


Abb. 7: Betriebskostenvergleich für das Szenario A in Abhängigkeit des Pipeline-Eingangsdruks (Transportdistanz: 50 km, CO<sub>2</sub>-Transport bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur, Eingangsdruk = Auslegungsdruk, CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen: Pre-Combustion = „PreC“ und Oxyfuel = „Oxy“). Die schwarzen Punkte markieren die für die beiden betrachteten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen ermittelten minimalen und maximalen Betriebskosten für die betrachteten Pipeline-Eingangsdruke (p<sub>1</sub>) und -Enddrücke (p<sub>2</sub>); die Pfeile spannen den Wertebereich für die jeweilige CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung auf.

Für Pipeline-Eingangsdrücke von 11 MPa und -Enddrücke von 10 MPa sind die Investitionskostenunterschiede zwischen den beiden betrachteten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen gering. Bei dieser kurzen Transportentfernung besitzen die Investitionskosten für die Turboverdichter gegenüber den Rohrleitungskosten den größeren Einfluss auf die Gesamtinvestitionskosten. Tendenziell ist der Transport des CO<sub>2</sub>-Stroms der Zusammensetzung „Oxy“ (Tab. 8) bei Eingangsdrücken  $\geq 11$  MPa teurer als der Transport eines CO<sub>2</sub>-Stroms der Zusammensetzung „PreC“ (Tab. 8). Für eine Laufzeit von 35 Jahren und einen Kapitalzins von 8 % pro Jahr ergeben sich für die ausgewählten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen Gesamtkosten pro transportierter Tonne CO<sub>2</sub> (Investitions- plus Betriebskosten) von rund 4,50 bis 6,50 € mit einem gemittelten Preisunterschied zwischen den beiden CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen von ca. 2 % der Gesamtkosten.

### Szenario B

Deutlich teurer als der Transport des CO<sub>2</sub>-Stroms im Szenario A ist dessen Transport über 500 km im „flüssigen Zustand“ im Szenario B. Die Investitionskostenunterschiede zwischen beiden CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen sind im Szenario B gering. Die Materialkosten für eine Pipeline einer Länge von 500 km sind im Verhältnis zu den Verdichter- und Pumpenkosten um ein Vielfaches höher.

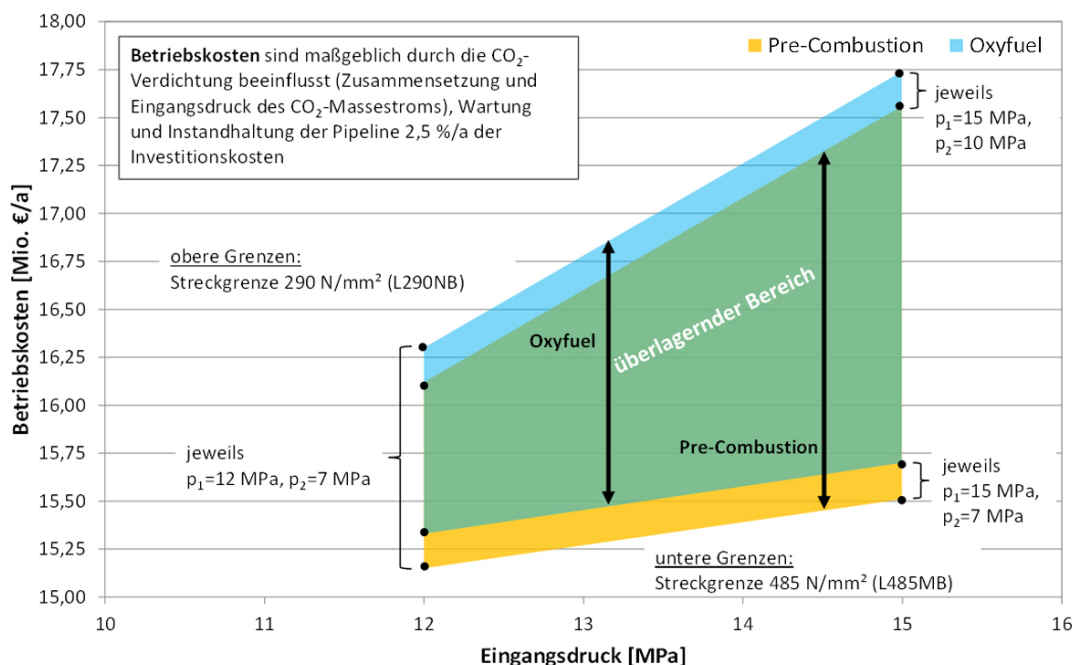


Abb. 8: Betriebskostenvergleich für das Szenario B in Abhängigkeit des Pipeline-Eingangsdrucks (Transportdistanz: 500 km; CO<sub>2</sub>-Transport im „flüssigen Zustand“, Eingangsdruck = Auslegungsdruck, CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen: Pre-Combustion = „PreC“ und Oxyfuel = „Oxy“). Die schwarzen Punkte markieren die für die beiden betrachteten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen ermittelten minimalen und maximalen Betriebskosten für die betrachteten Pipeline-Eingangsdrücke ( $p_1$ ) und -Enddrücke ( $p_2$ ); die Pfeile spannen den Wertebereich für die jeweilige CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung auf.

Der Pipeline-Eingangsdruck muss oberhalb von 12 MPa liegen, um einen minimalen Enddruck von 7 MPa zu gewährleisten und so einen Phasenübergang bzw. das Erreichen des Mehrphasengebiets zu vermeiden. Die Betriebskosten für den Transport der unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Ströme unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig (Abb. 8). Für eine Laufzeit von 35 Jahren und einem Kapitalzins von 8 % pro Jahr ergeben sich für die beiden CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen Gesamtkosten pro transportierter Tonne CO<sub>2</sub> (Investitions- plus Betriebskosten) von 22,50 bis 36,50 €, wobei der gemittelte Preisunterschied zwischen den beiden CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen 1,5 % der Gesamtkosten beträgt.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse für die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen „PreC“ und „Oxy“ mit den Ergebnissen für nahezu reines CO<sub>2</sub> (99,8 Vol.-% CO<sub>2</sub> aus Post-Combustion-Capture) ergab sich, dass ein Begleitstoffanteil von mehr als ca. 1,5 Vol.-% einen merklichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Pipeline-Transportes besitzt. Ferner hängen die Kosten des Pipeline-Transportes von den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen ab. Unterschiede zwischen den Investitionskosten für den Transport von CO<sub>2</sub>-Strömen mit den Zusammensetzungen „Oxy“ bzw. „PreC“ sind nur im Szenario A vorhanden, da die Investitionskosten bei kurzer Transportentfernung maßgeblich durch die Verdichterkosten und nicht durch die des Pipelinebaus bestimmt werden. Der Einfluss der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung auf die Gesamtkosten des Pipeline-Transportes nimmt mit zunehmender Transportentfernung ab. Die betrachteten CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen bedingen Unterschiede in den ermittelten optimalen Rohrdurchmessern, jedoch werden diese Unterschiede durch die Auswahl von Rohren mit genormten Durchmessern in vielen Fällen aufgehoben.



## **8 Injektion**

### **8.1 Für die Injektion relevante Gesteinseigenschaften**

#### **8.1.1 Permeabilitäten für CO<sub>2</sub>**

Am ITVT wurden Durchströmungsversuche an Gesteinskernen unter Druck- und Temperaturbedingungen, die denen in möglichen Speicherformationen entsprechen, durchgeführt. Die Gesteinskernentstammen dem Material, das für geochemische und geomechanische Untersuchungen der MLU eingesetzt wurde (siehe Kap. 9.1). Für das untersuchte Probenmaterial wurden mittels Quecksilberporosimetrie mittlere Porositäten von 8 % (Rotliegend) und 26 % (Buntsandstein) bestimmt (vgl. Abb. 13, Kap. 9.1). Die häufigsten Porendurchmesser (ebenfalls bestimmt durch Quecksilberporosimetrie) lagen bei 0,5 µm (Rotliegend) und 33 µm (Buntsandstein). Die an trockenen Gesteinskernen mit reinem CO<sub>2</sub> gemessenen Permeabilitäten betragen  $K = 8,5 \pm 4,7$  mD (Rotliegend) sowie  $K = 7400 \pm 2200$  mD (Buntsandstein). Die hier gemessene Permeabilität der Sandsteine aus dem Buntsandstein liegt deutlich über dem in dem Szenario B angenommenen Wert von 300 mD (Tab. 7), während der an Sandsteinen aus dem Rotliegend gemessene Wert etwas niedriger ist als die im Szenario A angenommene Permeabilität von 40 mD (Tab. 7).

#### **8.1.2 Grenzflächeneigenschaften und Kapillardrücke**

Die Grenzflächenspannungen zwischen CO<sub>2</sub> bzw. einem CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch und H<sub>2</sub>O bzw. einer wässrigen Salzlösung (6 mol NaCl/L) wurden mit der „Methode des hängenden Tropfens“ bestimmt. Die in Abb. 9 gezeigten Grenzflächenspannungen zwischen H<sub>2</sub>O bzw. wässrigen Salzlösungen und CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen (Mix 1: CO<sub>2</sub>: 97,1; O<sub>2</sub>: 1,0; N<sub>2</sub>: 1,0 Ar: 0,9 bzw. Mix 2: CO<sub>2</sub>: 85,3, O<sub>2</sub>: 4,9, N<sub>2</sub>: 5,0 und Ar: 4,8; jeweils Vol.-%) weisen gegenüber den Vergleichsmessungen mit reinem CO<sub>2</sub> erhöhte Werte sowie eine höhere Streuung der Messwerte auf. Diese ermittelten Unterschiede werden durch die geringeren CO<sub>2</sub>-Partialdrücke in CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen und die veränderten korrespondierenden Lösungsgleichgewichte von CO<sub>2</sub> in der wässrigen Phase und von H<sub>2</sub>O in der CO<sub>2</sub>-Phase hervorgerufen.

Die Benetzung ausgewählter Sandsteinproben durch reines H<sub>2</sub>O unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde durch die Bestimmung der Kontaktwinkel von H<sub>2</sub>O auf dem jeweiligen Gestein untersucht: Bei Drücken von mehr als 3 MPa konnte bei einer Temperatur von 313 K keine Benetzung der Gesteinsprobe aus dem Rotliegend durch H<sub>2</sub>O unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre festgestellt werden (Kontaktwinkel > 90°).

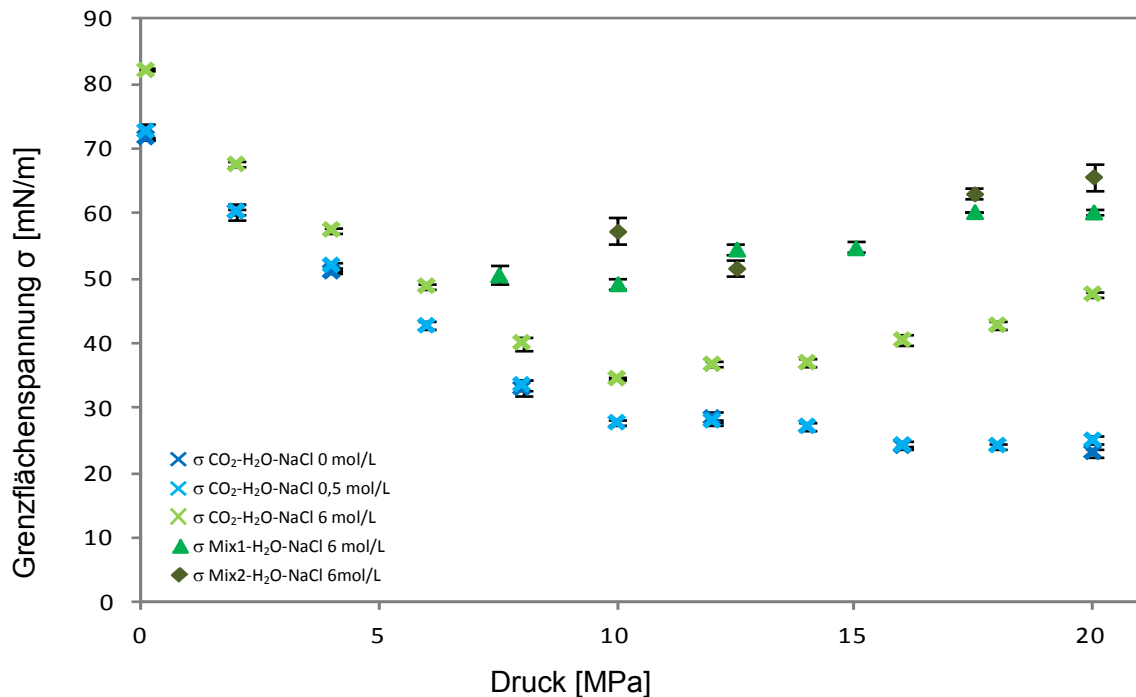


Abb. 9: Vergleich der ermittelten Grenzflächenspannungen bei einer Temperatur von 313 K (jeweils H<sub>2</sub>O-gesättigte CO<sub>2</sub>-Phase gegen CO<sub>2</sub>-gesättigte wässrige Phase für reines CO<sub>2</sub> und zwei CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemische (CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar) in Anlehnung an die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Oxy“ mit einem CO<sub>2</sub>-Anteil von 97 % (Mix 1) bzw. 85 % (Mix 2) für verschiedene Salzgehalte).

Bei Drücken von mehr als 6 MPa zeigte sich ein analoges Benetzungsverhalten bei der untersuchten Buntsandsteinprobe. Dieses hydrophobe Verhalten des Gesteins begünstigt die Ausbreitung der CO<sub>2</sub>-Phase und den Verbleib von residualem Salzwasser in der Speicherformation.

Die anhand der Grenzflächenspannung berechneten maximalen Kapillardrücke (für Kontaktwinkel = 0°) für CO<sub>2</sub> und verschiedene CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemische gegenüber einer wässrigen Salzlösung (26 Gew.-% NaCl) sind für die untersuchten Gesteinsproben umso höher, je geringer die CO<sub>2</sub>-Konzentration im verdichteten CO<sub>2</sub>-Strom ist. Für die Sandsteine aus dem Rotliegend ergeben sich aufgrund der deutlich geringeren Porenradien für reines CO<sub>2</sub> und die untersuchten CO<sub>2</sub>-Gemische höhere Kapillardrücke als für die untersuchten Sandsteine aus dem Buntsandstein.

## 8.2 Exemplarische Simulationen der CO<sub>2</sub>-Injektion

Die Injektion von CO<sub>2</sub>-Strömen (100 Vol.-% CO<sub>2</sub> und Zusammensetzung „Oxy“ mit 96,65 Vol.-% CO<sub>2</sub>; vgl. Tab. 8) in saline Aquifere des Rotliegend (Szenario A) bzw. des Buntsandstein (Szenario B) wurde vom DBI numerisch für einen Injektionszeitraum von 30 Jahren simuliert. Für die Simulationen wurden Speicher mit generalisierten, nicht standortbezogenen Schichtenfolgen und homogenen, „mittleren“ Speichereigen-

schaften definiert (Abb. 10; vgl. Tab. 7). Die angenommene Aquifergröße betrug  $1,16 \times 10^{12} \text{ m}^2$  bei Nettomächtigkeiten von 55 m (Rotliegend) bzw. 70 m (Buntsandstein), um die Druckveränderung im Speicher während der Injektion gering zu halten. Bei der Festlegung des Spannungsgradienten in den Szenarien (Tab. 7), d. h. der Druckdifferenz pro Tiefeneinheit, die zur Gewährleistung der Bergsicherheit des Speichers nicht überschritten werden darf und die somit den maximal zulässigen Injektionsdruck bestimmt, wurde ein mögliches Auftreten induzierter Seismizität aufgrund der Standortunabhängigkeit nicht betrachtet.

Zunächst wurde die Injektivität des Speichergesteins und anschließend die Druck- und Temperaturbedingungen (pT-Bedingungen) im Bohrloch ermittelt, die für eine Injektion in den jeweils angenommenen Speicher erforderlich sind bzw. sich bei konstanten Injektionsbedingungen einstellen. Die Injektivitätsbestimmung erfolgte mit dem ECLIPSE-Modul für variable Gaszusammensetzungen (ECLIPSE-Compositional; SCHLUMBERGER 2012), die pT-Bedingungen im Bohrloch wurden mit dem DBI-eigenen Computerprogramm BOCO berechnet (REINICKE et al. 2013).

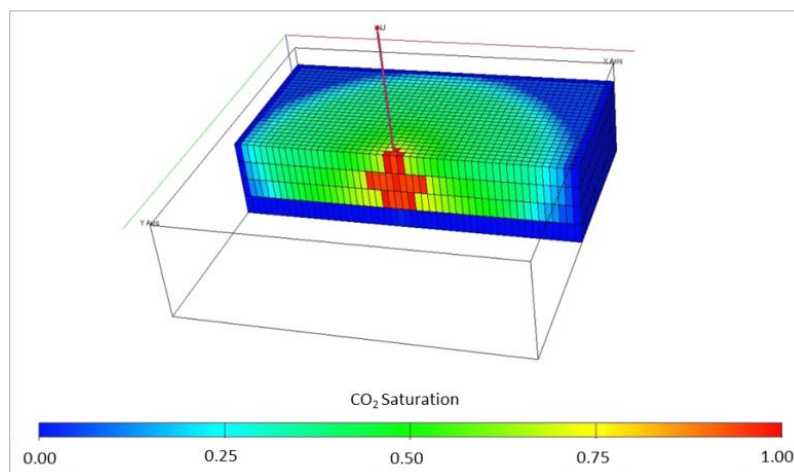


Abb. 10: Querschnitt und Aufsicht durch Halbraum eines symmetrischen Modells (Ausschnitt; horizontale Ausdehnung des Gesamtmodells:  $1,16 \times 10^{12} \text{ m}^2$ , Mächtigkeit des Speicherhorizonts: 55 m (Rotliegend) bzw. 70 m (Buntsandstein)) zur numerischen Simulation der CO<sub>2</sub>-Injektion und -Ausbreitung in einem geologischen Speicher mit generalisierter Schichtenfolge über eine Injektionszeit von 30 Jahren.

Anders als bei der Injektion einer Phase geringer Dichte steigt die Injektivität während der Verdrängung des Porenwassers durch „flüssiges“ CO<sub>2</sub> nur gering, da in diesem Fall der Einfluss der relativen Permeabilitäten auf die Injektivität viel geringer ist als bei der Verdrängung von Wasser durch „gasförmiges“ CO<sub>2</sub>.

Die CO<sub>2</sub>-Injektion in den Speicher wurde für verschiedene CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzungen berechnet. Es wurden keine signifikanten Unterschiede der Ausbreitung im Speicher beobachtet. Im Folgenden werden daher exemplarisch die Ergebnisse für die CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung „Oxy“ (Tab. 8) dargestellt. Die pT-Bedingungen in der Bohrung wurden für die Injektion von reinem, „flüssigen“ CO<sub>2</sub> (Buntsandstein: Kopfdruck = 7 MPa, Kopftemperatur = 283 K; Rotliegend: Kopfdruck = 15 MPa, Kopftemperatur = 283 K) durch einen 7“-Injektionsstrang (Innendurchmesser = 0,1617 m) berechnet. Das Phasenverhalten in der Bohrung wurde durch den Vergleich des für reines CO<sub>2</sub> berechneten pT-Verlaufs entlang der Bohrung mit der Lage der Siedekurve und der des kritischen Punktes für reines CO<sub>2</sub> bzw. der Lage des Mehrphasengebietes für das Gemisch „Oxy“ (Tab. 8) im Phasendiagramm bestimmt (Abb. 11 & 12).

Die wichtigsten Ergebnisse der Simulationen zu den Szenarien A und B sind im Folgenden zusammenfassend beschrieben:

### Szenario A: Rotliegend

- Die Injektion von „flüssigem“ CO<sub>2</sub> ermöglicht in dem Szenario A die CO<sub>2</sub>-Injektion in den salinaren Aquifer des Rotliegend mit einer Rate von 12.000 t/d durch eine Bohrung. Dabei befindet sich das CO<sub>2</sub> über die gesamte Bohrungslänge im „flüssigen Zustand“, d. h. liegt als Fluid hoher Dichte vor (Abb. 11).

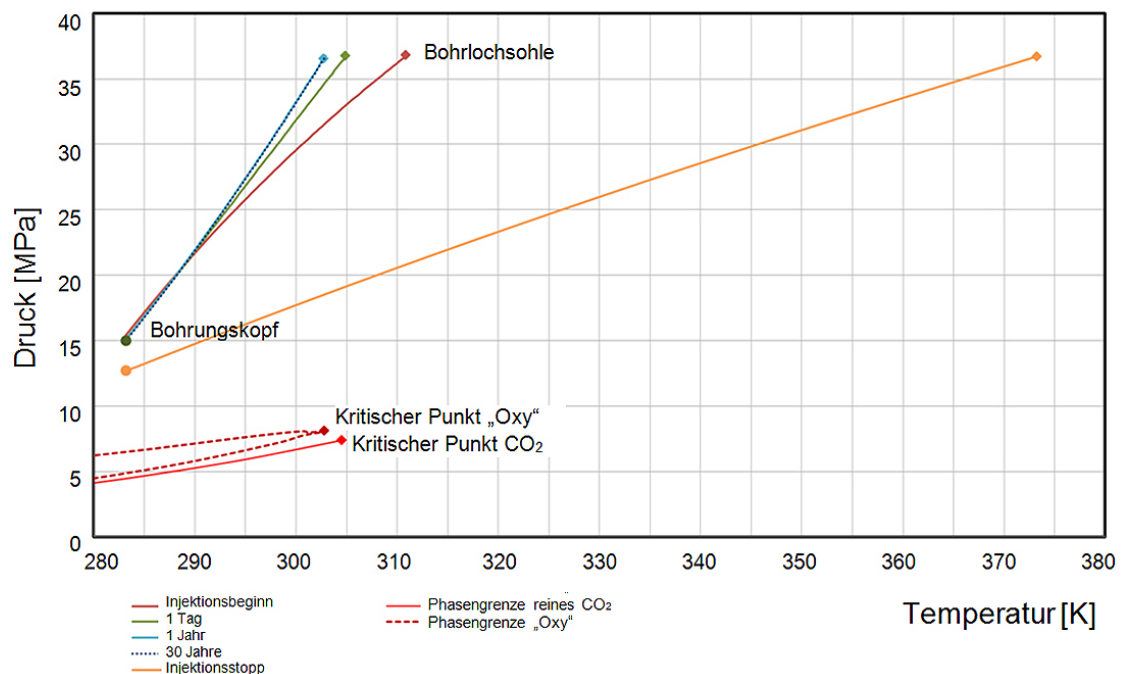


Abb. 11: Szenario Rotliegend – pT-Bedingungen entlang der Injektionsbohrung zu verschiedenen Zeitpunkten bei konstanter Injektion sowie bei Injektionsstopp im Vergleich zu den Phasengrenzen von reinem CO<sub>2</sub> und dem CO<sub>2</sub>-Gemisch der Zusammensetzung „Oxy“ (Tab. 8).

- Auch bei einem Injektionsstillstand verbleibt das CO<sub>2</sub> im Bohrloch im „flüssigen Zustand“. Das Angleichen der Temperatur des CO<sub>2</sub> in der Bohrung an die Temperatur des umgebenden Gebirges führt zu einer Expansion der CO<sub>2</sub>-Phase und zu einer Dichteabnahme. Es ergeben sich aber aus dem Phasenverhalten keine gesonderten Anforderungen an die Wiederaufnahme der Injektion wie im Szenario B für den Buntsandstein-Aquifer (siehe unten).
- Die große Teufe (3000 m) des Rotliegend-Aquifers und dessen im Vergleich zum Buntsandstein-Aquifer (siehe unten) geringere Permeabilitäten erhöhen den Energiebedarf und damit die Investitions- und Betriebskosten für die Injektion.
- Die lückenlose Überlagerung des Rotliegend-Speichers durch mächtige Zechsteinsalz-Deckschichten erlaubt die Anwendung eines höheren Druckgradienten bei der Injektion, da Steinsalz eine höhere Frac-Festigkeit aufweist als andere Deckschichten, so dass die Injektion des gesamten in dem Szenario definierten CO<sub>2</sub>-Massenstroms bei einer Überschreitung des initialen Reservoirdrucks um ca. 5 MPa durch eine Bohrung möglich ist.

Als Vergleich zur CO<sub>2</sub>-Injektion in einen salinaren Aquifer wurde die Injektion in eine erschöpfte Erdgaslagerstätte in Sandsteinen des Rotliegend mit generalisierter Schichtenfolge (Tiefe: 3300 m, Reservoirtemperatur: 398 K, Reservoirdruck zu Beginn der CO<sub>2</sub>-Injektion: 4 MPa) betrachtet. Die CO<sub>2</sub>-Injektion erfolgte hierbei zum einen im „gasförmigen Zustand“ mit einer Kopftemperatur von 283 K und einem Kopfdruck von 3,7 MPa. Zum anderen wurde die Injektion eines vorgewärmten CO<sub>2</sub>-Stroms (Kopftemperatur = 313 K, Kopfdruck = 4,13 MPa) simuliert, um bei der Injektion höhere Raten (und Drücke) zu realisieren, ohne dass ein Phasenübergang gasförmig – flüssig auftritt. Das sich aus dem Massenstrom von 500 t/h CO<sub>2</sub> ergebende große Gas- bzw. Fluidvolumen kann für beide Fälle nur durch fünf Bohrungen (mit Injektionsstrang-Innendurchmesser von 0,1617 m) injiziert werden.

### **Szenario B: Buntsandstein**

- Über eine Injektion von CO<sub>2</sub> als Fluid hoher Dichte in einen salinaren Aquifer des Buntsandstein lässt sich der geforderte CO<sub>2</sub>-Massenstrom (500 t/h) durch eine Bohrung injizieren, wenn der initiale Druck des Porenwassers im Aquifer um etwa 1,5 MPa überschritten wird.
- Bei kontinuierlichem Speicherbetrieb mit einer Injektionsrate von 500 t/h befindet sich der zu injizierende CO<sub>2</sub>-Strom ständig im „flüssigen Zustand“, d. h. liegt als Fluid hoher Dichte vor (Abb. 12). Wird eine Injektionsrate von 465 t/h unterschritten, nähern sich die pT-Bedingungen im CO<sub>2</sub>-Strom in Bohrungskopfnähe dem Mehrphasengebiet. Gleiches gilt bei einem Injektionsstopp: Auch hier stellen sich

im oberen Bohrungsbereich pT-Bedingungen im Mehrphasengebiet ein. Der Injektionsbetrieb im Mehrphasengebiet ist zu vermeiden (siehe oben).

- Bei dauernder Ratenunterschreitung kann der Injektionsdruck durch Anwendung eines geringeren Bohrungsdurchmessers erhöht werden, um Phasenübergänge (flüssig – gasförmig) bzw. das Auftreten mehrerer CO<sub>2</sub>-Phasen zu vermeiden. Kurzfristig könnte ein Absinken der Injektionsrate mit Hilfe eines obertägigen Zwischenspeichers kompensiert werden.
- Nach einer Injektionsunterbrechung, während der das CO<sub>2</sub>-Gemisch der Zusammensetzung „Oxy“ im oberen Bereich der Bohrung teilweise zweiphasig vorliegt, ist beim Injektionsstart darauf zu achten, dass keine technisch schwer beherrschbaren Phasengemische entstehen oder Phasenübergänge zu schnell durchlaufen werden.

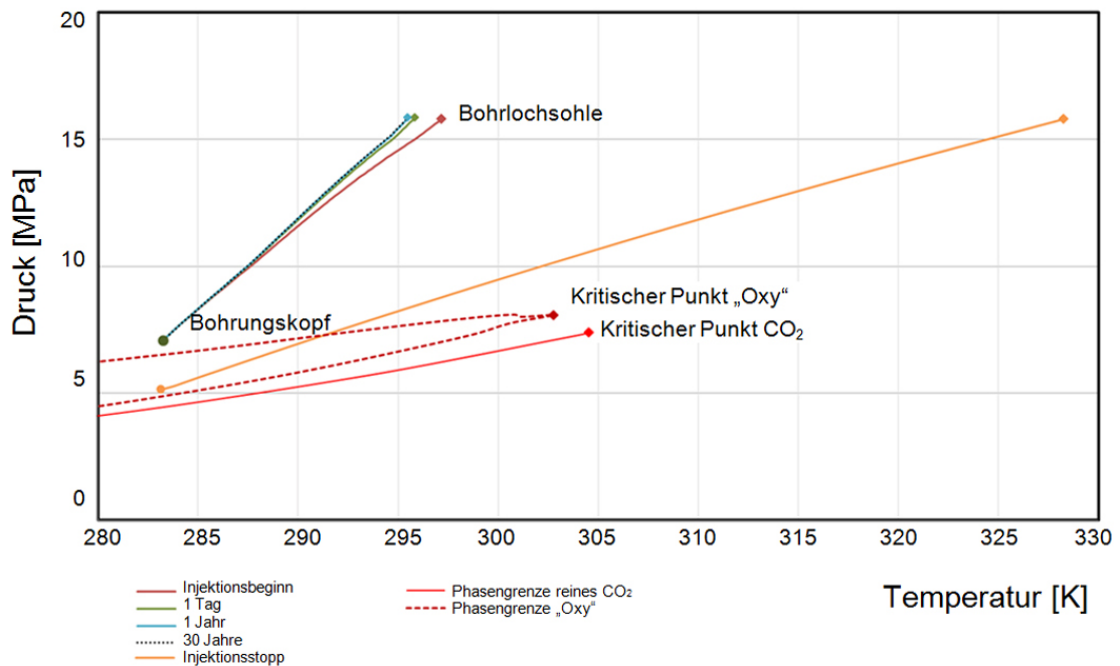


Abb. 12: Szenario Buntsandstein – pT-Bedingungen entlang der Injektionsbohrung zu verschiedenen Zeitpunkten bei konstanter Injektion sowie bei Injektionsstopp im Vergleich zu den Phasengrenzen von reinem CO<sub>2</sub> und dem CO<sub>2</sub>-Gemisch der Zusammensetzung „Oxy“ (Tab. 8).

## 9 Dauerhafte Speicherung

Die Bedeutung geochemischer Reaktionen, die bei der Injektion und Speicherung von CO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Begleitstoffen ablaufen können, für die geomechanischen Eigenschaften verschiedener Speichergesteine wurden durch kombinierte geochemisch-geomechanische Experimente untersucht. Welche geochemischen Reaktionen in Abhängigkeit der Zusammensetzungen des Speichergesteins, des Formationswassers und des CO<sub>2</sub>-Stroms zu erwarten sind, wurde durch eine Kombination von Modellberechnungen und Experimenten aufgezeigt.

### 9.1 Geochemisch-geomechanische Kombinationsuntersuchungen

Für die kombinierten geochemisch-geomechanischen Untersuchungen der MLU wurden Proben der folgenden drei Gesteine verwendet:

- mittel- bis feinkörniger Sandstein aus dem Rotliegend mit sowohl silikatischer als auch karbonatischer Kornbindung (Zementation) aus einem Steinbruch bei Bebertal/ Sachsen-Anhalt;
- fein- bis mittelkörniger Sandstein aus dem Buntsandstein mit silikatischer Kornbindung aus einem Steinbruch bei Birkigt/Sachsen-Anhalt;
- mittel- bis grobkörniger Sandstein aus dem Buntsandstein mit karbonatischer Kornbindung aus einem Steinbruch bei Uder/Thüringen.

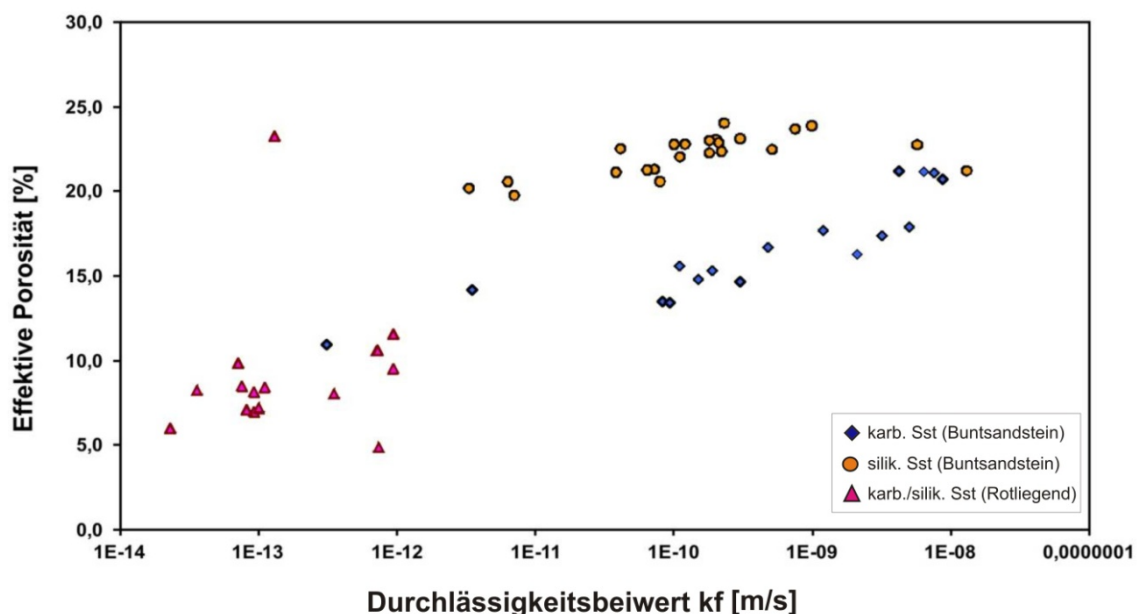


Abb. 13: Porositäten und Durchlässigkeitsbeiwerte für H<sub>2</sub>O der untersuchten Sandsteine.

Die gemessenen Porositäten und die Durchlässigkeitsbeiwerte für H<sub>2</sub>O (Abb. 13) entsprechen, bei erheblicher Streuung, größenordnungsmäßig denen der Szenarien A und B (Tab. 7). Die in den Experimenten eingesetzten Proben repräsentieren lithologische Ausprägungen, welche in oberflächennah angelegten Abbaubetrieben (Steinbrüche für die Bauindustrie) anstehend zu entnehmen sind und die auch in realen Speichertiefen vorkommen. Die untersuchten Lithologien zeigen allerdings geringe, aber gelegentlich erkennbare Verwitterungseffekte. Ausreichende Mengen an Bohrkernen aus der angenommenen Speichertiefe mit gleichbleibender Ausgangsqualität standen für die Experimente nicht zu Verfügung.

### 9.1.1 Untersuchungen

Für die unterschiedlichen Experimente wurden einheitlich zylindrische Proben mit einer Höhe von 140 mm und einem Durchmesser von 70 mm hergestellt (Probenvolumen ca. 0,5 L). Zwei Untersuchungswege wurden gewählt:

**Systematische Alterationsexperimente:** In systematischen Alterationsexperimenten wurden Gesteinsproben (Probenvolumen je ca. 0,5 L) in einem Autoklavensystem (bei einem Druck von 10 MPa und einer Temperatur von 373 K) von einer CO<sub>2</sub> und Begleitstoff führenden wässrigen Salzlösung über einen Zeitraum von ca. 30 Tagen um- bzw. durchströmt (Abb. 14). Die volumenbezogenen Wasser-Gesteinsverhältnisse lagen in den verschiedenen Alterationsexperimenten zwischen ca. 0,6 und 2,3. Die Versuchstemperatur von 373 K entspricht etwa den T-Bedingungen des Szenario A (Rotliegend), wurde jedoch auch auf die Buntsandstein-Proben angewandt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten. Bei diesen im Vergleich zu den Temperaturen des Szenario B „zu hohen“ Temperaturen sollten die Alterationsreaktionen der Buntsandsteinproben beschleunigt ablaufen, so dass im Experiment ein Gewinn an Reaktionszeit erreicht werden kann.

**Triaxiale Kompressionsversuche:** Überwiegend mit nicht vorher alterierten Gesteinsprüfzylindern der drei ausgewählten Gesteine wurden triaxiale Kompressionsversuche bei ständiger Einwirkung von CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Konzentrationen der Begleitstoffe SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> als Porenfluid durchgeführt. Diese festigkeitsmechanischen Versuche an nicht-alterierten Sandsteinen sollten die Streubreite von Parameterwerten widerspiegeln, welche infolge von natürlichen lithologischen Variationen und von unterschiedlichen H<sub>2</sub>O-Sättigungszuständen des Porenraums die geomechanischen Gesteinseigenschaften beeinflussen. Die triaxialen Kompressionsversuche wurden bei Temperaturen von 323 K bzw. 333 K und bei Drücken zwischen 10 und 100 MPa durchgeführt.



In den Versuchen wurden die Probekörper unter ansteigender effektiver Differenzspannung (= Differenz zwischen effektivem Axialdruck ( $\sigma_1$ ) und effektivem Umschließungs- bzw. Manteldruck ( $\sigma_3$ ), vgl. Abb. 14) zunehmend zunächst bis zum Bruch und dann darüber hinaus verformt. Die jeweiligen Bruchformen wurden systematisch erfasst und die während der triaxialen Belastung im Porenraum aufgenommenen Volumina an CO<sub>2</sub>-reichem Porenfluid gemessen. Die in Autoklaven alterierten Proben wurden ebenfalls festigkeitsmechanisch untersucht.

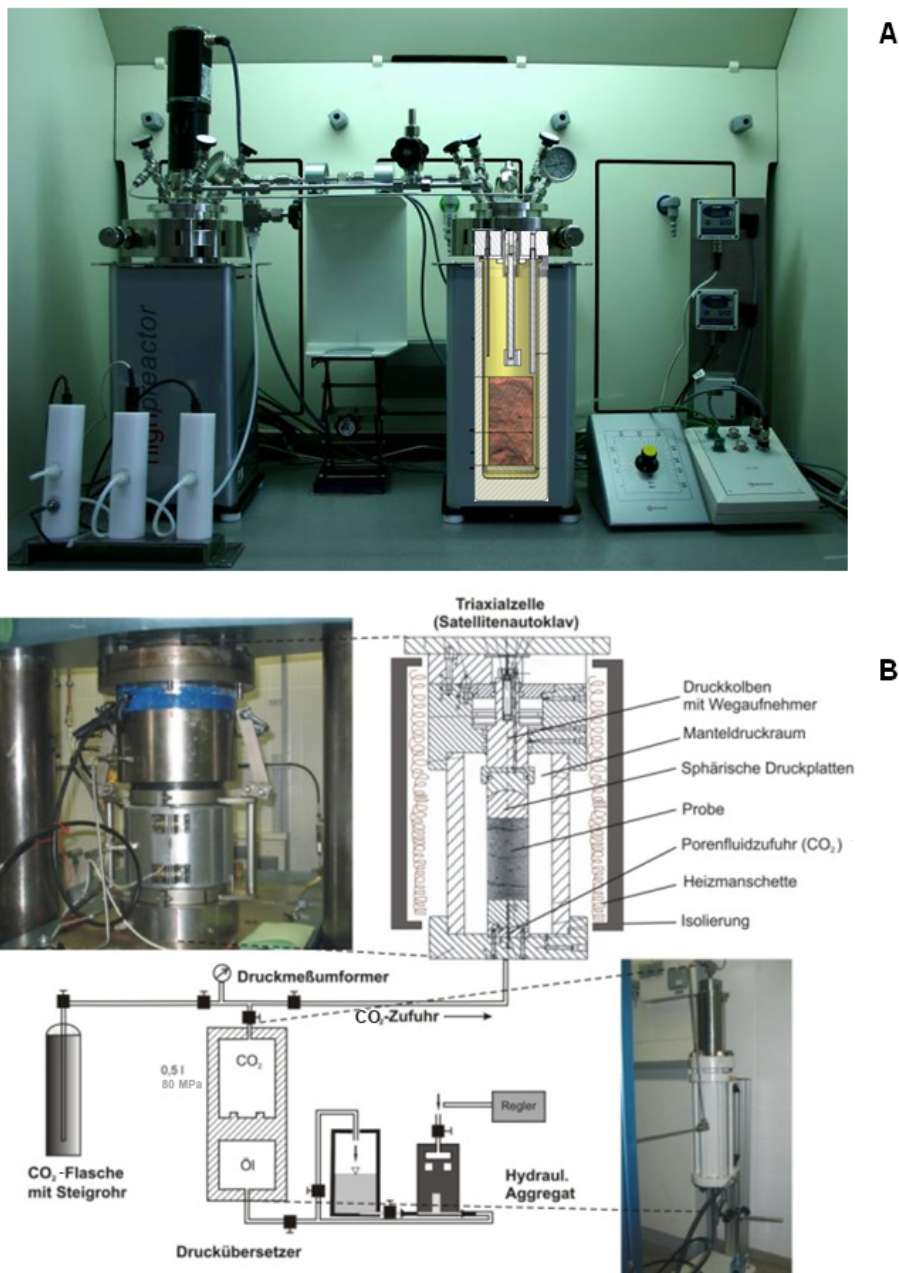


Abb. 14: Autoklavensystem zur künstlichen Alteration der Sandsteine unter Einfluss von CO<sub>2</sub>-Strömen mit Begleitstoffen (A) und Triaxialprüfanlage zur geomechanischen Gesteinsprüfung unter Einfluss von CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen (B).

Die Auswahl der in den Alterationsexperimenten und in den geomechanischen Versuchen eingesetzten Begleitstoffe SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> sowie O<sub>2</sub> in der CO<sub>2</sub>-Phase gründet sich auf die Erwartung, dass einerseits durch Schwefelsäure- und Salpetersäurebildung und andererseits durch das Oxidationspotenzial des O<sub>2</sub> geochemische Reaktionen im Speichergestein in Gang kommen, die bereits bei den kurzen Versuchslaufzeiten (ca. 30 Tage) zu sicht- oder messbaren Veränderungen führen. Zunächst wurden Versuche mit hohen Begleitstoffkonzentration (500 bzw. 1000 ppmv) durchgeführt, anschließend mit den technisch relevanten, geringeren Konzentrationen (70 bzw. 100 ppmv; vgl. Abb. 2).

### 9.1.2 Ergebnisse

Über eine Versuchsdauer von ca. 30 Tagen wurden die Folgen der Einwirkung definierter Kombinationen an Begleitstoffen in der CO<sub>2</sub>-Phase durch mehrfache Beprobung der wässrigen Salzlösung und deren geochemische Analyse untersucht (siehe unten). Außerdem wurden die alterierten Gesteinsproben auf mineralogische Veränderungen hin mikroskopisch untersucht und schließlich geomechanisch geprüft (siehe unten). Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit solchen verglichen, die an nicht-alterierten Proben gemessen bzw. in Versuchen mit reinem CO<sub>2</sub> erhalten wurden. Folgende Ergebnisse sollen beispielhaft die gemessenen Veränderungen der Lösungszusammensetzung sowie verschiedener Gesteinseigenschaften und ihre Größenordnungen verdeutlichen:

**Geochemische Veränderungen der Lösungszusammensetzung** zeigen sich u. a. in Veränderungen des pH-Wertes, der in beiden Sandsteinen rasch gepuffert wird (Abb. 15). In den Experimenten mit den Gesteinsproben aus dem Rotliegend erfolgt, bedingt durch deren im Vergleich zu den Gesteinsproben aus dem Buntsandstein höhere Karbonatgehalte, die Pufferung bei einem pH-Wert, der näher am initialen pH-Wert der wässrigen Lösung vor Zugabe der CO<sub>2</sub>-Phase liegt (Abb. 15). Außerdem fällt die zeitliche Entwicklung des Si-Gehaltes in der wässrigen Lösung auf, der während der Versuchszeit ansteigt und einen offenbar noch weiter laufenden Lösungsprozess der Sandsteine – sowohl in Gegenwart von reinem CO<sub>2</sub> als auch bei CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen – anzeigt (Abb. 16).

**Mineralogische Veränderungen** an den verschiedenen Mineralphasen der Sandsteine, die durch die Alterationsexperimente bedingt waren, wurden durch systematische, vergleichende Betrachtungen ihres Erhaltungszustands mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) festgestellt. Die beim Vergleich der nicht-alterierten mit den im Labor alterierten Gesteinsproben sichtbaren Veränderungen betreffen bevorzugt die karbona-

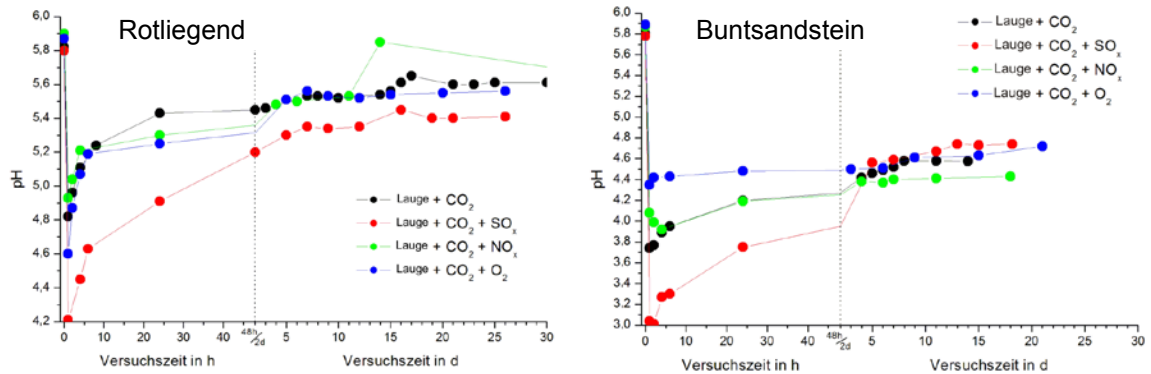


Abb. 15: pH-Wert-Entwicklung in der CO<sub>2</sub>-gesättigten, wässrigen Salzlösung während der Alterationsexperimente mit Sandsteinen des Rotliegend bzw. des Buntsandstein (silikatisch zementiert) mit unterschiedlichen Begleitstoffen.

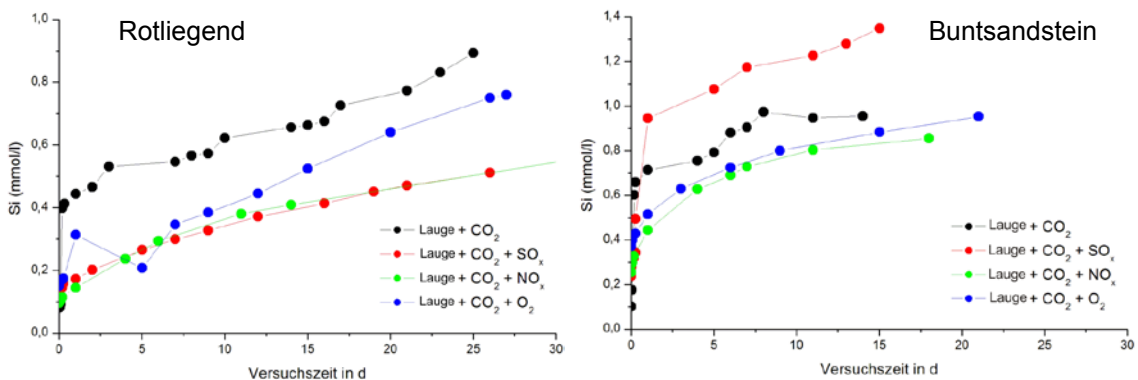


Abb. 16: Geochemische Veränderung der Si-Konzentration in der CO<sub>2</sub>-gesättigten, wässrigen Salzlösung während der Alterationsexperimente mit Sandsteinen des Rotliegend bzw. Buntsandstein (silikatisch zementiert) mit unterschiedlichen Begleitstoffen.

tischen Bestandteile (z. B. (An-)lösung von Kalzit-Zementen in alterierten Proben), sind aber auch an den Oberflächen silikatischer Mineralphasen (z. B. „Ausfransen“ von Tonmineralen (Silikatplättchen) und Anlösung von Kalifeldspäten nach Alteration) zu beobachten. Zudem waren in den experimentell alterierten Proben kleine Körner neugebildeter Karbonatphasen zu sehen (MARBLER et al. 2013).

**Geomechanische Veränderungen** lassen sich beim Vergleich der bereits natürlicherweise stark streuenden Werte folgender Parameter, die an alterierten und nicht-alterierten Gesteinsproben gemessen wurden, veranschaulichen (ERICKSON et al. 2015):

- Festigkeit (ausgedrückt als maximale vom Gestein aufnehmbare, effektive Spannungsdifferenz; ohne Abb.);
- Verformbarkeit (ausgedrückt durch den Verformungsmodul): Abb. 17 zeigt eine Verstärkung der Streuung der Verformbarkeit nach der Alteration;

- Porositätsänderung infolge der unter triaxialer Kompression eintretenden Verformung mit spröder Mikrorissbildung (ausgedrückt als aufnehmbares Porenfluidvolumen an CO<sub>2</sub> + Begleitstoffen bezogen auf die mittlere natürliche Porosität des Gesteins, Abb. 18); SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-enthaltende CO<sub>2</sub>-Gemische als Porenfluid führen zu den relativ größten vom CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemisch erfüllten Porenraumanteilen.

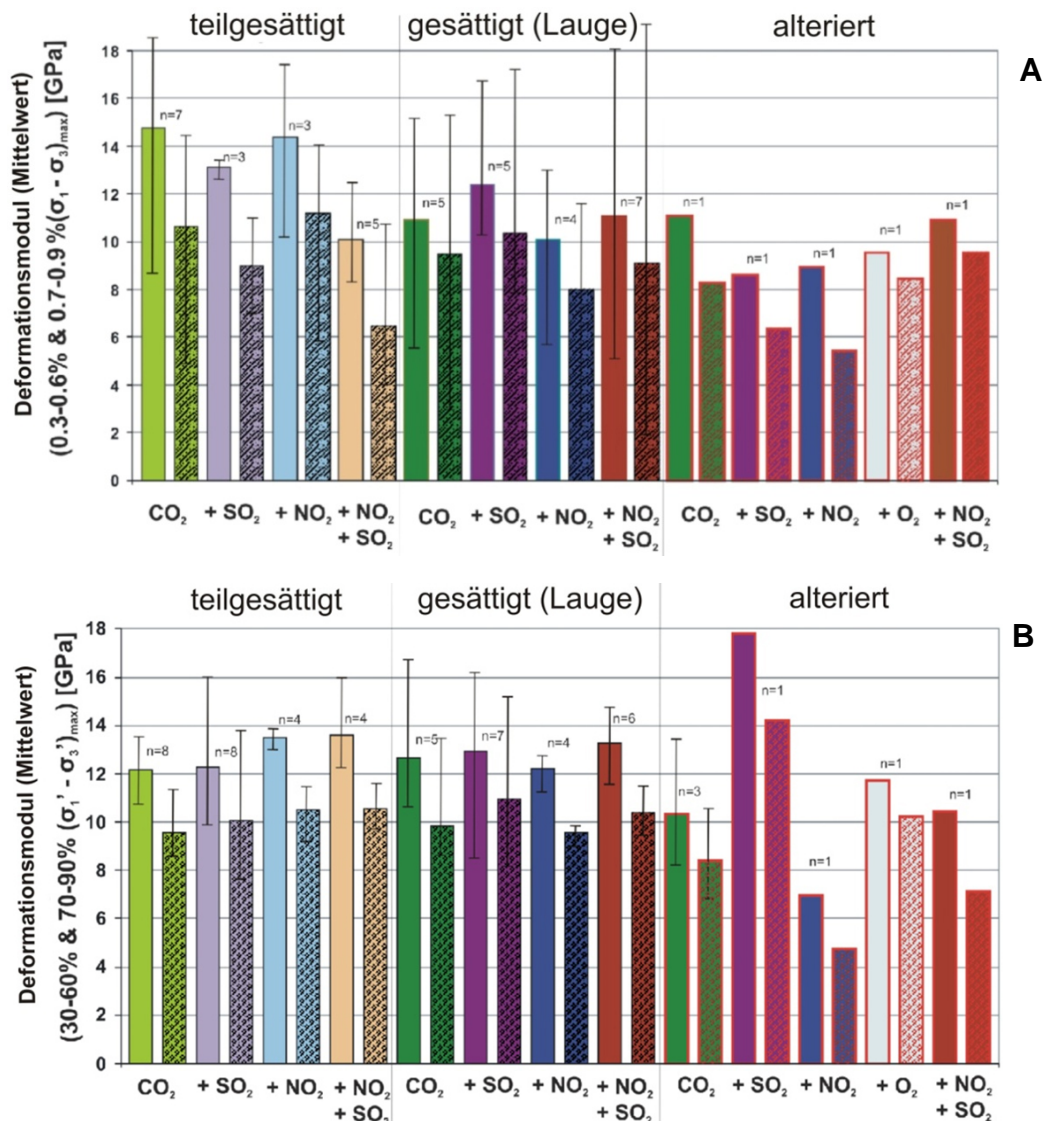


Abb. 17: Variation der Deformationsmodulen unterschiedlich gesättigter, silikatisch gebundener (A) und karbonatisch gebundener (B) Buntsandstein-Proben im Vergleich zu alterierten Einzelproben. Schraffierte Balken zeigen jeweils den Deformationsmodul im Spannungsbereich von 70 – 90 % der maximalen effektiven Differenzspannung ( $0,7 - 0,9 * \Delta\sigma'_{max}$ ), nicht-schraffierte Balken den Deformationsmodul im Spannungsbereich  $0,3 - 0,6 * \Delta\sigma'_{max}$  an.

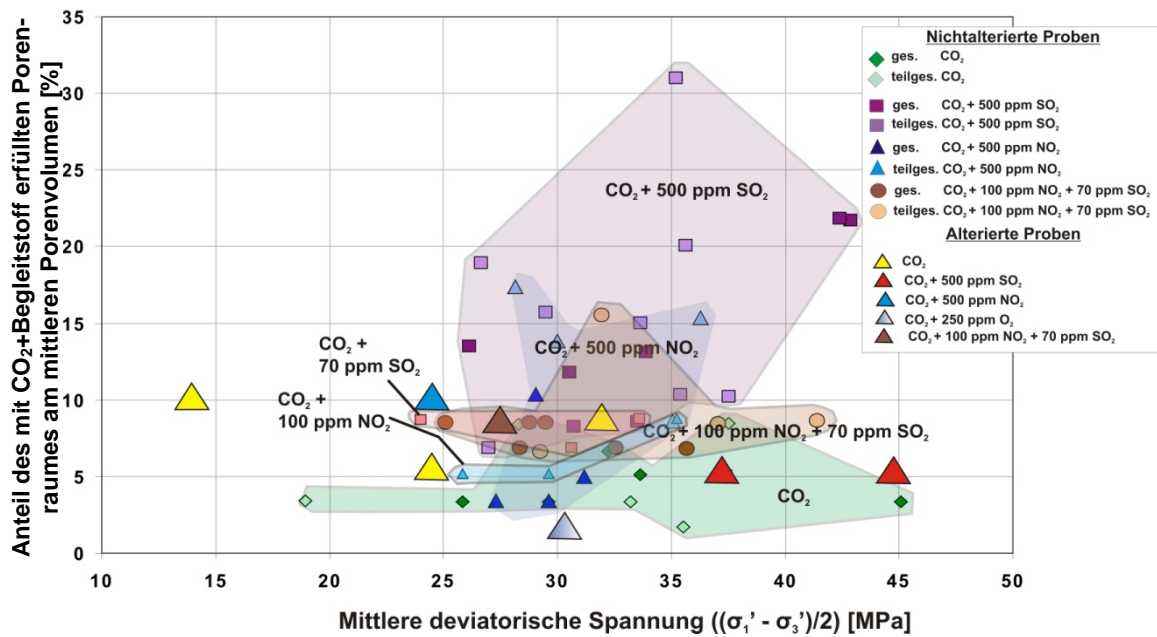


Abb. 18: Relativer Anteil des mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Begleitstoff-Gemischen gefüllten Porenvolumens von nicht-alterierten und alterierten Proben der silikatisch gebundenen Buntsandstein-Proben.

Vor dem Hintergrund der natürlichen Variabilität der Gesteine und der damit einhergehenden Streuung verschiedener Parameterwerte ist es problematisch, die durch künstliche Alteration erzeugten Einwirkungen anhand dieser Parameter abzubilden. Trotz dieser Problematik zeigt sich bei den festigkeitsmechanischen Parametern (z. B. Verformbarkeit), dass Veränderungen im Mineralkornverband während der Experimente stattfinden und Änderungen der Parameterwerte verursachen. Die chemischen Auswirkungen der Alterationsprozesse werden u. a. durch die zeitlichen Entwicklungen der Ionen- bzw. Elementkonzentrationen in der wässrigen Salzlösung offenkundig, die teilweise nach 30 Tagen noch keinen stationären Zustand erreicht haben. Sowohl mikroskopisch feststellbare Unterschiede im Erhaltungszustand der Minerale, welche auf eine (An-)Lösung von Mineralen zurückzuführen ist, als auch die Neubildung von Mineralphasen unterstützen den Befund, dass die Wechselwirkungen zwischen CO<sub>2</sub>-Phase, wässriger Salzlösung und Sandsteinen mit nennenswerten Eigenschaftsänderungen der Sandsteine verbunden sind.

Da die Experimente nur in begrenzter Anzahl und mit eingeschränkter Begleitstoffvariation durchführbar waren, lassen sich quantitative Aussagen nur bzgl. einzelner Messwerte und deren zeitlicher Veränderung treffen. Diese Aussagen sind jedoch hinsichtlich der Gesamtentwicklung möglicher Veränderungen in den Speichergesteinen nicht eindeutig interpretierbar. Die Befunde weisen darauf hin, dass bei längeren Versuchszeiträumen mit noch deutlicher erkennbaren Wechselwirkungen des CO<sub>2</sub> und der Begleitstoffe mit den Sandsteinen zu rechnen ist.

## 9.2 Mögliche geochemische Reaktionen zwischen Mineralen bzw. Gestein, Formationswasser und CO<sub>2</sub> mit Begleitstoffen

Im Projektteil der BGR wurde mit einer Kombination von Modellberechnungen und Experimenten untersucht, welche geochemischen Reaktionen mit welchen Begleitstoffen im Speicher ablaufen und welche Bedeutung diese für die Eigenschaften des Speichergesteins haben können. Qualitativ unterscheiden sich die anhand von Literaturdaten berechneten mittleren Zusammensetzungen der Sandsteine des Oberrotliegend (Szenario A) und des Mittleren Buntsandstein (Szenario B) kaum, wenn das Gesamtgestein betrachtet wird (vgl. Abb. 19). Quantitative Unterschiede sind vor allem in den Gehalten reaktiver Minerale, z. B. einzelner Karbonate und Tonminerale, zu finden. Die in den betrachteten Sandsteinen vorkommenden Minerale können unterschiedliche Auswirkungen auf mögliche geochemische Prozesse bei der geologischen Speicherung von CO<sub>2</sub> haben (Tab. 14). Aus der Gegenüberstellung der möglichen Effekte der vorkommenden Minerale mit denen verschiedener Begleitstoffe (Tab. 15), lassen sich in einem Speicher potenziell auftretende Reaktionstypen ableiten: a) Säurebildung und Minerallösung, b) direkte Fällungsreaktionen, c) Redox-Reaktionen.

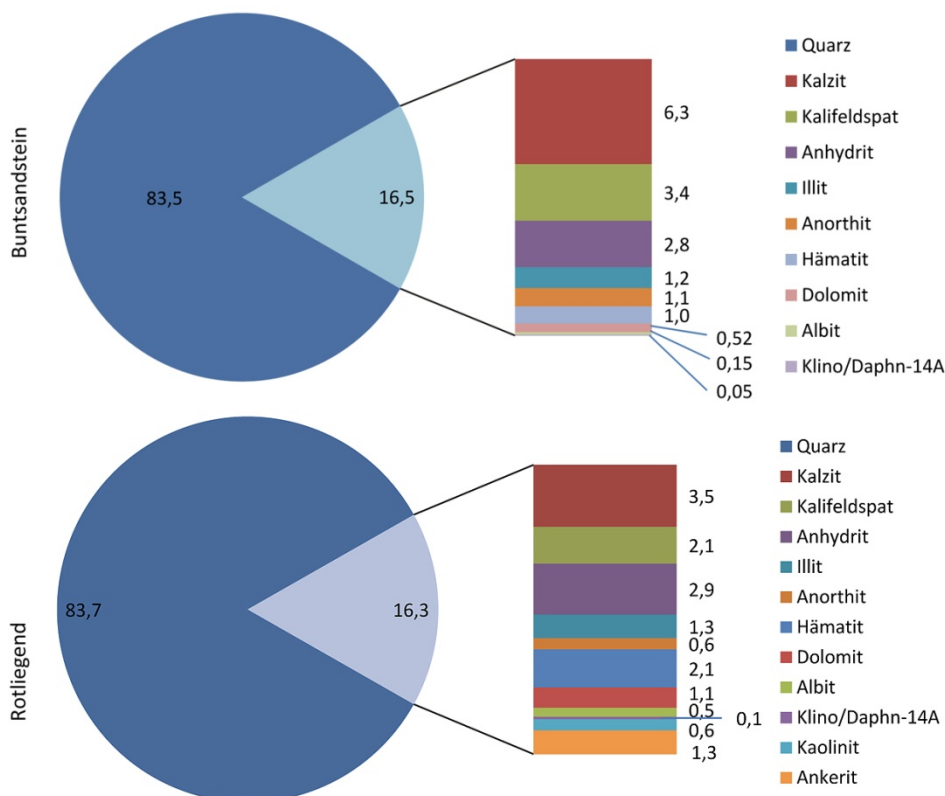


Abb. 19: Anhand von Literaturdaten berechnete, mittlere Zusammensetzung [Mol.-%] von Sandsteinen des Rotliegend (Szenario A) und des Buntsandstein (Szenario B) im Norddeutschen Becken. Die Anteile verschiedener Mineralphasen und Gesteinsfragmente wurden in Anteile solcher Mineralphasen umgerechnet, die in üblichen geochemischen Datenbanken für Modellberechnungen enthalten sind. (Klino/Daphn-14A: Klinochlor/Daphnit-14A)

Tab. 14: Mögliche chemische Effekte verschiedener Minerale bzw. Mineralgruppen bei der geologischen CO<sub>2</sub>-Speicherung.

Mineral bzw. Mineralgruppe	Möglicher Effekt			
	pH-Pufferung	Redox-Aktivität	Edukt für Mineralneubildungen	Senke für CO <sub>2</sub>
Kalzit + Dolomit	+	-	+	+
Siderit	+	+	+	+
Fe-Oxide/-Hydroxide	(+)	+	+	-
Feldspäte	+	-	+	-
Sulfate	-	(+)	+	-
Tonminerale	+	(+)	+	-

„-“ = kein Effekt, „+“ = Effekt, „(+“ = z. T. ein Effekt.

 Tab. 15: Mögliche chemische Effekte verschiedener Begleitstoffe bei der geologischen CO<sub>2</sub>-Speicherung.

Begleitstoff	Möglicher Effekt				
	pH-Wert	Mineral-lösung	Mineral-fällung	Redox-aktivität	Begünstigung der mineralischen CO <sub>2</sub> -Bindung
H <sub>2</sub> S	(-)	-	+	+	-
SO <sub>x</sub>	+	+	+	+	(+)
NO <sub>x</sub>	+	+	-	+	-
O <sub>2</sub>	-	-	+	+	-
H <sub>2</sub>	-	+	-	+	(+)

„-“ = kein Effekt, „(-“ = schwacher Effekt, „+“ = Effekt, „(+“ = z. T. ein Effekt.

### 9.2.1 Batchexperimente und begleitende Modellberechnungen

Den Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten an der BGR bildete die Untersuchung der Lösung von Mineralen und die Ableitung von Lösungsgleichgewichten und -geschwindigkeiten in Batchversuchen mit Mineralseparaten (Kalzit, Dolomit, „Siderit“ (Siderit/Ankerit-Gemisch), Plagioklas, Chlorit, „Illit“ (Illit-Smektit-Mixed-Layer-Mineral) oder Hämatit) in wässriger Salzlösung ( $c_{\text{NaCl}} = 2,5 \text{ mol/L}$ ) und CO<sub>2</sub> sowie einem Begleitstoff (SO<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>). Diese Begleitstoffe wurden als Vertreter Säure bildender bzw. redoxaktiver Begleitstoffe ausgewählt, die in einem CO<sub>2</sub>-Strom aus der Oxyfuel-Technologie enthalten sein können. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 353 bzw. 393 K und bei einem Druck von 20 MPa durchgeführt – Bedingungen, die in einem möglichen geologischen Speicher anzutreffen sein könnten. Vergleichsversuche erfolgten mit reinem CO<sub>2</sub>.

Zu den Batchexperimenten wurden Gleichgewichts- und vereinfachte Transportmodellierungen unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik durchgeführt, um Erkenntnisse für die Planung und Auswertung der Experimente zu erhalten und die momentan nutz-

bare Datengrundlage für geochemische Modellberechnungen exemplarisch zu prüfen. Zur Berechnung der Einlösung des SO<sub>2</sub> in wässrige Salzlösungen wurden Berechnungsansätze nach XIA et al. (1999), RODRIGUEZ-SEVILLA et al. (2002), RUMPF & MAURER (1992), CRANDELL et al. (2010) an die pT-Bedingungen, wie sie in potenziellen Speichergesteinen anzutreffen sind, angepasst, da keine für diese Bedingungen gültige Zustandsgleichung für SO<sub>2</sub> verfügbar ist.

Aus den Batchversuchen und den begleitenden Modellberechnungen ergaben sich folgende wesentliche Ergebnisse:

- Säurebildung (durch SO<sub>2</sub>) beeinflusste die Löslichkeiten und Lösungsgeschwindigkeiten der Karbonate Kalzit und Dolomit nur wenig.
- Redoxreaktionen können zu starker Lösung redoxsensitiver Minerale führen und eine Reihe von Folgereaktionen nach sich ziehen: Im Vergleich zum Experiment mit reinem CO<sub>2</sub> wurde z. B. die Löslichkeit des Eisenkarbonats „Siderit“ durch die Anwesenheit von O<sub>2</sub> (initial 4 Vol.-% im CO<sub>2</sub>) stark erhöht, es wurden Hämatit (als Oxidationsprodukt) sowie eine weitere Ca- und Mangan-haltige Mineralphase neu gebildet. Dagegen wurde in den Versuchen mit den Silikaten „Illit“ bzw. Chlorit nur die Konzentrationen an gelöstem Eisen durch Anwesenheit von O<sub>2</sub> beeinflusst, während die Konzentration-Zeit-Verläufe anderer Elemente in den Experimenten mit und ohne O<sub>2</sub> keine Unterschiede zueinander zeigten.
- Das berechnete Ausmaß der „Siderit“-Lösung und der Hämatit-Bildung wurde über, die im Modell berücksichtigte, d. h. für Reaktionen verfügbare, O<sub>2</sub>-Menge gesteuert.
- Manche Redoxreaktionen konnten nicht den experimentellen Bedingungen entsprechend in den Modellberechnungen nachgebildet werden, da die verwendeten Datenbanken entweder nur Daten zu Ionenaktivitäten bei hoher Salzkonzentration oder nur zu Redox-Reaktionen, nicht aber Daten zu beiden Einflüssen auf die berechneten Reaktionen Fe-haltiger Minerale enthalten.
- In den Berechnungen zu den Experimenten mit den Al-haltigen Silikaten „Illit“, Chlorit und Plagioklas wurden – je nach ausgewählter, neu gebildeter Al-haltiger Mineralphase – die Lösungskonzentrationen an Al (und anderen Ionen) stark über- bzw. unterschätzt.

**Methodenvergleich:** Die Vergleichbarkeit von in Batchversuchen erhobenen Daten wurde anhand eines internationalen Laborvergleichs mit verschiedenen methodischen Ansätzen („GaMin‘11“) untersucht, an dem elf Partner aus sechs Ländern beteiligt waren. Als Beispiel sind die aus den Lösungszusammensetzungen ermittelten mittleren Lösungsraten der untersuchten Mineralstandards („Siderit“, Plagioklas bzw. „Labradorit“,



„Illit“) in wässriger, CO<sub>2</sub>-gesättigter Salzlösung (2,5 mol NaCl/L) in Abb. 20 zusammengestellt. Aus den Ergebnissen wurden Empfehlungen für experimentelle Untersuchungen von CO<sub>2</sub>-Formationswasser-Gesteinswechselwirkungen abgeleitet (OSTERTAG-HENNING et al., in Vorbereitung).

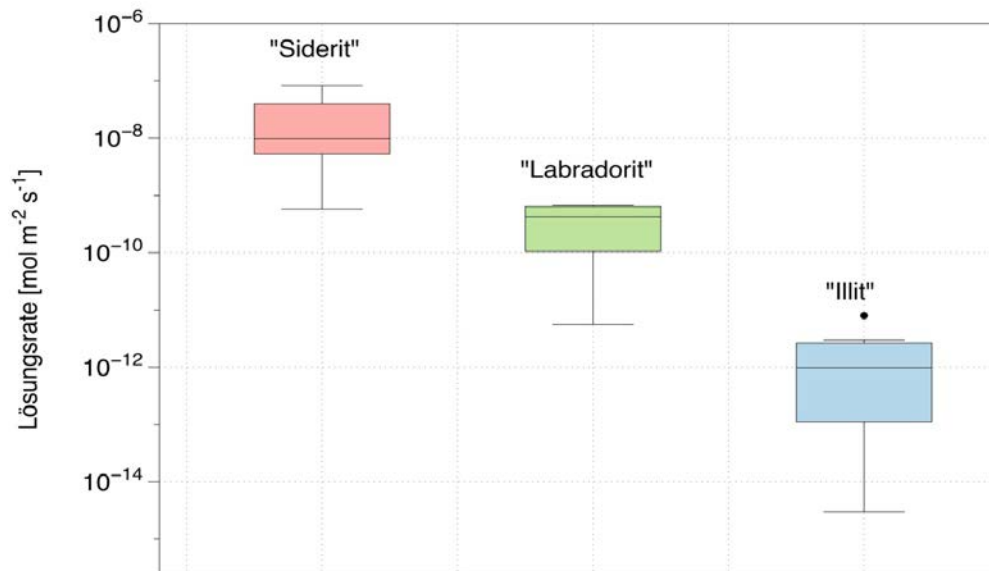


Abb. 20: Von den GaMin'11-Teilnehmern aus den experimentell bestimmten Lösungskonzentrationen abgeleitete Lösungsrate der drei untersuchten Minerale (Box-Whisker-Plot).

**TOF-SIMS-Analytik:** Da der eindeutige Nachweis von Mineralneubildungen, die im Verlauf von Experimenten entstanden sind, häufig kaum möglich ist, wurde im Rahmen eines Auftrags an die Westfälische Wilhelms-Universität Münster der Einsatz der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) zur empfindlichen, ortsaufgelösten Untersuchung von Gesteins- oder Mineraloberflächen erprobt. Die zweifelsfreie Identifizierung von Mineralneubildungen in Versuchen erfolgte über den Nachweis von in Mineralphasen eingebauten, aus der Lösung stammenden Isotopen (<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>18</sup>O-H<sub>2</sub>O) (z. B. RINNEN et al. 2014).

### 9.2.2 Simulationen geochemischer Reaktionen in modellhaften Sandsteinen des Rotliegend (Szenario A) und des Buntsandstein (Szenario B)

Es wurden Berechnungen (Batchansatz) zu geochemischen Reaktionen in Sandsteinen des Buntsandstein und des Rotliegend mit einer anhand von Literaturdaten berechneten, mittleren Zusammensetzung (Abb. 19) bei Anwesenheit der Begleitstoffe SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> durchgeführt, um mögliche (Langzeit-)Prozesse zu identifizieren. In den Modellen erfolgte initial jeweils eine einmalige Zugabe der im Formationswasser lösli-

chen CO<sub>2</sub>- und Begleitstoffmenge. Prozesse, die durch eine kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Injektion über mehrere Dekaden und die Ausbreitung der CO<sub>2</sub>-Fahne im Speicher bedingt sind, wie z. B. die Anreicherung von Begleitstoffen im Formationswasser, wurden nicht betrachtet.

Es zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den in den beiden Sandsteinen auftretenden Mineralreaktionen und deren Zeitlichkeit (z. B. Lösung und Fällung von Karbonaten und Tonmineralen; Tab. 16). Insgesamt wurden für alle untersuchten Begleitstoffe, bezogen auf die Gesamtgesteinsmasse, nur kleine Veränderungen der mineralogischen Zusammensetzung berechnet. Die stärksten Mineralreaktionen wurden in Gegenwart einer hohen SO<sub>2</sub>-Konzentration für das Szenario B (Buntsandstein) berechnet (Variante 2; vgl. Tab. 16). Die ermittelten Reaktionen umfassen vor allem die Lösung bzw. spätere Neubildung verschiedener Karbonate, die Neubildung von Sulfaten und die Lösung von Anorthit und Kalifeldspat sowie die daraus resultierende Neubildung von Albit und Illit.

Tab. 16: Zeitliche Veränderungen der Konzentrationen an Tonmineralen (Σ Chlorit, Illit, Kaolinit) und Karbonaten (Σ Kalzit, Dolomit, Ankerit, Siderit) in den Modellen mit reinem CO<sub>2</sub> und mit CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> der Szenarien A (Rotliegend) und B (Buntsandstein). Es wurden jeweils zwei Berechnungsvarianten der im Formationswasser gelösten SO<sub>2</sub>-Menge berücksichtigt: Variante 1: 0,29 mol SO<sub>2</sub> pro kg Wasser [kgw] (Buntsandstein) bzw. 0,14 mol/kgw (Rotliegend), Variante 2: 2,08 mol SO<sub>2</sub>/kgw (Buntsandstein) bzw. 2,33 mol/kgw (Rotliegend).

	CO <sub>2</sub> -Phase	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>			
				Variante 1		Variante 2	
		Zeit [Jahre]	Tonmineralanteil [Mol.-%]*	Karbonatanteil [Mol.-%]**	Tonmineralanteil [Mol.-%]*	Karbonatanteil [Mol.-%]**	Tonmineralanteil [Mol.-%]*
B: Buntsandstein	0	1,29	6,80	1,29	6,80	1,29	6,80
	1	1,28	6,88	1,28	6,59	1,28	4,18
	10	1,28	7,27	1,28	7,24	1,29	5,40
	100	1,46	7,50	1,48	7,50	1,57	5,86
	1000	2,45	7,81	2,60	7,59	2,63	6,54
	10000	2,37	7,74	2,68	7,65	2,69	6,62
A: Rotliegend	0	2,10	5,99	2,10	5,99	2,10	5,99
	1	2,68	6,58	2,68	6,53	2,68	5,89
	10	2,74	6,64	2,74	6,59	2,74	5,95
	100	2,74	6,64	2,74	6,59	2,74	5,95
	1000	2,74	6,64	2,74	6,59	2,74	5,95
	10000	2,74	6,64	2,74	6,59	2,74	5,95

\*: Tonmineralanteil =  $C_{\text{Tonminerale}} [\text{mol/kgw}] / C_{\text{Minerale}} [\text{mol/kgw}] \times 100$

\*\* Karbonatanteil =  $C_{\text{Karbonate}} [\text{mol/kgw}] / C_{\text{Minerale}} [\text{mol/kgw}] \times 100$

Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> hatte in beiden Szenarien keinen Einfluss auf die berechneten Mineralreaktionen, da die in den Modellen berücksichtigte O<sub>2</sub>-Menge aufgrund der geringen Löslichkeit des O<sub>2</sub> sehr gering war. In gleicher Weise führte die Anwesenheit der geringen, löslichen Mengen an H<sub>2</sub> in den Modellen zu keiner Beeinflussung der ablaufenden Mineralreaktionen im Vergleich zu den Modellen mit reinem CO<sub>2</sub>.

Aufgrund der Ergebnisse der Modellberechnungen für verschiedene Begleitstoffe sind in Gegenwart Säure bildender und oxidierender Begleitstoffe aus der Oxyfuel-Technologie oder dem Post-Combustion-Capture (hier betrachtet: SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) stärkere Reaktionen von Karbonaten und Tonmineralen und damit einhergehend größere Veränderungen der Gesteinseigenschaften, wie z. B. Porosität und Permeabilität, anzunehmen als bei der Speicherung eines aus dem Pre-Combustion-Verfahren stammenden CO<sub>2</sub>-Stroms, der vor allem reduzierende Begleitstoffe enthält (hier betrachtet: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>). Ebenso wird die Anwesenheit Säure bildender und oxidierender Begleitstoffe die langfristige mineralische Bindung des CO<sub>2</sub> stärker beeinflussen als die Gegenwart reduzierender Komponenten im CO<sub>2</sub>-Strom.

Die Ergebnisse weiterer geochemischer Modellberechnungen (u. a. Sensitivitätsanalysen mit veränderter initialer Gesteins- oder Formationswasserzusammensetzung; WALDMANN & RÜTTERS, eingereicht) zeigten, dass abhängig von der genauen Gesteins- und Lösungszusammensetzung unterschiedliche Reaktionspfade zu erwarten sind. Da die Zusammensetzung der natürlichen Sandsteine des Mittleren Buntsandstein und des Oberrotliegend eine große Schwankungsbreite aufweist, können aus den durchgeführten Modellberechnungen keine allgemeingültigen Aussagen für die Auswirkungen der untersuchten Begleitstoffe auf Sandsteine der betrachteten Formationen gemacht werden. Hierzu sind jeweils standortspezifische Untersuchungen notwendig.

Den möglichen Auswirkungen redoxaktiver Begleitstoffe ist bei der Bewertung eines möglichen Speicherstandortes besondere Beachtung zu schenken, da sich in den Experimenten gezeigt hat, dass Redoxreaktionen eine Reihe von Folgereaktionen nach sich ziehen können. Zudem ist die für Mineralreaktionen verfügbare Begleitstoffmenge ein wesentlicher Kontrollfaktor für das Ausmaß möglicher Auswirkungen der Begleitstoffe auf die ablaufenden geochemischen Reaktionen. Daher müssen zur Eingrenzung der Begleitstoffkonzentrationen solche Prozesse im Rahmen einer Standortbewertung berücksichtigt werden, die die Ausbreitung verschiedener Begleitstoffe im Speicher, deren Übergang in das Formationswasser und somit deren Verfügbarkeit an verschiedenen Orten des Speichers kontrollieren.

## 10 Zusammenfassende Betrachtungen und Ausblick

Im Projekt COORAL wurden die Einflüsse verschiedener Begleitstoffe entlang der gesamten CCS-Prozesskette untersucht. Die verschiedenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms die einzelnen Glieder der CCS-Prozesskette, abhängig von diversen anlagen- bzw. standortspezifischen Parametern, in komplexer Weise beeinflusst.

Für einen Teil der im Projekt untersuchten Aspekte, wie z. B. die Beeinflussung des Phasenverhaltens und der Transporteigenschaften, die Pipelineauslegung und die Injektion, war der CO<sub>2</sub>-Anteil in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strömen entscheidend, während die Art und die Menge der enthaltenen Begleitstoffe (bei gleicher Gesamtreinheit) einen untergeordneten Einfluss auf den Prozess/Aspekt hatte. Im Gegensatz dazu bestimmt die An- oder Abwesenheit spezifischer Begleitstoffe bzw. deren Kombinationen z. B. die Materialauswahl in den einzelnen Gliedern der Transport- und Injektionskette, um Korrosion (vor allem durch Säurebildung und -kondensation) zu vermeiden. Ebenso sind die möglichen geochemischen Reaktionen in einem geologischen Speicher von der Art und Menge der Begleitstoffe sowie von vielen weiteren Einflussparametern abhängig. Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren und der im Vergleich zu technischen Anlagen großen natürlichen Schwankungsbereite vieler Parameterwerte sind Aussagen zum Einfluss verschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme auf die Belastbarkeit eines Speichers und die Wirksamkeit der CO<sub>2</sub>-Speicherung umso konkreter möglich, je besser der betrachtete Speicher charakterisiert ist. Jedoch sind bisher keine Anforderungen an einen Kohlendioxidspeicher festgelegt worden (vgl. Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG, § 25, Abs. (1) Satz 1), an denen die Wirksamkeit der CO<sub>2</sub>-Speicherung und die Belastbarkeit eines Speichers geprüft werden können. Die Festlegung solcher Anforderungen, unter Einbeziehung von Praxiserfahrungen aus Pilot- und Demoprojekten zur CO<sub>2</sub>-Speicherung, würde eine genauere Eingrenzung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung für die geologische Speicherung erlauben.

Neben der Eingrenzung der Art der Begleitstoffe und deren Mengen für die CO<sub>2</sub>-Speicherung ist für eine weitere Optimierung der CO<sub>2</sub>-Strom-Zusammensetzung entlang der gesamten CCS-Prozesskette eine Gesamtkostenbetrachtung bzw. -optimierung unter Berücksichtigung aller beteiligten Glieder einer jeweils technisch abgestimmten CCS-Kette nötig.

Für eine Zusammenführung verschiedener CO<sub>2</sub>-Ströme in ein (über-) regionales Pipelinennetz und die Nutzung einer gemeinsamen Speicherinfrastruktur entsprechend den energiepolitischen Vorstellungen der EU-Kommission (COM (2010) 677/4) gilt es zudem zu klären, welche Auswirkungen zeitliche Variationen von Massenstrom und Zusammensetzung eines vereinten CO<sub>2</sub>-Stroms auf das System Transport – Injektion – Speicher haben.

## 11 Veröffentlichungen, Schlussberichte und Tagungsbeiträge des Projekts COORAL

### Veröffentlichungen – Stand: Juni 2015

- ERICKSON, K.P., LEMPP, CH. & 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. – Environmental Earth Sciences, DOI 10.1007/s12665-015-4437-0.
- GOLDSCHMIDT, D., MATSCHKE, A., KLENK, A., PARDEMANN, R., KOWNATZKI, S. & KEMPKE, V. (2010): Neue Kraftwerke mit fossilen Brennstoffen – Energieeffizient und umweltschonend. BINE Themeninfo II/2010.
- HEESCHEN, K., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & STADLER, S. (2011): Importance of co-captured gases in the underground storage of CO<sub>2</sub>: Quantification of mineral alterations in chemical experiments. – Energy Procedia, **4**: 4480-4486.
- HOLLÄNDER, N. (2010): Untersuchung des Korrosionsverhaltens von metallischen Werkstoffen in Kohlendioxidatmosphären mit definierten Wassergehalten. – 93 S., Diplomarbeit, Technische Hochschule Wildau.
- JESCHKE, S. (2014): CCS-Technologie vom Kraftwerk bis in den Speicher: Grundlagenuntersuchung und Bewertung. – 265 S., Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg; ISBN: 978-3-8439-1503-8.
- JESCHKE, S. & EGGERS, R. (2013): Experimentelle Ermittlung von Permeabilitäten für die Durchströmung von salinen Aquiferen mit CO<sub>2</sub>. – Chemie Ingenieur Technik, **85**: 1605-1611.
- KATHER, A. & KOWNATZKI, S. (2011): Assessment of the different parameters affecting the CO<sub>2</sub> purity from coal fired oxyfuel process. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **5** (S1): S204-S209.
- KRANZMANN, A., NEDDEMEYER, T., RUHL, A.S., HÜNERT, D., BETTGE, D., ODER, G. & SALIWAN NEUMANN, R. (2011): The challenge in understanding the corrosion mechanisms under oxyfuel combustion conditions. – International Journal of Greenhouse Gas Control, **5**: 168-178.
- LEMPP, CH. (2013): Wechselwirkungen zwischen scCO<sub>2</sub> und möglichen Speichersandsteinen im Laborexperiment. – Swiss Bulletin für angewandte Geologie, **18**: 29-32; SASEG/SFIG; Basel.

- MARBLER, H., ERICKSON, K.P., SCHMIDT, M., LEMPP, CH. & 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. – *Environmental Earth Sciences*, **69**: 1981-1998.
- OSTERTAG-HENNING, C., RISSE, A., THOMAS, B., ROSENBAUER, R., ROCHELLE, C., PURSER, G., KILPATRICK, A., ROSENQVIST, J., YARDLEY, B., KARAMALIDIS, A., GRIFFITH, C., HEDGES, S., DILMORE, R., GOODMAN, A., BLACK, J., HAESE, R., DEUSNER, C., BIGALKE, N., HAECKEL, M., FISCHER, S., LIEBSCHER, A., ICENHOWER, J.P., DAVAL, D., SALDI, G.D., KNAUSS, K.G., SCHMIDT, M., MITO, S., SORAI, M. & TRUCHE, L. (2014): GaMin'11 – an international interlab comparison for geochemical CO<sub>2</sub>-saline fluid-mineral interaction experiments. – *Energy Procedia*, **63**: 5538-5543.
- OSTERTAG-HENNING, C., RISSE, A., THOMAS, B., ROSENBAUER, R., ROCHELLE, C., PURSER, G., KILPATRICK, A., ROSENQVIST, J., YARDLEY, B., KARAMALIDIS, A., GRIFFITH, C., HEDGES, S., DILMORE, R., GOODMAN, A., BLACK, J., HAESE, R., DEUSNER, C., BIGALKE, N., HAECKEL, M., FISCHER, S., LIEBSCHER, A., ICENHOWER, J.P., DAVAL, D., SALDI, G.D., KNAUSS, K.G., SCHMIDT, M., MITO, S., SORAI, M. & TRUCHE, L. (in Vorbereitung): GaMin'11 – an international interlab comparison for geochemical CO<sub>2</sub>-saline fluid-mineral interaction experiments. – Technical Report.
- PASCHKE, B. (2013): Korrosiver Einfluss von Begleitstoffen im abgetrennten CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksprozessen auf Pipeline- und Verdichterwerkstoffe. – 140 S., Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg; ISBN 978-3-9540-4411-5.
- PASCHKE, B. & KATHER, A. (2012): Corrosion of pipeline materials due to impurities in separated CO<sub>2</sub> from fossil fuelled power plants. – *Energy Procedia*, **23**: 207-215.
- PFENNIG, A., LINKE, B. & KRANZMANN, A. (2011): Corrosion behaviour of pipe steels exposed for 2 years to CO<sub>2</sub>-saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany. – *Energy Procedia*, **4**: 5122-5129.
- PFENNIG, A., SCHULZ, A. & KRANZMANN, A. (2013): Influence of pressure, CO<sub>2</sub> and chromium-content of injection pipe steels on the reliability of a saline aquifer water CCS-site in the Northern German Basin. – *Energy Procedia*, **37**: 5754-5763.
- PFENNIG, A., ZASTROW, P. & KRANZMANN, A. (2013): Influence of heat treatment on the corrosion behaviour of stainless steels during CO<sub>2</sub>-sequestration into saline aquifer. – *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **15**: 213–224.

- PFENNIG, A., WOLF, M., WIEGAND, R., KRANZMANN, A. & BORK, C-P. (2013): Corrosion fatigue behavior and S-N-curve of X46Cr13 exposed to CCS-environment obtained from laboratory in situ-experiments. – *Energy Procedia*, **37**: 5764-5772.
- RINNEN, S., GRÖGER-TRAMPE, J., OSTERTAG-HENNING, C. & ARLINGHAUS, H. (2014): Dissolution and precipitation processes at mineral grains studied with ToF-SIMS mapping. – *Surface and Interface Analysis*, **46** (S1): 330-333.
- RUHL, A.S. & KRANZMANN, A. (2012): Corrosion in supercritical CO<sub>2</sub> by diffusion of flue gas acids and water. – *The Journal of Supercritical Fluids*, **68**: 81-86.
- RUHL, S. & KRANZMANN, A. (2012): Corrosion behavior of various steels in a continuous flow of carbon dioxide containing impurities. – *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **9**: 85-90.
- RUHL, A.S. & KRANZMANN, A. (2013): Investigation of corrosive effects of sulphur dioxide, oxygen and water vapour on pipeline steels. – *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **13**: 9-16.
- RUHL, A.S. & KRANZMANN, A. (2013): Investigation of pipeline corrosion in pressurized CO<sub>2</sub> containing impurities. – *Energy Procedia*, **37**: 3131-3136.
- RUHL, A.S., GOEBEL, A. & KRANZMANN, A. (2012): Corrosion behavior of various steels for compression, transport and injection for carbon capture and storage. – *Energy Procedia*, **23**: 216-225.
- RUHL, A.S., GOEBEL, A., KÜHN, H.J. & KRANZMANN, A. (2013): Materials testing under mechanical stress, pressure and turbulent flow of impure supercritical CO<sub>2</sub>. – *Materials Testing*, **55**: 158-162.
- RÜTTERS, H. (2011): Anforderungen an die Reinheit des Kohlendioxids bei der Abscheidung und geologischen Speicherung. – *GDCh-Wochenschau*, **27/2011**; <http://www.aktuelle-wochenschau.de/>.
- RÜTTERS, H. (2012): Eine Frage der Reinheit Abscheidung und geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>. – *HighChem Hautnah – Aktuelles aus der Bauchemie*, **VII**: 26-27.
- WALDMANN, S. & RÜTTERS, H. (eingereicht): Geochemical effects of SO<sub>2</sub> during CO<sub>2</sub> storage in deep saline reservoir sandstones of Permian age (Rotliegend) – a modeling approach. – *International Journal of Greenhouse Gas Control*.
- WALDMANN, S., OSTERTAG-HENNING, C., GRÖGER-TRAMPE, J. & NOWAK, T. (2013): Geochemical modeling of mineral alteration due to the presence of sulfur dioxide in the geological storage of CO<sub>2</sub>. – *Procedia Earth and Planetary Science*, **7**: 880-883.

- YEVTUSHENKO, O. & BÄßLER, R. (2011): Corrosion stability of steels for CCS technology. – COORODIA – NACE online publication, Spring 2011;  
[http://events.nace.org/euro/corrodia/Spring\\_2011/industrial-scientific.asp](http://events.nace.org/euro/corrodia/Spring_2011/industrial-scientific.asp).
- YEVTUSHENKO, O. & BÄßLER, R. (2012): Electrochemical studies on pitting corrosion on Cr13 steel exposed to CO<sub>2</sub> and artificial brine with high chloride concentration. – In: BÖLLINGHAUS, T., LEXOW, J., KISHI, T., KITAGAWA, M. (Hrsg.): Materials challenges and testing for supply of energy and resources. – 296 S., Springer-Verlag; Berlin: 45-53.
- YEVTUSHENKO, O. & BÄßLER, R. & PFENNIG, A. (2012): Corrosion behaviour of Cr13 steel in CO<sub>2</sub> saturated brine with high chloride concentration. – Materials and Corrosion, **63**: 517-521.
- YEVTUSHENKO, O., BETTGE, D., BOHRAUS, S., BÄßLER, R., PFENNIG, A. & KRANZMANN, A. (2014): Corrosion behavior of steels for CO<sub>2</sub> injection. – Process Safety and Environmental Protection, **92**: 108-118.
- ZIMMER, S. (2013): Strömungsmechanische Charakterisierung eines Hochdruckkreislaufs zur CO<sub>2</sub>-Korrosion. – 48 S., Bachelor Thesis, Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin.

### **Schlussberichte**

- BETTGE, D., BÄßLER, R., YEVTUSHENKO, O. & KRANZMANN, A. (2014): MINIRISK – Risikominimierung korrosionsbedingter Schäden bei CO<sub>2</sub>-Abscheidung, Transport und Speicherung - Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 60 S., Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; Berlin.
- EGGERS, R. & JESCHKE, S. (2013): Grundlagenuntersuchungen und Modellierung der Systemdaten von aufgereinigten CO<sub>2</sub>-reichen Abgasen aus Kraftwerken mit CCS-Technologien – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 100 S., TU Hamburg-Harburg; Hamburg.
- KATHER, A., PASCHKE, B & KOWNATZKI, S. (2013): Prozessgasdefinition, Transportnetz und Korrosion – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 137 S., TU Hamburg-Harburg; Hamburg.
- LEMPP, CH. (2013): Experimentelle geomechanische und geochemische Kombinationsuntersuchungen – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 121 S., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Halle.



- LUBENAU, U., SCHMITZ, S., ROCKMANN, R., SCHÜTZ, S. & KÄTHNER, R. (2013): Reinheitsanforderungen an CO<sub>2</sub>-Gemische nach der Abscheidung am Kraftwerk auf Basis thermodynamischer und technischer Untersuchung – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 121 S., DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH; Leipzig.
- WALDMANN, S., STADLER, S., NOWAK, T., GRÖGER-TRAMPE, J., HEESCHEN, K., RIßE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & RÜTTERS, H. (2014): Geochemische Reaktionen von CO<sub>2</sub>-Gasgemischen mit Speichergesteinen und Deckschichten – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 292 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover.

#### **Tagungsbeiträge – Stand: Juni 2015**

- BÄßLER, R., YEVTUSHENKO, O. & CARRILLO SALGADO, I. (2012): Corrosion behavior of highly alloyed steels in artificial saline aquifer fluids carbon dioxide containing. – XI. International Conference “Corrosion-2012”, Lviv. (Vortrag)
- BETTGE, D., RUHL, A.S., BÄßLER, R., YEVTUSHENKO, O. & KRANZMANN, A. (2011): Corrosion aspects of materials selection for CO<sub>2</sub> transport and storage. – International Conference on Process Engineering: Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants (ICEPE); Frankfurt/M. (Vortrag)
- BOHRAUS, S., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2013): Corrosion behaviour of a pipeline steel under CCS transport conditions. – European Corrosion Congress (Euro-corr) 2013; Estoril. (Vortrag)
- BOHRAUS, S., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2013): Corrosion testing of pipeline steel in supercritical CO<sub>2</sub> containing SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and water. – 2<sup>nd</sup> International Conference on Materials for Energy; Karlsruhe. (Poster & Vortrag)
- DE LUCIA, M., STADLER, S., RATEITZAK, M. & KÜHN, M. (2011): Evaluating uncertainties in geochemical modelling for CO<sub>2</sub> storage: multivariate sensitivity analysis of database entries. – Geophysical Research Abstracts, **13**: 12020 EGU General Assembly; Wien. (Vortrag)
- ERICKSON, K., LEMPP, CH., MARBLER, H., PÖLLMANN, H. & SCHMIDT, M. (2010): Fluid-rock interaction with impure CO<sub>2</sub>: combined geochemical and geomechanical investigations - first results of COORAL project. – Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (SDGG) **68**: 163. GeoDarmstadt 2010; Stuttgart. (Poster)

- HEESCHEN, K., OSTERTAG-HENNING, C., RISSE, A., STADLER, S. & RÜTTERS, H. (2009): Determining the effects of trace gas components in carbon capture and storage – The project COORAL. – ESF Research Conference „CO<sub>2</sub> Geological Storage: Latest Progress“; Obergurgl. (Poster)
- HEESCHEN, K., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & RÜTTERS, H. (2010): Experimental quantification of mineral alterations caused by co-injected gases in the geological storage of CO<sub>2</sub>. – Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (SDGG) **68**: 228-229. GeoDarmstadt 2010. (Poster)
- HEESCHEN, K., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & STADLER, S. (2010): Importance of co-captured gases in the underground storage of CO<sub>2</sub>: Quantification of mineral alterations in chemical experiments. – 10<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas and Technologies (GHGT-10); Amsterdam. (Poster)
- HEESCHEN, K., RISSE, A., STADLER, S. & OSTERTAG-HENNING, C. (2011): Mineral alterations due to accessory gases in the geological storage of CO<sub>2</sub>. – Mineralogical Magazine, **75**: 1000. Goldschmidt Conference; Prag. (Vortrag)
- HEESCHEN, K., RISSE, A., STADLER, S., OSTERTAG-HENNING, C. & RÜTTERS, H. (2011): Mineral alterations caused by oxidising accessory gases in the geological storage of CO<sub>2</sub>. – GeoMunich „Fragile Earth“; München. (Poster)
- JESCHKE, S. & EGGERS, R. (2011): Ermittlung der Systemdaten (Dichte, Viskosität) für relevante Gasmischungen der CCS-Technologie. – 43. Kraftwerkstechnisches Kolloquium; Dresden. (Poster)
- JESCHKE, S., KÜSTER, T. & EGGERS, R. (2012): Hochdruckverfahrenstechnik bei der Aufreinigung, dem Transport und der Speicherung von CO<sub>2</sub> im Rahmen der CCS-Technologie. – Jahrestreffen der Fachgruppe Hochdruckverfahrenstechnik; Hamburg-Harburg. (Vortrag)
- KOWNATZKI, S., GÜNTHER, C. & KATHER, A. (2011): CO<sub>2</sub> purity in coal fired oxyfuel processes. – 2<sup>nd</sup> Oxyfuel Combustion Conference; Yeppoon/Australien. (Vortrag)
- LEMPPE, CH., PÖLLMANN, H. & MARBLER, H. (2012): Unterschiedliche Wechselwirkungen beim Kontakt zwischen CO<sub>2</sub>-Fluiden: Vergleich zwischen Modellierung und Laborexperiment am Beispiel eines Rotliegend-Sandsteins. – Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (SDGG), **80**: 187. GeoHannover 2012. (Poster)
- MARBLER, H., ERICKSON, K., LEMPP, CH., SCHMIDT, M. & PÖLLMANN, H. (2009): The behaviour of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> mixtures during the storage in deep geological formations. – Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften, **154**. 87. DMG-Jahrestagung; Halle. (Vortrag)

- MARBLER, H., LEMPP, CH., PÖLLMANN, H., ERICKSON, K. & SCHMIDT, M. (2010): Fluid-rock interaction with impure CO<sub>2</sub> by combining geochemical and geomechanical investigations: first results from the COORAL project. – Acta Mineralogica-Petrographica, **6**. IMA General Meeting; Budapest. (Vortrag)
- MARBLER, H., SCHMIDT, M., ERICKSON, K., LEMPP, CH. & PÖLLMANN, H. (2010): Experimental approach to study geomechanical and geochemical rock behaviour during the storage of impure CO<sub>2</sub>: first results of COORAL project. – 88. DMG-Jahrestagung; Münster. (Poster)
- MARBLER, H., LEMPP, CH., ERICKSON, K., SCHMIDT, M. & PÖLLMANN, H. (2011): Geomechanisches Verhalten von Speichergesteinen während der CO<sub>2</sub>-Injektion in tiefe geologische Speicherformationen: Ergebnisse des Projektes COORAL. – 18. Tagung für Ingenieurgeologie und Forum für junge Ingenieurgeologen; Berlin. (Poster)
- MARBLER, H., LEMPP, CH., ERICKSON, K.P., SCHMIDT, M. & PÖLLMANN, H. (2011): Geochemical and geomechanical behaviour of reservoir rocks during the injection of CO<sub>2</sub> in deep geological formations: results of the project COORAL. – Geophysical Research Abstracts, **13**: 5857 – EGU General Assembly; Wien. (Poster)
- MARBLER, H., SCHMIDT, M., ERICKSON, K., LEMPP, CH. & PÖLLMANN, H. (2011): Geochemical and geomechanical effects on sandstones during the exposure to impure CO<sub>2</sub>: an experimental approach. – Joint Meeting DGK, DMG und ÖMG; Salzburg. (Vortrag)
- MARBLER, H., ERICKSON, K., SCHMIDT, M., LEMPP, CH. & PÖLLMANN, H. (2012): The effects of impure CO<sub>2</sub> on reservoir sandstones: results from mineralogical and geomechanical experiments. – Geophysical Research Abstracts, **14**: 7481. EGU General Assembly; Wien. (Poster)
- MARBLER, H., SCHMIDT, M., ERICKSON, K.P., LEMPP, CH. & PÖLLMANN, H. (2012): Geochemical, mineralogical and geomechanical effects of impure CO<sub>2</sub> on reservoir sandstones during the injection and geological storage: an experimental approach. – Mineralogical Magazine, **76**: 2065. Goldschmidt Conference; Montreal. (Poster)
- MAY, F. (2009): Effects of impurities on CO<sub>2</sub> reservoirs. – IEA GHG Oxyfuel Network Workshop; Cottbus. (Vortrag)
- OSTERTAG-HENNING, C. (2010): GaMin'10: Round robin for geochemical gas-saline fluid-mineral interaction experiments. – CO<sub>2</sub>GeoNet Open Forum 2010; Venedig. (Poster)

- OSTERTAG-HENNING, C. (2012): Round robin „GaMin'11“: An international interlab comparison of geochemical batch experiments to study CO<sub>2</sub>-fluid-rock interactions. – CO<sub>2</sub>GeoNet Open Forum 2012; Venedig. (Vortrag)
- OSTERTAG-HENNING, C., GRÖGER-TRAMPE, J., WALDMANN, S. & RÜTTERS, H. (2014): COORAL – CO<sub>2</sub> purity for capture and storage – the geochemical perspective. – „Geotechnologien-Statusseminar: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>“; Leipzig. (Vortrag)
- OSTERTAG-HENNING, C., RISSE, A., THOMAS, B., ROSENBAUER, R., ROCHELLE, C., PURSER, G., KILPATRICK, A., ROSENQVIST, J., YARDLEY, B., KARAMALIDIS, A., GRIFFITH, C., HEDGES, S., DILMORE, R., GOODMAN, A., BLACK, J., HAESE, R., DEUSNER, C., BIGALKE, N., HAECKEL, M., FISCHER, S., LIEBSCHER, A., ICENHOWER, J.P., DAVAL, D., SALDI, G.D., KNAUSS, K.G., SCHMIDT, M., MITO, S., SORAI, M. & TRUCHE, L. (2014): GaMin'11 – an international interlab comparison for geochemical CO<sub>2</sub>-saline fluid-mineral interaction experiments. – 12<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas and Technologies (GHGT-12); Austin. (Vortrag)
- PASCHKE, B., KOWNATZKI, S. & KATHER, A. (2011): Zu erwartende Begleitstoffkonzentrationen im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom eines Oxyfuel Prozesses und deren korrosive Auswirkungen auf Pipeline- und Verdichterwerkstoffe. – 43. Kraftwerkstechnisches Kolloquium; Dresden. (Vortrag)
- PFENNIG, A., BÄBLER, R., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2009): Reliability of steels during injecting of CO<sub>2</sub> in saline aquifer. – 1<sup>st</sup> International Oxyfuel Combustion Conference; Cottbus. (Vortrag)
- RINNEN, S., STROTH, C., RISSE, A., HEESCHEN, K., OSTERTAG-HENNING, C. & ARLINGHAUS, H.F. (2010): Using ToF-SIMS isotope mapping to constrain dissolution/precipitation and redox reactions in experimental CO<sub>2</sub> sequestration studies. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: Supplement 872. Goldschmidt Conference; Knoxville. (Poster)
- RINNEN, S., STROTH, C., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & ARLINGHAUS, H. (2011): Characterization and identification of minerals in rocks by ToF-SIMS and principal component analysis. – *Mineralogical Magazine*, **75**: 1728. Goldschmidt Conference; Prag. (Poster)
- RINNEN, S., STROTH, C., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & ARLINGHAUS, H. (2013): Using TOF-SIMS isotope mapping for studying dissolution and precipitation processes at mineral grains in an experimental CO<sub>2</sub>-sequestration set up. – *Mineralogical Magazine*, **77**: 2065. Goldschmidt Conference; Florenz. (Vortrag)

- RISSE, A., HEESCHEN, K. & OSTERTAG-HENNING, C. (2010): The influence of trace gases in the CO<sub>2</sub> stream on the sequestration in deep saline aquifers - an experimental and modeling approach. – 88. DMG-Jahrestagung; Münster. (Poster)
- RISSE, A. HEESCHEN, K., STADLER, S. & OSTERTAG-HENNING, C. (2011): Alteration of carbonates in saline aquifers due to CO<sub>2</sub> and accessory gases at geological storage conditions. – Mineralogical Magazine, **75**: 1730. Goldschmidt Conference; Prag. (Poster)
- RUHL, A.S., SALIWAN-NEUMANN, R. & KRANZMANN, A. (2011): Comparative identification of corrosion products under CCS conditions by simulated acid droplet corrosion. – IEA 2<sup>nd</sup> Oxyfuel Combustion Conference; Yeppoon/Australien. (Poster)
- RUHL, A.S., SALIWAN-NEUMANN, R. & KRANZMANN, A. (2011): Microscopic 3-D visualization of corrosion effects formed under carbon capture and storage (CCS) conditions. – European Corrosion Congress (Eurocorr) 2011; Stockholm. (Vortrag)
- RUHL, A.S., GOEBEL, A., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2011): Corrosion effects on steels for carbon capture and storage (CCS) applications. – European Corrosion Congress (Eurocorr) 2011; Stockholm. (Poster)
- RUHL, A.S., GOEBEL, A., BETTGE, D. & KRANZMANN, A. (2011): Corrosion behaviour of various steels for compression, transportation and injection. – 6<sup>th</sup> Trondheim CCS Conference (TCCS-6); Trondheim. (Poster)
- RUHL, A.S., BETTGE, D., BOHRAUS, S. & KRANZMANN, A. (2012): Corrosion effects in supercritical CO<sub>2</sub> containing impurities. – 11<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas and Technologies (GHGT-11); Kyoto. (Poster)
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2009): CO<sub>2</sub> purity for capture and storage: COORAL. – „Geotechnologien-Statusseminar: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>“; Aachen. (Poster)
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2010): CO<sub>2</sub> purity for capture and storage: the project COORAL. – CO<sub>2</sub>GeoNet Open Forum 2010; Venedig. (Poster)
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2010): COORAL – CO<sub>2</sub> purity for capture and storage. – „Geotechnologien-Statusseminar: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>“; Jena. (Vortrag)

- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2011): COORAL – CO<sub>2</sub> purity for capture and storage. – „Geotechnologien-Statusseminar: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>“; Potsdam. (Vortrag)
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2012): COORAL – CO<sub>2</sub> purity for capture and storage. – „Geotechnologien-Statusseminar: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>“; Hannover. (Vortrag)
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2013): A matter of purity – requirements for the CO<sub>2</sub> stream purity along the entire CCS chain. – „Geotechnologien-Statusseminar: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>“; Potsdam. (Vortrag)
- RÜTTERS, H., BETTGE, D., EGGERS, R., KATHER, A., LEMPP, CH., LUBENAU, U. & THE COORAL TEAM (2013): A matter of purity – requirements for the CO<sub>2</sub> stream purity along the entire CCS chain. – 7<sup>th</sup> Trondheim CCS Conference (TCCS-7); Trondheim. (Vortrag)
- SCHMIDT, M., PÖLLMANN, H., MARBLER, H., ERICKSON, K. & LEMPP, CH. (2010): Construction of an autoclave system for the study of geochemical/mineralogical rock behaviour under reservoir conditions during the sequestration of CO<sub>2</sub>: first results of the COORAL project. – 88. DMG-Jahrestagung; Münster. (Poster)
- SCHMIDT, M., MARBLER, H., ERICKSON, K. & LEMPP, CH. & PÖLLMANN, H. (2011): Use of an autoclave system for the study of geochemical/mineralogical rock behaviour under reservoir conditions during the geological storage of CO<sub>2</sub>: results of the COORAL project. – Joint Meeting DGK, DMG und ÖMG; Salzburg. (Poster)
- SCHMIDT, M., PÖLLMANN, H., MARBLER, H., ERICKSON, K. & LEMPP, CH. (2011): A new autoclave system for the in situ investigation of carbonation reactions of basic rocks with waste CO<sub>2</sub>. – IODP/ICDP Workshop “Geologic Capture and Storage in mafic and ultramafic rocks”. 11./12.1.2011; Muscat/Oman. (Vortrag)
- SCHMIDT, M., MARBLER, H., ERICKSON, K., LEMPP, CH. & PÖLLMANN, H. (2012): Geochemical and geomechanical effects on reservoir sandstones caused by the reaction of impure CO<sub>2</sub>: an experimental approach to in-situ conditions in deep geological reservoirs. – European Mineralogical Conference; Frankfurt. (Vortrag)
- SIMON, S., BETTGE, D., BOHRAUS, S. & KRANZMANN, A. (2010): COORAL – First results of screening corrosion tests under simulated CCS conditions. – 1<sup>st</sup> International Conference on Materials for Energy; Karlsruhe. (Vortrag)

- STADLER, S., NOWAK, T. & RATEITZAK, M. (2010): Evaluation of trace gas impurities in underground CO<sub>2</sub> storage: geochemical modeling of laboratory experiments to investigate reaction kinetics. – 10<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas and Technologies (GHGT-10); Amsterdam. (Poster)
- STADLER, S., NOWAK, T., HEESCHEN, K., RISSE, A. & OSTERTAG-HENNING, C. (2010): Effects of trace gas components in carbon capture and storage: geochemical experiments and simulation of laboratory-scale brine-rock-CO<sub>2</sub>-trace gas interaction. – Geophysical Research Abstracts, **12**: 1864. EGU General Assembly; Wien. (Poster)
- STADLER, S., RATEIZAK, M., DE LUCIA, M., HEESCHEN, K. & RÜTTERS, H. (2010): Challenges in geochemical modelling for CO<sub>2</sub> storage – thermodynamic and kinetic databases for in-situ conditions. – Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (SDGG), **68**: 526. GeoDarmstadt 2010. (Poster)
- STADLER, S., RISSE, A., HEESCHEN, K., RÜTTERS, H. & OSTERTAG-HENNING, C. (2011): Systematic evaluation of experimental parameters and identification of data gaps for geochemical modeling in the context of geological CO<sub>2</sub> storage. – Geophysical Research Abstracts, **13**: 12270. EGU General Assembly; Wien. (Poster)
- STADLER, S., NOWAK, T., DELUCIA, M. & RÜTTERS, H. (2012): Geochemical modeling in the context of CO<sub>2</sub> sequestration – uncertainties and state-of-play of the description of water-rock interaction. – 5<sup>th</sup> Sino-German Frontiers of Science Symposium; Nanjing. (Poster)
- STADLER, S. & WALDMANN, S. (2013): Modelling the chemical impacts of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in impure CO<sub>2</sub> streams on minerals in Rotliegend sandstones. – 7<sup>th</sup> Trondheim CCS Conference (TCCS-7); Trondheim. (Poster)
- STROTH, C., RINNEN, S., RISSE, A., OSTERTAG-HENNING, C. & ARLINGHAUS, H. (2011): Characterization and Identification of Minerals in Rocks by ToF-SIMS and Principal Component Analysis. – International SIMS Conference 2011; Trento. (Poster)
- WALDMANN, S., GRÖGER-TRAMPE, J., OSTERTAG-HENNING, C. & NOWAK, T. (2013): Geochemical modeling of mineral alterations due to the presence of sulfur dioxide in the geological storage of CO<sub>2</sub>. – Water-Rock Interaction 14; Avignon. (Vortrag)

- WALDMANN, S., NOWAK, T, STADLER, S. & RÜTTERS, H. (2013): SO<sub>2</sub> related mineral reactions in Buntsandstein sandstones during CO<sub>2</sub> storage – a geochemical modeling approach. – IEAGHG Combined Modelling and Risk Management Network Meeting; Trondheim. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O. & BÄßLER, R. (2010): Corrosion studies on piping steels exposed to CO<sub>2</sub> and artificial brines. – European Corrosion Congress (Eurocorr) 2010; Moskau. (Poster)
- YEVTUSHENKO, O. & BÄßLER, R. (2010): Electrochemical studies on pitting corrosion on Cr13 steel exposed to CO<sub>2</sub> and artificial brine with high chloride concentration. – 2<sup>nd</sup> WMRF Workshop for Young Material Scientists; Berlin. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O., BÄßLER, R. & CARRILLO SALGADO, I. (2011): Corrosion behavior of highly alloyed steels during carbon dioxide injection in deep geological aquifer fluids. – European Corrosion Congress (Eurocorr) 2011; Stockholm. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O., CARRILLO SALGADO, I., BOHLMANN, T. & BÄßLER, R. (2011): Corrosion resistance of injection piping steels exposed to CO<sub>2</sub> and saline brine for CCS technology. – NACE Corrosion 2011; Houston. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O., CARRILLO SALGADO, I. & BÄßLER, R. (2012): Corrosion of pipeline steels due to the condensation effects caused by SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> impurities in CO<sub>2</sub>. – European Corrosion Congress (Eurocorr) 2012; Istanbul. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O., BÄßLER, R. & CARRILLO SALGADO, I. (2013): Corrosion resistance of piping steels in circulating supercritical impure CO<sub>2</sub> environment due to moisture, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> impurities. – European Corrosion Congress (Eurocorr) 2013; Estoril. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O., BÄßLER, R. & CARRILLO SALGADO, I. (2013): Material challenge for carbon capture and storage. – crevice corrosion susceptibility of super austenitic stainless steel UNS NO8031 (Alloy 31) and duplex stainless steel S32101 in CO<sub>2</sub> saturated saline brine. – NACE Corrosion 2013; Orlando. (Vortrag)
- YEVTUSHENKO, O., BÄßLER, R. & CARRILLO SALGADO, I. (2013): Corrosion stability of piping steels in a circulating supercritical impure CO<sub>2</sub> environment. – NACE Corrosion 2013; Orlando. (Vortrag)



## Literaturverzeichnis

- BETTGE, D., BÄBLER, R., YEVTUSHENKO, O. & KRANZMANN, A. (2014): MINIRISK – Risikominimierung korrosionsbedingter Schäden bei CO<sub>2</sub>-Abscheidung, Transport und Speicherung - Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 60 S., Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; Berlin.
- BRANDT, F. (1991): Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. – FDBR-Fachbuchreihe Band 1, 2. Aufl.; Essen (Vulkan-Verl.)
- BÖNIG, H. & WESTERHOFF, G. (1990): Planung und Bau von Sauer gasleitungen unter besonderer Beachtung qualitätssicherer Anforderungen. – Erdöl Erdgas Kohle, **106**: 253-258.
- CAMERON, G.R., KATZ, D.C., HULL, J.E., BARKER, D.E., EXXON CO. U.S.A. & EISER, M.W. (1992): Successful inhibition of deep, hot, sour-gas wells. – Journal SPE Production Engineering, **7**: 100-106.
- COM (2010) 677/4 DER EU-KOMMISSION: „Energy infrastructure priorities for 2020 and beyond – a blueprint for an integrated European energy network“; [http://www.energy.eu/directives/com-2010-0677\\_en.pdf](http://www.energy.eu/directives/com-2010-0677_en.pdf).
- COX, J.B. & BABITZKE, E.H. (1989): Completion design for wells with high H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> content. – Society of Petroleum Engineers; Paper No: 19513-MS.
- 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. – Environmental Science and Technology, **44**: 349-355.
- EGGERS, R. & JESCHKE, S. (2013): Grundlagenuntersuchungen und Modellierung der Systemdaten von aufgereinigten CO<sub>2</sub>-reichen Abgasen aus Kraftwerken mit CCS-Technologien - Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 100 S., TU Hamburg-Harburg; Hamburg.
- ERICKSON, K.P., LEMPP, CH. & 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. – Environmental Earth Sciences, DOI 10.1007/s12665-015-4437-0.
- FRADET, A., BROUTIN, P., ODRU, P., SAYSET, S., RUER, J. & GIROD, L. (2007): Technical and economical assessment of CO<sub>2</sub> transportation. – Journal of Pipeline Engineering, **6**: 173-180.
- GERG – GROUPE EUROPÉEN DE RECHERCHES GAZIÈRES (2007): The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. – GERG Technical Monograph TM15 2007.

- HASZELDINE, R.S. (2009): Carbon capture and storage: How green can black be? – *Science*, **325**: 1647-1652.
- IEAGHG (2004): Impact of impurities on CO<sub>2</sub> capture, transport and storage. – IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Report Number PH4/32.
- IEAGHG (2011): Effects of impurities on geological storage of CO<sub>2</sub>. – IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Report Number 2011/4.
- KATHER, A. & KOWNATZKI, S. (2011): Assessment of the different parameters affecting the CO<sub>2</sub> purity from coal fired oxyfuel process. – *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **5**: 204-209.
- KATHER, A., PASCHKE, B. & KOWNATZKI, S. (2013): Prozessgasdefinition, Transportnetz und Korrosion - Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 137 S., TU Hamburg-Harburg, Hamburg.
- KNOFF, S., MAY, F., MÜLLER, C. & GERLING, J.P. (2010): Neuberechnung möglicher Kapazitäten zur CO<sub>2</sub>-Speicherung in tiefen Aquifer-Strukturen. – *Energie-wirtschaftliche Tagesfragen*, **60**: 76-80.
- KSPG: Gesetz zur Demonstration der dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG). In der Fassung vom 24.08.2012: <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/kspg/gesamt.pdf>.
- LEMPP, CH. (2013): Experimentelle geomechanische und geochemische Kombinationsuntersuchungen - Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 121 S., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Halle.
- LOMMERZHEIM, W. (1971): Korrosionschemische Beurteilung von H<sub>2</sub>S-haltigen Gasen. – *Gwf-gas/erdgas*, **112**: 481-485.
- LUBENAU, U., SCHMITZ, S., ROCKMANN, R., SCHÜTZ, S. & KÄTHNER, R. (2013): Reinheitsanforderungen an CO<sub>2</sub>-Gemische nach der Abscheidung am Kraftwerk auf Basis thermodynamischer und technischer Untersuchung – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 121 S., DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH; Leipzig.
- MARBLER, H., ERICKSON, K.P., SCHMIDT, M., LEMPP, CH. & 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. – *Environmental Earth Sciences*, **69**: 1981-1998.
- NAJERA, G. (1986): Maintenance techniques proven on CO<sub>2</sub> line. – *Oil & Gas Journal*, **17**: 55-57.

- OSTERTAG-HENNING, C., RISSE, A., THOMAS, B., ROSENBAUER, R., ROCHELLE, C., PURSER, G., KILPATRICK, A., ROSENQVIST, J., YARDLEY, B., KARAMALIDIS, A., GRIFFITH, C., HEDGES, S., DILMORE, R., GOODMAN, A., BLACK, J., HAESE, R., DEUSNER, C., BIGALKE, N., HAECKEL, M., FISCHER, S., LIEBSCHER, A., ICENHOWER, J.P., DAVAL, D., SALDI, G.D., KNAUSS, K.G., SCHMIDT, M., MITO, S., SORAI, M. & TRUCHE, L. (in Vorbereitung): GaMin'11 – an international interlab comparison for geochemical CO<sub>2</sub> – saline fluid – mineral interaction experiments. – Technical Report.
- PENG, D. & ROBINSON, D. (1976): A new two-constant equation of state. – *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **15**: 59-64.
- REINHOLD, K., MÜLLER, C. & RIESENBERG, C. (2011): Informationssystem Speichergesteine für den Standort Deutschland – Synthese. – 133 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Berlin/Hannover.
- REINICKE, K.M., BAI, M., BOCK, P., FICHTER, C., HOU, Z., KREBS, R., KRETZSCHMAR, H.-J., LUBENAU, U., MEYER, R., RAFIEE, M., ROCKMANN, R., SCHMIDT, M., SCHMITT, G., SCHMITZ, S., TEODORIU, C., WEICHMANN, M.J., WEINLICH, F.H., WERE, P., WUNDRAM, L. & ZHANG, Y. (2013): Well integrity. – In: KÜHN, M. & MÜNCH, U. (2013): CLEAN – CO<sub>2</sub> Large-Scale Enhanced Gas Recovery in the Altmark Natural Gas Field. – GEOTECHNOLOGIEN, Science Report No. 19 (Advanced Technologies in Earth Sciences): 13-52 (Springer).
- RINNEN, S., GRÖGER-TRAMPE, J., OSTERTAG-HENNING, C. & ARLINGHAUS, H. (2014): Dissolution and precipitation processes at mineral grains studied with ToF-SIMS mapping. – *Surface and Interface Analysis*, DOI: 10.1002/sia.5672.
- RODRIGUEZ-SEVILLA, J., ALVAREZ, M., LIMINANA, G. & DIAZ, M.C. (2002): Dilute SO<sub>2</sub> absorption equilibria in aqueous HCl and NaCl solutions at 298.15 K. – *Journal of Chemical & Engineering Data*, **47**: 1339-1345.
- RUMPF, B. & MAURER, G. (1992): Solubilities of hydrogen cyanide and sulfur dioxide in water at temperatures from 293.15 to 413.15 K and pressures up to 2.5 MPa. – *Fluid Phase Equilibria*, **81**: 241-260.
- SCHLUMBERGER (2012): Schlumberger ECLIPSE reservoir simulation software.
- SONG, K.Y. & KOBAYASHI, R. (1987): Water content of CO<sub>2</sub> in equilibrium with liquid water and/or hydrates. – *SPE Formation Evaluation*, **2**: 500-508.
- VDI GESELLSCHAFT (2006): VDI-Wärmeatlas: Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang – 1500 S., 10. Aufl.; Berlin (Springer).
- WALL, T.F. (2007): Combustion processes for carbon capture. – *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**: 31-47.

- WALDMANN, S., STADLER, S., NOWAK, T., GRÖGER-TRAMPE, J., HEESCHEN, K., RIßE, A., OSTERTAG-HENNING, C., RÜTTERS, H. (2014): Geochemische Reaktionen von CO<sub>2</sub>-Gasgemischen mit Speichergesteinen und Deckschichten – Schlussbericht für das Verbundvorhaben COORAL. – 292 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover.
- WALDMANN, S. & RÜTTERS, H. (eingereicht): Geochemical effects of SO<sub>2</sub> during CO<sub>2</sub> storage in deep saline reservoir sandstones of Permian age (Rotliegend) – a modeling approach. – International Journal of Greenhouse Gas Control.
- XIA, J., RUMPF, B. & MAURER, G. (1999): The solubility of sulfur dioxide in aqueous solutions of sodium chloride and ammonium chloride in the temperature range from 313 K to 393 K at pressures up to 3.7 MPa: experimental results and comparison with correlations. – Fluid Phase Equilibria, **165**: 99-119.
- ZITTER, H. (1973): Korrosionserscheinungen an Sauergassonden. – Erdöl-Erdgas-Zeitschrift, **89**: 101-106.

## Tabellenverzeichnis

Tab. Z1: In den Szenarien betrachtete Zusammensetzungen abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Ströme (Gehalte nach Verdichtung). („PreC“: Zusammensetzung aus Pre-Combustion-Capture, „Oxy“: Zusammensetzung aus Oxyfuel-Technologie; O <sub>2</sub> : Sauerstoff, N <sub>2</sub> : Stickstoff, Ar: Argon, H <sub>2</sub> O: Wasser, NO <sub>x</sub> , Stickoxide, SO <sub>2</sub> : Schwefeldioxid, SO <sub>3</sub> : Schwefeltrioxid, H <sub>2</sub> : Wasserstoff, H <sub>2</sub> S: Schwefelwasserstoff, COS: Carbonylsulfid, CH <sub>4</sub> : Methan, CO: Kohlenmonoxid.) .....	7
Tab. Z1: CO <sub>2</sub> stream compositions considered in CCS scenarios (contents after compression). (“PreC”: CO <sub>2</sub> stream composition resulting from pre combustion capture, “Oxy”: CO <sub>2</sub> stream composition resulting from oxyfuel technology; O <sub>2</sub> : oxygen, N <sub>2</sub> : nitrogen, Ar: argon, H <sub>2</sub> O: water, NO <sub>x</sub> : nitrogen oxides, SO <sub>2</sub> : sulfur dioxide, SO <sub>3</sub> : sulfur trioxide, H <sub>2</sub> : hydrogen, H <sub>2</sub> S: hydrogensulfide, COS: carbonyl sulfide, CH <sub>4</sub> : methane, CO: carbon monoxide.) .....	14
Tab. 1: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: BAM. ....	21
Tab. 2: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: BGR. ....	21
Tab. 3: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: DBI. ....	21
Tab. 4: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: IET. ....	21
Tab. 5: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: ITVT. ....	22
Tab. 6: Übersicht über durchgeführte Arbeiten und untersuchte Größen: MLU. ....	22
Tab. 7: Parameter der CCS-Szenarien. ....	25
Tab. 8: In den CCS-Szenarien verwendete Zusammensetzungen abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Ströme (nach Verdichtung; vgl. KATHER et al. 2013). ....	26
Tab. 9: Untersuchte Werkstoffe und deren Haupt-Einsatztemperaturen in den drei Einsatzbereichen „Kompression“, „Transport“ und „Injektion“. ....	27
Tab. 10: „Test“-Zusammensetzung des CO <sub>2</sub> -Stroms für Korrosionsuntersuchungen der BAM. ....	28
Tab. 11: Übersicht über die Ergebnisse der Korrosionsversuche an Werkstoffen für Kompression, Pipeline-Transport und Injektion und abschließende Beurteilung der Einsetzbarkeit der Werkstoffe im Szenario A mit einem CO <sub>2</sub> -Strom der Zusammensetzung „Oxy“. ....	31

---

Tab. 12: Zusammensetzung des in den Korrosionsexperimenten eingesetzten CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemischs in Anlehnung an die CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzung „PreC“ (Tab. 8).....	32
Tab. 13: Zusammensetzung des in den Korrosionsexperimenten des IET eingesetzten CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemischs in Anlehnung an die CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzung „Aufkonzentration“ (Abb. 2).....	33
Tab. 14: Mögliche chemische Effekte verschiedener Minerale bzw. Mineralgruppen bei der geologischen CO <sub>2</sub> -Speicherung.....	62
Tab. 15: Mögliche chemische Effekte verschiedener Begleitstoffe bei der geologischen CO <sub>2</sub> -Speicherung. ....	62
Tab. 16: Zeitliche Veränderungen der Konzentrationen an Tonmineralen (Σ Chlorit, Illit, Kaolinit) und Karbonaten (Σ Kalzit, Dolomit, Ankerit, Siderit) in den Modellen mit reinem CO <sub>2</sub> und mit CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> der Szenarien A (Rotliegend) und B (Buntsandstein).....	65

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Schematisches Flussdiagramm der Arbeiten im Verbundprojekt COORAL entlang der CCS-Prozesskette und Beteiligung der Forschungspartner an den vier Themenfeldern des Verbundprojektes. ....	20
Abb. 2:	Typische Zusammensetzungen abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Ströme (Gehalte nach Verdichtung) für die Technologierouten Post-Combustion-Capture, Oxyfuel und Pre-Combustion-Capture (nach KATHER et al. (2013) und KATHER & KOWNATZKI (2011)). ....	24
Abb. 3:	Bohrungsstandard für CO <sub>2</sub> -Injektionsbohrungen.....	35
Abb. 4:	Mit der Gerg-2004-Zustandsgleichung (GERG 2007) berechnete Fluid-dichten von reinem CO <sub>2</sub> im für die geologische CO <sub>2</sub> -Speicherung relevanten Druck- und Temperaturbereich. ....	41
Abb. 5:	Gemessenes und berechnetes Phasenverhalten in der Nähe des kritischen Punktes für ein Gemisch aus CO <sub>2</sub> (97,081 Vol.-%), O <sub>2</sub> (0,976 Vol.-%), N <sub>2</sub> (1,028 Vol.-%) und Ar (0,915 Vol.-%) (= vereinfachte Zusammensetzung „Oxy“). ....	42
Abb. 6:	Gemessene und berechnete Druckabhängigkeit der Gemischdichten im System CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (ca. 88:6:6, alle Angaben in Vol.-%) bei einer Temperatur von 314 K bzw. 343 K. (VDI: VDI-Wärmeatlas; VDI GESELLSCHAFT 2006).....	44
Abb. 7:	Betriebskostenvergleich für das Szenario A in Abhängigkeit des Pipeline-Eingangsdrucks (Transportdistanz: 50 km, CO <sub>2</sub> -Transport bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur, Eingangsdruck = Auslegungsdruck, CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen: Pre-Combustion = „PreC“ und Oxyfuel = „Oxy“). ....	45
Abb. 8:	Betriebskostenvergleich für das Szenario B in Abhängigkeit des Pipeline-Eingangsdrucks (Transportdistanz: 500 km; CO <sub>2</sub> -Transport im „flüssigen Zustand“, Eingangsdruck = Auslegungsdruck, CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzungen: Pre-Combustion = „PreC“ und Oxyfuel = „Oxy“). ....	46
Abb. 9:	Vergleich der ermittelten Grenzflächenspannungen bei einer Temperatur von 313 K (jeweils H <sub>2</sub> O-gesättigte CO <sub>2</sub> -Phase gegen CO <sub>2</sub> -gesättigte wässrige Phase für reines CO <sub>2</sub> und zwei CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemische (CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -Ar) in Anlehnung an die CO <sub>2</sub> -Strom-Zusammensetzung „Oxy“ mit einem CO <sub>2</sub> -Anteil von 97 % (Mix 1) bzw. 85 % (Mix 2) für verschiedene Salzgehalte). ....	49

Abb. 10: Querschnitt und Aufsicht durch Halbraum eines symmetrischen Modells (Ausschnitt; horizontale Ausdehnung des Gesamtmodells: 1,16 x 10 <sup>12</sup> m <sup>2</sup> , Mächtigkeit des Speicherhorizonts: 55 m (Rotliegend) bzw. 70 m (Buntsandstein)) zur numerischen Simulation der CO <sub>2</sub> -Injektion und -Ausbreitung in einem geologischen Speicher mit generalisierter Schichtenfolge über eine Injektionszeit von 30 Jahren. ....	50
Abb. 11: Szenario Rotliegend – pT-Bedingungen entlang der Injektionsbohrung zu verschiedenen Zeitpunkten bei konstanter Injektion sowie bei Injektionsstopp im Vergleich zu den Phasengrenzen von reinem CO <sub>2</sub> und dem CO <sub>2</sub> -Gemisch der Zusammensetzung „Oxy“ .....	51
Abb. 12: Szenario Buntsandstein – pT-Bedingungen entlang der Injektionsbohrung zu verschiedenen Zeitpunkten bei konstanter Injektion sowie bei Injektionsstopp im Vergleich zu den Phasengrenzen von reinem CO <sub>2</sub> und dem CO <sub>2</sub> -Gemisch der Zusammensetzung „Oxy“ .....	53
Abb. 13: Porositäten und Durchlässigkeitsbeiwerte für H <sub>2</sub> O der untersuchten Sandsteine. ....	54
Abb. 14: Autoklavensystem zur künstlichen Alteration der Sandsteine unter Einfluss von CO <sub>2</sub> -Strömen mit Begleitstoffen (A) und Triaxialprüfanlage zur geomechanischen Gesteinsprüfung unter Einfluss von CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemischen (B).....	56
Abb. 15: pH-Wert-Entwicklung in der CO <sub>2</sub> -gesättigten, wässrigen Salzlösung während der Alterationsexperimente mit Sandsteinen des Rotliegend bzw. des Buntsandstein (silikatisch zementiert) mit unterschiedlichen Begleitstoffen. ....	58
Abb. 16: Geochemische Veränderung der Si-Konzentration in der CO <sub>2</sub> -gesättigten, wässrigen Salzlösung während der Alterationsexperimente mit Sandsteinen des Rotliegend bzw. Buntsandstein (silikatisch zementiert) mit unterschiedlichen Begleitstoffen.....	58
Abb. 17: Variation der Deformationsmodulen unterschiedlich gesättigter, silikatisch gebundener (A) und karbonatisch gebundener (B) Buntsandstein-Proben im Vergleich zu alterierten Einzelproben.....	59
Abb. 18: Relativer Anteil des mit unterschiedlichen CO <sub>2</sub> -Begleitstoff-Gemischen gefüllten Porenvolumens von nicht-alterierten und alterierten Proben der silikatisch gebundenen Buntsandstein-Proben. ....	60
Abb. 19: Anhand von Literaturdaten berechnete, mittlere Zusammensetzung [Mol.-%] von Sandsteinen des Rotliegend (Szenario A) und des Buntsandstein (Szenario B) im Norddeutschen Becken.....	61



Abb. 20: Von den GaMin'11-Teilnehmern aus den experimentell bestimmten  
Lösungskonzentrationen abgeleitete Lösungsraten der drei unter-  
suchten Minerale (Box-Whisker-Plot). .....64