

CO₂Trap - Entwicklung und Bewertung innovativer Strategien zur mineralischen und physikalischen Bindung von CO₂ in geologischen Formationen und der Langzeitdichtigkeit von Deckschichten



Endbericht

Berichtszeitraum 01.04.2005 – 30.03.2008

Meyer, R.⁽¹⁾, Asmus S.⁽²⁾, Azzam R.⁽³⁾, Back M.⁽⁴⁾, Bielinski A.⁽⁵⁾, Busch A.⁽⁶⁾, Bücken, C.⁽⁷⁾, Class H.⁽⁵⁾, Clauser C.⁽¹⁾, Dengel A.⁽⁸⁾, Dogan O.⁽⁵⁾, Dose T.⁽⁷⁾, Ewers J.⁽²⁾, Fernández-Steeger T.⁽³⁾, Jäger, K.⁽⁹⁾, Helmig R.⁽⁵⁾, Kaltwang, H.-J.⁽⁸⁾, Kempka T.⁽³⁾, Kissing H.⁽⁹⁾, Krooss B. M.⁽⁶⁾, Kühn, M.⁽¹⁰⁾, LITtke R.⁽⁶⁾, Peiffer S.⁽⁴⁾, Rehpöhler T.⁽⁹⁾, Schlüter R.⁽¹¹⁾, Stanjek H.⁽¹²⁾, Strobel J.⁽⁷⁾, Thielemann, T.⁽²⁾, Waschbüsch M.⁽³⁾, Volz, H.⁽²⁾

⁽¹⁾ RWTH Aachen, Angewandte Geophysik, Lochnerstraße 4-20, D-52056 Aachen

⁽²⁾ RWE Power AG, Stüttgenweg 2, D-50935 Köln

⁽³⁾ RWTH Aachen, Ingenieurgeologie und Hydrogeologie, Lochnerstraße 4-20, D-52056 Aachen

⁽⁴⁾ Universität Bayreuth, Hydrologie, Universitätsstraße 30, D-95440 Bayreuth

⁽⁵⁾ Universität Stuttgart, Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung, Pfaffenwaldring 61, D-70569 Stuttgart

⁽⁶⁾ RWTH Aachen, Geologie und Geochemie des Erdöls und der Kohle, Lochnerstraße 4-20, D-52056 Aachen

⁽⁷⁾ RWE Dea AG, Formation Evaluation, Überseering 40, D-22297 Hamburg

⁽⁸⁾ Evonik Industries (STEAG Saar Energie AG), St. Johanner Straße 101-105, D-66115 Saarbrücken

⁽⁹⁾ Deutsche Steinkohle AG, Shamrockring 1, D-44623 Herne

⁽¹⁰⁾ GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ), Umwelt-Geotechnik, Telegrafenberg, D-14473 Potsdam

⁽¹¹⁾ Deutsche Montan Technologie GmbH, Am Technologiepark 1, D-45307 Essen

⁽¹²⁾ RWTH Aachen, Ton- und Grenzflächenmineralogie, Wüllnerstraße 2, D-52056 Aachen



GEOTECHNOLOGIEN

Zusammenfassung

Die im vorliegenden Bericht zusammengestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des Verbundprojektes CO2TRAP erarbeitet, an dem verschiedene Universitäten (RWTH Aachen, Universität Bayreuth und Universität Stuttgart) und Industriepartner (RWE Power und RWE Dea, Evonik New Energies GmbH, Deutsche Steinkohle AG - DSK und DMT GmbH) beteiligt waren. Das Projekt wurde im Rahmen des nationalen Forschungsrahmenprogramms Geotechnologien "Erkundung, Nutzung und Schutz des unterirdischen Raumes" durchgeführt und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert sowie von verschiedenen Industriepartnern finanziell unterstützt. Die wissenschaftliche Leitung und Koordination des Verbundprojektes lag beim Lehrstuhl Applied Geophysics and Geothermal Energy des E.ON Energy Research Centers der RWTH Aachen.

Übergreifendes Ziel dieses stark interdisziplinär ausgerichteten Forschungsprojektes war die Entwicklung neuartiger und innovativer Methoden zur mineralogischen und physikalischen Fixierung von Kohlendioxid (CO₂) und anschließender, unterirdischer Speicherung in geothermischen Reservoiren und (stillgelegten) Kohlezechen. Der inhaltliche Schwerpunkt des Projektes lag hierbei in der Entwicklung alternativer CO₂-Speichertechnologien, die durch ihre innovativen Konzepte eine sichere, umweltverträgliche und wirtschaftlich attraktive Alternative zur hydrodynamischen CO₂-Speicherung in salinaren Aquiferen und erschöpften Kohlenwasserstofflagerstätten darstellt. Neben der Erarbeitung wissenschaftlich-technischer Expertise stand bei der Entwicklung dieser neuen und innovativen Technologien vor allem die technologische Machbarkeit und verschiedene wirtschaftliche Aspekte im Vordergrund. Ein weiterer, bedeutender Forschungsschwerpunkt lag in der mineralogischen, geochemischen und petrophysikalischen Charakterisierung gering permeabler Gesteine hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als geologische Barriere. Mittels verschiedenartiger Laborversuche wurden die für den Gastransport wichtigen hydraulischen Gesteinseigenschaften potentieller Abdeckgesteine (caprocks) untersucht, die die Grundlage zur Bewertung der Langzeitbeständigkeit einer geologischen Barriere gegenüber CO₂ darstellen.

Im Rahmen des Projektes wurden zwei alternative Ansätze der unterirdischen Speicherung von CO₂ bearbeitet. Die **Technologie I** „Mineralische Bindung: Ausfällung von gelöstem CO₂ als Calciumcarbonat (CaCO₃) in anhydrit- und feldspatführenden Gesteinsformationen“ untersuchte und bewertete Möglichkeiten der Kombination einer untertägigen CO₂-Speicherung mit dem Betrieb einer geothermischen Heizzentrale. Basierend auf umfangreichen Laborversuchen wurde zudem ein technisch machbares Verfahren entwickelt, mit dem CO₂ durch die Reaktion von Rauchgas mit Flugaschen mineralisch gebunden werden kann.

In der **Technologie II** „Physikalische Bindung: Sorptive Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen an Restkohle und Kohlenstaub“ wurden, basierend auf experimentellen Arbeiten und numerischen Simulationen, Möglichkeiten und Potentiale der sorptiven Bindung von CO₂ an Restkohle und Rückständen aus der Steinkohlenaufbereitung (Flotationsberge) untersucht. Mittels dieser experimentellen Befunde wurden die Speicherpotentiale verschiedener Deutscher Kohlezechen berechnet. Diese Studie beinhaltet außerdem die Bewertung des Potentials einer anschließenden Einlagerung in stillgelegten Kohlezechen.

Ein dritter, ebenfalls sehr bedeutender Forschungsschwerpunkt betraf die **Langzeitbeständigkeit geologischer Deckschichten** gegenüber überkritischem, gasförmigem und in Wasser gelöstem CO₂. Mittels verschiedener Laborversuche konnte ein verbessertes Verständnis über Transportprozesse und das Retentionspotential gegenüber CO₂ in geringpermeablen Tonsteinen gewonnen werden.

Der **vorrangige wissenschaftliche und technische Erfolg** des vorliegenden Projektes liegt in der erfolgreichen Erarbeitung und Bewertung wissenschaftlicher und technischer Expertise, die ein vertieftes und fundiertes Verständnis verschiedener Fixierungs- und Speicherprozesse beinhaltet. Auf dieser Basis können Potentiale und Risiken unterschiedlicher Speicherstandorte bewertet werden. Das neu erarbeitete Verständnis chemisch-mineralogischer und physikalischer Prozesse und die daraus abgeleiteten, den Prozess der CO₂-Fixierung kontrollierenden und limitierenden Faktoren, können erfolgreich auf verschiedene andersartige Speicherlokationen übertragen werden, um im Rahmen von Vorstudien verfügbare Speicherpotentiale abzuschätzen.

1. Technologie I „Mineralische Bindung: Ausfällung von gelöstem CO₂ als Calciumcarbonat (CaCO₃) in anhydrit- und feldspatführenden Gesteinsformationen“. Der wissenschaftliche Schwerpunkt der Technologie I lag in der mineralischen Bindung von CO₂ in der, verglichen mit der hydrodynamischen Speicherung, geochemisch stabileren Form von Calcit (CaCO₃). Im Rahmen zweier standortbezogener Fallstudien, welche die Machbarkeit der Kombination von CO₂-Speicherung und dem Betrieb einer geothermischen Heizzentrale zum Ziel hatten, konnte das Potenzial dieser Umwandlungsprozesses erfolgreich untersucht und bewertet werden. Untersuchungen im Labor zeigten ebenfalls, dass die Umwandlung von Anhydrit in Calcit physikalisch-chemisch durchführbar ist und es durch die Fällungsreaktionen auch nicht zu einer Schädigung des Reservoirs kommt. Ganz im Gegenteil wird eine sukzessive Verbesserung der hydraulischen Leitfähigkeit beobachtet, da Calcit etwas weniger Volumen einnimmt als die gleiche Menge Anhydrit im Gestein.

Basierend auf den oben beschriebenen experimentellen Befunden wurde die technische Machbarkeit einer Kombination aus CO₂-Speicherung und dem Betrieb einer geothermischen Heizzentrale durch eine numerische Simulationsstudie bestätigt. Im Rahmen zweier Fallstudien für die Standorte Allermöhe und Stralsund konnten CO₂-Speicherpotentiale von maximal 210.000 t CO₂ bzw. 325.000 t CO₂ berechnet werden. Die Löslichkeit des CO₂ als auch die des Minerals Anhydrit im salinaren Formationswasser sowie die aus der mineralogischen Umwandlung resultierenden Veränderungen der hydraulischen Reservoirereigenschaften wurden als kontrollierende und das Potenzial dieser Technologie limitierende Faktoren identifiziert. Der abschließende Befund ergab, dass eine industrielle Umsetzung der Kombination von Geothermie und CO₂-Speicherung aufgrund der begrenzten Speicherpotentiale nicht wirtschaftlich ist. Als Ergebnisse dieser Fallstudien konnten verschiedene chemische, physikalische und operative Parameter identifiziert werden, die den Prozess der mineralischen Fixierung von CO₂ beeinflussen bzw. kontrollieren. Hierbei konnte die Löslichkeit von Anhydrit unter Reservoirbedingungen als ein wesentlicher Faktor identifiziert werden, welche mittels umfangreicher Laborexperimente unter Bedingungen, wie sie in geothermischen Reservoiren vorliegen, genauer beschrieben werden kann.

Mittels Batch-Experimenten und Mixed-Flow-Rate (MFR) Experimenten konnten der Prozess der Anhydritlösung sowie dessen Lösungsrate besser verstanden und quantifiziert werden. Die Untersuchung der Anhydritauflösung erbrachte neue Erkenntnisse nach denen sich in einem mittleren Sättigungsbereich stufenförmige Ätzungslöcher (sog. „etch pits“) bilden, die zu einer Vergrößerung der reaktiven Oberfläche führen. Die Kinetik folgt nicht wie bisher angenommen dem allgemeinen Ratengesetz, kann aber mit einem Ratengesetz beschrieben werden, welche die Bildung von Ätzungslöchern berücksichtigt. Mittels der aus den Lösungsversuchen ableitbaren Ratengeleichungen wurde zudem das chemische Reaktionsmodul im Simulationsprogramm SHEMAT erweitert und optimiert.

In einem zweiten experimentellen Ansatz wurde in Reaktorexperimenten die mineralische Bindung von CO₂ (Fixierung von CO₂ in carbonatischen Mineralien) durch die Reaktion von

Rauchgas mit wässrigen Suspensionen aus alkalischen Reststoffen (Flugaschen aus Braun- und Steinkohlen, Stahlschlacken) untersucht. Neben der Bildung von Feststoff-Carbonaten wurde alternativ dazu auch die Verwendung von Braunkohle-Flugaschen zur Erzeugung von Alkalität als pH-Puffer zum späteren Einsatz innerhalb des oben beschriebenen Prozesses untersucht.

Dabei wurde der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter, auf den Reaktionsprozess zwischen CO₂ und basischen Reststoffen identifiziert. Von vorrangiger Bedeutung sind der CO₂-Partialdruck, die Temperatur, die Rührrate und das Fest/Flüssig-Verhältnis der Suspension, weil diese den Stoffaustausch zwischen den Grenzflächen des Drei-Phasen-Systems (Feststoff-, Wasser- und Gas) maßgeblich kontrollieren. Im Bezug auf eine großmaßstäbliche Anwendung und unter Berücksichtigung deutschlandweit verfügbarer Flugaschemengen wurde für diese Technologie ein Speicherpotential von rund 3,5 Mt CO₂ pro Jahr berechnet. Diese Menge entspricht etwa 2 % des jährlich von deutschen Braunkohlekraftwerken emittierten CO₂. Motiviert durch diese Ergebnisse und aufgrund geringer finanzieller und energetischer Aufwendungen wird diese innovative und technisch machbare Technologie zusammen mit einem Industriepartner in einem Folgeprojekt (ALCATRAP) im großtechnischen Maßstab weiterentwickelt (siehe Kap. 1.6).

2. Technologie II „Physikalische Bindung: Sorptive Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen an Restkohle und Kohlenstaub“. Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden verschiedene Möglichkeiten der sorptiven Fixierung und Speicherung von CO₂ an Kohle und Rückständen aus der Kohleaufbereitung untersucht und die damit einhergehenden Speicherpotentiale in stillgelegten Kohlezechen bewertet. Hierbei wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die die CO₂-Sorptionskapazität residualer Kohle und verschiedener Bergbauabfälle (Kohlenstaub und Kohlenschlamm) mit der anschließenden Einlagerung in Abbaubereichen und Zerrüttungszonen stillgelegter Kohlezechen untersucht.

In Laborexperimenten wurden an verschiedenen Probenmaterialien (Kohle, Flotationsberge, Nebengestein) Sorptionsexperimente durchgeführt. Durch die Kombination experimentell gewonnener, physikalisch-chemischer Parameter mit Ingenieurs- und Bergbauinformationen konnte eine verlässliche Machbarkeitsstudie erstellt werden, auf deren Basis die Speicherpotentiale für die CO₂-Injektion in die stillgelegte Zeche Ahlen-Westfalen und die CO₂-Speicherung an Flotationsberge in den im Jahr 2004 aktiven Bergwerken berechnet werden konnten. Es zeigte sich hierbei, dass Tonsteine eine im Vergleich zur Kohle ähnlich hohe Sorptionskapazität ausweisen und somit, wenn auch durch deutlich geringere Zugänglichkeiten eingeschränkt, zum allgemeinen Speicherpotenzial beitragen können. Weiter wurden Möglichkeiten der Synergie und der Machbarkeit einer kombinierten CO₂-Speicherung und Grubengasförderung untersucht, um verstärkte wirtschaftliche Möglichkeiten und Anreize für diese Nischenoption verfügbar zu machen.

In Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart wurde im Rahmen einer numerischen Simulationsstudie der Gasfluss von injiziertem CO₂ in eine Zerrüttungszone einer Zeche untersucht. Hierbei wurde eine enge Verknüpfung zwischen Labordaten und der Simulation angestrebt, um eine möglichst realitätsnahe Darstellung der CO₂ Injektion in stillgelegte Kohlezechen zu erhalten.

Die **wichtigsten Ergebnisse der Technologie II** liegen in der Entwicklung und Erarbeitung neuer wissenschaftlicher und technischer Expertise über die Machbarkeit und die Potentiale der CO₂-Speicherung in stillgelegten Kohlezechen:

- die Weiterentwicklung bestehender Analysetechniken zur Untersuchung von CO₂-Sorptions- und CO₂-Transportprozessen an Kohlen und verschiedenen Tonsteinen;
- die erfolgreiche Durchführung von vergleichenden Inter-Laborversuchen zur Verifizierung der experimentellen Ergebnisse;
- die Zusammenstellung umfangreicher Labor- und Geländedaten als fundierte Datengrundlage für Entscheidungsprozesse;
- die Erfassung, Analyse und Bewertung technischer Unsicherheiten und Risiken, die mit der unterirdischen CO₂-Speicherung in stillgelegten Kohlezechen verbunden sind.

Weiter wurden unter Berücksichtigung experimenteller Befunde und bereits existierender bergmännischer Erfahrungen verschiedene Speicherszenarien systematisch untersucht und bewertet. Hierbei wurden verschiedene Faktoren identifiziert, die die Machbarkeit und die Potentiale der CO₂-Speicherung in stillgelegten Kohlezechen kontrollieren bzw. limitieren. Ebenso wurden verschiedene Prozesse und Parameter identifiziert, deren Quantifizierung sich als schwierig erweist und die somit als Unsicherheiten für Folgeuntersuchungen verbleiben. Hierzu zählt das Wissen über die Existenz und die räumliche Ausdehnung potentieller Migrationswege für Grubengas und CO₂ sowie die Konnektivität potentieller Speicherbereiche im Allgemeinen. Ferner verbleibt ein möglicher Konflikt in der späteren Nutzung der Lagerstätte zur Grubengasförderung.

Basierend auf den im Rahmen des Projektes erarbeiteten Befunden ist eine großmaßstäbliche Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen aus technischer Sicht machbar. Die zu erwartenden Speicherpotentiale (~0,3 Mt CO₂ bis 5 Mt CO₂ für Zeche Westfalen; ~ 3,7 Gt CO₂ im Ruhrgebiet) sind jedoch deutlich geringer als jene, die derzeit den salinaren Aquiferen und erschöpften Kohlenwasserstofflagerstätten zugeschrieben werden.

3. Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten über potentiellen Speicherformationen gegenüber gasförmigem bzw. überkritischem CO₂. Im Rahmen dieses Teilprojektes erfolgten an geringpermeablen Gesteinen Laborexperimente unter in situ-Bedingungen. Mit den daraus abgeleiteten Befunden wurde ein vertieftes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen überkritischen und in Wasser gelöstem CO₂ und geringpermeablen Gesteinen erarbeitet. Einen bemerkenswerten Befund stellt das hohe Sorptionspotenzial für CO₂ einiger Tonsteine dar, welches mit der tonmineralogischen Zusammensetzung und dem Anteil an Tonmineralen (insbesondere von Smektit, Illit und Kaolinit) zusammen hängt. Im Rahmen dieser Versuche wurden im Zusammenhang mit der Reaktion mit überkritischem CO₂ signifikante Veränderungen in der mineralogischen Zusammensetzung einiger Tonsteine festgestellt. Mit der Beschreibung der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Prozesse wurde es möglich, die Abdichtungseigenschaften geringpermeabler Gesteine gegenüber CO₂ genauer zu quantifizieren und die Langzeitbeständigkeit geologischer Barrieren verlässlicher zu bewerten.

Inhalt

Zusammenfassung.....	2
Inhalt.....	6
Teil I.....	8
Einführung und Projektübersicht	8
1. Aufgabenstellung	8
2. Durchführung des Projektes	9
2.1 Planung und Ablauf.....	12
2.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand	14
2.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	16
Teil II.....	18
Wesentliche Ergebnisse.....	18
1. Technologie I – mineralische Bindung: Ausfällung von gelöstem CO ₂ als Calciumcarbonat in Gesteinsformationen, die Calciumsulfat und Feldspäte enthalten..	18
1.1 Geothermie und CO ₂ -Speicherung.....	18
1.2 Laborexperimente.....	20
1.2.1 Lösungskinetik von Anhydrit.....	20
1.2.2 Speicherung von CO ₂ und Erzeugung von Alkalität aus der Reaktion von alkalischen Flugaschen.....	25
1.2.3 Reaktorexperimente zur Plagioklasverwitterung	30
1.2.4 Kerndurchströmungsexperimente unter in-situ Reservoirbedingungen.....	31
1.3 Dateninterpretation.....	34
1.3.1 Geophysikalische Log-Interpretation.....	34
1.3.2 Petrophysikalische Untersuchungen des Allermöhe Kernmaterials	36
1.3.3 Massenbilanzierungen.....	37
1.4 Numerische Simulation	39
1.4.1 Potenzieller Geothermiestandort Stralsund.....	40
1.4.2 Reaktorsimulation	40
1.4.3 Reservoirskala	43
1.4.4 Bohrlochskala.....	44
1.4.5 Mikroskala.....	45
1.5 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick für Technology I.....	46
1.5.1 Geothermie und CO ₂ -Speicherung.....	47
1.5.2 Umwandlung von Anhydrit in Calcit.....	47
1.5.3 Technische Erzeugung potenzieller Alkalitätsquellen	48
1.5.4 Mineralische Bindung von CO ₂ durch die Reaktion mit Flugaschen	48
1.6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit von Technology I.....	49
2. Technologie II – physikalische Bindung: Sorptive Speicherung von CO ₂ in stillgelegten Kohlezechen an Restkohle und Kohlenstaub	51
2.1 Einleitung	51
2.2 Laborexperimente.....	52
2.2.1 Probenauswahl	53
2.2.2 Einzelgas-Sorptionsexperimente.....	54
2.2.4 Mischgas-Sorptionsexperimente	58
2.3 Technologische Überlegungen.....	60
2.3.1 Gasfluss in stillgelegten Kohlezechen.....	60
2.3.2 Konzepte zur untertägigen Speicherung von CO ₂ an Flotationsbergen.....	61
2.3.3 Abschätzung des CO ₂ -Speicherpotenzials in Kohlezechen.....	64

2.3.4 Bewertung einzelner Parameter für die Abschätzung des CO ₂ -Speicherpotenzials.....	67
2.4 Numerische Simulation	68
2.4.1 Numerische Simulation der CO ₂ -Injektion in stillgelegte Kohlezeche.....	68
2.4.2 CO ₂ -Immissionen in den Streb.....	70
2.5 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick für Technologie II	76
2.5.1 Experimentellen Arbeiten	76
2.5.2 CO ₂ -Speicherung an residualer Kohle in stillgelegten Kohlezechen.....	77
2.5.3 CO ₂ -Speicherung an Flotationsbergen in stillgelegten Bereichen von Kohlezechen	78
2.6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit von Technology II	79
3. Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten im Hangenden potentieller Speicherformationen gegenüber gasförmigem bzw. überkritischem CO ₂	80
3.1 Einleitung	80
3.2 Laborexperimente.....	80
3.2.1 CO ₂ -Diffusionsexperimente	80
3.2.2 CO ₂ -Adsorptionsexperimente	81
3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen von Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten.....	81
3.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Untersuchung von Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten.....	81
4. Literatur	82
5. Anhang	88
Anhang 5.1: Projektantrag + Evaluierung und Modifikationen	88
Anhang 5.2: Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes (Vorträge und Poster)	89
Anhang 5.3: Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes (peer reviewed papers)	92
Anhang 5.3.1	92
Anhang 5.3.2	92
Anhang 5.3.3	92
Anhang 5.3.4	92
Anhang 5.3.5	92
Anhang 5.3.6	93
Anhang 5.3.7	93
Anhang 5.3.8	93
Anhang 5.3.9	93
Anhang 5.3.10	93
Anhang 5.3.11	93
Anhang 5.3.12	93
Anhang 5.4: Zusätzliche Berichte (Auftragsarbeiten).....	94
Anhang 5.4.1	94
Anhang 5.4.2	94
Anhang 5.4.3	94
Anhang 5.4.4	94

Teil I

Einführung und Projektübersicht

1. Aufgabenstellung

Eine signifikante Reduzierung anthropogener CO₂-Emissionen wird derzeit von der Mehrheit aller Klimaforscher als unabdingbare und wirksame Maßnahmen angesehen, eine nachhaltige und irreversible Veränderung des Weltklimas zu vermeiden. Emissionsarme und damit klimafreundliche, erneuerbare Energieformen wie die Wind- und Solarenergie oder die Geothermie werden jedoch in der unmittelbaren Zukunft nicht das Potential besitzen, fossile Energieträger wie die Braun- und Steinkohle, Erdöl, Ergas und Biomasse oder Atomenergie zu ersetzen.

Laut Bundesumweltamt wurden im Jahr 2004 in Deutschland rund 850 Mt CO₂ emittiert. Mit der Ratifizierung des Kioto-Protokolls verpflichtete sich die Bundesrepublik Deutschland zur Reduzierung der CO₂ Emissionen um 21% bis zum Jahr 2012, bezogen auf das Referenzjahr 1990. Dies entspricht einer Reduzierung um ca. 15,4 % im Vergleich zum Jahr 1990. Daneben bestehen weitaus ambitioniertere Ziele, die jährlichen Emissionen bis zum Jahr 2040 um weitere 40 % zu reduzieren. Zum Erreichung dieser ehrgeizigen Reduktionsziele wird die industriemaßstäbliche CO₂-Abtrennung und anschließende unterirdische Speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS) derzeit als eine technisch machbare Option angesehen, um die derzeitigen CO₂ Emissionen kurz- bis mittelfristig deutlich zu reduzieren, bis der Großteil des weltweiten Energiebedarfs durch alternative bzw. regenerative Energiequellen gedeckt werden kann. In den vergangenen Jahren wurden in verschiedenen nationalen und internationalen Forschungsprojekten (Rahmenprogramm Geotechnologien, CO₂STORE, GESTCO, CASTOR, GEOCAPACITY) verschiedene Optionen der unterirdischen CO₂-Speicherung erforscht und hierbei die verfügbaren Speicherpotentiale, die geotechnische Machbarkeit sowie ökologische und ökonomische Risiken untersucht und bewertet. Diese Studien konzentrierten sich vorrangig auf (nahezu) erschöpfte Kohlenwasserstofflagerstätten, auf nicht abbaubare Kohleflöze und salinare Aquifere. Letztern wird in Deutschland und auch weltweit das größte Speicherpotential zugeschrieben. Abgesehen von der CO₂-Speicherung in nicht-abbaubaren Kohleflözen wird hierbei die hydrodynamische Speicherung von flüssigem oder überkritischem CO₂ angestrebt, wobei der Großteil des CO₂ lediglich durch kapillare Kräfte gebunden oder durch Lösung im salinaren Formationswasser von Reservoiren gespeichert wird.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden dazu alternativ weitere Speicheroptionen und -technologien zur sicheren und dauerhaften unterirdischen Verbringung von CO₂ entwickelt und deren Potentiale, Kosten und technische Machbarkeit mittels eines integrierten Ansatzes aus Laborexperimenten, allgemeingültigen und standortspezifischen Modellstudien untersucht und bewertet. Durch einen interdisziplinären und integrativen Arbeitsansatz aus verschiedenen Laborexperimenten und sorgsam abgestimmten numerischen Simulationen wurden verschiedene, bisher nicht beachtete oder genutzte Nischenoptionen zur CO₂ Speicherung und deren Potentiale studiert. Der Schwerpunkt der neuartigen und innovativen Forschungsansätze lag hierbei auf der permanenten Immobilisierung, also der chemisch-mineralogischen Fixierung (Technologie I) bzw. der physikalischen Sorption (Technologie II) von CO₂ in unterirdischen Lagerstätten, beispielsweise in geothermisch nutzbaren Reservoiren und stillgelegten Kohlezechen. Weiter sollte auch ein Verfahren der mineralischen Bindung von CO₂ durch die Reaktion von Rauchgas mit Flugaschen (Technologie I) entwickelt werden, welches anschließend in einer industriemaßstäblichen Pilotanlage Anwendung findet. In einem dritten Teilprojekt wurde mittels Laborexperimenten der bestehende Kenntnisstand über die geochemischen und petrophysikalischen Wechselwirkungen gering permeabler Gesteine

(caprocks) mit überkritischem, gasförmigem und in Wasser gelöstem CO₂ erweitert, um damit die Langzeitstabilität geologischer Barrieren besser bewerten und sicher vorhersagen zu können.

2. Struktur und Ablauf des Projektes

Aufgrund der sehr interdisziplinären Fragestellungen des vorliegenden Verbundprojektes wurden verfahrenstechnisch unterschiedlichen Aufgabenbereiche von drei Arbeitsgruppen bearbeitet (siehe Abbildung 1). An allen drei Aufgabenbereichen waren Industriepartner beteiligt.

	RWTH Aachen				Uni Bayreuth	Uni Stuttgart	Industry Partners				
	Applied Geophysics and Geothermal Energy (GGE)	Geology and Geo-chemistry of Petroleum and Coal (LEK)	Engineering Geology and Hydro-geology (LIH)	Clay and Interface Mineralogy (CIM)	Hydrology	Hydraulic Engineering	RWE Dea AG	RWE Power AG	DMT GmbH	DSK AG	Evonic STEAG Saar Energie AG
Technology I mineral trapping	#			#	#		#				
Technology II physical trapping		#	#			#		#	#	#	#
Sealing efficiency	#	#		#							

Abbildung 1: Darstellung der am CO₂TRAP-Projekt beteiligten Forschungsinstitutionen und der Industriepartner und deren Zusammenarbeit

Das Projekt wurde vom Antragsteller, Prof. Dr. C. Clauser (Applied Geophysics and Geothermal Energy, E.ON Energy Research Center, RWTH Aachen) geleitet und von Dr. M. Kühn und Dipl.-Geol. R. Meyer koordiniert. Die einzelnen Aufgabenschwerpunkte wurden von folgenden Personen bearbeitet:

1. Technologie I „Mineralische Bindung: Ausfällung von gelöstem CO₂ als Calciumcarbonat (CaCO₃) in anhydrit- und feldspatführenden Gesteinsformationen“:
 Dr. M. Kühn, R. Meyer, Prof. Dr. C. Clauser, Applied Geophysics and Geothermal Energy, E.ON Energy Research Center, RWTH Aachen
 Prof. Dr. H. Stanjek und Dr. M. Waschbüsch, Ton- und Grenzflächenmineralogie, RWTH Aachen
 M. Back und Prof. Dr. S. Peiffer, Hydrologie, Universität Bayreuth
 Dr. V. Meyn, Institut für Erdölforschung, TU Clausthal (Auftragsnehmer)
 Dr. R. Pechnig, Geophysica Beratungsgesellschaft GmbH, Aachen (Auftragsnehmer)

2. Technologie II „Physikalische Bindung: Sorptive Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen an Restkohle und Kohlenstaub“:

Dr. A. Busch, Dr. B.M. Krooss und Prof. Dr. R. Littke (Geologie und Geochemie des Erdöls und der Kohle, RWTH Aachen)

T. Kempka, Dr. T. Fernández-Steeger, Prof. Dr. R. Azzam (Ingenieurgeologie und Hydrogeologie, RWTH Aachen)

Dr. H. Class, O. Dogan und Prof. Dr. R. Helmig, (Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung, Universität Stuttgart)

Neben finanziellen Beiträgen steuerte die RWE Power AG auch verschiedenartiges Probenmaterial (u. a. Flotationsberge) bei. Die Deutsche Montan Technologie GmbH, DMT stellte für die Projektarbeit gesteinsphysikalische Daten (Permeabilitäten, Porositäten) und Informationen über Kohleabbauengen), Probenmaterial (Kohlen und Tonsteine), Informationen aus internen Berichten und weiterführende Literatur bereit und trug zudem durch ständige Diskussionsbereitschaft zum Projekterfolg bei. Die Deutsche Steinkohle AG DSK stellte ebenfalls Explorationsdaten (Permeabilitäten, Porositäten und Abbauengen) aus internen Berichten und weiterführende Literatur zur Verfügung. Evonik Industries (STEAG Saar Energie AG) stellte neben Probenmaterial (Kohlestäube) auch Daten über Emissionsmengen eines Kraftwerks zur Verfügung.

3. Langzeitbeständigkeit geologischer Deckschichten gegenüber überkritischem, gasförmigem und in Wasser gelöstem CO₂:

Dr. B. Krooss, Dr. A. Busch und Prof. Dr. R. Littke (Geologie und Geochemie des Erdöls und der Kohle, RWTH Aachen)

Prof. Dr. H. Stanjek (Ton- und Grenzflächenmineralogie, RWTH Aachen)

Die Struktur des Projektes sowie die Aufgabenverteilung sind in Abbildung 2 zusammenfassend dargestellt.

Projektstruktur und Aufgabenverteilung
(rot: auf Grund von Mittelkürzung entfallende Arbeiten)

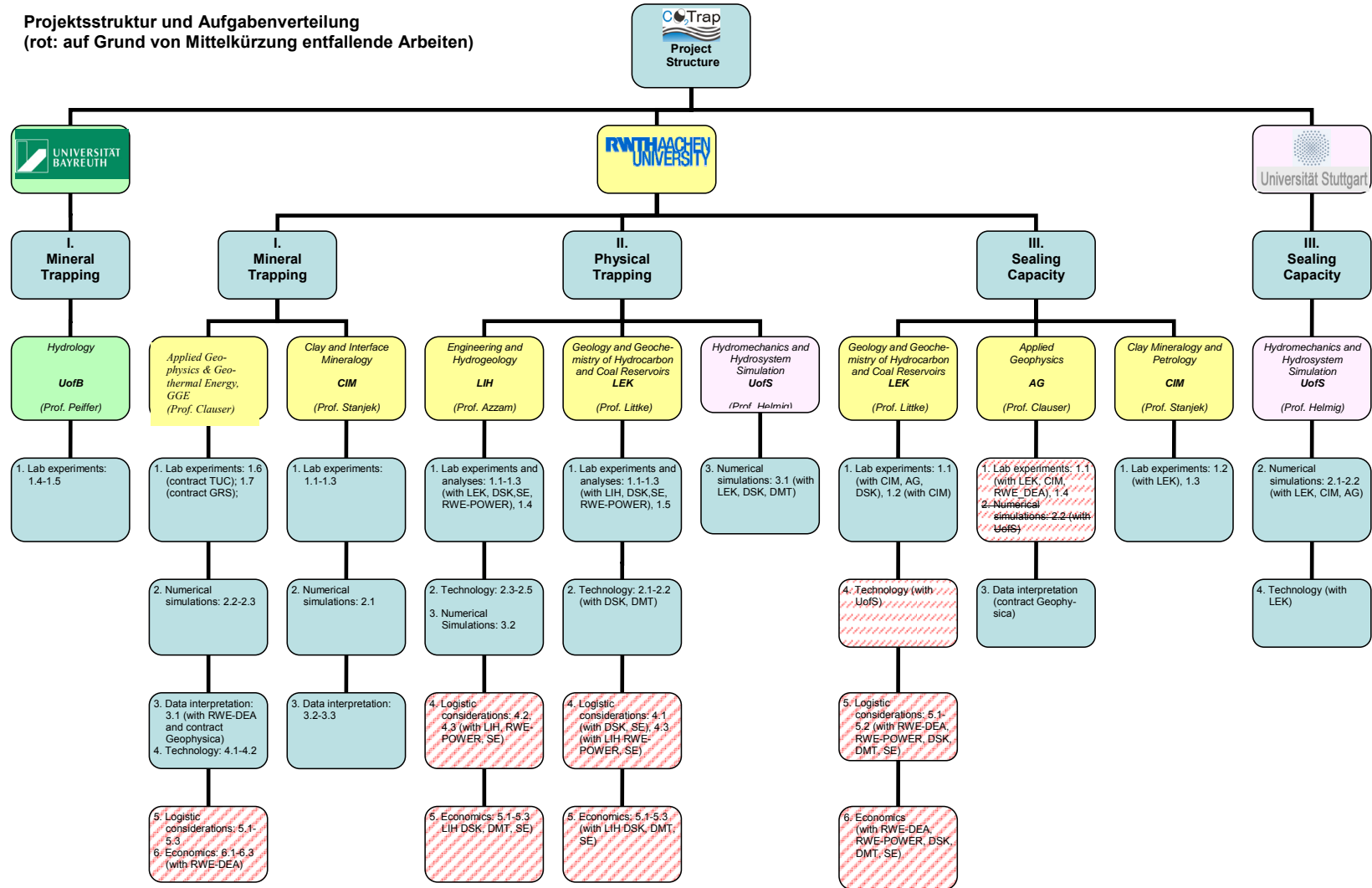


Abbildung 2: Projektstruktur und Aufgabenverteilung. Die rot schraffierten Aufgabenfelder zeigen Aufgabenbereiche, die aufgrund von Mittelkürzungen nicht oder nur im eingeschränkten Umfang bearbeitet wurden.

2.1 Planung und Ablauf

Das Projekt verlief im Wesentlichen nach Plan. Von wenigen Ausnahmen abgesehen wurden die geplanten Meilenstein und somit die angestrebten Projektziele erreicht (Kapitel 1.5, 2.5 und 3.3). Infolge von Mittelkürzung wurden nicht alle im Antrag vorgeschlagenen Aufgaben bearbeitet, insbesondere logistische und ökonomische Fragenstellungen blieben unberücksichtigt (Abbildung 2).

Technologie I

Bei der Untersuchung der Anhydritauflösung kam es durch den Weggang von Frau K. Vosbeck (Ton- und Grenzflächenmineralogie, RWTH Aachen) in die Industrie zu einer erheblichen zeitlichen Verzögerung. Im September 2007 konnten die Lösungsexperimente bei geringeren Untersättigungen von Frau Dr. M. Waschbüsch fortgesetzt werden. Als Folge konnten die Experimente nicht wie geplant im vollen Umfang durchgeführt werden. Dies betrifft die Entwicklung von Umwandlungskinetiken von Anhydrit zu Calcit, aber auch die Lösungskinetiken selbst. Es ist geplant, letzteres über den Förderzeitraum des Projektes hinaus fortzuführen und abzuschließen.

Unterauftrag TU Clausthal / Unterauftrag GRS

Im Rahmen eines Unterauftrages sollten an der TU Clausthal Laborversuche im Gesamtwert von 45.000 € durchgeführt werden. Dr. Volker Meyn vom Institut für Erdöl- und Erdgastechnik konnte, nach zunächst nur zeitlichen Verzögerungen, aufgrund universitäts-interner Gründe in Clausthal den Kooperationsvertrag nicht zum Abschluss bringen (unser Schreiben vom 08.11.2006). Aus Kulanz und auf Grund der langjährigen Zusammenarbeit führte Dr. Meyn freundlicher Weise unentgeltlich einen der geplanten Versuche für uns durch, der sehr gute Ergebnisse erbrachte (siehe Kapitel 1.2.4 im Teil II des Berichts). Um den Umfang der ursprünglich geplanten Versuche aufrecht zu erhalten wurde daraufhin nach Alternativen für die Durchführung des überaus wichtigen Unterauftrags gesucht. Die Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) in Braunschweig erklärte sich bereit, durch Dr. Horst-Jürgen Herbert Vorversuche durchzuführen, die zunächst klären sollten, ob mit den technischen Einrichtungen in Braunschweig vergleichbare und gewinnbringende Ergebnisse erzielt werden können. Hierzu wurde zunächst der Bau einer Versuchsanlage in Auftrag gegeben (Kosten ca. 5.000 €). Wie in unserem Schreiben vom 10.09.2007 erläutert, wurden die Vorversuche durchgeführt, um zu prüfen, ob die Experimente gewinnbringende Ergebnisse liefern würden. Ein Bericht über die durchgeführten Vorversuche liegt nicht vor. In persönlichen Beratungsgesprächen zwischen der RWTH Aachen mit Herrn Dr. Herbert und seinen Mitarbeitern wurde anhand der negativen Befunde der Vorversuche gemeinschaftlich entschieden, den Unterauftrag nicht mehr durchzuführen.

Das Erreichen der Projektziele war dennoch aus zwei Gründen nicht gefährdet. Zum einen liegen verwertbare Ergebnisse der von Dr. Meyn in Clausthal erfolgreich durchgeführten Experimente vor. Zum anderen ergaben die im Projekt durchgeführten Simulationsrechnungen und Massenbilanzen eindeutige Ergebnisse, die in den Kapiteln 1.3.3 und 1.4 im Teil II erläutert werden. Finanzielle Mittel in Höhe von 40.000 EUR wurden daraufhin wieder freigegeben (45.000 EUR waren ursprünglich geplant und 5.000 EUR wurden für die Vorversuche bei der GRS verausgabt).

Technologie II

Von wenigen, im Folgenden aufgeführten Ausnahmen abgesehen wurde dem Arbeitsplan der Technologie II gemäß der Projektplanung gefolgt. Nicht alle der geplanten Mischgas-Sorptionsexperimente wurden jedoch erfolgreich abgeschlossen, da deren Komplexität anfangs unterschätzt wurde. Ferner konnte eine Adaption der Bewetterungseinrichtungen zur Kontrolle des

untertägigen CO₂-Flusses nicht durchgeführt werden, weil die Bewetterung nach der Zechenstilllegung rückgebaut wurde.

Folgende Meilensteine wurden erfolgreich erreicht:

- Probennahme
- Bau einer Sorptionsanlage
- Geotechnische und petrographische Charakterisierung des Probenmaterials (Kohle, Tone und Produkte aus der Kohlenaufbereitung)
- Bestimmung der Einzelgas-Sorptionskapazität (Kohle, Flotationsberge, Tonsteine)
- Konzept des Gasflusses in Kohlezechen
- Numerische Simulation des Gasflusses und der Sorption in Kohlezechen (inkl. Adaption der verwendeten Software durch enge Kooperation zwischen UoS und LEK)
- Numerische Simulation der CO₂ Speicherung an Flotationsberge in Kohlezechen
- Quantifizierung der CO₂ Speicherkapazität in Kohlezechen
- Quantifizierung der CO₂ Speicherkapazität an Flotationsberge

Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten

Aufgrund von Mittelkürzungen (insbesondere Kürzung der Personalkosten) wurden nicht alle im anfänglich erstellten Arbeitsplan angegebenen Arbeitspakete bearbeitet. Teile des ursprünglichen Arbeitspaketes wurden im Rahmen einer Fallstudie durchgeführt, welche CO₂ Diffusions- und CO₂ Sorptionsmessungen an einem australischen Tonstein (Muderong Shale) umfasste, die durch mineralogische Analysen (Röntgendiffraktometrie) ergänzt wurden. Die durchgeführten Messungen wurden durch Vergleichsmessungen an verschiedenen Tonmineralmischungen verifiziert, um das vorhandene Verständnis über Sorptionsprozesse an Tonsteinen zu erweitern und zu quantifizieren. Die gewonnenen Ergebnisse wurden zusammenfassend publiziert.

2.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden an verschiedenen Stellen bedeutende Fortschritte bei der Entwicklung und Bewertung alternativer und innovativer CO₂-Speicheroptionen gemacht.

Technologie I

In Bezug auf die Langzeitsicherheit ist eine Speicherung von CO₂ in mineralischer Form (z. B. Carbonaten) deutlich attraktiver und sicherer als die rein physikalische Rückhaltung in salinaren Aquiferen. Hier verbleibt das Risiko eines Versagens geologischer Barrieren und damit auch das Risiko des Entweichens von eingebrachtem CO₂. Angetrieben wird dieser Prozess durch die Auftriebskräfte, die auf die vergleichsweise geringere Dichte des überkritischen CO₂s wirken. Die **Innovation der Technologie I** basiert auf der Umwandlung calciumhaltiger Minerale, insbesondere von Anhydrit (CaSO₄) in Calcit (CaCO₃), bei der im Formationswasser gelöstes CO₂ mineralisch gebunden wird. Die in Norddeutschland häufig vorkommenden, tief liegenden Aquifere erlauben auch die Nutzung geothermischer Energie (z.B. Meyn, 2003) und stellen auch potentielle CO₂-Speicherreservoirs dar (Meyer et al. 2007, Abbildung 3). Die Permeabilität Anhydrit führender Aquifere kann unter Umständen zu gering sein, um ausreichende Mengen geothermischen Wassers für einen wirtschaftlichen Betrieb einer geothermischen Heizzentrale zu fördern (z.B. Lajcsak und Meyn, 1999). Im Hinblick darauf dürfte die Speicherung von CO₂ unter keinen Umständen zu einer Verschlechterung der hydraulischen Reservoirereigenschaften führen. Unter Berücksichtigung der molaren Volumina und Dichten der Minerale Anhydrit und Calcit sollte sich eine Umwandlung von Anhydrit in Calcit positiv auf Porositäten und Permeabilitäten des Reservoirs auswirken (eine Erhöhung der Porosität um etwa 20 %) und zu einer Abnahme des Festkörpervolumens führen.

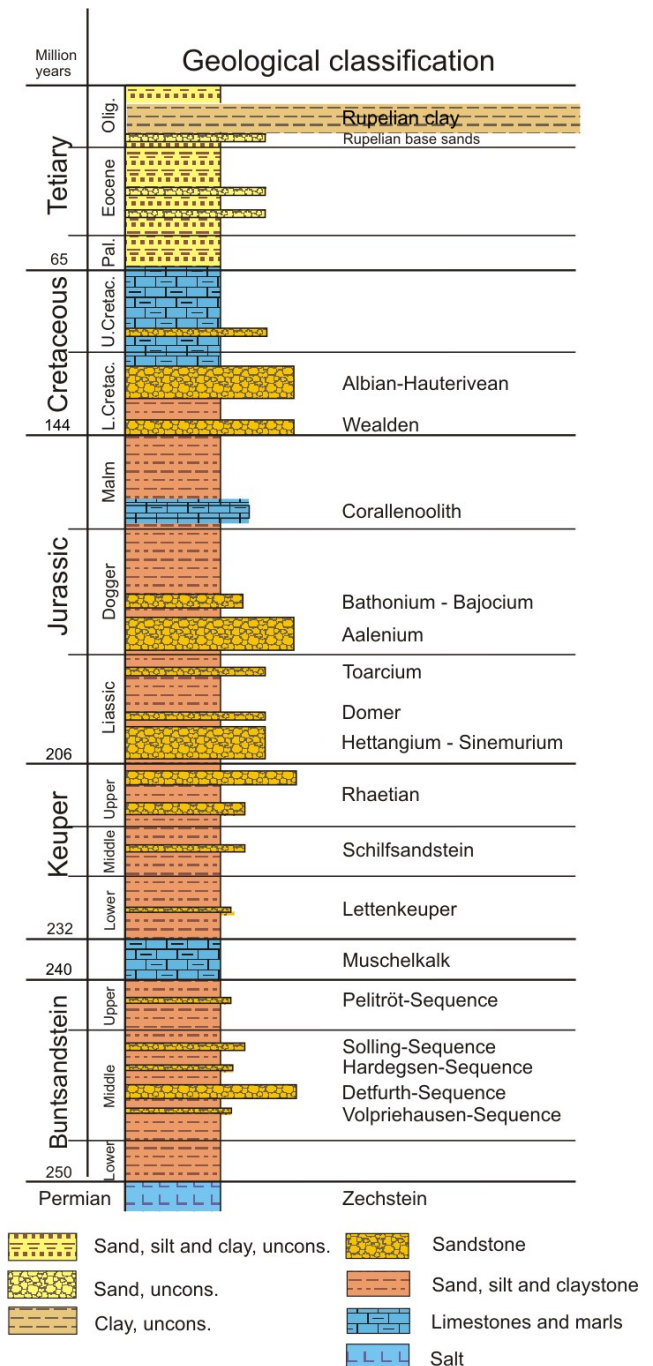


Abbildung 3: Generalisiertes lithostratigraphisches Profil des Norddeutschen Beckens (aus Meyer et al. 2007). Innerhalb des Mesozoikums und Känozoikums befinden sich verschiedene, überregional vorkommende und potentiell zur CO₂-Speicherung geeignete Sandsteinformationen.

Die Arbeitsgruppe der Universität Bayreuth konnte bei der Konzeption der Labor-Batch-Versuche mit Flugaschen bereits auf experimentelle Erfahrung zur Untersuchung chemischer Prozesse in

Abfallmaterialien zurückgreifen (Peiffer et al. 1994). Die umfassenden Vorkenntnisse der Arbeitsgruppe hinsichtlich von Mineralphasenumwandlungs-Reaktionen und –Raten (Regenspurg et al. 2004) konnten im Rahmen der Technologie I daher weiter genutzt und ausgebaut werden. Die Ergebnisse zur umweltrelevanten Bewertung von Flugaschen ergänzten dabei bereits bestehende Studien zu dem Auslaug- und Retardationsverhalten von Metallionen aus belasteten Böden, Sedimenten und Siedlungsabfällen (Becker und Peiffer, 1997 und Hopp et al. 2003).

Das mineralische Bindevermögen von CO₂ auf Basis von primären silikatischen Ausgangsgesteinen und alkalischen Reststoffen wurde seit Veröffentlichung des IPCC-Berichtes (IPCC, 2005) vielfach diskutiert (Huijgen, 2005 und O'Connor et al., 2007). Die Eignung von Braunkohle-Flugaschen aus Verbrennungsprozessen als CO₂-Senke wurde innerhalb des vorliegenden Projektes erstmals untersucht und bewertet. Die Wahl der Prozessbedingungen orientierte sich daran, einen technischen Ansatz zu entwickeln, der die Reaktion einer Flugasche-Suspension mit Rauchgas unter minimalem Energieaufwand ermöglicht. Die Besonderheit des entwickelten Versuchsverfahren ist die gleichzeitige Bestimmbarkeit der gebundenen Feststoff-Carbonatmenge und Gesamt-Alkalinität in der Prozesslösung während des Versuchsablaufes. Damit konnten die notwendigen kinetischen und thermodynamischen Randbedingungen für Ca- und Mg-Carbonate bestimmt werden.

Lösungskinetik von Anhydrit

Die Löslichkeit von in salinärer Lösung synthetisch hergestelltem CaSO₄ mit Anhydritstruktur wurde bereits in früheren Studien untersucht (Blount und Dickson, 1969; Newton und Manning, 2005; Power et al., 1964, 1966). Die Lösungskinetik von Anhydrit im stark untersättigten Bereich ist in vereinzelten Arbeiten beschrieben (Barton und Wilde, 1971; Kontrec et al., 2002). Weiterführende Untersuchungen über die Lösungskinetik von Anhydrit nahe des Lösungsgleichgewichtes lagen zu Beginn des Projektes nicht vor. Zur Untersuchung der Lösungskinetik von Anhydrit wurden daher geeignete Reaktoren für Batch- sowie für Mixed-Flow-Rate-Experimente (MFR) konstruiert. Die Ionenaktivitäten der Lösung von Anhydrit wurden hierbei mit PHREEQC (Parkhurst und Appelo 2000) berechnet.

Technologie II

Eine erste Konzeptstudie zur CO₂ Speicherung in Kohlezechen wurde von Piessens und Duser (2002) im Rahmen des EU-Projektes GESTCO (geological Storage of CO₂ from fossil fuel combustion) erstellt. In dieser Studie wurden erste Perspektiven und Limitierungen dieser Methode aufgezeigt, die im Rahmen der hier bearbeiteten Technologie II weiter untersucht und konkretisiert wurden. Dies gilt insbesondere für experimentelle Arbeiten, ferner für die Quantifizierung der Speicherpotenziale, unter besonderer Berücksichtigung der Komplexität der Ruhr- und Saarbergwerke.

In verschiedenen Laboren im In- und Ausland werden derzeit Hochdruck-CO₂-Sorptionsmessungen unter Lagerstättenbedingungen zwischen 20 °C und 60 °C und 0,1 MPa bis 25 MPa durchgeführt. In einem Interlaborvergleich konnte kürzlich aufgezeigt werden, dass viele, insbesondere die im Hochdruckbereich oberhalb von 6 MPa durchgeführten Messungen, keine aussagekräftigen Ergebnisse erbrachten (Goodman et al., 2007). Innerhalb der Technologie II wurde eine Fülle an solchen Experimenten durchgeführt, die eine sehr gute Reproduzier- und Vergleichbarkeit gewährleisten. Hierbei profitierte das Projekt von der langjährigen Erfahrung der Mitarbeiter auf diesem Gebiet. Somit war es möglich, diese sehr komplexen und zeitaufwändigen Experimente weiterzuentwickeln.

An der Universität Stuttgart wurde ein allgemeingültiges numerisches Modell einer Zerrüttungszone in einer Kohlezeche erstellt, auf dessen Basis der CO₂ Transport innerhalb der Zerrüttungszone

numerisch simuliert wurde. Verschiedene, im Rahmen der Technologie II gewonnene Messwerte flossen als Eingangsparameter in die Simulation ein. Diese numerische Modellstudie einer Zeche ist das bisher einzige bekannte einer solchen untertägigen Struktur und lieferte schon aus diesem Grund wichtige Basisinformationen.

Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten im Hangenden potentieller Speicherformationen gegen gasförmigem bzw. superkritischem CO₂

Krooss et al. (2003) zeigten erstmals, dass auch pelitische Gesteine eine verhältnismäßig hohe Speicherkapazität für CO₂ aufweisen können, die in der Größenordnung der von Kohle liegen kann. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden in der hier vorliegenden Studie an einem australischen Tonstein (Muderong Shale) das Sorptionspotenzial pelitischer Gesteine erarbeitet. Hierbei stellte sich heraus, dass an Tonmineralen relativ große Mengen an CO₂ sorbiert werden können. Diese Eigenschaft, CO₂ sorptiv zu binden, kann unter Umständen das Risiko einer Leckage reduzieren und die nominelle Kapazität des gesamten Speichersystems erhöhen.

Viele der im vorliegenden Projekt durchgeführten Experimente und Befunde sind in der derzeit vorliegenden Literatur kaum beschrieben. Folglich wurde viel mit Sekundärliteratur gearbeitet, insbesondere fanden Erkenntnisse aus der Verfahrenstechnik neue Verwendung. Weiter konnte auf die am Institut ansässige experimentelle Expertise zurückgegriffen werden.

2.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Technologie I

Im Rahmen des CO₂Trap Projektes wurde eine neue Zusammenarbeit mit dem Geologischen Landesamt Hamburg realisiert, welches Eigentümer des Kernmaterials und der Daten der Bohrung Allermöhe 1 ist. Diese wurde im Jahr 1997 bis in die Schichten des Rhätkeupers (3.306 m) vertieft, um eine geothermische Heizanlage zu installieren. Dieses Vorhaben konnte jedoch aufgrund massiver Anhydritzementation im Porenraum und den daraus resultierenden geringen Permeabilitäten und Förderraten nicht umgesetzt werden. Der stark mit sekundärem Anhydrit zementierte Rhät-Sandstein von Allermöhe hat thematisch eine große Bedeutung für das CO₂Trap Projekt. Das Kernmaterial wurde dem Projekt für umfangreiche, petrophysikalische Messungen im Zeitraum von Januar 2006 bis Januar 2008 zur Verfügung gestellt. Am 31.1.2008 wurde das Kernmaterial zurückgegeben und in diesem Rahmen ein wissenschaftliches Kolloquium über die erzielten Ergebnisse am Geologischen Landesamt in Hamburg abgehalten.

Die aussichtsreichen Ergebnisse aus den Laborversuchen zur Karbonatisierung von Braunkohle-Flugaschen führten zur Bildung einer Arbeitsgemeinschaft mit dem Anlagenhersteller Rauschert Verfahrenstechnik GmbH (RVT) und dem Forschungs- und Entwicklungszentrum für Sondertechnologien (FES). Auf Basis dieser interdisziplinären Zusammenarbeit fanden mehrere Arbeitstreffen statt, in denen die Prüfung und Planung der technischen Realisierung des Verfahrens ALCATRAP (ALKaline CARbon TRAPing, vgl. Kap. 1.6) erarbeitet wurden. Zur verfahrenstechnischen Optimierung von Mischtechniken bestand außerdem ein reger Austausch mit der Maschinenfabrik Gustaf Eirich, die eine langjährige Erfahrung im Bereich der industriellen Aufbereitungstechnik besitzt. Die Bereitstellung eines Intensiv-Labormischers ist für weitere

Forschungszwecke an der Universität Bayreuth geplant. Das Institut für Baustoffforschung (FEhS) stellte als weitere Alkalitätsquelle Stahlschlacken sowie zahlreiche Informationen deren Materialeigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten zur Verfügung.

Technologie II

Neben der im Kapitel 2.1 des Teil 1 beschriebenen, engen Kooperation zwischen den Projektpartnern wurde auch mit weiteren Forschungsinstitutionen und Firmen zusammengearbeitet. Eine der Technologie II aus wissenschaftlicher Sicht ähnliche Fragestellung wird derzeit an der Southern Illinois University, USA (Prof. Satya Harpalani) und der Silesian University of Technology, Polen (Marcin Lutynski) bearbeitet. Mit beiden Institutionen, die das Oberschlesische Kohlebecken (Polen) untersuchen, fand ein wissenschaftlicher Austausch statt.

Im Rahmen eines Interlabor-Vergleiches, an dem verschiedene Forschungsinstituten aus Europa (RWTH Aachen), den USA (Oklahoma State University; TICORA Geosciences; U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory), Kanada (University of British Columbia) und Australien (CSIRO Petroleum) beteiligt waren, wurden Standard-Kohleproben unter vorgegebenen Messbedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind publiziert (siehe Anhänge 5.2 und 5.3).

Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten

Im Rahmen der mineralogischen und petrophysikalischen Charakterisierung des Australischen Tonsteins Muderong Shale kam es zu einer engen Kooperation mit Dr. David Dewhurst (CSIRO Petroleum, Australien). Dr. Dewhurst stellte wichtige petrophysikalische Parameter zur Verfügung, die in der hier bearbeiteten Studie Verwendung fanden. Die Ergebnisse wurden gemeinsam publiziert (siehe Anhänge 5.2 und 5.3).

Teil II

Wesentliche Ergebnisse

1. Technologie I – mineralische Bindung: Ausfällung von gelöstem CO₂ als Calciumcarbonat in Gesteinsformationen, die Calciumsulfat und Feldspäte enthalten

1.1 Geothermie und CO₂-Speicherung

Der neuartige Ansatz dieses Projekts ist die Sequestrierung von CO₂ nicht nur durch hydrodynamischen Einschluss innerhalb eines Reservoirs, sondern durch die Überführung von gelöstem CO₂ in die geochemisch stabilere Form Calcit (Abbildung 4). Durch die Auflösung von calciumreichen Mineralen (z.B. Anhydrit) werden gelöste Ca²⁺-Ionen im Formationswasser bereitgestellt. Die für die Umwandlung erforderliche Alkalität entsteht durch die Alteration von Feldspäten und kann beispielsweise durch den Einsatz von Flugaschen erzeugt werden.

Die Attraktivität dieser Technologie liegt in der Erhöhung der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit geothermischer Anlagen durch die Erzielung eines monetären Gewinns aus dem Emissionshandel mittels zusätzlicher Speicherung von CO₂ (Kühn und Clauser 2006, Anhang 5.3.9).

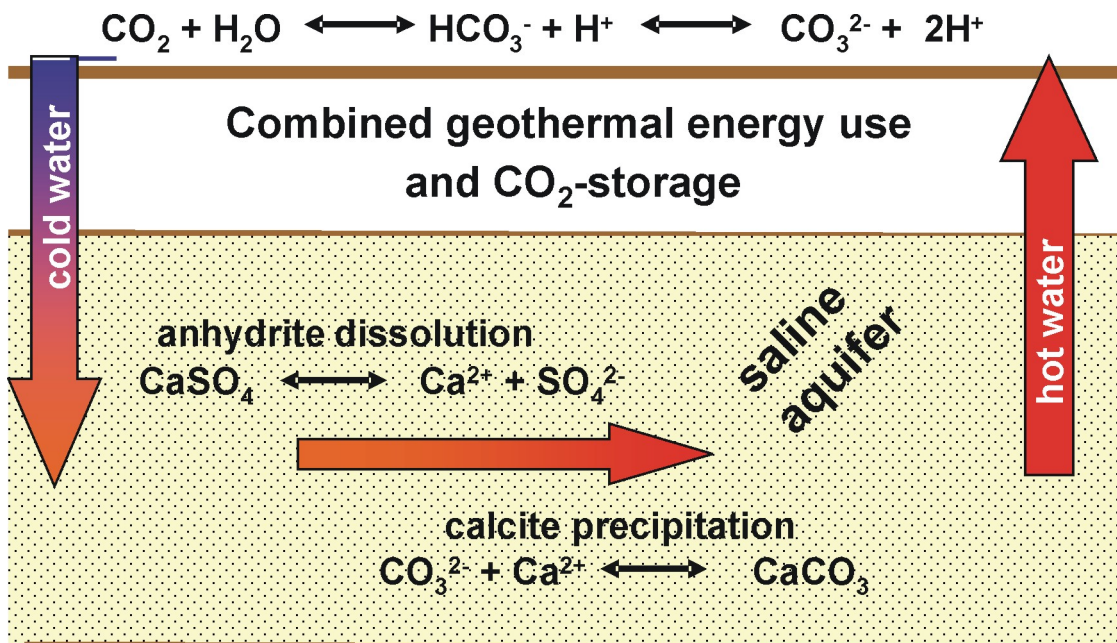


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Mineralumwandlungen zur mineralischen Fixierung von CO₂ in geothermischen Reservoiren.

Aufgrund verschiedener geologischer Faktoren ist die Nutzung geothermischer Energie zu Heizzwecken und zur Bereitstellung von Fernwärme in Deutschland vor allem an tief liegende, wasserführende Sandstein-Formationen gebunden. Geothermische Heizanlagen bestehen häufig aus

einer so genannten Sondendublette, bestehend aus einer Produktionsbohrung für die Heißwasserförderung und einer Reinjektionsbohrung zur Rückführung des ausgekühlten Wassers. Eine technische Innovation der Technologie I beinhaltet die obertägige Anreicherung des abgekühlten Wassers mit CO₂ und der anschließenden Reinjektion. Im Reservoir erhöht sich die Calciumkonzentration im Formationswassers infolge Auflösung von Anhydrit (CaSO₄). Das gelöste CO₂ reagiert schließlich zu Calcit (CaCO₃). Die folgenden chemischen Reaktionen beschreiben den oben geschilderten Prozess:

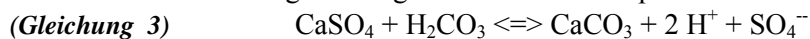
- Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Anhydrit (höhere Löslichkeit bei geringerer Temperatur) kommt es im Umfeld der Reinjektionsbohrung zur Lösung des Minerals in einem mit der Kaltwasserfront wachsenden Bereich (Kühn et al. 2002b). Damit steigt die Calcium- wie auch Sulfatkonzentration des Wassers an:



- Vor der Reinjektion wird das geothermische Wasser mit CO₂ angereichert. Das führt zur Bildung der Kohlensäure:



- Die Gesamtreaktion zeigt den angestrebten Reaktionspfad:

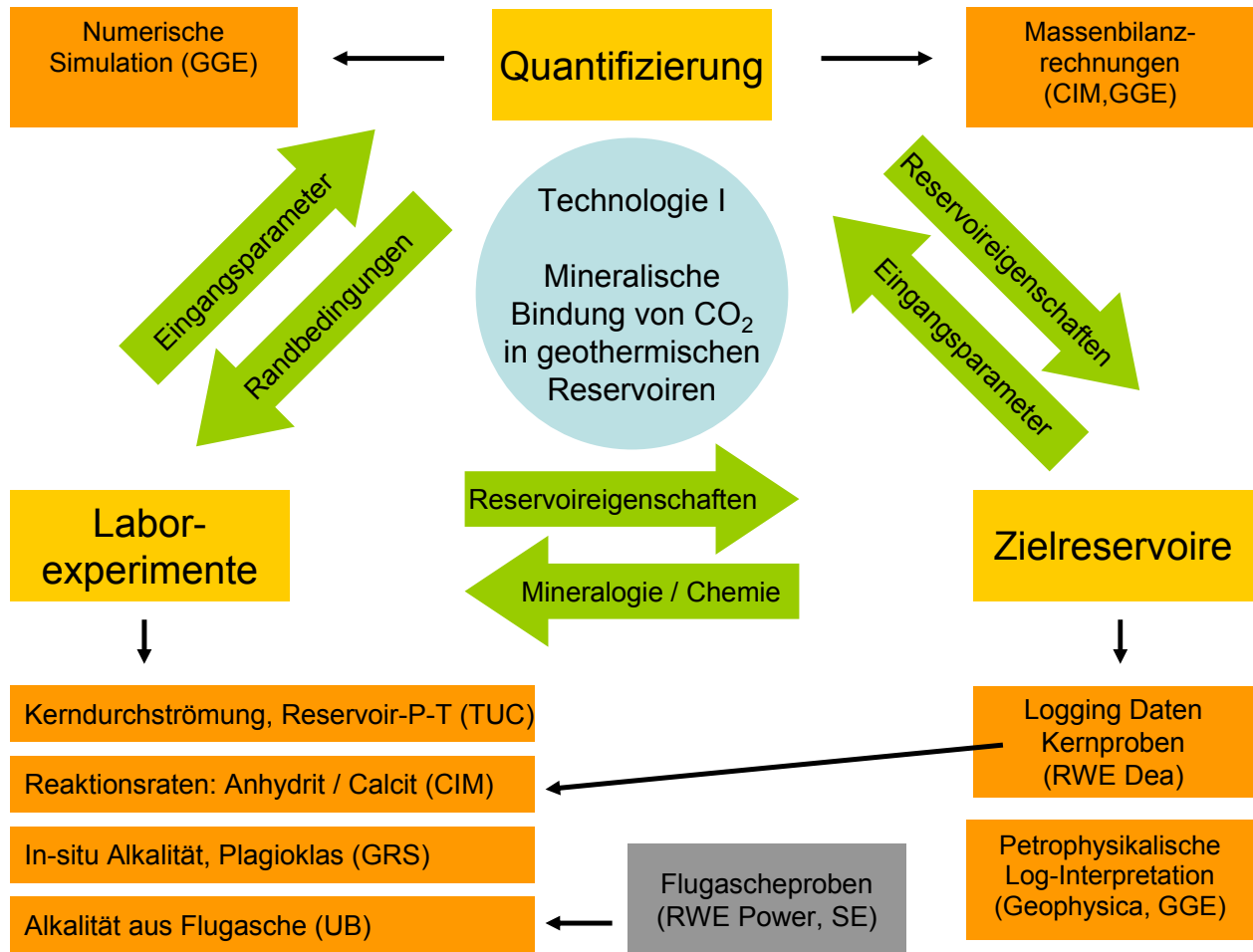


Gleichung 3 verdeutlicht die Anwesenheit überschüssiger Säure, die einer Calcitfällung entgegen wirkt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass infolge Anhydritlösung eine Erhöhung der Ca-Ionenkonzentration und damit Alkalität zur Pufferung der H⁺-Ionen verfügbar wird und folglich das Löslichkeitsgleichgewicht des Calcits überschritten werden und somit CO₂ in mineralischer Form gebunden werden kann. Aus diesen Betrachtungen ergeben für die Technologie I folgende Forschungsfragen:

1. Wo befinden sich potentielle Anhydrit führende, geothermisch nutzbare Reservoirs ?
2. Ist die oben beschriebene Umwandlung von Anhydrit in Calcit unter Reservoirbedingungen möglich ?
3. Welche natürlichen oder künstlichen Alkalitätsquellen sind verfügbar und wie schnell laufen die chemischen Reaktionen ab ?

Die Beantwortung dieser Fragen und die darauf beruhende Quantifizierung von CO₂-Speicherpotentialen erfordern die Durchführung umfangreicher Laborversuche sowie die Aufsuchung geeigneter geothermischer Reservoirs.

Die Aufgabenstruktur und die Wechselwirkung zwischen den Projektpartnern innerhalb der Technologie I sind in *Abbildung 5* dargestellt. Mittels verschiedener Laborversuche werden die zur Durchführung numerischer Simulationen notwendigen Eingangsdaten (z. B. die Reaktionsraten von Anhydrit, Calcit, Plagioklas und Flugasche) erzeugt. Im Gegenzug dienen numerische Simulationen der Festlegung sinnvoller Randbedingungen für Laborversuche. Aus den Ergebnissen der Laborversuche und der numerischen Simulation können Mindestanforderungen von Reservoir-eigenschaften abgeleitet werden, welche für eine erfolgreiche Lagerung von CO₂ erforderlich sind. Ergänzend liefern verfügbare Felddaten eines potenziellen Reservoirs wichtige Eingangsparameter für numerischen Simulationen sowie relevante Randbedingungen für Laborversuche.



AG: Angewandte Geophysik, RWTH Aachen; CIM: Ton- und Grenzflächenmineralogie, RWTH Aachen; UB: Hydrologie, Universität Bayreuth
SE: STEAG Saar Energie AG; TUC: TU Clausthal-Zellerfeld; GRS: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit

Abbildung 5: Zusammenarbeit der Projektpartner und Aufgabengebiete von Technologie I.

1.2 Laborexperimente

1.2.1 Lösungskinetik von Anhydrit

Die im Rahmen der Technologie I untersuchte mineralische Bindung von CO₂ basiert auf der Auflösung und Umwandlung von geogenem, also natürlich im Reservoir vorkommenden Anhydrit [CaSO₄] in das Mineral Calcit [CaCO₃]. Zur numerischen Simulationen dieser Umwandlungsprozesse in geothermischen Lagerstätten sind die Verfügbarkeit von Anhydrit sowie dessen Lösungsverhalten von entscheidender Wichtigkeit, da beide einen bedeutenden Einfluss auf die maximal speicherbaren CO₂-Mengen haben.

Die Löslichkeit von synthetischem Calciumsulfat [CaSO₄] mit Anhydritstruktur in salinaren Lösungen wurde bereits in verschiedenen Studien von Blount und Dickson, 1969; Newton und Manning, 2005; Power et al., 1964, 1966 untersucht. Die Lösungskinetik von Anhydrit im stark untersättigten Bereich

wurde in vereinzelt Arbeiten von Barton und Wilde, 1971; Kontrec et al., 2002 beschrieben. Da für Bereiche nahe dem Lösungsgleichgewicht vergleichbare Untersuchungen an natürlich im Reservoir vorkommendem Anhydrit bisher nicht vorliegen, lag ein Aufgabenschwerpunkt der Technologie I in der Erforschung der Lösungskinetik natürlich vorkommenden Anhydrits innerhalb eines breiten Sättigungsbereichs. Innerhalb des Temperaturintervalls zwischen 55°C (Stabilitätsgrenze gegenüber Gips) und 85°C reduziert sich die Löslichkeit von Anhydrit um etwa 50 %. Folglich sollte Anhydrit bei der Reinjektion von kühlem und mit CO₂ angereichertem Formationswasser in der Peripherie der Injektionsbohrung gelöst und mit dem Fluidstrom im Reservoir umverteilt werden.

Ein wichtiger Parameter zur Bestimmung der Lösungsrate ist der Sättigungsgrad der Lösung. Chemisch wird der Sättigungsgrad Ω durch die Abweichung der Ionenaktivität IAP (der Konzentration eines Ions in einer Lösung) vom Löslichkeitsprodukt K_{sp} (Konzentration des betreffenden Ions bei Sättigung) definiert:

Gleichung 4: Sättigungsgrad einer Lösung

$$\Omega = \frac{IAP}{K_{SP}}$$

Ω Sättigungsgrad
 IAP Ionenaktivität
 K_{SP} Löslichkeitsprodukt

Grenzfälle:

$\Omega = 1$, IAP = K_{SP} , Sättigung, thermodynamisches Gleichgewicht

$\Omega \approx 0$, IAP $\ll K_{SP}$, hohe Untersättigung

Die Anwesenheit von Anhydrit in einer stark untersättigten Lösung mit niedrigem Sättigungsgrad ($\Omega \approx 0$) bedeutet eine hohe Lösungsrate. Im Falle einer gesättigten, sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Lösung ist die Lösungsrate dagegen gleich Null.

Die Lösungskinetik von Anhydrit wurde in mit Anhydrit untersättigten Batch-Experimenten ($\Omega < 0,4$) und mittels Durchströmungsversuche in einem „Mixed Flow Reactor“ (MFR) für mittlere bis hohe Sättigungsbereiche ($0,5 < \Omega < 0,7$), also näher am thermodynamischen Gleichgewicht, untersucht (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht zu den Lösungskinetik-Versuchsreihen an Sangershäuser Anhydrit

Versuchsreihe	Korngrößenfraktion [μm]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Sättigungsgrad Ω
Batch-Experimente	63 - 100	10 – 65	< 0,4
MFR-Versuche	63 - 100	55 und 65 (75 und 85 geplant)	0,5 – 0,7

Ergebnisse der Batch-Versuche

Die Lösungsversuche wurden im Labormaßstab mit Sangershäuser Anhydrit durchgeführt. Aus dem grob vorgemahlten Probenmaterial wurde für die Versuche eine Korngrößenfraktion von 63 μm bis 100 μm mittels Siebung separiert.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst. Zur Auswertung der Batch-Versuche hinsichtlich der Lösungsrate wurde das allgemeine Ratengesetz zugrunde gelegt:

Gleichung 5: Allgemeines Ratengesetz nach Lasaga (1995).

$$R_{diss} = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot (1 - IAP/K_{SP})^n$$

R_{diss}	Lösungsrate	T	Temperatur
k_0	intrinsische Konstante	IAP	Ionenaktivität
E_a	Aktivierungsenergie	K_{SP}	Löslichkeitsprodukt
R	Gaskonstante	n	Reaktionsordnung

Resultierend aus den Batch-Versuchsreihen mit einem Sättigungsgrad $\Omega < 0,4$ konnte, basierend auf dem allgemeinen Ratengesetz, folgende Funktion für die Lösungsrate gefittet werden:

Gleichung 6: Lösungsrate aus den Batch-Versuchen für natürlichen Anhydrit bei hoher Untersättigung

$$R_{diss} = 12780 \text{ mol} / \text{m}^2 \text{ s} \cdot e^{\frac{E_a}{8,31 \cdot T}} \cdot (1 - IAP/K_{SP})^{(0,0546T - 12,9)}$$

$E_a = 47,6 \text{ kJ} / \text{mol} \quad 10^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$
 $E_a = 21,1 \text{ kJ} / \text{mol} \quad 50^\circ\text{C} < T \leq 65^\circ\text{C}$

Das Ratengesetz (Gleichung 5) sowie die Aktivierungsenergie wurden in das chemische Reaktionsmodul von Shemat implementiert und zur Berechnung der Anhydritlösungskinetik im Reservoir verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der durchgeführten Versuche und die umfassende Auswertung aller Batch-Versuche wurden im Januar 2007 als Manuskript bei *Chemical Geology* eingereicht (Vosbeck und Stanjek, 2007), das Manuskript ist derzeit in der Revision.

Ergebnisse der MFR-Versuche

Ein Vorteil von MFR-Versuchen gegenüber den *free-drift*-Experimenten im Batch-Versuch ist die Möglichkeit, gleich bleibende Sättigungsgrade einzustellen. Die aus MFR-Versuchen bei verschiedenen Sättigungsgraden abgeleiteten Lösungsrate sind in Gleichung 5 für 55 °C und in Abbildung 7 für 65 °C in Abhängigkeit von der Gibbsschen freien Energie ΔG (oder auch Affinität A) dargestellt. Der Anschaulichkeit halber ist das thermodynamische Gleichgewicht für das System sowie die Richtung der steigenden Untersättigung in den Abbildungen gekennzeichnet. Die Änderung der Gibbsschen freien Energie ΔG steht in folgendem direkten Zusammenhang mit der Sättigung der Lösung:

Gleichung 7: Änderung der Gibbsschen freien Energie.

$$\Delta G = RT \cdot \ln \Omega$$

ΔG	Änderung der Gibbsschen freien Energie oder Affinität	Ω	relative Sättigung
R	Gaskonstante	IAP	Ionenaktivität
T	Temperatur	K_{SP}	Löslichkeitsprodukt

Die Auswertung MFR-Versuche zeigt einen stufenförmigen Verlauf der Lösungsrate. Bis zu einer Sättigung von $\Omega \approx 0,64$ (entsprechend einer Affinität $A = -1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, Abbildung 6) sinkt die Lösungsrate auf fast Null ab. Bei 65°C sinkt die Lösungsrate schon bei $\Omega \approx 0,53$ ab (entsprechend einer Affinität $A = -1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, Abbildung 7). Dieser stufenförmige Verlauf der Lösungsrate entspricht nicht der ursprünglichen Erwartung, da er sich nicht mit dem allgemeinen Ratengesetz

beschreiben ließ, wie die Batch-Versuche bei hoher Untersättigung. Folglich ist eine Extrapolation der mittels Batch-Versuche ermittelten Funktion für den Bereich $\Omega < 0,4$ auf eine Lösungsrate mit geringerer Untersättigung ($\Omega > 0,4$ MFR-Versuche) nicht möglich.

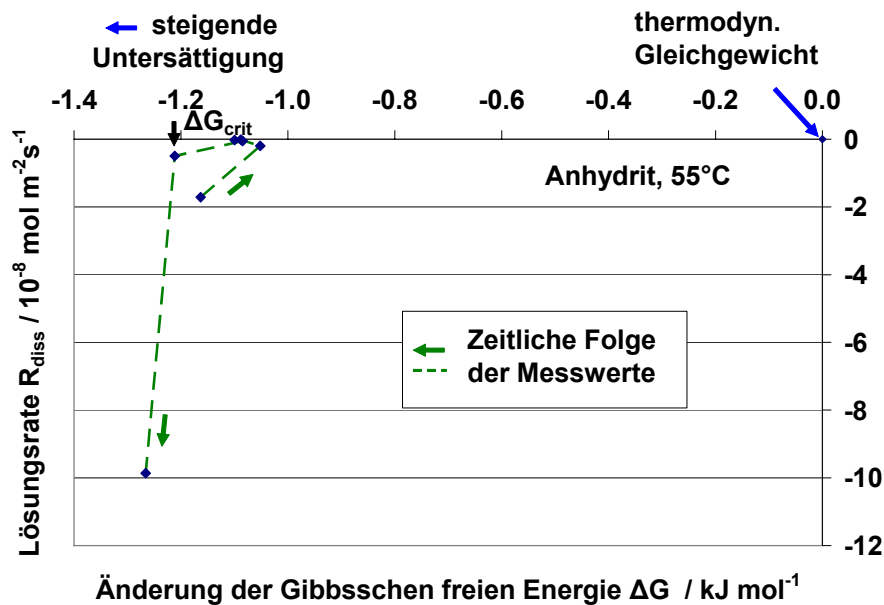


Abbildung 6: In Durchflussexperimenten (MFR) gemessene Lösungsrate von natürlichem Anhydrit bei 55°C in Abhängigkeit der Änderung der Gibbsschen freien Energie.

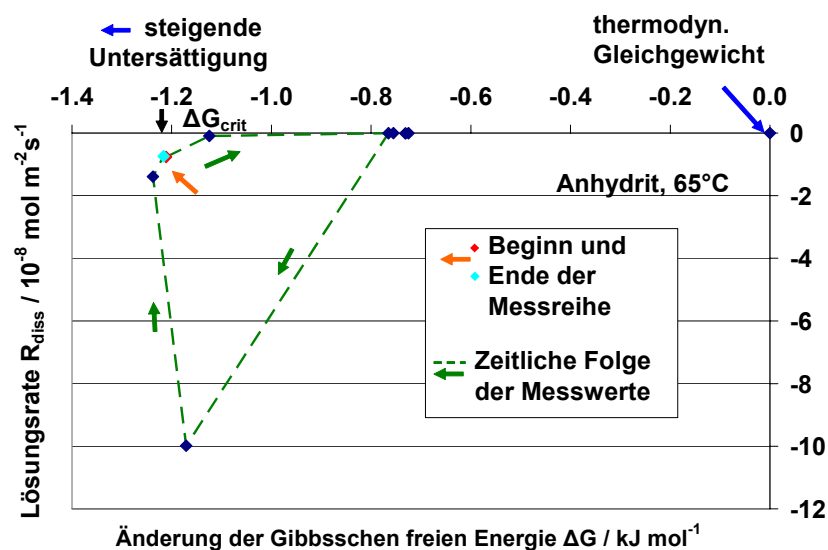


Abbildung 7: In Durchflussexperimenten (MFR) gemessene Lösungsrate von natürlichem Anhydrit bei 65 °C in Abhängigkeit der Änderung der Gibbsschen freien Energie.

Ein vergleichbarer, stufenförmiger Verlauf der Lösungsrate wurde von verschiedenen anderen Autoren auch bei anderen Mineralen beobachtet: Talk (Saldi et al. 2007), Albit (Lüttge 2006), sowie bei Albit, Gibbsit, Labradorit und Smectit von Lasaga und Lüttge (2001). Nach Ansicht der genannten Autoren treten bei der Minerallösung in mittleren Sättigungsbereichen so genannte „etch pits“ auf. Diese

Ätzlöcher sind Vertiefungen in der Mineraloberfläche in Form negativer Pyramiden, von deren Stufen aus sich die Auflösung in Wellen (sogenannte „stepwaves“) mit der Geschwindigkeit v ausbreiten (siehe Abbildung 8). Diese „etch pits“ verursachen ab einer kritischen Untersättigung einen starken Anstieg der Lösungsrate, da sich die Mineraloberfläche erheblich vergrößert. Lasaga und Lüttge (2001) wiesen diese Vertiefungen und deren Ausbreitung mittels einer Monte Carlo Simulation nach. Lüttge (2006) konnte sie optisch mit „Vertical Scanning Interferometry“ identifizieren. An Calcit konnte dieser Mechanismus mit Atomic Force Microscopy auf der [104]-Fläche beobachtet werden (Teng, 2004).

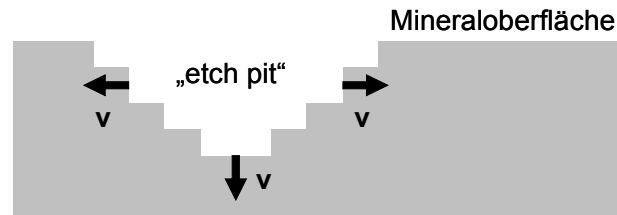


Abbildung 8: Stufenförmiges Ätzloch („etch pit“) in einer Mineraloberfläche, das sich mit der Geschwindigkeit v zu allen Seiten hin vergrößert. Sie ist die Ursache für die starke Erhöhung der Lösungsrate im mittleren Sättigungsbereich (Lasaga und Lüttge, 2001).

Der in unseren Experimenten ermittelte Verlauf der Lösungsrate deutet darauf hin, dass auch bei der Lösung von natürlichem Anhydrit „etch pits“ auftreten. Die Änderung der Gibbsschen freien Energie ΔG_{crit} ist eine charakteristische Größe für das System. Im Bereich höherer Sättigung, für den $|\Delta G| < |\Delta G_{\text{crit}}|$ gilt, entstehen nach Lasaga und Lüttge (2001) keine „etch pits“. In Abbildung 6 und Abbildung 7 ist der für unsere Messungen vermutete kritische Wert ΔG_{crit} jeweils markiert. Bei unseren Messungen zeigte sich, dass ΔG_{crit} für Anhydrit unabhängig von der Temperatur bei etwa -1.2 kJ mol^{-1} liegt. Das bedeutet, dass diese Größe vermutlich nur vom Feststoff bestimmt wird. Weitere Messungen bei anderen Temperaturen sind geplant, um diese Vermutung bestätigen zu können.

Durch die Entstehung der „etch pits“ sollte eine Hysterese auftreten, die von Lüttge (2006) bei der Lösung des Minerals Albit ebenfalls vermutet wurde. Daher ist die zeitliche Abfolge der Sättigungszustände wichtig, wie sie in Abbildung 6 und Abbildung 7 mit Pfeilen gekennzeichnet ist. Die in Abbildung 6 und in Abbildung 7 eingezeichneten Lösungsraten wurden ermittelt, nachdem das System ein Quasigleichgewicht erreicht hatte. In den dazwischen liegenden Zeiträumen, in denen entweder die Fließrate oder die eingehende Konzentration geändert wurde, befindet sich das System etwa in dem durch die gestrichelten Linien bezeichneten Zustand. Um festzustellen, ob die Mechanismen reversibel sind, wurde bei der 65 °C-Messserie bei am Ende der Messung der Anfangszustand hinsichtlich Fließrate und Eingangskonzentration erneut eingestellt. Es zeigte sich, dass die Werte sehr gut übereinstimmen (orange Markierung in Abbildung 7).

Für die mathematische Beschreibung der Messdaten gibt es in der Literatur zwei theoretische Ansätze, die wir für unsere Auswertung gleichermaßen berücksichtigen möchten. Burch et al. (1993) passen ihre Messdaten mit folgender kontinuierlichen Funktion an:

Gleichung 8: Lösungsrate nach Burch et al. (1993).

$$R_{diss} = -k_1 \cdot \left[1 - \exp\left(-n \left(\frac{\Delta G}{RT}\right)^{m_1}\right) \right] - k_2 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right]^{m_2}$$

R_{diss}	Lösungsrate
k, n, m	Konstanten
E_a	Aktivierungsenergie
R	Gaskonstante
T	Temperatur
ΔG	Änderung der Gibbsschen freien Energie

Lasaga und Lüttge (2001) leiten aus Monte-Carlo-Simulationen folgende Gleichung ab:

Gleichung 9: Lösungsrate nach Lasaga und Lüttge (2001).

$$R_{diss} = A \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \cdot \tanh\left[\frac{B}{f(\Delta G)}\right] \cdot f(\Delta G)$$

$$f(\Delta G) \equiv 1 - \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{RT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}$$

R_{diss}	Lösungsrate
A, B	Konstanten
R	Gaskonstante
T	Temperatur
ΔG	Änderung der Gibbsschen freien Energie
ΔG_{crit}	kritische Änderung der Gibbsschen freien Energie

Derzeit werden alle mittels Batch- und MFR-Versuche gewonnenen Daten hinsichtlich der Bildung von „etch pits“ neu ausgewertet. Dazu wurde ein Programm geschrieben, das beide angegebenen Ratengesetze gemäß der Gleichung 8 (Burch et al., 1993) sowie der Gleichung 9 (Lasaga und Lüttge, 2001) an die von uns gemessenen Datensätze über least-squares-Verfahren anpasst. Die endgültigen Ergebnisse liegen derzeit noch nicht vor. Sie werden in einer Publikation zusammengefasst und voraussichtlich bei Chemical Geology eingereicht werden (Stanjek et al. 2008).

In Bezug auf die CO₂-Speicherung lässt sich zusammenfassend herausstellen, dass bei der Lösung von natürlichem Anhydrit das Auftreten von „etch pits“ im mittleren Sättigungsbereich zu beachten ist. Wenn dadurch ein Hystereseeffekt auftritt, würde dieser eine Vorhersage der Lösungsrate im betreffenden Sättigungsbereich erschweren. In diesem Fall müsste neben den Parametern Temperatur, pH-Wert und Salinität auch der derzeitige und frühere Zustand des Systems bekannt sein. Die den vorliegenden Parametern entsprechende Hysterese der Lösungsrate sollte durch die durchgeführten Laborexperimente ausreichend gut bekannt sein. Erforderliche Messungen sind geplant und werden in Stanjek et al. (2008) veröffentlicht werden.

1.2.2 Speicherung von CO₂ und Erzeugung von Alkalität aus der Reaktion von alkalischen Flugaschen

Bei alkalischen Flugaschen handelt es sich um ein kostengünstiges, hochreaktives Nebenprodukt der Kohleverbrennung. Durch die im Kraftwerk bei der Verfeuerung von staubfein aufgemahlener Kohle herrschenden Bedingungen entsteht ein mehlfine, reaktiver, puzzolanischer Mineralstoff (LUTZE, 2004; RWE, 1995). Während Steinkohle-Flugaschen (SFA) zum großen Teil industriell genutzt werden (z.B. in der Zementindustrie), werden Braunkohleflugaschen (BFA) deponiert und wären dem zufolge als Reaktionsmaterial in großen Mengen verfügbar (RWE, 1995). Die hohe Säure-

Neutralisationskapazität (SNK) und Reaktivität der alkalischen Flugaschen eignet sich daher für die CO₂-Bindung in technischen Prozessen. Sie gründet auf dem hohen Gehalt der alkalischen Elementen Calcium (Ca) und Magnesium (Mg), welche durch den Feuerungsprozess vorwiegend in oxidischer Form (CaO, MgO) vorliegen. In Zusammenarbeit mit unseren Industriepartnern wurden Flugascheproben aus dem Steinkohle-Kraftwerk Bexbach (STEAG Saarenergie, 750 MW) und dem Braunkohle-Kraftwerk Neurath (RWE Power, 2100 MW) bei Grevenbroich entnommen. Die Proben entstammten jeweils den Filterstufen der Vor- (VR) und Nachreinigung (NR). Als weitere Alkalitätsquelle wurden sekundärmetallurgische Schlacken (S-Schlacke) aus der Stahlherstellung untersucht. Diese so genannten Pfannenschlacken wurden von dem Institut für Baustoff-Forschung (FEhS) in Duisburg bereitgestellt, sie fallen während des Veredelungsprozesses bei der Stahlherstellung an. Durch die Zugabe von Kalk und Dolomit sind diese Nebenprodukte durch sehr hohe Gehalte von CaO als auch von MgO gekennzeichnet (Tabelle 2). Bedingt durch den hohen CaO-Gehalt zerfallen die Pfannenschlacken im Gegensatz zu den durch hohe Festigkeit gekennzeichneten Primärschlacken zu einem relativ feinkörnigen Nebenprodukt. Da industrielle Verwendungen für diesen Schlackentyp nur begrenzt möglich sind, ist die Eignung im Rahmen einer Carbon Capture Storage (CCS) Anwendung gegeben. Die jährliche anfallende Menge an Pfannenschlacke in Deutschland beträgt in etwa 500.000 t – 1 Mt t pro Jahr (MERKEL, 2007).

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Materialien auf Basis der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA).

Gew.-%	SFA-NR	SFA-VR	BFA-NR	BFA-VR	S-Schlacke
SiO ₂	38,94	39,28	6,79	7,02	6,10
Fe ₂ O ₃	16,12	16,64	8,78	9,39	6,39
TiO ₂	0,82	0,82	0,28	0,29	0,48
Al ₂ O ₃	21,16	21,41	1,96	2,08	19,50
MnO	0,25	0,25	0,14	0,15	0,65
MgO	3,12	3,13	14,64	15,86	7,20
CaO	11,42	11,66	33,98	36,14	45,30
Na ₂ O	1,22	1,23	4,17	3,16	< 0,1
K ₂ O	2,19	2,20	0,80	0,47	< 0,1
P ₂ O ₅	0,26	0,11	0,09	0,10	< 0,1
SO ₃	2,34	1,94	15,28	14,17	0,47
Glühverlust	1,38	1,48	11,82	10,28	14,30
Total	99,23	100,16	98,73	99,12	100,39

Die Säure-Neutralisationskapazität der Materialien wurde bei einem konstanten pH-Wert von 7 durch die automatisierte Titration mit Säure (1N HCl) bestimmt. Die höchste Neutralisations-Kapazität innerhalb von 30 Minuten Reaktionszeit bieten sich für die BFA mit mehr als 6 meq g⁻¹, gefolgt von den Stahlschlacken mit etwa 4,5 meq g⁻¹ und den SFA mit etwa 1 meq g⁻¹. Für die SFA gilt, dass die Gesamtmenge der verfügbaren Neutralisations-Kapazität in Reaktion mit CO₂ umgesetzt werden kann. Ebenso hoch in Bezug auf das maximal verfügbare Neutralisations-Potenzial ist der Umsatz der BFA in den CO₂-Experimenten mit 5,2 meq g⁻¹ (ca. 85 %) bei einer maximalen Temperatur von 75 °C. Aufgrund des hohen Anteils relativ schwer löslicher Calcium-Aluminate und Calciumsilikate konnten bei den Stahlschlacken dagegen nur etwas mehr als 2 meq (ca. 50 %) in Reaktion mit CO₂ neutralisiert werden.

Bestimmend für die Reaktivität der Reststoffe sind insbesondere die mineralogische Zusammensetzung und die verfügbare, reaktive Mineraloberfläche. Während sich die BFA und SFA in der

Korngrößenverteilung sehr ähneln (Abbildung 9), ist die BET-Mineraloberfläche der SFA (ca. $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) deutlich verringert gegenüber der BFA (ca. $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

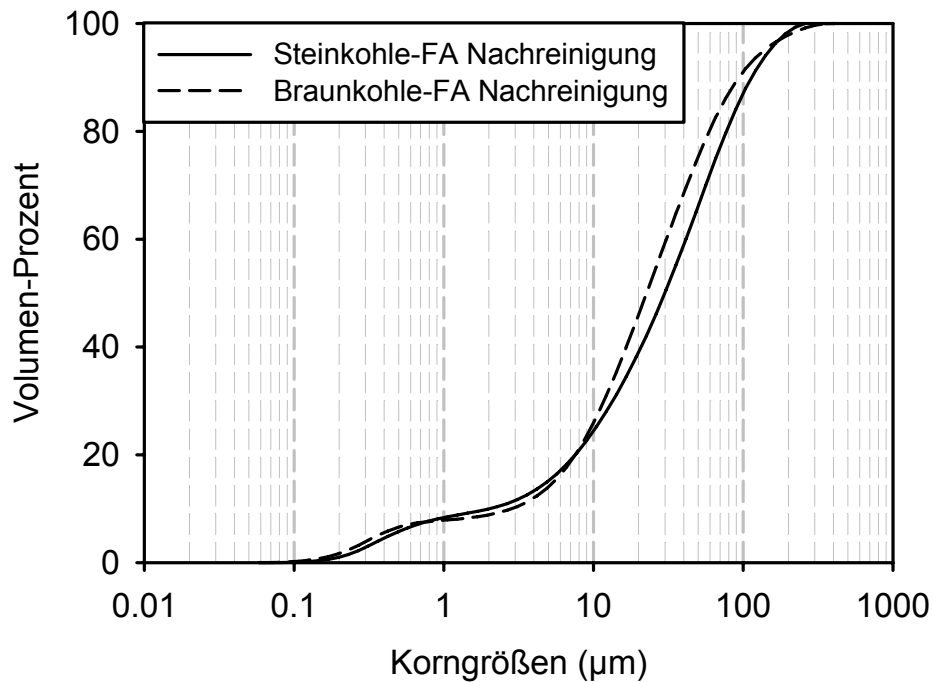


Abbildung 9: Korngrößenverteilung von BFA und SFA bestimmt mit Laserbeugung

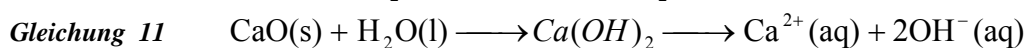
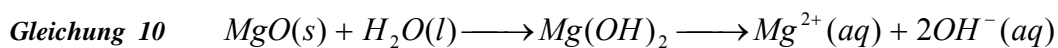
Die Ursache liegt in dem deutlich erhöhten Glasanteil der eher silikatisch geprägten SFA begründet. Im Vergleich zu den BFA liegen in den SFA mehrheitlich relativ schwer lösliche kristalline Mineralphasen wie Muskovit $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, Mullit $[\text{Al}_2(\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{1,2})\text{O}_{9,6}]$, Gehlenit $[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7]$ und Brownmillerit $(\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_5)$ vor (Tabelle 3), die mit der Rietvelt-Analyse röntgenographisch ermittelt wurden. Die Reaktivität der Stahlschlacken beschränkt sich im Wesentlichen auf die vorhandenen Mineralanteile von Freikalk und Periklas ($< 11 \text{ Gew.-%}$). Die Gesamtmineralogie lässt sich aufgrund des hohen Schmelzanteiles nur schwer auswerten, ist dabei aber vorwiegend durch die Präsenz relativ unreaktiver Bestandteile von Dicalciumsilikaten und Tricalciumsilikaten gekennzeichnet.

Tabelle 3: Röntgenographisch mittels Rietvelt-Methode bestimmte Mineralphasenanteile (Gew.-%) in den BFA und SFA (Nachreinigung). Der Anteil der amorphen Phasen in den Flugaschen wurde mittels der Zugabe eines internen Standards (ZnO) ermittelt.

SFA-NR	BFA-NR
Anteil amorph. Phasen: 61,5	Anteil amorph. Phasen: 28,6
Mullit: 10	Brownmillerit: 21
Anhydrit: 9	Anhydrit: 13
Quarz: 7	Freikalk: 11
Brownmillerit: 4	Periklas: 11
Magnetit: 4	Na-Sulfat: 5
Hämatit: 3	Calcit: 4
Periklas: 2	Quarz: 3
Freikalk: 1	

Die Reaktion zwischen Flugaschen und Wasser wurde in Reaktorexperimenten mit Hilfe einer 2,5 L fassenden, autoklavierbaren Fermentiereinheit untersucht. Die Versuchsanlage ermöglichte die kontinuierliche Messung des pH-Wertes, der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit. Das System „Wasser-Asche“ wurde mit unterschiedlichen Partialdrücken von CO₂ (pCO₂: 0,01 MPa - 0,03 MPa) durchströmt. Die CO₂-Aufnahme im System (CO_{2 in} - CO_{2 out}) wurde dabei durch die Differenz des gemessenen CO₂-Partialdruckes im Gasstrom und Gasausstrom berechnet. Die Umwandlung von CO₂ in Carbonat wurde als Differenz zwischen der Gesamtaufnahme von CO₂ und der analytisch bestimmten Gesamtmenge an gelöstem CO₂ (TDIC) in der Prozesslösung bestimmt. Die Ergebnisse aus den CO₂-Experimenten mit Braunkohle-Flugaschen führten zu folgenden Ergebnissen (Back et al. 2007, Anhang 5.3.12):

Nach dem Anmischen von BFA und Wasser ist der initiale Prozess die Lösung von Freikalk (Caro), Anhydrit und Na-Sulfat, die zu einer gesättigten Calciumhydroxid/Calcium-Sulfat-Porenlösung führt. Dabei werden pH-Werte von 12,5 – 12,8 erreicht. Die hochbasische Porenlösung hydrolysiert dabei teilweise die Silicatglaspartikel der BFA und andere schwer lösliche Phasen wie beispielsweise Brownmillierit. Die Lösung von Mg-Bestandteilen (Gleichung 10) ist erst bei niedrigeren pH-Werten relevant (pH < 10,5) und ist aufgrund der geringeren Löslichkeit von Periklas [MgO] bzw. Bruzit [Mg(OH)₂] deutlich langsamer als die Freisetzung von Ca aus Freikalk bzw. Portlandit [Ca(OH)₂], **Gleichung 11**):



(*l*: liquid, *s*: solid, *aq*: aquatisch)

Aus der Massenbilanz von Ca und Mg ergibt sich jedoch, dass der CO₂-Transfer der untersuchten Materialien unter den gewählten Prozessbedingungen im Wesentlichen auf die Reaktion der beiden Oxidkomponenten CaO und MgO zurückzuführen ist, die den Zeitverlauf der Reaktion zwischen BFA und CO₂ bestimmen. Die Lösung dieser basischen Bestandteile kontrolliert maßgeblich den pH-Wert, von dem in Rückkopplung die Lösungsraten selbst beeinflusst sind. Der pH-Wert steuert zudem maßgeblich den CO₂-Transfer in die Festphase (Carbonatisierung) und Flüssigphase (Alkalität). Dadurch ergeben sich für den Reaktionsverlauf drei charakteristische Zeitphasen, die durch den Wechsel der pH-Puffersysteme geprägt sind:

Phase I ist aufgrund der schnellen Lösung von Freikalk mit unmittelbarer Fällung zu Calcit durch hohe pH-Werte > 12,5 und hohe CO₂-Aufnahme-Raten charakterisiert. Für eine technische Realisierung ist diese Phase von besonderer Bedeutung, da sie zu einer beschleunigten Carbonatisierung führt. Der Initialprozess nach dem Anmischen mit Wasser ist dabei die Lösung von Freikalk und Anhydrit, die zu einer gesättigten Lösung von Calciumhydroxid/Calcium-Sulfat-Porenlösung führt. Hierbei werden pH-Werte von 12,5 – 12,8 erreicht.

Phase II: Die Erschöpfung des Reservoirs an verfügbarem Freikalk führt zur Beendigung des Calcit-Fällungsprozesses unter einem abrupten Abfall des pH-Wertes. Es kommt damit in der Lösung zur Bildung von Bicarbonaten. Die pH-Werte liegen nun zwischen den charakteristischen Punkten geringster Pufferung (pH 10,3 bis pH 8,2) und entsprechen den Äquivalenzpunkten des Carbonat-Systems (Abbildung 10-A, i₁, i₂). Charakteristisch ist das Einsetzen der Freisetzung von Mg²⁺-Ionen in Lösung (Lösung von Periklas/Bruzit). Unter den verwendeten Prozessbedingungen konnten keine Fällung von Magnesiumcarbonaten nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür liegt in dem stark kinetisch kontrollierten Mechanismus der Magnesium-Carbonatfällung (Hänchen et al. 2008, Pokrowsky et al. 1999).

Phase III: Der CO_2 -Transfer ist ausschließlich durch die kontinuierliche Lösung von Periklas mit der Bildung von Mg-Bicarbonat gesteuert. Konstante pH-Werte zwischen 6 und 7 zeigen dabei ein Gleichgewicht zwischen Protonen-Zugabe und -Verbrauch. Die Lösung von Periklas ist daher als mögliche Alkalitätsquelle für die Injektion in tiefliegende Aquifere von besonderem Interesse.

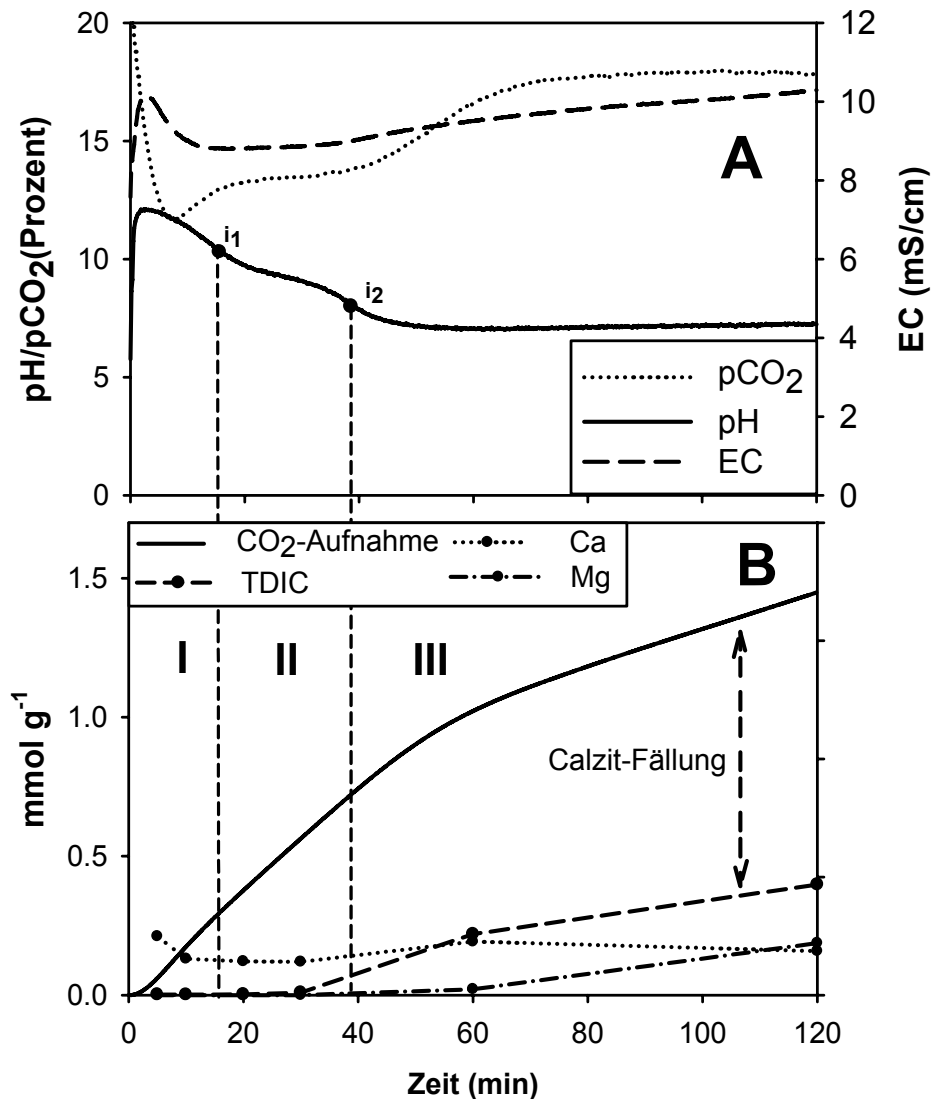


Abbildung 10: Reaktionskinetik zwischen alkalischen Braunkohleflugaschen (BFA) und CO_2 bei einer CO_2 -Konzentration von 20% (Durchfluss: 1 L min^{-1}), einer Wassertemperatur von 25° C und einer suspendierten BFA-Menge von 75 g L^{-1} . Bild A: Entwicklung von pH, CO_2 -Konzentration im Gasausgang und elektrischer Leitfähigkeit (EC). Bild B: Bindung von CO_2 als Calcit und total gelöstes CO_2 (TDIC). Gelöste Ca- und Mg-Konzentration in der Prozesslösung.

Die Wahrscheinlichkeit einer Schwermetalllösung konnte unter den gegebenen Prozessbedingungen (pH-Werte > 6) als relativ gering eingeschätzt werden. Innerhalb der Nachweisgrenzen ($< 0,25 \text{ mg L}^{-1}$) konnten in der Prozesslösung lediglich erhöhte Konzentrationen von Aluminium und Bor bis zu maximal 2 mmol L^{-1} (bei Fest-Flüssig-Verhältnis von 75 g L^{-1}) festgestellt werden. Die Ergebnisse von Eluatbestimmungen (DIN 38414-S4) zahlreicher Braunkohle-Flugaschen in Deutschland (RWE, 1995) ergaben als Auffälligkeit im Wesentlichen erhöhte Werte von Cadmium ($0,018 \text{ mg L}^{-1}$) und Bor ($0,8 \text{ mg L}^{-1} - 1,3 \text{ mg L}^{-1}$). Die Zuordnungswerte der Deponieklasse 1 der TA Siedlungsabfall wurden dabei in allen Fällen unterschritten.

Zur Prozessoptimierung in einer technischen Anlage wurde der Einfluss der relevanten Parameter (CO₂-Partialdruck, Temperatur, Rührrate etc.) systematisch variiert: Die Erhöhung der Rührrate verbessert den CO₂-Transfer maßgeblich: Sie bewirkt sowohl eine beschleunigte CO₂-Lösungskinetik und folglich eine schnellere Lösung der basischen Bestandteile. Der Einfluss der Temperatur ist durch zwei gegensätzliche Effekte gekennzeichnet. So wird die Pufferkapazität durch eine erhöhte Löslichkeit basischer Mineralanteile signifikant erhöht; gleichzeitig sinkt die Löslichkeit von CO₂. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 25 °C und 75 °C überwiegt der positive Effekt der Mineral-Löslichkeit gegenüber der Löslichkeit von CO₂ und führt zu einem deutlichen Anstieg der Ausfällung von Calcit und damit auch zur Erhöhung der CO₂-Neutralisations-Kapazität. Ein erhöhter CO₂-Partialdruck hat zur Folge, dass mehr CO₂ in der Lösung aufgenommen werden kann. Allerdings wurde in den Experimenten eine abnehmende CO₂-Bindung für Partialdrücke größer als 0,025 MPa festgestellt. In diesem Fall nimmt der Grad der Carbonatisierung aufgrund einer verkürzten Phase der pH-Pufferung (Phase I) stark ab. Einen vergleichbaren Effekt zeigte die Variation der Fest-Flüssig-Verhältnisse. Die unterschiedliche Dauer der intensiven pH-Pufferung steuert dabei maßgeblich den Gesamttransfer in Fest- und Flüssigphase. Für eine technische Realisierung werden Aufnahme-Raten innerhalb von Minuten vorausgesetzt. Für die Prozesssteuerung ist daher die Ausgewogenheit zwischen der Freisetzung und dem Verbrauch von Alkalität entscheidend, um hohe pH-Werte zu erreichen, die für Carbonatfällung und einen maximalen CO₂-Transfer notwendig sind.

Unter Berücksichtigung der untersuchten Prozessparameter wurde ein Bindungspotenzial von mehr als 5,2 mol CO₂ pro kg Flugasche (> 0,23 kg CO₂ pro kg Flugasche) bei einer Temperatur von 75 °C in den Reaktor-Experimenten erreicht. In diesem Fall konnten mehr als 90 Prozent der neutralisierten CO₂-Menge in Form von Calcium- und Magnesium- Carbonaten neutralisiert werden. Bezogen auf die jährlich in Deutschland anfallende Menge an Flugaschen (ca. 15 Mt) bedeutet dieser Wert ein Neutralisationspotenzial von etwa 3,5 Mt CO₂. Dieses Potential entspricht etwa 2 % der bei der Braunkohle-Verstromung jährlich erzeugten CO₂-Emissionen (ca. 175 Mt CO₂).

Da die beiden Minerale Freikalk und Periklas den CO₂-Transfer in Reaktion mit den BFA maßgeblich bestimmen, wurden zum besseren Verständnis der Prozessabläufe Carbonatisierungs-Experimente mit den Einzelphasen durchgeführt (Back et al., 2008). Durch die schnelle Lösungskinetik beider Minerale ist die Limitierung des CO₂-Transfers in den Batch-Experimenten durch die Lösungskinetik von CO₂ limitiert. Die Löslichkeit der Oxide bestimmt dabei maßgeblich den pH-Wert der Prozesslösung und damit die CO₂-Kinetik im System. Übereinstimmend mit verwandten Arbeiten (Hänchen et al., 2008) konnte gezeigt werden, dass die Fällung von Magnesium-Carbonaten aufgrund kinetischer Limitierungen erst bei Temperaturen oberhalb von 50 °C durch die Fällung von Hydromagnesit [Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O] oder für eine suspendierte Menge von MgO von mehr als 10 g L⁻¹ bei 25 °C durch die Fällung von Nesquehonit [MgCO₃ · 3H₂O] einsetzt.

1.2.3 Reaktorexperimente zur Plagioklasverwitterung

Die chemische Alteration von Plagioklasen (Na-Ca-Feldspäten) wurde von der RWTH Aachen im Rahmen eines Unterauftrags an die Braunschweiger Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH (GRS) vergeben. Reaktorversuche wurden eingesetzt, um die Reaktionsraten der Plagioklasauflösung bei veränderlichen CO₂-Partialdrücken und erhöhter Temperatur zu bestimmen. Hierzu wurde durch die GRS ein Bericht mit dem Titel „CO₂-Fixierung an basischem Plagioklas in 1-M-NaCl-Lösung bei 90 °C und 9 bar CO₂-Druck“, (Anhang 5.4.2) erstellt, dessen Inhalt und Ergebnis im Folgenden zusammenfassend dargestellt werden:

Bei den Untersuchungen der GRS wurde das Mineral Labradorit (Na-Ca-Feldspat = basischer Plagioklas) verwendet. Für die Experimente wurde eine geeignete Versuchsanlage zusammengestellt und erfolgreich getestet. Speziell die Dichtigkeit der Anlage ist bei solchen Versuchen von entscheidender Wichtigkeit. In Vorversuchen wurde die CO₂-Aufsättigung der NaCl-Lösung untersucht und die Versuchsergebnisse mit geochemischen Modellrechnungen verglichen. Bei einer Temperatur von 25 °C wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Versuchsergebnissen, Modellrechnungen und Literaturdaten erzielt. Die Herleitung von Henry-Koeffizienten für 0 bis 6-molare NaCl-Lösungen bei 25 °C und 90 °C erfolgte aus Literaturdaten. Die auf diese Weise ermittelten Koeffizienten wurden auf die Ergebnisse der EQ3/6-Rechnungen bei 25 °C angewendet und die CO₂-Sättigungskonzentrationen der 0 molaren bis 6 molaren NaCl-Lösungen bei 90 °C ermittelt.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass im Probenraum eine 1 molare Salzlösung mit einem CO₂-Partialdruck von 0,9 MPa beaufschlagt und der Druckabfall in der Apparatur über die Zeit aufgezeichnet wurde. Der beobachtete Druckabfall kann durch das Gesetz von Henry erklärt und quantifiziert werden. Aus der Differenz der Sättigungswerte und der in die Lösung eingetretenen CO₂-Gehalte wurden die im neu gebildeten Bodenkörper fixierten CO₂-Mengen berechnet. Es gingen 55 % des im Versuch eingesetzten CO₂ in Lösung; davon wurden wiederum ca. 20 % für die Aufsättigung der Lösung gebraucht. Folglich müssten 80 % theoretisch aus der Lösung ausgefallen sein. Dieses Ergebnis wurde durch Wiederholungsmessungen bestätigt.

Die Frage nach dem Verbleib des überschüssigen CO₂ konnte jedoch nicht geklärt werden, da keine Mineralphase nachgewiesen wurde, in der das CO₂ gebunden wurde. Nach mündlicher Mitteilung durch die GRS könnte beim durchgeführten Experiment ein Leck der Anlage vorgelegen haben, wodurch große Teile des CO₂ aus der Apparatur entwichen sein könnten. Aus Kulanz und wissenschaftlichem Interesse der GRS wurde ein Nachversuch versprochen, zu dem allerdings bis zum Abschluss des Projektes keine Ergebnisse vorlagen.

Die modelltheoretischen Betrachtungen der GRS stellen die Mineralphase Albit als eine möglicherweise neu gebildete Mineralphase dar. Ebenso ist auch die Bildung von Kaolinit möglich. Es stellt sich jedoch die Frage nach den Veränderungen der pH-Werte infolge Aufsättigung der 1-molaren NaCl-Lösung mit Anorthit, die im Experiment beobachtet und in der Modellierung berechnet wurden. Auch der Diskrepanz zwischen der berechneten und der beobachteten Ca-Konzentrationen sollte noch nachgegangen werden. Fazit für das CO₂Trap-Projekt ist, dass die Ergebnisse, die aus diesem Unterauftrag hervorgegangen sind, wegen der offenen Fragen und der möglicherweise fehlerhaften Durchführung leider keinen Eingang in die weiteren Betrachtungen finden konnten.

1.2.4 Kerndurchströmungsexperimente unter in-situ Reservoirbedingungen

Am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal wurde durch Herrn Dr. Volker Meyn ein Kerndurchströmungsexperiment unter in-situ Reservoirbedingungen durchgeführt, um die Umwandlung von Anhydrit in Calcit hinsichtlich der Permeabilitätsentwicklung im Reservoirsandstein zu studieren. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in einem eigenständigen Bericht mit dem Titel „Umwandlung einer Anhydritzementation in Calcit durch Fluten mit Na₂CO₃-Lösung“ im Anhang 5.4.1 dokumentiert. Die Laborversuche wurden an Kernmaterial des mit Anhydrit zementierten Rhätkeupers (Bohrung Allermöhe-1) unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen

(0,5 MPa, 70 °C) durchgeführt. Der Druck wurde so gewählt, dass eine Entgasung von CO₂ aus der Lösung vermieden wurde. Die Löslichkeit von Anhydrit wird im Druckbereich von 0,1 MPa bis 10 MPa nicht wesentlich durch den Druck beeinflusst (Kühn et al. 2002a). Der im Versuch eingestellte Temperaturbereich entsprach gängiger Temperaturen in geothermischen Reservoiren und ließ hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu. Höhere Temperaturen konnten mit der verfügbaren Versuchsanlage nicht realisiert werden. Generell spielen die Druck- und Temperaturbedingungen bei der Untersuchung der Permeabilitätsentwicklung infolge Umwandlung von Anhydrit in Calcit keine wesentliche Rolle.

Der mit Anhydrit zementierte Rhät-Sandstein wurde verwendet, um den Gesamtprozess der CO₂-Speicherung in geothermischen Reservoiren zu untersuchen. Hierzu wurde der Kern mit einer 1-molaren Na₂CO₃-Lösung geflutet und die daraus resultierende Anhydrit-Lösung und Calcit-Fällung zeit- und orts aufgelöst mittels hoch aufgelöster Computertomographie gemessen. Die computertomographischen Untersuchungen weisen im Originalkern eine Schicht mit geringem Anhydritgehalt aus (grüne Bereiche in der Abbildung 11A), die aber, wie aus den nach dem Prozessablauf unverändert hohen Absorptionswerten zu schließen ist, eine niedrige Porosität hatte. Nach Abschluss des Durchströmungsversuches konnte in diesem Bereich des Kernes sowie in den angrenzenden Schichten kein Anhydrit mehr gemessen werden.

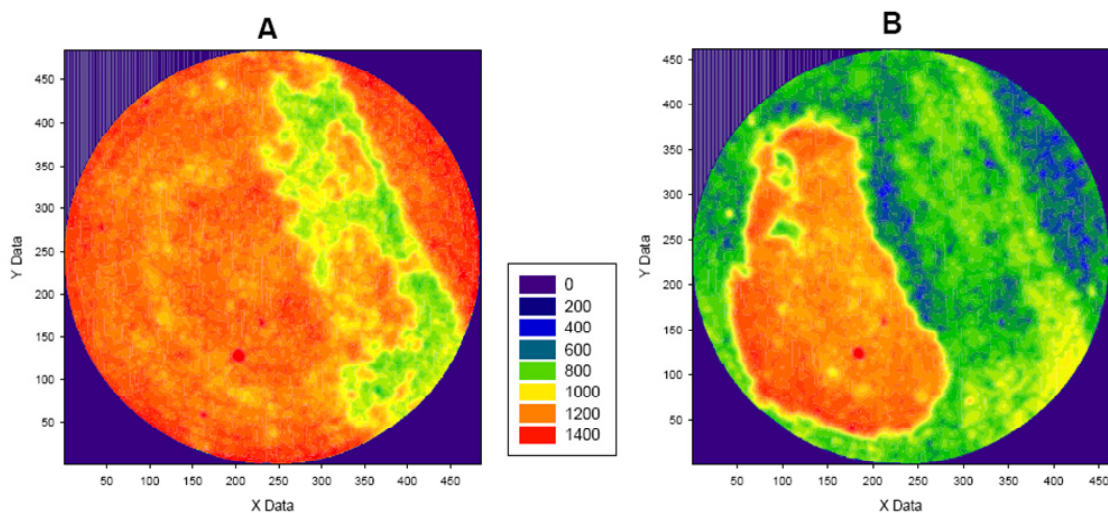


Abbildung 11: Computertomographische Aufnahme eines mit Anhydrit zementierten Bohrkerns des Rhätkeupers; (A) vor dem Versuch und (B) nach Abschluss des Experiments und Wiederauflösung des gebildeten Calcits durch Essigsäure. Hohe Absorptionswerte (rote Farben) zeigen hohe Anhydritgehalte an. Mittlere bis schwache Absorption (blau-grüne Farben) bedeuten, dass kein Anhydrit mehr vorhanden ist.

Aus der niedrigen Anfangspermeabilität lässt sich schlussfolgern, dass diese geringpermeable Schicht im Vergleich zu den angrenzenden Bereichen mit hohem Anhydritgehalt eine erhöhte Permeabilität aufgewiesen hat. Der konvektive Transport erfolgte daher zumindest zu Beginn des Versuches bevorzugt in dieser anhydritarmen Schicht. Der Reaktionsprozess ist daher hauptsächlich von dieser Zone ausgegangen. Daraus ist zu schließen, dass zu Beginn des Versuches ein relativ schneller Umsatz des Anhydrits in diesem Bereich erfolgte. Dies ist konsistent mit der im Konzentrationsverlauf (Abbildung 12) beobachteten Sulfatkonzentration am Kernausgang. Die Umwandlung des Anhydrits war folglich von Transportprozessen gesteuert.

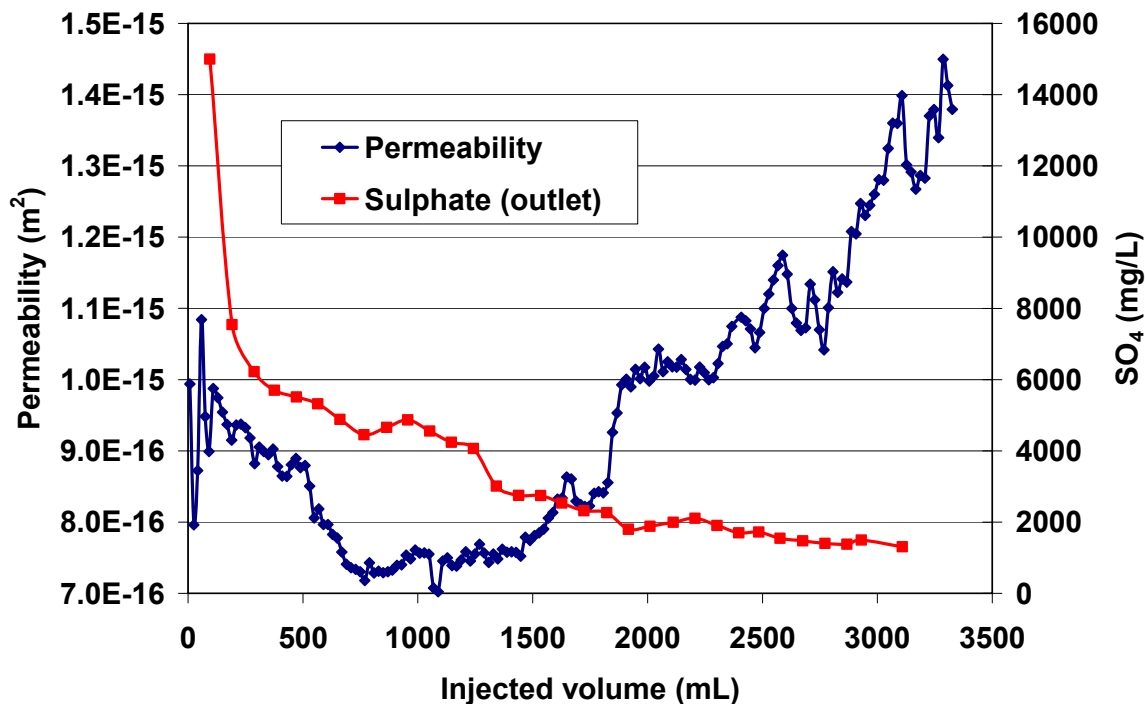


Abbildung 12: Sulfatkonzentration am Kernausgang und Permeabilität des Kerns im Verlauf des Durchströmungsversuchs. Die Flutung des Kerns erfolgte mit 1 molarer Na_2CO_3 -Lösung mit einer Rate von 2 mL pro Minute. Die Gesamtzeit des Versuchs betrug 1.700 Stunden. Deutlich erkennbar ist die Permeabilitätssteigerung ab 1000 mL.

Die Ergebnisse des Durchströmungsexperiments zeigen, dass die Umwandlung des als Matrixzement im Porenraum vorhandenen Anhydrits in Calcit in großen Teilen des Kerns stattfand. Etwa zwei Drittel des im Kern verfügbaren Anhydrits wurden in Calcit umgewandelt. Der Versuch verdeutlicht aber auch, dass trotz der relativ langen Versuchsdauer insbesondere Bereiche mit sehr niedrigen Porositäts- und Permeabilitätswerten nicht von der Mineralumwandlung betroffen wurden. In nicht ausreichend durchströmten Bereichen, die nur durch transversale Diffusion erreichbar sind, finden keine signifikanten Umwandlungsreaktionen statt. Allenfalls sind die äußeren Zonen derartiger Bereiche einer Umwandlung zugänglich.

Wie in Abbildung 12 deutlich erkennbar ist, steigt die Permeabilität des Kerns nach einer Einlaufphase von 500 Stunden kontinuierlich an. Daraus wird deutlich, dass aufgrund unterschiedlicher Molvolumina beider Minerale (Calcit $36,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, Anhydrit $45,94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) die Umwandlung von Anhydrit in Calcit tatsächlich in einer Erhöhung der Porosität und davon abhängig der Permeabilität resultiert. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Umwandlung eine Schädigung des Reservoirs zur Folge hat. Stattdessen wäre eine stetige Verbesserung der hydraulischen Eigenschaften wahrscheinlich. Ein Referenzversuch (Flutung eines äquivalenten, anhydrithaltigen Kerns mit NaCl-Lösung gleicher Ionenstärke; keine Calcitbildung) hat ergeben, dass die Permeabilität nach einer injizierten Menge von ca. 500 mL um einen Faktor von ca. 10 angestiegen ist. Offensichtlich ändert das Herauslösen geringer Anhydritmengen das Fließverhalten im Kern signifikant. Die im Hauptversuch beobachteten Calcitfällungen halten die Permeabilitätssteigerung aber in Grenzen, wobei netto eine Verbesserung der Fließeigenschaften des Kerns eintritt.

1.3 Dateninterpretation

1.3.1 Geophysikalische Log-Interpretation

Im Rahmen eines Unterauftrages beteiligte sich die Geophysica Beratungsgesellschaft mbH (Aachen) an der Aufsuchung und Charakterisierung anhydritführender Speicherreservoire, die den geologischen und hydraulischen Anforderungen der Technologie I entsprechen sollten. Hierbei handelt es sich primär um geothermische nutzbare Reservoire, die ausreichende Mengen an Anhydrit führen und zudem ausreichend hohe Porositäten und Permeabilitäten aufweisen. Die Geophysica Beratungsgesellschaft mbH wertete zu diesem Zweck geophysikalische Logdaten und Bohrberichte von Explorations- und Produktionsbohrungen aus dem Bereich des Norddeutschen Beckens aus.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden verschiedene potentielle Speichergebiete identifiziert und die hydraulischen Eigenschaften und Potentiale potentieller Reservoire des Rotliegenden (Niendorf-Formation) und der Trias (mittlerer Buntsandstein, Schilfsandstein und Rhätkeuper) bestimmt. In Absprache mit der RWE Dea wurden zunächst räumlich begrenzte Gebiete analysiert, deren potentiell geeignete geologische Formationen identifiziert und die Anhydrit führenden Gesteinsfolgen des Ober-Rotliegenden (Niendorf Formation) einer niedersächsischen Gaslagerstätte als ein mögliches Ziel identifiziert. Für die Vorauswahl des potentiellen Standortes wurde zunächst der Datenbestand der Bohrungen gesichtet und eine erste Qualitätskontrolle und Teufenanpassung zwischen Kerndaten- und Bohrlochmessdaten durchgeführt. Ergänzend dazu wurden geologische und petrophysikalische Daten erfasst und zusammengestellt.

Bei der weiteren Bearbeitung wurden die Log-Daten hinsichtlich einer möglichen Beeinflussung durch Bohrlocheffekte (Bohrlocherweiterungen, Spülungszusätze), speziell der Anhydrit-sensitiven Logs (z.B. des Dichte-Logs) geprüft. Schließlich wurden die relevanten Kern- und Logdaten in Form von Kompositlogs und Übersichtsplots zusammenfassend dargestellt. Auf Basis der verfügbarer Bohrberichte und Kernuntersuchungen wurden die mineralogischen und geologischen Eigenschaften relevanter Gesteinseinheiten bewertet. Mit der Zuordnung von Logdaten zu den auftretenden Hauptgesteinstypen der Zielhorizonte wurden auch deren hydraulische Eigenschaften (Berechnung von Porositäten und Permeabilitäten nach Standardmethoden, Kernproben und Bohrlochtests) bestimmt. Eine erste numerische Simulationsstudie des potentiellen Rotliegendereservoirs zeigte jedoch, dass die Zielhorizonte unzureichende hydraulische Eigenschaften aufwiesen.

Als Konsequenz wurden im Rahmen einer Neurecherche potentielle Reservoire im Keuper und im Buntsandstein bewertet. Bei dieser Recherche wurde neben der Anwesenheit von Anhydrit als Matrixmineral auch Feldspäte, insbesondere Plagioklase, berücksichtigt. Zur Bewertung potentieller Standorte fanden folgende Kriterien Anwendung:

- a) Fördermengen von mindestens $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und Permeabilitäten von mindestens 10^{-13} m^2 (100 mD),
- b) der Zielhorizont sollte durch mehrere Bohrungen erschlossen sein,
- c) bei der Auswahl eines Teststandortes sollten keine Nutzungskonflikte mit dem Bohrungsbetreiber (RWE-Dea) auftreten.

Als Ergebnis dieser erneuten Recherche wurden innerhalb des Untersuchungsgebietes verschiedene triassische Reservoire charakterisiert. Durch eine kombinierte Interpretation geophysikalischer Logdaten und Kernanalysen konnte ein Reservoir des mittleren Buntsandsteins (Solling-Folge) als potentiell geeignetes Reservoir identifiziert (Abbildung 13).

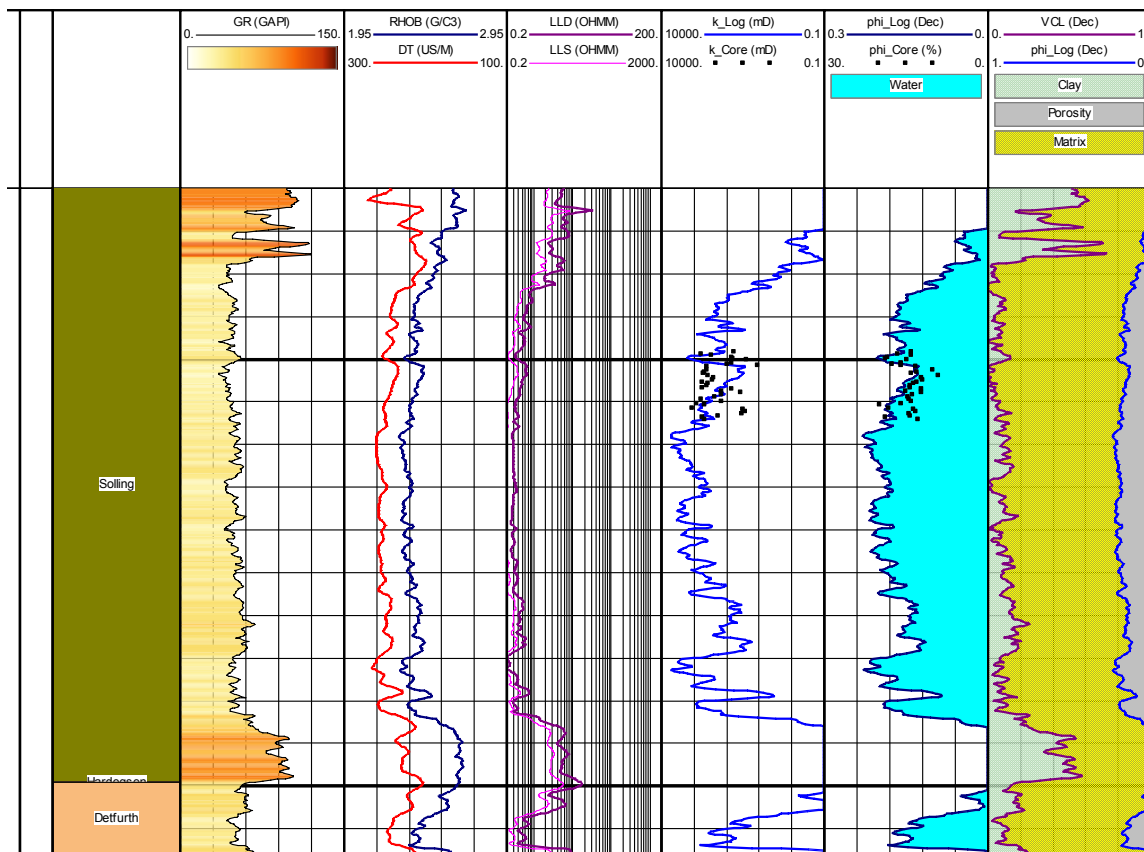


Abbildung 13: Ergebnis der Logdatenauswertung eines potentiellen Reservoirs im Mittleren Buntsandsteins (Solling-Sandstein).

1.3.2 Petrophysikalische Untersuchungen des Allermöhe Kernmaterials

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde eine neue Kooperation mit dem Geologischen Landesamt Hamburg realisiert, welches Eigentümer des Kernmaterials der Bohrung Allermöhe-1 ist. Ziel der Vertiefung der Bohrung Allermöhe-1 im Jahre 1997 war die Erschließung des Rhätkeupers zur anschließenden Nutzung geothermischer Energie durch die Installation einer geothermischen Heizanlage. Die Temperatur wie auch die Mächtigkeit der erbohrten Rhätkeuper-Sandsteine indizierten viel versprechende Bedingungen zur Nutzung geothermischer Energie. Jedoch waren große Teile des Porenraums derart mit Anhydrit zementiert, dass die resultierenden hydraulischen Eigenschaften des Reservoirs den wirtschaftlichen Betrieb einer geothermischen Anlage aufgrund niedriger Förderleistungen unmöglich machten.

Das Kernmaterial der Bohrung Allermöhe-1 wurde mit Hilfe einer Kernmessapparatur petrophysikalisch untersucht. Die Messungen sollten die Kalibrierung und Validierung einer neu entwickelten Interpretationsmethode zur Bestimmung von Anhydritgehalten aus geophysikalischen Bohrlochmessungen (Logs) ermöglichen. Hierbei kam ein Multi-Sensor Core Logger (MSCL) der Firma Geotek Ltd. zum Einsatz, mit dem u. a. die Gesamtdichte ρ_{bulk} sowie die akustische Kompressionswellengeschwindigkeit V_p an lufttrockenen Kernen gemessen wurden. Zudem wurde an Einzelkernstücken, die über die Kernstrecke genommen wurden, auch die Wärmeleitfähigkeit λ bestimmt. An den Einzelkernstücken wurde die Wärmeleitfähigkeit λ_{dry} im getrockneten Zustand und vergleichend dazu auch in wassergesättigtem Zustand die Wärmeleitfähigkeit λ_{sat} gemessen.

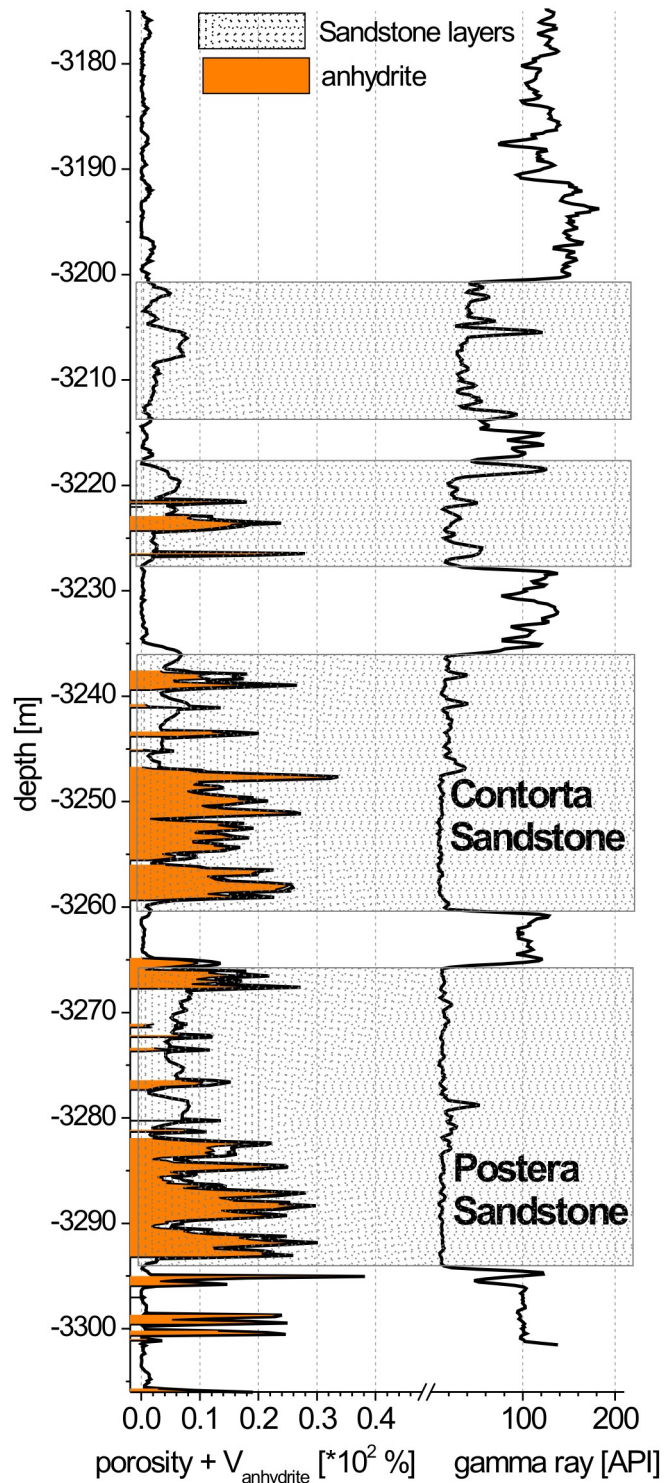


Abbildung 14: Porosität, Anhydritgehalt und Gamma-Log des Rhätkeupers im Bereich der Bohrung Allermöhe-1 (nach Pape et al. 1998).

Ferner wurde mittels Quecksilber-Intrusion zudem auch die Porenradienverteilungen ermittelt. Dünnschliffmikroskopische Analysen wurden benutzt, um mit einem mikroskopischen Bildanalyseverfahren die Radien der Körner r_{grain} , die Radien von Anhydrit-zementierten ehemaligen Poren $r_{\text{por, Anh}}$ und die offener Poren r_{por} zu bestimmen.

Untersuchungsergebnisse

Die umfangreichen Untersuchungen mittels NMR-Relaxometrie führten zu der Entwicklung eines verbesserten Berechnungsverfahrens der Permeabilität aus NMR-Relaxationszeiten T_2 , das bei geringpermeablen Gesteinen zu Werten führen, die mit gemessenen Gaspermeabilitäten im Gegensatz zu Standardauswertungen gut übereinstimmen. Die Anwendung liegt bei der Auswertung von NMR-Bohrlochmessungen. Die bisherigen Ergebnisse wurden in Arnold (2007) und Mürmann (2007) publiziert.

1.3.3 Massenbilanzierungen

Die Berechnung von Massenbilanzen ermöglicht eine relativ schnelle Bewertung der Machbarkeit der Technologie I. Basierend auf verfügbaren geologischen Information wurde exemplarisch, unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen, die Speicherkapazität der potenziellen Reservoirs an den Standorten Stralsund und Allermöhe berechnet.

Generell hängt die CO_2 -Speicherkapazität eines geothermischen Reservoirs sowohl vom verfügbaren Porenvolumen (Porosität) als auch von der Förderrate der geothermischen Heizzentrale ab. Darüber hinaus bestimmen physiko-chemische Eigenschaften des salinaren Formationswassers und insbesondere die mineralogische Zusammensetzung des Reservoirgesteins die Menge an CO_2 , die maximal mineralisch gebunden werden kann. Für die hier durchgeführten Massenbilanzen wurden exemplarisch die gut untersuchten Standorte Stralsund (Kühn et al. 2002a) und Allermöhe (Baermann et al. 2000a, b) ausgewählt. Der Standort Stralsund wird im Kapitel Numerischen Simulationen (vgl. 1.4.3) näher vorgestellt. Hier liegen die Brunnen etwa 1500 m weit voneinander entfernt, das Reservoir ist 34 m mächtig und hat eine durchschnittliche Porosität von 24 %. Die numerische Simulation ergab eine Laufzeit von 65 Jahren, bis das abgekühlte und wiedereingeleitete Wasser die Produktionsbohrung erreicht. In diesem Zeitraum werden bei einer Förderrate von $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ etwa 65 Millionen m^3 Wasser umgewälzt.

Generell hängt die mittels Massenbilanzierung kalkulierbare Speicherkapazität von verschiedenen, limitierenden Randbedingung ab, die als Grundlagen für die folgenden Berechnungen dienen:

- der Anhydritgehalt des Reservoirgesteins;
- die Löslichkeit des CO_2 im Formationswasser;
- die Löslichkeit von Anhydrit bei einer angenommenen Umsetzung von Anhydrit in Calcit im Verhältnis 1:1;
- der Gehalt an reaktiven Feldspäten als Pufferkapazität;
- die Pufferkapazität eingesetzter Flugasche.

Basierend auf diesen Bedingungen wurden CO_2 -Äquivalente berechnet, die in einem geothermischen Reservoir langfristig gespeichert werden könnten (Tabelle 4). Die berechnete größtmögliche Menge an mineralisch gebundenem CO_2 beträgt für den Standort Stralsund ca. 210.000 t CO_2 und ca. 325.000 t

CO₂ für den Standort Allermöhe. Diese Mengenangaben beziehen sich jeweils auf die gesamte operative Laufzeit einer geothermischen Anlage von 65 Jahren.

Um nach Möglichkeit das größtmögliche CO₂-Volumen mineralisch zu binden, wird eine Umsetzung von Anhydrit in Calcit im Verhältnis 1:1 angestrebt, auch um die hydraulischen Eigenschaften des geothermischen Reservoirs nicht zu verschlechtern. Nimmt man den Anhydritgehalt als limitierenden Faktor, lassen sich am Standorte Stralsund 7.800 t CO₂ und in Allermöhe 33.000 t CO₂ speichern. Die Mengen berechnen sich aus der Temperaturdifferenz zwischen produziertem und injiziertem Wasser sowie aus der Löslichkeit von Anhydrit in Abhängigkeit vom Salzgehalt. Die größere Löslichkeit von Anhydrit und damit größere Menge CO₂, die in Allermöhe gespeichert werden kann, ergibt aus der deutlich höheren Formationstemperatur von 125 °C im Gegensatz zu 58 °C in Stralsund. Der Salzgehalt ist zwar in Stralsund höher (etwa 280 g L⁻¹) im Vergleich zu Allermöhe (218 g L⁻¹), jedoch erhöht sich die Löslichkeit von Anhydrit ab einer Salzkonzentration von 100 g L⁻¹ nur noch unwesentlich. Folglich überwiegt in diesem Fall der Einfluss der Temperatur.

Theoretisch ließe sich die Löslichkeit von Anhydrit in den geothermischen Wässern durch eine partielle, obertägige Destillation erhöhen. Diese theoretische Destillation würde soweit durchgeführt, bis Gips oder Anhydrit ausfällt. Das Wasser würde filtriert und anschließend Filtrat und Kondensat wiedervereinigt und injiziert werden. Daraus ergäben sich eine deutlich erhöhte Anhydritlöslichkeit und ein entsprechendes CO₂-Speicheräquivalent in Stralsund von 29.000 t CO₂ und in Allermöhe von 47.000 t CO₂. Gäbe es eine Methode, um die gesamten Gehalte an Calcium- und Sulfationen zu entfernen, könnte man diesen Prozess weiter optimieren. In Stralsund entspräche dies einer Speicherkapazität von etwa 123.000 t CO₂ und in Allermöhe 130.000 t CO₂. Nimmt man die Alkalitätsquellen als limitierenden Faktor, welche die Reaktion puffern müssen, könnte man bei vollständiger Umsetzung der Feldspäte in Stralsund 126.000 t CO₂ speichern. Die Pufferung ist notwendig, um Kohlensäure zu neutralisieren und somit Calcitbildung zu ermöglichen (vgl. Kapitel 1.4.2). Eine vergleichbare Abschätzung kann für den Standort Allermöhe nicht durchgeführt werden, weil hier keine Feldspatmengen bekannt sind. Eine zweite Option zur Bereitstellung von Alkalität ist die oberflächennahe Behandlung der geothermischen Wässer mit Flugaschen (vgl. Kapitel 1.2.2). Numerische Simulationen ergaben für eine maximierte Pufferkapazität die Menge von 22.000 t CO₂, die mineralogisch in Form von Calcit gespeichert werden könnte. Die entsprechenden Abschätzungen lassen sich für den Standort Allermöhe nicht durchführen, weil der Gehalt an Hydrogencarbonat [H₂CO₃] im Wasser nicht bekannt ist. Folglich konnte die initial vorhandene Alkalität des Formationswassers nicht bestimmt werden.

Tabelle 4: CO₂-Speicherpotenziale der Standorte Stralsund und Allermöhe, berechnet für eine operative Laufzeit von 65 Jahren und einer Förderung von 65 Millionen m³ Wasser bei einer Förderrate von 100 m³ h⁻¹.

Szenarien zur Berechnung der CO₂-Speicherkapazitäten	Stralsund	Allermöhe
Maximale Löslichkeit von CO ₂ im Formationswasser bei 1 MPa	210.000 t	325.000 t
Anhydritlöslichkeit umgerechnet in CO ₂ -Speicheräquivalente	7.800 t	33.000 t
Partielle Destillation zur Erhöhung der Anhydritlöslichkeit	29.000 t	47.000 t
Anhydritlöslichkeit bei vollständiger Entfernung von Ca ²⁺ und SO ₄ ²⁻	123.000 t	130.000 t
In-situ Alkalität umgerechnet ins CO ₂ -Speicheräquivalent	126.000 t	-
Alkalität aus der Behandlung mit Flugaschen	22.000 t	-

Aus den oben beschriebenen Berechnungen lässt sich schlussfolgern, dass die in geothermisch nutzbaren Reservoirs in Form von Calcit fixierbaren Mengen an CO₂ relativ gering sind und weit

hinter den ursprünglich prognostizierten Mengen von bis zu 25 Mt CO₂ liegen (Kühn und Clauser 2006, Anhang 5.3.9; Kühn et al. in press, Anhang 5.3.10). Aus diesem Grund ist ein positiver wirtschaftlicher Faktor für die geothermische Energie nicht gegeben.

1.4 Numerische Simulation

Die numerische Simulation ist ein Werkzeug zur Vorhersage und Quantifizierung verschiedener chemischer und physikalischer Prozesse, die bei der CO₂-Speicherung relevant sind. Ferner dient sie zur Erarbeitung neuer Erkenntnisse über die oben beschriebenen chemischen Reaktionen. Im Rahmen des Projektes wurden numerische Simulationen auf verschiedenen Längenskalen durchgeführt, da mit den derzeit verfügbaren Rechnerkapazitäten die Kombination aller Skalen, von der regionalen bis zur Mikroskala, in einem numerischen Modell nicht durchführbar ist. Die Kombination der Ergebnisse verschiedenskaliger Simulationen erbringt ein reales und präzises Verständnis der Gesamtprozesse. Es wurde versucht, alle wichtigen physikalischen und chemischen Prozesse in diesem ausgeprägt nichtlinearen, gekoppelten Systemen zu berücksichtigen. Dies ermöglicht es auch, verschiedene Szenarien zu untersuchen und hinsichtlich ihrer Eignung für die CO₂-Speicherung zu bewerten.

Um Vorhersagen treffen und den Gesamtprozess quantifizieren zu können, sind Modellierungen auf der Reservoirskala erforderlich. Ein Beispiel hierfür ist der potenzielle Geothermiestandort Stralsund, zu dem bereits umfangreiches Datenmaterial aus früheren Projekten zur Verfügung steht (Kühn et al. 2002a und b). Die nähere Umgebung von Geothermiebohrungen stellt einen sehr empfindlichen und damit kritischen Bereich dar, da die Bohrungen unter Umständen starken hydraulischen Dauerbelastungen ausgesetzt sind und daher sehr genau studiert werden müssen. Zudem entfallen etwa 50 % der Investitionskosten einer geothermischen Anlage auf die Bohrarbeiten und den Ausbau beider Bohrungen einer Dublette. Ferner können Mineralreaktionen zu einer Veränderung der hydraulischen Eigenschaften (z.B. der Permeabilität) im Einflussbereich der Bohrungen führen (Kühn et al. 1999).

Kerndurchströmungsexperimente können, wie in Bartels et al. (2002) und Wagner et al. (2005) gezeigt, zur Kalibrierung und Evaluierung numerischer Simulationen herangezogen werden. Simulationen auf der Porenskala dienen im Allgemeinen dazu, ein besseres Verständnis des Gesamtprozesses von Minerallösung und -fällung zu entwickeln. Die Programme SHEMAT (Clauser 2003) und PHREEQC (Parkhurst und Appelo 1999) wurden für die numerischen Simulationen eingesetzt. SHEMAT stellt zurzeit zwei chemische Module zur Verfügung. Eines beruht auf den Pitzer-Gleichungen zur Berechnung von Ionenaktivitäten in hochsalinaren Lösungen, das andere chemische Modul basiert auf der Debye-Hückel-Theorie und berechnet Aktivitäten in verdünnten, wässrigen Lösungen. Das Programm PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2000) basiert auf der Debye-Hückel-Theorie. Der Pitzer-Ansatz bietet einerseits die derzeit genaueste Berechnungsgrundlage für Löslichkeitsgleichgewichte in salinaren Wässern, andererseits ist Aluminium aufgrund fehlender Pitzer-Koeffizienten nicht im Datensatz enthalten. Folglich können gesteinsbildenden Minerale (Quarz, Feldspäte, Glimmer) nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden beide Ansätze für die folgenden Modellierungen eingesetzt, sowohl Pitzer als auch Debye-Hückel.

1.4.1 Potenzieller Geothermiestandort Stralsund

Am Standort Stralsund nahe der Ostsee (Nordostdeutschland) wurde in vorangegangenen Studien (Bartels und Iffland 2000, Kühn et al. 2002a, Kühn 2004) im etwa 1520 m tief liegenden Buntsandstein ein potenzielles geothermisches Reservoir nachgewiesen. Der Standort Stralsund wurde exemplarisch als Testgebiet für eine numerische Simulationsstudie zur Abschätzung potentieller CO₂-Speicherkapazitäten herangezogen. Das geothermisch nutzbare Reservoir des Buntsandsteins hat eine Mächtigkeit zwischen 33 m und 36 m. Nach Bohrprofilen und Kernanalysen besteht das Reservoir aus einem schwach konsolidierten, Feldspat führenden, fein- bis mittelkörnigen Sandstein, der geringe Anteile an Tonmineralen (< 2 Gew.-% Kaolinit, Muskovit, Chlorit, Illit und Montmorillonit) und Zementmineralen (4 Gew.-% bis 5 Gew.-% Dolomit, Calcit und Anhydrit) aufweist. Das hochsalinare Formationswasser ist vom Typ Na-(Ca-Mg)-Cl mit einem Gesamtsalzgehalt von 280 g L⁻¹ und einer Formationstemperatur von 58 °C.

1.4.2 Reaktorsimulation

Als Ausgangspunkt für weiterführende reaktive Transportsimulationen mit SHEMAT (Clauser 2003) wurden Reaktorsimulationen mit PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2000) durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die Erarbeitung thermo-dynamischer und kinetischer Randbedingungen, die für die Umwandlung von Anhydrit in Calcit in geothermischen Reservoiren gelten.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung des Formationswassers und die durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung des Reservoirs am Standort Stralsund.

pH	5,4
Wasserszusammensetzung	[mmol L⁻¹]
Calcium	353
Magnesium	94
Natrium	3970
Kalium	17
Chlorid	4859
Kohlendioxid	1,0
Sulfat	3,85
Mineralzusammensetzung	[Gew. %]
Quarz	81
Kalifeldspat	10
Plagioklas	5
Calcit	3,6
Anhydrit	0,4

Für die geplanten numerischen Modelle wurde die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Formationswassers und des Reservoirgesteins in Anlehnung an die analytischen Befunde des Standortes Stralsund gewählt. Für die durchschnittliche Reservoirtemperatur von 58°C befindet sich das geothermale Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Mineralen Calcit, Dolomit und Anhydrit, was auch die Güte der Wasseranalyse widerspiegelt. Im Gegensatz dazu sollte in der

Lösung des Mineral Dawsonite $[\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2]$ laut PHREEQC-Modellierung (Parkhurst and Appelo 2000) neu gebildet werden, konnte jedoch in den Gesteinsanalysen von Stralsund nie identifiziert. Dawsonite wird in der Literatur im Zusammenhang mit numerischen Simulationen als eine mögliche Senke für CO_2 diskutiert (Xu et al. 2005, Gaus et al. 2005). Jedoch konnten Kaszuba et al. (2005) in Laborexperimenten kein Dawsonite nachweisen, obwohl thermodynamische Berechnungen das Mineral unter den gewählten Versuchsbedingungen vorhersagten. Folglich sollte man die thermodynamischen Konstanten des Minerals besser bestimmen, um belastbarere Aussagen über die Bildung von Dawsonite in geologischen Formationen treffen zu können. In dieser Simulationsstudie wurde Dawsonite als sekundäres Mineral nicht berücksichtigt.

In Übereinstimmung mit dem in der Technologie I angewendeten technischen Prozess wurde das Formationswasser in der Simulation zunächst abgekühlt, mit CO_2 angereichert und schließlich durch Reinjektion mit dem Gestein des Reservoirs erneut in Kontakt gebracht. Die Ergebnisse zeigen, dass die chemische Alteration von Plagioklas eine notwendige Voraussetzung zur Bildung von Calcit ist. Ohne die an die Plagioklas-Alteration gebundene Pufferkapazität kann CO_2 nicht mineralisch gebunden werden. Die Lösung von Plagioklas allein stellt jedoch keine ausreichende Pufferkapazität zur Verfügung, um die Menge an gelöstem Plagioklas zu erhöhen und somit eine stärkere Pufferung der Lösung zu erreichen. Hierfür müsste bei gegebener Temperatur und Salinität ein sekundäres Silikatmineral, in diesem Fall Kaolinit, gebildet werden. Die Bildung von Kaolinit dient hierbei als Senke für Aluminium und Silizium, die beide vergleichsweise unlöslich sind. Die Reduktion von Al und Si in der Lösung ermöglicht dann die weitere Lösung von Plagioklas und damit eine weitergehende Pufferung der Lösung zu höheren pH-Werten, die schließlich die Fällung von Calcit verursachen.

Mittels der untersuchten Reaktorsimulation wurden unterschiedliche Lösungs- und Fällungskinetiken der betroffenen Minerale untersucht. Während Calcit und Anhydrit vergleichsweise kurze Reaktionszeiten besitzen und relativ schnell ein thermodynamisches Gleichgewicht erreichen, verlaufen die Lösung von Plagioklas und die Neubildung von Kaolinit um Größenordnungen langsamer.

In diese Berechnungen sind Reaktionsraten von Anhydrit eingeflossen, die im Rahmen des vorliegenden Projekts neu und detailliert ermittelt wurden. Die hierfür verwendeten Daten für Calcit, Plagioklas und Kaolinit wurden Palandri und Kharaka (2004) entnommen. Abbildung 15 zeigt die zeitliche Entwicklungen des pH-Wertes sowie die Umsätze der Minerale Anhydrit, Calcit, Plagioklas und Kaolinit.

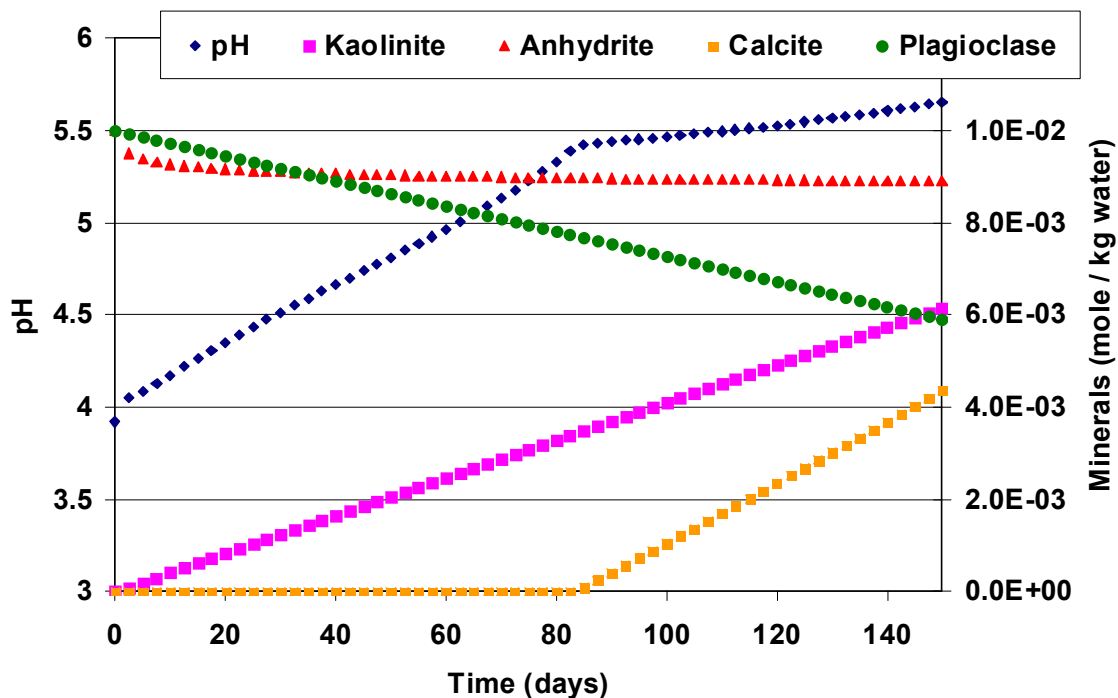


Abbildung 15: Reaktorsimulation für den Standort Stralsund. Die chemische Zusammensetzung des Formationswassers und die Mineralogie entsprechen den Bedingungen des Buntsandsteins von Stralsund, wie sie in Kühn et al. (2002) beschrieben sind. Die Reaktionsraten für Anhydrit wurden im Projekt aus Laborexperimenten bestimmt. Alle anderen Parameter beruhen auf Palandri and Kharaka (2004). Nach ca. 80 Tagen beginnt die Neubildung von Calcit, der pH-Wert des Wassers ist auf 5,4 gestiegen.

Das vor der Reinjektion mit CO₂ angereicherte Formationswasser besitzt einen pH-Wert von 3,9 (blaue Rauten). Plagioklas (grüne Kreise) wird im Laufe des Versuches kontinuierlich gelöst. Gleichzeitig bildet sich Kaolinit (magenta Quadrate) als sekundäres Mineral. Anhydrit wird gelöst, bis er nach nur etwa 20 Tagen thermodynamisches Gleichgewicht erreicht. An diesen Entwicklungen ist erkennbar, dass die Lösung von Anhydrit nicht die chemische Triebkraft für den beobachteten Prozess ist, sondern die Lösung von Plagioklas im sauren Milieu. Das Formationswasser wird durch diese Reaktion gepuffert, und der pH-Wert steigt sukzessive an. Bei einem pH-Wert von 5,4 wird die Sättigungsschwelle für Calcit überschritten und im Formationswasser gelöstes CO₂ wird von diesem Zeitpunkt an in mineralischer Form gespeichert (orange Quadrate).

Aufgrund der initial hohen Calcium-Konzentration im salinaren Formationswasser ist die Löslichkeit von Anhydrit generell relativ gering. Eine Anhydritlösung ist jedoch allein durch die Injektion des abgekühlten Wassers vorhanden, denn unter Reservoirbedingungen befindet sich Anhydrit wie erwähnt im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Löslichkeit vom Calcit wird durch die Lösung vom Anhydrit nicht stark beeinflusst. Hinsichtlich der bei den Reaktionen ablaufenden Porenraumveränderungen ist die Lösung vom Anhydrit sehr wichtig für den Gesamtprozess (vgl. Kapitel 1.2.4). Der Beginn der Calcitfällung nach 80 Tagen (Abbildung 15) lässt sich mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit zwischen den Produktions- und Injektionsbohrungen) in eine Sättigungslänge umrechnen. Das Ergebnis dieser Abschätzung zeigt, dass der Abstand zwischen der Injektionsbohrung und dem Punkt der ersten Calcitfällung etwa 22 Meter beträgt. Folglich findet die Fällung in ausreichendem Abstand zur Injektionsbohrung statt und gefährdet diese nicht die mineralische Bindung von Calcit im geothermischen Reservoir. Würde die Pufferungsreaktion mit einer Sättigungslänge, die größer ist als der Abstand der Bohrung erfolgen, könnte kein CO₂ in Form von Calcit gespeichert werden.

Wie eingangs erwähnt, basiert eine zweite Option in der Bereitstellung von Alkalität (zur Pufferung der Gesamtreaktion) auf der oberflächennahen Behandlung des geothermischen Wassers mit Flugasche. Laborexperimente zeigen, dass sich mit den derzeit verfügbaren Mengen an Flugaschen eine ausreichend hohe Alkalität erzeugen ließe und auch die Reaktionsraten ausreichend hoch wären (vgl. Kapitel 1.2.2). Die durchgeführten Reaktorsimulationen bestätigen, dass eine Mischung von mit Flugasche behandeltem und mit CO₂ angereichertem Formationswasser die Bildung von Calcit ermöglicht. Wie in der Diskussion zu den Massenbilanzen (Kapitel 1.3.3) bereits erwähnt, führt eine Optimierung der Reaktion zu einer maximalen Speicherkapazität im Reservoir von 22.000 t CO₂.

1.4.3 Reservoirskala

Die Simulationen auf der Reservoirskala dienen u. a. der Optimierung hydraulischer und thermischer Modellparameter, um in der Simulation eine möglichst optimale Ausnutzung des geothermischen Potentials zu erreichen. Basierend auf drei am Standort Stralsund vorhandenen Bohrungen, welche zu Produktions- und Injektionsbohrungen ausgebaut werden könnten (Abbildung 16), sind zwei verschiedene Konstellationen denkbar (Kühn et al. 2002):

- (1) Verwendung der beiden stadtnahen Bohrungen Gt Ss 1/85 und Gt Ss 6/89 als Produktionsbrunnen und der dritten Bohrung Gt Ss 2/85 als Injektionsbrunnen, um den Transportweg des warmen Wassers zu minimieren;
- (2) Verwendung der beiden stadtnahen Bohrungen als Injektionsbrunnen und die dritte als Produktionsbrunnen.

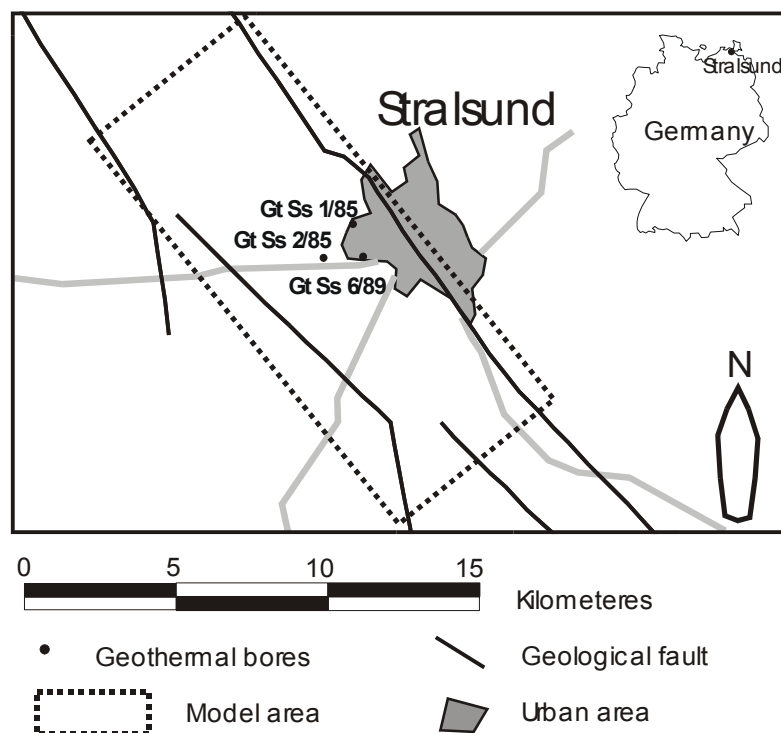


Abbildung 16: Lage des Modellgebietes des potenziellen Geothermiestandortes Stralsund.

Für beide Konstellationen misst das hydraulisch beeinflusste Reservoirvolumen 370 Millionen m³ und das thermisch beeinflusste Gebiet rund 220 Millionen m³ (vergleiche Massenbilanzierungen hinsichtlich der CO₂-Speicherkapazitäten; Kapitel 1.3.3). Der durch den Kaltwasserdurchbruch in die Produktionsbohrungen bestimmte Betriebszeitraum der potenziellen geothermischen Anlage beträgt für beide Konstellationen 65 Jahre.

Als Ergebnis der gekoppelten Reaktion auf Reservoirskala sind in Abbildung 17 die Mengen an neu gebildetem Calcit und Kaolinit sowie die Mengen an aufgelöstem Anhydrit und Plagioklas in Abhängigkeit der Distanz zur Injektionsbohrung dargestellt. Die Pufferkapazität des Plagioklas wird in diesem Modell nicht voll ausgeschöpft, signifikante Mengen des Minerals bleiben erhalten (rote Line mit runden Punkten). Anhydrit wird im näheren Umfeld der Bohrung gelöst, aber auch hier bleibt eine signifikante Menge erhalten (grüne Kurve mit Dreiecken). Die Löslichkeit des Anhydrits im Formationswasser ist, wie bereits oben beschrieben, beschränkt. Eine Kaolinitbildung beschränkt sich auf Bereiche, in denen Plagioklas gelöst wird (magenta Kurve mit Quadraten). Eine Calcitfällung wird in einem Gürtel um die Injektionsbohrung beobachtet, der einen Abstand von etwa 20 m zur Bohrung aufweist (vgl. Reaktorsimulationen, Kapitel 1.4.2) und durch die Plagioklaslösungsfront bei etwa 75 m räumlich begrenzt wird. Die Menge an während der Laufzeit der potentiellen geothermischen Anlage (ca. 65 Jahre) neu gebildetem Calcit beträgt ca. 39.000 t. Das entspricht etwa 20 % der im Formationswasser löslichen Menge CO₂ (vgl. Tabelle 5).

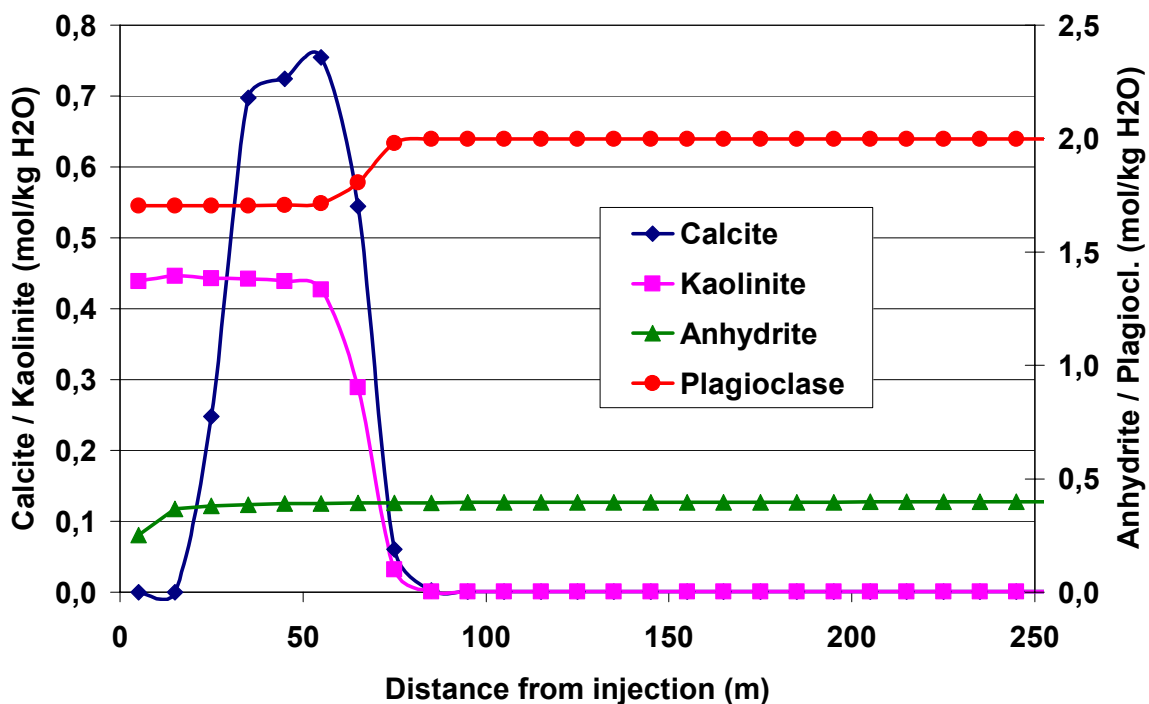


Abbildung 17: CO₂-Speicherpotenzial berechnet auf der Reservoirskala für den Standort Stralsund.

1.4.4 Bohrlochskala

Weitere numerische Simulationen wurden auf der Bohrlochskala zum gut untersuchten Standort Stralsund durchgeführt. Die Simulationen belegen analog zu den durchgeführten Laborexperimenten,

Reaktorsimulationen und Modellierungen auf der Reservoirskala, dass die mineralische Bindung von CO₂ in Form von Calcit in geothermischen Reservoiren prinzipiell technisch machbar ist. Die numerischen Simulationen auf der Bohrlochskala wurden mit dem chemischen Modul von SHERAT (Clauer 2003) für hochsalinare Lösungen durchgeführt. In dieser Simulation wurde die Neubildung von Calcit durch Lösung von Anhydrit und der daraus resultierenden, erhöhten Calciumkonzentration ausgelöst. Das zugrunde liegende numerische Modell umfasst ein 50 m mal 50 m großes Gebiet, in dessen Zentrum die Injektionsbohrung liegt (nicht abgebildet). In der Simulation breitet sich das abgekühlte Wasser radial um die Injektionsbohrung aus. Aufgrund der retrograden Löslichkeit wird Anhydrit im Umkreis der Bohrung aufgelöst.

Wie bereits oben erwähnt, ist eine direkte Berechnung der Pufferkapazität durch gesteinsbildende Minerale wie beispielsweise Plagioklas mit den derzeit verfügbaren Simulationswerkzeugen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Sensitivitätsstudie durchgeführt, in welcher der pH-Wert des injizierten Wassers zwischen den Werten 5 und 8 (imitierte Pufferung) variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsstudie zeigen, dass in Übereinstimmung mit Reaktorsimulationen, (Kapitel 1.4.2) bei einem Injektions-pH von 5 kein Calcit neu gebildet wird, während bei pH-Werten zwischen 6 und 8 eine Calcitfällung beobachtet wurde. In der Folgezeit kommt es in der Peripherie der Injektionsbohrung zur vollständigen Auflösung von Anhydrit, was wiederum zu einer wandernden Fällungsfront von Calcit führt. Je geringer der pH-Wert des injizierten Wassers ist, desto schneller wandert die Reaktionsfront. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass an bestimmten Stellen im Modell, an denen Anhydrit komplett weggelöst wurde, die Calciumkonzentration im Formationswasser sinkt. Folglich wird das Löslichkeitsprodukt von Calcit unterschritten, dieser erneut gelöst und mit dem Fluidstrom im Aquifer weiter transportiert. Daraus lässt sich schließen, dass im Aquifer eine Mindestmenge an Anhydrit erforderlich ist, die eine vollständige Auflösung verhindert. Wie in vorherigen Kapiteln (Reaktorsimulation, Kapitel 1.4.2, Kapitel 1.4.3) deutlich wurde, besitzt das Reservoir von Stralsund ausreichend große Mengen an Anhydrit, um eine komplette Auflösung zu verhindern.

1.4.5 Mikroskala

Die numerische Simulation auf der Mikroskala ist ein vereinfachtes Experiment. Der theoretische Modellansatz besteht darin, dass ein Ion, ein Wassermolekül oder eine mineralisierte Lösung immer nur mit einem Mineral zu einer gegebenen Zeit reagieren kann, da es sich nur an einem Ort zu einer bestimmten Zeit aufhalten kann. Die „klassische“ Herangehensweise bei der Simulation reaktiver Transportprozesse ist das repräsentative Einheitsvolumen mit einer bestimmten, homogenisierten Mineralvergesellschaftung für jedes Element des Modells. Fokus ist bei diesem Ansatz die Annahme, dass die chemische Geschichte der wässrigen Lösung, die in einer bestimmten Reihenfolge mit verschiedenen Mineralen in Kontakt kommt, für den Mineralisierungsprozess eine wichtige Rolle spielt.

Das Längenmaß des Gesamtmodells auf der Mikroskala ist 0,01 m mal 0,03 m, diskretisiert mit Zellen von 0,001 m mal 0,001 m. Unter Berücksichtigung der mineralogischen Zusammensetzung des Buntsandsteins in Stralsund und mittels einer zufälligen Verteilung der vorhandenen Minerale innerhalb des Modells wurde jedem Modellelement ein bestimmtes Mineral zugeordnet (Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat oder Anhydrit, siehe Abbildung 18).

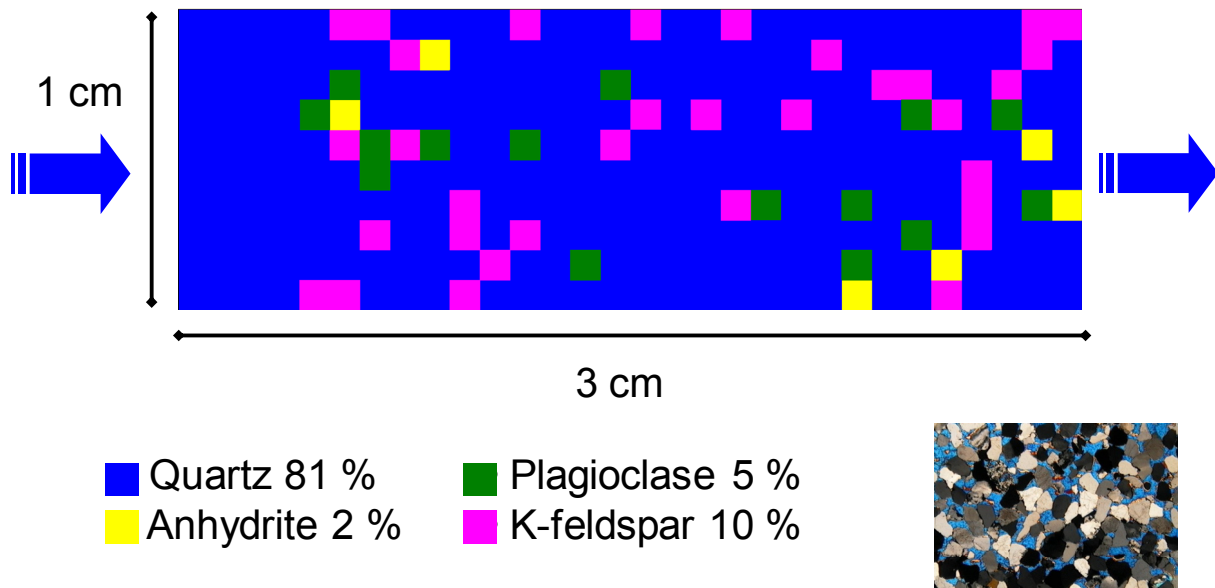


Abbildung 18: Modellgebiet für die reaktive Transportsimulation auf der Mikroskala. Die Mineralzusammensetzung entspricht der des Buntsandsteins in Stralsund, kleines Bild (Kühn et al. 2002).

Zwei Szenarien wurden auf der Mikroskala simuliert. Das erste, wie eben beschrieben, mit je einem Mineral pro Modellzelle. Der zweite Fall mit dem „klassischen“ Ansatz, bei dem zu Beginn des Experimentes jedes Mineral in jeder Zelle vorhanden ist. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Simulationen zeigt, dass nach der Durchströmung des gesamten Modells in beiden Simulationen die Zusammensetzung des Wassers identisch ist. Dagegen zeigt die mineralogische Zusammensetzung beider Modell-Systeme deutliche Unterschiede. Wie zuvor gezeigt wurde, ist die Auflösung von Plagioklas für die Bildung von Calcit essentiell (Kapitel 1.4.2). Es fällt auf, dass der „klassische“ Ansatz eine planare, durch das System wandernde Reaktionsfront erzeugt, analog zu jener, die bei den Simulationen auf der Bohrlochskala beobachtet wurde. Im Vergleich dazu ist im neuen Modellansatz die Verteilung von Calcit heterogen und dauerhaft. Der Grund hierfür ist das unterschiedliche Pufferungsverhalten beider Systeme. Während bei der klassischen Herangehensweise zunächst Calcit neu gebildet wird, führt jedoch der vollständige Verbrauch der Pufferkapazität zur Wiederauflösung des Minerals. Wählt man den in Abbildung 18 gezeigten Ansatz, wird die Pufferkapazität nicht erschöpft. Calcit wird in plagioklashaltigen Modellbereichen dauerhaft gebildet.

1.5 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick für Technologie I

Im Rahmen der Technologie I wurde das Potenzial geothermischer, anhydrit- und feldspatführender Reservoirs zur Speicherung von im Formationswasser gelöstem CO_2 in Form von Calcit (CaCO_3) untersucht. Durchströmungsversuche an Sandsteinproben zeigten, dass die Umwandlung von Anhydrit in Calcit unter Reservoirbedingungen grundsätzlich möglich ist hierbei die Struktur des Porenraums und somit die hydraulischen Eigenschaften des Reservoirs nicht geschädigt werden.

Die hier entscheidenden Forschungsfragen, welche die Machbarkeit von Technologie I bestimmt haben, waren:

1. Wo sind potentielle geothermisch nutzbare Reservoirs zu finden ?
2. Ist eine Umwandlung von Anhydrit in Calcit unter Reservoirbedingungen möglich und kontrollierbar ?
3. Welche für die Umwandlung erforderlichen Alkalitätsquellen stehen zur Verfügung ?

1.5.1 Geothermie und CO₂-Speicherung

Im Rahmen der Technologie I konnten die geotechnische Machbarkeit und die Potentiale einer möglichen CO₂-Speicherung in Verbindung mit dem Betrieb einer geothermischen Heizzentrale erfolgreich untersucht und bewertet werden. Hierbei wurden die physikalischen, geochemischen und hydraulischen Prozesse der simultanen Nutzung eines potentiellen Reservoirs untersucht. Die hierbei stattfindenden geochemischen und hydraulischen Prozesse konnten in verschiedenen Laborstudien sowohl qualitativ identifiziert als auch quantitativ charakterisiert werden und mittels numerischer Simulation auf verschiedenen Skalen verifiziert werden. Im Rahmen einer von der Geophysica Beratungsgesellschaft GmbH durchgeführten Bohrdatenanalyse wurden verschiedene, potenziell geeignete, anhydrit- und feldspatführende Reservoirs identifiziert werden.

Mit numerischen Simulationsstudien am potentiellen Standort Stralsund sowie am Standort Allermöhe konnte die generelle geotechnische Machbarkeit der untersuchten Technologie bewiesen werden. Hierbei wurden verschiedene Faktoren identifiziert, die das Potential der Technologie limitieren und die stattfindenden geochemischen und hydraulischen Prozesse kontrollieren. Die mit dem Betrieb einer geothermischen Heizzentrale maximal erreichbare CO₂-Speicherkapazität des geothermischen Standort Stralsunds reicht für eine wirtschaftlich attraktive Anwendung dieser Technologie nicht aus. Die in geothermischen Reservoirs maximal speicherbaren Mengen an CO₂ werden primär durch die Löslichkeit des CO₂ im salinaren Formationswasser limitiert und liegen, bezogen auf die gesamte operative Laufzeit einer geothermischen Anlage im Bereich einiger hunderttausend Tonnen. Aufgrund verschiedener chemischer Randbedingungen werden von dieser Menge innerhalb der operativen Laufzeit anteilig nur etwa 20 % mineralisch gebunden. Die hierbei notwendige Pufferung der CO₂ angereicherten geothermischen Wässer wird in diesem Fall durch die Löslichkeit von Plagioklas und die Bildung sekundärer Tonminerale wie Kaolinit kontrolliert.

Aus dem oben genannten Gründen können die ursprünglichen quantitativen Erwartungen an diese Technologie nicht realisiert werden. Es ist daher unwahrscheinlich, dass dieses Verfahren eine industrielle Anwendung haben wird, da der wirtschaftliche Vorteil aus der CO₂-Speicherung für eine geothermische Anlage bei den entsprechend niedrigen Bindungskapazitäten nicht gegeben ist.

1.5.2 Umwandlung von Anhydrit in Calcit

Die Umwandlung von Anhydrit in Calcit wurde im Rahmen von Batch-Versuchen experimentell untersucht. Die hierbei stattfindende Reaktion zwischen Anhydrit und Natriumhydrogencarbonat konnte mittels numerischer Modellierung mit PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2000) verifiziert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine ausreichende Alkalität eine Grundvoraussetzung für eine Umwandlung von Anhydrit in Calcit ist.

Die in den Versuchten untersuchten Kinetiken konnten bisher nicht quantitativ ausgewertet werden, da die Lösungsdaten aus den Batch-Versuchen zum Projektende noch nicht vorliegen. Daher werden diese Studien fortgesetzt, sobald aus den Lösungsexperimenten ausreichend Daten vorliegen. Das Lösungsverhalten von Mineralien, insbesondere des im Untergrund häufig vorkommendem Minerals Anhydrit, ist für viele Bereiche der Geowissenschaften von großem Interesse. Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse dienen vorrangig der Abschätzung der Anhydritmenge, die in einem potentiellen Reservoir gelöst werden kann.

1.5.3 Technische Erzeugung potenzieller Alkalitätsquellen

Numerische Studien auf verschiedenen Skalen, von Reaktorexperimenten bis zu reaktiven Transportsimulationen zeigten, dass die Verfügbarkeit von Alkalität zur Pufferung und zur Verschiebung der Reaktion zu den Produkten von herausragender Bedeutung ist. Die Verfügbarkeit eines pH-Puffers ist für die Umwandlung von Anhydrit in Calcit unter Reservoirbedingungen unerlässlich. Beide Optionen, die Lösung der Plagioklase innerhalb eines geothermischen Reservoirs (Erzeugung von in-situ-Alkalität) sowie die obertägige Behandlung geothermischer Wässer mit Flugaschen ermöglichen die Bildung von Calcit im Reservoir.

Untersuchung von In-situ Alkalität in potentiellen geothermischen Reservoiren:

Ziel der durch die GRS durchgeführten Laborexperimente war die Ermittlung von Reaktionsraten der Plagioklasverwitterung sowie der Bildung sekundärer Mineralphasen. Die durchgeführten Laborexperimente erbrachten vermutlich aufgrund technischer Mängel keinen wissenschaftlichen Fortschritt. Unter Verwendung von in der Literatur verfügbaren Ratengesetzen wurden numerischen Simulationen durchgeführt, nach denen in geothermisch nutzbaren Reservoiren eine in-situ Alkalität für die Umsetzung von Anhydrit in Calcit vorhanden ist. Auch die Geschwindigkeiten der relevanten Mineralumwandlungen sind ausreichend hoch.

1.5.4 Mineralische Bindung von CO₂ durch die Reaktion mit Flugaschen

In umfangreichen Laborexperimenten mit Flugaschen wurde das wissenschaftliche Konzept des ALCATRAP- Prozesses entwickelt, in dem CO₂ aus dem Rauchgas mit hoch reaktiven Partikeln mineralisch gebunden wird. Die Abhängigkeit der CO₂-Anreicherung von verschiedenen Prozessparametern wurde nachgewiesen und die grundlegenden, geochemischen Prozesse identifiziert. Braun- und Steinkohleflugaschen (BFS und SFA) stellen ein kostengünstiges, hochreaktives Nebenprodukt der Kohleverbrennung dar, das bei der Verstromung von Kohle in Deutschland in Mengen von etwa 15 Mt (Braunkohle-Flugasche) und etwa 3,8 Mt (Steinkohle-Flugaschen) anfällt. Das ermittelte Neutralisations-Potenzial der untersuchten BFA in Reaktion mit CO₂ beträgt bei einer Temperatur von 75 °C in etwa 0,23 kg CO₂ pro kg Flugasche¹ und damit 85 Prozent deren gesamt verfügbaren Säureneutralisationskapazität. Das bedeutet, dass mit der Karbonatisierung von Braunkohle-Flugaschen in Deutschland eine Neutralisation von etwa 3,5 Mt CO₂ pro Jahr erreicht werden könnte.

1.6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit von Technologie I

Kombination aus CO₂-Speicherung und dem Betrieb einer geothermischen Heizzentrale

Für das im Rahmen des CO₂TRAP Projektes erfolgreich entwickelte Verfahren der CO₂-Speicherung mit dem simultanen Betrieb einer geothermischen Heizzentrale wurden zwei Patente erteilt:

- Deutsches Patent Nr. 10 2004 004 689: "Verfahren und eine Anordnung zur Speicherung und dauerhaften Fixierung von in Wasser gelöstem CO₂ in geologischen Formationen".
- European Patent No. 05000779.8-2308/PCT: "Method and arrangement for the storage of CO₂ dissolved in water and its permanent fixation in geologic formations".

Trotz der erfolgreich mittels Laborexperimenten und numerischen Simulationen nachgewiesenen geotechnischen Machbarkeit und Bilanzierung aller relevanten hydraulischen und hydrochemischen Prozesse wird diesem technischen Verfahren keine wirtschaftlich attraktive, praktische Implementierung zugetraut. Gründe hierfür sind die aus industrieller Sicht zu geringen Mengen an speicherbarem CO₂, die deutlich unterhalb 1 Mt CO₂ für einen Standort liegen.

Mineralische Bindung von CO₂ durch die Reaktion mit Flugaschen

Basierend auf den oben beschriebenen, äußerst erfolgreich durchgeführten Experimenten zur mineralogischen Bindung von CO₂ an Braun- und Steinkohleflugaschen soll die Entwicklung dieser innovativen Technologie im Rahmen der Pilotstudie ALCATRAP (ALKaline CARbon TRAPing) an der Universität Bayreuth fortgesetzt werden. Ziel des ALCATRAP Projektes ist die Optimierung der Reaktion mit alkalischen Reststoffen, die eine schnelle CO₂-Abreicherung aus Rauchgasen ermöglicht. Im Rahmen einer zweiten Förderphase soll die verfahrenstechnische Optimierung und anschließende Überführung des ALCATRAP- Prozesses in den Pilotmaßstab vollzogen werden. Hierbei wird CO₂ entweder direkt als Calciumcarbonat oder indirekt in alkalinitätshaltige Lösungen in Form von Magnesium-Bicarbonat gebunden. Letztere kann genutzt werden, um in einem weiteren Prozessschritt unter den erforderlichen Prozesstemperaturen die Fällung von Magnesium-Carbonaten zu initiieren oder in ein geeignetes (in diesem Falle anhydritführendes) geothermisches Reservoir verbracht werden, wo die Bedingungen (hohe Temperatur und Drücke) für die mineralische Bindung naturgemäß vorherrschen. Die Bedingungen, die für die Magnesium-Carbonatfällung notwendig sind wurden daher in Einzelphasen-Experimenten mit MgO im Labormaßstab (siehe Kap. 1.2.2) bestimmt.

Zur Umsetzung des Folgeprojektes wurde eine Arbeitsgemeinschaft gebildet, die sich aus zwei deutschen universitären Forschungsinstituten, dem Lehrstuhl für Hydrologie an der Universität Bayreuth (HYD) und dem Institut für Mineralogie, Lehr- und Forschungsgebiet für Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen (CIM), sowie dem Anlagenhersteller Rauschert Verfahrenstechnik GmbH (RVT) und dem Forschungs- und Entwicklungszentrum für Sonder-technologien (FES) zusammensetzt. Es ist vorgesehen, die Pilotversuchsanlage an einer realen Verbrennungsanlage für Müll bzw. Biomasse im Bypass zu installieren und zu betreiben. Ein Teilstrom des Rauchgases (ca. 1.000 m³ h⁻¹) wird dabei abgezweigt und durch die Pilotanlage zur CO₂-Abtrennung geleitet. Die Rauchgas-Behandlungsanlage soll im Wesentlichen aus einer Quencheinrichtung, einem Wäscher, einem Staubabscheider bestehen. Abbildung 19 zeigt ein Flussdiagramm des geplanten Pilotversuchs. Nach Fertigstellung des Aufbaus finden in Kooperation mit RVT die Inbetriebnahme der Pilotanlage und eine Einweisung in den Anlagenbetrieb statt.

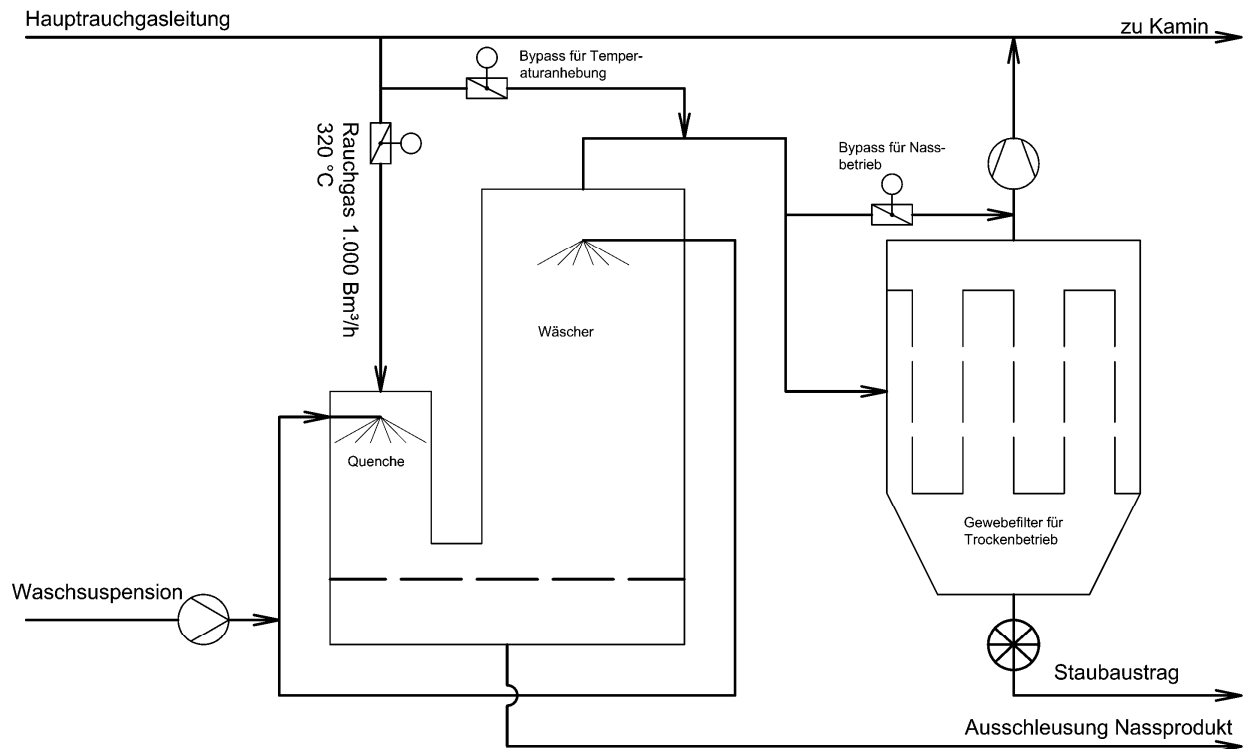


Abbildung 19: Flussdiagramm für den Pilotversuch des ALCATRAP Verfahrens.

In einer Reihe von Messkampagnen sollen Prozess- und Betriebsparameter variiert werden sowie ausgewählte Fragestellungen (u.a. zur Betriebssicherheit der Anlage, CO_2 -Abscheideleistung und zu den Reaktionsprodukten) betrachtet werden. Um Prozessbedingungen variabel gestalten zu können, ist geplant, das Design des Wäschers so zu entwerfen, dass er unter fast trockenen Bedingungen operieren kann. Erfolgreiche Ergebnisse hinsichtlich der Carbonatisierung von Reststoffen unter geringen Wassergehalten konnten bereits in verwandten Arbeiten erzielt werden (Bacocchi et al. 2006; Bertos et al. 2004).

Die Ergebnisse des Pilotversuches werden bezüglich der geochemischen Reaktionen und der CO_2 -Aufnahme, basierend auf den Prozessvariablen pH-Wert, CO_2 -Partialdruck, Ca- und Mg-Gehalt und DIC ausgewertet und evaluiert. Hierzu soll ein mathematisches Modell erstellt werden, welches auf der Lösung der dem konzeptionellen Modell zugrunde liegenden Differentialgleichungen der Reaktionskinetik basiert. Die Ergebnisse aus Pilot- und Laborversuchen werden bezüglich der Effizienz der CO_2 -Aufnahme verglichen, um Optimierungsstrategien abzuleiten.

Das geplante Projekt soll dazu beitragen, eine technische Lösung zur Reduzierung der CO_2 -Emissionen aus Kraftwerken im technischen Maßstab zu erarbeiten, die für Deutschland bzw. die deutsche Industrie in Hinblick auf die Erfüllung der Anforderungen des Kyoto-Protokolls von wesentlichem Interesse ist.

2. Technologie II – physikalische Bindung: Sorptive Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen an Restkohle und Kohlenstaub

2.1 Einleitung

Kohle und disperses organisches Material besitzen eine hohe physikalische Sorptionskapazität für Gase. Die Grundlage der Eignung nicht-abbaubarer Kohleflöze als Langzeitspeicher für CO₂ im Untergrund basiert unter anderem auf der Tatsache, dass die Sorptionskapazität von CO₂ an diesen Materialien etwa doppelt so hoch ist wie beispielsweise die von Methan. Das EU-Projekt RECOPOL hat vor kurzem sowohl die Perspektiven als auch die Grenzen der CO₂ Speicherung in tief gelegenen, nicht abbaubaren Kohleflözen in Mitteleuropa aufgezeigt. Im Vergleich dazu untersucht die hier vorgestellte Studie die sorptive CO₂ Speicherung an Restkohle und organischen Materialien in Bruch- und Schadenszonen stillgelegter Kohlezechen. Zusätzlich wird die Machbarkeit einer gemeinsamen Entsorgung von CO₂ mit Rückständen aus der Steinkohlengewinnung in stillgelegten Kohlezechen untersucht. Hierdurch entsteht ein synergetischer Effekt durch die Entsorgung von Bergematerial aus der Steinkohlengewinnung, der CO₂-Speicherung und die Minderung von Bergschäden infolge eines Nachversatzes von Bruchhohlräumen. Diese Optionen bieten eine zusätzliche und produktive Nutzung stillgelegter Kohlezechen.

Die Technologie II umfasst unter anderem die Durchführung von Sorptionsexperimenten an Kohle, dispersem organischem Material, verschiedenen Nebengestein und Rückständen aus der Steinkohlengewinnung im Labormaßstab. Somit werden grundlegende Erkenntnisse über mögliche CO₂-Speicherkapazitäten und Kinetiken erarbeitet. Abbildung 20 stellt zusammenfassend sowohl die Interaktion der einzelnen Projektpartner als auch einzelne Arbeitsschritte der Technologie II hin zu einer abschließenden Quantifizierung der untersuchten Prozesse und Methoden.

Zur Optimierung der Forschungsergebnisse der Technologie II erfolgten die Forschungsaktivitäten in enger Abstimmung zwischen den Projektpartnern. Neben drei Treffen, an denen alle Beteiligten des CO₂TRAP Projekts teilnahmen, trafen sich die Bearbeiter von Technologie II regelmäßig. Des Weiteren wurden die Kraftwerke Bexbach (SaarEnergie), Neurath (RWE Power) und die Steinkohlengewinnungsanlage Prosper/Bottrop (DSK) besichtigt und beprobt und mehrere Treffen mit den Industriepartnern DSK, DMT, SE und RWE Power zwecks Diskussionen und Probenahmen durchgeführt.

Die wesentliche Herausforderung der hier entwickelten Methoden bestand in der Integration der physikalisch-chemischen Ergebnisse in ingenieurwissenschaftliche und für die Kohlegewinnung relevante Informationen, auf deren Basis eine zuverlässige Machbarkeitsstudie für einzelne Fallstudien erfolgen konnten. Dieser integrative Ansatz wurde von numerischen Simulationen zu Mehrphasen-Transportprozessen von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen und versetzten Bruchhohlräumen gestützt. Neben reinem CO₂ wurde zusätzlich die Injektion von Rauchgas diskutiert und untersucht, um eine signifikante Kosten- und Risikoreduzierung der Gasspeicherung in stillgelegten Kohlezechen zu erreichen.

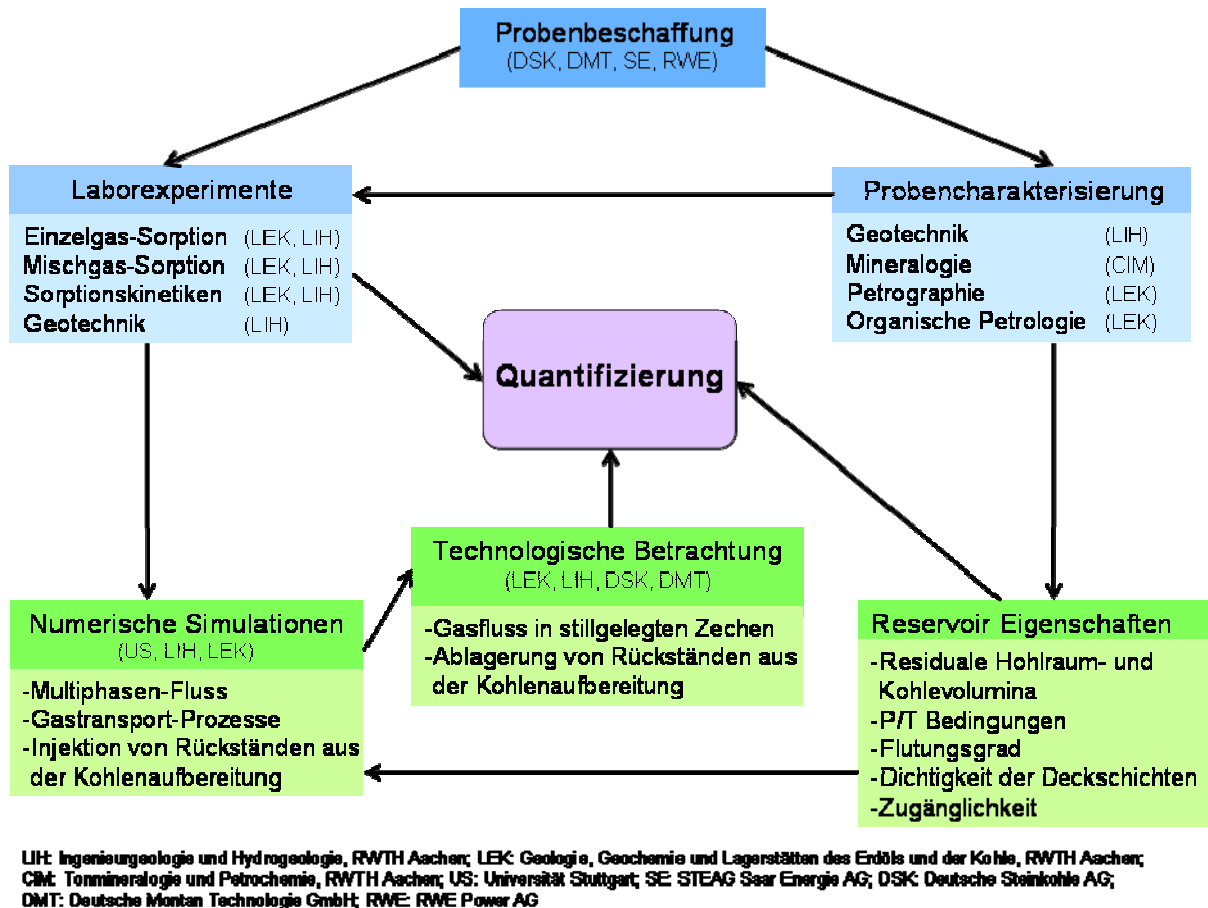


Abbildung 20: Interaktion und Abhängigkeiten zwischen den Projektpartnern von Technologie II und ihre Tätigkeiten

2.2 Laborexperimente

Einen Überblick über die wichtigsten experimentellen Arbeiten und deren Ergebnisse sind im Folgenden zusammenfassend dargestellt. Weitere, detaillierte Ergebnisse wurden in Busch et al. (2007, 2008a), Goodman et al. (2007) sowie in Siemons und Busch (2007) publiziert und sind in den Anhängen 5.3.1 bis 5.3.3 und 5.3.5 zu entnehmen.

Basierend auf bereits publizierten experimentellen Methoden (z.B. Krooss et al. 2002) wurde im Rahmen des Projektes ein neuer experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Sorption von Gasgemischen konzipiert. Der Aufbau erfüllt alle wesentlichen Anforderungen, die in der derzeit aktuellen Literatur diskutiert werden (z.B. Fitzgerald et al. 2005, Mavor et al. 2004). Er beinhaltet eine externe Einheit für die Gasversorgung und eine Vakuumpumpe sowie eine Anordnung steuerbarer Ventile, die in einem temperierten Ofen (-10°C bis 80°C) platziert sind. Des Weiteren beinhaltet der Aufbau eine Durchfluss-Messzelle, um die vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen der Gas- und der Festphase sicherzustellen. Die beaufschlagten Drücke (max. Druck: 25 MPa, Genauigkeit: 0,05 %) wurden mittels eines hochpräzisen Druckaufnehmers bestimmt. Das Ausgangsgas bzw. eine Gas Mischung befindet sich in einem Reservoir (500 cm³), welches Messungen an verschiedenen Proben bei exakt der gleichen Ausgangs-Gaszusammensetzung erlaubt. Eine Zirkulationspumpe

wurde in den experimentellen Aufbau integriert, um eine konstante Gaszusammensetzung im direkten Umfeld der Probe zu gewährleisten.

Um einen detaillierten Überblick über die experimentellen Methoden, den Aufbau und die Probenaufbereitung zu erhalten, wird an dieser Stelle auf Busch et al. (2003, 2004, 2006) verwiesen.

2.2.1 Probenauswahl

Eine Vielzahl repräsentativer Proben wurde von den Industriepartnern oder aus parallel laufenden Projekten bezogen. Diese umfassen Kohleproben aus den Ruhr-, Saar- und Ibbenbüren Kohlerevieren, Flotationsbergen sowie Produkte aus der Kohleaufbereitung aus den Revieren der Ruhr, Ibbenbürens und der Niederrheinischen Bucht sowie Tonproben verschiedener Lokalitäten (Tabelle 6). Zur Untersuchung der CO₂/N₂ Mischgas-Sorption wurden Standard-Kohlen aus dem US Argonne Premium Coal Sample Program (Vorres, 1990) verwendet. Vorausgehend wurden Vergleichsmessungen verschiedener Institute aus Vereinigten Staaten von Amerika (USA), Kanada, Australien und Deutschland (LEK) zur Bestimmung der Sorptionsisothermen an feuchten Kohlen bei 55 °C durchgeführt (Goodman et al. 2007, Anhang 5.3.1). An diesen Proben wurde die CO₂ Speicherkapazität aus CO₂/N₂ Mischungen bestimmt (Busch et al. 2007, Anhang 5.3.2).

Die Proben zeigten ein breites Spektrum der Vitrinitreflektion (VRr) zwischen 0,8 % und 2,9 %. Weitere Parameter, wie die Mazeralzusammensetzung, der Kohlenstoffgehalt (TOC) oder der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen variierten ebenfalls signifikant. Sie wurden bestimmt, um die enthaltenen Feststoffe zu charakterisieren und um eventuelle Abhängigkeiten bei der Sorption zu erkennen. Der Kohlenstoffgehalt der Rückstände aus der Kohleaufbereitung ist sehr variabel, wobei die Flotationsberge erwartungsgemäß niedrigere Werte (9,5 % bis 18,4 %) im Vergleich zu den Produkten der Kohleaufbereitung (Flotationskonzentrat, Kohlenstaub und Rohfeinkohle) mit Werten zwischen 33 % bis 69 % aufweisen. Die Zusammensetzung der untersuchten Flotationsberge unterlag generell beträchtlichen Schwankungen, da die Kohle in unterschiedlichen Flözen abgebaut und anschließend mit unterschiedlichen Verfahren aufbereitet wurde. Abgesehen von den petrographischen Eigenschaften der Proben wurden die geotechnischen Charakteristika (z.B. Bodenarten, Korndichten, Wassergehalte und Fließgrenzen) bestimmt, welche in Kempka et al. (2006a, 2006b; Anhänge 5.3.6 und 5.3.7) aufgeführt sind.

Ergänzend zur Charakterisierung der Kohleproben und Flotationsberge wurden in dieser Phase des Projektes zwei Tonsteine für Untersuchungen zum Gastransport ausgewählt, die auch im dritten Projektteil "Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten" untersucht wurden. Im Rahmen von Technologie II wurden sie in Hinblick auf ihr CO₂-Speicherpotenzial untersucht. Der hier untersuchte Muderong Shale (Tonstein) ist ein überregional vorkommendes Abdeckgestein im Carnarvon Becken am nordwestlichen Schelf von Australien.

Tabelle 6: Untersuchte Proben für die sorptive Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen.
¹Ibbenbüren, ²Prosper/Bottrop, ³Bergwerk West, ⁴Mischkohle, ⁵Hambach Kohle; mvb=medium volatile bituminous; lvb=low volatile bituminous.

Probe	VRr (%)	Liptinit (%)	Vitrinit (%)	Inertinit (%)	Feuchtegehalt (%)	Asche (%)	Fl. Bestteile (%)	TOC (%)
Kohle Wasserfall	1,48	0	92	8	0,85	23,30	18,52	n.d.
Kohle Ibbenbüren	2,85	0	86	14	1,29	39,34	5,70	n.d.
Kohle Warndt1	0,78	10	10	79	0,51	3,49	36,72	79,95
Kohle Warndt2	0,81	6	12	82	0,55	3,23	39,57	76,63
Kohle Beulah-Zap	0,25	-	-	-	31,00	6,59	30,45	72,94
Kohle Illinois #6	0,46	5	85	10	8,00	14,25	36,86	77,67
Kohle Pocahontas #3	1,68	1	89	10	0,78	4,74	18,48	91,05
Muderong Ton	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,15	90,01	12,09	5,03
Ton Warndt	0,81	n.d.	n.d.	n.d.	0,41	92,82	8,69	1,90
Emscher Mergel (Coniac)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,38
Emscher Mergel (U-Santon)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,20
Flotationsberge ¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,18	79,77	7,54	9,55
Flotationsberge ²	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,91	72,93	14,27	18,43
Flotationskonzentrate ¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,17	38,48	6,27	55,53
Flotationskonzentrate ²	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,37	14,18	26,36	69,16
Rohfeinkohle ¹	n.d.	1	91	8	2,76	51,68	6,61	32,90
Rohfeinkohle ²	n.d.	0	91	9	2,16	38,25	22,93	48,60
Kohlenstaub (mvb) ³	n.d.	1	88	11	4,90	25,28	23,37	57,35
Kohlenstaub (lvb) ³	n.d.	0	92	8	5,39	21,31	14,73	65,15
Flugasche ⁴	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	95,96	1,48	1,63
Flugasche ⁵	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,48	77,09	25,87	16,19

2.2.2 Einzelgas-Sorptionsexperimente

Zur Bestimmung der Exzess-Sorptionskapazitäten von Kohleproben, Rückständen aus der Kohleaufbereitung und Tonsteinen wurden Einzelgas-Sorptionsexperimente bei 45 °C und Drücken von bis 20 MPa durchgeführt (eine detaillierte Erläuterung der Exzess-Sorption ist in Siemons und Busch, 2007 in Anhang 5.3.2 gegeben). Um unterschiedliche Lagerstättenbedingungen in den stillgelegten Kohlezechen zu simulieren, wurden die Experimente an feuchte-äquilibrierten und an bergfeuchten Proben mit einem Wassergehalt entsprechend kurz nach der Stilllegung durchgeführt. Der feuchte-äquilibrierte Zustand entspricht dem Wassergehalt bei entsprechendem hydrostatischem Druck nach Flutung der Zeche. Bei Rückständen aus der Kohleaufbereitung ist die Abhängigkeit der Sorption von der mineralogischen Zusammensetzung, dem Wassergehalt und den Oberflächencharakteristika von Interesse. Ziel der Versuche war es, die Methoden der CO₂-Speicherung in Kohlezechen mittels experimentell gewonnener Erkenntnisse zu optimieren sowie vorherzusagen, inwieweit die untersuchten Materialien generell für die CO₂-Speicherung geeignet sind.

Mit den erzielten Ergebnissen können CO₂-Speicherpotenziale untertägiger Hohlräume innerhalb und außerhalb Deutschlands in Verbindung mit der Ablagerung von Rückständen aus der Kohleaufbereitung geschätzt werden. Basierend auf veröffentlichten Daten (Marzilger 2005, vgl. Kap. 2.3.3), wurden Berechnungen bezüglich des Speicherpotenzials in Deutschland durchgeführt.

Kohle: Abbildung 21 zeigt exemplarisch einen Vergleich zweier Exzess-Sorptionsmessungen an einer Kohleprobe aus der Zeche Warndt/Luisenthal. Diese Zeche wurde innerhalb der Projektlaufzeit stillgelegt und wäre somit ein potentieller Standort für die untertägige CO₂- oder Rauchgasspeicherung. Die Experimente erfolgten mit reinem CO₂ und N₂ an bergfeuchten (analysefeuchten) Proben sowie an Proben im feuchte-äquilibrierten Zustand. Die Exzess-Sorptionskurven zeigen zum einen die potentiell speicherbaren CO₂-Mengen bergfeuchter Kohlen aus Zechen vor der Flutung und zum anderen potentiell speicherbare CO₂-Mengen der Kohlen während bzw. nach einer Flutung der Zeche ("feuchte Proben"). Die CO₂-Speicherkapazität von Kohle hängt u. a. vom Wassergehalt der Probe ab, da CO₂ und H₂O um die gleichen Sorptionsplätze konkurrieren (Busch et al. 2006). Zudem steigt sie mit steigendem Druck. Wird der Fluidruck in der Zeche während der Flutung erhöht, können demnach größere CO₂ Mengen sorbiert werden. Mit der Reduzierung des Gasanteils in der freien Gasphase reduzieren sich folglich auch verschiedene Sicherheitsrisiken für die CO₂-Speicherung in Kohlezechen. Weitere, detaillierte Untersuchungen sind Goodman et al. (2007, Anhang 5.3.1), Siemons und Busch (2007, Anhang 5.3.4) und Busch et al. (2008a, Anhang 5.3.3) zu entnehmen.

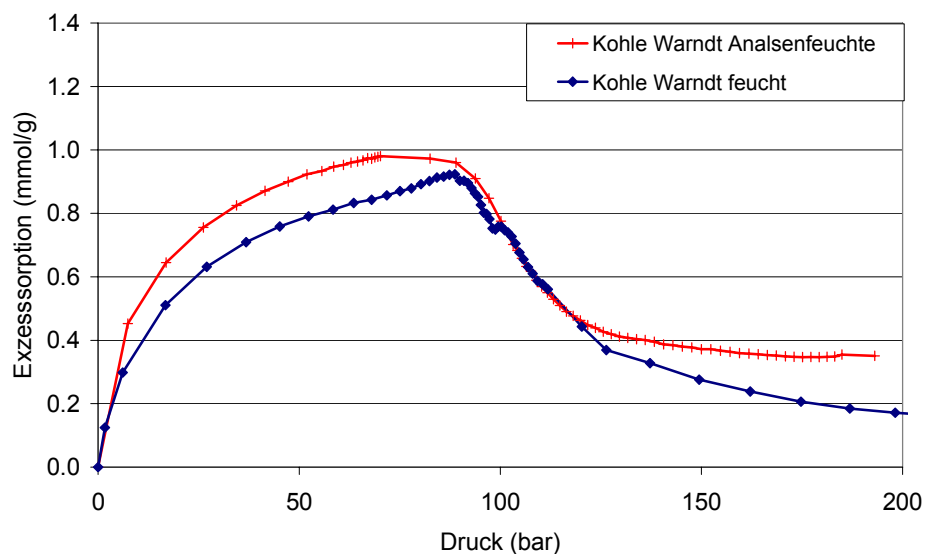


Abbildung 21: CO₂-Exzess-Sorptionsisothermen einer Kohleprobe aus der Zeche Warndt/Luisenthal im Saarland, gemessen bei Analysenfeuchte sowie im feuchte-äquilibrierten Zustand bei 45°C. Analysenfeuchte: 0,78 Gew.-% H₂O, feucht: 1,72 Gew.-% H₂O.

Flotationsberge: Zur Untersuchung des Speicherpotentials von Flotationsbergen wurde der Einfluss des Wassergehaltes auf die Sorptionskapazität untersucht. An Proben aufbereiteter Flotationsbergen der Zeche Prosper bei Bottrop wurde ein durchschnittlicher Wassergehalt von etwa 20 % gemessen. Basierend auf Befunden von Gentis (2000) und Busch et al. (2006) wurde angenommen, dass die Sorptionskapazität mit sinkendem Wassergehalt aufgrund der Konkurrenzadsorption durch Wassermoleküle ansteigt. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Sorptionsisothermen einer Probe mit ursprünglichem Wassergehalt (w = 20,43 %) mit Proben verglichen, die über einen Zeitraum von 24 h bei 60 °C (w = 1,38 %) und 100 °C (w = 0,2 %) getrocknet wurden (Abbildung

22). Erwartungsgemäß zeigte die Probe mit dem niedrigsten Wassergehalt ($w = 0,2 \%$) die höchste Sorptionskapazität ($0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ bei $8,5 \text{ MPa}$) im relevanten Druckbereich. Die Isotherme der bei 60°C getrockneten Probe ($w = 1,38 \%$) verläuft ähnlich, jedoch mit einer niedrigeren Sorptionskapazität ($0,43 \text{ mol kg}^{-1}$ bei $8,5 \text{ MPa}$). Bei Drücken unterhalb 3 MPa zeigt die Probe mit ursprünglichem Wassergehalt ($w = 20,43 \%$) erwartungsgemäß die geringste Sorptionskapazität. Bei Drücken oberhalb 3 MPa liegt die Exzess-Sorption allerdings höher als bei der Probe mit dem Wassergehalt von $1,38 \%$. Dieser Umstand kann durch die Erläuterung der Exzess-Sorption nach Siemons und Busch (2007, Anhang 5.3.1) erklärt werden. Das Verhältnis Wasser/Festphase könnte diesen volumetrischen Effekt zusätzlich beeinflussen. Der Einfluss des Injektionswassergehaltes von 30 Vol.-% auf die Sorptionskapazität der Flotationsberge ist in Kempka et al. (2008) in Anhang 5.3.8 dokumentiert.

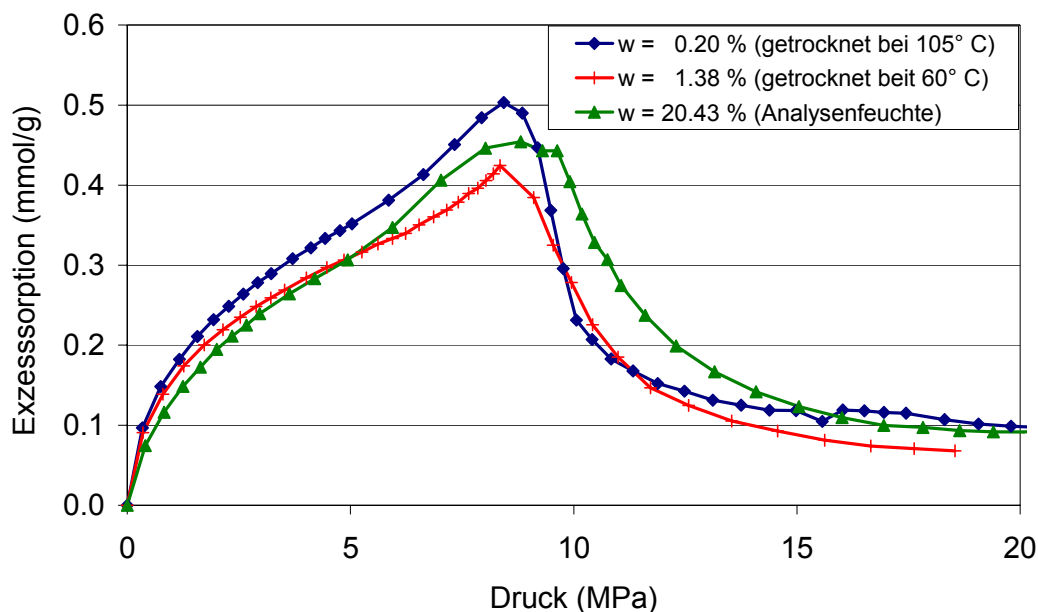


Abbildung 22: CO_2 -Exzess-Sorptionsisothermen an Flotationsbergen mit variierendem Wassergehalt bei 45°C .

Produkte der Kohleaufbereitung: Zu Beginn dieser Studie wurde vermutet, dass Produkte aus der Kohleaufbereitung aufgrund ihres höheren Kohlenstoffgehaltes eine vergleichsweise höhere Sorptionskapazität aufweisen als das Material der Flotationsberge. Ferner nahm man an, dass die Sorptionskapazitäten mit steigender Reife der Kohle von Braunkohle zu Anthrazit zunehmen würden (Bustin 2002, Clarkson und Bustin 1997, Gan et al. 1972, Mahajan 1989, Prinz 2004).

Zur Verifizierung dieser Annahmen wurden Exzess-Sorptionsisothermen an Steinkohle- und Braunkohlestaub sowie an Rohfeinkohle gemessen (Abbildung 23). Die Feststoffe weisen unterschiedliche Kohlenstoffgehalte (TOC) und verschiedene ursprüngliche Wassergehalte auf. Der Steinkohlenstaub zeigt deutlich höhere Sorptionskapazitäten (1 mol kg^{-1} bei $8,5 \text{ MPa}$) als die Rohfeinkohle ($0,6 \text{ mol kg}^{-1}$ bei $8,5 \text{ MPa}$). Die Ursache hierfür liegt vermutlich am höheren Kohlenstoffgehalt des Kohlenstaubs. Die Sorptionskapazität des hoch veredelten Braunkohlestaub ($0,95 \text{ mol kg}^{-1}$ bei $8,5 \text{ MPa}$) ist unerwartet hoch, denn er besitzt einen vergleichsweise niedrigen TOC- und einen hohen Wassergehalt. Wie vermutet besitzen die Produkte aus der Kohleaufbereitung eine höhere Sorptionskapazität als die Flotationsberge.

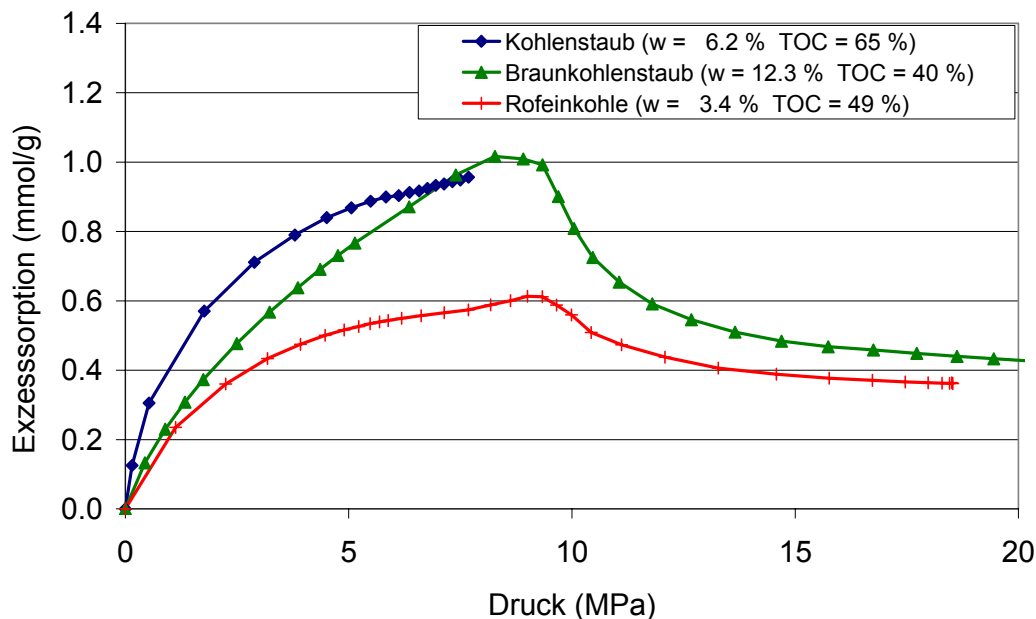


Abbildung 23: CO₂-Exzess-Sorptionsisothermen an Produkten aus der Kohleaufbereitung mit „Analysenfeuchte“, gemessen bei 45°C

Tone: Diffusionsexperimente erbrachten den Hinweis, dass pelitische Gesteine signifikante Mengen an CO₂ sorbieren können (Krooss et al. 2003), die im Vergleich zur Kohle in derselben Größenordnung liegen. Aus diesem Grund wurden CO₂ Sorptionsexperimente an verschiedenen Tonsteinen (Tabelle 6) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten keine Korrelation der Sorptionskapazität mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC, Abbildung 24). Ein kausaler Zusammenhang mit der tonmineralogischen Zusammensetzung ist jedoch wahrscheinlich, der mit der zugrunde liegenden Probenauswahl jedoch nicht eindeutig zu belegen war. Wie im dritten Projektteil „Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten“ gezeigt wird, sinkt die CO₂ Sorptionskapazität in der Reihenfolge Montmorillonit > Illit > Kaolinit und damit mit abnehmenden Stickstoff-BET Oberflächen (Chlou and Rutherford, 1993) ab.

In Abbildung 24 sind einige Exzess-Sorptionsisothermen verschiedener, im Rahmen des Projektes untersuchten Tone dargestellt. Die beiden Proben des „Emscher Mergels“ zeigen ähnliche Sorptionskapazitäten wie der Ton der Zeche Warndt. Die Messergebnisse dieser drei Proben korrelieren mit Sorptionsmessungen, welche an einer monomineralischen Probe (reiner Kaolinit) durchgeführt wurden. Ein deutlich anderes Sorptionsverhalten hingegen zeigt der Muderong Shale mit CO₂-Sorptionskapazitäten von maximal 1,1 mol kg⁻¹ bei 10 MPa. Diese hohen Werte werden in Busch et al. (2008b, Anhang 5.3.5) auf den hohen Tonmineralgehalt (ca. 66 %) zurückgeführt, der von Kaolinit, Smektit und Illit dominiert wird.

Allgemein ist festzustellen, dass die maximalen Sorptionskapazitäten von 0,35 mol kg⁻¹ für den Emscher Mergel und den Ton Warndt sowie 1,1 mol kg⁻¹ für den Muderong Tonstein unerwartet hoch sind. Dieser Befund kann sich positiv auf das Speicherpotenzialen von Kohlezechen wie auch einiger anderer Formationen, z. B. salinarer Aquifere oder nicht-abbaubare Kohlezechen, etc., auswirken.

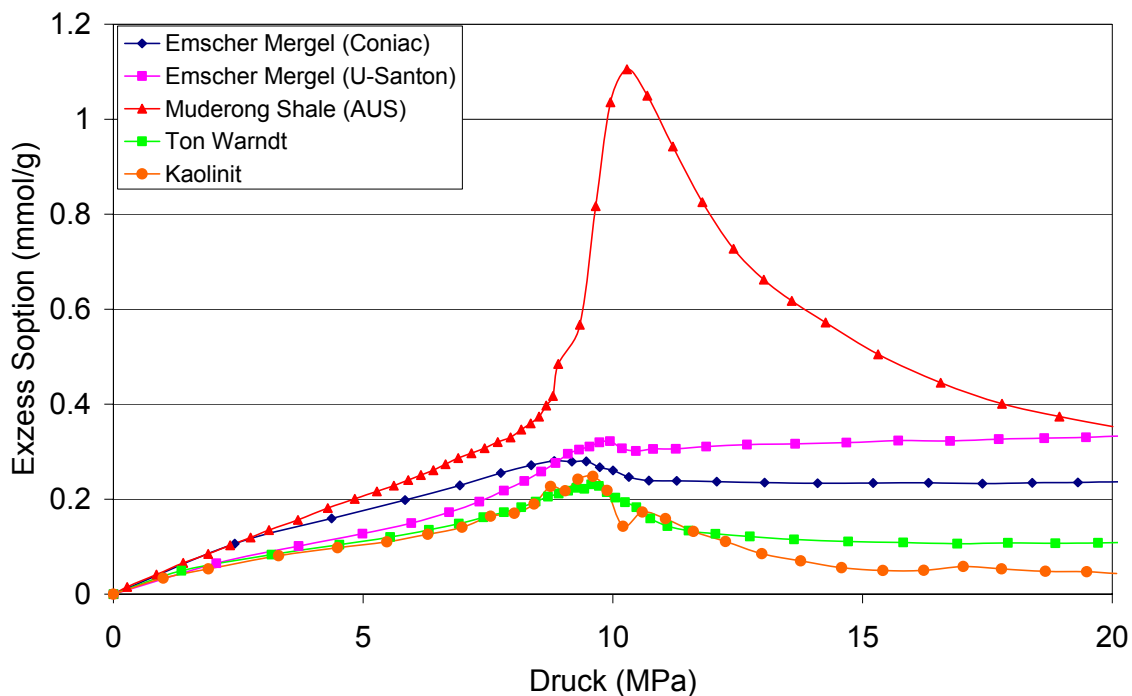


Abbildung 24: Exzess Sorptionsisothermen (45 °C) verschiedener Tonsteine.

Teilweise erreichen Tonsteinformationen hohe Mächtigkeiten (mehrere 100 m) und wurden bislang lediglich als Abdichtung für CO₂-Reservoire angesehen. In Anbetracht der hier gewonnenen Ergebnisse könnten Tonsteine zweierlei Aufgaben erfüllen: CO₂-Abdichtung (geringe Permeabilitäten und hohe kapillare Eindringdrücke) sowie CO₂-Senken (hohe Speicherkapazitäten).

2.2.4 Mischgas-Sorptionsexperimente

Mischgas-Sorptionsmessungen wurden an drei ausgewählten Proben aus dem Argonne Premium Coal Sample Program (Vorres, 1990) durchgeführt (Tabelle 6). Diese Probenserie wurde ausgewählt, da sie ein breites Reifespektrum abdeckt und innerhalb verschiedener Studien bereits eingehend untersucht wurde (z. B. Goodman et al. 2004, 2007). Sorptionsmessungen mit Reingasen deuteten an, dass Kohle signifikant mehr CO₂ als CH₄ oder N₂ physikalisch binden kann. Basierend auf diesem Sachverhalt wird in der Literatur ein durchschnittliches Sorptionsverhältnis von CO₂: CH₄: N₂ von 4 : 2 : 1 angegeben (z.B. Chaback et al. 1996, Stevenson et al. 1991). In einer kürzlich angefertigten Studie fanden hingegen Busch et al. (2006) heraus, dass unter bestimmten Druckbedingungen (z.B. unterhalb von ca. 9 MPa) und in Abhängigkeit einzelner Kohleparameter, CH₄ selektiv aus einer CO₂/CH₄ Gasmischung sorbiert wird.

Bisher wurde in der Literatur wenig über Sorptionsexperimente mit Rauchgasen berichtet. Ein Grund hierfür ist Komplexität dieser Experimente, die zudem eine aufwendige Kalibration der Messapparatur voraussetzt. Mazumder et al. (2005) führten Kernflutungsexperimente an Kohleproben durch und konnten hierbei zeigen, dass CO₂ selektiv aus dem Rauchgas an der Kohle sorbiert wird. Um diese Befunde weiter zu verifizieren, wäre es notwendig, diese selektiven Sorptionsprozesse mit binären und ternären CO₂/CH₄/N₂ Mischungen an unterschiedlichen Kohleproben zu studieren.

Eine Messserie mit Zweistoffgemischen (CO_2/N_2) wurde sowohl an den Argonne-Kohlen als auch an einer Tonprobe aus dem Saarland (Ton Warndt) durchgeführt. Weitere Messungen waren aufgrund einiger Probleme in der Messapparatur (Leckagen, Engpässe in der Verfügbarkeit von erforderlichen Bauteilen, etc.) im Zeitrahmen dieses Projektes nicht möglich. Die gewonnenen Ergebnisse konnten jedoch in einer umfassenden Studie zur N_2 - und CO_2 -Sorption an Kohlen genutzt werden (Busch et al. 2007, Anhang 5.3.2). In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass trotz eines molaren N_2/CO_2 Verhältnisses von etwa 80:20 die N_2 Sorption vernachlässigbar gering ist. Dieser Befund unterstützt die generelle Machbarkeit des Konzepts der Rauchgasinjektion in stillgelegte Zechen, im Speziellen das Konzept des „geologischen Filters“, das in Folgenden näher erläutert wird.

Kohle: Abbildung 25 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer Mischgas-Sorptionsmessung an einer Kohlenprobe aus der Zeche Warndt/Luisenthal im Saarland, gemessen bei Analysenfeuchte und 45°C . Die initiale Gaszusammensetzung betrug 27 % CO_2 und 73 % N_2 . Obwohl das Ausgangsgas deutlich mit N_2 angereichert war, dominierte die CO_2 -Sorption mit einer maximal gemessenen Exzess-Sorptionskapazität von $0,95 \text{ mol kg}^{-1}$ bei 11 MPa. Die Exzess-Sorptionsisotherme für N_2 erreicht ein Maximum ($0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) bei 5 MPa und verbleibt bis zum Enddruck weitestgehend auf diesem Wert. Dieses Ergebnis zeigt die Funktion der Kohle als „geologischen Filter“, wonach CO_2 selektiv aus einem Rauchgasstrom sorbiert wird. An einen potentiellen Speicherstandort würde sich der zurückbleibende N_2 in der freien Gasphase anreichern und könnte über eine Förderbohrung in die Atmosphäre entlassen werden.

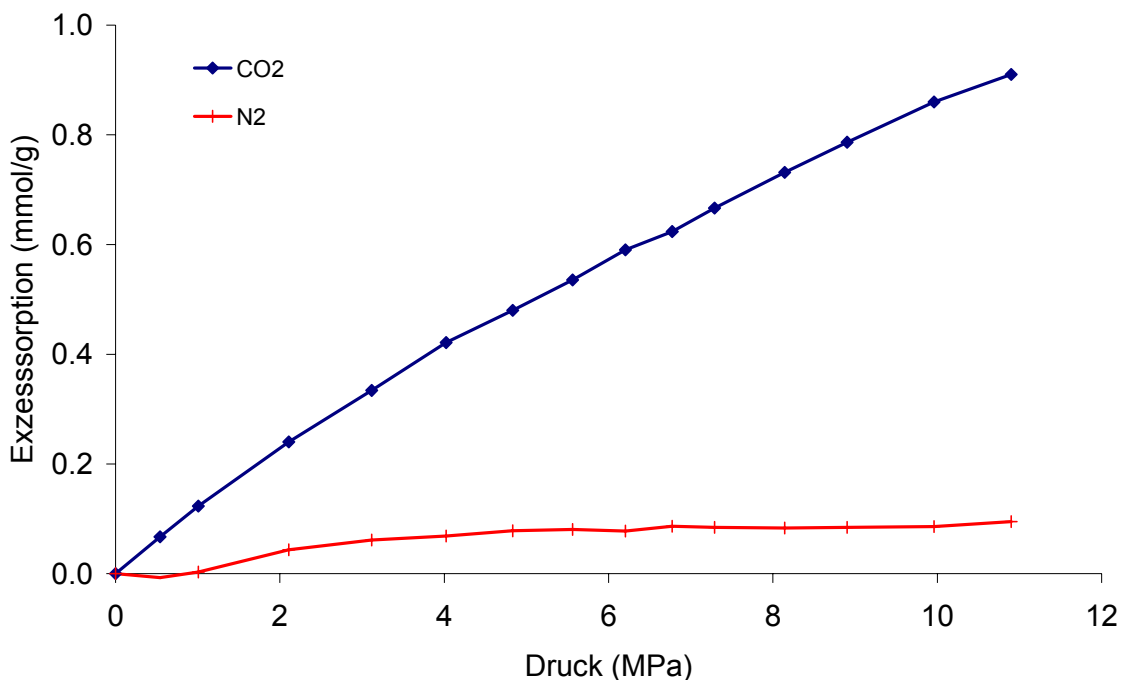


Abbildung 25: Mischgas (N_2/CO_2) Exzess-Sorptionsisothermen (45°C) einer Kohlenprobe der Zeche Warndt/Luisenthal (Saarland), gemessen bei Analysenfeuchte und. Ausgangsgas: 27 % CO_2 , 73 % N_2 .

2.3 Technologische Überlegungen

2.3.1 Gasfluss in stillgelegten Kohlezechen

In Deutschland stellte die Förderung von Grubengas innerhalb den letzten Jahren eine attraktive finanzielle Anlagemöglichkeit dar. Gleichzeitig sind viele Aspekte der Grubengasförderung noch unzureichend bekannt. Hierzu gehören (i) die bei der CH_4 -Desorption an Kohle ablaufenden Prozesse, (ii) der Gasfluss innerhalb der Lagerstätte, (iii) die Entfernung des desorbierten Gases bis zur Förderbohrung, (iv) der Einfluss der Flutung auf die Effektivität der Förderung und (v) das Zusammenspiel zwischen Förderdruck und geförderten Gasvolumina. Diese Parameter sind entscheidend für das Verständnis des Gasflusses sowie der Mechanismen der Gassorption in untertägigen Kohlezechen und wurden deshalb im Verlauf dieser Studie näher untersucht. Folgende Annahmen und Informationen zum Gasfluss in Kohlezechen lagen vor:

1. Auf Grund der höheren Permeabilität erfolgt der Gasfluss in stillgelegten Kohlezechen deutlich schneller als in nicht-abbaubaren Kohleflözen.
2. Der Prozess der Gasausbreitung ist essenziell für die Bewertung des Gasflusses in benachbarte Zechen oder hin zu Störungen mit Verbindungen zur Oberfläche. Im Ruhrbecken konnten Krooss und Busch (2005) auf der Basis von Grubengas-Förderdaten keine Interaktion zweier benachbarter stillgelegter Kohlezechen feststellen. In französischen Kohleabbaugebieten wurde hingegen festgestellt, dass einzelne Zechen teilweise eng miteinander kommunizieren (Deutsche Steinkohle AG (DSK), Deutsche Montan Technologie (DMT), pers. Mitt.).
3. Der Gasfluss in stillgelegten Kohlezechen wird im Wesentlichen durch das Druckregime gesteuert. Als Startscenario wurde in dieser Studie eine Niedrigdruck-Injektion von CO_2 bzw. CO_2 -reichem Rauchgas angenommen. Daraus resultiert ein geringer Druckgradient zwischen der Injektions- und einer oder mehreren Förderbohrungen. Ein geringer Injektionsdruck unterhalb von 1 MPa führt zu einer eingeschränkten Gasausbreitung und wird weitestgehend über die Förderbohrung kontrolliert.
4. Eine weitere Einschränkung des Gasflusses stellt die Adsorption an Restkohle sowie an Tonsteinen dar. Dieser Effekt verringert den Druck der Gasphase (bei Rauchgasinjektion vornehmlich den CO_2 Partialdruck, s. 2.2.4) und folglich auch den Druckgradienten, wodurch der Gasfluss limitiert wird. Da die Gassorption an porösen Materialien ein thermodynamischer Prozess ist, ändert sich der Zustand des sorbierten Gases lediglich bei einer Änderung der P/T Bedingungen. Diese Argumentationslinie verdeutlicht den bedeutenden Vorteil dieser Technologie, da im Laufe der Lagerstättenflutung vor allem der Druck und damit die Speicherkapazität ansteigen und auch Speichersicherheit erhöht.
5. In direkter Verbindung mit Punkt 4 sollte an dieser Stelle auch das Quellen der Kohle diskutiert werden. Verschiedenen Labor- und Feldstudien vergangener und laufender Projekte belegen, dass an Kohle sorbiertes Gas (CO_2 , CH_4 , N_2) einen volumetrischen Effekt hervorruft (in der Literatur allgemein als Kohlequellen benannt). Dieser Effekt limitiert den Gasfluss und somit die Zugänglichkeit zu potenziellen Speicherplätzen und zeigte in verschiedenen Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) Projekten einen sehr limitierenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der CO_2 Speicherung in Kohleflözen (z.B. van Bergen et al. 2006, Reeves, 2002). Für stillgelegte Kohlezechen wird hingegen davon ausgegangen, dass die Permeabilitäten vor allem der Zerrüttungszonen deutlich höher sind und somit auch ein volumetrischer Effekt die

Zugänglichkeiten nicht entscheidend beeinträchtigen wird. Die gleiche Auffassung wird in einem zu diesem Projekt ähnlichen Vorhaben vertreten, welches die CO₂ Injektion in eine stillgelegte Kohlezeche im oberschlesischen Kohlebecken (Polen) untersucht (Lutynski und Harpalani, 2007).

6. Mit einer Flutung erhöht sich der hydrostatische Druck innerhalb der Lagerstätte, woraus eine experimentell bestätigte Erhöhung der Sorptionskapazität resultiert. Dies führt zusätzlich zu einer Limitierung des Gasflusses in der Zeche. Darüber hinaus besteht das Risiko, dass freies Gas unterhalb der Abdeckschichten komprimiert wird und somit der Gasdruck steigt (Piessens und Duser 2002). Dies könnte dazu führen, dass Gas ab einem kritischen Gasdruck aus der Zeche entweicht.

Für eine sichere CO₂ Speicherung stellt die Integrität der Deckschichten einen wesentlichen Sicherheitsfaktor dar. In stillgelegte Zechen können zusätzlich zu natürlichen Störungen weitere, künstliche Migrationspfade zur Oberfläche vorhanden sein, die während des Bergbaus entstanden sind. Marzilger (2005) führte hierzu systematische Untersuchungen zur möglichen mechanischen Gebirgsbeeinflussung durch. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- eine vollständige Gefügebrauchung tritt für die maximal dreifache, abgebaute Flözmächtigkeit in das Haupthangende auf;
- eine Gefügerüttung, bei der sich die einzelnen Kluft- bzw. Bruchkörper aus dem Schichtenverband heraus gegeneinander verdreht haben, tritt mit einer Mächtigkeit von maximal der neunfachen abgebauten Flözmächtigkeit in das Haupthangende auf;
- eine Gefübrauchung, bei der sich lediglich die Kluftkörper im Schichtenverband relativ zueinander verschoben, aber praktisch nicht verdreht haben, tritt mit einer Mächtigkeit von maximal der zwölffachen gebauten Flözmächtigkeit in das Haupthangende auf.

Diese Hinweise bestärken eine ausreichende Integrität des Deckgebirges über ehemals aktiven Bergbauzonen, da diese in Mitteleuropa größtenteils mehrere hundert Meter mächtig sind. Leckagen entlang ehemaliger Schächte oder Explorationsbohrungen sind hierbei allerdings nicht berücksichtigt. Allgemein sollte von einer Gasinjektion in Zechen abgesehen werden, deren Deckschichten-Integrität nicht gewährleistet werden kann.

2.3.2 Konzepte zur untertägigen Speicherung von CO₂ an Flotationsbergen

Die Kapazität sorptiver CO₂-Speicherung an Flotationsbergen wird im Wesentlichen vom untertägig herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen bestimmt. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der CO₂-Sorptions im relevanten Bereich zwischen 30 °C und 45 °C (entsprechend einer Teufe von etwa 500 m bis 1000 m) von Humayun und Tomasko (2000) zeigten, dass die Sorption mit sinkender Temperatur deutlich zunimmt. Daher sind die hier bei 45°C gemessenen Sorptionskapazitäten als Mindestwerte für die untersuchten Proben einzustufen. Die erreichbaren Druckbedingungen sind von der Ablagerungstechnik sowie den untertägigen Bedingungen abhängig.

Um eine permanente CO₂-Speicherung zu gewährleisten, wurden im Rahmen des vorliegenden Projekts drei neuartige und innovative Ansätze zur Verbringung von CO₂-Flotationsbergesuspensionen untersucht. Die im Folgenden vorgestellten Konzepte unterscheiden sich im zeitlichen

Ablauf der Injektion von CO₂ und Flotationsbergen. Die simultane Injektion ist ein Verfahren zur Anwendung während der Steinkohlegewinnung im Strebbau, während die beiden anderen Technologien im Anschluss an die Gewinnung im Pfeiler- bzw. Kammerbau zum Tragen kommen. Alle hier anschließend aufgeführten Injektionstechnologien sind in Busch et al. (2008a, Anhang 5.3.3) ausführlich dargestellt. Des Weiteren wurden im Rahmen dieses Projekts Hochdruck-Oedometer-Versuche bis maximal 26 MPa durchgeführt, um das zeitliche Setzungsverhalten der Flotationsberge in Abhängigkeit ihres Wassergehalts zu ermitteln. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Nachversatz mit der gleichzeitigen CO₂-Speicherung einen frühzeitigen Beitrag zur Minderung von abbauinduzierten Setzungen an der Tagesoberfläche leisten kann. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse sind in Kempka et al. (2008, Anhang 5.3.8) aufgeführt.

Simultane Injektion einer CO₂-Flotationsberge-Suspension

Die simultane Injektion von CO₂ und Flotationsbergen basiert auf einem Versatzverfahren zur untertägigen Abfallablagerung während der Steinkohlegewinnung im Strebbau nach Jäger et al. (1990). Der Steinkohlenabbau erfolgt mittels eines Walzenschrämmladers mit eingehängtem Schild zur Sicherung des Abbauhohlraums. Mit dem Voranschreiten der Walzenschrämmladers durch das Kohlenflöz bricht das Nebengestein ein.

Die sorptive Bindung von CO₂ an Flotationsberge soll in dem hier konzipierten Verfahren in einem übertägigen Reaktor bei einem Druck von 0,5 MPa erfolgen, da es nach der Injektion untertage zu einem Ausgleich unterhalb dieses Druckniveaus kommt (Niedrigdruckbereich, Tabelle 8). Anschließend wird die so erzeugte Suspension über Schlepprohre in die Resthohlräume hinter dem Abbauschild injiziert, um den Einbruch des Nebengesteins zu reduzieren. Ein Streckenbegleitdamm wird an den Grenzen des Abbauggebietes errichtet und dient als erste Barriere zwischen dem injizierten Material und dem Abbauggebiet. Die CO₂-Flotationsberge-Suspension dient im Anschluss an die Injektion als Versatzmaterial.

Injektion von Flotationsbergen und CO₂ vor Flutung der Zeche

Diese Injektionsmethode basiert auf dem Versatz von Resthohlräumen aus der Steinkohlegewinnung im Pfeiler- bzw. Kammerbau mit Flotationsberge. Die Speicherung erfolgt mit Hilfe einer trockenen Versatzmethode (z.B. pneumatischer Versatz) und der anschließenden CO₂-Injektion bei mittleren Druckbedingungen bis zu 3 MPa (Tabelle 7).

Zur Gewährleistung einer ausreichenden CO₂-Zufuhr über die gesamte Mächtigkeit des Versatzmaterials werden mehrere parallel verlaufende Drainagerohre in unterschiedlichen Höhen des Hohlraumes eingebaut. Nach Abschluss des Versatzvorgangs wird der Hohlraum mit einem Damm gasdicht verschlossen. Die Installation der Infrastruktur zur Injektion (Injektionsrohre, Dammbaumaterial, etc.) beginnt zum Zeitpunkt der Stilllegung der Zeche und muss vor der Beendigung der Wasserhaltung abgeschlossen sein. Die Gewährleistung eines größtmöglichen Zugangs zu den Partikeloberflächen der Flotationsberge erfordert den Abschluss der CO₂-Injektion im abgedichteten Hohlraum vor Flutungsbeginn, da das Wasser die Adsorption reduziert. Die Infrastruktur verbleibt in der stillgelegten Zeche. Der endgültige hydrostatische Druck erreicht maximal 10 MPa und erhöht somit deutlich das Sorptionspotenzial. Das führt zu einer erhöhten Sicherheit der Speicherung.

Tabelle 7: Modellparameter zur Berechnung der CO₂-Speicherpotentiale in stillgelegten Kohlezechen am Fallbeispiel der Zeche Ahlen/Westfalen.

	Rauchgas		reines CO ₂		Einheit	Quelle
	Niederdruck	Hochdruck	Niederdruck	Hochdruck		
Lagerstättenparameter						
abgebautes Kohlevolumen	89	89	89	89	Mm ³	Marzilger (2005)
residuales Kohlevolumen	368	368	368	368	Mm ³	Marzilger (2005)
Konvergenzfaktor	90	90	90	90	%	DSK (pers. Mitteilung)
Faktor für abgebaute Kohle	1,4	1,4	1,4	1,4		DSK (pers. Mitteilung)
residuales Hohlraumvolumen	12,5	12,5	12,5	12,5	Mm ³	berechnet
residualer Gasgehalt	3,42	3,42	3,42	3,42	m ³ t ⁻¹	Marzilger (2005)
Flutungsgrad	5	100	5	100	%	abgeschätzt
Wasservolumen	0,6	12,5	0,6	12,5	Mm ³	berechnet
freies Hohlraumvolumen	11,9	0,0	11,9	0,0	Mm ³	berechnet
Teufe	1000	1000	1000	1000	m	abgeschätzt
Sorptions-P-T-Parameter						
Lagerstättendruck	0,5	10	0,5	10	MPa	hydrost. Druck
Temperatur	45	45	45	45	°C	geotherm. Gradient
N ₂ in Gasphase	56	64	0	0	%	abgeschätzt
CO ₂ in Gasphase	14	16	70	80	%	abgeschätzt
CH ₄ in Gasphase	30	20	30	20	%	abgeschätzt
Zugänglichkeit						
freies Hohlraumvolumen	20	20	20	20	%	abgeschätzt
wassergefülltes Hohlraumvolumen	20	20	20	20	%	abgeschätzt
Kohle	20	20	20	20	%	abgeschätzt
Salinität der Formationswässer	0	0	0	0	mol kg ⁻¹	angenommen
CO₂ Speicherpotenzial						
als freies Gas	0,06	0,00	0,10	0,00	Mt	Kunz et al. (2007)
in wässriger Lösung	0,00	0,02	0,00	0,10	Mt	Duan und Sun (2003)
sorbiert an Kohle	0,28	2,68	1,33	5,04	Mt	Extended Langmuir
Summe	0,34	2,70	1,43	5,15	Mt	

Injektion einer CO₂-Flotationsberge-Suspension nach der Flutung der Zeche

Dieses Szenario erfordert die Installation einer Transport- und Abdichtungsinfrastruktur in den für die Speicherung vorgesehenen Hohlräumen vor Beendigung der Wasserhaltung. Das CO₂ wird in einem

übertägigen Reaktor unter Hochdruckbedingungen (vgl. Tabelle 8) an die Flotationsberge sorptiv gebunden. Die Injektion der Suspension beginnt, wenn die hydrostatischen Druckbedingungen der Ablagerungsstätte durch den Flutungsvorgang über den im Sorptionsreaktor erzeugten Bedingungen liegen.

2.3.3 Abschätzung des CO₂-Speicherpotenzials in Kohlezechen

Basierend auf den im vorangegangenen Kapitel 2.3.2 beschriebenen Verfahren zur Speicherung von CO₂ in stillgelegten Kohlezechen wurde ein Berechnungsverfahren zur Abschätzung von CO₂ Speicherpotenzialen entwickelt. Es folgt eine zusammenfassende Beschreibung des Verfahrens sowie der damit erarbeiteten Ergebnisse, die im Anhang dieses Berichtes ausführlich dokumentiert sind (Busch et al. 2008a, Anhang 5.3.3).

Restkohle in stillgelegten Kohlezechen

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Konzeptes zur Abschätzung möglicher CO₂ Speicherpotentiale in stillgelegten Kohlezechen. Dazu wurde eine Berechnungsverfahren mit dem Programm MS EXCEL[®] erstellt, das die Berechnung des Speicherpotentials von gasförmigem, in Wasser gelöstem und adsorbiertem CO₂ ermöglicht. Exemplarisch zeigt Abbildung 26 verschiedene Speicheroptionen und mögliche Wege zur Berechnung des Speicherpotentials in stillgelegten Kohlezechen.

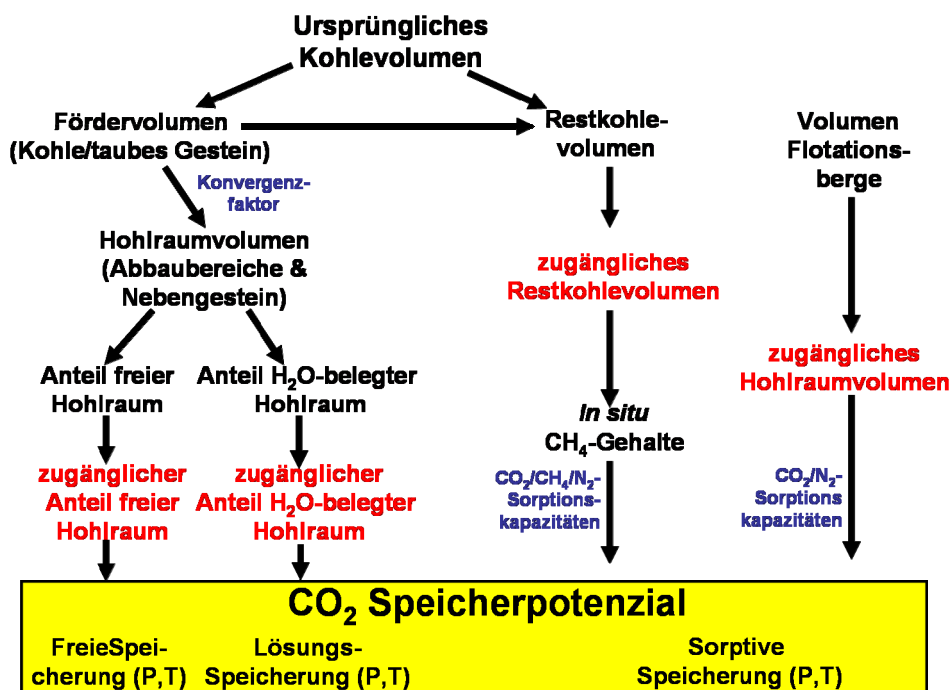


Abbildung 26: Flussdiagramm der relevanten Prozesse der Speicherung von CO₂ auf Restkohle und Flotationsberge in stillgelegten Kohlezechen.

Eine realistische Abschätzung erfolgte anhand von Daten nach Marzilger (2005) zum Restkohlevolumen und Volumen der abgebauten Kohle für die stillgelegte Kohlezeche Westfalen.

Die zur Berechnung zugrunde liegenden Parameter (z. B. abgebautes Kohlevolumen, Restkohlevolumen, CH₄-Gehalte, etc.) basieren auf Angaben der Bergwerkbetreiber sowie der zuständigen Geologischen Dienste. Die selektive Sorption von CO₂/N₂- oder CO₂/N₂/CH₄-Gasgemischen wie auch die Sorptionskapazität für reines CO₂, wurden mittels der im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Laborexperimente mit hoher Genauigkeit ermittelt. Weitere Informationen, wie beispielsweise die Zugänglichkeit des Restkohlevolumens, mussten geschätzt werden. Die Zugänglichkeit des Restkohlevolumens sowie des Resthohlraumvolumens verbleibt somit als großer Unsicherheitsfaktor bei der Berechnung von Speicherpotentialen in stillgelegten Kohlezechen (s. Kapitel 2.3.2).

Zur Berechnung des CO₂-Speicherpotentials wurden die Reservoirparameter (Restkohlevolumen, Resthohlraumvolumen, Konvergenzfaktor, Dichte der Kohle) aus der Arbeit von Marzilger (2005) verwendet. Ein zusätzlicher Faktor wurde eingeführt, der den Flutungsgrad des entsprechenden Bergwerks berücksichtigt. Damit kann der Anteil des Resthohlraumvolumens bestimmt werden, der mit Gas oder Wasser gefüllt ist.

Generell ist in stillgelegten Kohlezechen mit geringem Flutungsgrad der hydrostatische Druck ebenfalls gering (< 0,5 MPa). Dieses Druckniveau bildet den Startpunkt für die Niederdruck- (geringe Kosten/geringes Risiko) Gasspeicherung.

Die Zeche Westfalen soll laut Betreiber seit 2007 komplett geflutet sein. Die ehemaligen Abbaugebiete in einer Teufe von ca. 1000 m werden als potenzielle Injektionsteufen mit einem hydrostatischen Druck von etwa 10 MPa und Temperaturen von etwa 45 °C betrachtet. Für die durchgeführten Berechnungen der Speicherkapazität wurden CH₄-Gehalte von 30 % für das Niederdruckszenario (ungeflutete Zeche, 0,5 MPa) verwendet. Dieser Wert basiert auf publizierten CH₄-gehalten der Zeche Westfalen von 3 m³ t⁻¹ bis 4 m³ t⁻¹ Kohle (Marzilger 2005), die in Beziehung zu maximalen CO₂ und N₂-Sorptionskapazitäten gesetzt wurden. Infolge der Erhöhung des hydrostatischen Druckes, ausgelöst durch die Zechenflutung und somit der injizierten CO₂ und N₂ Volumina, verringert sich der CH₄-Anteil auf geschätzte 20 % für die Situation nach Flutung der Zeche (Hochdruckszenario mit ca. 10 MPa). Der Methangehalt unterliegt generell fallspezifischen Schwankungen und hängt u.a. von initialen Methangehalten, Methanentgasungen als auch Grubengasförderungen während und nach dem aktiven Bergbau ab.

Die CO₂-Speicherpotentiale wurden unter Berücksichtigung dreier möglicher Zustände ermittelt:

- I. Die sorptive Speicherung von CO₂ an Kohlen: Generell hängt die CO₂-Sorptionskapazität vom Druck (bei steigendem Druck zunehmend), von der Temperatur (bei steigender Temperatur abnehmend), vom Feuchtegehalt (bei zunehmendem Feuchtegehalt abnehmend) und vom CO₂ - Partialdruck P_{CO₂} (zunehmend mit steigendem P_{CO₂}) ab. Das Potenzial der sorptiven Speicherung kann basierend auf Mischgas-Sorptionsexperimenten und Einzelgasmessungen (mittels Anwendung der „Extended Langmuir“-Gleichung) berechnet werden. Für den Fall der Rauchgasinjektion wurde ein generalisiertes N₂ : CO₂-Verhältnis von 80 : 20 angenommen und die im Labor ermittelten Sorptionsmesswerte verwendet. Die hieraus resultierende ternäre N₂ : CO₂ : CH₄ Gaszusammensetzung ist 56 : 14 : 30 für das Niederdruckszenario und 64 : 16 : 20 für den Hochdruckfall.
- II. Die CO₂-Speicherung als freie Gasphase: Sie hängt generell von den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen sowie von der Zusammensetzung des Gases ab. Analog der Zustandsgleichung nach Kunz et al. (2007) erhöht sich die Dichte der Gasphase mit steigendem CO₂-Anteil innerhalb der Gasphase, ferner mit steigendem Druck steigender Temperatur.

III. Die CO₂-Speicherung als im Grubenwasser gelöstes Gas: Komplementär zur sorptiven Speicherung nimmt diese mit steigendem Druck zu und mit steigender Temperatur ab. Zusätzlich verringert sich die Löslichkeit von CO₂ in Wasser mit steigendem Salzgehalt der Formationswässer. Die Löslichkeit von CO₂ in Wasser wurde mit dem Algorithmus nach Duan and Sun (2003) berechnet.

Im Rahmen einer Fallstudie wurden für die Zeche Westfalen die CO₂-Gleichgewichts-Speicherpotenziale für den Fall der Rauchgasinjektion berechnet. Unter Berücksichtigung weiterer Informationen (Tabelle 8) wurden Speicherpotenziale von 0,34 Mt CO₂ vor einer Flutung der Zeche (0,5 MPa) sowie von 2,7 Mt CO₂ nach der Zechenflutung (10 MPa) berechnet. Im Falle einer Injektion von reinem CO₂ erhöhen sich diese Werte auf 1,43 Mt CO₂ (0,5 MPa) und 5,15 Mt CO₂ (10 MPa). In beiden Fällen (Hoch- und Niederdruckspeicherung) ist die freie Gasspeicherung als auch die Löslichkeit von CO₂ in Grubenwässern im Vergleich zur sorptiven Speicherung vernachlässigbar.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Sorptionskapazität von Tonsteinen oder dispersem organischen Material bei den hier angestellten Berechnungen nicht berücksichtigt wurde. Allgemein kann in Abhängigkeit der mineralogischen Zusammensetzung und dem Gehalt an organischer Substanz die CO₂ Speicherung an Tonen zusätzlich 25 % der Kapazität der Kohlen auf einer Massenbasis (mmol g⁻¹) ausmachen. Es ist jedoch unsicher, welche Bedeutung diesem Lithotyp zukommt, da die Zugänglichkeit für CO₂ als niedrig zu bewerten ist (Faktor 100 kleiner als Kohle), was auf deutlich geringere Permeabilitäten beruht.

Flotationsberge

Mit den bisherigen Ergebnissen wurden die CO₂-Speicherkapazität von Flotationsbergen in stillgelegten Bergwerken schätzt. Tabelle 8 zeigt die im Labor gemessenen Sorptionskapazitäten von Flotationsbergen aus Ibbenbüren, eingeteilt in Druckbereiche, die für die untertägige Injektion und Speicherung relevant sind.

Tabelle 8: CO₂-Sorptionskapazität an Flotationsbergen aus Ibbenbüren in Bezug auf die bei der Speicherung relevanten Druckbereiche

Druckbereich	Druckbereich [MPa]	Exzess Sorption [mol kg ⁻¹]	Sorptionskapazität [kg t ⁻¹]
Niedrig	0,1 – 0,5	0,05 – 0,20	2,2 – 8,8
Mittel	0,5 - 3	0,20 – 0,32	8,8 – 14,1
Hoch	0 - 10	0,32 – 0,48	14,1 – 21,1

Am Beispiel der simultanen Injektion von CO₂ und Flotationsbergen wurde eine realistische Schätzung der CO₂-Speicherkapazität der Zeche Ibbenbüren durchgeführt. Sie basiert auf bergwerksspezifischen Informationen der DSK und der DMT sowie auf den in Tabelle 9 dargestellten experimentellen Ergebnissen.

Das maximal mögliche CO₂-Speicherpotential hängt im Wesentlichen von der sorptiven Speicherkapazität der Flotationsberge und dem für den hydraulischen Versatz verfügbaren Volumen ab. Beim Einsatz der simultanen Injektion während des Strebabbaus kann eine Gesamtspeicherkapazität von etwa 0,6 Mt a⁻¹ erreicht werden (Tabelle 9). Das CO₂-Speicherpotential dieser

Technologie wird durch die Verfügbarkeit und die Erreichbarkeit der Hohlräume im Untergrund begrenzt. Unter Berücksichtigung des kumulativen Aufkommens von Flotationsbergen in Deutschland seit 1980 ergibt sich eine Speicherkapazität von ungefähr 50 Mt CO₂. Im Vergleich dazu ist das bei der Steinkohlegewinnung in Nordamerika und Asien aufkommende Volumen an Flotationsbergen (Statistik der Kohlenwirtschaft, 2006) bis zu 50 mal höher. Folglich ist die Übertragbarkeit der hier erarbeiteten Berechnungsverfahren und Expertise auf weltweit verteilte Standorte ein wesentlicher Aspekt dieses Projekts. Weitere Einzelheiten zur o.g. Berechnung sind Busch et al. (2008a, Anhang 5.3.3) zu entnehmen.

Tabelle 9: Schätzung der Speicherpotentiale bei Anwendung der simultanen Injektion von CO₂ und Flotationsbergen

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Abgebaute Steinkohle einschl. Nebengestein (Deutschland 2004)	60	Mt a ⁻¹	DSK 2005
Dichte der Kohleflöze einschl. Nebengestein	1,65	g cm ⁻³	angenommen
Volumen der abgebauten Kohleflöze einschl. Nebengestein	36,4	Mm ³ a ⁻¹	berechnet
Nutzbarer Volumenanteil zum hydraulischen Versatz beim Strebbbruchbau	71	%	DMT 2005
CO ₂ -Sorptionskapazität der Flotationsberge bei 0,5 MPa (Ibbenbüren)	20,8	kg m ⁻³	gemessen
Korndichte der Flotationsberge (Ibbenbüren)	2,36	g cm ⁻³	gemessen
Gesamtes CO ₂ -Speicherpotential	0,6	Mt a ⁻¹	berechnet

2.3.4 Bewertung einzelner Parameter für die Abschätzung des CO₂-Speicherpotenzials

In Tabelle 10 sind für eine Beurteilung des CO₂-Speicherpotentials an Restkohle und Flotationsberge in stillgelegten Kohlezechen relevanten Parameter, hinsichtlich ihrer Quantifizierbarkeit bewertet. Diese Kriterien basieren auf dem aktuellen Wissensstand und wurden nach der Vorlage von Piessens und Duser (2002) innerhalb dieser Studie angepasst.

Tabelle 10: Quantifizierbarkeit der Parameter zur Abschätzung von CO₂-Speicherpotentialen stillgelegter Kohlezechen (- schlecht; 0 befriedigend; + gut), angepasst und modifiziert nach Piessens und Dusar (2002).

	Freie Speicherung	Sorptive Speicherung	Speicherung in Lösung
Reservoirdruck	+	+	+
Reservoirtemperatur	+	+	+
Menge abgebauter Kohle	+		+
Menge abgebautes Nebengestein	0/+		0/+
Menge Flotationsberge und Kohleprodukte	+	+	+
Volumen kollabierter und verfallter Abbauhöhlräume	0/+		0/+
Resthohlraumvolumen	0/+		0/+
Dichte des Nebengesteins	+	+	+
Konvergenz (Bergsenkung)	0/+	0/+	0/+
Dichte der Grubenwässer	+/-0		
Flutungsgrad	0/+	0/+	0/+
Sorptionskapazität des Nebengesteins		-/0	
CH ₄ -CO ₂ -N ₂ Austauschrate		0/+	
Zugänglichkeit	-/0	-/0	-/0
Auswirkungen durch Feuchtigkeit	0	0	0
Salinität der Grubenwässer			+
Berechnung (bekannte Genauigkeit)	+	0	+/-0
Summe	+	-/+	+

2.4 Numerische Simulation

Die numerische Simulation des Gasflusses in stillgelegten Kohlezechen wurde in enger Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart (UoS) bearbeitet. Die Simulation eines Fallbeispiels wurde dort durchgeführt. Ergebnisse experimenteller Arbeiten wurden als Eingabeparameter vom Lehrstuhl für Geologie und Geochemie des Erdöls und der Kohle (LEK) für numerische Simulationen bereitgestellt.

2.4.1 Numerische Simulation der CO₂-Injektion in stillgelegte Kohlezeche

Zur Untersuchung der Arbeitssicherheit im Streb und der Langzeitsicherheit der CO₂-Speicherung beim Versatz von Bruchhöhlräumen mit einer CO₂-Flotationsberge-Suspension wurde das

Ausgasungsverhalten aus dem Versatzbereich numerisch simuliert. Hierzu wurde das von Bastian et al. (1997) und Helmig (1997) entwickelte Softwarepaket MUFTE_UG verwendet.

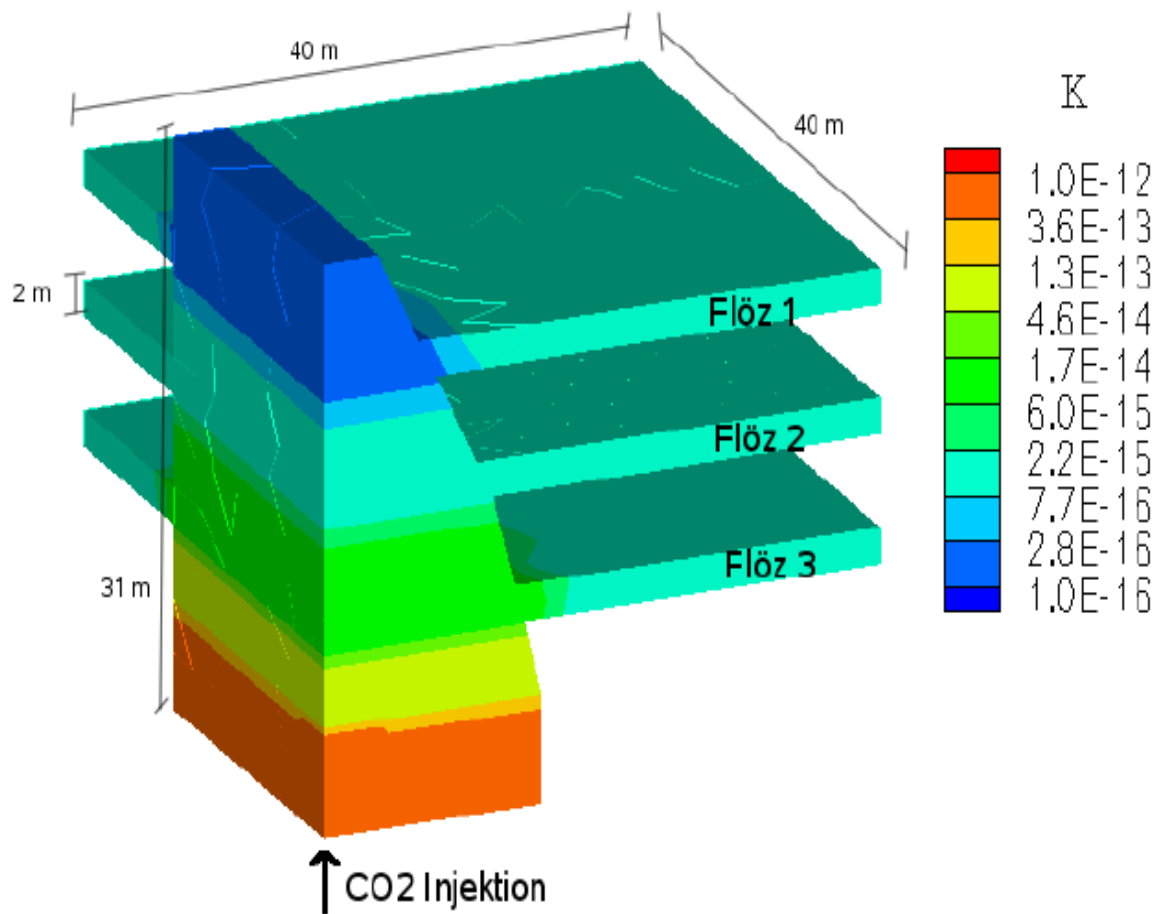


Abbildung 27: Idealisertes Modell einer Zerrüttungszone einer stillgelegten Kohlezeche mit Angaben zur verwendeten Permeabilität $K [m^2]$.

Mittels einer großskaligen Simulation wurde der Gasfluss in einer (idealisierten) Zerrüttungszone einer stillgelegten, gefluteten Kohlezeche simuliert (Abbildung 27). Ziel der Simulation war die Untersuchung des Gasflusses in einer Formation mit unterschiedlichen angenommenen Permeabilitäten. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung der im Folgenden zusammengefassten Ergebnisse ist einen gesonderten Bericht (Anhang 5.4.3) zu entnehmen.

Tabelle 11. Simulationsparameter

Abkürzung	Parametername	Zerrüttungszone	Flöz
k	Permeabilität [m ²]	10 ⁻¹² -10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁵
φ	Porosität [-]	0,005	0,05
P ₀	initialer Druck [MPa]	10	10
S _{w0}	initiale Wassersättigung [-]	0,99	0,99
X _{0_m^g}	Initiale Methankonz. [-]	0,99	0,99
T	Temperatur [°C]	45	45
α	Vang. Par. [Pa ⁻¹]	1,83 10 ⁻⁴	1,83 10 ⁻⁵
n	Vang. Par. [-]	7,0	7,0
Sw _r	Rest-Wassersättigung [-]	0,1	0,1
Sg _r	Rest-Gassättigung [-]	0,01	0,01
m _{∞, CH4}	Langmuir Parameter [mol kg ⁻¹]	0,214	1,07
m _{∞, CO2}	Langmuir Parameter [mol kg ⁻¹]	0,326	1,63
K _{CH4}	Langmuir Parameter [Pa ⁻¹]	5,05 10 ⁻⁷	5,05 10 ⁻⁷
K _{CO2}	Langmuir Parameter [Pa ⁻¹]	4,46 10 ⁻⁷	4,46 10 ⁻⁷
M _{0, CH4}	CH4-Gehalt der Kohle [kg t ⁻¹]	2,8	14

2.4.2 CO₂-Immissionen in den Streb

Zur Untersuchung der Arbeitssicherheit im Streb und der Langzeitsicherheit der CO₂-Speicherung beim Versatz von Bruchhohlräumen mit einer CO₂-Flotationsberge-Suspension wurde das Ausgasungsverhalten aus dem Versatzbereich numerisch simuliert. Hierzu wurde ebenfalls das von Bastian et al. (1997) und Helmig (1997) entwickelte Softwarepaket MUFTE_UG verwendet.

Modellgebiet

Um die Prozesse in einem versetzten Bruchhohlraum möglichst realitätsnah nachzubilden, wurde ein bereits etabliertes Zweiphasen-Zweikomponenten Modell von Bielinski (2007) durch die Implementierung der Langmuir-Adsorption und -Desorption erweitert. Dadurch können zum einen das adsorptiv gespeicherte CO₂ im Versatzmaterial in der CO₂-Massenbilanz und zum anderen die durch Druckabfall hervorgerufene Desorptionsprozesse untersucht werden. Das ausgewählte Modellgebiet umfasst den in Abbildung 28 dargestellten Ausschnitt.

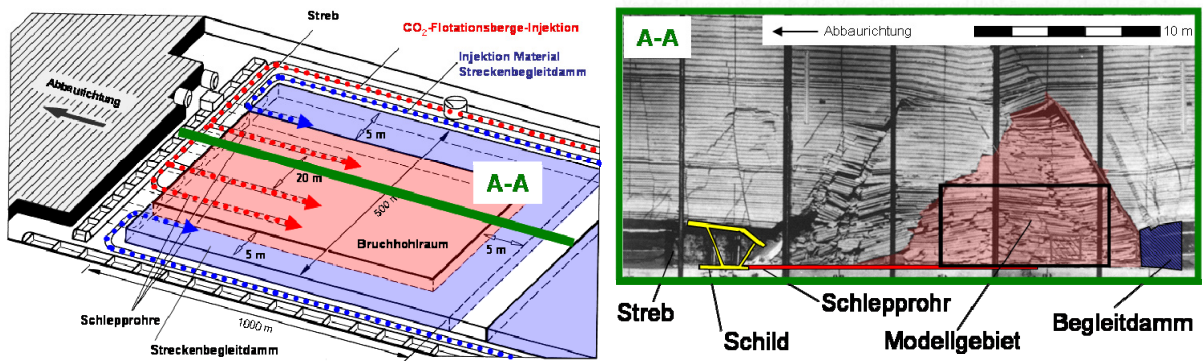


Abbildung 28: 3D- (links) und Seitenansicht (rechts, modifiziert nach Langosch et al. (2006), modifiziert) des 2D-Modellierungsgebietes.

Rand- und Initialbedingungen

Die Anfangs- und Randbedingungen des Modellgebietes sind in Abbildung 29 dargestellt. Sie erlauben im gewählten Fall lediglich eine Ausgasung in den Streb (nach links), sodass kein CO₂ durch das Hangende entweichen kann. Dadurch soll ein „Schlimmstfall“-Szenario im Hinblick auf die Arbeitssicherheit im Streb simuliert werden. Hierbei entspricht die Dimensionierung des Modellgebietes dem durchschnittlichen täglichen Strebfortschritt (10 m d⁻¹) und der mittleren Flözmächtigkeit (2 m) in den derzeit aktiven deutschen Steinkohlerevieren.

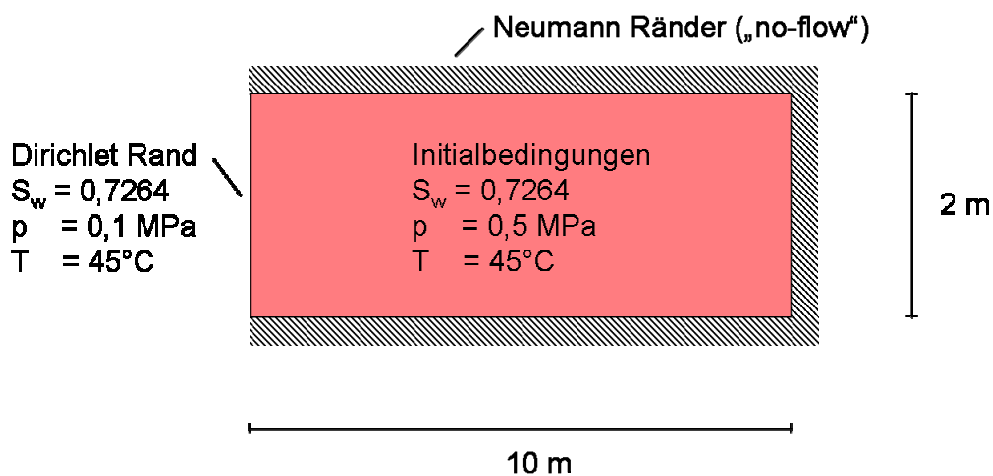


Abbildung 29: Anfangs- und Randbedingungen im Modellierungsgebiet..

In Tabelle 12 sind die wesentlichen Modellparameter dargestellt, die in verschiedenen Laboratorien der RWTH Aachen gemessen wurden.

Tabelle 12: Wesentliche Parameter des Modells zur Untersuchung der CO₂-Ausgasung in den Streb.

Parameter Flotationsberge	Wert	Quelle
Porosität Φ	0,226	experimentell ermittelt (1 MPa Auflast)
Permeabilität k	$2,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$	experimentell ermittelt
Langmuir Parameter		
Adsorptionsmaximum L_{max}	$1.089 \cdot 10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$	experimentell ermittelt
Konstante B_{CO_2}	$6,048 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$	experimentell ermittelt
Van Genuchten-Parameter		
α	$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$	experimentell ermittelt
n	1,74	experimentell ermittelt
Rest-Wassersättigung S_{wr}	0,3174	experimentell ermittelt
Rest-Gassättigung S_{gr}	0,05	Annahme
Diffusionskoeffizient (CO ₂ /H ₂ O) D_{CO_2}	$3.19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	berechnet nach McLachlan und Danckwerts (1972)
Temperatur T	45 °C	Annahme (geothermischer Gradient 3° K km ⁻¹)

Sensitivitätsanalyse

Die Permeabilität (k) injizierter Flotationsberge ist von wesentlicher Bedeutung für das Ausgasungsverhalten aus dem versetzten Bruchhohlraum, da sich über die Homogenität der Permeabilität aufgrund fehlender Feldversuche bisher keine zuverlässigen Aussagen treffen lassen. Mittels einer numerischen Simulationsstudie wurde der Einfluss der Permeabilität auf die CO₂-Ausgasung numerisch untersucht. Hierbei wurde der Betrag der Permeabilität jeweils um zwei Zehnerpotenzen nach oben und unten variiert, um deren Einfluss auf die Ausgasung des injizierten CO₂ zu untersuchen. An Flotationsberge-Proben aus Ibbenbüren wurde eine Permeabilität von $2,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ gemessen. Mit diesem Wert beträgt die Mehrausgasung nach 24 h etwa 105 kg CO₂. Die Erhöhung der Permeabilität um drei Zehnerpotenzen ($k = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$) führte zu einem Simulationsabbruch nach 3 h Laufzeit. Die Ursache für den Abbruch ist der vorzeitige Verlust der freien Wasserphase über den linken Modellrand.

Wie in Abbildung 30 dargestellt, führt eine Steigerung der Permeabilität um eine Zehnerpotenz relativ zum gemessenen Wert zu einem Mehrverlust von 60 kg CO₂ pro lfdm Streb und 24 h. Im Vergleich dazu führt eine Reduzierung der Permeabilität auf $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ zu einem Minderverlust von rund 20 kg CO₂ pro lfdm Streb und 24 h.

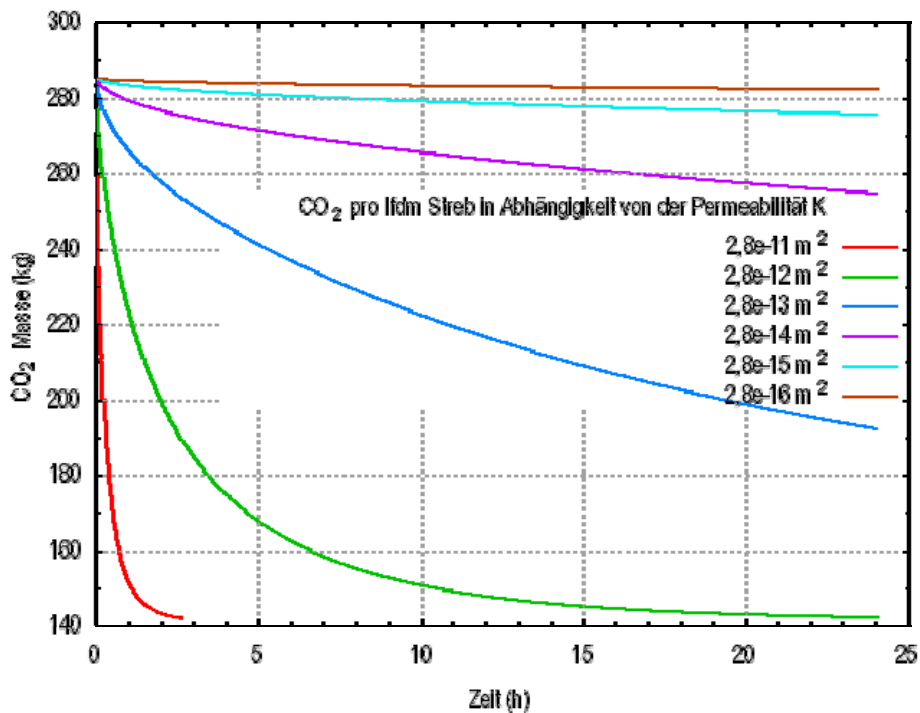


Abbildung 30: Einfluss der Permeabilität auf das Ausgasungsverhalten von CO₂ aus Flotationsbergen innerhalb von 24 Stunden nach der Einlagerung.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Grad der Wassersättigung (S_w) des injizierten Materials. In der Realität bildet die Schüttung aus Nebengestein und der injizierten Flotationsberge ein stark inhomogenes, poröses Medium. Im vereinfachten Modellansatz wurde diese Tatsache durch die Vernachlässigung des Nebengesteins und somit dessen vollständigen Ersatz durch Flotationsberge nicht berücksichtigt. Durch diesen Umstand besitzen die Flotationsberge im Modell einen größeren Ausgasungsquerschnitt, wodurch eine schnellere Ausgasungsrate mit Hinblick auf das „Schlimmstfall“-Szenario stattfindet. Allerdings muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass der Suspension durch das Nebengestein Wasser entzogen wird, was zu einer höheren relativen Permeabilität des Versatzbereiches beiträgt. Aus diesem Grund wurde eine weitere Sensitivitätsanalyse zum Einfluss einer Änderung der Wassersättigung auf die CO₂-Ausgasung aus dem Versatzbereich vorgenommen (vgl. Abbildung 31). Hierbei entspricht die Sättigung von $S_w = 0,64$ der Rest-Sättigung S_{wr} der Flotationsberge (vgl. Tabelle 12).

Die vorgenommene Analyse zeigt, dass eine Reduzierung der Wassersättigung der Injektions-Wassersättigung ($S_w = 0,95$) auf die residuale Sättigung ($S_{wr} = 0,64$) eine Mehrausgasung von ca. 17 kg CO₂ pro lfdm Streb und 24 h zur Folge hat. Wie Feldkapazitätsmessungen an den Flotationsbergen zeigen, dauert die Drainage der Flotationsberge bis zur residualen Sättigung erheblich länger als 24 h.

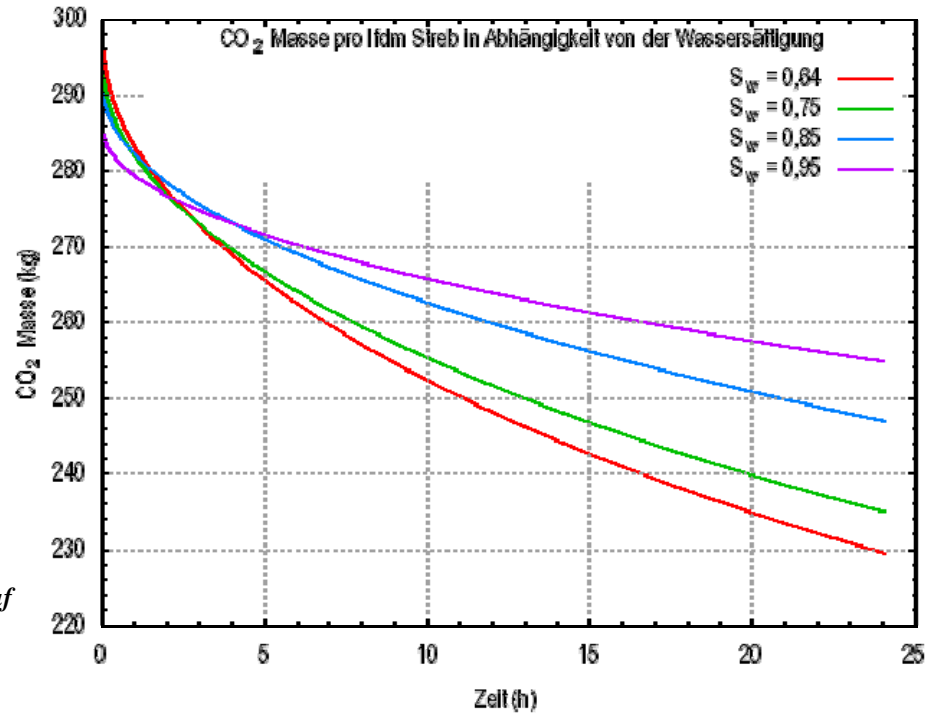


Abbildung 31: Einfluss der Wassersättigung auf das Ausgasungsverhalten.

Ergebnisse

Abbildung 32 zeigt die CO_2 -Verteilung unter Berücksichtigung der vorhandenen CO_2 -Phasen. Auffällig ist, dass es während des Entgasungsvorgangs nur sehr geringe Änderungen der CO_2 Masse in der Wasser- und Gasphase gibt, da sich ein Gleichgewicht mit dem aus den Flotationsbergen desorbiertem CO_2 zeitnah eingestellt. Nach etwa 24 h sind ca. 30 kg CO_2 pro t fdm Streb aus dem Versatzbereich entgast, weniger als 10 % der injizierten Gesamtmenge.

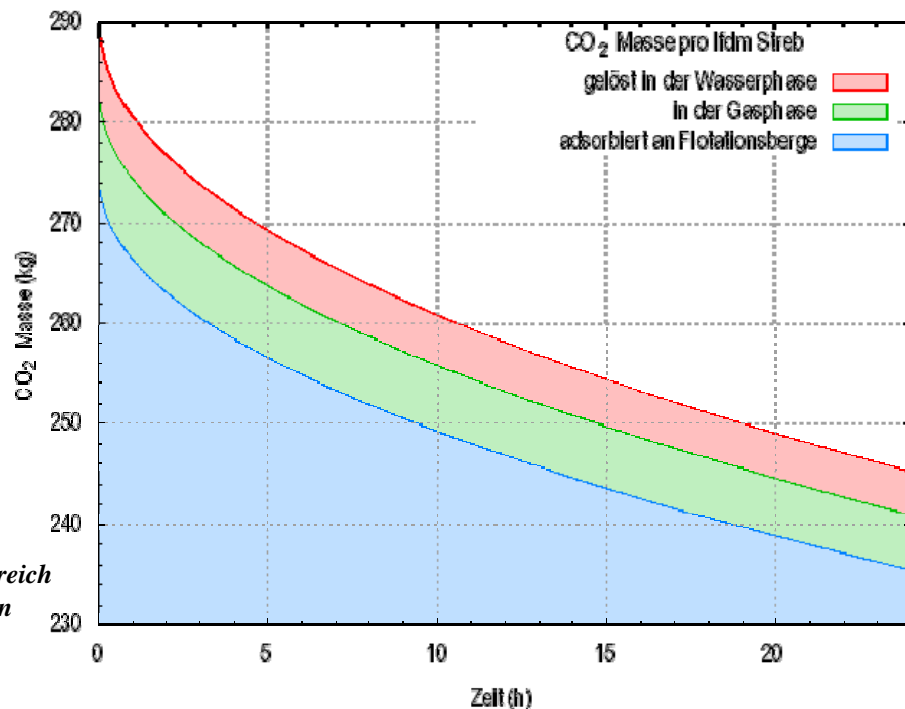


Abbildung 32: CO_2 -Bilanz im versetzten Bereich über einen Zeitraum von 24 h.

Der Verlauf der maximalen Arbeitskonzentration (MAK) an CO₂ im Strebbereich während eines Zeitraums von 24 h ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Berechnung erfolgte mittels eines im Rahmen dieses Projektes entwickelten analytischen Modells unter Berücksichtigung der räumlichen Dimensionierung eines durchschnittlichen deutschen Strebbaus und der grundlegenden Richtlinien zur Strebbewetterung:

- Wetterstrom: $Q_{\text{Wetter}} = 22,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
- Strebquerschnitt: $A_{\text{Streb}} = 4 \text{ m}^2$
- Streblänge: $L_{\text{Streb}} = 500 \text{ m}$

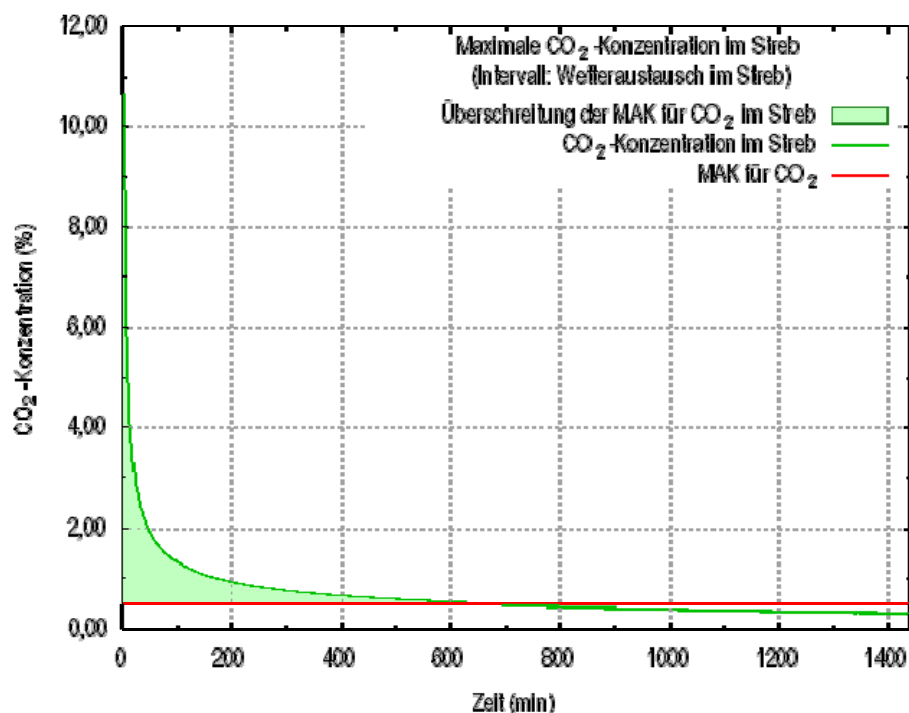


Abbildung 33: Verlauf der CO₂-Konzentration in einem Zeitraum von 2h nach der Injektion.

Die CO₂-Konzentration im Streb fällt erst 10,5 h nach der Injektion unterhalb die MAK für CO₂ von 0,5 %. Dadurch ist die Nutzung einer alternierenden Versatztechnik von Abdichtungsmaterial und der CO₂-Flotationsberge-Suspension zwingend erforderlich. Dafür wird mittels weiterer Schlepprohre das Abdichtungsmaterial vor dem Injektionsbereich für die CO₂-Flotationsberge-Suspension als Abdichtungsschicht injiziert, sodass der Bruchhohlraumversatz über die Länge eines täglichen Strebfortschritts ohne CO₂-Immissionen in den Streb durchgeführt werden kann.

2.5 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick für Technologie II

Im Rahmen der Studie „Technologie II“ wurde die physikalische Bindung von CO₂ aus Rauchgas bzw. einer reinen CO₂-Quelle an (i) Restkohle und Tonsteinen und (ii) Rückständen aus der Steinkohlenaufbereitung (Flotationsberge) im Hinblick auf die untertägige CO₂-Speicherung in stillgelegten Kohlezechen untersucht. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Immobilisierung von CO₂ durch sorptive Speicherung in stillgelegten Kohlezechen eine geotechnisch realisierbare Option zur Reduzierung anthropogener Treibhausgas-Emissionen ist.

Eine Umsetzung der Technologie II im Industriemaßstab wird, insbesondere für Deutschland, als kritisch betrachtet. Im Ruhr- und Saargebiet bestehen zu viele Konflikte in der Nutzung des Untergrundes (z.B. aktiver Bergbau, Grubengasförderung, Zuständigkeiten der Kohleindustrie). Zudem wurde noch keine gesetzliche Grundlage für die untertägige CO₂-Injektion definiert. Ein weiterer wichtiger Punkt könnte die öffentliche Akzeptanz dieser Technologie darstellen: Einige stillgelegte Kohlebergwerke befinden sich in Deutschland unter dicht besiedelten Ballungsräumen (Saarland, Ruhrgebiet), wo seit Jahrzehnten Probleme mit Methanausgasungen aus stillgelegten Bergwerksbereichen bestehen. Auch wenn die CO₂- bzw. die Rauchgas-Injektion, vor allem in geflutete Zechen, als eingeschränkt kritisch zu betrachten ist, ist eine öffentliche Akzeptanz nicht wahrscheinlich. Energieunternehmen benötigen große, zusammenhängende Speicherstrukturen, die die Speicherung großer, über die gesamte operative Laufzeit eines Kraftwerkes (ca. 40 bis 50 Jahre) anfallende Menge an CO₂ aufnehmen können. Auch wenn die Kohlezechen im Ruhr- und Saarrevier kumulativ hohe Speicherpotenziale im Gigatonnen-Bereich aufweisen, ist die Nutzung dieser Potentiale nur mit einem hohen Infrastruktur- und Logistikaufwand möglich, der eine Erhöhung operativer Kosten bewirkt.

Die aus ökonomischer Sicht wahrscheinlichste Option wäre eine CO₂-angeregte Grubengasförderung, bei der durch die CO₂-Injektion zusätzliches Grubengas gefördert wird (CO₂-EAMM – CO₂ enhanced abandoned mine methane recovery). Diese Lösung wäre vermutlich auch rechtlich gesehen einfacher umzusetzen, da CO₂ im Sinne des Gesetzes zur Förderung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt würde.

2.5.1 Experimentellen Arbeiten

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden mit unterschiedlichen experimentellen Ansätzen wichtige Grundlagenparameter erarbeitet. Diese mittels Einzel- und Mischgasexperimenten an verschiedenen Probenmaterialien (Kohle, Aufbereitungsrückstände und Tonsteine) gewonnenen Sorptionseigenschaften dienten als verlässliche Basisparameter zur Berechnung von CO₂-Speicherpotenzialen in stillgelegten Kohlezechen. Die geotechnischen, petrographischen und mineralogischen Eigenschaften dieser Materialien wurden erfolgreich mit den Ergebnissen aus den Sorptionsexperimenten in Verbindung gebracht. Die Ergebnisse deuten an, dass nennenswerte Speicherpotenziale für Gase in stillgelegten Kohlezechen existieren. Dies gilt im Niederdruckbereich vor der Flutung und insbesondere im Hochdruckbereich nach der Flutung des Bergwerks. Die Injektion von Rauchgas in potentiell geeignete Bergwerke wird in Hinblick auf eine Reduzierung der Kosten für die CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgasstrom in Betracht gezogen. Dazu wurde im Rahmen dieser Studie die selektive Sorption von CO₂ aus einem Rauchgasstrom (N₂/CO₂) untersucht.

Die experimentellen Ergebnisse belegen die Effizienz der Injektion von Rauchgas in stillgelegte Kohlezechen mit einer nachweisbaren, selektiven Filterung von CO₂ aus dem Gasstrom.

2.5.2 CO₂-Speicherung an Rest-Kohle in stillgelegten Kohlezechen

Ein wesentlicher, experimentell bestätigter Befund ist das unerwartet hohe Sorptionspotenzial von Tonen und Tonsteinen (bis zu 25 % des Speicherpotenzials an Kohle), die häufig als Deckschichten über Kohlelagerstätten liegen. Die im Rahmen des Projektes erarbeiteten Befunde bieten einen bisher unbekanntem Ansatz und Anreiz für die untertägige CO₂-Speicherung und damit einen synergetischen Effekt. Die CO₂-Speicherkapazitäten der Tonsteine können eine zusätzliche Immobilisierung des CO₂ bewirken. Dieses hohe Speicherpotenzial wurde an verschiedenen Lithotypen nachgewiesen (Tonsteine, Mergel, Kalkmergel). Die hierbei wirkenden Mechanismen sind noch nicht vollständig untersucht. Die Speicherkapazität wird jedoch den Tonmineralen zugeordnet.

Betrachtet man die Niederdruck-Injektion gefolgt von einem durch die Zechenflutung bedingten Druckanstieg, erhöht sich die Sorptionskapazität bedeutend, was wiederum mögliche Leckagerisiken reduziert. Allerdings steht für die Niederdruck-Injektion lediglich ein kleines Zeitfenster zur Verfügung, welches von Wasserhaltungsplänen der Bergwerksbetreiber sowie von Flutungsraten abhängt. Wie bereits von Piessens und Duser (2002) berichtet wurde, kann Gas an der Unterseite der Abdeckschicht komprimiert und somit zu einer verstärkten Leckage gezwungen werden.

Die Untersuchung der selektiven Sorption von CO₂ aus einem Rauchgasstrom (N₂/CO₂) zeigte, dass CO₂ stark selektiv sorbiert wird. Somit könnte eine Rauchgas-Injektion in Zerrüttungszonen die CO₂-Abscheidungskosten reduzieren. Idealerweise sollte die Rauchgasinjektion mit einer Förderbohrung in Verbindung gebracht werden, um das überschüssige (nicht sorbierte) N₂ in die Atmosphäre entlassen zu können.

Im Rahmen einer Fallstudie (Kohlezeche Westfalen) wurden unter Berücksichtigung verschiedener Reservoirparameter und experimentell bestimmter Sorptionskapazitäten mögliche Speicherpotenziale an Rest-Kohle in stillgelegten Kohlezechen untersucht. Die Kohlezeche Westfalen bietet Potenziale zwischen 0,34 Mt CO₂ und 5,15 Mt CO₂ im Niedrig- bzw. Hochdruckbereich. Das im Rahmen dieser Fallstudie entwickelte Kalkulationsmodell wurde auch auf das Ruhr- und Saargebiet in Deutschland übertragen. Die geschätzten CO₂ Speicherpotenziale liegen bei maximal 3,75 Gt CO₂.

Die Vorteile einer CO₂ Speicherung in stillgelegten Kohlezechen gegenüber nicht abbaubaren Kohleflözen liegen in der hohen Permeabilität und damit hohen Injektionsrate und Zugänglichkeit zur Rest-Kohle. Weiterhin minimieren niedrige Injektionsdrücke Kosten und Risiken des Verfahrens. Ein Problem stellen hingegen die Auswirkungen des Kohlebergbaus und die damit verbundenen strukturellen Beeinträchtigungen des überlagernden Deckgebirges dar. Eine verlässliche Bewertung der damit verbundenen Risiken, speziell für stillgelegte Zechen in Teufen oberhalb von 500 m, sollte am Anfang jeder fallspezifischen Machbarkeitsstudie stehen. Es wird jedoch angenommen, dass durch eine sorptive CO₂-Speicherung die Wahrscheinlichkeit einer Leckage begrenzt wird, da ein Großteil des CO₂ in den adsorbierten (festen) Zustand überführt wird und somit unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen nicht aus der Lagerstätte in die Atmosphäre entweicht. Der Gasfluss innerhalb stillgelegter Kohlezechen ist der entscheidende Faktor für eine Bewertung im Hinblick auf

das Injektionsszenario. Dieser kann mit Hilfe einer sinnvollen Regulierung von Injektions- und Förderbohrungen gesteuert werden.

2.5.3 CO₂-Speicherung an Flotationsbergen in stillgelegten Bereichen von Kohlezechen

Die Nutzung von Flotationsbergen als Speichermedium ist eine weitere, neue Option zur untertägigen CO₂-Speicherung. Ein synergetischer Effekt entsteht zum einen durch eine mögliche Reduzierung von CO₂ Emissionen in die Atmosphäre sowie zum anderen durch eine Minderung von Bergschäden durch Versatz mit Rückständen aus der Steinkohlenaufbereitung und damit deren Entsorgung untertage.

Im Hinblick auf die Eignung zur CO₂-Speicherung wurde die Sorptionskapazität von Materialien aus Flotationsbergen zweier Aufbereitungsanlagen untersucht. Die ermittelten Sorptionskapazitäten dieser Materialien liegen in der Größenordnung der Mess- und Literaturwerte für Steinkohlen. Damit bietet die sorptive CO₂-Bindung an Flotationsbergen eine geeignete Option zur CO₂-Speicherung in stillgelegten bzw. sich im Rückbau befindlichen Kohlezechen.

Drei Techniken zur kombinierten Injektion und Speicherung von CO₂ in Flotationsberge wurden diskutiert: Die simultane Injektion sowie die Injektion vor und nach der Flutung der Zeche. Basierend auf den dazugehörigen Prozessen wurden relevante Druckbereiche (Niedrig-, Mittel- und Hochdruckbereich) festgelegt. Alle aufgezeigten Techniken sind auf die gängigen Kohleabbauethoden (Strebbau und Pfeiler-Kammerbau) anwendbar. Zur Gewährleistung und Handhabung der erforderlichen Druckbereiche wurden im Rahmen des Projekts Technologien für eine sichere Injektion und Speicherung von CO₂-beladenen Flotationsbergen entwickelt. Die CO₂-Speicherpotentiale können anhand der experimentell ermittelten Exzess-Sorptionskapazitäten, der zugänglichen Resthohlräume im Untergrund bei den untertage herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen während der Injektion und Speicherung geschätzt werden. Bei der Anwendung der CO₂-Speicherung an Flotationsbergen während des Strebbaubetriebs sind in Deutschland Speicherpotentiale von bis zu 0,6 Mt a⁻¹ erreichbar.

Von hiesigen wirtschaftlichen Bedingungen abweichende Gesichtspunkte der Steinkohlenaufbereitung anderer Förderregionen wie z.B. Nordamerika, Australien oder Südafrika entstehen deutlich günstigere Rahmenbedingungen im Hinblick auf die CO₂-Speicherkapazitäten der Aufbereitungsrückstände. So erfolgt in diesen Regionen keine Aufbereitung von Korngrößen unterhalb von 1 mm, sodass hier aufgrund höherer Kohlenstoffgehalte erheblich höhere Sorptionspotentiale verfügbar sind.

Die Ergebnisse der numerischen Simulationen verdeutlichen, dass technische Barrieren zur Prävention von langfristigen CO₂-Ausgasungen aus den versetzten Bereichen zwingend notwendig sind, wobei im Falle einer Ausgasung aus dem Versatzbereich (Versagen einer technischen Barriere) die Sicherheit der Bergleute im Streb zu keinem Zeitpunkt gefährdet wäre. Um zuverlässigere Aussagen über die Ausgasungsprozesse aus den versetzten Bereichen treffen zu können, sind Untersuchungen der in-situ Permeabilitäten im Versatzbereich notwendig. Des Weiteren ist die numerische Studie zur CO₂-Migration aus dem Versatzbereich in das Hangende notwendig, um die Auslegung der technischen Barrieren möglichst effizient gestalten zu können.

2.6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit von Technologie II

In dieser Studie wurden sowohl grundlegende als auch weit reichende Erkenntnisse zur CO₂-Speicherung in Kohlezechen gewonnen werden. Diese umfassen im Einzelnen:

- Experimentell: Grundlegendes Verständnis der Sorption von Einzel- und Mischgasen an Kohlen, Flotationsbergen und Tonsteinen zur Injektion von reinem CO₂ oder Rauchgas; Entwicklung einer Apparatur zur Durchführung von Oedometer-Versuchen unter dem Gebirgsdruck entsprechenden Bedingungen an Flotationsbergen;
- Konzeptionell: Grundlagen zur Gasspeicherung in Kohlezechen (Gastransport, Druckregime, Bewetterung, Sicherheit (Barrieren), Injektionstechnologien, Sorptionsprozesse);
- Numerische Simulation: Weiterentwicklung von Modulen zum Gastransport und zur Gassorption an Kohle; Verwertung von Labordaten in numerischen Simulationen; Simulation der CO₂-Injektion in Kohlezechen;
- Berechnungsszenarien: Modelle zur Berechnung von CO₂ Speicherkapazitäten an Kohle und Flotationsbergen in Kohlezechen; Modelle zur Berechnung der CO₂-Konzentration im Wetter.

Mit Bezug auf die CO₂ Injektion in Kohlezechen wird momentan in einem von der EU geförderten Projekt (MOVECBM) CO₂ in Kohleflöze einer aktiven Kohlezeche in Slowenien injiziert. Es wird erwartet, dass dieses Projekt konkretere Anhaltspunkte über die Realisierbarkeit dieser Technologie liefert.

In Deutschland ist eine Finanzierung der CO₂-Speicherung durch das Vermeiden von Bergschäden mittels Nachversatz von Bruchhohlräumen denkbar, allerdings ist eine Motivation zur Umsetzung der entwickelten Technologien seitens der Bergwerkbetreiber derzeit aufgrund der geplanten Einstellung des Kohlebergbaus bis zum Jahr 2018 nicht erkennbar. Eine Umsetzung mit der Zielsetzung der CO₂-Speicherung ist aufgrund der relativ geringen Speicherkapazitäten dieser Technologie wirtschaftlich nicht attraktiv.

Die in diesem Projektteil gewonnenen wissenschaftlichen Grundlagen und Erkenntnisse fließen derzeit in die beantragten Folgeprojekte CO₂TRAP II (CO₂SEALS) und CO₂SINUS ein. Hierbei werden wesentliche Fragestellungen aus dem Ursprungsprojekt, wie z.B. die Dichtigkeit der Deckschichten über CO₂-Speichern, vertieft bzw. Aspekte zur Erschließung und Nutzung untertägiger CO₂-Speicher aufgegriffen (CO₂-Speicherung in in-situ umwandelten Kohleflözen).

3. Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten im Hangenden potentieller Speicherformationen gegenüber gasförmigem bzw. überkritischem CO₂

3.1 Einleitung

Die Langzeit-Abdichtungseffizienz geologischer Deckschichten gegenüber CO₂ ist eines der Hauptkriterien bei der Auswahl und Planung von Untertagespeichern für dieses reaktive Gas. Im Rahmen vorliegenden Projektes wurde die Abdichtungseffizienz verschiedener geologischer Barrieren (geringpermeable Deckschichten) unter Einwirkung von gasförmigem, überkritischem und in Wasser gelöstem CO₂ unter entsprechenden in situ Bedingungen untersucht.

Von dem im Projektantrag beschriebenen Arbeitsprogramm konnten auf Grund personeller Kürzungen seitens des Projektauftraggebers einige Fragestellungen nicht im vollen Umfang bearbeitet werden. Somit wurden durch CIM und LEK lediglich einige der vorrangigen Fragestellungen im Rahmen einer Fallstudie bearbeitet, die neue Erkenntnisse über Mineralalterationen, das Sorptionspotenzial sowie über Diffusionsgeschwindigkeiten eines australischen Tonsteins (Muderong Shale) erbrachte. Diese Studie erfolgte in Zusammenarbeit mit David Dewhurst (CSIRO Petroleum, Australien) und Mark Raven (CSIRO Land and Water, Australien) und wurde zur Veröffentlichung eingereicht (Busch et al. 2008b, Anhang 5.3.5).

3.2 Laborexperimente

Bei der hier untersuchten Probe handelt es sich um den Muderong Shale, NW Schelf Australien, der als regionale Abdeckschicht auftritt. Genaue Spezifikationen finden sich in Busch et al. (2008a). Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Laborexperimente umfassen CO₂-Diffusions und CO₂-Sorptionsexperimente, wobei letztere in analoger Weise durchgeführt wurden wie die bereits im Kapitel 2.2 beschriebenen Laborexperimente.

3.2.1 CO₂-Diffusionsexperimente

Zwei CO₂ Diffusionsexperimente wurden bei 50 °C und einem Fluiddruck zwischen 6 MPa und 7 MPa an einer Probe des Muderong Shales durchgeführt (Busch et al. 2008a).

3.2.2 CO₂-Adsorptionsexperimente

Um das CO₂-Sorptionsvermögen des Muderong Shales zu untersuchen, erfolgten mehrere Sorptionsmessungen bei Temperaturen zwischen 45 °C und 50 °C sowie Drücken bis 20 MPa. Da dieses Gestein eine sehr hohe Sorptionskapazität aufzeigte (bis zu 1,1 mol kg⁻¹ Gestein), wurden zusätzliche vergleichende Sorptionsexperimente an reinen Tonmineralen (Smektit, Illit, Chlorit, Kaolinit) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Sorptionskapazität direkt mit den Tonmineralen in Zusammenhang steht. Weitere Details sind in Busch et al. (2008b, Anhang 5.3.5) zu finden.

3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen von Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten

Die experimentellen Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass diffusive Transportprozesse in potentiell geeigneten und strukturell intakten geologischen Barrieren (nicht geklüftete Tonsteine) im allgemeinen derart langsam verlaufen, dass sie die Durchführung von CO₂-Speicherprojekten nicht signifikant beeinflussen würden. Daher können tonige Deckschichten aufgrund ihrer hohen Sorptionskapazität einen zusätzlichen Beitrag zur Speicherkapazität eines potentiell geeigneten Reservoirs bzw. zum Retentionspotential des Speichersystems leisten, wodurch das Sicherheitsrisiko generell reduziert wird. Als verbleibendes Risikopotential wurden jedoch mögliche Gesteinsalterationen infolge Interaktion im System CO₂-Wasser-Gestein identifiziert, die insbesondere von den hydraulischen und mineralogischen Eigenschaften der geologischen Barriere abhängen.

3.4 Vorräusichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Untersuchung von Abdichtungseigenschaften geologischer Deckschichten

Basierend auf den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Laborexperimenten wurden mögliche, diffusive CO₂-Transportprozesse in sowie die CO₂-Sorptionskapazität an potentiellen geologischen Barrieren (Tonsteine) untersucht. Die hierbei identifizierten Prozesse und Ergebnisse dienen zur mineralogischen, geochemischen und petrophysikalischen Charakterisierung geologischer Barrieren und können in vergleichenden Studien als Bewertungskriterien auf andere potentielle Deckgebirgsformationen übertragen werden.

Weitere Untersuchungen zu möglichen Alterationsprozessen werden in einer Anschlussstudie (Folgeprojekt „CO₂TRAP-II / CO₂SEALS“) ⁽¹⁾ im Rahmen der 2. Förderphase des Geotechnologien-Programms (2008 – 2010) durchgeführt. An diesem Projekt sind drei Institute der RWTH Aachen (LEK, CIM, GGE) sowie die Universität Karlsruhe und die Technische Universität Clausthal (als Auftragnehmer) beteiligt. Als Industriepartner konnte die Shell AG, Niederlande gewonnen werden.

⁽¹⁾ Folgeprojekt „CO₂TRAP-II / CO₂SEALS“ Projekttitel: „Abdichtungsprozesse bei der geologischen Speicherung von CO₂: Ein integrierter Ansatz von Laborexperimenten zur numerischen Simulation auf der Reservoirskala“.

4. Literatur

- Arnold, J. (2007): *Permeability prediction for low porosity rocks by mobile NMR*, Dissertation, RWTH Aachen, 2007.
- Baermann, A., Kröger, J., Taug, R., Wüstenhagen, K. und Zarth, M. (2000a): *Anhydrite Cement in Rhaetian Sandstones in Southeastern Hamburg: Morphologie and Structure*. Zeitschrift für angewandte Geologie, 46(3); 138-144.
- Baermann, A., Kröger, J. und Zarth, M. (2000b): *Anhydrite Cement in Rhaetian Sandstones in Hamburg: X-ray and NMR Tomographie Studies and Leaching Tests*. Zeitschrift für angewandte Geologie, 46(3); 144-152.
- Bacocchi R., Poletini A., Pomi R., Prigiobbe V., Von Zedwitz V. N., and Steinfeld A. (2006): *CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of air pollution control (APC) residues*. Energy & Fuels, 20 (5), 1933-1940.
- Back M., Kühn M. und Peiffer S. (2008): *Sequestration of CO₂ by the earth alkaline metal oxides CaO and MgO*. Geochimica Et Cosmochimica Acta.
- Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): *Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO₂ in water*, Environmental Science and Technology, (eingereicht).
- Bartels, J. und Iffland, J. (2000): *Hydraulic, thermal, and mechanical behavior of geothermal aquifers under exploitation: Analysis and assessment of petrographical / petrophysical and hydrochemical data and investigations as well as simulations*. Project Final Report BMBF-0326995D, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern.
- Bartels, J., Kühn, M., Schneider, W., Clauser, C., Pape, H., Meyn, V. und Lajczak, I. (2002): *Core flooding laboratory experiment validates numerical simulation of induced permeability change in reservoir sandstone*. Geophysical Research Letters 29(9), doi: 10.1029 / 2002GL014901.
- Barton, A. and Wilde, N. (1971): *Dissolution rates of polycrystalline samples of gypsum and orthorhombic forms of calcium sulphate by a rotating disc method*. Transactions of the Faraday Society, 67, 3590-3597.
- Bastian P., Birken K., Johannsen K., Lang S., Reichenberger V., Wieners C., Wittum G., Wrobel C. (1997): *A parallel software-platform for solving problems of partial differential equations using unstructured grids and adaptive multigrid methods*. High performance computing in science and engineering. 326-339.
- Becker, U., Peiffer, S. (1997): *Heavy metal ion complexation by particulate matter in the leachate of solid-waste - a multi-method approach*. J. Cont. Hydrol., 24, 313-344.
- Bertos M. F., Li X., Simons S. J. R., Hills C. D., and Carey P. J. (2004): *Investigation of accelerated carbonation for the stabilization of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂*. Green Chemistry, 6(8), 428-436.
- Bielinski, A. (2007): *Numerical Simulation of CO₂ Sequestration in Geological Formations*. Mitteilungsheft Nr. 155, (Dissertation, Institut für Wasserbau, Stuttgart, 2/2007, <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2007/2953/>).
- Blount, C. und Dickson, F. (1969): *The solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33, 227-245.
- Burch, T., Nagy, K. und Lasaga, A. (1993): *Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8*. Chemical Geology, 105 (1993) 137-162.
- Busch, A., Gensterblum, Y. und Krooss, B.M. (2003): *Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne Premium Coals: Pure components and mixtures*. International Journal of Coal Geology, 55, 205-223.

- Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B. M. und Littke, R. (2004): *Methane and Carbon Dioxide Adsorption/Diffusion Experiments on Coal: An Upscaling- and Modeling Approach*. In: International Journal of Coal Geology, 60, 151-168.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B. M., Siemons N. (2006): *Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption behaviour of CO₂ and CH₄ on coals: An experimental study*. International Journal of Coal Geology, 66, 53-68.
- Busch, A.; Gensterblum, Y.; Krooss, B. M. (2007): *High-pressure sorption of nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on Argonne Premium Coals*. Energy and Fuels, 21, 1640-1645.
- Busch, A., Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernández-Steeger, T., Schlüter, R., Krooss, B.M. (2008a): *CO₂ storage in abandoned coal mines*. Special publication of the American Association of Petroleum Geologists: Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media - State of the Art, *akzeptiert*.
- Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H., Krooss, B.M. (2008b): *The CO₂ storage potential of shales*. International Journal of Greenhouse Gas Control, *akzeptiert*.
- Bustin, M. (2002): *Research activities on CO₂, H₂S and SO₂ Sequestration at UBC*. Coal Seq I Forum, March 14-15 2002, Houston.
- Blount, C., and Dickson, F. (1969): *The solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33, 227-245.
- Chaback J.J., Morgan W. D., Yee D. (1996): *Sorption of nitrogen, methane, carbon dioxide and their mixtures on bituminous coals at in-situ conditions*. Fluid Phase Equilibria, 117, 289-296.
- Chlou, C.T. und Rutherford, D. W. (1993): *Sorption of N₂ and EGME vapours on some soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface areas by use of sorption data*. In: Environmental Science and Technology 27, 1587-1594.
- Clarkson, C.R. und Bustin, R. M. (1997): *Variation in permeability with litho type and maceral composition of Cretaceous coals of the Canadian Cordillera*. International Journal of Coal Geology, 33, 135-152.
- Clauser, C. (Hrsg. 2003): *SHEMAT and Processing SHEMAT – Numerical simulation of reactive flow in hot aquifers*, Springer, Heidelberg.
- Duan, Z., Sun, R. (2003): *An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar*. Chemical Geology, 193, 257-271.
- Gan, H., Nandi, S. P., Walker Jr., P.L. (1972): *Nature of the porosity in American coals*. Fuel, 51, 272-277.
- Gaus, I., Azaroual, M. und Czernichowski-Lauriol, I. (2005): *Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea)*. Chemical Geology, 217; 319-337.
- Gentis, T. (2000): *Subsurface sequestration of carbon dioxide – an overview from Alberta (Canada) perspective*. International Journal of Coal Geology, 43, 287-305.
- Gerdemann, S. J., W. K. O'Connor, et al. (2007). "Ex situ aqueous mineral carbonation." Environmental Science & Technology, 41(7) ; 2587-2593.
- Goodman, A. L., Busch, A., Duffy, G., Fitzgerald, J.E., Gasem, K.A.M., Gensterblum, Y., Krooss, B.M., Levy, J., Ozdemir, E., Pan, Z., Robinson, Jr., R.L., Schroeder, K., Sudibandriyo, M., White, C. (2004): *An Inter-laboratory Comparison of CO₂ Isotherms Measured on Argonne Premium Coal Samples*. Energy and Fuels, 18, 1175-1182.
- Goodman, A.L., Busch, A., Day, S., Duffy, G.J., Fitzgerald, J.E., Gasem, K.A.M., Gensterblum, Y., Hartman, C., Krooss, B.M., Pan, Z., Pratt, T., Robinson, Jr., R.L., Romanov, V., Sakurovs, R., Schroeder, K., Sudibandriyo, M., White, C.M. (2007): *Inter-laboratory Comparison II: CO₂ Isotherms Measured on Moisture-Equilibrated Argonne Premium Coals at 55°C and 15 MPa*. International Journal of Coal Geology, 72, 152-164.

- Hänchen, M., Prigiobbe V., Baciocchi R., and Mazotti M. (2008): *Precipitation in the Mg-carbonate system-effects of temperature and CO₂ pressure*. Chemical Engineering Science, 63, 1012-1028.
- Helmig R. (1997): *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface: A Contribution to the Modeling of Hydrosystems*. Springer, Heidelberg.
- Hopp L., W. Durner, S. Peiffer (2003): *Ermittlung der Sickerwasserkonzentration an kontaminierten Standorten - ein Vergleich*. Ländlicher Raum, 6 (Online-Fachzeitschrift des Österreichischen Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, www.laendlicher-raum.at).
- Huijigen, W. J. J., Witkamp, G.-J. Comans, R.N.J. (2005): *Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation*. Environmental Science & Technology, 39; 9676-9682.
- Humayun, R., Tomasko, D. L. (2000): *High-Resolution Adsorption Isotherms of Supercritical Carbon Dioxide on Activated Carbon*. AIChE Journal, 46, 2065-2075.
- Jäger, B., Obermann, P., Wilke, F.L. 1990. Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen. – 4 Text - 1 appendix volume, unpubl. „feasibility study“ on behalf of North Rhine - Westphalia State Environment Agency (LUA NRW), Düsseldorf.
- Metz, B., Davidson, O., Conninck, H., Loos, M. and Meyer, L. (2005): *IPCC Special Report Carbon Dioxide Capture and Storage*.
- Kaszuba, J.P., Janecky, D.R. und Snow, M.G. (2005): *Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository*. Chemical Geology 217: 277-293.
- Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernandez-Steeger, T.M., Azzam, R. (2006a): *Sorptive storage of CO₂ on coal dust and flotation waste from coal processing in abandoned coal mines*. In: van Cotthem, A., Charlier, R., Thimus, J.F., Tshibangu, J.P. (Hrsg.): EUROCK 2006 - Multiphysics Coupling and Long Term Behaviour in Rock Mechanics, 9-11 May 2006, Liège (Belgium), 69-74.
- Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernandez-Steeger, T.M., Azzam, R. (2006b): *Underground storage techniques for CO₂ involving sorptive linkage to mining waste from hard coal processing*. In: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (Hrsg.): DGMK-Tagungsbericht 2006-1. DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung des Fachbereichs Aufsuchung und Gewinnung. 20-21 April 2006, Celle, 511-520.
- Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernandez-Steeger, T.M. and Azzam, R. (2008): *Reducing ground subsidence involving geological CO₂ storage during longwall mining operations*. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. akzeptiert.
- Kontrec, J., Kralj, D., and Brecevic, L. (2002): *Transformation of anhydrous calcium sulphate into calcium sulphate dehydrates in aqueous solutions*. Journal of Crystal Growth, 240, 203-211.
- Kronimus, A., Busch, A., Krooss, B.M., Alles, S., Juch, D., Jurisch, A., Littke, R. (2007): *CO₂ storage potentials in unminable coal seams of the Münster Cretaceous Basin, Germany*. International Journal of Greenhouse Gas Control, akzeptiert.
- Krooss, B.M., van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier H.J.M., David, P. (2002): *High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals*. International Journal of Coal Geology, 51, 69– 92.
- Krooss B.M., Busch A., Alles S., Hildenbrand A. (2003): *Experimental investigation of molecular diffusion of CO₂ in coals and shales*. International Conference on Gas-Water-Rock Interactions Induced by Reservoir Exploitation, CO₂ Sequestration, and other Geological Storage. IFP, Rueil-Malmaison, France, 18-20 November 2003.
- Krooss, B.M., Busch, A. (2005): *Analyse und Bewertung von Daten aus den Grubengasabsaugungen Lothringen 6 und Erin 6*. Report, RWTH Aachen, 30 S.

- Kunz, O., Klimeck, R., Wagner, W., Jaeschke, M. (2007): *The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures GERG TM15*. VDI Fortschrittsberichte, 557, VDI Düsseldorf, 554 pp.
- Kühn, M. (2004): *Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems*. Lecture Notes in Earth Sciences, 103, Springer, Heidelberg.
- Kühn, M., Bartels, J. und Iffland, J. (2002a): *Predicting reservoir property trends under heat exploitation: Interaction between flow, heat transfer, transport, and chemical reactions in a deep aquifer at Stralsund, Germany*. Geothermics, 31(6), 725-749.
- Kühn, M., Bartels, J., Pape, H., Schneider, W. und Clauser, C. (2002b): *Modeling chemical brine-rock interaction in geothermal reservoirs*. In: Stober I., Bucher K. (Hrsg.) Water-Rock Interaction, Kluwer, Dordrecht, 147-169.
- Kühn M., Clauser C. (2006): *Mineralische Bindung von CO₂ bei der Speicherung im Untergrund in geothermischen Reservoiren*. Chemie Ingenieur Technik, 78(4), 425-434, doi: 10.1002/cite.200600019.
- Kühn, M., Schneider, W., Bartels, J., Pape, H. und Clauser, C. (1999): *Numerical simulation of chemically induced permeability changes during heat mining in hot aquifers*. In: Simmons S.F., Morgan O.E., Dunstall M.G. (Hrsg.) Proceedings 21st New Zealand Geothermal Workshop 1999, November 10–12, 1999, Auckland University, New Zealand, 223-228.
- Kühn M., Vosbeck K., Meyn V., Back M., Clauser C., Stanjek H., Peiffer S. (2008): *Mineral trapping of CO₂ in operated hydrogeothermal reservoirs*. AAPG Special Publication. In press.
- Lajcsak, I. und Meyn, V. (1999): *Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Gesteinsmatrix und Porenfluid und deren Auswirkung auf die petrophysikalischen Gesteinseigenschaften*. Report, Institut für Erdöl- und Erdgasforschung, Clausthal-Zellerfeld, 115 p.
- Langosch U., Huwe H.W., te Kook J., Polysos N., Ruppel U., Stadie U., Zischinsky U. (2006): *Gebirgs- und Streckenverformung*. In: Junker M. et al. (Hrsg.): Gebirgsbeherrschung von Flözstrecken. Glückauf, Essen.
- Lasaga, A. (1995): *Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates*. In: Chemical weathering rates of silicate minerals (A. White and S. Bradntley, editors), Reviews in Mineralogy, 31. Mineralogical Society of America, Chelsea, Michigan, 23-86.
- Lasaga, A. and Lüttge, A. (2001): *Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model*. In: Science. Vol. 291.
- Lutynski, M. Harpalani, S. (2007): *CO₂ sequestration in abandoned coal mines with methane recovery*. In: International Shell ECBM workshop, Rijswijk, Niederlande.
- Lüttge, A. (2006): *Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 150, 248-259.
- Lutze D., vom Berg, W. (2004): *Handbuch Flugasche im Beton*. Verlag Bau + Technik GmbH.
- Mahajan, O. P. (1989): *Adsorption and pore structure and coal-water interactions*. In: Klein, R., and Wellek, R. (eds), Sample Selection, Aging and Reactivity of Coal, Wiley, New York, 157-214.
- Marzilger, A. (2005): *Das Ausgasungsverhalten von Steinkohlenbergwerken unmittelbar nach Stilllegung am Beispiel des Bergwerks Westfalen*. Dissertation, RWTH Aachen.
- Mazumder, S., van Hemert, P., Busch, A., Wolf, K-H. A. A., Tejera-Cuesta, P. (2006): *Flue gas and pure CO₂ sorption properties of coal: A comparative study*. International Journal of Coal Geology, 67, 267-279.
- McLachlan, C. N. S., Danckwerts, P. V. (1972): *Desorption of carbon dioxide from aqueous potash solutions with and without the addition of arsenite as a catalyst*. Trans. Inst. Chem. Eng., 50, 300-309.
- Merkel T. (2007): *Produktion und Einsatz von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2006*. pp. 8. FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V.

- Meyn, V. (2003): *Vorhersagbarkeit der Eigenschaften von Rhät-Aquiferen in Norddeutschland für die geothermische Nutzung: Experimentelle Simulation der Anhydritausfällung*. Report, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Clausthal.
- Meyer, R., May, F., Mueller, C., Geel, K. and Bernstone, C. (2007): *Regional search, selection and geological characterization of a large anticlinal structure, as a candidate site for CO₂-storage in northern Germany*. Environmental Geology, DOI10.1007/s00254-007-0938-9.
- Mürmann, M. (2007): *Keimbildungsgesteuerte Zementation in geothermisch nutzbaren Reservoirren-Reaktive Transportsimulationen auf der Porenskala*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2007.
- Newton, R. and Manning, C. (2005): *Solubility of anhydrite, CaSO₄, on NaCl-H₂O solutions at high pressures and temperatures: Application to fluid-rock interaction*. Journal of Petroleum, 46, 710-716.
- Pape, H., Clauser, C. and Iffland, J. (1998): *Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität bei Aquifer-Sandsteinen auf der Grundlage einer fraktalen Porenraumgeometrie*. Proceedings of the 5th Geothermal Symposium, 12. – 15.5.1998 in Straubing, Germany.
- Parkhurst, D. and Appelo, C. (2000): *User's guide to PHREEQC (version 2.6) – A computer program for specification, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*.
- Peiffer S., Herrmann R., Becker U. (1994): *The role of particulate matter in the mobilization of trace metals during anaerobic digestion of solid waste material*. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 22(3), 130-137.
- Peiffer S., L. Hopp, U. Buczko, W. Durner (2003): *Vergleich verschiedener Elutionsverfahren im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose von Chrom und Arsen, Sickerwasserprognosen – Forschung und Praxis, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Oldenbourg Industrieverlag München*.
- Piessens K., Dusar M. (2002): *Feasibility of CO₂ sequestration in coal mines*. Bericht Geological Survey of Belgium, Geological Storage of CO₂ from Fossil Fuel Combustion (GESTCO).
- Palandri, J.L. und Kharaka, Y.K. (2004): *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modelling*. Open File Report 2004-1068. U.S. Geological Survey, Menlo Park, California.
- Pokrovsky O. S., Schott J., and Thomas F. (1999): *Processes at the magnesium-bearing carbonates solution interface. A surface speciation model for magnesite*. Geochimica Et Cosmochimica Acta 63(6), 863-880.
- Power, W., Fabuss, B. and Satterfield, C. (1964): *Transient solubilities in the calcium sulphate-water system*. In: Journal of Chemical & Engineering Data, 9, 437-442.
- Power, W., Fabuss, B. and Satterfield, C. (1966): *Transient solute concentrations and phase changes of calcium sulphate in aqueous sodium chloride*. Journal of Chemical & Engineering Data, 11, 149-154.
- Prinz, D. (2004): *Die Porenstruktur von Kohlen*. Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften.
- Reeves, S. (2002): *Coal-Seq project update: Field studies of ECBM recovery/CO₂ sequestration in coal seams*. In: Proceeding of the Greenhouse Gas Technology Conference, Kyoto, Japan.
- Regenspurg, S., Brand A., Peiffer S. (2004): *Bildung und Stabilität von schwertmannit in sauren Bergbau-Seen*, Geochim. Cosmochim. Acta, 68, 1185-1197.
- RWE (1995): *Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland*. RWE-Aktiengesellschaft, Zentralbereich Forschung und Entwicklung.
- Saldi, G., Köhler, S., Marty, N., Oelkers, E. (2007): *Dissolution rates of talc as function of solution composition, pH and temperature*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 3446-3457.
- Siemons, N. und Busch, A. (2007): *Measurement and interpretation of supercritical CO₂ adsorption on various coals*. International Journal of Coal Geology, 69, 229-242.
- Stanjek, H. Vosbeck, K., Waschbüsch, M. und Kühn, M. (2008): *Anhydrite dissolution kinetics*. Überarbeitung.

- Statistik der Kohlenwirtschaft e.V. (2006): <http://www.kohlenstatistik.de/ftp/SKOFOER.XLS>.
- Stevenson M. D., Pinczewski W. V., Somers M. L., Bagio S. E. (1991): *Adsorption/Desorption of multicomponent gas mixtures at in-situ conditions*. SPE 23026, presented at the SPE Asia-Pacific Conference, Perth, Australia, 741-756.
- Teng, H. H. (2004): *Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 253-262.
- Van Bergen, F., Pagnier, H., Krzystolik, P. (2006): *Field experiment of enhanced coalbed methane- CO_2 in the Upper Silesian basin of Poland*. In: *Environmental Geoscience*, 13, 201-224.
- Vorres, K.S. (1990): *The Argonne premium coal sample program*. *Energy and Fuel*, 4, 420-426.
- Vosbeck, K., Stanjek, H. (2007): *Anhydrite dissolution rates between 10 and 65°C and at low saturation*. *Chemical Geology*, in Überarbeitung.
- Wagner, R., Kühn, M., Meyn, V., Pape, H., Vath, U. und Clauser C. (2005): *Numerical simulation of pore space clogging in geothermal reservoirs by precipitation of anhydrite*. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 1070-1081, doi: 10.1016/j.ijrmms.2005.05.008.
- Xu, T., Apps, J.A. und Pruess, K. (2005): *Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system*. *Chemical Geology*, 217, 295-318

5. Anhang

Anhang 5.1: Projektantrag

Anhang 5.2: Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes (Vorträge und Poster)

14 Vorträge

- GeoErlangen 2005: System Earth Coupling, Erlangen (2005) (3)
- European Coal Conference, Belgrade (2005)
- 23rd annual meeting of The Society of Organic Petrologists (TSOP), Beijing, China (2006) (2)
- European Geothermal Congress, Unterhaching, Germany (2007)
- European Geoscience Union, Vienna, Austria (2007) (2)
- GeoBerlin 2006 – 158. Jahrestagung der DGG (2006) (2)
- XVI International Conference on Computational Methods in Water Resources (CMWR). Copenhagen, Denmark (2006)
- Euro-Conference on Rock Physics and Geomechanics, Oléron, France, (2005)
- 16. Tagung für Ingenieurgeologie, Bochum (2007)
- EUROCK 2006 - Multiphysics Coupling and Long Term Behaviour in Rock Mechanics, Liège (Belgium) (2006)

- Back, M., Vosbeck, K., Kühn, M., Stanjek, H., Clauser, C. und Peiffer, S. (2005): CO₂-Trap-Mineral Trapping: Precipitation of aqueous CO₂ as CaCO₃ in formations containing CaSO₄, GeoErlangen 2005: System Earth Coupling, Erlangen.
- Back, M., Vosbeck, K., Kühn, M., Stanjek, H., Clauser, C., Peiffer, S. (2005): CO₂-Trap-Mineral Trapping: Precipitation of aqueous CO₂ as CaCO₃ in formations containing CaSO₄, GeoErlangen 2005: System Earth Coupling, Erlangen.
- Kühn, M., Back, M., Clauser, C., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): Mineral trapping of CO₂ in operated hydrogeothermal reservoirs. Proceedings European Geothermal Congress 2007, Unterhaching, Germany, 30 May-1 June 2007
- Kühn M., Clauser C., Vosbeck K., Stanjek H., Back M., Peiffer S. (2006): Numerical simulation of CO₂ storage by mineral trapping in geothermal reservoirs. GeoBerlin 2006 – 158. Jahrestagung der DGG: 3D-Geologie – eine neue Chance für die Nutzung und den Schutz des Untergrundes. 2.-4. Oktober 2006, Berlin. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 56, 153
- Kühn M., Vosbeck K., Back M., Clauser C., Stanjek H., Peiffer S. (2006): CO₂ storage through mineral trapping in geothermal reservoirs. XVI International Conference on Computational Methods in Water Resources (CMWR). Copenhagen, Denmark 18.-22. June 2006
- Kühn M., Azzam R., Busch A., Clauser C., Fernandez-Steeger T., Kempka T., Kroß B., Littke R., Stanjek H., Vosbeck K., Waschbüsch M. (2005): CO₂ Trap – Development and evaluation of innovative strategies for sequestration and permanent immobilization of CO₂ in geological formations. Euro-Conference on Rock Physics and Geomechanics, 18-22 September, 2005, Oléron Island, France
- Busch, A., Krooss, B.M. (2005). CO₂ Injection in Gob Areas and Damage Zones of Abandoned Coal Mines. European Coal Conference, Belgrade.
- Busch, A. Siemons, N. (2006) High pressure and temperature carbon dioxide sorption on coals from coal basins worldwide. 23rd annual meeting of The Society of Organic Petrologists (TSOP), Beijing, September 15-22.
- Busch, A., Schlüter, R., Krooss, B.M. (2006). Flue gas injection into workings and gob zones of abandoned coal mines. 23rd annual meeting of The Society of Organic Petrologists (TSOP), Beijing, September 15-22.

- Krooss, B.M., Alles, S., Wollenweber, J., Busch, A. (2006). The CO₂ sealing efficiency of caprocks. GeoBerlin, Oktober 2.-4., Berlin, Germany.
- Kronimus, A., Busch, A., Krooss, B.M., Alles, S., Juch, D., Littke, R. (2007). Evaluation of potential CO₂ storage options in coal seams of the Münster Cretaceous Basin, Germany. European Geoscience Union, April 15-20, Vienna, Austria.
- Wollenweber, J., Alles, S., Busch, A., Krooss, B.M. (2007). Experimental investigation of the CO₂ sealing efficiency of a regional cap rock in W Germany. European Geoscience Union, April 15-20, Vienna, Austria.
- Busch, A., Alles, S., Krooss, B.M. (2007). Potential of caprocks as CO₂ storage reservoirs. European Geoscience Union, April 15-20, Vienna, Austria.
- Vosbeck, K., Stanjek, H. (2007): *Anhydrite dissolution rates between 10 and 65 °C and at low saturation*, Chemical Geology (in revision).

15 Poster Presentations

- Goldschmidt Conference, Köln (2007) (2)
 - EGU General Assembly, Vienna (2008) (1)
 - EGU General Assembly, Vienna (2007) (4)
 - DGG, Aachen (2007) (1)
 - CO2SC, Berkeley (2006) (1)
 - EGU General Assembly Vienna (2006) (2)
 - International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim (2006) (2)
-
- Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): Carbon dioxide sequestration based on alkaline residues, Goldschmidt Conference 2007, Köln.
 - Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): Carbon dioxide sequestration with brown coal fly ashes, EGU General Assembly 2007, Vienna
 - Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): Carbon dioxide sequestration with brown coal fly ashes, EGU General Assembly 2007 Back, M., Vosbeck, K., Kühn, M., Stanjek, H., Clauser, C., Peiffer, S. (2006): Pretreatment of CO₂ and fly ashes to generate alkalinity for subsurface sequestration, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim.
 - Back, M., Vosbeck, K., Kühn, M., Stanjek, H., Clauser, C., Peiffer, S. (2006): Storage of CO₂ and generation of alkalinity from reaction of fly ashes with flue gas, EGU General Assembly 2006, Vienna.
 - Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): *Carbon dioxide sequestration based on alkaline residues*, Goldschmidt Conference 2007, Köln.
 - Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): *Carbon dioxide sequestration with brown coal fly ashes*, EGU General Assembly 2007, Vienna.
 - Back, M, Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): *Carbon dioxide sequestration with brown coal fly ashes*, EGU General Assembly 2007 Back, M., Vosbeck, K., Kühn, M., Stanjek, H., Clauser, C., Peiffer, S. (2006): *Pretreatment of CO₂ and fly ashes to generate alkalinity for subsurface sequestration*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim.
 - Back, M., Vosbeck, K., Kühn, M., Stanjek, H., Clauser, C., Peiffer, S. (2006): *Storage of CO₂ and generation of alkalinity from reaction of fly ashes with flue gas*, EGU General Assembly 2006, Vienna.
 - Kühn, M., Meyer, R., Back, M., Clauser, C., Stanjek, H., Peiffer, S. (2008): *Storage capacity of CO₂ by mineral trapping in the hydrogeothermal reservoir structure at Stralsund, Germany*. General Assembly, European Geosciences Union, 13.-18. April 2008, Vienna, Austria

- Kühn, M., Clauser, C. (2007): *Reactive transport simulation of mineral trapping of CO₂ in operated geothermal aquifers*, Goldschmidt Conference 2007, Köln.
- Kühn, M., Back, M., Clauser, C., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): *Mineral trapping of CO₂ in operated hydrogeothermal reservoirs*. General Assembly, European Geosciences Union, 16.-20. April 2007, Vienna, Austria
- Kühn, M., Back, M., Clauser, C., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007): *Mineral trapping of CO₂ in operated hydrogeothermal reservoirs*. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft. 26.-29. März 2007, Aachen
- Kühn, M., Vosbeck, K., Back, M., Clauser, C., Stanjek, H., Peiffer, S. (2006): *Synergy through CO₂ Storage by Mineral Trapping in Combination with Geothermal Heat Production*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim.
- Kühn, M., Clauser, C. (2006): Mineral trapping of CO₂ in geothermally used aquifers – reactive transport simulation on multiple scales. Proceedings CO₂SC Symposium 2006, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, March 20-22, 2006, 222-223
- Kühn, M., Back, M., Clauser, C., Peiffer, S., Stanjek, H., Vosbeck, K. (2005): CO₂Trap - Synergie durch Kombination von CO₂ Speicherung und geothermischer Energiegewinnung. In: Geothermische Vereinigung (Hrsg.) Geothermie – Synergie und Effizienz. Geothermische Jahrestagung, Unterschleißheim, 16.-17.11.2005, 201-210

Anhang 5.3: Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes (peer reviewed papers)

Publikationen (peer reviewed)

- Environmental Science and Technology
- Energy and Fuels
- Special publication of the American Association of Petroleum Geologists: Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media - State of the Art (2)
- International Journal of Greenhouse Gas Control
- Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology
- EUROCK 2006 - Multiphysics Coupling and Long Term Behaviors in Rock Mechanics
- DGMK-Tagungsbericht 2006-1. DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung des Fachbereichs Aufsuchung und Gewinnung.
- International Journal of Coal Geology (2)
- Chemical Geology
- Chemie Ingenieur Technik

Anhang 5.3.1

Goodman, A.L., Busch, A., Day, S., Duffy, G.J., Fitzgerald, J.E., Gasem, K.A.M., Gensterblum, Y., Hartman, C., Krooss, B.M., Pan, Z., Pratt, T., Robinson, Jr., R.L., Romanov, V., Sakurovs, R., Schroeder, K., Sudibandriyo, M., White, C.M. (2007): *Inter-laboratory Comparison II: CO₂ Isotherms Measured on Moisture-Equilibrated Argonne Premium Coals at 55°C and 15 MPa*. International Journal of Coal Geology 72, 152-164.

Anhang 5.3.2

Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B.M. (2007): *High-pressure sorption of nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on Argonne Premium Coals*. In: Energy and Fuels 21, 1640-1645.

Anhang 5.3.3

Busch, A., Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernández-Steeger, T., Schlüter, R., Krooss, B.M. (2008a): *CO₂ storage in abandoned coal mines*. In: Special publication of the American Association of Petroleum Geologists: Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media - State of the Art, (akzeptiert).

Anhang 5.3.4

Siemons, N., Busch, A. (2007): *Measurement and interpretation of supercritical CO₂ adsorption on various coals*. In: International Journal of Coal Geology 69, 229-242.

Anhang 5.3.5

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H., Krooss, B.M. (2008b): *The CO₂ storage potential of shales*. In: International Journal of Greenhouse Gas Control, (akzeptiert).

Anhang 5.3.6

Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernandez-Steeger, T.M., Azzam, R. (2006a): *Sorptive storage of CO₂ on coal dust and flotation waste from coal processing in abandoned coal mines*. . In: van Cotthem, A., Charlier, R., Thimus, J.F., Tshibangu, J.P. (Hrsg.): EUROCK 2006 - Multiphysics Coupling and Long Term Behaviour in Rock Mechanics, 9-11 May 2006, Liège (Belgium), 69-74.

Anhang 5.3.7

Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernandez-Steeger, T.M., Azzam, R. (2006b): *Underground storage techniques for CO₂ involving sorptive linkage to mining waste from hard coal processing*. In: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (Hrsg.): DGMK-Tagungsbericht 2006-1. DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung des Fachbereichs Aufsuchung und Gewinnung. 20-21 April 2006, Celle, 511-520.

Anhang 5.3.8

Kempka, T., Waschbüsch, M., Fernandez-Steeger, T.M. and Azzam, R. (2008): *Reducing ground subsidence involving geological CO₂ storage during longwall mining operations*. In: Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, (akzeptiert).

Anhang 5.3.9

Kühn, M., Clauser, C., (2006): *Mineralische Bindung von CO₂ bei der Speicherung im Untergrund in geothermischen Reservoiren*, Chemie Ingenieur Technik, 78(4), 425-434.

Anhang 5.3.10

Kühn, M., Vosbeck, K., Meyn, V., Back, M., Clauser, C., Stanjek, H., Peiffer, S. (2008): *Mineral trapping of CO₂ in operated hydro geothermal reservoirs*. In: AAPG, (eingereicht).

Anhang 5.3.11

Vosbeck, K., Stanjek, H. (2008): *Anhydrite dissolution rates between 10 and 65°C and at low saturation*. In: Chemical Geology, ms CHEMGE 3532, (eingereicht).

Anhang 5.3.12

Back, M., Kühn, M., Stanjek, H., Peiffer, S. (2007a): *Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO₂ in water*, Environmental Science and Technology, (akzeptiert).

Anhang 5.4: Zusätzliche Berichte (Auftragsarbeiten)

Anhang 5.4.1

Meyn, V. (2007): „Umwandlung einer Anhydritzementation in Calcit durch Fluten mit Na_2CO_3 -Lösung“, Bericht. TU Clausthal.

Anhang 5.4.2

Herbert, H.-J., Meyer, Th. und Zische, U. (2006): *Bindung von CO_2 durch silikatische Mineralphasen in salinaren Systemen- CO_2 -Fixierung an basischem Plagioklas in 1-M-NaCl-Lösung bei 90°C und 9 bar CO_2 -Druck.* Teilbericht zum Verbundvorhabens CO2TRAP der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, GRS.

Anhang 5.4.3

Dogan, O., Class, H. und Helmig, R.(2007): *Numerische Modellierung von Mehrphasenströmungs- und Transportprozessen bei der Sequestrierung von CO_2 in geologischen Formationen.* Teilbericht Universität Stuttgart zum Verbundvorhabens CO2TRAP.

Anhang 5.4.4

Pechinig, R. (2007): *Analyse von Logdaten im Rahmen des Forschungsprogramms „Innovative Strategien zur CO_2 Speicherung“, CO2TRAP.* Teilbericht der Geophysica Beratungsgesellschaft GmbH, Aachen.

Dieser Bericht wird hier der Vollständigkeit halber erwähnt, aber aufgrund der zugrunde liegenden vertraulichen Daten der RWE Dea nicht veröffentlicht.