# Erhöhung des Energieertrages eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers durch die Verwendung geeigneter wärmeleitender Zementrezepturen

von Dipl.-Bauing. ETH Stefan Peter Schmid aus Zürich

von der Fakultät VI, Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, der Technischen Universität Berlin zur Verleihung des akademischen Grades Doktor der Ingenieurwissenschaften – Dr.-Ing. – genehmigte Dissertation

Berlin 2005

D 83

#### Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Univ. Prof. Dr. rer. nat. U. Tröger
Gutachter:	Univ. Prof. DrIng. H. Wolff
Gutachter.	Univ. Prof. DrIng. B. Hillemeier
Tag der wissenscha	aftlichen Aussprache: 13. Juli 2004

# Abstract

Die Geothermie wird für die Energieversorgung der Zukunft an Bedeutung gewinnen. Die bisherigen Systeme zur Stromerzeugung aus Geothermie weisen jedoch eine hohe Abhängigkeit von günstigen geologischen Standorten auf. Um diesem und weiteren Nachteilen zu begegnen, wird von der Technischen Universität Berlin ein Untertägig Geschlossener Geothermischer Wärmetauscher, kurz UGGW, vorgeschlagen, bestehend aus zwei vertikalen Bohrungen und einer horizontalen Verbindungsbohrung. Dieses System wird komplett verrohrt, und die Verrohrung wird durch einen Zementmantel mit dem Gebirge verbunden. Entsprechend kommt der Wärmeleitfähigkeit dieses Zementmantels eine hohe Bedeutung zu. Simulationen des Energieertrages für eine angenommene Modellbohrung ergaben, dass durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Zementmantels von 1 auf 2 W/mK die Energieausbeute um fast 5 % gesteigert werden kann. Neben der Wärmeleitfähigkeit gilt es beim Entwurf von neuen Zementrezepturen aber auch andere Aspekte zu berücksichtigen: Eine vollständige Verdrängung der Spülung und ein ausreichendes Feststofftragvermögen sind sicherzustellen. Des weiteren muss verhindert werden, dass beim Verpumpen das Gebirge aufreißt und die Zementsuspension in das Gebirge abfließt. Bei diesen Aspekten spielen die Dichte der Bohrspülung, die Dichte der Zementsuspension sowie die Fliesseigenschaften eine zentrale Rolle, wie Literaturstudien sowie Berechnungen mit einem Zementationsprogramm ergaben. Einen weiteren wichtigen Aspekt stellen die Festigkeitseigenschaften des Zementmantels dar, um die Stabilität des Bohrloches langfristig zu gewährleisten.

Ein Versuchsprogramm mit mehreren möglichen Zuschlagstoffen zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit unter atmosphärischen Bedingungen ergab, dass Grafit und Siliziumcarbid die günstigsten Eigenschaften aufweisen. Mit diesen beiden Zuschlagstoffen wurden weitere Optimierungen sowie Ringraum-Zementationsversuche unter atmosphärischen Bedingungen und Konsistometerversuche unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt. Es wurden Probekörper in einen Autoklaven eingebaut, dort unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen gelagert und anschließend die Festigkeitseigenschaften sowie die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Diese Versuche haben grundsätzlich die Eignung von Grafit und Siliziumcarbid bestätigt, wobei aber auch festgestellt wurde, dass sich die Wärmeleit- und Festigkeitseigenschaften von Grafit als Zuschlagstoff unter In-Situ-Bedingungen verschlechtern, während sie bei Siliziumcarbid in etwa gleich bleiben. Siliziumcarbid weist somit günstigere Festigkeitseigenschaften auf als Grafit, es sind aber auch höhere Dosierungen erforderlich, um die gleiche Wärmeleitfähigkeit zu erzielen. Des weiteren wurde festgestellt, dass Glasfasern eine Verbesserung der Fliesseigenschaften sowie eine erwünschte Reduktion des Elastizitätsmoduls bewirken.

Bei der wirtschaftlichen und der energetischen Bewertung schneidet Grafit als Zuschlagstoff deutlich günstiger ab als Siliziumcarbid, einerseits aufgrund der niedrigeren erforderlichen Dosierung und andererseits aufgrund des günstigeren Preises sowie des geringeren Energiebedarfs für die Herstellung.

Falls die Festigkeitseigenschaften ausreichend sind, wird somit die Verwendung von Grafit als Zuschlagstoff empfohlen. Wenn jedoch die lokalen geologischen Bedingungen eine höhere Festigkeit erfordern, ist die Verwendung von Siliziumcarbid zu bevorzugen.

### Vorwort

Diese Arbeit entstand innerhalb des Forschungsvorhabens "Untersuchung eines untertägig geschlossenen geothermischen Wärmetauschers zur standortunabhängigen, umweltschonenden Bereitstellung regenerativer Energie", welches im Rahmen des Zukunftsinvestitionsprogrammes ZIP als Vorhaben Nr. 0327506 vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gefördert wurde. Dementsprechend geht mein Dank an das Ministerium dafür, dass es die Durchführung der hier erläuterten Versuche ermöglicht hat. Teile der Arbeit entstanden auch mit Unterstützung der Firma Ätna Energiesysteme in Wildau bei Berlin, denen ich für ihre Unterstützung und für ihr Interesse sehr dankbar bin.

Mein ausgesprochener Dank gilt insbesondere Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Wolff dafür, dass er es mir ermöglicht hat, mich mit der faszinierenden Welt der Tiefbohrtechnik und der Geothermie näher zu beschäftigen und auf diesem Gebiet zu promovieren. Vielen Dank auch für manches hilfreiche und anregende Gespräch.

Besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Hillemeier für die fachliche Unterstützung und für die Übernahme des Korreferates. Dankbar bin ich ihm auch dafür, dass ich für einen Teil der Versuche die ausgezeichnete Infrastruktur an seinem Institut nutzen durfte. Seinem Mitarbeiter, Herrn Dipl.-Ing. R. Wens, bin ich außerdem verbunden für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung und für viele wertvolle Hinweise.

Herrn Dipl.-Ing. A. Ruch von der Firma Halliburton in Celle bin ich sehr dankbar für viele Gespräche, die mir halfen, den Bezug zur Praxis herzustellen. Die Firma Halliburton erlaubte uns, für einige Versuche ihr Zementlabor zu nutzen und war außerdem sehr großzügig in der Zurverfügungstellung von Zement, Zuschlagstoffen und Additiven.

Herrn Dr. H. Honarmand von der Firma Te-Ka in Berlin bin ich nicht nur dafür zu Dank verpflichtet, dass ich seine ausgezeichnete Technik für die Messung der Wärmeleitfähigkeiten nutzen durfte. Von ihm habe ich viele wertvolle Anregungen für diese Arbeit erhalten.

Der Firma Vallourec & Mannesmann Tubes in Düsseldorf sei gedankt für die kostenlose Lieferung der Futterrohre für die Ringraum-Zementationsversuche.

Auch an die MeSy Geo – Meßsysteme GmbH in Bochum und Herrn Prof. Dr. F. Rummel geht mein Dank dafür, dass wir ihren Autoklaven nutzen durften.

Außerdem bin ich sämtlichen Firmen zu großem Dank verpflichtet, die kostenfrei oder zu günstigen Konditionen Zuschlagstoffe für die Versuche zur Verfügung stellten. Stellvertretend für diese sei hier Herr W. Handl von den Graphitwerken Kropfmühl in Hauzenberg erwähnt, welcher für mich ein wertvoller Diskussionspartner darstellte.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen meine Kollegen, die Mitarbeiter und die Tutoren im Fachgebiet Entsorgungs- und Rohstofftechnik, welche ebenfalls einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnt seine hier Herr Dipl.-Ing. F. Möller, Frau P. Marsiske und Herr cand.-Ing. I. Zachert.

Und nicht zu vergessen: Vielen Dank an meine Frau Barbara und meinen Sohn Bendix dafür, dass sie manche Entbehrung auf sich genommen haben und mir über manche Durststrecke hinweggeholfen haben.

# Inhaltsverzeichnis

1	EINF	FÜHRUNG	. 11
	1.1	DIE ZUKUNFT DER ERNEUERBAREN ENERGIEN	. 11
	1.2	GEOTHERMISCHE STROMERZEUGUNG	. 12
	1.3	DAS KONZEPT EINES UNTERTÄGIG GESCHLOSSENEN GEOTHERMISCHEN WÄRMETAUSCHERS	. 13
2	VOR	GABEN	. 15
	21	BOHRLOCHVERLAUE	15
	2.2	BOHRUNGSDURCHMESSER UND VERROHRUNGSSCHEMA	. 16
	2.3	TEMPERATURGRADIENT UND TEMPERATURVERTEILUNG	. 17
3	ERH	IÖHTER WÄRMEERTRAG DURCH DIE VERWENDUNG WÄRMELEITENDER ZEMENT	Е
Ŭ			. 21
4	EIGE	ENSCHAFTEN VON TIEFBOHRZEMENTEN	. 25
	4.1	ZUSAMMENSETZUNG	. 25
	4.1.1	1 Portlandzement	25
	4.1.2	2 Zuschlagstoffe und Additive	. 26
	4.2	RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN, FLIESSMODELLE	. 27
	4.2.1	I INEWION SCHES FILESSMODELI, SCHEINDARE VISKOSITAT	. 21 20
	4.2.2	2 Bingnan-plastisches Fliessmodell 3 Pseudoplastisches Fliessmodell	. 20 20
	424	4 Thixotropie	30
	4.2.5	5 Fliessen bei Turbulenz	30
	4.2.6	6 Fliessverhalten von Zementsuspensionen	. 30
	4.2.7	7 Temperatur- und Druckabhängigkeit	. 31
	4.3	DICHTE	. 31
	4.4	WARMELEITFAHIGKEIT	. 32
5	ANF	ORDERUNGEN AN DIE ZEMENTATION VON TIEFEN, ABGELENKTEN	
	BOH	IRLOCHERN	. 35
	5.1	ANMISCHEN DER ZEMENTSUSPENSION	. 35
	5.2	WASSERVERLUST	. 36
	5.3	FREIWASSERBILDUNG UND SEDIMENTATION	. 36
	5.4		. 38
	5.5	BOHRLOCHREINIGUNG UND SPULUNGSVERDRANGUNG	. 39 10
	5.5.1	n Bonnkiennaustrag und Ronditionieren der Spulung	40
	5.5.3	3 Praxisbeispiele	44
	5.6	FESTIGKEITSEIGENSCHAFTEN	. 45
	5.7	Temperaturbeständigkeit	. 47
	5.8	ANFORDERUNGEN AN ZEMENTATIONEN IM SALZ	. 48
6	MOE	DELLIERUNG DER ZEMENTATION EINES UGGW	. 49
	61	VORGABEN	49
	611	1 Fracgradient und Porendruckgradient	49
	6.1.2	2 Spülung	51
	6.1.3	3 Washer- und Spacer-Fluide	51
	6.1.4	4 Zementsuspension	. 52
	6.1.5	5 Pumprate	52
	6.2	ERGEBNISSE AUS DEN BERECHNUNGEN MIT DEM ZEMENTATIONSPROGRAMM	. 53
	6.2.1	I Zementation im Salinar	. 53 51
	6. 6	2.1.1 Variation der Zementdichte	. 54
	6.	2.1.3 Variation der Fliesseigenschaften der Zementsuspension	. 55
	6.	2.1.4 Variation der Pumprate	. 56
		1 1 h Vorglojohanda Powartung dar Ergahnjaga	66
	6.1	2.1.5 Vergleichende beweitung der Ergebnisse	. 50 50
	6.2.2 6.2.2	2.1.5 Vergleichende bewending der Ergebnisse	. 50 . 58 . 58

	6.2.2.3	3 Variation der Zementdichte	60
	6.2.2.4	4 Variation der Plastischen Viskosität der Zementsuspension	60
	6.2.2.5	5 Variation der Pumprate	61
	6.2.2.6	5 Stufenzementation	61
	6.2.2.7	7 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse	61
7	UNTER	SUCHUNG VON TIEFBOHRZEMENTEN MIT ZUSCHLAGSTOFFEN ZUR ERHÖ	HUNG
	DER W	ÄRMELEITFÄHIGKEIT	65
	71 7.0		65
		SAMMENSTELLUNG DER VERWENDETEN STOFFE	00
	7.1.1	Additivo	00
	7.1.2		00
	7.1.2.	1 Vennussiger	60
	7.1.2.2	3 Hydratationsverzögerer	66
	7.1.2.4	4 Entschäumer	
	713	Zuschlagstoffe zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit	67
	7.1.3.1	1 Fisenpulver	
	7.1.3.2	2 Grafit	68
	7.1.3.3	3 Aluminiumoxid	68
	7.1.3.4	4 Siliziumcarbid	69
	7.1.3.5	5 Stahlfasern	69
	7.1.4	Weitere Zuschlagstoffe	70
	7.1.4.1	1 Quarzmehl	70
	7.1.4.2	2 Mikrosilika	70
	7.1.4.3	3 Mikrozement	71
	7.1.4.4	4 Glasfasern	
	7.1.4.5	5 Konletasern	/1
	7.1.4.0	a maabwaaaar	12
	7.1.0		12
	7.2 VO	RUNTERSUCHUNGEN UNTER ATMOSPHARENDRUCK	12
	7.2.1	Versuchsaurchfunrung und -auswertung	12
	7.2.1.	1 AllIIIsuleli	73
	7.2.1.2	2 Rohaldonieren	73
	7.2.1.	4 Messung der Gelstärke	
	7.2.1.5	5 Messung der Freiwasserbildung	
	7.2.1.6	6 Herstellung und Hydratation der Prüfkörper	75
	7.2.1.7	7 Messung der Druckfestigkeit	76
	7.2.1.8	8 Messung der Wärmeleitfähigkeit	77
	7.2.1.9	9 Interpretation der Wärmeleitfähigkeit	79
	7.2.1.1	10 Messung der Sedimentation	80
	7.2.2	Vergleichende Untersuchungen an Salzzementen	80
	7.2.2.1	1 Grundrezeptur	81
	7.2.2.2	2 Methodisches Vorgehen	82
	7.2.2.	Messergebnisse und Bewertung der Zuschlagstone	82
	7.2.2.4	+ Deweitung	90 stoff
	1.2.5	100	ston
	7.2.3.1	1 Kombination von Grafit MFL und EDM	100
	7.2.3.2	2 Zugabe von Mikrosilika oder Mikrozement	102
	7.2.3.3	3 Beeinflussung durch den Wassergehalt	105
	7.2.3.4	Beeinflussung durch die Zudosierung von Glastasern	106
	7.2.4	Untersuchungen zur Optimierung einer Zementsuspension mit Siliziumcarbid als	
			107
	7.2.4.1	1 Zudosierung von Mikrosilika	107
	7.2.4.2	<ul> <li>Zuuusierung von Glasiasem</li></ul>	801
	1.2.4. 701	Emonuny use Antens an Sinziumidabiu     Reduktion des Wassergebaltes	001
	ィ.ム.4.4 アウムリ	<ul> <li>Treduktion des wassergenaltes</li> <li>Zudosierung von Kohlefasern</li> </ul>	110
	7243	6 Untersuchungen mit der Körnung 150/F	112
	724	7 Untersuchungen mit der Körnung 240/F	114
	7.3 RIN	IGRAUM-ZEMENTATIONSVERSUCHE	
	731	Reschreibung der Versuchsanlage	116
	7.3.2	Anmischen und Hydratation der Zementsuspension	118
	733	Messung des Wärmedurchgangs	120
	7 3 4	l aboruntersuchungen	120 194
	7.U.T	Lasorantorouonungon	147

7.3.5 Optische Beurteilung des Zementationserfolges1	26
7.3.6 Untersuchte Zementrezepturen	26
7.3.7 Versuchsergebnisse	28
7.3.7.1 Basis-Žementrezeptur1	128
7.3.7.2 Zementrezeptur mit Grafit1	131
7.3.7.3 Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern1	138
7.3.7.4 Zementrezeptur mit Siliziumcarbid1	142
7.3.7.5 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse1	147
7.4 UNTERSUCHUNGEN DES FLIESSVERHALTENS UNTER IN-SITU-BEDINGUNGEN	51
7.4.1 Ziel der Versuche1	51
7.4.2 ausgewählte Zementrezepturen 1	51
7.4.3 Vorgehen	52
7.4.4 Ergebnisse	53
7.5 UNTERSUCHUNGEN DER FESTIGKEITSEIGENSCHAFTEN UND DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT NACH	
HYDRATATION UNTER IN-SITU-BEDINGUNGEN	56
7 5 1 Finleitung	56
7.5.2 Festlegung der Hydratationsbedingungen 1	56
7.5.2 Intersuchte Zementsuspensionen	158
7.5.4 Untersuchungsergehnisse	160
7.5.4 1 Druckfestigkeit	160
7.5.4.2 Zugfestigkeit	163
7.5.4.3 Flastizitätsmodul	164
7.5.4.4 Haftscherfestigkeit	166
7.5.4.5 Wärmeleitfähigkeit1	169
7.5.5 Veraleichende Bewertung der Zementsuspensionen	71
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
8 WIRTSCHAFTLICHE BEWERTUNG WARMELEITENDER TIEFBOHRZEMENTREZEPTURE	.N
	73
9 ENERGETISCHE BEWERTUNG WARMELEITENDER TIEFBOHRZEMENTREZEPTUREN 1	77
	70
10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	19
QUELLENVERZEICHNIS 1	83
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	91
BILDERVERZEICHNIS	93
TABELLENVERZEICHNIS	99

# 1 Einführung

# 1.1 Die Zukunft der Erneuerbaren Energien

Es wird immer klarer, dass aus unterschiedlichen Gründen für die zukünftige Energieversorgung neue Konzepte erforderlich sind. Einerseits sind die Vorräte der Kohlenwasserstoffe endlich. Auch die Kohlenwasserstoffindustrie geht mittlerweile davon aus, dass zwischen 2010 und 2020 die maximale Förderrate für Erdöl erreicht sein wird und dass die jährliche Förderung nach 2020 abnehmen wird (BAUQUIS 2002). Für Erdgas ist dieser Zeitpunkt ebenfalls absehbar, auch wenn die Förderung noch über einen längeren Zeitraum zunehmen und auf einem hohen Plateauwert verharren wird. Andererseits wird der Energiebedarf weltweit weiterhin ansteigen. Dazu kommen die Umweltprobleme, die mit der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Energieguelle verknüpft sind, insbesondere der Treibhauseffekt, welcher mittlerweile als sehr wahrscheinlich angesehen wird. Aus diesen Gründen ist es erstrebenswert, den Verbrauch an Kohlenwasserstoffen in Zukunft eher zu reduzieren als auszubauen. Gleichzeitig hat die Regierung der Bundesrepublik Deutschland beschlossen, aus der Atomenergie auszusteigen. Daraus stellt sich nun die Frage, wie die Lücke zwischen dem Energiebedarf und der zurückgehenden Produktion aus Atomenergie, deren Ersatz durch Gaskraftwerke aus Gründen des Klimaschutzes unerwünscht ist, geschlossen werden kann. Daher hat die Bundesregierung beschlossen, die Erneuerbaren Energien gezielt zu fördern. Es wird angestrebt, im Jahre 2010 mindestens 12,5 % und im Jahre 2020 mindestens 20 % der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien erzeugen zu können (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und REAKTORSICHERHEIT 2003). Zu diesen Erneuerbaren Energien gehören die Sonnenenergie, die Windenergie, die Wasserkraft, Energie aus Biomasse und Energie aus Erdwärme. Um diese Erneuerbaren Energien gezielt zu fördern, hat die Bundesregierung im Jahre 2000 das Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien, kurz Erneuerbare-Energien-Gesetz oder EEG, beschlossen (BUNDESGESETZBLATT 2000). Zusätzliche Fördermittel werden durch Marktanzreizprogramme sowie durch Investitionen in die Forschung (Zukunfts-Investitions-Programm, kurz ZIP, siehe BUNDESMINIS-TERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT 2002) bereit gestellt. Eine mögliche Entwicklung der Energieversorgung, wie sie von der Bundesregierung angestrebt wird, ist in Bild 1 dargestellt.

Den größten Aufschwung der Erneuerbaren Energien hat bisher die Windenergie erfahren. Die Windenergie leistete im Jahre 2003 einen Beitrag von 3,1 Prozent an der jährlichen Stromerzeugung (BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT 2004a). Der größte Nachteil der Windenergie liegt jedoch darin, dass sie nur dann Strom erzeugt, wenn der Wind bläst. Dies führt zu einem ungünstigen Verhältnis zwischen installierter Leistung zu produzierter Strommenge. Gleichzeitig erfordert die dezentrale Erzeugung von stark schwankenden Strommengen erhebliche Investitionen in das Übertragungsnetz und in die Regelenergie. Die gleiche Stromerzeugungskapazität, die in Windrädern installiert ist, muss auch andernorts als Reservekapazität vorhanden sein, um die Stromversorgung auch dann zu gewährleisten, wenn der Wind gerade nicht bläst (BIRKENMAIER 2003).



Bild 1: Strukturveränderungen bei der Stromerzeugung im Nachhaltigkeitsszenario bis 2050 nach Kraftwerksarten und den Beiträgen erneuerbarer Energien (ab 2030 einschließlich des Strombedarfs für die Wasserstofferzeugung mit 57 TWh/a in 2050), Quelle: FISCHEDICK UND NITSCH 2002

# **1.2** Geothermische Stromerzeugung

Die Probleme der Windenergie mit dem stark schwankenden Auftreten der Energiequelle kennt die Stromerzeugung aus Geothermie nicht. Deshalb werden heutzutage große Hoffnungen in die Geothermie als wichtiges Standbein einer zukünftigen Stromversorgung gesetzt. Laut FISCHEDICK UND NITSCH (2002) könnten im Jahr 2050 28 TWh pro Jahr an elektrischer Energie in Deutschland aus Geothermie gewonnen werden, das wären 6 % der gesamten Bruttostromerzeugung. Nach PASCHEN ET AL. (2003) beträgt das jährliche technische Angebotspotential für Strom aus Erdwärme sogar 300 TWh, was etwa der Hälfte der gegenwärtigen Bruttostromerzeugung entspricht. Die Stromerzeugung aus Geothermie steckt allerdings erst in den Anfängen. Die erste Anlage in Deutschland, die Strom aus Erdwärme erzeugt, wurde im Herbst 2003 in Neustadt-Glewe in Betrieb genommen (siehe SEIBT ET AL. 2003 und BROSS-MANN ET AL. 2003).

Es gibt verschiedene Konzepte für die Nutzung der Erdwärme, die sich am einfachsten in offene und geschlossene Systeme unterteilen lassen. Bei offenen Systemen wird in einer Bohrung heisses Wasser oder Dampf dem Untergrund entnommen und in einer anderen Bohrung wieder in den Untergrund verpresst, wobei ein solches System natürlich auch aus mehreren Bohrungen bestehen kann. Zu den offenen Systemen gehören das hydrothermale Verfahren und das Hot-Dry-Rock-Verfahren. Beim hydrothermalen Verfahren wird heißes Wasser oder Dampf, welcher bereits in porösen oder klüftigen Formationen vorhanden ist, dem Gebirge entnommen und nach Nutzung der enthaltenen Wärme wieder in das Gebirge verpresst. Beim Hot-Dry-Rock-Verfahren werden tiefliegende Formationen künstlich aufgerissen, um eine Kommunikation zwischen zwei Bohrungen über eine große Wärmetauscherfläche zu erzeugen. Der Nachteil des hydrothermalen Verfahrens liegt darin begründet, dass es vom Vorhandensein einer erheblichen Menge von heißem und mit ausreichender Rate förderbarem Wasser abhängig ist. Das Minimum bildet dabei etwa eine Förderrate von 50 m<sup>3</sup>/h bei einer Fördertemperatur von 100°C. Einen wesentlichen Forschungsschwerpunkt bilden deshalb Stimulationsmaßnahmen, die es erlauben, vorhandene, bisher nicht wirtschaftlich nutzbare Tiefenwässer erschließen zu können (LEGARTH 2003, TISCHNER 2003).

Ein anderer großer Nachteil offener Systeme – dies gilt auch für das Hot-Dry-Rock-Verfahren – liegt in der Mineralisation des Tiefenwassers und den damit verbundenen chemischen Wechselwirkungen bei Änderungen von Druck und Temperatur sowie des Redoxpotentials bei der Förderung. Dies bedingt den Einsatz spezieller korrosionsresistenter Materialien und kann zu erheblichen Problemen beim Betrieb führen wie Ausfällungen, Verkrustungen von Leitungen, starke Korrosion von Anlagenteilen und Verstopfung des Trägers beim Wiedereinpressen in den Untergrund (siehe z.B. HOLLDORF ET AL. 1992, KABUS 1992 und JÄNTSCH ET AL. 2002).

Hier bilden geschlossene Systeme eine Alternative. Bei geschlossenen Systemen ist das Bohrloch komplett verrohrt, so dass kein Stoffaustausch zwischen dem zirkulierenden Wärmeträgerfluid und dem Gebirge erfolgt. Dem Gebirge wird lediglich der Wärmeinhalt entzogen. Der energetische Wirkungsgrad ist bei geschlossenen Systemen naturgemäß geringer, da sich das Wärmeträgerfluid erst erwärmen muss, was ein Temperaturgefälle voraussetzt, und da die Wärmetauscherfläche kleiner ist als beim Hot-Dry-Rock-Verfahren. Dafür werden die Probleme mit dem Fündigkeitsrisiko sowie mit den chemischen Wechselwirkungen vermieden, und auch der erforderliche Druckgradient für die Förderung ist wesentlich geringer. Mit einer Fragestellung im Zusammenhang mit einem solchen geschlossenen System, welches im Rahmen eines vom Bund geförderten Forschungsprojektes an der Technischen Universität Berlin näher untersucht wurde, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Die Funktionsweise dieses Systems wird im folgenden Kapitel erläutert.

### 1.3 Das Konzept eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers

Das Konzept eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers (kurz UGGW) sieht vor, zwei vertikale Bohrungen in großer Tiefe über eine Horizontalbohrstrecke miteinander zu verbinden. Das Prinzip ist in Bild 2 dargestellt. Dabei wird eine Teufenlage von 5 bis 6 Kilometern und eine Länge der Horizontalbohrstrecke von mindestens 10 Kilometern angestrebt. Diese Horizontalbohrstrecken sind allerdings nicht genau horizontal, sondern verlaufen in einem flachen Winkel von etwa 80° und werden deshalb auch als Tangenten bezeichnet. Lediglich der eigentliche Verbindungsbereich ist horizontal.

Um Wechselwirkungen zwischen dem Wärmeträgerfluid und dem Gebirge zu vermeiden, ist das gesamte Bohrloch verrohrt. Um diese Verrohrung in ihrer Lage zu stabilisieren und um einen langfristig mechanisch stabilen Bohrlochausbau zu gewährleisten, wird der Zwischenraum zwischen Gebirge und Verrohrung mit einem Zementmantel ausgefüllt. Die Tiefbohrzemente, die üblicherweise in der Tiefbohrtechnik zum Einsatz gelangen, weisen eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit auf und stellen somit ein Hindernis für den Wärmetransport vom Gebirge zum Wärmeträgerfluid dar. Wie die Wärmeleitfähigkeit dieses Zementmantels erhöht werden kann, unter Berücksichtigung der weiteren Anforderungen, die er zu erfüllen hat, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei wird der Schwerpunkt auf die Zementation der Tangente gelegt, da für diesen Abschnitt die höchsten Anforderungen an die Zementation gelten und da aus diesem Bereich der höchste Wärmeertrag erzielt werden soll. Es wird angenommen, dass für den vertikalen Zugang und für die Ablenkung zur Tangente konventionelle Tiefbohrzementrezepturen zum Einsatz gelangen.



#### Legende:

- 1. Konversionsanlage
- 2. Horizontale Verbindungsstrecke
- 3. Verrohrung
- 4. Zementmantel
- 5. Gebirge

*Bild 2: Prinzipskizze eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers. Quelle: WOLFF ET AL. 2004* 

Zunächst werden in Kapitel 2 die Vorgaben erläutert, die den vorliegenden Untersuchungen zugrunde gelegt wurden. Dabei geht es insbesondere um die Bohrlochgeometrie und um die Temperaturverhältnisse. In Kapitel 3 wird mit Hilfe eines Rechenmodells abgeschätzt, wie groß die Erhöhung des Wärmeertrages bei Verwendung wärmeleitender Tiefbohrzemente ausfallen wird. Anschließend werden in Kapitel 4 diejenigen Eigenschaften von Tiefbohrzementen beschrieben, die für die vorliegende Arbeit eine zentrale Rolle spielen. Die Anforderungen, die die Zementsuspension für die Zementation des Horizontalen Bohrlochabschnitts zu erfüllen hat, werden in Kapitel 5 diskutiert. In Kapitel 6 werden die Drücke während der Durchführung der Zementation des Horizontalabschnitts unter Verwendung eines Zementationsprogrammes ermittelt und bewertet. In Kapitel 7 folgt eine ausführliche Beschreibung des Versuchsprogrammes zur Bewertung unterschiedlicher wärmeleitender Zuschlagstoffe. Es folgt in Kapitel 8 eine ökonomische und in Kapitel 9 eine energetische Bewertung der Zementrezepturen, die aufgrund der vorangegangenen Versuche die Vorgaben am besten erfüllen.

# 2 Vorgaben

In diesem Kapitel werden sämtliche Vorgaben zusammengestellt, die den nachfolgenden Betrachtungen zugrunde liegen. Der Schwerpunkt bildet dabei die Bohrlochgeometrie: der Verlauf der Bohrung, die Durchmesser der Bohrung und der Verrohrung sowie der Bohrlochausbau. Die getroffenen Annahmen stellen natürlich nur eine Möglichkeit dar, wie ein UGGW erstellt werden kann, und entsprechen dem Planungsstand im Forschungsvorhaben Nr. 0327506 im Rahmen des Zukunfts-Investitionsprogrammes des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit vom September 2002 (BESSER 2002). Die Annahmen werden standortunabhängig festgelegt. Bei einem konkreten Projekt wären insbesondere die Teufe, in der die Ablenkung beginnt und in der sich der horizontale Bereich des Bohrlochs befindet sowie das Verrohrungsschema an die örtlichen geologischen Verhältnisse anzupassen.

# 2.1 Bohrlochverlauf

Der in Bild 3 dargestellte Bohrlochverlauf dient als Grundlage für die Berechnung der Druckverhältnisse während des Zementierens einer UGGW-Bohrung, die Bestimmung des Wärmeertrages, für die Modellierung der Zementation sowie für die Ermittlung der Eingangsdaten für die Laborversuche. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Daten zusammengestellt.



Bild 3: Bohrlochverlauf einer zur Erstellung eines UGGW erforderlichen Bohrung. Die zweite Bohrung ist entsprechend spiegelsymmetrisch. Quelle der Daten: BESSER 2002

MD	Neigung.	TVD	Neigungsauf- bau	
m	0	m	°/30m	
4290	0	4290	0	
4589	31	4575	3,1	
4609	31	4592	0	
4996	82,5	4797	4,0	
9996	82,5	5450	0	
10041	90	5453	5,0	
10541	90	5453	0	

Tabelle 1: Bohrungsdaten zum Bohrlochverlauf für eine zur Erstellung eines UGGW erforderlichen Bohrung (BESSER 2002, ergänzt vom Autor um einen horizontalen Abschnitt von 500 m Länge)

Die weiteren Optimierungen führten vorwiegend zu einem bohrtechnisch günstigeren Neigungsaufbau sowie zu einer leicht steileren Tangente (optimale Neigung 79°). Da beides für die Druckverteilung bei der Zementation nicht sehr entscheidend ist, und da für jeden konkreten Standort das Bohrlochprofil an die lokalen Gegebenheiten angepasst werden muss, wird in dieser Arbeit für alle Betrachtungen vom oben erwähnten Bohrlochverlauf ausgegangen. Er wird allerdings um einen 500 Meter langen horizontalen Abschnitt ergänzt, welcher dem Verbinden der beiden Bohrungen dient. Der Übergang von der Tangente auf den horizontalen Abschnitt erfolgt mit einer Neigungsaufbaurate von 5°/30m, wie er dem Standard eines Auto-Trak-Richtbohrwerkzeugs entspricht (WOLFF ET AL. 2004).

# 2.2 Bohrungsdurchmesser und Verrohrungsschema

In Tabelle 2 ist das den Berechnungen zugrunde gelegte Verrohrungsschema aufgeführt.

Alle Rohrtouren werden bis nach übertage geführt, mit Ausnahme der untersten Rohrtour, welche innerhalb der 244,5 mm (9 5/8-Zoll) Rohrtour abgehängt wird und welche auch als Liner bezeichnet wird. Für die Berechnungen wird angenommen, dass der Liner 100 m oberhalb des 244,5 mm (9 5/8-Zoll)-Rohrschuhs, bei Beginn der Tangente, abgehängt wird. Aus diesem Grunde wird der letzte Futterrohrstrang 100 m in die Tangente hineingeführt.

Wenn der Liner in einer Salzformation eingebaut wird, werden aufgrund der höheren Gebirgsdrücke durch das Kriechen des Salzes dickwandige Futterrohre, so genannte MUST-Rohre, eingebaut mit einem Außendurchmesser von 193,7 mm bzw. 7 5/8 Zoll (WOLFF ET AL. 2004).

Тур	Absetz- teufe (MD)	Ø Bohrwerk- zeug		Ø Verrohrung		Wandstärke Verrohrung	
	m	Zoll	mm	Zoll	mm	Zoll	mm
Ankerrohrtour	700	22	558,8	18 5/8	473	0,485	12,32
Zwischenrohrtour	4290	16	406,4	13 3/8	339,7	0,38	9,65
Zwischenrohrtour	5096	12 1/4	311,1	9 5/8	244,5	0,352	8,94
Produktionsliner Rotliegend	10541	8 1⁄2	215,9	7	177,8	0,408	10,36
Produktionsliner Salz	10541	8 1⁄2	215,9	7 5/8	193,7	0,812	20,62

Tabelle 2: Verrohrungsschema

Der Bohrlochdurchmesser entspricht nicht dem Meißeldurchmesser. Bei den Dieksand-Bohrungen wurde im Abschnitt, der mit einem 215,9 mm (8 1/2 Zoll)-Meißel erbohrt wurde, ein mittlerer Bohrlochdurchmesser von 244,5 mm (9 5/8 Zoll) und mehr gemessen (KITSCHA 2000). Da ein schmaler Ringraum eher zu größeren Drücken beim Verpumpen führt, wird den Berechnungen für die Tangente ein mittlerer Bohrlochdurchmesser von 241,3 mm (9 1/2 Zoll) zugrunde gelegt, was eine Verbreiterung des Ringraumes um 12,7 mm (0,5 Zoll) bedeutet.

Für den Einbau des Liners und für die Zementation soll ein Bohrstrang mit einem Außendurchmesser von 139,7 mm (5  $\frac{1}{2}$  Zoll) und einer Wandstärke von 12,7 mm (0,5 Zoll) verwendet werden.

# 2.3 Temperaturgradient und Temperaturverteilung

Bei der Temperatur auf der Bohrlochsohle unterscheidet man zwischen der statischen ("BHST", Bottom Hole Static Temperature) und der dynamischen ("BHCT", Bottom Hole Circulating Temperature) Temperatur. Unter der statischen Temperatur versteht man die ungestörte Gebirgstemperatur, und unter der dynamischen die Temperatur während der Spülungszirkulation sowie während des Verpumpens der Zementsuspension (NELSON 1990).

Die dynamische Bohrlochsohlentemperatur beinhaltet eine Auskühlung des Gebirges durch die Fluidzirkulation. Sie muss angewendet werden für die Untersuchung der Verpumpungseigenschaften der Zementsuspensionen, insbesondere der Versteifungszeit. Da sie allerdings von vielen Faktoren abhängig ist (wie der Zirkulationsrate und –dauer, der Dauer von Ruhephasen, der Art und des Volumens der übertägigen Spülungstanks und der Oberflächentemperatur), ist sie oft sehr schwer zu ermitteln. Die Bestimmung mit Hilfe von Computermodellen ist möglich, die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist aber stark von der Güte der Eingangsdaten abhängig. Oft werden deshalb zu ihrer Bestimmung Schätzformeln verwendet, die aus der Korrelation von Messdaten aus einer Vielzahl von Bohrungen gewonnen wurden (AMERICAN PETRO-LEUM INSTITUTE 1997, KUTASOV 2002). Bei Anwendung dieser Schätzformeln wird die dynamische Bohrlochsohlentemperatur allerdings in der Regel überschätzt (AIRD 2002).

Die statische Bohrlochsohlentemperatur wird verwendet zur Bestimmung der langfristigen Eigenschaften des Zementmantels, insbesondere der Festigkeitsentwicklung. Ihre Bestimmung setzt voraus, dass die natürlichen Temperaturgradienten aufgrund der Korrelation mit anderen Bohrungen in der Nachbarschaft oder der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der Gesteine bekannt sind. Oder sie kann im Bohrloch gemessen werden, was den Einsatz entsprechender Werkzeuge voraussetzt. Bei einer Messung während des Bohrens ist eine Rückrechnung möglich, wobei hier für die Genauigkeit die gleichen Einschränkungen gelten wie für die dynamische Temperatur. Für die direkte Bestimmung im Bohrloch ohne Rückrechnung ist eine Ruhephase von mindestens 36 Stunden erforderlich (AIRD 2002).

Um Annahmen für die statische und die dynamische Bohrlochsohlentemperatur treffen zu können, ist als erstes eine Annahme des Temperaturgradienten in der Erdkruste erforderlich. Für die kontinentale Kruste ergibt die Mehrzahl der Messungen eine mittlere geothermische Tiefenstufe von 33m/K, was einem Temperaturgradienten von 3 K pro 100 m entspricht (HOHL 1981). Dieser Wert ist allerdings je nach lokalen Gegebenheiten breiten Schwankungen unterworfen. Anomalien werden insbesondere dort beobachtet, wo konvektive Wärmetransportprozesse auftreten. Dies ist z.B. im Rheintalgraben oder in der Gegend von Lardarello in Italien der Fall (KALT-SCHMITT ET AL. 1999). Da jedoch der Beitrag von wärmeleitenden Tiefbohrzementen zum Wärmeertrag eines UGGW standortunabhängig beurteilt werden soll, wird für die weiteren Betrachtungen von einem Temperaturgradienten von 3 K/100 m ausgegangen. Die Temperatur an der Erdoberfläche wird größtenteils durch die Sonneneinstrahlung beeinflusst. Der Mittelwert liegt in Mitteleuropa zwischen 7 und 11 °C. wobei dieser Wert starken lokalen und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist (SCHULZ UND WORMBS 1992). Die maximale Temperatur, welcher der Zement ausgesetzt sein wird, beträgt bei einer maximalen Teufe von 5450 m und einer Oberflächentemperatur von 10°C somit 173,5 °C.

Für die Bestimmung der dynamischen Bohrlochsohlentemperatur existieren in der vom American Petroleum Institute in Washington D.C. herausgegebenen Anleitung zur Untersuchung von Tiefbohrzementsuspensionen Tabellen, aus denen in Abhängigkeit von der Bohrlochteufe und vom Temperaturgradienten der Temperaturverlauf und die dynamische Bohrlochsohlentemperatur abgeschätzt werden können (AMERI-CAN PETROLEUM INSTITUTE 1997). Eine bessere Korrelation der dynamischen mit der statischen Bohrlochsohlentemperatur kann durch die Verwendung der Formel von KUTASOV erreicht werden, welche aus Temperaturmessungen in über 80 Bohrungen empirisch ermittelt wurde (KUTASOV 2002). Die empirische Formel, welche auf angelsächsischen Einheiten beruht, lautet:

$$BHCT = C_1 + C_2 \cdot \Gamma + (C_3 - C_4 \cdot \Gamma) \cdot BHST$$

Gleichung 1

- BHCT: dynamische Bohrlochsohltentemperatur ("Bottom Hole Circulating Temperature") in °F
- C1 C4: Korrelationskoeffizienten

C1 = -102,1 °F

C2 = 3354 °F C3 = 1,342

Γ: Temperaturgradient in °F/ft

BHST: statische Bohrlochsohlentemperatur in °F

Die Anwendung dieser Formel ergibt nach Umrechnung der Einheiten für die maximale Teufe des UGGW eine dynamische Bohrlochsohlentemperatur von 143°C, welche insbesondere den Zirkulationsversuchen unter In-Situ-Bedingungen zu Grunde gelegt wird.

### 3 Erhöhter Wärmeertrag durch die Verwendung wärmeleitender Zemente

In diesem Kapitel soll nun dargestellt werden, welchen Beitrag wärmeleitende Tiefbohrzemente zur Erhöhung der Energieausbeute eine UGGW leisten können. Dazu wird ein Rechenmodell verwendet, welches an der Technischen Universität Berlin entwickelt wurde und in WOLFF ET AL. (2002) ausführlicher beschrieben wurde.

Eine wichtige Eingangsgröße stellt neben der Bohrlochgeometrie und der Wärmeleitfähigkeit des Zementes die Wärmeleitfähigkeit des Gebirges dar. Je mehr die Wärmeleitfähigkeit des Zementes von jener des Gebirges abweicht, desto größere Bedeutung kommt ihr zu. Typische Wärmeleitfähigkeiten von Gesteinen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Der Horizontalabschnitt des UGGW wird für den Raum des Norddeutschen Beckens entweder im Zechstein oder im Rotliegenden verlaufen.

Das Zechstein besteht aus unterschiedlichen Abfolgen von Salzen (Steinsalze, Kalisalze, Anhydrit), wobei das Steinsalz überwiegt. Deshalb weist das Zechstein eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Die Mächtigkeit des Zechsteins variiert allerdings sehr stark. Im Bereich der Unteren Elbe ("Unterelbe-Trog") entstanden durch Sedimentation Salzstrukturen mit Mächtigkeiten von bis zu 2000 m. Aufgrund der plastischen Eigenschaften des Salze sowie seiner geringeren Dichte im Vergleich zu den darüberliegenden Gesteinen wurde das Zechstein stark überprägt: Die Schwerkraft führte zum Aufsteigen von mehr als 200 Salzstrukturen (Salzmauern, Salzdome, Diapire), während die zurückbleibende Zechsteinformation immer mehr ausgedünnt wurde. Die Unterkante des Zechsteins liegt etwa in einer Teufe von 4000 m, wobei die Teufenlage gegen Norden hin zunimmt. Die maximale Teufenlage liegt etwa bei 5500 m (HENNINGSEN UND KATZUNG 2002).

Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Zechsteins führt beim UGGW zu einer höheren Energieausbeute. Günstig wäre deshalb die Erstellung eines UGGW in einer Salzstruktur mit tiefliegender Basis. Die thermische Kaminwirkung einer Salzstruktur führt allerdings dazu, dass die Temperaturen im unteren Bereich der Salzstruktur sowie direkt unterhalb von mächtigen Salzstrukturen geringer sind als in gleicher Teufenlage im umgebenden Gestein (ONDRAK ET AL. 1997).

Das obere Rotliegende besteht im Norddeutschen Tiefland recht einheitlich aus feinklastischen Sedimenten. Die Mächtigkeit der Rotliegendsedimente beträgt im Nordöstlichen Bereich etwa 2,5 km, wobei die Zusammensetzung je nach lokaler stratigraphischer Abfolge stark variiert von geschichteten Silt- und Tonsteinen über Konglomerate, Kalk- und Steinsalzeinlagerungen bis zu fluviatilen Sandsteinen, wobei die Sandsteine im oberen Bereich vorherrschen. Diese Sandsteine weisen einen hohen Quarzanteil auf zwischen 45 und 90 %, mit einem Mittelwert von 72 Gewichtsprozent (McCANN 1998).

	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Dichte
	W/mK	J/kgK	g/cm³
Steinsalz	4,5 – 5,5	870	2,17
Anhydrit	4,3		
Sandstein	2,3 – 3,3	962	2,2-2,6
Mergel	1,6 – 2,0	837	
Kalkstein	2,5 – 2,9	920	2,5
Granit	3,0 - 3,5		2,65
Gneis	2,4 - 2,8		2,65
Quarz, rein	6,5-11,7	753	2,65

Tabelle 3: Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte von unterschiedlichen Gesteinen. Quellen: für die Wärmeleitfähigkeit BURKART UND HOPKIRK 1989, für die Wärmekapazität und die Dichte K&K ASSIOCATES 1997

Aus diesen Überlegungen werden für die Modellierung folgende Annahmen für die Gesteinseigenschaften getroffen:

	<b>Wärmeleitfähigkeit</b> W/mK	<b>Wärmekapazität</b> J/kgK	Dichte g/cm <sup>3</sup>
überlagernde Sedimente	2,5	800	2,5
Zechstein	4,5	870	2,2
Rotliegendes	3,0	850	2,6

Tabelle 4: Der Modellierung des Wärmeertrags zugrunde gelegte Gesteinseigenschaften

Für die Modellierung wird angenommen, dass sich nur der Bereich des Liners, also die eigentliche Horizontalbohrstrecke, im Gestein mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit, d. h. im Rotliegenden oder im Zechstein befindet.

Für den Betrieb des UGGW wird davon ausgegangen, dass Wasser als Wärmeträgerfluid eingesetzt wird. Neben den bereits in Kapitel 2 beschriebenen Größen Bohrlochgeometrie und geothermischer Gradient werden der Modellierung für den Betrieb des Wärmetauschers folgende Eingangsgrößen zugrunde gelegt, welche aufgrund der bisherigen Rechenergebnisse im günstigen Bereich liegen (MÖLLER 2003) :

- Zirkulationsrate: 60 m<sup>3</sup>/h
- Eingangstemperatur des Wärmeträgerfluids: 70°C
- Wärmekapazität des Wärmeträgerfluids: 4185 J/kgK (Wert für Wasser gemäß VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE 1977)

Durch das Rechenprogramm wird jeweils die Ausgangstemperatur nach einer bestimmten Betriebszeit ausgegeben. Die Bewertung der Wärmeleitfähigkeit des Zementes wird nach einer Betriebszeit von 10 Jahren vorgenommen. Die Ergebnisse aus den Berechnungen sind in Bild 4 und Bild 5 grafisch dargestellt. Neben der Ausgangstemperatur wird durch Multiplikation der Temperaturdifferenz mit der Zirkulationsrate, der Wärmekapazität und der Dichte die thermische Leistung dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Ringraum-Zementation von 1 auf 2 W/mK eine Verbesserung der thermischen Leistung von 4,9 % im Rotliegenden und 4,7 % im Zechstein erreicht werden kann. Eine weitere Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Ringraum-Zementation von 2 auf 3 W/mK bringt demgegenüber nur noch eine Erhöhung von 1,8 % im Rotliegenden und 1,7 % im Zechstein-Salz. Bei einer Nutzung der thermischen Energie zur Stromerzeugung dürfte die Erhöhung des Energieertrages noch deutlicher ausfallen, da sich die Effizienz der Energieumwandlung mit zunehmender Eingangstemperatur in die Konversionsanlage verbessert.

Dass die Erhöhung im Zechstein-Salz geringer ausfällt, obwohl hier der Kontrast der Wärmeleitfähigkeiten größer ist, hängt damit zusammen, dass im Zechstein mit dickwandigen Futterrohren gerechnet wird. Dies hat einen schmaleren Ringraum zur Folge.



Bild 4: Ausgangstemperatur des Wärmeträgerfluides und thermische Leistung eines UGGW in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Zementmantels, Horizontalstrecke im Rotliegenden, Ergebnisse des Rechenprogrammes, Eingangsgrößen siehe Text



Bild 5: Ausgangstemperatur des Wärmeträgerfluids und thermische Leistung eines UGGW in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Zementmantels, Horizontalstrecke im Zechstein, Ergebnisse des Rechenprogrammes, Eingangsgrößen siehe Text

Die Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit des Zementes nimmt noch weiter zu, falls die Länge der Horizontalbohrstrecke erhöht wird oder falls es zu einer Verbreiterung des zementierten Ringraumes, z. B. in Folge von Nachfall, kommt.

Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Tiefbohrzementsuspension, die für die Zementation des Horizontalabschnittes verwendet wird, ist somit auf jeden Fall sinnvoll. Dabei muss aber gewährleistet bleiben, dass die übrigen Anforderungen an die Zementsuspension erfüllt bleiben. Diese Anforderungen sollen in den nächsten Kapiteln diskutiert werden.

# 4 Eigenschaften von Tiefbohrzementen

Hier werden diejenigen Eigenschaften von Tiefbohrzementsuspensionen, die für die vorliegenden Untersuchungen von großer Bedeutung sind, erläutert. Dabei geht es um die Zusammensetzung, um die Fliesseigenschaften sowie um die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit.

# 4.1 Zusammensetzung

Als erstes wird auf die Zusammensetzung des Hauptbestandteils von Tiefbohrzementsuspensionen, auf Portlandzement, eingegangen. Anschließend werden die gebräulichsten Zuschlagstoffe und Additive aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der in den vorliegenden Versuchen verwendeten Zuschlagstoffe und Additive befindet sich in Kapitel 7.

#### 4.1.1 PORTLANDZEMENT

Die Basis von Tiefbohrzementsuspensionen bilden in der Regel Portland-Zemente unterschiedlicher Mahlfeinheiten und unterschiedlicher Anteile der einzelnen Klinkerphasen. Die in der Tiefbohrindustrie übliche Klassifizierung ist in der API-Norm API Specification 10A, "Specification for Cements and Materials for Well Cementing" (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 2002) festgelegt. Dort werden Tiefbohrzemente in die Klassen A bis H eingeteilt, wobei sich die einzelnen Klassen in der Zusammensetzung der einzelnen Klinkerphasen, in der Zugabe von Additiven sowie in der Mahlfeinheit unterscheiden. Heutzutage sind die Klassen G und H am weitesten verbreitet. Neben Portlandzementklinker sind für die Herstellung von Zementen der Klassen G und H nur die Zugabe von Calciumsulfat vor dem Mahlprozess erlaubt. Zemente der Klassen G und H sind somit mineralogisch identisch. Class G-Zement ist jedoch feiner gemahlen als Class H-Zement (innere Oberfläche nach Wagner für Class G-Zement: 1800 cm<sup>2</sup>/g, für Class H-Zement 1600 cm<sup>2</sup>/g, Angaben aus NELSON 1990). Dadurch unterscheiden sie sich auch im Anmachwasserbedarf. Dieser beträgt gemäß API Specification 10A für Zement Class G 44 % BWOC<sup>1</sup>, für Zement Class H 38 % BWOC. Die mittlere Zusammensetzung der einzelnen Klinkerphasen von Class G und Class H-Zement beträgt wie folgt:

- C<sub>3</sub>S (Tricalciumsilikat): 50 %
- C<sub>2</sub>S (Dicalciumsilikat): 30 %
- C<sub>3</sub>A (Tricalciumaluminat): 5 %
- C<sub>4</sub>AF (Tricalciumaluminat-Ferrit):12 %

Des weiteren werden die Zemente unterschieden nach der Beständigkeit gegenüber sulfathaltigen Tiefenwässern. Entsprechend werden die Zemente als solche mit moderater Sulfatbeständigkeit (MSR-Güte für "Moderate Sulfate-Resistant") oder solche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> BWOC: "By Weight Of Cement", bezogen auf das Zementgewicht, in der Tiefbohrtechnik übliche Dosierungsangabe für Anmachwasser, Additive und Zuschlagstoffe

mit hoher Sulfatbeständigkeit (HSR-Güte für "High Sulfate-Resistant") bezeichnet. Diese Zemente unterscheiden sich in ihrem Gehalt an Tricalzium-Aluminat-Phasen (C<sub>3</sub>A-Phasen), welche bei Zutritt von sulfathaltigen Wässern zur Ettringitbildung neigen.

Für eine ausführlichere Beschreibung der Zementherstellung, der chemischen Zusammensetzung sowie des Hydratationsverhaltens sei auf die Literatur verwiesen, insbesondere auf SMITH 1990 und NELSON 1990. Im Vergleich zur Hydratation unter atmosphärischen Bedingungen sei hier aber angeführt, dass es bei Temperaturen von über 110°C zu einem Festigkeitsrückgang kommt (NELSON 1990, siehe auch Bild 7, Seite 34). Dieser beruht darauf, dass das anfänglich gebildete Calciumsilikat-Hydrat bei höheren Temperaturen in ein  $\alpha$ -Dicalcium-Silikat-Hydrat umgewandelt wird. Diese Umwandlung geht einher mit einer Vergrößerung des Porenraumes und damit einer deutlichen Reduktion der Festigkeit. Um dem zu begegnen, kann das Verhältnis von Kalk (CaO) zu Silikat (SiO<sub>2</sub>) zugunsten der Silikatanteile verändert werden. Dies erfolgt durch die Zugabe von Quarz zum Zement, üblicherweise in Anteilen von 35 bis 40 % bezogen auf das Zementgewicht.

In Deutschland wird bei tieferen Bohrungen fast ausschließlich Zement Class G verwendet. Deshalb wird auch für die vorliegenden Untersuchungen Class G-Zement eingesetzt der Güte HSR.

#### 4.1.2 ZUSCHLAGSTOFFE UND ADDITIVE

Generell ist die Verwendung von möglichst wenigen verschiedenen Inhaltsstoffen anzustreben, um die möglichen Wechselwirkungen zwischen ihnen und das Risiko einer ungleichmäßigen Verteilung in Grenzen zu halten.

Die wichtigsten Inhaltsstoffe zur Zementation von Bohrungen bei hoher Temperatur und hohem Druck (sog. "HPHT-Bohrungen" für "High-Temperature, High Pressure"). sind nach AIRD (2002):

- 1. Portlandzement der API-Klassen G oder H
- 2. Quarzsand oder mehl
- 3. Beschwerungsmittel
- 4. Additive zur Begrenzung des Wasserverlustes
- 5. Hydratationsverzögerer
- 6. Wasser

Die Zugabe von Quarz ist notwendig, weil es ansonsten bei Temperaturen von über 110°C zu einem Festigkeitsrückgang der Zementmatrix kommt (AIRD 2002). Üblich ist eine Dosierung von 35 % bis 40 % bezogen auf das Zementgewicht.

Als Beschwerungsmittel kommen üblicherweise Baryt (Bariumsulfat) oder Hämatit zum Einsatz.

Da die Eigenschaften des Anmachwassers (Alkalinität, Salinität, pH) die Eigenschaften der Zementsuspension stark beeinflussen können, ist es wichtig, bei einem konkreten Vorhaben für die Laborversuche Wasser mit gleicher Herkunft zu verwenden, wie es für das Anmischen im Feld eingesetzt wird. Ähnliches gilt auch für den Zement, die Zuschlagstoffe und die Additive, da deren Eigenschaften je nach Lagerungsort und –dauer und je nach Charge ebenfalls voneinander abweichen können (AIRD 2002).

# 4.2 Rheologische Eigenschaften, Fliessmodelle

Die Fliesseigenschaften eines Fluids sind wichtig für die Ermittlung des Druckverlustes beim Verpumpen und somit für die die dynamische Druckverteilung im Bohrloch. Die Druckverteilung im Bohrloch muss bekannt sein, um sicherzugehen, dass das Gebirge nicht aufgerissen wird und das Fluid ins Gebirge abfließt. Die Kenntnis und die gezielte Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften ist weiter entscheidend, falls die Verdrängung eines Fluids durch ein anderes (hier: Verdrängung der Bohrspülung durch die Zementsuspension) sichergestellt werden soll.

Bei turbulentem Fliessen überwiegen die Einflüsse der Wandreibung. Bei laminarem Fliessverhalten hingegen dominiert die innere Reibung eines Fluids und somit gewinnen die rheologischen Eigenschaften des Fluids an Bedeutung.

Die rheologischen Eigenschaften werden beschrieben durch das Verhältnis zwischen Schergefälle und Scherspannung. Wenn die Scherspannung gegen das Schergefälle aufgetragen wird, spricht man von der Fliesskurve eines Fluids.

Es gibt verschiedene Modellansätze, um die Fliesskurven eines Fluids mathematisch zu beschreiben. Das Newton'sche Modell, das Bingham-plastische Modell und das pseudoplastische Fliessmodell sind die wichtigsten zur Beschreibung von Zementsuspensionen. Wirkliche Fluide können mit diesen Modellen mehr oder weniger gut beschrieben werden.

#### 4.2.1 NEWTON'SCHES FLIESSMODELL, SCHEINBARE VISKOSITÄT

Das Newton'sche Fliessmodell ist das einfachste und beschreibt eine Gerade durch den Nullpunkt. Die Scherspannung ist somit direkt proportional zum Schergefälle, der Proportionalitätsfaktor wird als Newton'sche Viskosität bezeichnet. Die Bestimmung der Newton'schen Viskosität erfordert die Ermittlung eines einzigen Messwertes. Wasser ist ein Beispiel für ein Fluid, dass sich weitgehend wie eine Newton'sche Flüssigkeit verhält. Die Gleichung für die Fliesskurve einer Newton'schen Flüssigkeit lautet somit:

 $\tau = \gamma \cdot \mu_{\scriptscriptstyle N}$ 

Gleichung 2

- τ: Scherspannung [Pa]
- γ: Schergefälle [1/s]
- $\mu_{N}$ : Newton'sche Viskosität [Pa s]

Das Geschwindigkeitsprofil eines Newton'schen Fluids in einem Rohr hat die Form einer Parabel. Das Schergefälle ist maximal an der Rohrwand, nimmt kontinuierlich ab und beträgt null in der Mitte.

Auch ein Fluid, welches sich nicht wie eine Newton'sche Flüssigkeit verhält, kann näherungsweise wie eine solche behandelt werden, wenn das maßgebende Schergefälle (in der Regel das Schergefälle an der Bohrlochwand) bekannt ist. Dazu wird für dieses Schergefälle die Scherspannung bestimmt und aus diesem Messwert die Newton'sche Viskosität berechnet. Man spricht dann von der scheinbaren Viskosität eines Fluids für ein bestimmtes Schergefälle.

#### 4.2.2 BINGHAM-PLASTISCHES FLIESSMODELL

Das Bingham-plastische Fliessmodell beschreibt ebenfalls eine Gerade, allerdings nicht durch den Nullpunkt, mit einer Scherspannung größer als null bei stillstehender Flüssigkeit. Um Bingham-plastische Fluide zum Fliessen zu bringen, muss somit erst eine Anfangs-Scherspannung überwunden werden. Diese Anfangs-Scherspannung wird als Fliessgrenze bezeichnet und die Steigung der Geraden als plastische Viskosität. Für die Bestimmung der Fliessgrenze und der plastischen Viskosität sind somit mindestens zwei Messwerte erforderlich. Die Gleichung für Bingham-plastische Fluide lautet:

 $\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma$ 

Gleichung 3

- τ<sub>0</sub>: Fliessgrenze [Pa]
- μ<sub>p</sub>: plastische Viskosität [Pa s]

Bingham-plastisches Verhalten wird am deutlichsten bei feststoffreichen Suspensionen beobachtet, wenn die Feststoffe die Tendenz haben, im Ruhezustand eine Struktur aufzubauen. Ein sehr gutes Beispiel dafür sind Bentonit-Suspensionen. Genaue Untersuchungen bei geringen Schergefällen haben allerdings gezeigt, dass sich keine wirkliche Fliessgrenze ausbildet, sondern dass Bingham-plastische Fluide bei geringer Scherbeanspruchung zu kriechen beginnen und dass sich die Fliesskurve erst allmählich einer Geraden annähert (GRAY ET AL. 1980). Diese Abweichung von der Linearität bei geringen Schergefällen ist am ausgeprägtesten bei Suspensionen mit einem geringen Feststoffgehalt, aber einem hohen Bentonit- oder Polymergehalt. Am wenigsten feststellbar ist sie bei einem hohen Anteil an Feststoffen ohne oder mit schwachen elektrochemischen Wechselwirkungen, die im Ruhezustand aufgrund der Partikelreibung und der Wechselwirkungen eine Struktur bilden, die sich aber im Fliesszustand nicht mehr gegenseitig beeinflussen.

Beim Durchströmen eines Rohres bildet ein Bingham-plastisches Fluid einen Stopfenfluss im Kern aus, in welchem die Gelstruktur erhalten bleibt, während das Fluid im Randbereich laminar fließt. Der Durchmesser dieses Kerns nimmt mit zunehmendem Druckgefälle ab, und er ist umso größer, je höher die Fliessgrenze eines Fluids ist. Er kann wie folgt bestimmt werden (siehe GRAY ET AL. 1980):

$$r = 2\tau_0 \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)^{-1}$$
 Gleichung 4

r: Radius des Bereiches mit Stopfenfluss bei Bingham-plastischen Fluiden  $\Delta P$ . Druckgefälle im Rohr

Dieser Stopfenfluss im Kernbereich verschwindet bei laminarem Fliessen nie vollständig, er wird mit zunehmender Fliessgeschwindigkeit nur immer kleiner. Deshalb wird hier von plastischem Fliessen gesprochen.

#### 4.2.3 PSEUDOPLASTISCHES FLIESSMODELL

Das pseudoplastische Fliessmodell liegt zwischen dem Newton'schen und dem Bingham-plastischen Modell. Es beschreibt eine exponentiell ansteigende Kurve durch den Nullpunkt, mit einem Exponenten zwischen null und eins. Die Steigung der Fliesskurve nimmt allmählich ab und nähert sich bei hohen Schergefällen einer Geraden an. Sie gleicht sich somit dem Bingham-plastischen Fliessmodell an. Die Gleichung für das pseudoplastische Fliessmodell lautet:

 $\tau = K \cdot \gamma^n$ 

Gleichung 5

- K: Konsistenzindex
- Fliessindex (n > 1 für pseudoplastische Fluide) n:

Wenn n gleich eins ist, entspricht die Kurve dem Newton'schen Fliessmodell. Wenn n größer ist als eins und die Steigung somit fortlaufend zunimmt, spricht man von dilatantem Verhalten. Dilatantes Verhalten wird jedoch bei Bohrspülungen und Zementsuspensionen nicht beobachtet. Die Bestimmung von n und K erfordert die Ermittlung von mindestens zwei Messwerten.

Ein typisches Beispiel für pseudoplastische Fluide sind Suspensionen mit langkettigen Polymeren, die sich im Ruhezustand miteinander verketten, ohne jedoch eine Gelstruktur aufgrund von elektrochemischen Wechselwirkungen aufzubauen. Mit zunehmender Scherbeanspruchung wird diese Verkettung immer mehr gelöst und die Polymere richten sich in Fliessrichtung aus.

Wenn eine pseudoplastische Fliesskurve im doppelt-logarithmischen Maßstab aufgetragen wird, bildet sie eine Gerade mit der Steigung n und K als Schnittpunkt mit der Achse der Scherspannung bei  $\gamma = 1$ .

Das Geschwindigkeitsprofil eines pseudoplastischen Fluids in einem Rohr liegt zwischen dem Profil für Newton'sche und Bingham-plastische Fluide: Das Schergefälle nimmt zum Zentrum hin ab, und in der Mitte ist gegenüber dem Profil eines Newton'schen Fluids eine deutliche Abflachung festzustellen, die umso ausgeprägter ist, je geringer der Fliessindex ist. Bei n = 0 wäre die Geschwindigkeit über den ganzen Querschnitt identisch und das Schergefälle null, das Fliessverhalten würde dann einem idealen Stopfenfluss entsprechen.

#### 4.2.4 THIXOTROPIE

Bei manchen Spülungen oder Zementsuspensionen ist die Viskosität von der vorangegangenen Scherbelastung abhängig. Diese Fluide werden als thixotrop bezeichnet. Am deutlichsten wird dies nach einem vorausgehenden Ruhezustand bemerkbar: Um eine thixotrope Flüssigkeit wieder in Bewegung zu versetzen, ist eine Kraft erforderlich, die von der Dauer des vorangegangenen Ruhezustandes abhängig ist. Dieses zeitabhängige Aufbauen einer Struktur im Ruhezustand wird auch als Gelbildung bezeichnet.

Die Kraft, die erforderlich ist, um ein thixotropes Fluid in Bewegung zu versetzen, entspricht der Fliessgrenze nach dem Bingham-plastischen Fliessmodell, ist aber im Gegensatz zu dieser nicht konstant, sondern zeitabhängig: Je länger sich ein thixotropes Fluid im Ruhezustand befindet, desto höher ist die Scherspannung, die erforderlich ist, um das Fluid wieder in Bewegung zu versetzen. Wenn diese Scherbelastung überwunden ist, sinkt die Scherspannung bei gleichbleibendem Schergefälle allmählich wieder auf einen niedrigeren, konstanten Wert ab.

Dies gilt jedoch nicht nur für eine Bewegung nach einer Ruhephase, sondern generell für jede Veränderung des Schergefälles: Nach einer Erhöhung des Schergefälles nimmt die Scherbelastung eines thixotropen Fluides allmählich ab, während sie nach einer Erniedrigung derselben allmählich zunimmt.

In der Tiefbohrtechnik wird als Maß für die Thixotropie üblicherweise die 10-Minuten-Gelstärke verwendet. Diese bezeichnet die Scherspannung, die erforderlich ist, um ein Fluid nach einer Ruhephase von 10 Minuten wieder in Bewegung zu versetzen. Sie bildet ein gutes Maß dafür, ob und wie sehr ein Fluid dazu neigt, eine Gelstruktur aufzubauen. Wenn die Thixotropie allerdings möglichst genau unter In-Situ-Bedingungen bestimmt werden soll, dann ist es erforderlich, auch die vorangegangene Scherbelastung möglichst genau nachzubilden, inkl. allfälliger Ruhephasen.

#### 4.2.5 FLIESSEN BEI TURBULENZ

Bei turbulentem Fliessen ist der Druckverlust sowohl von der Viskosität als auch von der Wandrauhigkeit abhängig. Auch in diesem Bereich ist es deshalb wichtig, das Fliessverhalten eines Fluids möglichst genau zu kennen. Die Verwendung des Newton'schen Fliessmodells führt in der Regel zu einer Unterschätzung des Druckverlustes auch bei Turbulenz. Gleichzeitig findet der Übergang von laminarem zu turbulentem Fliessen bei nicht-Newton'schen Fluiden in der Regel erst bei höheren Geschwindigkeiten statt.

#### 4.2.6 FLIESSVERHALTEN VON ZEMENTSUSPENSIONEN

Bei Zementsuspensionen handelt es sich um Suspensionen mit einem hohen Anteil an Feststoffen, die aufgrund der unterschiedlich geladenen Oberflächen der Zementpartikel die Tendenz haben, im Ruhezustand eine Struktur zu bilden, welche erst mit einer bestimmten Scherspannung aufgebrochen werden muss (NELSON 1990). Da für solche Suspensionen das Bingham-plastische Fliessmodell am ehesten zutrifft, wird für die Auswertung der Viskositätsmessungen dieses angewandt. Bei Verwendung von Faserstoffen und von Plättchengrafit sind zwar leichte Abweichungen vom Bingham-plastischen Fliessmodell feststellbar in Richtung des pseudoplastischen Fliessverhaltens. Um jedoch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden auch diese gemäß der Theorie der Bingham-plastischen Fluide ausgewertet. Um die Unterschiede der beiden Modelle jedoch auszugleichen, wird die Fliessgrenze nicht aus einer Regression aller Messwerte bestimmt, sondern nur aus den ersten drei Messwerten bei geringen Schergefällen.

#### 4.2.7 TEMPERATUR- UND DRUCKABHÄNGIGKEIT

Die Temperaturen und Drücke im Bohrloch während des Verpumpens weichen stark von den atmosphärischen Verhältnissen an der Erdoberfläche ab. Bei den angestrebten Teufenbereichen für die Verbindungsstrecke eines UGGW von 5 bis 6 Kilometer werden Zirkulationstemperaturen beim Bohren und Verpumpen der Zementsuspension von deutlich über 120°C und Zirkulationsdrücke von bis zu 150 MPa erreicht. Es ist zu erwarten, dass die Viskosität unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen nicht derjenigen unter atmosphärischen Bedingungen entspricht.

Die Einflüsse von Druck und Temperatur auf die Fliesseigenschaften sind unterschiedlich geartet: Rein physikalisch beeinflussen Druck und Temperatur die Fliesseigenschaften der flüssigen Phase: Hohe Temperaturen führen zu einer Reduktion der Viskosität, während hohe Drücke zu einer Erhöhung der Dichte und somit auch zu einer Erhöhung der Viskosität führen. Bei Wasser als flüssiger Phase überwiegt dabei der Einfluss der Temperatur.

Außerdem wird bei höheren Temperaturen die chemische Aktivität von Hydroxiden gefördert. Dies führt zu einer schnelleren Hydratation und zu einer Veränderung im Hydratationsverhalten von Zementsuspensionen.

Bei höheren Temperaturen wird auch die Aktivität von Elektrolyten und die Löslichkeit von Salzen erhöht. Dadurch wird das Ionengleichgewicht sowie das Säure-Basen-Gleichgewicht beeinflusst. Dies hat Auswirkungen auf die Oberflächenladung der Feststoffpartikel und somit auf die anziehenden oder abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln. Dies wiederum beeinflusst den Dispersionsgrad und damit die Viskosität sowie die Vergelungsneigung. Deshalb ist es sehr wichtig zu überprüfen, dass die Additive, die einer Zementsuspension zugegeben werden, wie z.B. Hydratationsverzögerer oder Dispersionsmittel, ihre Wirkung unter entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen entfalten.

Weil der Einfluss von Druck und Temperatur unter In-Situ-Bedingungen aufgrund der Vielzahl von möglichen Wechselwirkungen oft nicht vorhersehbar ist, ist es unverzichtbar, die Untersuchungen an Zementsuspensionen unter möglichst wirklichkeitsgetreuen Bedingungen durchzuführen. Dazu ist es auch erforderlich, die Druck- und Temperaturbedingungen während des Verpumpens möglichst genau zu kennen, was oft nicht einfach ist, insbesondere was die Temperatur betrifft (siehe dazu auch Abschnitt 2.3 Temperaturgradient und Temperaturverteilung).

# 4.3 Dichte

Aus der Dichte des Portlandzementes von etwa 3,14 g/cm<sup>3</sup> und dem Wasserbedarf von Class G-Zement von 44 % bezogen auf das Zementgewicht resultiert eine Dichte der Zementsuspension von 1,9 kg/l. Diese wird durch die Zugabe von Quarzmehl sowie durch die meisten Additive nur geringfügig beeinflusst, da Quarzmehl eine etwas geringere Dichte, jedoch gleichzeitig einen geringeren Wasserbedarf aufweist als der Zement (HALLIBURTON 2000).

Die Dichte der Zementsuspension stellt eine wichtige Größe dar, wenn es darum geht, die Druckverhältnisse im Bohrloch während des Verpumpens zu beurteilen und gezielt zu beeinflussen (siehe Kapitel 6 "Modellierung der Zementation eines UGGW"). Eine Beeinflussung der Dichte ist durch eine Variation des Wassergehaltes möglich. Dies ist jedoch insbesondere bei tiefen Bohrungen problematisch, da ein zu niedriger Wasseranteil zu ungünstigen Fliesseigenschaften oder zu einer unvollständigen Hydratation des Zementes führen kann. Ein zu hoher Wasseranteil wiederum birgt die Gefahr der Sedimentation der Feststoffe in sich und führt zu einem Rückgang der Festigkeit des hydratisierten Zementes.

Die Beeinflussung der Dichte erfolgt deshalb in der Regel durch die Zugabe von Feststoffen mit einer wesentlich höheren oder niedrigeren Dichte als Zement. Zur Erhöhung der Dichte werden feingemahlener Baryt oder Hämatit verwendet. Zur Reduktion der Dichte kommen mikroskopische Hohlkugeln aus Silizium- oder Aluminiumoxiden zum Einsatz. Eine Alternative dazu stellen Schaumzemente dar, welche durch die Zugabe von Schaumbildnern (Tensiden) und einem Gas, üblicherweise Stickstoff, gebildet werden. Auf diese Weise ist es möglich, Zementsuspensionen mit Dichten von etwa 0,6 kg/l (Schaumzement, siehe RUCH 2000) bzw. 1 kg/l (Zement mit Hohlkugeln, siehe SMITH 1990) bis etwa 2,65 kg/l (mit Hämatit, siehe NELSON 1990) mit ähnlichen Fliesseigenschaften und Festigkeitseigenschaften wie eine Basis-Zementsuspension zu erzeugen. Dadurch wird allerdings auch die Wärmeleitfähigkeit von Zementsuspensionen beeinflusst (siehe nächstes Kapitel).

# 4.4 Wärmeleitfähigkeit

In SMITH (1990) wird für Class H-Zement im feuchten Zustand eine Wärmeleitfähigkeit von 1,30 W/mK angegeben. Eine Zugabe von Hohlkugeln führt zu einer deutlichen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bis auf Werte von 0,4 W/mK, wie aus Bild 6 ersichtlich wird. Bei Schaumzementen werden ähnliche Werte erreicht.



Bild 6: Wärmeleitfähigkeit von Class G-Zement mit Hohlkugeln, Daten aus SMITH 1990

Durch die Zugabe von Beschwerungsmitteln wird die Wärmeleitfähigkeit nur unwesentlich beeinflusst. Von WOLFF UND SCHMID (WOLFF UND SCHMID 2002) wurden Versuche durchgeführt mit Hämatit und Manganoxid als Zuschlagstoffen, allerdings mit sehr geringen Dosierungen (50 g pro Liter Zementsuspension). Dabei konnte keine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit gemessen werden. Höhere Dosierungen sind problematisch, weil es dadurch zu einer deutlichen Dichteerhöhung der Zementsuspension kommt, was zu Problemen beim Verpumpen führen kann (siehe Kapitel 6).

Quarz wird bei oberflächennahen Erdwärmesonden zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit eingesetzt (siehe ALLAN UND PHILIPPACOPOULOS 2000). Durch die Umwandlung des Quarzmehls bei Temperaturen über 110°C geht jedoch dessen wärmeleitfähigkeitserhöhende Wirkung verloren. Dieser Effekt ist sehr gut sichtbar in den Ergebnissen von Versuchen, die bei Halliburton durchgeführt wurden (RUCH 2000). Sie zeigen, dass durch die Zudosierung von Quarzmehl der Festigkeitsrückgang kompensiert werden konnte, dass jedoch die Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen abnimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt, in Bild 7 ist der Effekt der Lagerungstemperatur auf die Wärmeleitfähigkeit grafisch dargestellt.

Lagerung		ohne Quarzmehl		Mit 35 % BWOC Quarzmehl	
Temp.	Druck	Wärme- leitfähig- keit	Druck- festigkeit	Wärme- leitfähig- keit	Druck- festigkeit
°C	MPa	W/mK	N/mm²	W/mK	N/mm²
27	Atmos.	1,1	51,8	1,32	29,8
60	2,76	1,07	36,3	1,23	23,4
132	2,76	1,03	32,0	0,9	52,4
177	2,76	1,08	4,0	0,9	49,6

Tabelle 5: Auswirkungen der Lagerungstemperatur auf die Wärmeleitfähigkeit und die Druckfestigkeit von Tiefbohrzement-Suspensionen, Lagerungsdauer 14 Tage, Quelle: RUCH 2000

Diese Ergebnisse zeigen sehr anschaulich, wie eine Tiefbohrzementsuspension ohne Quarzmehl ihre Druckfestigkeit einbüsst, bei Zementsuspensionen mit Quarzmehl hingegen die Festigkeit bei höheren Temperaturen zunimmt. Die Wärmeleitfähigkeit hingegen nimmt bei Zementsuspensionen mit Quarzmehl deutlich ab und liegt bei höheren Lagerungstemperaturen sogar unter jener von Zementsuspensionen ohne Quarzmehl.



Bild 7: Auswirkungen der Lagerungstemperatur auf die Wärmeleitfähigkeit von Tiefbohrzementen, Lagerungszeit 14 Tage, Quelle der Daten: RUCH 2000

# 5 Anforderungen an die Zementation von tiefen, abgelenkten Bohrlöchern

# 5.1 Anmischen der Zementsuspension

Bei tiefen, sehr langen Bohrlöchern ist es beim Anmischen der Zementsuspension entscheidend, gleichmäßige Eigenschaften zu erzielen, insbesondere bezogen auf die Fliesseigenschaften und die Dichte. Außerdem sollte beim Anmischen darauf geachtet werden, dass die im Labor bestimmten Eigenschaften auch im Feld erreicht werden. Können diese beiden Voraussetzungen nicht gewährleistet werden, besteht die Gefahr, dass die Zementation ihr Ziel nicht erreicht. Wenn die Zementsuspension zu dickflüssig oder zu schwer ist, kann es entweder zu einem Verstopfen ("bridging") des Bohrloches kommen, und der Zement kann nicht an sein Ziel gepumpt werden. Oder die übermäßigen Drücke während des Verpumpens führen zu einem Aufreißen ("fracen") des Gebirges mit einem nachfolgenden Abfließen des Zementes in das Gebirge. Wenn die Zementsuspension zu dünnflüssig wird, besteht die Gefahr, dass die Spülung nur unvollständig verdrängt wird (siehe unten) und dass es zu einem Absetzen der schwereren Bestandteile innerhalb der Zementsuspension kommt.

Mit dem Anmischen soll zweierlei erreicht werden:

- 1. eine vollständige Auflösung und eine gleichmäßige Verteilung der Additive im Anmachwasser
- 2. eine vollständige Benetzung und Dispergierung des Zementes und der Zuschlagstoffe

AIRD schlägt vor, die Additive vor der Zugabe des Zementes im Anmachwasser zu lösen. Dies sollte allerdings nicht allzu lange vor der Zugabe des Zementes erfolgen, da es ansonsten zu Alterungsprozessen des Anmachwassers kommen kann. Auch die Zugabereihenfolge der Additive hat Auswirkungen auf ihr Verhalten, weshalb RUCH folgende Zugabereihenfolge vorschlägt (RUCH 2000):

- 1. Additiv zur Reduktion des Wasserverlustes
- 2. Dispergierungsmittel (Verflüssiger)
- 3. Entschäumer, falls erforderlich

Bei der Zugabe von Salz hängt es von der Sorte des eingesetzten Entschäumers ab, ob erst der Entschäumer und dann das Salz oder umgekehrt zugegeben werden muss (NELSON 1990). Die gleichmäßigsten Eigenschaften beim Anmischen der Zementsuspension werden durch chargenweises Anmischen in einem Vormischtank ("batch-mixing") unter Zuhilfenahme einer Rezirkulationspumpe erreicht. Falls dies nicht möglich ist, weil nicht ausreichend Speichervolumen zur Verfügung steht, sollte soviel Ausgleichsvolumen wie möglich vor dem Verpumpen und eine exakte Dichteüberwachung vorgesehen werden (AIRD 2002).

Die Anmischenergie und die Anmischdauer haben Auswirkungen auf die Eigenschaften einer Zementsuspension (AIRD 2002, GHOFRANI 1997). Insbesondere der Dispergierungsgrad des Zementes und der Kontakt zwischen dem Zement und dem Anmachwasser sowie den Additiven werden davon beeinflusst. Dies hat Auswirkungen auf die Versteifungszeit, aber auch auf die rheologischen Eigenschaften der Zementsuspension. Deshalb sollte für die genaue Festlegung der Additivzudosierung (insbesondere die Verzögererdosierung) die Art und Dauer des Anmischens vor Ort bekannt sein. AIRD schlägt vor, die Zementsuspension im Labor anschließend an das Anmischprozedere gemäß API 10B (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1997) für die Zeit des Homogenisierens im Feld in einem Konsistometer ohne Zugabe von Druck und Temperatur zu konditionieren.

### 5.2 Wasserverlust

Der Wasserverlust beschreibt die Wassermenge, die durch den höheren Druck der Zementsäule im Vergleich zum Porenwasserdruck im Gebirge vom Zement ins Gebirge abgegeben wird. Der Wasserverlust ist somit direkt abhängig von der Druckdifferenz zwischen Zementsäule und Formation sowie von der Permeabilität der Formation. Ein hoher Wasserverlust während des Verpumpens führt zu einer zunehmenden Eindickung der Zementsuspension und kann dazu führen, dass die Zementsuspension das Bohrloch verstopft ("bridging") oder ins Gebirge abfließt ("fracen" des Gebirges). Auch bei der Zementation von tonhaltigen Gesteinen kommt der Verminderung des Wasserverlustes eine große Bedeutung zu, da bereits das Eindringen von geringen Wassermengen zu einer deutlichen Erhöhung des Porenwasserdruckes an der Bohrlochwand und somit zu einer Reduktion der effektiven Spannungen im Gebirge führt. Dies kann zur Instabilität der Bohrlochwand führen (HEATHMAN ET AL. 2003).

Um einem hohen Wasserverlust zu begegnen, sind Zementsuspensionen anzustreben, die an der Bohrlochwand einen möglichst undurchlässigen Filterkuchen ausbilden. Eine andere Möglichkeit, insbesondere bei tonhaltigen Formationen, bildet eine Veränderung des osmotischen Druckverhältnisses. Dies kann durch die Zugabe von geringen Mengen Salz, bevorzugt KCI, und Polymeren zur Zementsuspension erfolgen (HEATHMAN ET AL. 2003)

Ob und welche Maßnahmen zur Vermeidung des Wasserverlustes anzuwenden sind, hängt somit wesentlich von den Eigenschaften des zu zementierenden offenen Bohrlochabschnittes ab.

# 5.3 Freiwasserbildung und Sedimentation

Unter Freiwasserbildung wird die Absonderung von freiem Wasser an der Oberfläche der Zementsuspension verstanden, unter Sedimentation eine Entmischung (Absetzen der schweren Partikel) innerhalb der Zementsuspension. Die Freiwasserbildung führt insbesondere in einem abgelenkten oder horizontalen Bohrloch zu einer ungenügenden Anbindung des Zementes an die Bohrlochwand. Auch der Wärmedurchgang wird dadurch beeinträchtigt. Deshalb sollte die Absonderung von freiem Wasser bei horizontalen Bohrlöchern verhindert werden.

Versuche haben gezeigt, dass zur Vermeidung der Freiwasserbildung die Ausbildung einer Fliessgrenze wichtig ist (NELSON 1990, JONES 1991). JONES schlägt aufgrund seiner Versuchsergebnisse vor, dass für die Verhinderung der Freiwasserbildung und der Sedimentation die Fliessgrenze mindestens 7,2 Pa (15 lbs/100 ft<sup>2</sup>) betragen sollte.
Es gibt jedoch auch Additive, die die Bildung von Freiwasser fast gänzlich unterbinden, indem sie die feineren Zementpartikel in Schwebe halten (NELSON 1990).

Die Sedimentation führt zu einem Dichtegradient innerhalb des ausgehärteten Zementmantels. Sie kann gleichzeitig mit der Ausbildung von freiem Wasser auftreten, dies ist jedoch nicht zwingend. Die Additive, die die Freiwasserbildung unterbinden, verhindern nicht unbedingt das Absetzen der schwereren Partikel innerhalb der Zementsuspension. Sedimentationserscheinungen führen dazu, dass sowohl die Festigkeit als auch die Wärmeleitfähigkeit im Zementmantel ungleichmäßig verteilt sind, was sowohl den Wärmeertrag als auch die Bohrlochstabilität negativ beeinflusst.

Wie für die Bohrlochreinigung (siehe unten), so gilt auch hier, dass für das Feststofftragvermögen ein hoher Wert für das Verhältnis von Fliessgrenze zu plastischer Viskosität günstig ist. Untersuchungen, die die Sedimentation von Zuschlagstoffen zur Beschwerung von Bohrspülungen beleuchten (SCOTT ET AL. 2004), weisen darauf hin, dass für die Beurteilung des Feststofftragvermögen die Fliessgrenze bei niedrigen Schergefällen bestimmt werden sollte. Sie betonen jedoch auch, dass die Fliesseigenschaften eines Fluids die Sedimentation von schwereren Partikeln nie ganz verhindern können.

Weitere Effekte, die ein besseres Feststofftragvermögen bewirken, sind nach SCOTT ET AL. möglichst hohe Pumpraten und eine Rotation des Bohrstrangs bzw. des Futterrohrstranges sowie die rasche Gelbildung (Thixotropie) eines Fluids.

Eine genauere Untersuchung des Sedimentationsverhaltens von Zementsuspensionen findet sich bei STILES UND BARET (1993). Sie wenden zwei unterschiedliche Modellansätze an, um sowohl die Freiwasserbildung als auch die Sedimentation beurteilen zu können: Sedimentation in einer vollständig dispergierten und in einer vollständig flockulierten Suspension.

Eine vollständig dispergierte Suspension bedeutet, dass sich alle Partikel aufgrund ihrer negativen Oberflächenladungen gegenseitig abstoßen. Dies ist zum Beispiel bei hohen Zudosierungen von Dispergiermitteln der Fall. Bei diesem Modell ist die Sedimentation sehr stark abhängig von der Dichte und dem Durchmesser der Partikel, von der Partikelkonzentration und von der Zeitdauer der Sedimentation (thixotrope Eigenschaften und Versteifungszeit). Für die Anwendung des Modells sind Annahmen erforderlich zum Verhältnis zwischen Sedimentationsgeschwindigkeit und Partikelkonzentration. Ein Vergleich mit Messdaten ergibt eine schlechte Übereinstimmung zwischen diesem Modell und den Messergebnissen.

Das Modell einer vollständig flockulierten Suspension geht davon aus, dass sich sämtliche Partikel aufgrund von unterschiedlichen Oberflächenladungen gegenseitig abstützen. Das Auspressen von Freiwasser und die Sedimentation der Partikelstruktur findet dann aufgrund des Eigengewichts der Struktur statt. Dieses Modell ergibt eine relativ gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen, wobei aber für die Anpassung des Modells an die Ergebnisse die Bestimmung eines  $\alpha$ -Wertes aus den Messergebnissen erforderlich ist. Dieser  $\alpha$ -Wert ist abhängig von der Dichte der Feststoffe und von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.

Die von STILES UND BARET (1993) angewandten Modelle sind nicht für eine Vorhersage des Sedimentationsverhaltens einer Zementsuspension tauglich, da für deren Anwendung Eingangsdaten erforderlich sind, welche erst aus Laborversuchen mit diesen Suspensionen gewonnen werden können. Aufgrund dieser und der anderen oben genannten Untersuchungen können aber folgende Schlussfolgerungen zur Vermeidung der Freiwasserbildung und der Sedimentation gezogen werden:

- 1. Die Fliessgrenze ist ein brauchbares, aber für sich allein genommen unzureichendes Maß zur Beurteilung der Sedimentationsneigung und der Neigung zur Bildung von Freiwasser. Sie sollte auf jeden Fall aus Messungen bei niedrigen Schergefällen bestimmt werden.
- 2. Weitere wichtige Einflussfaktoren bilden die Partikelkonzentration und die Korngrößenverteilung und dabei insbesondere der Anteil an kolloidalen Partikeln.
- 3. Einen positiven Einfluss übt des weiteren die rasche Ausbildung einer ausreichenden Gelstärke aus, um die Feststoffpartikel in Schwebe zu halten. Dies gilt insbesondere bei niedrigen Pumpraten. Diese Gelstärke sollte aber bis zum vollständigen Verpumpen der Zementsuspension nicht mehr stark zunehmen.
- 4. Die Fliessgrenze und die Gelstärke bilden gemäß diesen Überlegungen ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.

## 5.4 Ringraumbreite und Zentrierung der Verrohrung

Beides, die Breite des Ringraumes und die Güte der Zentrierung der Verrohrung im Bohrloch sind wichtige Voraussetzungen dafür, um einen kompakten, gleichmäßigen Zementmantel zu erhalten. Von mehreren Autoren wird eine Ringraumbreite von 38,1 mm (1 ½ Zoll) als Voraussetzung für eine gute Horizontalzementation angesehen (WILSON ET AL. 1987; JONES 1991; SWEATMAN ET AL. 1999). Dies lässt sich aber bei langen und tiefen Bohrungen aus technischen und aus Kostengründen oft nicht verwirklichen.

Noch wichtiger als die Ringraumbreite ist die Zentrierung der Verrohrung im Bohrloch, natürlich insbesondere bei schmalen Ringräumen. Dabei wird als Maß der so genannte Stand-Off-Grade benutzt (Jones 1991). Die Definition des Stand-Off-Grades wird in Bild 8 erläutert.

Ein Stand-Off-Grade von 100 % bedeutet demgemäß eine mittig zentrierte Verrohrung, und ein Stand-Off-Grade von 0 % ein an der Bohrlochwand anliegendes Rohr. Als Mindestvoraussetzung für eine erfolgreiche Horizontalzementation wird von den oben genannten Autoren ein Stand-Off-Grade von 60-70 % genannt. Nach AIRD ist ein Stand-Off-Grade von mindestens 67 % anzustreben (AIRD 2002).

Der effektive Bohrlochdurchmesser entspricht in der Regel nicht dem Meißeldurchmesser. Je nach Bohrverfahren und erbohrter Formation kommt es zu einer mehr oder weniger starken Vergrößerung des Bohrlochs. Um die wirkliche Ringraumbreite und den wirklichen Stand-Off-Grade ermitteln zu können, sind Kalibermessungen vor dem Einbau der Verrohrung erforderlich. Wenn diese Kalibermessungen nicht möglich sind, was in langen, stark abgelenkten Bohrungen der Fall sein kann, müssen diese Größen abgeschätzt und bei der Festlegung des zu verpumpenden Zementvolumens entsprechende Sicherheiten eingeplant werden. So betrug zum Beispiel bei der Bohrung Dieksand 4 der Meißeldurchmesser 215,9 mm (8  $\frac{1}{2}$  Zoll) und der effektive mittlere Bohrlochdurchmesser – welcher erst nach Durchführung der Zementvolumens abgeschätzt wurde – etwa 266,7 mm bis 282,3 mm

schätzt wurde – etwa 266,7 mm bis 282,3 mm (10 ½ bis 11 1/8 Zoll). Der Außendurchmesser der Verrohrung in diesem Abschnitt betrug 177,8 mm (7 Zoll), womit die effektive Ringraumbreite etwa 50,8 mm (2 Zoll) maß und somit sogar über der empfohlenen Ringraumbreite von 38,1 mm (1 ½) Zoll lag. In den vorangegangenen Bohrungen Dieksand 2 und 3 wurde der effektive Bohrlochdurchmesser auf 250,9 mm (9 7/8 Zoll) und 244,5 mm (9 5/8 Zoll) geschätzt (KITSCHA 2000).



- A: Innenradius des Hüllrohres bzw. des Bohrlochs
- B: Außenradius des Futterrohres
- C: Breite der schmalsten Stelle im Ringraum

Bild 8: Definition des Stand-Off-Grades

Für die Zentrierung der Verrohrung wurde jedes Futterrohr mit zwei geradrippigen Zentrierkörben mit einem Außendurchmesser von 209,3 mm (8 ¼ Zoll) bestückt. Dies ergibt bei einem Bohrlochdurchmesser von 266,7 mm (10 ½ Zoll) einen Stand-Off-Grade von lediglich 36 %. Dennoch wurde bei dieser Bohrung durch den Einsatz einer optimierten Bohrlochreinigung (siehe nächster Abschnitt) ein kompakter Zementmantel mit einer guten Anbindung an das Gebirge und die Verrohrung erreicht.

# 5.5 Bohrlochreinigung und Spülungsverdrängung

Unter Bohrlochreinigung wird der möglichst vollständige Austrag des Bohrkleins und von vergelten Spülungsresten aus dem Bohrloch, unter Spülungsverdrängung die Verdrängung der Spülung durch den Zement verstanden.

Der Bohrlochreinigung und der Spülungsverdrängung kommen eine große Bedeutung zu, um

- eine direkte Anbindung des Zementes an das Gebirge und an die Verrohrung zu gewährleisten
- eine möglichst vollständige Ausfüllung des Ringraumes zu erreichen
- einen kompakten und mechanisch tragfähigen Zementmantel zu erhalten.

Eine gute Anbindung an die Außenflächen ist besonders wichtig für den Wärmedurchgang sowie für die Übertragung von Schubspannungen über den Zementmantel.

Die Bohrlochreinigung vor der Zementation und die Spülungsverdrängung können nicht losgelöst voneinander betrachtet werden. Sie umfassen drei Schritte:

- 1. Möglichst vollständiger Austrag des Bohrkleins aus dem Bohrloch
- 2. Konditionieren der Spülung zur Erzielung günstiger Fliesseigenschaften und zum Aufbrechen vergelter Bereiche
- 3. Möglichst vollständige Verdrängung der Spülung durch die Zementsuspension. Dazu kommt bei Verwendung von organischen Spülungen die Umbenetzung der Oberflächen von hydrophob zu hydrophil.

Beim Bohren von tiefen oder stark abgelenkten Bohrungen, sowie wenn mit dem Aufschluss von stark quellenden Tonformationen gerechnet wird, werden meist organische Spülungen verwendet, entweder mineralöl-basierend oder synthetisch (CA-MERON 2001). Diese organischen Spülungen bestehen aus einer Wasser-in-Öl-Emulsion, wobei der wässrige Anteil in der Regel etwa 20-30 Massenprozent beträgt und aus einer Kalziumchloridlauge besteht (PATEL ET AL. 1999). Zur Bildung einer stabilen Emulsion sowie zur hydrophoben Benetzung der Oberflächen werden oberflächenaktive Substanzen, sog. Netzmittel ("Surfactants") zugegeben. Diese Benetzung der Oberflächen mit einem Ölfilm führt zu einer Reduktion der Reibungsverluste beim Bohren (besonders wichtig bei einer langen, abgelenkten Bohrung), verhindert das Quellen von tonhaltigem Gestein und verbessert somit die Bohrlochstabilität und führt zu einer besseren Qualität des geförderten Bohrkleins. Das Quellen von tonhaltigen Formationen kann ansonsten zu einem Festwerden des Bohrstrangs oder zu einem Ausbrechen der Formation und somit zu einer unkontrollierten Vergrößerung des Bohrlochs bis hin zum Kollaps und Verlust der Bohrung führen.

#### 5.5.1 BOHRKLEINAUSTRAG UND KONDITIONIEREN DER SPÜLUNG

Ein effektiver Bohrkleinaustrag ist insbesondere bei abgelenkten Bohrungen nicht nur wichtig für die Zementation, sondern auch, um die Schleiflasten beim Bohren und beim Einbau der Verrohrung in Grenzen zu halten (FRANK ET AL. 2003).

Für den effektiven Abtransport des Bohrkleins aus dem Bohrloch ist nach GRAY ET AL. (1980) eine Spülung mit einer starken strukturbildenden Komponente günstig. Bei einer Spülung, die sich Bingham-plastisch verhält, bedeutet dies ein hoher Wert für das Verhältnis von Fliessgrenze zu plastischer Viskosität, bei einer Spülung, die sich pseudoplastisch verhält, ein geringer Wert des Fliessindexes n. Beides bewirkt bei höheren Fliessgeschwindigkeiten eine niedrige scheinbare Viskosität, bei niedrigen mittleren Fliessgeschwindigkeiten (und damit auch bei geringeren Schergefällen) jedoch eine zunehmend höhere scheinbare Viskosität.

AL SAMARRAIE UND TRAVELSI (2000) betonen jedoch aufgrund ihrer Erfahrungen, dass für vertikale Bohrlöcher (bis 30° Neigung) hochviskose, beschwerte Spülungen günstiger sind für den Bohrkleinaustrag, für stark geneigte Bohrlöcher hingegen dünnflüssige, turbulent fließende Spülungen. Diese dünnen Spülungen, welche mit hohen Raten verpumpt werden können, vermögen Bohrkleinablagerungen auf der Bohrlochsohle aufzuwirbeln und vergelte Spülungsbereiche aufzubrechen. Nach CAMERON (2001) kann turbulentes Fliessen aber zu einer Erosion des Bohrloches und zur Verhinderung der Ausbildung eines Filterkuchens, welcher wichtig ist für die Bohrlochstabilität, führen. Außerdem besteht bei turbulentem Fliessen die Gefahr, dass das Bohrklein bei Querschnittsänderungen wie z.B. Rohrverbinder ausfällt. Deshalb ist nach Ansicht von CAMERON laminares Fliessen mit der höchsten möglichen Fliessrate am vorteilhaftesten.

Einen zusätzlichen Beitrag zur Bohrlochreinigung leistet nach Ansicht von Al SAM-MARRAIE UND TRAVELSI sowie von CAMERON das regelmäßige Verpumpen von hochviskosen, beschwerten Pillen, welche das aufgewirbelte Bohrklein ähnlich wie ein Kolben verdrängen. Unter Pillen werden in der Tiefbohrtechnik kleinere Fluidvolumina (ein oder wenige Kubikmeter) verstanden, die chargenweise verpumpt werden. Das Verpumpen von Pillen ist insbesondere dann angebracht, wenn die Spülungseigenschaften nicht im Hinblick auf die Bohrlochreinigung optimiert werden können. Dies ist nämlich oft nur beschränkt oder gar nicht möglich (siehe AL SAMARRAIE UND TRAVELSI 2000). Wichtiger noch als die Bohrlochreinigung sind beim Durchteufen von porösen Formationen die Verhinderung von Fluidzuflüssen sowie die Gewährleistung der Bohrlochstabilität. Letzteres kann die Anforderungen an die Spülung in einem engen Rahmen festlegen. Das Verpumpen von Pillen erfolgt oft in der Sequenz niedrigviskos/unbeschwert – hochviskos/beschwert. CAMERON schlägt zusätzlich die Zugabe von Faserstoffen zu den beschwerten Pillen vor, um den Bohrkleinaustrag weiter zu verbessern.

Versuche von RAVI UND WEBER (1996) mit nachgebildeten horizontalen Bohrstrecken von 5,5 m (18 ft) Länge mit unterschiedlichen Ringraumabmessungen und unter Verwendung einer wasserbasischen Spülung haben gezeigt, dass nur durch Spülungszirkulation allein bloß 5 % des abgelagerten, vergelten Bohrkleins aus dem Ringraum entfernt werden konnte. Sie verwendeten für ihre Versuche als äußere Hülle einen durchlässigen künstlichen Sandstein und setzten ihr Augenmerk auf vergelte Spülungsreste, indem sie den Ringraum während 18 Stunden vor der Bohrkleinzugabe mit Spülung gefüllt unter einem Überdruck von 690 kPa (100 psi) lagerten. Danach wurde auf die vergelte Spülung das Bohrklein zugegeben und anschließend die Spülung zirkuliert und der Bohrkleinaustrag gemessen.

Um die vergelte Spülung mit dem darin befindlichen Bohrklein in Bewegung zu versetzen, war gemäß den Ergebnissen von RAVI UND WEBER (1996) der Einsatz von dünnflüssigen Washern und nachgeschalteten Spacern erforderlich. Das Ziel beim Einsatz dieser Fluide muss es sein, dass dadurch die Fliessgrenze der vergelten Spülung überwunden und damit die Spülung vollständig in Bewegung versetzt wird. Die dafür erforderliche Scherspannung schätzten sie auf 23,9 Pa (50 lbf/100 ft<sup>2</sup>). Reines Wasser ist gemäß ihren Untersuchungen als Waschflüssigkeit ungeeignet, erst durch Zugabe geeigneter Zusätze wird eine effektive Verdrängung von vergelten Bereichen erreicht. Dabei wird der größte Teil der Verdrängung in einer Kontaktzeit von 10 Minuten (jeweils für Waschmittel und Spacer) erzielt. Weitere Faktoren, die das Aufbrechen und Verdrängen von vergelten Spülungsresten begünstigen, sind nach RAVI UND WEBER und weiteren Autoren (AL SAMARRAIE UND TRAVELSI 2000, AIRD 2002, CAMERON 2001):

- ein schmaler Ringraum
- eine gute Zentrierung der Verrohrung

- eine möglichst hohe Fliessrate
- eine Rotation der Verrohrung während des Verpumpens

Nach den Erfahrungen von AL SAMMARAIE UND TRAVELSI verbessert die Rotation des Bohrstrangs die Effizienz der Bohrlochreinigung um etwa 25 %. Die Bedeutung der Bohrstrangrotation wurde von SANCHEZ ET AL. (1997) ausführlicher untersucht. Nach ihren Ergebnissen kommt der Bohrstrangrotation insbesondere in stark geneigten Bohrlöchern, bei Verwendung von hochviskosen Spülungen und bei geringen Zirkulationsraten eine große Bedeutung zu. Dabei ist es jedoch nicht die Drehung des Bohrstrangs um die eigene Achse, die den wichtigsten Beitrag liefert, sondern die orbitale Kreisbewegung des gekrümmten Bohrstrangs im Bohrloch, welcher das Bohrkleinbett an der Unterseite des Ringraumes aufwirbelt.

Bevor der Bohrstrang gezogen und die Futterrohre eingebaut werden, sollte die Viskosität und insbesondere auch die Gelstärke der Spülung soweit wie möglich reduziert werden. Beides ist wichtig, um Über- oder Unterdruckstöße beim Ziehen des Bohrstranges und beim Einbau der Verrohrung in Grenzen zu halten. Bei der Gelstärke ist eine rasche initiale Erhöhung auf einen Wert anzustreben, der ausreicht, um allfällige Feststoffe in Schwebe zu halten. Nachfolgend ist nur noch eine sehr geringe Erhöhung wünschenswert. Dass sich längerfristig keine hohe Gelstärke ausbildet, ist wichtig, um die Pumpendrücke bei Wiederaufnahme der Spülungszirkulation nach einer Ruhephase nicht übermäßig groß werden zu lassen. Deshalb sollte die Spülungszirkulation auch so selten wie möglich unterbrochen werden.

Für das Konditionieren der Spülung ist gemäß CAMERON vor jeder Bohrlochfahrt, so auch vor dem Einfahren der Futterrohre, bei langen, stark geneigten Bohrlöchern etwa ein vierfacher Austausch des Spülungsvolumens erforderlich, um einen möglichst großen Anteil des Bohrkleins aus der Spülung zu entfernen, um vergelte Spülungsbereiche aufzubrechen und um die Spülungseigenschaften anzupassen.

### 5.5.2 SPÜLUNGSVERDRÄNGUNG

Versuche, die von JAKOBSEN (1991) und von VEFRING ET AL. (1997) durchgeführt wurden, zeigen, dass für eine effektive Spülungsverdrängung in einem geneigten Bohrloch ein positiver Dichtegradient sehr wichtig ist: Bei Verdrängung eines leichteren Fluids durch ein schwereres in einem um 60°C geneigten Ringraum mit exzentrischer Verrohrung (unterer Ringraum schmaler als oberer) überwog bei VEFRING ET AL. der Einfluss der Schwerkraft über den Einfluss der Viskosität, welcher eine bessere Verdrängung auf der breiten Ringraumseite bewirken würde. Bei Fluiden mit identischer Dichte wird eine effektive Verdrängung gemäß VEFRING ET AL. erst bei sehr hohen Reynoldszahlen (stark turbulentes Fliessen) erreicht. Ihre Versuche zeigen, dass der Dichtegradient und die Reynolds-Zahl die wichtigsten Parameter sind zur Beeinflussung der Spülungsverdrängung. Ihre Ergebnisse zeigen auch, dass bei geneigten Bohrlöchern und bei einem positiven Dichtegradient die Effektivität der Spülungsverdrängung bezogen auf das verpumpte Volumen im Ringraum unabhängig wird von der Distanz vom Umkehrpunkt (d. h. in der Regel vom Bohrlochtiefsten).

Für die Verdrängung der Spülung beim Verpumpen des Zementes werden heutzutage Pufferflüssigkeiten verwendet, so genannte "Spacer". Eine direkte Verdrängung der Spülung durch die Zementsuspension, wie sie lange praktiziert wurde, führt zur Ausbildung von Mischzonen und zur Kontamination sowohl des Zementes als auch der Spülung. Insbesondere bei der Verwendung von organischen Spülungen (mineralöl-basierend oder synthetisch) hätte die Vermischung von Spülung und Zement eine Emulsionsbildung zur Folge. Diese Emulsionsbildung kann zu einer sprunghaften Erhöhung der Viskosität in der Mischzone und somit entweder zu einer Verstopfung des Bohrloches ("Bridging") oder zu einem Aufreißen des Gebirges ("Fracen") und einem Abfließen der Zementsuspension in das Gebirge führen (PATEL ET AL. 1999). Außerdem würde die direkte Verdrängung das Zurückbleiben eines Ölfilms an den Oberflächen und somit ein schlechtes Anhaften des Zementes bewirken.

Aus diesen Gründen werden zwischen Spülung und Zement Spacer-Fluide verpumpt. Diese Spacer-Fluide sind in der Regel wasserbasierend mit Zugabe von Polymeren zur Einstellung der Viskosität, von Baryt zur Einstellung der Dichte und von unterschiedlichen oberflächenaktiven Substanzen (Netzmittel). Diese Netzmittel müssen bei der Vermischung mit einer organischen Spülung eine geregelte Phasenumkehr gewährleisten von einer Wasser-in-Öl-Emulsion zu einer Öl-in-Wasser-Emulsion, ohne dass die Viskosität negativ beeinflusst wird. Idealerweise findet ein allmählicher Übergang statt von der Viskosität der Ölspülung zur Viskosität des Spacers. Bei Unverträglichkeit der Netzmittel von Spülung und Spacer kann es entweder zu einem Verlust der Fliessgrenze und einer starken Reduktion der Viskosität kommen, was eine starke Sedimentation der Feststoffe und eine Veränderung des Dichtegradienten zur Folge hat, oder zu einer starken Viskositätserhöhung. Bei der Verträglichkeit kommt es nicht nur auf die Art der Netzmittel an, sondern auch auf deren Dosierung (PATEL ET AL. 1999). Eine weitere wichtige Aufgabe dieser oberflächenaktiven Substanzen ist die Umbenetzung der Oberflächen. Diese Substanzen sind sorgfältig auf die Art der Spülung und des Zementes abzustimmen, damit es nicht zu Unverträglichkeiten kommt.

Gemäß SHAUGHNESSY UND HELWEG (2002) sollte die Dichte und die plastische Viskosität des Spacers zwischen den Werten der Spülung und des Zementes liegen, damit der Spacer die Spülung und die Zementsuspension den Spacer effektiv verdrängen können. Sie schlagen als minimales Spacervolumen 12,7 m (500 ft) Ringraumlänge vor, wobei insbesondere bei tiefen Bohrlöchern diese Länge erhöht werden müsse, um die Vermischungslänge während des Verpumpens auszugleichen. AIRD (2002) schlägt eine Kontaktzeit von 10 Minuten für den Spacer vor. Er empfiehlt außerdem, dass die scheinbare Viskosität, gemessen bei der an der Bohrlochwandung vorherrschenden Scherrate, bei einander verdrängenden Fluiden um jeweils 20 % höher sein sollte.

In der Praxis ist es jedoch oft so, dass den möglichen Dichtegradienten sowie der möglichen Viskositätszunahme enge Grenzen gesetzt sind. Denn einerseits muss die Dichte der Spülung mindestens so hoch sein, dass die Porendrücke in den erbohrten Formationen beherrscht werden können und die Stabilität des Bohrloches gewährleistet bleibt. Andererseits darf die Dichte der Zementsuspension nicht so hoch sein, dass es zu einem Aufreißen des Gebirges kommt. Dies ist jedoch im Einzelfall abzuklären. Für die Bohrlochreinigung wäre auf jeden Fall der Einsatz von leichten, niedrigviskosen Spülungen zu bevorzugen. Die Möglichkeiten der Erhöhung von Dichte und Viskosität der Zementsuspension sind begrenzt, da bei langen Pumpstrecken und schmalen Ringräumen die Reibungsdruckverluste erheblich sein können. Dies insbesondere dann, wenn aufgrund von zu erwartenden Gebirgsdrücken dickwandige Futterrohre eingebaut werden müssen. Deshalb muss beim Verpumpen der Zementsuspension oft mit niedrigen Pumpraten von etwa 0,5 m<sup>3</sup> pro Minute gearbeitet werden (AIRD 2002). Sie sollte aber so hoch wie möglich gewählt werden.

Ansonsten gilt, dass eine möglichst gute Zentrierung der Verrohrung im Bohrloch (Stand-Off-Grade mindestens 67 %) sowie eine Bewegung des Futterrohres während des Verpumpens (Drehen und Ziehen/Schieben) anzustreben sind. Eine gute Zentrierung erfordert den Einsatz einer ausreichenden Anzahl von Zentralisatoren (AIRD 2002). Außerdem ist für die Spülungsverdrängung – im Gegensatz zur Bohrlochreinigung – ein breiter Ringraum günstiger. Mehrere Autoren schlagen deshalb eine Ringraumbreite von mindestens 38,1 mm (1,5 Zoll) vor.

### 5.5.3 PRAXISBEISPIELE

Bei den Dieksand-ERD-Bohrungen mit einer Gesamtlänge von beinahe 10 km und einer lateralen Erstreckung von bis zu 8434 m wurde ein effektiver Bohrkleinaustrag erreicht durch Verwendung einer Mineralölspülung mit einer Dichte von 1,21 kg/l, einer plastischen Viskosität von 32 mPas und einer Fliessgrenze von 9,6 Pa (20 lbs/10ft<sup>2</sup>) im untersten Abschnitt (FRANK ET AL. 2003). Unterstützt wurde die Bohrlochreinigung durch Drehen des Bohrstranges mit mindestens 60 Umdrehungen pro Minute, durch Verpumpen der Spülung mit der höchsten Rate, die ohne Formationsschädigung möglich war, durch Verpumpen von hochviskosen Pillen und durch mehrfachen Austausch des Bohrlochinhalts vor dem Ziehen des Bohrstranges. Überwacht wurde die Qualität der Bohrlochreinigung durch Messung des Spülungsdruckes im Bohrloch während der Spülungszirkulation durch LWD ("Logging While Drilling").

Für eine effektive Spülungsverdrängung wurde vor der Zementsuspension erst ein reines, leichteres Mineralöl und dann eine Sequenz von Spacer- und Washer-Fluiden verpumpt. Spacer sollen die Spülung möglichst gleichmäßig verdrängen, während die Washer zum Aufbrechen von vergelten Spülungs- und Bohrkleinresten sowie für das Umbenetzen der Oberflächen zuständig sind. Als am günstigsten hat sich die Sequenz Ölspülung – Basisöl – Washer – Spacer – Washer – Spacer – Zement herausgestellt. Auch hier zeigte es sich, dass eine sorgfältige Abstimmung zwischen den Eigenschaften der einzelnen Fluide und eine exakte Überwachung der Dichten erforderlich ist. Bei dieser Bohrung musste sehr genau darauf geachtet werden, ein Fracen des Gebirges zu verhindern. Deshalb wurde auch ein Leichtzement verpumpt mit einer Dichte von 1,45 kg/l. Eine zusätzliche Verbesserung der Güte der Zementation wurde durch Drehen des Liners während des Verpumpens erreicht. Mit diesen Maßnahmen konnte eine gute Anbindung des Zementmantels an das Gebirge und an die Verrohrung erreicht werden (KITSCHA 2000).

Bei einem anderen Beispiel für eine ERD-Bohrung in Kalifornien wurde für den letzten Bohrlochabschnitt (Meißeldurchmesser 8 ½ Zoll, Verrohrung 4 ½ Zoll) eine wasserbasierende Spülung eingesetzt (ELKS UND MASONHEIMER 2002). Für die darüberliegenden Abschnitte wurde eine mineralölbasierende Spülung verwendet, da dort quellende Tonformationen zu durchteufen waren. Diese Bohrung wies eine Gesamtlänge von 6620 m auf, bei einer maximalen vertikalen Teufe von 1860 m. Die wasserbasierende Spülung wurde verwendet, um die Vermessung des ölführenden Horizontes zu vereinfachen. Um trotzdem die Schleiflasten beim Bohren in Grenzen zu halten, wurden Schmierstoffe zugegeben. Die als erstes verwendeten Schmierstoffe führten jedoch zu einer unerwünschten Emulsionsbildung in Kombination mit dem zur Beschwerung zugesetzten Hämatitpulver. Später verwendete optimierte Schmierstoffe wiederum führten bei Kontakt mit dem Zement zu einer Flockung der wasserbasierenden Spülung. Hier zeigt sich also, dass bei der Vielzahl der verwendeten Additive die möglichen Wechselwirkungen nicht immer vorhersehbar sind. Aus diesen Gründen wurde bei den weiteren Bohrungen in diesem Feld für das gesamte Bohrloch eine mineralölbasierende Spülung verwendet.

Bei der Bohrung Söhlingen Z13 (gesamte Bohrlochlänge 6240 m, maximale vertikale Teufe 4717 m, horizontale Ablenkung 1500 m) wurde eine Formiat-Spülung mit einer Dichte von 1,53 kg/l eingesetzt (MÜLLER UND SCHMIDT 2000). Formiat-Spülungen sind wasserbasierende Spülungen, die mit dem Salz der Essigsäure angereichert werden. Durch dieses Salz sind feststoffarme Spülungen mit hoher Dichte und geringen Viskositätswerten möglich, die außerdem eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Auch die Reibungswerte am Bohrstrang bzw. beim Einbau der Verrohrung bleiben gering. Der Nachteil dieser Spülung sind die hohen Kosten: Sie ist etwa doppelt so teuer wie eine mineralölbasierende Spülung (GANKIN 2002). Bei Verwendung dieser Spülung konnte der Liner von 4 ½ Zoll Durchmesser im Horizontalabschnitt mit einem Durchmesser von 5 7/8 Zoll erfolgreich eingebaut und zementiert werden. Beim Einbau wurde darauf geachtet, dass der Linerstrang die ganze Zeit rotiert wurde und dass die Spülungszirkulation nicht unterbrochen wurde. Das Rotieren des Stranges wurde auch während der Zementation beibehalten.

# 5.6 Festigkeitseigenschaften

Die Anforderungen an die Festigkeitseigenschaften von Zementsuspensionen wurden lange Zeit nur in Form einer minimalen einaxialen Würfeldruckfestigkeit angegeben. So hält JONES (1991) eine einaxiale Druckfestigkeit von 14 MPa (2000 psi) für ausreichend für die Zementation eines Horizontalbohrloches.

In letzter Zeit setzt sich jedoch immer mehr die Einsicht durch, dass für die Beurteilung des Festigkeitsverhaltens des Zementmantels während der gesamten Betriebszeit einer Bohrung die einaxiale Druckfestigkeit nicht ausreicht. So konnten GOODWIN UND CROOK (1992) experimentell nachweisen, dass Zemente mit einer geringeren einaxialen Druckfestigkeit, aber einer höheren Elastizität eine höhere Druckbelastung im Inneren des Futterrohres aushalten ohne ihre Festigkeit zu verlieren als festere, aber inelastischere Zemente. Andere Autoren (THIERCELIN ET AL. 1997, BOSMA ET AL. 1999) betonen neben der Bedeutung des Elastizitätsmoduls auch diejenige der Zugfestigkeit. THERCELIN ET AL. benutzten ein analytisches Modell zur Bestimmung der Spannungen im Zementmantel für verschiedene Lastfälle. In dieses Modell geht der Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl des Zementes sowie der Elastizitätsmodul, die Poisson-Zahl und der innere Reibungswinkel des Gebirges ein. Für die Bestimmung der Eingangsdaten nutzten sie Würfel mit einer Kantenlänge von 50,8 mm (2 Zoll) für die Ermittlung der Druckfestigkeit und des E-Moduls für die Druckbelastung sowie Balken in der Form 30 mm x 30 mm x 120 mm für die Bestimmung der Biegezugfestigkeit und des E-Moduls bei Zugspannungen. Nicht modelliert in ihrem Modell wurde die Haftung zwischen Futterrohr und Zement sowie zwischen Zement und Gebirge. Als Lastfälle betrachteten sie einen Anstieg des Druckes im Bohrloch um 7 MPa (1000 psi), eine Reduktion des Druckes um 7 MPa, einen Anstieg des Gebirgsdruckes um 7 MPa (Nachbildung der Belastung durch kriechende Formationen) sowie einen Temperaturanstieg im Bohrloch um 55,6°C (100°F).

BOSMA ET AL. verwendeten für ihre Betrachtungen ein Finite-Elemente-Programm aus der Bauindustrie. Für die Bestimmung des Versagens verwendeten sie den Ansatz nach Mohr-Coulomb (Scherversagen). Die Festigkeitseigenschaften von unterschied-lichen Zementrezepturen bestimmten sie mit Hilfe von Versuchen in einer Triaxialzelle. Daraus gewannen sie den Elastizitätsmodul, die Poisson-Zahl sowie den inneren Reibungswinkel  $\Phi$  und die Kohäsion c nach Coulomb. In ihrem Programm wurde auch die Haftung zwischen Futterrohr und Zementmantel sowie zwischen Zementmantel und Gebirge modelliert. Ebenfalls einbezogen wurden die Spannungen im Zementmantel nach Abschluss der Hydratation, wobei sie hierfür drei Szenarien verwendeten:

- 1. Schrumpfung des Zementes während der Hydratation. Dies führt dazu, dass nach Beendigung der Hydratation keine Spannungen im Zement vorhanden sind.
- 2. Volumenkonstanz während der Hydratation. Nach Beendigung der Hydratation entsprechen hier die Spannungen im Zement dem hydrostatischen Druck. Als Beispiel für dieses Verhalten nennen sie Schaumzemente.
- 3. Expansion des Zementes während der Hydratation. Dies führt dazu, dass im Zement zusätzlich zum hydrostatischen Druck Spannungen aufgrund der verhinderten Volumenausdehnung herrschen.

Für die Zementation des Horizontalabschnitts des UGGW dürfte das erste Szenario das wahrscheinlichste sein, da weder der Einsatz von Schaumzementen noch die Zugabe von Expansionshilfsmitteln vorgesehen ist. Falls jedoch das Bohrloch in sich nicht stabil ist, wird das Gebirge bereits während der Hydratation Spannungen auf den Zement übertragen und somit den Spannungszustand im Zement bestimmen.

In den von BOSMA ET AL. publizierten Ergebnissen werden zwei Lastfälle betrachtet: Druckanstieg im Inneren des Futterrohres um 70 MPa sowie ein Temperaturanstieg um 200°C.

Beide Autoren betrachten ein 7-Zoll-Futterrohr in einem 8 ½-Zoll-Bohrloch, weshalb sich ihre Ergebnisse bezüglich Bohrlochgeometrie auf den Horizontalabschnitt eines UGGW übertragen lassen. Beide Autoren gehen jedoch von einem vertikalen Bohrloch aus, was die Übertragbarkeit wiederum einschränkt. Während THIERCELIN ET AL. in den publizierten Ergebnissen von einem isotropen Gebirgsspannungszustand ausgehen, betrachten BOSMA einen dreidimensionalen Gebirgsspannungszustand mit unterschiedlichen Spannungen in vertikaler Richtung sowie in den beiden horizontalen Hauptspannungsrichtungen.

Beim Betrieb eines UGGW kommt es durch die Zirkulation von kaltem Wasser durch das Bohrloch zu einer Abkühlung des Futterrohres und des angrenzenden Gebirges um etwa 75°C im Vergleich zum ungestörten Zustand. Gleichzeitig wird der Druck reduziert durch den Ersatz der Spülung durch das Wärmeträgermedium. Bei einer Spülungsdichte von 1,5 kg/l (Rotliegendes, siehe Abschnitt 6.1.2 "Spülung") und einer Dichte des Wärmeträgerfluids von 1,0 kg/l (Wasser) bedeutet dies eine Reduktion des Druckes im Futterrohr um 27 MPa, bei einer Spülungsdichte von 1,9 kg/l (Zechstein-Salz) sogar um 49 MPa.

Die Lastfälle, die beim Betrieb eines UGGW auftreten, entsprechen somit am ehesten dem Lastfall Druckreduktion im Inneren des Futterrohres, wie er von THIERCELIN ET AL. behandelt wird. Bei diesem Lastfall werden die radialen Spannungen im Zementmantel zu Zugspannungen. Diese Spannungen sind maximal an der Grenzfläche Futterrohr-Zement, wodurch die Gefahr besteht, dass sich das Futterrohr vom Zement ablöst. Wie stark diese Zugspannungen werden, hängt stark vom Elastizitätsmodul des Zementes sowie vom Elastizitätsmodul des Gebirges ab: Die Zugspannungen werden umso geringer, je kleiner die Elastizitätsmoduln des Zementes und des Gebirges ausfallen. Die tangentialen Spannungen sind bei diesem Lastfall Druckspannungen, doch fallen sie geringer aus als die radialen Spannungen und sind somit für das Versagen nicht maßgebend.

Falls der Horizontalabschnitt in einer instabilen Formation, z. B. in einer kriechenden Salzformation erstellt wird, gewinnt das Szenario "Anstieg des Gebirgsdruckes" an Bedeutung. Dieses Szenario führt zu Druckspannungen sowohl in radialer als auch in tangentialer Richtung, wobei die Spannungen in radialer Richtung überwiegen. Die Autoren folgern daraus, dass für dieses Szenario ein steifer, hochfester Zement am günstigsten wäre. Dabei gehen sie aber, wie erwähnt, von einem isotropen Gebirgsspannungszustand aus.

BOSMA ET AL. betrachten zwar keine Druckreduktion im Inneren des Bohrlochs, sie modellieren jedoch ebenfalls die Auswirkungen eines instabilen Bohrlochs auf die Spannungen im Zementmantel. Das instabile Gebirge wird bei ihnen durch einen niedrigen Wert für die Kohäsion nach Mohr-Coulomb dargestellt. Als Beispiel für eine instabile Formation erwähnen sie ebenfalls eine drückende Salzformation. Ihre Ergebnisse – ausgehend von einem dreidimensionalen Spannungszustand – widersprechen jenen von THIERCELIN: Die Verwendung eines Zementes mit einem hohen E-Modul führt zu einem Versagen des Zementes aufgrund von auftretenden Zugspannungen, während ein duktiler Zement die Spannungen ohne das Auftreten von Rissen aufzunehmen und weiterzuleiten vermag.

Diese Überlegungen zeigen, dass eine hohe einaxiale Druckfestigkeit des Zementes zwar nicht von Nachteil ist, dass jedoch der Elastizität, der Zugfestigkeit sowie der Haftfestigkeit der Grenzfläche Zement-Verrohrung eine ebenso große Bedeutung zufallen. Anzustreben ist ein Zement mit einem niedrigen Elastizitätsmodul, einer hohen Zugfestigkeit und einer guten Haftung an der Verrohrung. Für eine Quantifizierung der Anforderungen ist jedoch die genaue Kenntnis der Gesteinseigenschaften sowie des Spannungszustandes des Gebirges unerlässlich.

Für die Ermittlung der Eigenschaften des Zementmantels wäre die Durchführung von Versuchen in einer Triaxialzelle am günstigsten. Dies war jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Es wurde jedoch eine Bestimmung der Zugfestigkeit sowie der Haftscherfestigkeit an mehreren Zementrezepturen durchgeführt.

# 5.7 Temperaturbeständigkeit

Wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 4.2, Rheologische Eigenschaften, Fliessmodelle), kann sich das Fliessverhalten von Tiefbohrzementsuspensionen bei höheren Temperaturen deutlich ändern. Insbesondere das Hydratationsverhalten und damit die für das Verpumpen zur Verfügung stehende Zeitspanne reagiert empfindlich auf Temperaturänderungen. Ein zu frühes Versteifen kann verhindern, dass die Zementation ihr Ziel erreicht, und eine Überverzögerung kann dazu führen, dass die Zementmatrix gar nicht die vorgesehenen Festigkeitswerte erreicht (AIRD 2002). Deshalb ist es einerseits wichtig, die Temperatur auf der Bohrlochsohle während des Verpumpens möglichst genau zu kennen, und andererseits die Zementsuspension und insbesondere die Verzögererdosierung unter möglichst wirklichkeitsgetreuen Bedingungen zu untersuchen.

## 5.8 Anforderungen an Zementationen im Salz

Bei Zementationen in Salzformationen besteht die Gefahr, dass das Bohrloch vergrößert wird aufgrund von Lösungsprozessen durch die Zementsuspension. Um dem zu begegnen und um eine gute Anbindung der Zementmatrix an die Formation zu gewährleisten, werden bevorzugt Zementsuspensionen mit einem hohen Salzgehalt bis hin zur Sättigung des Anmachwassers verwendet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass eine hohe Salzzudosierung eine deutliche Veränderung der Eigenschaften der Zementsuspension zur Folge haben kann. Insbesondere die Entwicklung der Festigkeit erfolgt langsamer, und es werden geringere Werte für die Druckfestigkeit erreicht. SWEATMAN ET AL. schlagen deshalb anstelle von NaCI-gesättigten Zementsuspensionen die Verwendung von Zementsuspensionen mit einem Anteil von 3 bis 5 % BWOC KCI vor. Dadurch werden höhere Endfestigkeiten erreicht (SWEATMAN ET AL. 1999).

Wenn jedoch eine Zementsuspension über einen längeren Abschnitt in einer Salzformation in einem offenen Bohrloch verpumpt wird, muss damit gerechnet werden, dass sie sich aufsättigt. So zeigen die Versuche und die Simulationen von Lösungsprozessen durch Zementsuspensionen von MARTINS ET AL. zwar, dass das Lösen des Salzes durch laminare Fliessbedingungen verlangsamt wird. Dennoch zeigen ihre Untersuchungen, dass nach einigen hundert Metern (je nach Zirkulationsrate) eine nahezu vollständige Salzsättigung erreicht wird (MARTINS ET AL. 2002).

Die Verwendung von Zementen mit einem hohen Salzgehalt bis hin zur Sättigung sollte aber nur in jenen Bohrlochabschnitten erfolgen, in denen Salzformationen anstehen. Werden andere, insbesondere poröse Formationen mit Salzzementen zementiert, kommt es aufgrund der osmotischen Drücke zu einem Auslaugen des Salzes und einem Verlust der Integrität des Zementmantels.

# 6 Modellierung der Zementation eines UGGW

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt in der vorliegenden Arbeit auf der Zementation des horizontalen Bohrlochabschnitts, des eigentlichen Wärmetauscherbereichs. Die Zementation des vertikalen Zugangs einschließlich der Ablenkung in die Horizontale unterscheidet sich nicht von der Zementation für andere Bohrungen in diesem Teufenbereich. Im horizontalen Bohrlochabschnitt hingegen sollen neu entwickelte gut wärmeleitende Zementrezepturen zum Einsatz gelangen.

# 6.1 Vorgaben

Der kritische Punkt bei der Durchführung einer Zementation in einem abgelenkten Bohrloch liegt in der Gefahr des Überschreitens des Fracdruckes. Gleichzeitig sollte der Porenwasserdruck nicht unterschritten werden, damit kein Porenwasser in das Bohrloch eindringt. Deshalb werden als erstes der Fracgradient sowie der Porenwasserdruckgradient diskutiert.

Anschließend werden die Annahmen bezüglich der Fliesseigenschaften, der Pumprate sowie der Volumina der verpumpten Fluide besprochen, wie sie als Eingangsgrößen für die Berechnungen benötigt werden.

## 6.1.1 FRACGRADIENT UND PORENDRUCKGRADIENT

Nach ABASS UND NEDA (1998) kann der Fracdruck wie folgt bestimmt werden:

$$p_{bd} = 3\sigma_{H,\min} - \sigma_{H,\max} + T - p_r$$

Gleichung 6

p <sub>db</sub> :	Fracdruck [MPa]
σ <sub>H,min</sub> :	minimale Horizontalspannung
σ <sub>H,max</sub> :	maximale Horizontalspannung
T:	Zugfestigkeit des Gebirges
Dr:	Porendruck

Da tiefe Formationen bereits Risse und Klüfte aufweisen können, auch wenn diese geschlossen sind, ist es konservativ, die Zugfestigkeit des Gebirges zu vernachlässigen. In diesem Fall können die minimale und die maximale Horizontalspannung sowie der Porendruck als Druckgradienten ausgedrückt werden, womit man den Fracgradienten erhält.

Das Problem bei dieser Formel ist es jedoch, dass zwar der Porendruckgradient und der Gradient der minimalen Horizontalspannung näherungsweise bekannt sind oder experimentell im Bohrloch bestimmt werden können, der Gradient der maximalen Horizontalspannung jedoch nicht. Da die minimale Horizontalspannung dem Fracschließdruck entspricht (siehe ABASS UND NEDA 1998 sowie TISCHNER ET AL. 2002), liegt man auf der sicheren Seite, wenn man den Fracgradienten mit dem Gradienten der minimalen Horizontalspannung gleichsetzt. Dies ist eine konservative Annahme, da experimentelle Versuche zeigen, dass der Fracdruck bei horizontalen Bohrlöchern bis zu einem drittel höher liegt als bei vertikalen Bohrlöchern, wenn das Bohrloch in Richtung der maximalen Horizontalspannung verläuft. Wenn das Bohrloch in Richtung der minimalen Horizontalspannung verläuft, ist der Fracdruck sogar mehr als doppelt so hoch (ABASS UND NEDA 1998). Diese Angaben basieren jedoch auf Laborversuchen in einem idealisierten, ungeklüfteten Gebirgskörper.

RÖCKEL UND LEMPP (2003) führten für die Ermittlung des Spannungszustandes im Norddeutschen Becken umfangreiche Studien durch, wobei sie ihre Ergebnisse auf das Studium von Bohrakten und weiteren Daten von tiefen Bohrungen in diesem Bereich stützen. Nach ihren Ergebnissen kann man das Norddeutsche Becken in drei Teufenzonen untergliedern: das Suprasalinar, das Salinar und das Subsalinar. Durch die plastischen Eigenschaften des Zechstein-Salzes, welches im Norddeutschen Becken fast durchgängig in variabler Mächtigkeit vorhanden ist, findet keine Übertragung der Horizontalspannungen zwischen dem Subsalinar und dem Suprasalinar statt. Während im Suprasalinar die Spannungsbeträge und -richtungen sehr uneinheitlich sind, ergibt sich im Subsalinar ein recht einheitliches Bild: Sie ermittelten für das Subsalinar einen Gradienten der minimalen horizontalen Hauptspannung zwischen 14,6 MPa/km (ungestörte Kruste, Reibungswinkel  $\varphi$  = 45°) und 16,3 MPa/km (gestörte Kruste, Reibungswinkel  $\varphi$  = 30°). Die Richtung der maximalen Horizontalspannung ist dabei fast einheitlich Nord-Süd. Für die Beträge der maximalen Horizontalspannung machen sie allerdings bloß die Aussage, dass diese wahrscheinlich geringer sind als die Vertikalspannung. Der Porendruckgradient im Subsalinar beträgt etwa 12 MPa/km. Da der Rissöffnungsdruck eher höher liegt als die minimale horizontale Hauptspannung, insbesondere in einem horizontalen Bohrloch, wird den weiteren Betrachtungen für das Subsalinar ein Fracgradient von 16,5 MPa/km zugrunde gelegt.

Im Salinar selbst können nach RÖCKEL UND LEMPP aufgrund seiner plastischen Eigenschaften keine hohen Differenzspannungen vorhanden sein. Da das Salz praktisch undurchlässig ist, sind die Porendruckgradienten im Salinar sehr hoch und bewegen sich im Bereich von 22 bis 23 MPa/km. Dementsprechend dürften kaum effektive Horizontalspannungen vorhanden sein, und der Betrag des Horizontalspannungsgradienten dürfte nur geringfügig über dem des Porendruckgradienten liegen. Deshalb wird hier als Fracgradient ein Wert von 22 MPa/km angesetzt.

Den oben angeführten Druckgradienten entsprechen die Spülungsdichten, die üblicherweise gefahren werden: Im Salinar werden hohe Spülungsdichten im Bereich von 1,8 bis über 2,1 kg/l verwendet, um ein plastisches Kriechen des Salzes zu verhindern, während nach dem Durchteufen der Salzformation die Dichten wieder reduziert werden müssen auf Werte von etwa 1,5, bis 1,6 kg/l, wobei es auch dann noch gelegentlich zu einem Aufreißen des Gebirges kommt. Die Wahl von zu leichten Spülungsdichten begünstigt die Ausbildung einer plastischen Zone um das Bohrloch, mit der Gefahr, dass die minimale Scherfestigkeit der Formation überschritten wird (AB-BAS UND NEDA 1998). Eine genaue Festlegung des minimalen Spülungsgewichts setzt allerdings die Kenntnis der minimalen und der maximalen Hauptspannungen sowie der mechanischen Eigenschaften des Gebirges (innerer Reibungswinkel  $\Phi$  und Kohäsion C<sub>0</sub>) voraus.

Der Horizontalabschnitt des UGGW wird entweder im Salinar selbst oder im Subsalinar erstellt werden. In Tabelle 6 werden die entsprechenden, den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegten Werte zusammengestellt. Diese Werte sind jedoch für ein konkretes Vorhaben zu überprüfen anhand von Erfahrungen in benachbarten Bohrungen, soweit vorhanden. Sie sind während der Bohrung selbst aufgrund der dabei gewonnenen Erfahrungen (z.B. Spülungsverluste) zu aktualisieren.

	Porendruckgradient MPa/km	<b>Fracgradient</b> MPa/km
Salinar	22	22
Subsalinar	12	16,5

Tabelle 6: Für die Zementation des Horizontalabschnitts eines UGGW zugrunde gelegte

 Werte für den Fracgradient und den Porendruckgradient.

#### 6.1.2 SPÜLUNG

Für eine Bohrung im Rotliegenden wird eine Spülungsdichte von 1,5 kg/l angenommen (WOLFF ET AL. 2004, MÜLLER UND SCHMIDT 2000). Wenn die Tangente in einer Salzformation erstellt werden soll, muss eine höhere Spülungsdichte von etwa 1,9 kg/l gewählt werden, um dem Kriechen des Salzes entgegen zu wirken.

Die rheologischen Eigenschaften der Spülung werden in Anlehnung an die Werte für synthetische Spülungen und Mineralölspülungen nach PATEL (1999) wie folgt gewählt:

- plastische Viskosität: 25 mPas
- Fliessgrenze: 5 Pa

Diese Werte können auch mit wasserbasierenden Formiatspülungen erreicht werden (DOWNS 1990, HOWARD 1995) und sind weitgehend unabhängig von der Dichte der Spülung. Eine Beeinflussung der Werte nach oben und nach unten durch die Art des Fluides sowie durch den Einsatz von Additiven ist möglich. Bei turbulentem Fliessen ist allerdings der Einfluss der Dichte auf die Druckverteilung wesentlich stärker als jener der rheologischen Eigenschaften.

#### 6.1.3 WASHER- UND SPACER-FLUIDE

Der Einsatz eines Washers direkt vor dem Spacer und der Zementsuspension wird für den UGGW aus folgenden Gründen als problematisch eingeschätzt:

Für die Spülung wird für eine Rotliegend-Bohrung eine relativ hohe Dichte von 1,5 kg/l und für eine Bohrung im Salz eine Dichte von 1,9 kg/l angenommen. Der Washer selbst soll jedoch für einen effektiven Bohrkleinaustrag eine möglichst geringe Viskosität sowie eine niedrige Fliessgrenze aufweisen. Deshalb besteht bei einer Beschwerung mit einem Feststoff (Baryt oder Hämatit) die Gefahr, dass dieser im Horizontalabschnitt aussedimentiert. Eine Beschwerung durch Aufsättigen mit Salz wäre bis zu einer Dichte von etwa 1,25 kg/l möglich, was für einen positiven Druckgradient nicht ausreicht. Um eine stabile Verdrängung auch bei einem negativen Dichtegradienten zu gewährleisten, wären hohe Pumpraten erforderlich, die jedoch bei langen Horizontalabschnitten aufgrund der relativ hohen Viskosität der

bei langen Horizontalabschnitten aufgrund der relativ hohen Viskosität der Zementsuspension nicht möglich sind. Bei geringeren Pumpraten besteht außerdem die Gefahr der Vermischung von Washer und Spacer (KITSCHA 2000).

Aus diesen Gründen wird für die Bohrlochreinigung beim UGGW vorgeschlagen, vor der Durchführung der Zementation, aber nach Einbau des Liners Washer- und Spacerfluide in Sequenz als Pillen zu verpumpen, da dann hohe Fliessraten möglich sind (siehe auch AL SAMARRAIE 2000). Direkt vor der Zementsuspension wird dann nur noch ein Spacer eingesetzt. Dieser Spacer soll eine Dichte und eine plastische Viskosität besitzen, die genau zwischen jenen der Spülung und der Zementsuspension liegt.

#### 6.1.4 ZEMENTSUSPENSION

Zementsuspensionen mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffen besitzen eine Dichte von etwa 2 kg/l, je nach Rezeptur und Zuschlagstoff. Der Einsatz von Leichtzementen würde eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bewirken.

Die Fliesseigenschaften werden wie folgt angenommen:

- plastische Viskosität: 200 mPas
- Fliessgrenze: 5 Pa

Wieviel Überschusszementmenge als Sicherheit verpumpt werden soll, hängt davon ab, wie genau der Bohrlochdurchmesser vor der Zementation bestimmt werden kann. Es ist nicht sicher, dass vor der Zementation eine Kalibermessung gefahren werden kann. Bei den Dieksand-Bohrungen war dies zum Beispiel für die 8 1/2 Zoll-Bohrlochabschnitte nicht möglich (KITSCHA 2000). In diesem Fall müssen Rückschlüsse aus dem Bohrkleinvolumen und aus dem umlaufenden Spülungsvolumen getroffen werden. NELSON (1990) schlägt für diese Fälle eine überschüssige Zementmenge von 50 bis 100 % des zu zementierenden Bohrlochvolumens vor.

Da jedoch mit einem präzisen Richtbohrwerkzeug des Typs Autotrak gebohrt werden soll, welches einen gleichmäßigen Bohrlochverlauf ermöglicht und da des weiteren schon eine Bohrlochvergrößerung berücksichtigt wurde, wird das zu verpumpende Überschussvolumen auf 20 % der zu verfüllenden Ringraumvolumens im offenen Bohrloch beschränkt, was einem mittleren Bohrlochdurchmesser von 252 mm (9,9 Zoll) entsprechen würde.

### 6.1.5 PUMPRATE

Nach AIRD (2002) sind für die Zementation von HP-HT-Bohrungen oft niedrige Pumpraten im Bereich von 300 bis 500 l/min erforderlich, um ein Aufreißen des Gebirges zu vermeiden. Auch bei der Zementation des 7-Zoll-Abschnittes der Bohrung Dieksand 3 wurde eine Zementsuspension mit der Dichte 1,9 kg/l mit einer Pumprate von 500 l/min verpumpt (KITSCHA 2000). Bei den nachfolgenden Dieksand-Bohrungen wurden höhere Pumpraten durch die Verwendung leichterer Zementsuspensionen ermöglicht, was für die Tangente des UGGW nicht in Frage kommt. Deshalb wird von einer mittleren Pumprate von 500 l/min ausgegangen.

## 6.2 Ergebnisse aus den Berechnungen mit dem Zementationsprogramm

Um zu überprüfen, ob mit den oben angegebenen Parametern eine Zementation sicher durchgeführt werden kann, ohne das Gebirge zu schädigen, werden Berechnungen mit dem Zementationsprogramm "CEMENT Wellbore Cementing Model" von Maurer Engineering, Houston, durchgeführt (MAURER ENGINEERING 1997). Dieses Programm berechnet in Abhängigkeit von der Bohrlochgeometrie, der Dichte und der rheologischen Eigenschaften der verpumpten Fluide die dabei auftretenden Drücke (erforderliche Pumpendrücke sowie Drücke an frei bestimmbaren Punkten im Bohrloch). Da die Gefahr des Fracens im Bohrlochtiefsten am größten ist, wird der Druck an diesem Punkt abgegriffen. Als Maß für den Druck wird der ECD-Wert gewählt (ECD: "Equivalent Circulating Density", Äquivalente Umlaufdichte). Der ECD-Wert entspricht der Dichte, die eine stehende Flüssigkeit aufweisen müsste, um einen entsprechenden Druck auszuüben, und ist somit ein anschauliches Maß, mit dem die Drücke mit den Fluiddichten verglichen werden können.

### 6.2.1 ZEMENTATION IM SALINAR

Bild 9 zeigt den Verlauf des ECD-Wertes währen einer Zementation im Salinar mit den entsprechenden Ausgangswerten. Der Begriff EMW steht für "Equivalent Mud Weight" und entspricht sinngemäß dem ECD-Wert, wird aber für feststehende Werte wie den Fracgradienten und den Porendruckgradienten verwendet. Der Ausdruck zeigt, dass der Fracdruck am Ende der Zementation beinahe erreicht würde. Außerdem wird hier die Spülungsverdrängung kritisch aufgrund der geringen Dichtegradienten zwischen Spülung und Zement. Gemäß den Ergebnissen des Programms fließen sowohl die Spülung als auch die Zementsuspension laminar.



Bild 9: Zementation im Salinar, ECD-Wert als Funktion der Pumpzeit für eine Zementation im Salinar, graphische Ausgabe des Zementationsprogrammes CEMENT

Deshalb soll nachfolgend untersucht werden, ob durch eine Reduktion der Spülungsdichte, der Zementdichte, der plastischen Viskosität der Zementsuspension oder durch eine Reduktion der Pumprate eine Verbesserung erzielt werden könnte. Um auch eine Erhöhung der erwähnten Parameter zu bewerten, und um sie miteinander vergleichen zu können, werden sie jeweils um -10 %, -20 % und +10 % des Ausgangswertes variiert. Da im Gegensatz zu den Dichten und zur Pumprate die plastische Viskosität und die Fliessgrenze in einem weiteren Bereich variiert werden können, werden diese zusätzlich um -50 %, +50 %, +100 % und +300 % variiert.

## 6.2.1.1 Variation der Spülungsdichte

Aus Bild 10 sind die Auswirkungen einer Variation der Spülungsdichte ersichtlich. Die Spülungsdichte hat offenbar einen starken Einfluss auf die Drücke im Bohrloch. Eine Erhöhung der Spülungsdichte wurde rechnerisch auch betrachtet, diese sollte aber möglichst vermieden werden, damit die Spülung nicht schwerer wird als die Zementsuspension.



Bild 10: Zementation im Salinar, Variation der Spülungsdichte, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

## 6.2.1.2 Variation der Zementdichte

Aus Bild 11 wird ersichtlich, dass eine Variation der Zementdichte viel geringere Auswirkungen auf die Drücke im Bohrloch zeitigt als die Variation der Spülungsdichte. Die Dichte der Zementsuspension wurde jeweils um 5 % und um 10 % erniedrigt, nicht um 20 %, da eine Absenkung um 20 % zu einer deutlich leichteren Zementsuspension im Vergleich zur Spülung führen würde, was für die Spülungsverdrängung sehr problematisch wäre.



Bild 11: Zementation im Salinar, Variation der Zementdichte, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

### 6.2.1.3 Variation der Fliesseigenschaften der Zementsuspension

Aus Bild 12 ist ersichtlich, dass eine Veränderung der plastischen Viskosität der Zementsuspension bei einer Variation von bis 20 % nur einen geringen Effekt auf die Drücke im Bohrloch ausübt.

Größere Veränderungen der plastischen Viskosität, die durchaus möglich sind, üben hingegen einen deutlichen Einfluss auf die Drücke im Bohrloch aus.



Bild 12: Zementation im Salinar, Variation der plastischen Viskosität der Zementsuspension, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

Auf Bild 13 ist der Einfluss der Fliessgrenze auf die Drücke im Bohrloch dargestellt. Die Fliessgrenze übt demnach einen weit geringeren Einfluss auf die Drücke im Bohrloch aus als die plastische Viskosität, wobei auch eine starke Zunahme der Fliessgrenze zu einer deutlichen Zunahme der Drücke im Bohrloch führt.



Bild 13: Zementation im Salinar, Variation der Fliessgrenze der Zementsuspension, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes.

### 6.2.1.4 Variation der Pumprate

Eine Variation der Pumprate bewirkt ähnlich wie eine Variation der plastischen Viskosität nur eine leichte Veränderung der Drücke im Bohrloch (siehe Bild 14). Eine Reduktion der Pumprate führt aber in jedem Fall auch zu einer Reduktion der Drücke im Bohrlochtiefsten.



Bild 14: Zementation im Salinar, Variation der Pumprate, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Rote Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

## 6.2.1.5 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse

Um die durchgeführten Parametervariationen direkt miteinander vergleichen zu können, sind sie auf Bild 15 gemeinsam dargestellt, wobei jeweils die Prozentwerte vom

Ausgangswert auf der Abszisse dargestellt werden. Es werden in dieser Darstellung nur Variationen bis 20 % betrachtet. Die Darstellung zeigt, dass die Dichte der Spülung den weitaus stärksten Einfluss ausübt. Bei den geringen betrachteten Fliessraten sind somit die Einflusse der Viskosität und somit der Fliessreibung zweitrangig. Auch die Dichte der Zementsuspension übt nur einen untergeordneten Einfluss aus. Für eine Zementation im Salinar wäre es somit anzustreben, die Dichtedifferenz zwischen der Spülung und der Zementsuspension zu erhöhen. Dies sollte vor allem durch eine Reduktion der Spülungsdichte erfolgen, um auch die Drücke im Bohrloch während des Verpumpens der Zementsuspension zu reduzieren. Niedrigere Spülungsdrücke können jedoch das Kriechen der Salzformation in das Bohrloch und somit eine Reduktion des Bohrlochdurchmessers bewirken. Dies ist problematisch, solange der Futterrohrstrang noch nicht eingebaut ist. Danach, und insbesondere direkt vor der Zementation, kann ein kurzzeitiges Kriechen im Interesse einer erfolgreichen Zementation in Kauf genommen werden.



Bild 15: Zementation im Salinar, Variation der Spülungsdichte, der Zementdichte, der plastischen Viskosität der Zementsuspension und der Pumprate, Angabe als % des Ausgangswertes, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten

Falls es deshalb möglich wäre, vor der Zementation die Spülungsdichte abzusenken, wäre dies anzustreben. Ebenso sollte die Zirkulationsrate auf den höchstmöglichen Wert angehoben werden.

Die Fliesseigenschaften der Spülung können in einem weiteren Bereich variiert werden als die Dichten und die Zirkulationsrate. Welche Auswirkungen dies auf die Drücke im Bohrloch hat, zeigt Bild 16. Sehr deutlich sichtbar wird auch hier der dominante Einfluss der Spülungsdichte. Eine Erhöhung der plastischen Viskosität der Zementsuspension führt aber ebenfalls zu deutlich höheren Drücken im Bohrloch, eine übermäßige Erhöhung über einen Wert von etwa 300 mPas sollte deshalb vermieden werden. Die Fliessgrenze übt demgegenüber nur einen untergeordneten Einfluss auf die Drücke im Bohrloch aus. Aus Sicht der Drücke im Bohrloch, der Spülungsverdrängung und der Stabilität der Zementsuspension wäre eine Erhöhung der Fliessgrenze und gleichzeitig eine Reduktion der plastischen Viskosität der Zementsuspension anzustreben.



Bild 16: Zementation im Salinar, Variation der Spülungsdichte, der Zementdichte, der Pumprate und der Fliesseigenschaften der Zementsuspension, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten

Eine Unterschreitung des Porenwasserdruckes – der im Salinar etwa dem Fracdruck entspricht – ist im Salinar unproblematisch, da Salz nicht porös und undurchlässig ist und mögliche eingeschlossene Fluidvorkommen somit eng begrenzt sind.

### 6.2.2 ZEMENTATION IM SUBSALINAR

Im Subsalinar nimmt der Fracgradient einen niedrigeren Wert an als im Salinar. Deshalb ist hier auch die Fracgefährdung höher. Aus diesem Grunde wird hier erst die Basisvariante mit den Ausgangsdaten betrachtet und anschließend eine Variation der kritischen Parameter durchgeführt.

### 6.2.2.1 Basis-Variante

Bild 17 zeigt die graphische Darstellung des ECD-Wertes als Funktion der Pumpzeit, wie sie vom Zementationsprogramm CEMENT ausgegeben wird.

Der erste Knickpunkt beim Verlauf des ECD-Wertes stellt den Zeitpunkt dar, bei dem die Zementsuspension in den Ringraum eintritt, und der zweite den Zeitpunkt, zu dem der Ringraum vollständig mit Zementsuspension gefüllt ist (Verpumpen der Überschuss-Zementmenge). Die Werte zeigen, dass für die angenommenen Parameter nach etwa 450 Minuten – wenn der Zement etwa die Hälfte des Ringraumes ausgefüllt hat – der Fracdruck überschritten wird. Es sind somit Wege zu finden, wie der Druck im Bohrlochtiefsten während des Verpumpens reduziert werden kann. Dazu werden die Dichte der Spülung, die Dichte der Zementsuspension, die plastische Viskosität der Zementsuspension und die Zirkulationsrate variiert, um deren Einfluss auf die Druckverhältnisse im Bohrloch zu erfassen. Da vor allem eine Reduktion der Drücke im Bohrloch anzustreben ist, werden die betrachteten Parameter jeweils um -10 %, -20 % und um +10 % vom Ausgangswert variiert. Eine weitere Variation der Fliesseigenschaften wie im Salinar wird hier nicht vorgenommen, da davon ausgegangen werden kann, dass die dort getroffenen Aussagen auch für das Subsalinar ihre Gültigkeit behalten.



Bild 17: Zementation im Subsalinar, ECD-Wert als Funktion der Pumpzeit für eine Zementation im Subsalinar, Basis-Variante, graphische Ausgabe des Zementationsprogrammes CE-MENT

## 6.2.2.2 Variation der Spülungsdichte

Aus Bild 18 ist ersichtlich, dass eine Reduktion der Spülungsdichte auch eine deutliche Reduktion des ECD-Wertes im Bohrlochtiefsten bewirkt. Um den Fracgradienten nicht zu überschreiten, müsste die Spülungsdichte auf einen Wert von etwa 1,320 kg/l abgesenkt werden.



Bild 18: Zementation im Subsalinar, Variation der Spülungsdichte, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

## 6.2.2.3 Variation der Zementdichte

Die Auswirkungen der Zementdichte auf den ECD-Wert sind weniger stark ausgeprägt als die Auswirkungen der Spülungsdichte. Wie aus Bild 19 ersichtlich ist, kann über eine Reduktion der Zementdichte allein der Druck im Bohrlochtiefsten nicht unter den Fracdruck abgesenkt werden.



Bild 19: Zementation im Subsalinar, Variation der Zementdichte, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

### 6.2.2.4 Variation der Plastischen Viskosität der Zementsuspension

Aus Bild 20 kann abgelesen werden, dass die plastische Viskosität der Zementsuspension nur einen sehr geringen Effekt auf den Druck im Bohrlochtiefsten ausübt. Es erscheint auch bei einer weiteren Reduktion der plastischen Viskosität nicht möglich, den ECD-Wert unter den Fracdruck zu senken.



Bild 20: Zementation im Subsalinar, Variation der plastischen Viskosität der Zementsuspension, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

## 6.2.2.5 Variation der Pumprate

Die Variation der Pumprate übt ebenfalls nur einen geringen Effekt auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten aus. Der gekrümmte Kurvenverlauf zeigt auch, dass eine weitere Reduktion der Pumprate keinen Effekt erzielt, während eine Erhöhung den ECD-Wert wieder stärker ansteigen lässt.



Bild 21: Zementation im Subsalinar, Variation der Pumprate, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes

## 6.2.2.6 Stufenzementation

Bei der Betrachtung einer Stufenzementation wird davon ausgegangen, dass der Horizontalabschnitt in zwei Stufen nacheinander zementiert wird. Das Konzept der Stufenzementation wird öfters angewendet, wenn die Gefahr der Bohrlochschädigung ansonsten zu groß wird (SMITH 1990).

Für die Berechnungen mit CEMENT wird der Horizontalabschnitt mittig in zwei Hälften aufgeteilt, und es wird nur die Zementation des unteren Abschnittes als des kritischen betrachtet. Bild 22 zeigt die Ergebnisse des Druckverlaufes als Funktion der Pumpzeit. Die Ergebnisse demonstrieren, dass der Fracdruck zwar annähernd erreicht, aber nicht überschritten wird.

## 6.2.2.7 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse

Um die Ergebnisse aus der Variation der Spülungsdichte, der Zementdichte, der plastischen Viskosität der Zementsuspension und der Pumprate direkt miteinander vergleichen zu können, werden sie in Bild 23 gemeinsam dargestellt, wobei die Eingabewerte jeweils als Prozentangabe des Ausgangswertes dargestellt werden.



Bild 22: Zementation im Subsalinar, ECD-Wert als Funktion der Pumpzeit für den unteren Abschnitt einer 2-Stufen-Zementation, graphische Ausgabe des Zementationsprogrammes CEMENT



Bild 23: Zementation im Subsalinar, Variation der Spülungsdichte, der Zementdichte, der plastischen Viskosität der Zementsuspension und der Pumprate, Angabe als % des Ausgangswertes, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten.

Die Angaben auf Bild 23 zeigen, dass sich die Dichte der verpumpten Fluide viel stärker auf die Drücke im Bohrlochtiefsten auswirkt als die Fliesseigenschaften (Viskosität und Pumprate). Die Spülungsdichte wirkt sich wiederum etwa doppelt so stark aus wie die Zementdichte. Dies hängt damit zusammen, dass sich die Spülung, wenn der Zement in den Ringraum verpumpt wird, im vertikalen Bohrlochabschnitt befindet. Der Zement befindet sich zu diesem Zeitpunkt vollständig im Bereich der Tangente und übt dadurch – trotz der höheren Dichte – nur einen geringen hydrostatischen Druck aus. Dass sich die Fliesseigenschaften wesentlich weniger stark auswirken, hängt mit der großen Tiefe zusammen, in der sich der Horizontalabschnitt befindet. Ein genauer Vergleich von Viskosität und Pumprate zeigt, dass sich bei Werten unterhalb des Ausgangswertes eine Veränderung der Viskosität stärker auf die Drücke im Bohrloch auswirkt, bei Werten oberhalb eine Veränderung der Pumprate. Eine Reduktion der Viskosität ist also ertragreicher als eine Reduktion der Pumprate. Sie ist jedoch schwieriger zu erreichen, da sie eine Modifikation der Zusammensetzung der Zementsuspension bedingt.

Bei der Reduktion der Spülungsdichte ist es wichtig, dass der Porendruckgradient nicht unterschritten wird, da es sonst zu Zuflüssen aus der Formation kommen kann. Dies ist bei einer Reduktion von 20 % unter den Ausgangswert jedoch nicht der Fall. Eine Reduktion der Spülungsdichte begünstigt jedoch auch die Ausbildung einer plastischen Zone um das Bohrloch und kann – wie oben ausgeführt – zu Problemen mit der Bohrlochstabilität führen. Eine kurzzeitige Reduktion direkt vor der Durchführung der Zementation im Zusammenhang mit der Konditionierung der Spülung erscheint jedoch vertretbar und wird auch des Öfteren praktiziert. Sie bewirkt auch höhere Dichtegradienten zwischen den Fluiden und damit eine bessere Spülungsverdrängung durch die Zementsuspension. Bei der Zementation des 7-Zoll-Abschnittes der Dieksand-Bohrungen zum Beispiel (KITSCHA 2000) wurde vor dem Spacer Spülung mit reduzierter Dichte verpumpt.

Eine Reduktion der Dichte der Zementsuspension ist problematisch, da deren Dichte eng mit der Feststoffzusammensetzung mit dem Ziel der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit verknüpft ist. Leichtere Zementsuspensionen würden auch geringere Wärmeleitfähigkeiten bedeuten.

Falls eine Reduktion der Spülungsdichte im erforderlichen Masse nicht möglich ist (aufgrund der Bohrlochstabilität, oder weil der lokale Fracgradient niedriger liegt als der hier angenommene), dann ist eine 2-Stufen-Zementation vorzusehen. Eine 2-Stufen-Zementation bringt auch die Chance mit sich, die Pumprate zu erhöhen, was zwecks Verbesserung der Spülungsverdrängung wünschenswert wäre.

## 7 Untersuchung von Tiefbohrzementen mit Zuschlagstoffen zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit

Es soll nun untersucht werden, welche Zuschlagstoffe dafür geeignet sind, die Wärmeleitfähigkeit der Zementmatrix zu erhöhen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Zuschlagstoffe die Zementsuspension nicht in unzulässiger Weise negativ beeinflussen, d.h. dass die übrigen Anforderungen an die Zementsuspension nach wie vor erfüllt werden können. Zu diesen Anforderungen gehören:

- Verpumpbarkeit (Fliessverhalten)
- Mischbarkeit
- keine Entmischung der Zementsuspension (Bildung von freiem Wasser an der Oberfläche, Sedimentation der schweren Bestandteile)
- ausreichende Festigkeit

Da Untersuchungen unter In-Situ-Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur wesentlich aufwändiger sind, werden erst vergleichende Untersuchungen an mehreren möglichen Zuschlagstoffen bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen bis 80°C vorgenommen. Aus diesen Vorversuchen werden mit den Zuschlagstoffen, die sich als am besten geeignet erwiesen haben, weitere Versuche vorgenommen zur Verbesserung der Eigenschaften der Zementsuspension. Anschließend werden Untersuchungen unter In-Situ-Bedingungen durchgeführt, und zwar einmal zur Beurteilung des Verhaltens beim Verpumpen und einmal zur Beurteilung der Langzeitfestigkeitseigenschaften.

Doch bevor die Versuche im einzelnen dargestellt werden, folgt erst eine Zusammenstellung aller in den Versuchen verwendeten Substanzen.

## 7.1 Zusammenstellung der verwendeten Stoffe

### 7.1.1 TIEFBOHRZEMENT

Als Tiefbohrzement kommt ein sulfatresistenter Portlandzement Class G, wie er in Kapitel 4.1.1 beschrieben wurde, zum Einsatz. Er wird von der Firma Dyckerhoff in Deutschland hergestellt. Der mittlere Korndurchmesser beträgt etwa 15  $\mu$ m, ermittelt durch optisches Zählen mit einem Laser.

### 7.1.2 ADDITIVE

Als Additive wurden ein Verflüssiger bzw. Dispergiermittel, ein Wasserbinder, ein Hydratationsverzögerer sowie – für die Zementsuspensionen mit Salz – ein Entschäumer eingesetzt. Diese Additive werden entweder in flüssiger Form eingesetzt (Entschäumer) oder werde im Anmachwasser gelöst. Sämtliche Additive wurden von der Firma Halliburton in Celle geliefert.

## 7.1.2.1 Verflüssiger

Verflüssiger bzw. Dispergiermittel haben die Aufgabe, die Dispergierung der Zementpartikel im Anmachwasser zu verbessern. Da Zementpartikel unterschiedlich geladene Oberflächenladungen aufweisen, kommt es zu anziehenden Kräften zwischen ihnen und damit zu einer Aggregation der einzelnen Zementpartikel. Da die Viskosität direkt abhängig ist vom Volumenanteil der flüssigen Phase und da diese aggregierten Zementpartikel einen Teil des Wassers einschließen, kommt es durch die Aggregation zu einer Erhöhung der Viskosität. Die Aufgabe des Verflüssigers ist es nun, die Aggregation der Zementpartikel zu unterbinden. Dies geschieht dadurch, dass sich der Verflüssiger an die positiv geladenen Oberflächen der Zementpartikel anhaftet, was zu einheitlich negativ geladenen Oberflächen und somit zu einer gegenseitigen Abstoßung der Zementpartikel führt. Dadurch wird sowohl die plastische Viskosität als auch die Fliessgrenze reduziert. Durch die Reduktion der Fliessgrenze steigt beim Einsatz von Dispergiermitteln die Gefahr der Sedimentation der Zementpartikel und der Bildung von freiem Wasser (NELSON 1990). Andererseits leisten Verflüssiger auch einen Beitrag zur Reduktion des Wasserverlustes in poröse Formationen.

Bei den vorliegenden Versuchen wird als Dispergiermittel ein Sulfonsäuresalz mit Natriumformiat verwendet mit dem Markennamen "CFR-3 Cement Friction Reducer".

## 7.1.2.2 Wasserbinder

Bei der Zementation von porösen Formationen kommt es aufgrund des Überdruckes in der Zementsuspension im Vergleich zum Porenwasserdruck zu einem Auspressen von Wasser aus der Zementsuspension in die Formation. Dieser Wasserverlust hat eine unerwünschte Erhöhung der Viskosität der Zementsuspension zur Folge. Um dem zu begegnen, ist die Ausbildung einer möglichst undurchlässigen Filterschicht an der Bohrlochwand, dem so genannten Filterkuchen, entscheidend. Wasserbinder leisten auf mehrfache Weise einen Beitrag zur Reduktion der Durchlässigkeit dieses Filterkuchens (NELSON 1990): Sie führen zu einer Erhöhung der Viskosität des Wassers in den Poren des Filterkuchens, sie lagern sich an die Oberflächen der Zementpartikel an und reduzieren somit den Porendurchmesser, außerdem können sie durch Aggregierung die Poren direkt verstopfen.

Ein weiterer positiver Effekt von Wasserbindern stellt die Reduktion der Absonderung von freiem Wasser an der Zementoberfläche dar.

In den vorliegenden Versuchen wird ein Vinylamid-Vinylsulfonat-Copolymer mit dem Markennamen Halad 100A als Wasserbinder eingesetzt.

### 7.1.2.3 Hydratationsverzögerer

Um die langen Pumpzeiten zu ermöglichen, die für die Zementation einer tiefen, abgelenkten Bohrung erforderlich sind, muss die Hydratation des Zementes verzögert werden. Zu diesem Zweck wird in unserem Fall ein modifiziertes Lignosulfonat mit dem Markennamen HR-12 dazugegeben. Dieser Verzögerer behält seine Wirksamkeit bei Temperaturen bis 210°C (RUCH 2000). Sulfonate adsorbieren an die Oberflächen des aus der Hydratation von  $C_3S$  gebildeten Gels und unterbinden somit dessen weitere Hydratation bis zu ihrem Abbau (NELSON 1990).

sen weitere Hydratation bis zu ihrem Abbau (NELSON 1990). Sie wirken gleichzeitig als Dispersionsmittel und reduzieren dadurch die Viskosität der Zementsuspension.

### 7.1.2.4 Entschäumer

Die Zugabe der oben aufgeführten Additive, insbesondere des Wasserbinders, zu einer Salzlauge führt beim Anmischen zu einer unerwünschten Schaumbildung. Um diese Schaumbildung zu unterbinden, wird eine oberflächenaktive Substanz mit der Markenbezeichnung NF-6, ein modifiziertes Rapsöl-Extrakt in Kombination mit Aluminiumstereat, zugegeben.

#### 7.1.3 ZUSCHLAGSTOFFE ZUR ERHÖHUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT

In diesem Abschnitt werden diejenigen Zuschlagstoffe beschrieben, die mit dem Ziel der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Zementsuspension zugegeben werden. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Eigenschaften dieser Zuschlagstoffe zusammengestellt.

Stoff	Markenna- me	Herstellung/ Vertrieb	Dichte	Wärme- leit- fähigkeit	Mittl. Korn- durchmesser
			g/cm³	W/mK	μm
Grafit grob	MFL	Graphitwerke Kropfmühl	2,26	167	200
Grafit fein	EDM		2,26	167	20
Aluminiumoxid	Martoxid MDS	Martinswerk	4,06	30	110
Eisenpulver	ASC 300	Höganäs	7,14	70	30
Stahlfasern	Fibra Flex	DuroPact	7,2	unbekannt	24 μm x 1 mm x 5 mm/10 mm
Siliziumcarbid grob	SiC 70/F	ESK-SiC, Frechen	3,21	41	110
Siliziumcarbid fein	SiC 150/F				40
Siliziumcarbid sehr fein	SiC 240/F				35

Tabelle 7: Eigenschaf	en der untersuchten	Zuschlagstoffe
-----------------------	---------------------	----------------

## 7.1.3.1 Eisenpulver

Beim Eisenpulver handelt es sich um 99 % reines Eisen, welches für die Herstellung von gesinterten Werkstücken verwendet wird. Es wird hergestellt durch die Verdüsung und anschließendes Temperieren von flüssigem Eisen und weist einen mittleren Korndurchmesser von weniger als 38 μm gemäß einer Siebanalyse auf (HALLHA-GEN 2002). Der Preis beträgt etwa 2650 €/to (SANDRITTER 2002). Hergestellt wird es von der Firma Höganäs in Schweden.

Für die Wärmeleitfähigkeit und die Dichte werden die Werte für reines Eisen, wie sie von K&K ASSIOCATES (1997) angegeben werden, verwendet.

## 7.1.3.2 Grafit

Naturgrafit ist ein aus kohlenstoffhaltigen Ablagerungen unter der Einwirkung von hohem Druck (etwa 600 MPa) und hoher Temperatur (400 bis 600 °C) entstandenes Mineral. Naturgrafit ist plättchenförmig, wobei diese Plättchen eine starke Anisotropie aufweisen: Die Wärmeleitfähigkeit als auch die elektrische Leitfähigkeit sind in den Schichtebenen wesentlich höher als quer dazu. Aufgrund des hohen Kristallisationsgrades ist Naturgrafit sehr oxidationsbeständig.

Die Trennung des Naturgrafits vom Nebengestein erfolgt durch Aufmahlen und anschließende Flotation. Der gewonnenen Grafit wird dann gesiebt und je nach weiterer Verwendung noch feiner aufgemahlen.

Grafit besitzt ein weites Anwendungsfeld: Von der Pulvermetallurige über die Herstellung von Schmierstoffen, Bleistiften, Kohlebürsten, Bremsbelägen, Dichtungen, bis zur Herstellung von Schmelztiegel für die Gießerei und als Zusatzstoff bei der Herstellung von Korrosionsschutzanstrichen (GRAPHITWERKE KROPFMÜHL AG, undatiert).

Der in den vorliegenden Versuchen verwendete Grafit wurde von den Graphitwerken Kropfmühl AG in Hauzenberg bezogen. Es werden zwei unterschiedliche Sorten verwendet, welche sich nur in der Mahlfeinheit unterscheiden: Grafit MFL und EDM. Die Sorte MFL wurde nur durch Siebung direkt aus aufbereitetem Naturgrafit gewonnen, die Sorte EDM wurde zusätzlich gemahlen. Beide Sorten weisen einen C-Anteil von 90 bis 92 % auf. Die spezifische Oberfläche beträgt für Grafit MFL 1 m²/g und für Grafit EDM 8 m²/g und der mittlere Korndurchmesser d₅0 liegt für Grafit MFL etwa im Bereich von 200 µm und für Grafit EDM zwischen 16 – 21 µm . Die Dichte beträgt für beide Sorten 2,26 g/cm³ (DINKELHUBER 2001). Die Preise betragen für Grafit MFL 850 €/to und für Grafit EDM 1060 €/to bei einer Abnahmemenge von einer Tonne (RATHBERGER 2002). Für die Wärmeleitfähigkeit wird von K&K ASSIOCATES (1997) für reinen Grafit ein Wert von 167 W/mK angegeben.

## 7.1.3.3 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid wird einerseits zur Herstellung von Oxidkeramik, insbesondere für mechanisch, thermisch, chemisch und elektrisch stark belastbare Formstücke, verwendet, andererseits für die Herstellung von Schleifmitteln. Das in den vorliegenden Versuchen verwendete Aluminiumoxid mit dem Markennamen MDS stammt von der Firma Martinswerk GmbH in Bergheim, Deutschland. Es besteht zu 99,8 % aus reinem Aluminiumoxid und weist einen mittleren Korndurchmesser von etwa 110  $\mu$ m gemäß Siebanalyse und eine spezifische Oberfläche von 0,3 bis 0,6 m²/g auf (MAR-TINSWERK 2000). Hergestellt wird das Aluminiumoxid MDS durch Sinterung von Primärkristallen mit einem Durchmesser von 6  $\mu$ m. Die Kosten betragen etwa 500 € pro Tonne (TOEDT, 2000).

Da für die Wärmeleitfähigkeit keine Literaturangaben vorhanden waren, wurde sie an einem Pulver-Wasser-Gemisch mit einer Halbraum-Linienquelle gemessen und anschließend aufgrund des geometrischen Mittels der Volumenanteile zurückgerechnet (siehe auch Abschnitt 7.2.1.9 Messung der Wärmeleitfähigkeit). Diese Methode wird auch für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Bohrklein verwendet und wird in PRIBNOW (1994) näher beschrieben. Aus diesen Messungen resultierte eine Wärmeleitfähigkeit von 30 W/mK. Die Dichte wurde ebenfalls experimentell bestimmt in einem Pyknometer zu 4,06 g/cm<sup>3</sup>.

## 7.1.3.4 Siliziumcarbid

Siliziumcarbid wird aufgrund seiner extremen Härte und Verschleißfestigkeit bevorzugt als Schleif-, Schneid- und Poliermittel sowie als Verschleißschutz für Industrieestriche eingesetzt. Siliziumcarbid weist außerdem eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine niedrige Wärmeausdehnung sowie eine hohe chemische Beständigkeit und eine gute Oxidationsbeständigkeit auf. Es dient deshalb auch als Bestandteil von Keramik- und Feuerfestprodukten, als Füllstoff in Metallen, Kunst- und Baustoffen sowie als Zuschlagstoff in der Metallurgie. Siliziumcarbid wird aus Koks und Quarzmehl in einem elektrischen Widerstandsofen bei einer Temperatur von etwa 2000 °C hergestellt (ESK-SIC GMBH, 2004)

Für die vorliegenden Versuche werden Sorten verwendet, wie sie als Hartstoffe für Estriche und Industriebauten zum Einsatz kommen, da von diesen Sorten eine gute Verträglichkeit mit Zementsuspensionen erwartet wird. Es kommen drei Sorten der Firma ESK-SIC GmbH in Frechen mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen zum Einsatz mit den Bezeichnungen 70/F, 150/F und 240/F. Die Sorte 70/F weist gemäß Siebanalyse des Herstellers einen mittleren Korndurchmesser d<sub>50</sub> von etwa 110 bis 120  $\mu$ m auf, die Sorte 150/F einen mittleren Korndurchmesser von etwa 40  $\mu$ m und die Sorte 240/F einen solchen im Bereich von 30 bis 40  $\mu$ m (ESK-SIC GMBH 2002).

Die Dichte beträgt gemäß Herstellerangaben 3,21 g/cm³ und die Wärmeleitfähigkeit 41 W/mK. Die Kosten betragen bei Abnahmemengen ab einer Tonne 1,38 € pro kg für die Sorten 70/F und 150/F und etwa das 1,5-fache für die Sorte 240/F.

## 7.1.3.5 Stahlfasern

Die untersuchten flexiblen Stahlfasern sind 5 mm und 10 mm lang und 1 mm breit bei einer Mächtigkeit von 24 µm. Sie bestehen aus amorphem Metall mit der Zusammensetzung (Fe,Cr)<sub>80</sub>(P,C,Si)<sub>20</sub> und weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf gegenüber Salzen und Säuren. Sie werden durch schlagartige Abkühlung einer Metalllegierung auf einem wassergekühlten, mit hoher Geschwindigkeit drehenden Rad hergestellt. Eingesetzt werden sie zur Erhöhung der Zugfestigkeit von Mörteln und Beton inkl. Spritzbeton. Zur Verfügung gestellt wurden sie von der Firma DuraPact, Gesellschaft für Faserbetontechnologie mbH, in Berching. Ihre Dichte beträgt 7,2 g/cm<sup>3</sup>, die Wärmeleitfähigkeit ist nicht bekannt. Die Kosten betragen etwa 15 bis 20 €/kg, je nach Abnahmemenge (KRISTOKAT 2002).

### 7.1.4 WEITERE ZUSCHLAGSTOFFE

Nachfolgend werden diejenigen Zuschlagstoffe aufgeführt, die nicht primär einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit dienen, die jedoch aus anderen Gründen erforderlich sind oder eine Verbesserung der Eigenschaften der Zementsuspension bewirken sollen.

## 7.1.4.1 Quarzmehl

Die Hauptaufgabe des Quarzmehls ist die Verhinderung des Festigkeitsrückgangs des Tiefbohrzementes bei Temperaturen über 110 °C. Quarzmehl besteht aus fein gemahlenem Quarzsand und somit aus kristallinem Quarz. Es wird üblicherweise in Dosierungen von 35 bis 40 % BWOC der Zementsuspension zugegeben (AIRD 2002).

Das eingesetzte Quarzmehl wird von Halliburton unter dem Markennahmen SSA-1 vertrieben. Die Dichte wurde im Pyknometerversuch zu 2,65 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Der mittlere Korndurchmesser beträgt etwa 40  $\mu$ m.

## 7.1.4.2 Mikrosilika

Mikrosilika ist ein Nebenprodukt aus der Herstellung von Silikon und Ferrosilikat-Verbindungen. Es entsteht durch die Oxidation und die Kondensation von gasförmigem SiO und besteht zum größten Teil aus amorphem SiO<sub>2</sub> mit weiteren kristallinen Verunreinigungen (NELSON 1990, HÜTTL 2000). Die Mikrosilikapartikel sind fast ausschließlich kugelförmig, mit einem mittleren Korndurchmesser im Bereich von etwa 0,2 µm. Dadurch weist Mikrosilika einen sehr hohe spezifische Oberfläche auf.

Mikrosilika werden bereits seit längerem in Hochleistungsbetonen eingesetzt zur Verbesserung der Festigkeit und der Dauerhaftigkeit. In der Tiefbohrzementindustrie werden Mikrosilika verwendet für Zementationen bei hohen Temperaturen als teilweiser Ersatz des Quarzmehls. Dadurch wird eine bessere Abstufung der Korngrößenverteilungen und somit ein geringerer Wasserbedarf und eine höhere Festigkeit erreicht (NOIK ET AL. 1998). Dabei werden die günstigen rheologischen Eigenschaften aufgrund der sphärischen Kornform sowie der Zwickelfüllereffekt ausgenutzt. Aufgrund des erhöhten Wasserbedarfs durch die hohe spezifische Oberfläche dient Mikrosilika in höheren Dosierungen auch als Zuschlagstoff zur Herstellung von relativ leichten Zementsuspensionen mit hohem Wasseranteil und dennoch hoher Festigkeit (MACCULI 1997). Des weiteren wird Mikrosilika verwendet als Zuschlagstoff zur Reduktion von Sedimentationserscheinungen innerhalb der Zementsuspension ("Anti-Settling Agent", HALLIBURTON 2000).

Das in den Versuchen verwendete Mikrosilika mit dem Namen SilicaLite der Firma Halliburton besteht gemäß Sicherheitsdatenblatt (HALLIBURTON 1998) zu etwa 95 % aus amorphem SiO<sub>2</sub> mit geringen Beimengungen von weiteren Oxiden sowie Silizium und Siliziumcarbid. Die spezifische Oberfläche beträgt 18 bis 22 m<sup>2</sup>/g und die Dichte 2,25 g/cm<sup>3</sup>. Vom Einsatz von Mikrosilika wird eine Verbesserung der Fliesseigenschaften, ein Beitrag zur Reduktion der Sedimentation der schwereren Partikel sowie eine Erhöhung der Festigkeit erwartet.

## 7.1.4.3 Mikrozement

Bei Mikrozement handelt es sich um sehr fein aufgemahlenen Portlandzement. Der mittlere Korndurchmesser beträgt etwa 1 bis 2  $\mu$ m. Dieser Mikrozement wird in der Tiefbohrindustrie verwendet, um leichte und schnellabbindende Zementsuspensionen für die Zementation von oberflächennahen Formationen herzustellen, für Druck-zementationen zum Abdichten von wasserführenden Formationen oder zur Reparatur von undicht gewordenen Zementmänteln.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob durch die Verwendung von Mirkozement die Fliesseigenschaften und das Feststofftragvermögen verbessert werden können. Dabei wird die Wirkung von Mikrozement mit derjenigen von Mikrosilika verglichen. Der verwendete Mikrozement wurde von Halliburton in Celle geliefert und trägt den Markennamen Micro Matrix Cement E. Er weist eine Dichte von 2,98 g/cm<sup>3</sup> auf (RUCH 2001).

## 7.1.4.4 Glasfasern

In der Bauindustrie werden Glasfasern eingesetzt zur Erhöhung der Grünstandsfestigkeit von Betonen, zur Reduktion der Rissbildung von Betonen und Estrichen in der Erstarrungsphase sowie zur Erhöhung der Zugfestigkeit von Betonen und Mörteln. Um eine Alkalibeständigkeit der Fasern zu erreichen, wird die Glasschmelze, aus der die Filamente gezogen werden, mit 16 bis 20 % Zirkondioxid angereichert (PACHOW 1999). Versuche, die an der FORSCHUNGS- UND MATERIALPRÜFUNGSANSTALT BADEN-WÜRTTEMBERG (1996) durchgeführt wurden, bestätigen die positive Wirkung von Glasfasern auf die Biegezugfestigkeit, sie zeigen jedoch auch, dass es bei einer Lagerung der mit Glasfasern verstärkten Probekörper bei 80°C während 14 Tagen wieder zu einer Reduktion der Festigkeit kommt.

In den vorliegenden Versuchen werden Glasfasern mit zwei unterschiedlichen Zielrichtungen eingesetzt: Sie sollen eine Verbesserung der Fliesseigenschaften bzw. des Feststofftragvermögens bewirken, indem sie sich bei Scherbeanspruchung in Fliessrichtung ausrichten und im Stillstand ein Fasergerüst aufbauen. Des weiteren soll durch den Einsatz von Glasfasern eine Erhöhung der Zugfestigkeit bewirkt werden. Es wird sich somit bei Versuchen unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen zeigen, ob die Alkalibeständigkeit auch unter diesen Bedingungen gewährleistet ist.

Es werden 6 mm lange integrale Glasfasern mit der Markenbezeichnung AR-Force 2 eingesetzt, welche von der Firma DuraPact Gesellschaft für Faserbetontechnologie mbH, Haan, geliefert wurden. Diese weisen einen Zirkonoxid-Anteil von mindestens 16 %, eine Rohdichte von 2,68 g/cm<sup>3</sup>, einen E-Modul von 72'000 MPa und eine Zugfestigkeit von 1700 MPa am Spinnfaden auf. Der Filamentdurchmesser beträgt 14  $\mu$ m, und es sind 102 Filamente zu einem Spinnfaden gebündelt (DURAPACT 2000).

### 7.1.4.5 Kohlefasern

Kohlefasern werden eingesetzt, um Kunststoffe, Zement und Bodenbeläge zu verstärken oder elektrisch leitfähig zu machen. Die in diesen Versuchen verwendeten Fasern wurden von der Firma SGL Carbon in Meitingen geliefert. Der verwendete Typ mit der Bezeichnung C10 S006 GLY wird für Brennstoffzellen sowie für die Zementverstärkung eingesetzt. Er weist eine Zugfestigkeit von 2 GPa, einen Elastizitätsmodul von 180 bis 240 GPa und eine Dichte von 1,78 g/cm<sup>3</sup> auf. Die Schlichte, in welche die Fasern eingebettet sind, besteht aus Glyzerin. Die Länge der Fasern beträgt wie bei den Glasfasern 6 mm (SGL CARBON 2002).

Vom Einsatz von Kohlefasern wird analog zum Einsatz von Glasfasern eine Erhöhung der Zugfestigkeit und eine Reduktion der Sedimentation der schwereren Bestandteile in der Zementsuspension erwartet. Zusätzlich wird erhofft, dass Kohlefasern einen Beitrag zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit leisten.

## 7.1.4.6 Steinsalz

Für die Herstellung einer Salzlauge wird gewerbliches Steinsalz (NaCl) der Firma Kali und Salz GmbH verwendet.

### 7.1.5 ANMACHWASSER

Als Anmachwasser wird entionisiertes Leitungswasser verwendet. Für diejenigen Versuche, bei denen größere Wassermengen erforderlich sind (Ringraum-Zementationsversuche), wurde Leitungswasser eingesetzt. Bei einem konkreten Projekt wären die Versuche an der ausgewählten Zementsuspension mit dem vor Ort zur Verfügung stehenden Anmachwasser zu wiederholen.

## 7.2 Voruntersuchungen unter Atmosphärendruck

Als erstes werden im Zementlabor des Instituts für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin Voruntersuchungen bei 80°C und Atmosphärendruck durchgeführt. Diese Untersuchungen sind wesentlich weniger aufwändig als solche unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen und erlauben es, Rezepturen mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffen miteinander und mit einer Basis-Zementrezeptur zu vergleichen. Die ersten Versuche fanden mit Unterstützung der Firma Ätna Energiesysteme in Wildau statt, da diese Firma eine Bohrung mit ähnlichen Anforderungen bezüglich Druck und Temperatur plante.

Bevor die Versuchsergebnisse im einzelnen erläutert werden, werden erst die Durchführung und die Auswertung der Versuche besprochen.

### 7.2.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND -AUSWERTUNG

Die Versuchsdurchführung erfolgt in Anlehnung an die vom AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE herausgegebene Anleitung zur Untersuchung von Tiefbohrzementen (A-MERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1997). Dies gilt insbesondere für das Anmischen, das Konditionieren und für die Bestimmung des Fliessverhaltens.
# 7.2.1.1 Anmischen

Das Anmischen erfolgt in einem Standmixer der Firma Rotor mit variabler Drehzahl von 600 – 12'000 Umdrehungen pro Minute und einer maximalen Leistung von 1000 Watt.

Beim Anmischen hat es sich gezeigt, dass die Zugabe von Entschäumer erforderlich ist, da sonst die Kombination von Salzlauge und Halad 100A zu einer Schaumbildung führt. Das Anmischen wird deshalb wie folgt durchgeführt:

- 1. Zugabe des entionisierten Wassers in den Standmixer
- 2. Rühren bei 700 U/Min.
- 3. Zugabe des Steinsalzes, lösen während 10 Min. bei 700 U/Min.
- 4. Zugabe des Halad 100A, lösen während 3 Min. bei 700 U/Min.
- 5. Zugabe des CFR-3, lösen während 3 Min. bei 700 U/Min.
- 6. Zugabe des HR-12, lösen während 3 Min. bei 700 U/Min.
- 7. Zugabe von 5 Tropfen Entschäumer zur Zerstörung des gebildeten Schaumes, mischen während 3 Min. bei 700 U/Min.
- 8. Erhöhung der Drehzahl auf 4000 U/Min., Zugabe des Zementes mit dem Quarzmehl und den Zuschlagstoffen (trocken vorgemischt)
- 9. Intensiv mischen bei 12'000 U/Min. während 35 Sekunden.

Anschließend wird der Zement dem Mischer entnommen zur weiteren Behandlung im Konsistometer.

Es wird für jeden Versuchsdurchgang jeweils 1 Liter Zementsuspension angemischt.

# 7.2.1.2 Konditionieren

Das Konditionieren im Konsistometer dient dazu, die Zementsuspension auf die Untersuchungstemperatur aufzuheizen und die Scherbelastung, welche die Zementsuspension beim Verpumpen erfährt, nachzubilden. Dies ist deshalb wichtig, da die Scherbelastung Auswirkungen auf die Eigenschaften einer Zementsuspension hat, insbesondere auf die Viskosität.

Das atmosphärische Konsistometer besteht aus zwei runden Behältern mit je 500 ml Inhalt, in welche die Zementsuspension eingefüllt wird. Diese Behälter werden in ein Wasserbad eingesetzt, und in die Behälter wird ein Paddel eingefügt. Die Behälter werden anschließend bei konstanter Drehzahl gedreht, das Paddel wird über eine Feder gehalten, und anhand des Ausschlages dieser Feder kann die Konsistenzentwicklung der Zementsuspension beobachtet werden.

Während des Konditionierens wird das Wasserbad kontinuierlich während 55 Minuten von 27°C auf 80°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird die Zementsuspension für 30 Minuten weiter konditioniert. Dies deshalb, weil die gemessene Temperatur der Temperatur des Wasserbades entspricht und nicht der Temperatur der Zementsuspension. Es soll damit also sichergestellt werden, dass die Zementsuspension ebenfalls eine Temperatur von 80°C aufweist.

# 7.2.1.3 Messung der Viskosität

Die Viskosität wird nach dem Konditionieren der Zementsuspension mit einem Rotationsviskosimeter des Typs "Fann Rheometer Multi-Speed" gemessen. Dieses besteht aus einem äußeren Hohlzylinder, welcher mit variabler Drehzahl gedreht werden kann, und einem inneren Zylinder, welcher mit einer Torsionsfeder verbunden ist. Die Zementsuspension, welche sich im Ringspalt zwischen den beiden Zylindern befindet, wird so einer Scherbelastung ausgesetzt und überträgt entsprechend ihrer Viskosität die Scherspannung auf den inneren Zylinder. Aus der bei einem vorgegebenen Schergefälle übertragenen Scherspannung kann dann auf die Viskosität der Suspension geschlossen werden.

Die Scherspannung wird bei 3, 6, 30, 60, 100, 200 und 300 U/Min. gemessen, und zwar erst in aufsteigender ("ramp-up") und dann in absteigender ("ramp-down") Reihenfolge. Für die Auswertung wird aus beiden Messungen der Mittelwert gebildet. Gemäß GRAY ET AL. (1980), Seite 199, sind die Werte in aufsteigender Reihenfolge beeinflusst von einer möglichen vorhergehenden Vergelung, da die Scherbelastung im Konsistometer relativ gering war, und würden deshalb langfristig bei konstanter Scherbelastung wieder abnehmen. Im Gegensatz dazu sind die Werte in absteigender Reihenfolge beeinflusst von der erfolgten Scherverdünnung bei höchster Drehzahl und würden deshalb langfristig wieder zunehmen. Es ist aber auch möglich, dass die Messwerte vom Sedimentieren eines Teils der Feststoffe beeinflusst werden, was ebenfalls zu einer zunehmenden Scherverdünnung der Suspension führt.

Für die Auswertung wird die Scherspannung gegen das Schergefälle aufgetragen. Durch die Messpunkte wird eine Regressionsgerade gelegt, die Steigung dieser Geraden bezeichnet die plastische Viskosität, der Schnittpunkt mit der x-Achse (Scherspannung) bezeichnet die Fliessgrenze. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die Zementsuspensionen wie Bingham-plastische Flüssigkeiten verhalten, was durch die Messergebnisse weitgehend bestätigt wird.

Auch bei Fluiden, die sich wie Bingham-plastische Flüssigkeiten verhalten, werden bei geringen Schergefällen Abweichungen von einer Geraden beobachtet und die wirkliche Fliessgrenze liegt tiefer als der aus einer Regressionsgeraden durch alle Punkte bestimmte Wert (siehe GRAY ET AL.1980). Da für die Beurteilung des Feststofftragvermögens die Fliessgrenze bei geringen Schergefällen entscheidend ist, schlagen SCOTT ET AL. (2004) vor, die Fliessgrenze aus den Scherspannungsmessungen bei 3 und 6 Umdrehungen pro Minute zu ermitteln. Da es beim dem hier verwendeten Viskosimeter auch möglich war, die Scherspannung bei 30 Umdrehungen pro Minute zu ermitteln, wird die Fliessgrenze mit Hilfe einer Regressionsgerade durch die Messwerte bei 3, 6 und 30 Umdrehungen pro Minute bestimmt. Die auf diese Weise bestimmten Werte sind zuverlässiger, da es sich gezeigt hat, dass die Messwerte bei sehr niedrigen Schergefällen starken Schwankungen unterworfen sind.

Für jede Mischung wird die Viskosität zweimal gemessen, einmal an den Mischungen, die für die Würfel zur Druckfestigkeitsbestimmung hergestellt wurden, und einmal an den Mischungen zur Herstellungen der Zylinder für die Wärmeleitfähigkeitsbestimmung. Für die Auswertung werden die Mittelwerte aus beiden Messungen verwendet.

## 7.2.1.4 Messung der Gelstärke

Die Gelstärke ist ein Maß für das thixotrope Verhalten einer Zementsuspension. In den vorliegenden Versuchen wird die 10-Minuten-Gelstärke gemäß API RP 10B (A-MERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1997) anschließend an die Durchführung der Viskositätsmessung an der gleichen Probe bestimmt. Dazu wird die Zementsuspension erst während 30 Sekunden bei 300 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Gleich danach wird das Viskosimeter ausgeschaltet, so dass sich die Zementsuspension während 10 Sekunden in Ruhe befindet. Danach wird es auf 3 Umdrehungen pro Minute (die kleinste einstellbare Drehzahl) hochgeschaltet und der maximale Ausschlag des Zeigers notiert. Dieser maximale Anzeigewert wird als Maß für die Scherspannung betrachtet, bei welcher das gebildete Gel gebrochen wird. Eine Multiplikation des Anzeigewertes mit dem Faktor 0,51 ergibt die Scherspannung in Pascal. Dieses Vorgehen wird nun mit einer Ruhezeit von 10 Minuten wiederholt. Die Differenz zwischen dem Ergebnis nach 10 Minuten und 10 Sekunden wird als 10-Minuten-Gelstärke bezeichnet.

## 7.2.1.5 Messung der Freiwasserbildung

Zur Beurteilung des Sedimentationsverhaltens der Zementsuspensionen wurde in der ersten Versuchsserie die Freiwasserbildung gemäß API RP 10B (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1997) gemessen. Dazu wurden nach dem Konditionieren 250 ml Zementsuspension in einen Standzylinder gefüllt mit einer 1-ml-Graduierung. Die Höhe des Standzylinders vom Boden bis zur 250 ml-Markierung beträgt etwa 240 mm. Dieser Zylinder wird dann abgedeckt und um 45° geneigt für 2 Stunden in einem Ofen bei 80°C gelagert. Anschließend wird die Menge an freiem Wasser, das sich an der Oberfläche gesammelt hat, gemessen durch Ablesen von Auge und durch Abdekantieren.

Es hat sich aber gezeigt, dass nach dem Einsatz des Additives Halad 100A keine Absonderung von freiem Wasser an der Oberfläche mehr beobachtet werden konnte. Sedimentationsprozesse, welche nach wie vor stattfanden, führten zu einer Entmischung innerhalb der Zementsuspension. Deshalb wurde die Messung der Freiwasserbildung nach der ersten Versuchsserie nicht mehr durchgeführt.

## 7.2.1.6 Herstellung und Hydratation der Prüfkörper

Für die Messung der Druckfestigkeit werden aus der konditionierten Zementsuspension Würfelproben hergestellt mit einer Kantenlänge von 50,8 mm (2 Zoll) und einer gesamten Hydratationszeit von 28 Tagen. Für jede untersuchte Zementsuspension werden mindestens vier Würfel hergestellt.

Die Formen für diese Proben bestehen aus sechs miteinander verschraubten Platten aus Edelstahl. Vor dem Zusammenbau dieser Formen werden die Innenseiten sowie die Kanten leicht mit einem Hochtemperatur-Mehrzweckfett (OKS 420) eingefettet. Dies dient dem Abdichten der Kanten sowie dem späteren einfacheren Ausformen der Würfel.

Die Proben werden erst zur Hälfte mit konditionierter Zementsuspension gefüllt und diese wird dann sorgfältig mit einem Spatel gerührt, um allfällige Luftblasen zu ent-

fernen. Dann erfolgt die vollständige Füllung und nochmaliges Rühren mit einem Spatel. Anschließend werden die Formen in ein Wasserbad (mit gesättigter Salzlauge bei Zementen mit Salzzugabe) bei 80°C gelegt, wo sie 24 Stunden Zeit haben zu Hydratisieren. Danach werden sie ausgeformt und wieder in das Wasserbad zurückgelegt, wo sie 27 weitere Tage verbleiben. Die gesamte Hydratationszeit beträgt somit 28 Tage.

Bei einigen Proben, insbesondere bei Grafit als Zuschlagstoff, hat es sich gezeigt, dass die Proben nach 24 Stunden noch nicht ausreichend fest waren, um ausgeformt zu werden. Diese wurden deshalb für weitere 24 Stunden im Wasserbad gelagert, danach ausgeformt und anschließend noch 26 Tage im Wasserbad bei 80°C gelagert.

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit wurden aus der konditionierten Zementsuspension zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 9,5 cm und eine Höhe von 12 cm hergestellt. Das Probengefäß besteht aus einem Rohr, welches oben und unten durch eine Stahlplatte abgeschlossen wird. Zwischen dem Rohr und den Stahlplatten befinden sich Dichtungen, und die Stahlplatten werden mit Gewindestangen gegeneinander verspannt. Das Rohr wird vor der Befüllung mit einem Silikon-Trennmittel (OKS 1361) eingesprüht, um den späteren Ausbau der Proben zu erleichtern.

Die Gefäße werden erst zur Hälfte mit Zementsuspension gefüllt, die Zementsuspension wird mit einem Spatel gerührt, um Luftblasen zu vermeiden, anschließend wird das Gefäß vollständig gefüllt und die Zementsuspension nochmals gerührt.

Bei einigen Proben wird am unteren Ende ein Kapillarröhrchen mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Länge von 75 mm einzementiert. Dieses Röhrchen wird durch eine 5 mm dicke Gummiplatte, die auf die untere Stahlplatte aufgeklebt ist, gehalten. Damit soll die Qualität der Wärmeleitfähigkeitsmessungen verbessert werden, da dann mit einer Vollraumlinienquelle (VLQ) gemessen werden kann (siehe Abschnitt "Messung der Wärmeleitfähigkeit").

Die Proben zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit werden während 28 Tagen in den Gefäßen in einem Wärmeschrank bei 80°C gelagert. Anschließend werden sie unter Zuhilfenahme einer hydraulischen Presse aus den Gefäßen ausgebaut und bis zur Messung der Wärmeleitfähigkeit in einem Wasserbad (mit gesättigter Salzlauge bei Zementen mit Salzzugabe) bei Raumtemperatur gelagert. Für jede untersuchte Zementsuspension wird eine Probe hergestellt.

Vor der Wärmeleitfähigkeitsmessung muss die ausgebaute Probe präpariert werden. Vom Röhrchen für die VLQ-Messung muss der Überstand abgedreht werden. Die Flächen, die für eine HLQ-Messung (Halbraum-Linienquelle) vorgesehen sind, müssen ausreichend glatt und plan geschliffen werden.

# 7.2.1.7 Messung der Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit wird in einer Druckpresse mit einer Druckaufbaurate von 1,2 kN/s gemäß API Spec 10B (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1997) gemessen. Dabei handelt es sich um eine rechnergesteuerte, automatische Druckprüfmaschine aus der Baureihe ToniNorm der Firma Toni Technik. Die Druckfestigkeit gilt als erreicht, sobald der erste Abfall der Druckspannung eintritt.

Für jede untersuchte Zementmischung werden mindestens vier Würfel abgedrückt. Aus den erhaltenen Werten werden der Mittelwert sowie die Mittelabweichung als Maß für die Streuung ermittelt. Wenn bei einem Würfel offensichtliche Schäden oder Inhomogenitäten (z.B. größere Lufteinschlüsse) auftraten, wurde er für die Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

## 7.2.1.8 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit wurden mit einer Halbraum-Linienquelle (HLQ) oder einer Vollraum-Linienquelle (VLQ) und der Auswerteeinheit TK04 der Firma TeKa, Berlin, vorgenommen (TEKA, undatiert). Das Messprinzip beruht darauf, dass es bei einer Linienquelle in einem unendlich ausgedehnten Raum einen direkten Zusammenhang gibt zwischen der zugeführten Heizleistung (bezogen auf eine Längeneinheit, in W/m), der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Materials und der Temperaturerhöhung der Linienquelle. Anders gesagt: Je höher die Wärmeleitfähigkeit des die Linienquelle umgebenden Materials ist, desto schneller fließt die zugeführte Wärme ab und desto geringer fällt die Erwärmung der Linienquelle aus. Gemessen wird also die Heizleistung und der daraus resultierende Temperaturanstieg. Ein Auswertealgorithmus bestimmt daraus die Wärmeleitfähigkeit. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens sowie des Auswertealgorithmus findet sich bei ERBAS (2001).

Bei der HLQ-Sonde ist der Raum in zwei Hälften geteilt: Die eine Hälfte besteht aus der Probe, die andere aus der Messsonde. Die Messsonde besteht aus einem Plexiglas-Zylinder, auf dessen unteren Fläche ein Metallstab eingelassen ist, der gleichzeitig als Heizquelle und als Temperaturfühler funktioniert (siehe Bild 24). Voraussetzung für eine Messung mit der HLQ-Sonde ist also ein Werkstück aus dem zu untersuchenden Material mit einer ebenen, glatten, ausreichend großen Fläche. Für die Messung wird die Probe mit der Sonde in einen Stativrahmen eingespannt und die Sonde mit einer Presse gegen die Probe gedrückt, um einen ausreichenden Kontakt sicherzustellen (siehe Bild 25).



Bild 24: HLQ-Sonde für die Messung der Wärmeleitfähigkeit (HONARMAND 2002)

Die VLQ-Sonde besteht aus einem Metallstab, welcher in die Probe hineingesteckt wird (siehe Bild 26). Dafür muss in der Probe eine Öffnung vorhanden sein, welche genau dem Außendurchmesser der Sonde (2 mm) entspricht. Da es schwierig ist, ein

entsprechendes Loch in eine Zementprobe gerade zu bohren, ohne Risse im Zement zu erzeugen, wird dafür – wo eine VLQ-Messung vorgesehen wird – ein Metallrohr einzementiert. Bei der Messung wirkt dieses Metallrohr wie eine Vergrößerung der Sonde.

Beim Vergleich von HLQ- und VLQ-Messungen gilt: Messungen mit einer VLQ-Sonde sind eher genauer und erfassen einen größeren Bereich der Probe. Wenn jedoch die Wärmeleitfähigkeit entlang der Achse variiert (z.B. aufgrund von Sedimentationserscheinungen), können bei VLQ-Messungen Probleme entstehen. Außerdem ist die Gefahr, dass aufgrund von Problemen bei der Probenpräparation eine Messung nicht gelingt, bei der VLQ-Sonde wesentlich größer, eine Nachpräparation der Flächen wie bei den HLQ-Messungen ist nicht möglich.



Bild 25: Stativrahmen, eingespannter Probekörper mit HLQ-Sonde sowie Handpresse zum Andrücken der Sonde (HONARMAND 2002)



Bild 26: VLQ-Sonde für die Messung der Wärmeleitfähigkeit (HONARMAND 2002)

Bei allen Proben werden deshalb mindestens am oberen Ende des Zylinders HLQ-Messungen vorgesehen. Bei Proben, wo bei HLQ-Messungen größere Ungenauigkeiten möglich sind – dies gilt für flockige Stoffe wie Grafit oder für Faserstoffe – werden zusätzlich VLQ-Messungen an der unteren Probenhälfte vorgesehen. Ansonsten werden auch am unteren Ende HLQ-Messungen vorgenommen.

Für jeden Wert werden jeweils fünf Messungen durchgeführt. Wenn von diesen Messungen mindestens drei in der Qualität als ausreichend beurteilt werden, wird aus diesen der Mittelwert gebildet. Ansonsten werden weitere Messungen durchgeführt. Wenn auch nach zehn Messungen keine drei ausreichenden Messungen vorliegen, wird der erhaltene Wert aus ein oder zwei Messungen trotzdem aufgenommen, aber als mangelhaft bezeichnet. Dies war jedoch nur bei einer Messung der Fall (4 % Grafit MFL, VLQ-Messung).

# 7.2.1.9 Interpretation der Wärmeleitfähigkeit

Von PRIBNOW (1994) wurden mehrere Verfahren miteinander verglichen, wie aus der Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Minerale auf die Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen geschlossen werden kann. Für isotrope Gesteine hat sich dabei ergeben, dass das geometrische Mittel der Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Minerale, mit dem Volumenanteil als Gewichtung (siehe Gleichung 7), eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten ergibt.

$$\lambda_{GEO} = \prod_{i=1}^{n} \left[ \lambda_{i}^{\phi_{i}} \right]$$
Gleichung 7

 $\lambda_{GEO}$ : Geometrisches Mittel der Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Fraktionen

- λ<sub>i</sub> Wärmeleitfähigkeit der Fraktion i
- $\phi_i$  Volumenanteil der Fraktion i, mit  $\sum i = 1$

Da auch hydratisierte Zementsuspensionen ein Konglomerat von verschiedenen Mineralien darstellen, wird dieser Ansatz zur Bewertung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten auf die Zementsuspensionen übertragen. Dazu wird von folgenden Fraktionen ausgegangen:

- 1. Zementmatrix
- 2. Porenwasser
- 3. Salz
- 4. wärmeleitfähigkeitserhöhender Zuschlagstoff

Zur Zementmatrix wird auch das Quarzmehl gerechnet, da dieses in einem festen Verhältnis zum Zement zudosiert wird und teilweise – insbesondere bei Temperaturen über 110°C – in den Hydratationsprozess mit einbezogen wird. Von Anmachwasser verbleibt nach WEIGLER UND KARL (1989) etwa 25 % als chemisch gebundenes, nicht verdampfbares Wasser. Weitere 10 bis 15 % verbleiben als immobiles Zwischenschichtwasser, welches an die hydratisierten Zementkörner adsorbiert ist und ebenfalls zur Matrix gerechnet wird. In SCHLÜSSLER UND MCEDLOV-PETROSJAN (1990) wird als Wasserbedarf für die vollständige Hydratation ein Wasser/Zementwert von

0,4 angegeben. Aufgrund dieser Überlegungen wird davon ausgegangen, dass von Anmachwasser der Anteil, der einem Wasser/Zementwert von 0,4 entspricht, chemisch gebunden ist und der Rest als Porenwasser zurückbleibt. Zur Matrix dazugerechnet wird auch jener Porenanteil, welcher durch die Volumenreduktion bei der Hydratation des Zementes entsteht ("inneres Schrumpfen"), da dieser Anteil direkt mit dem Anteil an Zement verknüpft ist.

Beim Salz ist nicht eindeutig, welcher Anteil als festes, ausgefallener Salz vorhanden ist, und welcher in Lösung verbleibt. Da der Anteil des Salzes jedoch gering ist, hat ein diesbezüglicher Fehler kaum Auswirkungen auf das Endergebnis.

Folgende Wärmeleitfähigkeiten werden nun den Berechnungen zugrunde gelegt::

	Wärmeleitfähigkeit			
	W/(mK)			
Porenwasser	0,6			
Salz	5,5			
Zuschlagstoffe	Siehe Tabelle 7, Seite 67			

Tabelle 8: Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Zementsuspensionen verwendete Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Fraktionen. Wert für Wasser aus VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (1977), Wert für Salz aus K&K ASSIOCATES (1997)

Die Wärmeleitfähigkeit der Zementmatrix wird mit Hilfe dieser Angaben mit dem Modell des geometrischen Mittels aus den Messergebnissen der Grundrezeptur bestimmt.

## 7.2.1.10 Messung der Sedimentation

Zur Beurteilung des Sedimentationsverhaltens der Zementsuspensionen wurden bei einzelnen Rezepturen Zylinderproben für diesen Zweck hergestellt. Dabei wurde auf die gleiche Art und Weise vorgegangen wie bei der Herstellung der Probekörper zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, die Maße der Zylinderproben waren jedoch andere: Die Hüllrohre wiesen einen Innendurchmesser von 38,3 mm und eine Höhe von 150 mm auf.

Nach Herstellung, Hydratation und Ausbau der Probekörper wurden diese in drei gleich lange Abschnitte gesägt. Von diesen Abschnitten wurde jeweils die Dichte bestimmt. Der Dichtegradient in %/cm' wurde ermittelt, indem die Dichtedifferenz zwischen dem oberen und dem unteren Abschnitt durch die mittlere Dichte des gesamten Probekörpers und durch den Abstand zwischen dem Schwerpunkt des unteren und des oberen Abschnittes (Höhendifferenz) geteilt wurde.

#### 7.2.2 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN AN SALZZEMENTEN

Da vieles dafür spricht, den Bereich der Wärmegewinnung eines UGGW, d.h. den horizontalen Bohrlochabschnitt, im Salzgestein zu erstellen, wird als erstes eine Versuchsserie benutzt und neu ausgewertet, die für eine sechs Kilometer tiefe Bohrung im Salz erstellt wurde (WOLFF UND SCHMID, 2002). Für diese Studie wird als Referenz eine Zementrezeptur verwendet, wie sie für die Zementation im Salzgestein in diesem Teufenbereich standardmäßig eingesetzt wird. Dieser Grundrezeptur werden anschließend mehrere unterschiedliche Zuschlagstoffe zugegeben, von denen eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit erwartet wird. Siliziumcarbid wurde in dieser Studie noch nicht verwendet, die entsprechenden Versuche wurden später ergänzend durchgeführt. Die Gelstärke wurde bei dieser Versuchsserie nicht gemessen.

# 7.2.2.1 Grundrezeptur

Die Grundrezeptur entspricht einer Zementsuspension, wie sie für die konventionelle Zementation in einer Salzformation in diesem Teufenbereich verwendet werden könnte. Sie setzt sich zusammen aus Tiefbohrzement Class G, Quarzmehl (Verhinderung des Festigkeitsrückgangs bei hohen Temperaturen), Salz, einem Wasserbinder (Halad 100A) zur Reduzierung des Wasserverlustes, der Freiwasserbildung und von Sedimentationserscheinungen, einem Dispergiermittel (CFR-3) zur Reduktion der Viskosität sowie einem Verzögerer (HR-12) zur Gewährleistung einer ausreichenden Pumpzeit (siehe Tabelle 9). Der Wasseranteil beträgt 48 %Vol. Bei den Laborversuchen wurde entionisiertes Wasser verwendet.

Zement Class G	kg	1050
SSA-1	kg	386
Halad 100A	kg	10,5
CFR-3	kg	7,5
HR-12	kg	23,5
Salz	kg	120
Frischwasser	I	483
Gesamtvolumen	1	1009
Dichte	kg/l	2,02

Tabelle 9: Zusammensetzung der Grundrezeptur

Für die Untersuchungen im Zementlabor der TU-Berlin wurden an der Grundrezeptur zwei Änderungen vorgenommen, da hier ohne erhöhten Druck und mit Temperaturen nicht über 80°C gearbeitet wird:

- Zugabe von 5 Tropfen Entschäumer zur Vermeidung von Schaumbildung
- Reduktion der Zugabe von Verzögerer HR-12 auf 4,5 g pro Liter Suspension, da ansonsten bei Temperaturen bis 80°C die Hydratation erst nach sehr langer Zeit eintritt.

## 7.2.2.2 Methodisches Vorgehen

Um die untersuchten Zuschlagstoffe möglichst gut miteinander vergleichen zu können, werden jeweils die gleichen Volumenanteile eingesetzt. Dies bedeutet, dass beim gleichen Volumenanteil an Zuschlagstoff der Massenanteil der übrigen Komponenten pro Volumen Suspension identisch bleibt. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Zuschlagstoffe gegeben. Um Trends zu erkennen, werden von den vorgeschlagenen Zuschlagstoffen jeweils drei unterschiedliche Volumenanteile eingesetzt: 2 %, 4 % und zusätzlich 1 % oder 6 % bzw. 8 %, je nachdem, ob bei hohen Dosierungen Probleme zu erwarten sind oder nicht.

Es werden diejenigen Zuschlagstoffe verwendet, die in Abschnitt 7.1.3 beschrieben wurden.

## 7.2.2.3 Messergebnisse und Bewertung der Zuschlagstoffe

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse präsentiert und grafisch dargestellt, nach Zuschlagstoffen geordnet. Gleichzeitig werden die Ergebnisse einer Bewertung unterzogen.

Für die Bewertung ist es wichtig, zu beachten, dass es sich hier vor allem um vergleichende Untersuchungen handelt, da – wie bereits oben erwähnt – die Zudosierung an Verzögerer HR-12 aus versuchstechnischen Gründen reduziert wurde und da die Versuche unter Atmosphärendruck und bei Temperaturen bis 80°C durchgeführt werden. Dies gilt insbesondere für die Viskosität und die Druckfestigkeit, da diese am stärksten von den veränderten Versuchsbedingungen beeinflusst werden. Hier dienen die Werte der Grundrezeptur als Referenzwerte, da davon ausgegangen werden kann, dass die Grundrezeptur die an die Zementsuspension gestellten Erwartungen hinsichtlich Fliesseigenschaften und Druckfestigkeit erfüllt.

#### <u>Grundrezeptur</u>

Die Messergebnisse der Grundrezeptur (auch als Basis-Zementsuspension bezeichnet) sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt. Die Fliesseigenschaften wurden dreimal an neu angemischten Suspension gemessen, um die Zuverlässigkeit der Messwerte beurteilen zu können. Aus diesen Suspensionen wurden zweimal Würfel für die Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit hergestellt und einmal ein Zylinder für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Die Bildung von freiem Wasser in einem Standzylinder wurde ebenfalls untersucht, eine Absonderung von freiem Wasser konnte aber bei keiner Rezeptur nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die plastische Viskosität nur geringen Schwankungen unterworfen ist, im Gegensatz zur Fliessgrenze. Die Mittelwerte der einaxialen Druckfestigkeit weichen ebenfalls nur geringfügig voneinander ab, wobei von Würfel zu Würfel doch erhebliche Schwankungen auftreten (ersichtlich an den gemessenen Abweichungen vom Mittelwert).

Die Wärmeleitfähigkeit der Zementmatrix nach dem Modell des geometrischen Mittels (siehe Abschnitt 7.2.1.9) wird aufgrund der mittleren gemessenen Wärmeleitfähigkeit von 1,18 W/mK mit 1,19 W/mK berechnet. Dieser Wert wird für die nachfolgenden Zementrezepturen verwendet, um die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten mit dem Modell des geometrischen Mittels zu vergleichen.

		1. Mesg.	2. Mesg.	3. Mesg.	Mittelwert			
Fliesseigenschaften								
plastische Viskosität	mPas	238,2	237,0	233,0	236,1			
Fliessgrenze	Ра	7,7	6,3	4,5	6,2			
28-Tage-Druckf	estigkeit		•					
Anzahl Würfel		4	4					
Bruchspan- nung	N/mm²	42,0	44,1		43,1			
Abweichung vom Mittel- wert	N/mm²	2,7	5,1					
Wärmeleitfähigkeit								
oben	W/mK			1,15				
unten	W/mK			1,21				
Mittelwert	W/mK			1,18				

Tabelle 10: Eigenschaften der Basis-Zementsuspension

#### Eisenpulver ASC 300

Die wichtigsten Messergebnisse sind in der Tabelle 11 enthalten. Sie sind auf Bild 27 (Fliesseigenschaften), Bild 28 (Druckfestigkeit) und Bild 29 (Wärmeleitfähigkeit) grafisch dargestellt, wobei dort jeweils die Grundrezeptur als 0-Wert beigefügt wurde.

Die plastische Viskosität bleibt bei Zugabe des Eisenpulvers praktisch unverändert. Die beobachteten Schwankungen können wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden.

Bei der Fliessgrenze hingegen ist eine stetige Abnahme zu beobachten. Eine niedrigere Fliessgrenze bedeutet, dass schwere Schwebstoffe innerhalb der Zementsuspension leichter sedimentieren können. Somit wächst die Gefahr, dass sich das Eisenpulver im unteren Bereich der Zementsäule aufkonzentriert.

Die einaxiale Druckfestigkeit bleibt auch bei höheren Zugaben von Eisenpulver praktisch unverändert. In dieser Hinsicht ist Eisenpulver also sehr positiv zu bewerten. Es kann erwartet werden, dass durch die Zugabe von Eisenpulver auch die Elastizität der ausgehärteten Zementsuspension positiv beeinflusst wird, was aber mit diesen Versuchen nicht nachgewiesen werden kann.

Die Wärmeleitfähigkeit nimmt bei einem geringen Eisenanteil von 1 % leicht ab und steigt dann mit zunehmendem Gehalt an Eisenpulver an, wobei die Zunahme sehr gering ausfällt. Gleichzeitig ist bei steigendem Gehalt an Eisenpulver auch eine zunehmende Differenz zwischen dem oberen und dem unteren Messwert festzustellen, was auf Sedimentationsprozesse des Eisenpulvers innerhalb der Zementsuspension schließen lässt. Der Mittelwert liegt deutlich unter dem mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Wert. Der berechnete Wert liegt im Bereich des Messwertes an der Unterseite der Probe. Eine Anpassung der Wärmeleitfähigkeit des Eisens, so dass die berechneten Werte den gemessenen Mittelwerten entsprechen, würde für Eisen eine Wärmeleitfähigkeit von bloß 9,3 W/mK ergeben.

Anteil Eisenpulver	%Vol.	1	2	4				
	g/I <sub>Suspension</sub>	78,7	157,4	314,8				
Fliesseigenschaften								
plastische Viskosität	mPas	234	268	239				
Fliessgrenze	Pa	3,3	2,4	1,9				
28-Tage-Druckfestigk	eit			1				
Anzahl Würfel		4	3	4				
Bruchspannung	N/mm²	46,8	44,0	43,0				
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²	0,62	3,31	3,86				
Wärmeleitfähigkeit								
oben	W/mK	1,17	1,13	1,16				
unten	W/mK	1,09	1,26	1,34				
Mittelwert	W/mK	1,13	1,19	1,25				

 Tabelle 11: Eigenschaften der Zementsuspension mit Eisenpulver ASC 300



Bild 27: Auswirkungen von Eisenpulver ASC 300 auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension



Bild 28: Auswirkungen von Eisenpulver ASC 300 auf die 28-Tage-Druckfestigkeit.



Bild 29: Auswirkungen von Eisenpulver ASC 300 auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei einem geringen Eisenanteil könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil des Eisens korrodiert ist. Der obere Messwert liegt bei allen Proben im Bereich des Wertes der Grundrezeptur, so dass vermutet werden kann, dass das gesamte Eisenpulver sedimentiert ist.

#### Grafit MFL

Bei der Versuchsserie mit Grafit MFL entstand aufgrund einer verspäteten Lieferung das Problem, dass vom Wasserbinder Halad 100A zwei unterschiedliche Chargen verwendet wurden. Dies könnte Auswirkungen auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension gehabt haben, wobei bei der Grundrezeptur ebenfalls die beiden unterschiedlichen Chargen verwendet wurden und keine Unterschiede bei den Fliesseigenschaften festgestellt wurden. Da hier aber deutliche Unterschiede gemessen wurden, werden die Ergebnisse für die unterschiedlichen Chargen getrennt aufgeführt. Die wichtigsten Messergebnisse sind in der Tabelle 12 enthalten. Sie sind auf Bild 30 (Fliesseigenschaften), Bild 31 (Druckfestigkeit) und Bild 32 (Wärmeleitfähigkeit) grafisch dargestellt, wobei dort jeweils die Grundrezeptur als 0-Wert beigefügt wurde.

Anteil Grafit	%Vol.	2 45,2		4 90,4		6	
	g/I <sub>Suspension</sub>					135,6	
Fliesseigenschaften							
Charge Halad 100A		alte	neue	alte	neue	neue	
plastische Viskosität	mPas	263	378	283	356	310	
Fliessgrenze	Ра	6,6	16,4	2,1	1,8	2,3	
28-Tage-Druckf	estigkeit			1	1		
Anzahl Würfel		4			4	4	
Bruchspan- nung	N/mm²	31,8			31,2	29	
Abweichung vom Mittel- wert	N/mm²	2,83			3,91	0,81	
Wärmeleitfähigkeit							
oben	W/mK		1,42	1,69		2,43	
unten	W/mK		1,55	1,83		2,34	
Mittelwert	W/mK		1,48	1,76		2,38	

Tabelle 12: Eigenschaften der Zementsuspension mit Grafit MFL





Die Messergebnisse der Fliesseigenschaften ergeben ein uneinheitliches Bild. Die plastische Viskosität ist insgesamt höher als bei der Grundrezeptur, wobei die Messergebnisse mit der alten Charge Halad auf eine Zunahme der plastischen Viskosität mit zunehmender Grafit-Dosierung deuten, die Ergebnisse mit der neuen Charge hingegen auf eine Abnahme. Wahrscheinlich ist die große Streuung der Messwerte der plastischen Viskosität gar nicht auf die unterschiedlichen Chargen von Halad zurückzuführen, sondern auf die Tendenz des Grafits, in der Zementsuspension zu sedimentieren. Dies führt zu uneinheitlichen Ergebnissen bei der Viskositätsmessung. Die beobachtete scheinbare Abnahme bei der neuen Charge und bei zunehmenden Grafitgehalten kann somit auf ein zunehmendes Sedimentieren und eine damit einhergehende Verdünnung der Suspension zurückgeführt werden.

Bei der Fliessgrenze ist tendenziell eine Abnahme mit zunehmendem Grafitgehalt zu beobachten, wobei auch hier die Ergebnisse von Sedimentationsprozessen beeinflusst sein können, und andererseits eine niedrige Fliessgrenze die Sedimentation befördert.



Bild 31: Auswirkungen von Grafit MFL auf die 28-Tage-Druckfestigkeit.

Interessanterweise führt schon ein geringer Gehalt an Grafit MFL zu einer erheblichen Reduzierung der einaxialen Druckfestigkeit. Bei einer weiteren Erhöhung des Grafitanteils nimmt die Festigkeit weiter ab, aber nicht mehr so stark.

Was ebenfalls beobachtet wurde, hier aber nicht dargestellt wird, ist die verzögerte Festigkeitsentwicklung der Zementsuspension. Die Zementsuspension mit Grafit MFL waren nach 24 Stunden noch nicht ausreichend ausgehärtet, um aus den Formen ausgebaut werden zu können. Dies war erst nach 48 Stunden der Fall.

Die Wärmeleitfähigkeit konnte durch Zugabe von Grafit MFL deutlich erhöht werden. Sie nimmt im Messbereich fast linear mit dem Grafitgehalt zu und liegt deutlich über den mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Werten. Grafit ist somit für die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit überproportional wirksam, was wahrscheinlich auf die Plättchenstruktur des Grafits zurückzuführen ist. Um mit Hilfe des geometrischen Mittels die "richtige" Wärmeleitfähigkeit zu berechnen, müsste für Grafit eine Wärmeleitfähigkeit von über 14'000 W/mK eingesetzt werden.



Bild 32: Auswirkungen von Grafit MFL auf die Wärmeleitfähigkeit.

Auch hier sind Abweichungen zwischen dem Messwert am oberen und am unteren Ende der Probe festzustellen. Interessanterweise ist bei Grafitgehalten von 2 % und 4 % der Wert am oberen Ende niedriger, während dies bei 6 % umgekehrt ist. Die Unterschiede sind aber sehr gering.

Grafit MFL ist also sehr effizient zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, aber die Festigkeit der erhärteten Zementsuspension nimmt ab, und die plastische Viskosität nimmt zu. Falls diese Erhöhung der plastischen Viskosität und die Reduktion der Festigkeit nicht in Kauf genommen werden können, könnten sie möglicherweise durch Zugabe von Mikrozement, Mikrosilika oder von Glasfasern verbessert werden. Damit könnte auch eine schnellere Erhärtung der Zementsuspension erreicht werden.

#### Grafit EDM

Die wichtigsten Messergebnisse sind in der Tabelle 13 enthalten. Sie sind auf Bild 33 (Fliesseigenschaften), Bild 35 (Druckfestigkeit) und Bild 36 (Wärmeleitfähigkeit) grafisch dargestellt, wobei dort jeweils die Grundrezeptur als 0-Wert beigefügt wurde.

Aus Bild 33 wird ersichtlich, wie der wesentlich feiner gemahlene Grafit EDM zu einer erheblichen Erhöhung der Viskosität wie auch der Fliessgrenze führt. Dabei sind die gemessenen Werte bei 4 % Grafit bereits sehr ungenau, da das Rotationsviskosimeter nicht für die Messung so hoher Viskositäten geeignet ist. Grafitgehalte von über 1 % wären bei dieser Grundrezeptur somit nicht mehr verpumpbar. Um dem zu begegnen, könnte der Gehalt an Dispergiermittel (CFR-3) erhöht werden. Dazu wurde eine Versuchsreihe mit 4 % Grafit EDM und unterschiedlichen Gehalten an CFR-3 durchgeführt (siehe Bild 34).

Aus Bild 34 wird ersichtlich, dass durch eine Erhöhung der Dispergiermitteldosierung eine erhebliche Reduktion der plastischen Viskosität erreicht werden kann. Allerdings ist diese auch bei 15 Gramm pro Liter Zementsuspension immer noch nicht ausreichend, um einen Wert von unter 400 mPas zu erreichen, wie er für das Verpumpen der Zementsuspension erforderlich wäre. Ob dies mit einer weiteren Erhöhung der Dosierung möglich wäre, bleibt zu untersuchen. Zu untersuchen wäre ebenfalls, ob damit keine anderen Eigenschaften der Zementsuspension negativ beeinflusst werden (Druckfestigkeit, Freiwasserbildung, Versteifungszeit, Sedimentation). Zu beachten ist auch, dass das Dispergiermittel einen erheblichen Kostenfaktor darstellt, und dass mit zunehmendem Anteil an Dispergiermittel die Gefahr des Sedimentierens der Feststoffe erheblich zunimmt.

Anteil Grafit	%Vol.	1	2	4				
EDM	g/I <sub>Suspension</sub>	22,6	45,2	90,4				
Fliesseigenschaften								
plastische Viskosität	mPas	352	604	5725				
Fliessgrenze	Ра	12,4	34,4	34,4				
28-Tage-Druckfes	tigkeit							
Anzahl Würfel		4	4	4				
Bruchspannung	N/mm <sup>2</sup>	49,0	38,8	38,6				
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²	1,93	6,06	3,36				
Wärmeleitfähigkeit								
oben	W/mK	1,37	1,44	1,78				
unten	W/mK	1,30						
Mittelwert	W/mK	1,33						

Tabelle 13: Eigenschaften der Zementsuspension mit Grafit EDM



Bild 33: Auswirkungen von Grafit EDM auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension



Bild 34: Zementsuspension mit 4 % Grafit EDM, Auswirkungen der Dosierung von Dispergiermittel CFR-3 auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension



Bild 35: Auswirkungen von Grafit EDM auf die 28-Tage-Druckfestigkeit.



Bild 36: Auswirkungen von Grafit EDM auf die Wärmeleitfähigkeit.

Bei der Druckfestigkeit zeigte sich interessanterweise sogar eine Verbesserung gegenüber der Grundrezeptur bei einem geringen Grafitgehalt. Bei höheren Gehalten an Grafit EDM wird der Wert zwar wieder schlechter, bleibt aber in der Größenordnung der Grundrezeptur. Hier ist der feinere Grafit EDM also gegenüber dem Grafit MFL eindeutig vorteilhafter. Es bleibt allerdings die Frage, ob größere Zugabemengen an Dispergiermittel diesen Vorteil nicht wieder zunichte machen würden.

Grafit EDM entspricht mineralogisch dem Grafit MFL, die Grafitflocken sind jedoch wesentlich feiner gemahlen. Es ist somit zu vermuten, dass bei gleichen Anteilen die Wärmeleitfähigkeit ziemlich genau derjenigen der Proben mit Grafit MFL entspricht. Leider war bei Anteilen von 2 % und 4 % keine Messung am unteren Ende der Probe mit der VLQ-Sonde möglich, da sich bei der Probenpräparation das Röhrchen für das Einführen der Messsonde gelöst hat, was wahrscheinlich auf eine schlechtere Haftung des Röhrchens am Zement zurückzuführen ist. Da die Fliessgrenze dieser Proben sehr hoch liegt, ist nicht zu vermuten, dass es zu Sedimentationserscheinungen kam. Die Werte am oberen Ende der Proben entsprechen auch sehr gut den Mittelwerten der Proben mit gleichen Anteilen an dem grobkörnigeren Grafit EDM. Somit kann angenommen werden, dass diese Werte für die gesamte Probe gelten. Die Messergebnisse liegen auch hier deutlich über den mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Werten.

Grafit EDM bewirkt also eine gleich starke Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wie Grafit MFL, die Abnahme der Druckfestigkeit fällt wesentlich geringer aus, die Viskosität wird jedoch sehr stark erhöht. Die Erhöhung der Viskosität kann durch Zugabe von Dispergiermittel teilweise kompensiert werden, dadurch werden aber neue Nachteile geschaffen wie eine zunehmende Gefahr des Sedimentierens der Feststoffe. Des weiteren bildet das Dispergiermittel auch ein wesentlicher Kostenfaktor.

## Aluminiumoxid MDS

Die wichtigsten Messergebnisse sind in der Tabelle 14 enthalten. Sie sind in Bild 37 (Fliesseigenschaften), Bild 38 (Druckfestigkeit) und Bild 39 (Wärmeleitfähigkeit) grafisch dargestellt, wobei dort jeweils die Grundrezeptur als 0-Wert beigefügt wurde.

Erhöhte Dosierungen des Aluminiumoxides MDS führen zu einer Erhöhung der plastischen Viskosität, wobei die Fliessgrenze nur unwesentlich beeinflusst wird. Gehalte von über 4 % sind somit nicht mehr verpumpbar. Eine erhöhte Dosierung des Dispergiermittels würde die Fliessgrenze herabsetzen und damit die Gefahr der Sedimentation weiter verstärken.

Auf die Druckfestigkeit hat das Aluminiumoxid MDS kaum einen Einfluss, sie bleibt in der Größenordnung derjenigen der Grundrezeptur.

Für die Wärmeleitfähigkeit stimmen bei Aluminiumoxid die gemessenen Werte gut mit den mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Werten überein. Bei den Abweichungen bei 8 % Zudosierung von Aluminiumoxid ist zu berücksichtigen, dass bei starker Sedimentation des Zuschlags die Mittelwertbildung nicht zuverlässig ist.

Die Wärmeleitfähigkeit kann durch Aluminiumoxid erhöht werden, allerdings nur in relativ geringem Masse. Gleichzeitig wachsen bei höheren Anteilen an Aluminiumoxid die Unterschiede zwischen den Messwerten am oberen und am unteren Ende der Probe. Dies deutet auf starke Sedimentationsvorgänge innerhalb der Probe trotz der unveränderten Fliessgrenze. Besonders groß ist dieser Unterschied bei einem Anteil an Aluminiumoxid von 8 %.

Gehalte bis zu 4 % Aluminiumoxid wären somit einsetzbar, der Gewinn bezüglich der Wärmeleitfähigkeit bleibt jedoch sehr gering.

Anteil	%Vol.	2	4	8		
Aluminiumoxid MDS	g/I <sub>Suspension</sub>	81,2	162,4	324,8		
Fliesseigenschaft	en		·			
plastische Viskosität	mPas	351	369	679		
Fliessgrenze	Ра	8.3	6,8	6,0		
28-Tage-Druckfes	tigkeit					
Anzahl Würfel		4	3	4		
Bruchspannung	N/mm <sup>2</sup>	41,5	43,5	38,8		
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²	2,23	3,60	0,94		
Wärmeleitfähigkeit						
oben	W/mK	1,29	1,28	1,20		
unten	W/mK	1,25	1,36	1,57		
Mittelwert	W/mK	1,27	1,32	1,38		

Tabelle 14: Eigenschaften der Zementsuspension mit Aluminiumoxid MDS



Bild 37: Auswirkungen von Aluminiumoxid MDS auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension



Bild 38: Auswirkungen von Aluminiumoxid MDS auf die 28-Tage-Druckfestigkeit.



Bild 39: Auswirkungen von Aluminiumoxid MDS auf die Wärmeleitfähigkeit.

## <u>Siliziumcarbid</u>

Bei Siliziumcarbid wurden zwei unterschiedliche Mahlfeinheiten untersucht mit der Bezeichnung 150/F (feiner) und 70/F (gröber). Die wichtigsten Messergebnisse sind in der Tabelle 15 enthalten. Sie sind auf Bild 40 bis Bild 44 grafisch dargestellt, wobei dort jeweils die Grundrezeptur als 0-Wert beigefügt wurde. Die Wärmeleitfähigkeit wurde für beide Körnungen nur bei einem Volumenanteil von 8 % bestimmt.

Die Ergebnisse auf Bild 40 zeigen deutlich, dass Siliziumcarbid die plastische Viskosität reduziert. Dies ist sicher maßgeblich auf die geringere spezifische Oberfläche im Vergleich zum wesentlich feiner aufgemahlenen Zement zurückzuführen, was auch daraus ersichtlich ist, dass beim gröberen Siliziumcarbid SiC 70/F diese Abnahme deutlich stärker ausfällt als beim feineren SiC 150/F. Beim feineren Siliziumcarbid ist bei Anteilen über 4 Volumenprozent keine Abnahme mehr messbar, obwohl auch hier ja die spezifische Oberfläche der gesamten Feststoffe durch die SiliziumcarbidZugabe weiter abnimmt. Dies könnte auf eine rauere Oberfläche der Siliziumcarbid-Körner zurückzuführen sein.

Anteil Silizium-	%Vol.	2		5		8	
carbid	g/I <sub>Suspension</sub>	64,2		160,5		256,8	
Sorte		70/F	150/F	70/F	150/F	70/F	150/F
Fliesseigenschafte	en						
plastische Viskosität	mPas	191	203	150	185	131	190
Fliessgrenze	Pa	0,9	0,6	0,4	0,4	0,3	0
28-Tage-Druckfest	igkeit		1				
Anzahl Würfel		4	4	4	4	4	4
Bruchspannung	N/mm²	21,6	22,0	25,4	17,9	26,2	18,9
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²	2,2	2,2	5,0	3,2	2,1	2,3
Wärmeleitfähigkei	t						
oben	W/mK					0,88	0,92
unten	W/mK					2,12	1,70
Mittelwert	W/mK					1,50	1,31

Tabelle 15: Eigenschaften der Zementsuspension mit Siliziumcarbid der Körnungen 70/F und 150/F



Bild 40: Plastische Viskosität einer Salzzementsuspension mit unterschiedlichen Anteilen an zwei Sorten Siliziumcarbid



*Bild 41: Fliessgrenze einer Salzzementsuspension mit unterschiedlichen Anteilen an zwei Sorten Siliziumcarbid* 



Bild 42: Einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit von Würfeln aus einem Salzzement mit unterschiedlichen Anteilen an zwei Sorten Siliziumcarbid

Die Fliessgrenze – die bei der Basis-Zementsuspension schon sehr niedrig ist nimmt schon bei geringen Dosierungen an Siliziumcarbid stark ab. Zementsuspensionen mit 8 Volumenprozent Siliziumcarbid weisen keine Fliessgrenze mehr auf und verhalten sich demnach fast wie eine Newtonsche Flüssigkeit, was man auch an den Fliesskurven erkennen kann (siehe Bild 43). Die Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Körnungen sind sehr gering (unterhalb der Messgenauigkeit). Daraus ist zu vermuten, dass bei Siliziumcarbid eine verstärkte Gefahr der Sedimentation der Zementsuspension und des Absetzens der Zuschlagstoffe am Boden besteht.

Die Druckfestigkeit nimmt schon mit geringen Zudosierungen an Siliziumcarbid (2 Volumenprozent) stark ab auf etwa die Hälfte des Wertes der Basis-Zementsuspension und bleib bei einer weiteren Erhöhung der Zudosierung auf diesem niedrigen Wert. Hier können auch keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlichen Körnungen beobachtet werden. Es hat sich allerdings beim Ausbau der Würfel für die Bestimmung der Druckfestigkeit gezeigt, dass diese nicht homogen sind. An der Oberfläche hat sich bei einigen Würfeln eine bräunliche, 3 bis 5 Millimeter dicke pastöse Schicht gebildet, bei anderen hat sich etwa in der Mitte ein nicht durchgehender Riss gebildet. Die erste Erscheinung ist wohl auf die Sedimentation der gesamten Zementsuspension zurückzuführen, die zweite auf ein Absetzen des schwereren Zuschlags im erhärtenden Zement. Da bei der gleichen Zementsuspension beide Erscheinungen an verschiedenen Würfeln auftraten und außerdem die Dichte der Würfel sehr unterschiedlich war, kann davon ausgegangen werden, dass beim Anmischen keine homogene Zementsuspension erreicht wurde (rasches Absetzen des schwereren Zuschlags beim Anmischen). Bei der Bestimmung der Druckfestigkeit hat sich eine große Streuung der Werte ergeben. Daraus kann geschlossen werden, dass die geringen Festigkeitswerte vor allem auf die Inhomogenitäten der Probekörper zurückzuführen sind.



Bild 43: Fliesskurve einer Salzzementsuspension mit 8 % Siliziumcarbid 150/F

Die Wärmeleitfähigkeit wurde nur an Probekörpern mit 8 Volumenprozent Siliziumcarbid gemessen. Dabei wurden sehr große Differenzen zwischen der Wärmeleitfähigkeit am oberen und am unteren Ende der Probekörper festgestellt, was auf eine starke Sedimentation des Zuschlags hindeutet. Die Wärmeleitfähigkeit am oberen Ende der Probekörper war sogar deutlich geringer als diejenige der Basis-Zementsuspension. Die Sedimentation des Zuschlags scheint somit zu einer Eindickung der Zementsuspension am unteren Ende und zu einer Verdünnung am oberen Ende zu führen. Dieser Effekt tritt bei beiden untersuchten Körnungen auf, bei der feineren allerdings weniger stark ausgeprägt.

Bei der gröberen Körnung wird eine höhere mittlere Wärmeleitfähigkeit errechnet als bei der feineren. Es ist allerdings fraglich, ob der Mittelwert aus dem oberen und dem unteren Messwert wirklich der mittleren Wärmeleitfähigkeit entspricht. Denn die Bildung eines Mittelwertes geht davon aus, dass die Konzentration an Siliziumcarbid von oben nach unten gleichmäßig zunimmt, und dies dürfte – vor allem bei der gröberen Körnung – kaum gegeben sein. Die mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Werte liegen zwischen dem oberen und dem unteren Messwert. Das geometrische Mittel scheint also eine plausible Möglichkeit für die Prognose der Wärmeleitfähigkeit darzustellen, auch wenn eine genauere Beurteilung aufgrund der großen gemessenen Abweichungen der Messwerte oben und unten schwierig ist.



Bild 44: Wärmeleitfähigkeit eines Salzzementes mit 8 %Vol. Siliziumcarbid unterschiedlicher Korngrößenverteilungen

Um Siliziumcarbid als Zuschlagstoff verwenden zu können, muss also die Zusammensetzung der Zementsuspension soweit verbessert werden, dass eine homogene, gleichmäßige Mischung erreicht und eine Sedimentation des Zuschlags verhindert wird.

## Stahlfasern

Die wichtigsten Messergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengestellt. Mit dem von uns verwendeten Rotationsviskosimeter mit einem Ringspalt von 1,17 mm ist es leider nicht möglich, Viskositäten von Zementsuspensionen mit den Fibra-Flex-Stahlfasern zu messen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die Stahlfasern in Strömungsrichtung ausrichten und damit die Viskosität bei den geringen untersuchten Anteilen kaum beeinflussen. Jedoch besteht die Gefahr, dass die Funktion der Ventile des Pumpenequipments beeinträchtigt wird.

Es war nur bei einer Probe möglich, auch Würfel zur Messung der Druckfestigkeit zu erstellen. Die Ergebnisse liegen etwa im Bereich der Festigkeit der Grundrezeptur. Der eigentliche Zweck der Stahlfasern ist die Erhöhung der Zugfestigkeit und die Vermeidung von Schwindrissen von Zementmörteln. Dies ist jedoch nicht der Schwerpunkt dieser Untersuchungen.

Die Wärmeleitfähigkeit lag bei den untersuchten Dosierungen im Bereich derjenigen der Grundrezeptur, es konnte keine Erhöhung festgestellt werden. Dies ist überraschend und deutet darauf hin, dass die Wärmeleitfähigkeit der Legierung, aus welcher die Stahlfasern bestehen, selbst sehr gering ist. Leider liegen diesbezüglich keine Aussagen vor.

Außerdem wurde bei der Herstellung der Probekörper festgestellt, dass die Stahlfasern eine starke Tendenz haben, sich abzusetzen. An den ausgehärteten Probekörpern konnten oben jeweils keine Fasern beobachtet werden, während unten eine Anhäufung beobachtet werden konnte.

Länge Fasern	mm	5	5	10	10	
Anteil Fasern	%Vol.	0,5	1	0,5	1	
	g/I <sub>Suspension</sub>	36	72	36	72	
28-Tage-Druckfest	igkeit					
Anzahl Würfel			5			
Bruchspannung	N/mm²		42,9			
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²		1,15			
Wärmeleitfähigkeit						
oben	W/mK	1,04		1,16	1,15	
unten	W/mK	1,10	1,20	1,15	1,16	
Mittelwert	W/mK	1,07		1,15	1,15	

 Tabelle 16: Eigenschaften des Zementes mit Stahlfasern FibraFlex

Aus diesen Messergebnissen muss also gefolgert werden, dass mit den untersuchten Stahlfasern kein Beitrag an die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit erzielt werden kann. Daraus kann man schließen, dass wohl die Stahlfasern selbst nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, was wahrscheinlich durch die Legierungszusätze und die amorphe Struktur der Fasern erklärt werden kann.

# 7.2.2.4 Bewertung

Mit reinem Eisenpulver (ASC 300) war auch bei einem Volumenanteil von 4 %, was 314 g Eisenpulver pro Liter Suspension bedeutet, nur eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit auf einen mittleren Wert von 1,25 W/mK zu erreichen, was deutlich unter dem mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Wert lag. Außerdem waren bei Eisenpulver verstärkt Sedimentationserscheinungen zu beobachten. Bezüglich Fliesseigenschaften und Druckfestigkeit wäre Eisenpulver durchaus einsetzbar, doch führt es auch zu einer Dichteerhöhung der Zementsuspension, die unter Umständen problematisch sein kann beim Verpumpen. Die Gefahr der Sedimentation könnte durch Zugabe von Mikrosilika oder anderen Feinststoffen bekämpft werden, doch aufgrund des geringen Beitrages von Eisen zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und des hohen Preises wird von weiteren Untersuchungen mit Eisenpulver abgesehen.

Mit Aluminiumoxid (MDS) kann eine Wärmeleitfähigkeit erreicht werden, die bei einem Volumenanteil von 4 % (162 g pro Liter Suspension) geringfügig über jener von Eisenpulver liegt. Bei einer Zugabemenge von acht Volumenprozent (325 g pro Liter Suspension) kann ein Wert von etwa 1,4 W/mK erreicht werden. Hier gab es eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten. Aluminiumoxid führt jedoch zu einer Erhöhung der plastischen Viskosität. Bei Aluminiumoxid macht sich auch eine verstärkte Neigung zur Sedimentation bemerkbar. Diese ist jedoch wesentlich weniger ausgeprägt als bei Eisenpulver und könnte möglicherweise – ebenso wie die starke Erhöhung der Viskosität – durch Zugabe von geringen Mengen an Mikrosilika gemindert werden. Die Druckfestigkeit nimmt mit höheren Gehalten an Aluminiumoxid nur leicht ab. Da die gemessene Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit gering und die Erhöhung der plastischen Viskosität unerwünscht ist, wird von weiteren Untersuchungen abgesehen.

Die höchsten Wärmeleitfähigkeiten konnten mit den Plättchengrafiten EDM und MFL erzielt werden. Bei einem Volumenanteil von 4 % (90 g pro Liter Suspension) konnte bei Grafit EDM ein Wert von 1,78 W/mK (allerdings basierend auf nur einer Messung oben), bei Grafit MFL ein Wert von 1,76 W/mK erreicht werden. Bei Grafit MFL war sogar bei einem Volumenanteil von 6 % (136 g pro Liter Suspension) ein Wert von 2,4 W/mK erzielt worden. Diese Messwerte liegen deutlich über den berechneten Werten. Plättchengrafit erweist sich somit als sehr effizient zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, besitzt jedoch auch Nachteile wie eine Erhöhung der Viskosität und eine Reduzierung der Druckfestigkeit. Die Erhöhung der Viskosität ist bei Grafit MFL noch vertretbar und erheblich geringer als beim feinkörnigeren Grafit EDM, wo die plastische Viskosität bei höheren Dosierungen sehr stark zunimmt. Versuche mit erhöhten Zudosierungen an Dispergiermittel haben gezeigt, dass damit die Viskosität reduziert werden kann, es besteht jedoch die Gefahr, dass damit andere Eigenschaften wie die Homogenität der Zementsuspension und die Druckfestigkeit negativ beeinflusst werden. Hohe Zugabemengen an Dispergiermittel stellen des weiteren einen erheblichen Kostenfaktor dar.

Die Druckfestigkeit wird durch Grafit MFL erheblich stärker reduziert als durch Grafit EDM, und zwar bei einem Volumenanteil von 4 % auf 31 N/mm<sup>2</sup> im Gegensatz zu Grafit EDM mit 39 N/mm<sup>2</sup>. Eine weitere Erhöhung der Grafitzudosierung beeinflusst die Druckfestigkeit nur noch geringfügig. Außerdem erfolgte bei Grafit ein verzögertes Aushärten der Zementsuspension. Die Proben waren bei Atmosphärendruck und 80°C erst nach etwa 48 Stunden fest (dies gilt für Grafit EDM und MFL).

Ist die Reduzierung der Druckfestigkeit zu tolerieren, kann die Verwendung von Grafit MFL empfohlen werden. Bei kriechenden Formationen wie Salzgestein dürfte die verzögerte Festigkeitsentwicklung ein Problem darstellen. Dies könnte wahrscheinlich durch die Zugabe von feinstgemahlenem Zement ausgeglichen werden. Damit könnte möglicherweise auch die Endfestigkeit erhöht werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Kombination von geringen Anteilen an feinkörnigem Grafit EDM mit größeren Anteilen von Grafit MFL, um die Korngrößenverteilung zu optimieren. Eine Kombination wäre sinnvoll, da Grafit MFL die Fliessgrenze reduziert, während Grafit EDM die Fliessgrenze erhöht. Aus diesen Gründen werden mit Grafit vertiefte Untersuchungen durchgeführt. Außerdem sind die Ergebnisse unter In-Situ-Bedingungen zu verifizieren.

Mit Siliziumcarbid kann bei einer Zudosierung von 8 Volumenprozent eine Wärmeleitfähigkeit von etwa 1,5 W/mK erreicht werden, was deutlich über jener mit Aluminiumoxid liegt. Dieser Wert entspricht dem mit Hilfe des geometrischen Mittels berechneten Wert. Es wurde jedoch eine starke Abweichung zwischen dem Messwert an der Oberseite und an der Unterseite der Probe festgestellt. Der Wert liegt auch unter jenem für Grafit. Die plastische Viskosität wird durch Siliziumcarbid positiv beeinflusst, wobei jedoch auch die Fliessgrenze stark reduziert wird. Damit einher geht eine starke Tendenz zum Sedimentieren der Zuschlagstoffe. Dies führt dazu, dass die ausgehärtete Zementsuspension nicht mehr homogen ist, was wiederum eine deutliche Reduktion der einaxialen Druckfestigkeit bewirkt.

Da jedoch Siliziumcarbid bezüglich Wärmeleitfähigkeit und plastischer Viskosität sehr positiv zu bewerten ist, da auch bei Aluminiumoxid eine starke Sedimentation beobachtet wurde und da Siliziumcarbid eine geringere Dichte aufweist als Aluminiumoxid, wird Siliziumcarbid für die weiteren Untersuchungen als Alternative zu Grafit verwendet, in der Hoffnung, das Problem der starken Sedimentation in den Griff zu bekommen.

# 7.2.3 UNTERSUCHUNGEN ZUR OPTIMIERUNG EINER ZEMENTSUSPENSION MIT GRAFIT ALS ZUSCHLAGSTOFF

Aufgrund der in den ersten Versuchen gewonnenen Erkenntnisse werden nun verschiedene Strategien verfolgt, um die Fliesseigenschaften, die Sedimentationsneigung sowie die Festigkeit von Zementsuspensionen mit Grafit als Zuschlagstoff zu verbessern. Dabei wird von einem Grafitanteil von 6 Volumenprozent ausgegangen, welcher für eine Wärmeleitfähigkeit von 2 W/mK ausreicht. Folgende Strategien werden untersucht:

- 1. Kombination von Grafit MFL und EDM
- 2. Zugabe von Mikrosilika und Mikrozement im Vergleich
- 3. Veränderung des Wassergehaltes
- 4. Zugabe von Glasfasern

# 7.2.3.1 Kombination von Grafit MFL und EDM

Da Grafit EDM eine starke Viskositätserhöhung bewirkte, aber gleichzeitig auch eine Erhöhung der Fliessgrenze, während Grafit MFL zu einer Reduktion der Fliessgrenze führte, soll nun eine Kombination von beiden Grafitkörnungen untersucht werden. Die Idee dabei ist, dass eine Verbesserung der Korngrößenverteilung auch eine Verbesserung der Eigenschaften der Zementsuspension bewirken könnte. Diese Untersuchungen werden ausgehend von den oben beschriebenen ebenfalls an Salzzementen durchgeführt. Es wird von einem Gesamtgrafitgehalt von 6 Volumenprozent ausgegangen und der Anteil der beiden Körnungen variiert. Die Ergebnisse sind auf Bild 45 bis Bild 47 ersichtlich.

Bis zu einem Anteil von 1 %Vol. an der Zementsuspension (ein sechstel des Grafitanteils) bewirkt der feinere Grafit EDM nur eine geringe Zunahme der plastischen Viskosität. Bei höheren Anteilen nimmt die plastische Viskosität allerdings deutlich zu, bei einem Anteil von 2 %Vol. an der Zementsuspension (ein Drittel des Grafitanteils) beträgt sie bereits etwa das Doppelte der plastischen Viskosität einer Zementsuspension, die nur den gröberen Grafit MFL enthält.



Bild 45: Fliesseigenschaften einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit, Variation des Anteils an feinerem Grafit EDM



Bild 46: Einaxiale Druckfestigkeit von Würfeln aus einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit, Variation des Anteils an feinerem Grafit EDM

Die einaxiale Druckfestigkeit kann erhöht werden, allerdings nur geringfügig. Die Zunahme liegt im Bereich der Genauigkeit der Messwerte, kann also nicht als gesichert betrachtet werden.

Gleichzeitig bewirkt die Zugabe von feinerem Grafit aber eine deutliche Reduktion der Fliessgrenze. Wie bereits erwähnt, erhöht eine niedrige Fliessgrenze die Gefahr der Sedimentation der Zementsuspension (Bildung von freiem Wasser an der Oberfläche oder Entmischung der Zementsuspension). Die Freiwasserbildung wurde zwar nicht gemessen, aber analoge Beobachtungen können an den Würfeln für die Druckfestigkeitsbestimmung gemacht werden: Die Höhe der Zementwürfel nach der Hydratation hat ebenfalls aufgrund von Sedimentationsprozessen abgenommen, und hier ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Fliessgrenze und der Abnahme der Würfelhöhe festzustellen (siehe Bild 47). Abweichungen von der beobachteten Tendenz, die wahrscheinlich auf Unterschiede beim Anmischen zurückzuführen sind, werden sowohl bei der Fliessgrenze als auch bei der Würfelhöhe in analoger Weise gemessen.



Bild 47: Zusammenhang zwischen der Fliessgrenze und der Höhe eines Zementwürfels bei einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit und bei Variation des Anteils an feinerem Grafit EDM

Der Zusammenhang zwischen Fliessgrenze und Sedimentation nimmt allerdings mit steigendem Anteil an feinerem Grafit EDM ab. Diese Abnahme ist sehr wahrscheinlich auf die starke Zunahme der plastischen Viskosität bei höheren Anteilen an Grafit EDM zurückzuführen, da ja auch die plastische Viskosität einen Einfluss auf Sedimentationsprozesse hat.

Daraus kann geschlossen werden, dass ein teilweiser Ersatz des gröberen Grafits MFL durch den feineren Grafit EDM nicht sinnvoll ist, da die sehr geringe Zunahme der Festigkeit mit einem zunehmenden Auftreten von Sedimentationserscheinungen erkauft wird, abgesehen von der Zunahme der plastischen Viskosität und damit des Fliesswiderstandes.

# 7.2.3.2 Zugabe von Mikrosilika oder Mikrozement

Alle nachfolgend aufgeführten Untersuchungen fanden an Zementsuspensionen ohne Salz statt. Dies deshalb, weil die Ringraum-Zementationsversuche sowie die Versuche in einem Autoklaven nicht an Zementsuspensionen mit Salz durchgeführt werden können (Korrosionsgefahr), und da die nachfolgenden Untersuchungen als Vorbereitung auf diese Untersuchungen dienen. Auf die Zudosierung des Verzögerers wurde ebenfalls verzichtet, da sonst erfahrungsgemäß ein Ausformen der Zementwürfel nach längstens 48 Stunden nicht möglich gewesen wäre.

Die Zusammensetzung der Zementsuspension bleibt aber ansonsten identisch mit den Salzzementen, der Volumenanteil an gelöstem Salz wurde durch einen höheren Wasseranteil ersetzt. Der Wasseranteil beträgt dann 51 Volumenprozent (510 ml pro Liter Suspension).

Der Volumenanteil Grafit MFL beträgt 6 %. Das Quarzmehl wird stufenweise, in Schritten von 0,5 % Vol. bezogen auf das Gesamtvolumen (jeweils 11,8 g Mikrosilika) durch Mikrosilika ersetzt. Vergleichsweise wird der Tiefbohrzement Class G durch Mikrozement ersetzt, hier in Schritten von 1 Volumenprozent (jeweils 30 g Mikrozement).



Bild 48: Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika oder Mikrozement zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die plastische Viskosität.



Bild 49: Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika oder Mikrozement zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die Fliessgrenze.

Sowohl die Zudosierung von Mikrosilika als auch die Zudosierung von Mikrozement reduzieren die plastische Viskosität. Die Reduktion fällt bei Mikrozement stärker aus als bei Mikrosilika.

Die Fliessgrenze wird durch die Zugabe von Mikrosilika deutlich erhöht, während Mikrozement die Fliessgrenze ehre zu reduzieren scheint. Die Fliessgrenze ist wichtig, um Sedimentationserscheinungen vorzubeugen.

Die Gelstärke nimmt sowohl bei zunehmender Mikrosilika-Dosierung als auch bei Zugabe von Mikrozement etwa in gleichem Maße zu. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Feinstpartikel als Keimlinge für die Hydratation dienen.



Bild 50: Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika oder Mikrozement zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die 10-Minuten-Gelstärke.



Bild 51: Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit.

Die 28-Tage-Druckfestigkeit nimmt bei Zugabe von Mikrosilika deutlich zu. Bei den geringsten Mikrosilika-Zudosierungen wurde zwar erst eine Abnahme der Festigkeit beobachtet, dabei ist aber zu beachten, dass der Messwert ohne Feinststoffe eine hohe Streuung mit einer Mittelabweichung von  $\pm$  3 N/mm<sup>2</sup> aufweist. Die übrigen Messwerte weisen bloß eine Streuung von  $\pm$  1,5 N/mm<sup>2</sup> auf. Bei der Zugabe von Mikrozement ist keine Zunahme zu beobachten.

Mikrosilika beeinflusst also sowohl die Fliesseigenschaften als auch die Festigkeit positiv. Dies dürfte vor allem auf einen Zwickelfüller-Effekt zurückzuführen sein, welcher zu einer besseren Verteilung des Anmachwassers führt. Bei höheren Anteilen an Mikrosilika dürfte allerdings die größere benetzte Oberfläche wieder zu einem Anstieg der Viskosität führen, wie dies bei einer Zudosierung von 45 g/l Suspension bereits sichtbar wird.

Mikrozement beeinflusst die Fliesseigenschaften ebenfalls günstig. Da aber Mikrozement nicht zu einer Zunahme der Fliessgrenze führt und eine Erhöhung der Fliessgrenze angestrebt wird, um Sedimentationserscheinungen vorzubeugen, und da die Zugabe von Mikrosilika gegenüber Mikrozement auch bezüglich der Festigkeit besser abschneidet, wird der Verwendung von Mikrosilika der Vorzug gegeben. Da bei der plastischen Viskosität ein Minimum bei einer Dosierung von 35 g Mikrosilika pro Liter Suspension (1,5 %Vol.) gemessen wurde, wird diese Dosierung als Optimum betrachtet und als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen verwendet.

## 7.2.3.3 Beeinflussung durch den Wassergehalt

Auch hier wird von einer Zementsuspension mit einem Gehalt an Grafit MFL von 6 Volumenprozent ausgegangen.

Da sich die Zudosierung von Mikrosilika als günstig erwiesen hat, wird weiter von einem Anteil an Mikrosilika von 1,5 Volumenprozent oder 35 g pro Liter Suspension ausgegangen.

Der Wasseranteil wird in zwei Schritten erhöht, der Anteil der übrigen Stoffe wird jeweils proportional reduziert.



Bild 52: Einfluss des Wassergehaltes auf eine Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL bezüglich der Fliesseigenschaften, der 10-Minuten-Gelstärke und der einaxialen 28-Tage-Druckfestigkeit.

Die Ergebnisse zeigen, dass die plastische Viskosität, die Fliessgrenze und die Gelstärke sehr stark durch den Wassergehalt beeinflusst werden. Bei Wassergehalten von 560 g/l oder mehr ist die Fliessgrenze gleich null, und die Viskosität beträgt nur noch ein Drittel des Wertes bei einem Wassergehalt von 510 g/l. Deshalb muss befürchtet werden, dass bei Wassergehalten von über 540 g/l keine stabile Zementsuspension mehr erreicht werden kann und dass starke Sedimentationsprozesse auftreten. Dann wäre zu befürchten, dass sich der Grafit im horizontalen Bereich der Bohrung am Boden absetzt.

Die einaxiale Druckfestigkeit wird durch die Erhöhung des Wassergehaltes weniger stark beeinflusst als die Fliesseigenschaften. Aber auch diese nimmt bei einer Erhöhung des Wassergehaltes von 510 ml auf 560 ml pro Liter Suspension um über 20 % ab. Eine Bildung von freiem Wasser in den Würfelformen wie bei den Salzzementen konnte hier allerdings nicht beobachtet werden.

#### 7.2.3.4 Beeinflussung durch die Zudosierung von Glasfasern

Die Untersuchungen mit Glasfasern finden an der Zementsuspension mit dem mittleren Wassergehalt aus der vorhergehenden Untersuchung statt (535 g/l Suspension), da bei dieser eine deutliche Reduktion der plastischen Viskosität unter den Wert von 300 mPas erreicht wurde, die Fliessgrenze und die Druckfestigkeit aber noch nicht übermäßig abgenommen haben. Es werden 30 und 40 g Glasfasern pro Liter Suspension zudosiert. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass Glasfaseranteile von 50 g/l Suspension bereits zu Problemen beim Anmischen führen.



Bild 53: Einfluss der Zudosierung von Glasfasern auf eine Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL bezüglich der Fliesseigenschaften, der 10-Minuten-Gelstärke und der einaxialen 28-Tage-Druckfestigkeit

Eine Zudosierung von 30 g Glasfasern pro Liter Suspension führt zu einer merklichen Reduktion der plastischen Viskosität um 17 % von 210 mPas auf 175 mPas. Die Fliessgrenze wird kaum verändert. Die Gelstärke nimmt leicht zu.

Bei einer weiteren Erhöhung des Anteils an Glasfasern scheinen sich die Fliesseigenschaften wieder zu verschlechtern: Bei 40 g pro Liter Suspension nimmt die plastische Viskosität leicht, die Fliessgrenze deutlich und die Gelstärke sehr stark zu, was zu einer Erhöhung des Fliesswiderstandes führen würde.

Die einaxiale Druckfestigkeit nimmt mit zunehmendem Anteil an Glasfasern annähernd linear ab um etwa 1 N/mm<sup>2</sup> pro 10 g Glasfasern. Wahrscheinliche Ursache: Die Glasfasern bilden Störungen in der Zementmatrix, und aufgrund der kurzen Länge reicht die Einbindung wahrscheinlich nicht aus, um Spaltzugrisse zu überbrücken.

Bei Glasfasern muss auch vermutet werden, dass sie nicht langfristig stabil sind, sondern allmählich abgebaut werden. Da sie aber die Fliesseigenschaften positiv beeinflussen und einen wirkungsvollen Beitrag zu einer stabilen Zementsuspension leisten, wird die Verwendung von 30 g Glasfasern pro Liter Suspension positiv beurteilt.

# 7.2.4 UNTERSUCHUNGEN ZUR OPTIMIERUNG EINER ZEMENTSUSPENSION MIT SILIZIUM-CARBID ALS ZUSCHLAGSTOFF

Das Hauptproblem bei Siliziumcarbid als Zuschlagstoff stellt die starke Neigung zur Sedimentation dar. Deshalb wird der Schwerpunkt bei den nachfolgend aufgeführten Untersuchungen auf Maßnahmen zur Verhinderung der Sedimentation gelegt. Folgende Ansätze werden verfolgt:

- 1. Zugabe von Mikrosilika
- 2. Zugabe von Glasfasern
- 3. Reduktion des Wassergehaltes
- 4. Veränderung der Korngrößenverteilung von Siliziumcarbid (Untersuchung von verschiedenen Körnungen)

Gleichzeitig wird der Anteil an Siliziumcarbid erhöht, um wie bei Grafit eine Wärmeleitfähigkeit von 2 W/mK zu erreichen.

#### 7.2.4.1 Zudosierung von Mikrosilika

Da die gröbere Körnung SiC 70/F günstigere Fliesseigenschaften aufwies und bezüglich Festigkeit und Fliessgrenze keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden konnten, werden die folgenden Untersuchungen mit der Körnung 70/F weitergeführt. Ebenfalls wird, da die Versuche zur Vorbereitung der Ringraum-Zementationsversuche und der Untersuchungen im Autoklaven dienen, im weiteren auf die Zugabe von Salz verzichtet.

Als erstes wird Mikrosilika einer Zementsuspension mit 6 Volumenprozent Siliziumcarbid zudosiert, in der Hoffnung, auch hier eine positive Beeinflussung der Fliessund Festigkeitseigenschaften feststellen zu können.

Bei dem untersuchten Siliziumcarbid kann jedoch durch die Zudosierung von Mikrosilika keine Verbesserung der Fliesseigenschaften erzielt werden. Dies liegt wohl daran, dass das Siliziumcarbid bereits selbst einen hohen Feinkornanteil aufweist. Die Fliessgrenze wird jedoch erhöht, was einen positiven Beitrag gegen die Sedimentation leisten kann.

Die einaxiale Druckfestigkeit wird durch die Zugabe von Mikrosilika positiv beeinflusst, allerdings in sehr geringem Maße.

Da die Sedimentationsgefahr bei Siliziumcarbid ziemlich groß ist und Mikrosilika einen positiven Beitrag zur Vermeidung von Sedimentation leistet, wird im weiteren eine Zudosierung von geringen Mengen Mikrosilika (34 g pro Liter Suspension) vorgesehen.



Bild 54: Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika auf eine Zementsuspension mit 6 %Vol. Siliziumcarbid bezüglich der Fliesseigenschaften, der 10-Minuten-Gelstärke und der einaxialen 28-Tage-Druckfestigkeit

## 7.2.4.2 Zudosierung von Glasfasern

Hier wird von einer Zementsuspension mit 6 Volumenprozent Siliziumcarbid und 34 g Mikrosilika pro Liter Suspension ausgegangen. Es werden 30 g Glasfasern pro Liter Suspension zudosiert, der Anteil der übrigen festigkeitsbildenden Zuschlagstoffe (Zement, Quarzmehl) wird entsprechend reduziert.

Die Auswirkungen der Zudosierung von Glasfasern sind bei Siliziumcarbid ähnlich wie bei Grafit:

Die Fliesseigenschaften werden günstig beeinflusst, die plastische Viskosität nimmt um 6 % ab, die Fliessgrenze und die Gelstärke werden erhöht, was der Sedimentation entgegenwirkt. Die einaxiale Druckfestigkeit wird leicht reduziert.

Da bei Grafit eine weitere Erhöhung der Zudosierung von Glasfasern zu einer Verschlechterung der Fliesseigenschaften führte, wird auf eine weitere Erhöhung des Anteils an Glasfasern verzichtet.

# 7.2.4.3 Erhöhung des Anteils an Siliziumcarbid

Um eine Wärmeleitfähigkeit von 2 W/mK zu erreichen, ist nach Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit dem geometrischen Mittel ein Volumenanteil an Siliziumcarbid von 18 % erforderlich bzw. 578 g pro Liter Suspension (siehe auch SCHMID ET AL, 2002). Deshalb wird der Anteil an Mikrosilika in zwei Schritten auf diesen Wert erhöht.


Bild 55: Einfluss der Zudosierung von Glasfasern auf eine Zementsuspension mit 6 %Vol. Siliziumcarbid bezüglich der Fliesseigenschaften, der 10-Minuten-Gelstärke und der einaxialen 28-Tage-Druckfestigkeit



Bild 56: Erhöhung des Anteils an Siliziumcarbid einer Zementsuspension, Auswirkungen auf die Fliesseigenschaften, die 10-Minuten-Gelstärke und die einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit

Dabei können folgende Beobachtungen gemacht werden:

Die einaxiale Druckfestigkeit nimmt mit zunehmendem Gehalt an Siliziumcarbid fast linear ab. Dies hängt wohl mit der zunehmenden Sedimentation und dem abnehmenden Zementanteil zusammen, da Siliziumcarbid keine festigkeitsbildenden Eigenschaften aufweist.

Wie bereits bei einer Erhöhung von 2 auf 8 Volumenprozent beobachtet, nimmt die plastische Viskosität ebenfalls ab.

Die Fliessgrenze verringert sich auf praktisch null, während die Gelstärke bei höheren Anteilen wieder anzusteigen scheint. Es hat sich allerdings bei der Messung gezeigt, dass sich mit zunehmendem Gehalt an Siliziumcarbid am Boden des Messgefäßes eine zunehmend dickere Schicht ablagert. Bei einem Anteil von 578 g pro Liter ist diese Schicht bereits so dick, dass das Viskosimeter in sie hineintaucht. Es wurde also in Wirklichkeit gar keine Vergelung gemessen, sondern die Messung ist eine Folge der starken Sedimentationserscheinung.

Um Siliziumcarbid in diesen hohen Anteilen verwenden zu können, müssen also Wege gefunden werden, um ein Sedimentieren des Zuschlags verhindern zu können.

## 7.2.4.4 Reduktion des Wassergehaltes

Da die plastische Viskosität der untersuchten Zementsuspension mit 18 Volumenprozent Siliziumcarbid im Vergleich zur Basis-Zementsuspension gering ist, ist eine Reduktion des Wassergehaltes nahe liegend. Es besteht die Hoffnung, dass durch die Reduktion des Wassergehaltes auch das Sedimentieren des Zuschlages vermindert werden kann. Bei dieser Reduktion wird der Anteil an Siliziumcarbid konstant bei 18 Volumenprozent bzw. 578 g pro Liter belassen und der Anteil der übrigen Stoffe inkl. Additive proportional erhöht.



Bild 57: Zementsuspension mit 18 Volumenprozent Siliziumcarbid, Variation des Wasseranteils, Auswirkungen auf die Fliesseigenschaften, die 10-Minuten-Gelstärke und die einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit

Die Untersuchungen zeigen folgende Ergebnisse:

Eine Reduktion des Wassergehaltes von 510 auf 485 ml pro Liter Suspension bewirkt fast eine Verdoppelung der plastischen Viskosität (Anstieg von 152 mPas auf 272 mPas).

Die gemessene Gelstärke nimmt gleichzeitig ab und die Fliessgrenze leicht zu. Dies sind Anzeichen dafür, dass die Sedimentation des Zuschlags reduziert werden konnte. Es hat sich aber nach wie vor am Boden der Messgefäße eine feste Schicht mit Siliziumcarbid gebildet. Eine Reduktion des Wassergehaltes – welche auch mit einer beträchtlichen Erhöhung des Fliesswiderstandes verbunden ist – reicht also zur Verhinderung des Sedimentierens des Zuschlages nicht aus.

### 7.2.4.5 Zudosierung von Kohlefasern

Die Kohlefasern werden versuchsweise als Ersatz für die Glasfasern eingesetzt. Es wird einmal der gleiche Volumenanteil (1,2 % bzw. 21,5 g pro Liter Suspension) und einmal nur der halbe Volumenanteil (0,6 % bzw. 10,8 g) eingesetzt.



Bild 58: Zementsuspension mit 18 Volumenprozent Siliziumcarbid, Zugabe von Kohlefasern, Auswirkungen auf die Fliesseigenschaften, die 10-Minuten-Gelstärke und die einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit. Zum Vergleich sind auch die Werte mit 1,2 Volumenprozent Glasfasern angegeben (nicht ausgefüllte Markierungen).

Das Anmischen einer Zementsuspension mit Kohlefasern bereitete bereits erhebliche Probleme. Wie üblich, wurden die Fasern mit dem Zement und den übrigen Zuschlagstoffen trocken verblendet. Bei der Zugabe der Feststoffe zum Anmachwasser hatte der Mixer jedoch etliche Mühe, die Feststoffe unterzumischen. Nach den vorgeschriebenen 35 Sekunden bei 12`000 Umdrehungen pro Minute war die Blende bei einem Faseranteil von 1,2 % noch nicht homogen, es war erst ein Nachmischen mit einem Löffel und anschließend nochmaliges Mischen während 30 Sekunden bei 12`000 Umdrehungen pro Minute erforderlich. Diese längere Mischdauer kann auch einen Einfluss haben auf das Verhalten der übrigen Stoffe, da dadurch eine intensivere Benetzung erreicht wird. Nach diesem wiederholten Mischen waren die Fasern nicht mehr zu erkennen, von Auge unterschied sich die Zementsuspension nicht von einer Suspension ohne Fasern. Hier wäre weiter zu prüfen, ob nicht eine andere Zugabereihenfolge ein einfacheres Mischen gestatten würde. Es müsste auch erst belegt werden, dass ein Anmischen mit dem Mischwerkzeug am Bohrplatz möglich ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu einer Zementsuspension mit dem gleichen Volumenanteil an Glasfasern die plastische Viskosität um etwa einen Viertel höher liegt. Die Gelstärke ist etwa doppelt so hoch, und die Fliessgrenze erreicht etwa den zehnfachen Wert. Es ist jedoch nicht klar, inwieweit diese Unterschiede auf die Kohlefasern oder auf die verlängerte Anmischdauer zurückzuführen sind.

Das gemessene Fliessverhalten würde zu einer erheblichen Erhöhung des Fliesswiderstandes beim Verpumpen führen. Dies gilt insbesondere für die sehr hohe Fliessgrenze bei einem Faseranteil von 1,2 Volumenprozent. Gleichzeitig wird aber durch die hohe Fliessgrenze auch die Gefahr der Sedimentation vermindert. Bei der Versuchsdurchführung wurde aber dennoch eine feste Schicht mit Siliziumcarbid am Boden der Messgefäße beobachtet, auch wenn diese Schicht – insbesondere beim höheren Faseranteil – weniger mächtig war als bei der gleichen Suspension mit Glasfasern. Das Problem der starken Sedimentation von Siliziumcarbid konnte also durch die Kohlefasern vermindert, aber nicht beseitigt werden.

Da es somit auch durch den Einsatz von Mikrosilika, Glasfasern oder Kohlefasern nicht möglich war, ein Sedimentieren von Siliziumcarbid als Zuschlagstoff zu verhindern, werden nun noch vertiefte Untersuchungen mit anderen Körnungen durchgeführt.

## 7.2.4.6 Untersuchungen mit der Körnung 150/F

Da das Problem der Sedimentation des Zuschlags mit der Körnung 70/F nicht behoben werden konnte und da eine Sedimentation in größerem Ausmaß nicht hingenommen werden kann, wird nun untersucht, ob durch die Verwendung der feineren Körnung 150/F und durch die Zugabe von Mikrosilika eine deutliche Verminderung der Sedimentation erreicht werden kann. Um die Sedimentationsneigung genauer bewerten zu können, werden hier zylindrische Proben zur Messung der Sedimentation hergestellt, wie sie im Abschnitt 7.2.1.9 beschrieben sind. Auf diese Weise kann der Dichtegradient der erhärteten Zementsuspension direkt gemessen werden.

Da für die Viskosität der Suspension zu einem großen Teil die Feinstbestandteile verantwortlich sind und da – wie bereits gezeigt – eine feinere Körnung zu höheren Viskositäten führt, wird auch untersucht, ob eine Reduktion der Viskosität und eine Verbesserung der Stabilität der Suspension dadurch erreicht werden kann, dass die Feinbestandteile kleiner als 63  $\mu$ m aus dem Siliziumcarbid ausgesiebt werden.

Eine Siebanalyse im Labor der TU Berlin hat gezeigt, dass die Körnung 150/F zu 76 % aus Partikeln größer als 63  $\mu$ m und entsprechend zu 24 % aus Partikeln kleiner als 63  $\mu$ m besteht. Dies steht im Widerspruch zu den Angaben des Lieferanten, welcher einen mittleren Korndurchmesser d<sub>50</sub> von 40  $\mu$ m angab. Dieser Unterschied liegt möglicherweise in der unterschiedlichen Art der verwendeten Siebe oder in einer zu kurzen Siebdauer begründet.

Wenn die feineren Partikel ausgesiebt werden und nur die gröberen verwendet, entstehen vermehrt Zwickel, welche durch Mikrosilika gefüllt werden könnten. Da die Mikrosilika-Partikel rund sind und die Siliziumcarbid-Partikel kantig, müssten daraus günstigere Fliesseigenschaften resultieren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den nachfolgenden Abbildungen zusammengefasst.



Bild 59: Plastische Viskosität von Zementsuspensionen mit 18 %Vol. SiC 150/F mit und ohne Feinanteil kleiner 63  $\mu$ m und mit unterschiedlichen Zudosierungen von Mikrosilika



Bild 60: 10-Min.-Gelstärke, Fliessgrenze, einaxiale 28Tage-Druckfestigkeit und Dichte-Gradient von Zementsuspensionen mit 18 %Vol. SiC 150/F mit und ohne Feinanteil kleiner 63 µm und mit unterschiedlichen Zudosierungen von Mikrosilika (Dichtegradient nur für Suspensionen mit Siliziumcarbid ohne Feinanteile gemessen)

Die Ergebnisse zeigen, dass nur die Zudosierung von Mikrosilika keinen Gewinn bringt, die plastische Viskosität und damit der Fliesswiderstand wird erhöht und die Gelstärke, die Fliessgrenze sowie die Festigkeit werden dadurch kaum beeinflusst.

Ein Aussieben der Feinstbestandteile allein bringt ebenfalls keine Verbesserung der Sedimentationsneigung, wohl aber eine deutliche Reduktion der plastischen Viskosität. Die anschließende Zugabe von Mikrosilika bewirkt eine deutliche Reduktion der Sedimentationsneigung, der gemessene Dichtegradient sinkt bei Zugabe von 33,8 g Mikrosilika pro Liter Suspension von 4,8 %/cm' auf 0,84 %/cm', bei Zugabe von 67,5 g Mikrosilika pro Liter Suspension sogar auf 0,12 %/cm'. Dies ist verbunden mit einer erstmals bei Siliziumcarbid deutlich wahrnehmbaren Fliessgrenze und Gelstärke. Gleichzeitig wird die einaxiale Druckfestigkeit deutlich erhöht. Die plastische Viskosität steigt zwar mit zunehmendem Anteil an Mikrosilika ebenfalls wieder an, sie liegt aber bei 67,5 g Mikrosilika immer noch unter dem Wert der Suspension mit Siliziumcarbid 150/F ohne Aussieben der Feinstbestandteile und ohne Mikrosilikazugabe. Durch das Aussieben der Feinstbestandteile und die gleichzeitige Zudosierung von größeren Anteilen an Mikrosilika wird somit eine deutliche Verbesserung des Verhaltens der Zementsuspension erreicht.



Bild 61: Fliesseigenschaften, Festigkeit und Sedimentation (Dichte-Gradient) einer Zementsuspension mit Siliziumcarbid der Körnung 150/F nach Aussieben der Feinstpartikel <63µm bei unterschiedlichen Zudosierungen von Mikrosilika

Diese Verbesserung der Eigenschaften kann wahrscheinlich durch eine Verbesserung des Korngefüges (Zwickelfüller-Effekt) bei gleichzeitiger Reduktion der inneren Reibung und durch die Wirkung der Mikrosilika-Partikel als Hydratations-Keime erklärt werden.

## 7.2.4.7 Untersuchungen mit der Körnung 240/F

Da bei der sehr feinen Körnung 240/F eine Zudosierung von Mikrosilika oder ein Aussieben der Feinfraktion als nicht sinnvoll betrachtet wird, wird hier versucht, die Eigenschaften durch das Zudosieren von Faserstoffen zu verbessern. Dabei werden die gleichen Glasfasern und Kohlefasern wie bei früheren Versuchen verwendet. Es werden für die direkte Messung der Sedimentationsneigung wie bei der Körnung 150/F zylindrische Proben hergestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Sedimentationsneigung durch Verwendung dieser feinsten Körnung ebenfalls stark reduziert werden konnte. Die plastische Viskosität dieser Zementsuspensionen liegt aber um etwa 50 mPas höher als bei Verwendung der Körnung 150/F nach Aussieben der Feinstbestandteile, und die gemessenen Festigkeiten sind deutlich niedriger.



Bild 62: Plastische Viskositäten von Zementsuspensionen mit 18 %Vol. SiC 240F und unterschiedlichen Zudosierungen von Faserstoffen.



Bild 63: 10-Min.-Gelstärke, Fliessgrenze und einaxiale 28Tage-Druckfestigkeit von Zementsuspensionen mit 18 %Vol. SiC 240F und unterschiedlichen Zudosierungen von Faserstoffen.

Bei den Kohlefasern ergaben sich die gleichen Probleme wie bereits bei früheren Untersuchungen. Es war ein mehrmaliges Ein- und Ausschalten des Mixers erforderlich. Eine höhere Dosierung als 13,4 g pro Liter Suspension (0,75 Volumenprozent) konnte nicht untergemischt werden.

Eine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften der Zementsuspensionen konnte durch die Verwendung von Faserstoffen nicht erreicht werden. Das Zumischen von Glasfasern bewirkte eine deutliche Erhöhung der Gelstärke und eine leichte Erhöhung der Festigkeit, während die plastische Viskosität kaum beeinflusst wurde. Die gemessene Erhöhung der Fliessgrenze ist angesichts der Messungenauigkeit und des nach wie vor geringen Wertes nicht von Bedeutung.

Die Zugabe von Kohlefasern führt zu einer Erhöhung der Viskosität, während die Fliessgrenze und die Festigkeit nicht beeinflusst werden und die Gelstärke nur leicht zunimmt. Außerdem wurde bei Zugabe von 10,7 g Kohlefasern wieder eine Erhöhung des Dichtegradienten gemessen. Kohlefasern wären also höchstens dann sinnvoll, wenn dadurch auch die Wärmeleitfähigkeit der Zementmatrix erhöht werden könnte.

# 7.3 Ringraum-Zementationsversuche

Diese Versuche dienen dazu, in einem wirklichkeitsnahen Maßstab zu zeigen, inwieweit die untersuchten Zementrezepturen für die Zementation eines Ringraumes geeignet sind. Dazu werden die Zementsuspensionen mit Hilfe einer Kreiselpumpe angemischt, zirkuliert und anschließend in einen 2 Meter langen Ringraum-Abschnitt verpumpt. Nach 28 Tagen Hydratation bei 80°C wird der Wärmedurchgang gemessen und daraus der thermische Bohrlochwiderstand bestimmt. Im Folgenden wird die Versuchsanlage näher beschrieben und es werden die Ergebnisse vorgestellt.

## 7.3.1 BESCHREIBUNG DER VERSUCHSANLAGE

Die Versuchsanlage ist in Bild 64 schematisch dargestellt. Zwei fotografische Aufnahmen befindet sich in Bild 65. Für das Anmischen werden auf einem 1,5 Meter hohen Podest zwei Behälter mit einem Fassungsvermögen von je 300 Liter aufgestellt. In einem dieser Behälter befindet sich ein asymmetrisch angeordneter Mixer mit einer Leitung von 0,75 kW und einer Drehgeschwindigkeit von 1500 Umdrehungen pro Minute. Diese beiden Behälter sind über 2 ½-Zoll-Leitungen mit einer Kanalradpumpe verbunden. Diese Pumpe wird durch eine Stopfbuchse abgedichtet, die Wellendichtung verfügt außerdem über einen Spülwasseranschluss. Sie wird von einem Gleichstrommotor mit einer variablen Drehzahl von 985 bis 2950 Umdrehungen pro Minute und einer maximalen Leistung von 5,1 kW angetrieben.



Bild 64: Schematische Darstellung der Ringraum-Zementationsanlage



Bild 65: Ringraum-Zementationsanlage, links Blick auf die Anmischbehälter, rechts für die Zementation vorbereitetes Rohr vor dem Umwickeln der Isolation

Nach der Pumpe ermöglicht ein Teiler, die Zementsuspension entweder direkt zurück in einen der beiden Behälter oder in den Ringraum-Abschnitt zu leiten. Sämtliche Leitungen auf der Druckseite der Pumpe haben einen Nenndurchmesser von 2 Zoll.

Der Ringraum-Abschnitt besteht aus einem Betonrohr als äußere Hülle, welche das Gebirge nachbilden soll. Bei diesem Betonrohr handelt es sich um ein handelsübliches Abwasserrohr gemäß DIN 4032 mit einem Nenn-Innendurchmesser von 300 mm, einer Wandstärke von 67 mm und einer Länge von 2,6 m. Dieses Betonrohr wird zusätzlich mit einer 0,2 mm starken Aluminiumfolie umwickelt, welche einer gleichmäßigen Wärmeverteilung und dem Abdichten des Rohres gegen Wasserverlust dient. In dieses Betonrohr wird nun ein 2 Meter langes 8 5/8-Zoll-Futterrohr mit einer Wandstärke von 10,16 mm (0,4 Zoll) der Güte N80 geschoben, welches seitlich durch Stahlplatten verschlossen wird. Dadurch entsteht eine mittlere Ringraumbreite von 40 mm. Dies entspricht etwa der Ringraumbreite von 38,1 mm (1 ½ Zoll), wie sie von mehreren Autoren als Voraussetzung für eine gute Horizontalzementation angesehen wird (WILSON ET AL. 1987, JONES 1991). An den Enden der Futterrohre werden Stahlzapfen angebracht, so dass ein Stand-Off-Grade von 65 % erreicht werden soll.

Der Ringraum-Abschnitt ist seinerseits seitlich durch 10 mm starke Stahlplatten verschlossen, welche durch vier Zugstangen gegeneinander verspannt werden. In diesen Stahlplatten befinden sich Anschlüsse an die 2-Zoll-Leitung. Um eine möglichst vollständige Füllung des Ringraumes zu erreichen, ist der Zulauf am unteren Ende des Querschnitts und der Ablauf am oberen Ende angeordnet. Dadurch wird auch ein keilförmiges Durchströmen des Ringraumes erreicht, wie er den Strömungsbedingungen beim Verpumpen des Zementes und der Verdrängung der leichteren Spülung entspricht (JONES 1991).



Bild 66: Blick in den Ringraum eines für die Zementation vorbereiteten Rohres

Um eine Hydratationstemperatur von 80°C zu erreichen, wird um den Ringraumabschnitt ein Heizkabel mit einer Länge von 20 m und einer Nenn-Heizleistung von 800 W gewickelt. Der Versuchskörper wird dann mit Glaswolle isoliert.

#### 7.3.2 ANMISCHEN UND HYDRATATION DER ZEMENTSUSPENSION

Um die Verhältnisse im Bohrloch möglichst naturgetreu nachzubilden, wird der Ringraum vorgängig mit einer Natrium-Formiatspülung befüllt. Diese Spülung stammt aus einer Rotliegend-Bohrung und ist mit Bohrklein beladen. Da das Bohrklein in der Spülung die Tendenz hat, sich abzusetzen, wird die Spülung vor dem Befüllen der Versuchsanlage homogenisiert.

Vor der Zementation bleibt der Probekörper für mindestens 48 Stunden mit Spülung befüllt. Vor dem Beginn jeder Zementation wird die Spülung während 15 Minuten durch den Ringraum zirkuliert, um eine mögliche Vergelung aufzubrechen. Anschließend wird eine Probe der Spülung genommen und deren Dichte sowie die Fliesseigenschaften bestimmt. Dann wird der Probekörper seitlich verschlossen, damit der Ringraum mit Spülung befüllt bleibt, die Spülung wird zurück aus dem Anmischbehälter in den Lagerbehälter befördert und der Anmischbehälter und die Leitungen werden mit Wasser gespült. Anschließend wird in den Behälter mit dem Mixer die erforderliche Wassermenge für das Anmischen der Zementsuspension eingefüllt.

Während der gesamten Zeit des Anmischens wird nun die Zementsuspension über den kurzen Kreislauf zirkuliert, während gleichzeitig im Behälter der Mixer läuft, um ein Sedimentieren der Feststoffe zu verhindern.

Als erstes werden dem Anmachwasser die Additive zugegeben, und zwar in der gleichen Reihenfolge wie im Labor:

- 1. Wasserbinder Halad 100A
- 2. Verflüssiger CFR-3

Nach jeder Zugabe wird das Anmachwasser drei Minuten über den kurzen Kreislauf zirkuliert. Anschließend werden der Zement und die übrigen Feststoffe zugegeben.

Für die Zugabe der gesamten Feststoffe werden etwa 30 Minuten benötigt. Danach wird die Zementsuspension für weitere 30 Minuten zirkuliert. Bild 67 zeigt einen Anmischbehälter während der Zirkulation Dann erfolgt die Probenahme: Bei den ersten beiden Versuchen wurde nur eine Probe aus dem unteren Ablass der Behälter entnommen. Bei den folgenden Versuchen wurde je eine Probe mit einem Schöpfgefäß von oben aus dem Behälter genommen und eine über den Ablass von unten.



Bild 67: Anmischen der Zementsuspension, Blick auf den Anmischbehälter während des Konditionierens

An diesen Proben wird anschließend im Labor die Dichte und die Viskosität gemessen, dann werden (wenn zwei Proben gewonnen werden) die Proben vermischt und es werden daraus Prüfkörper für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Druckfestigkeit hergestellt. Diese Prüfkörper werden auf die gleiche Weise gelagert und untersucht wie die Prüfkörper aus den im Labor hergestellten Zementsuspensionen.

Nun erfolgt die Befüllung des Ringraumes mit der Zementsuspension: Die Zirkulation wird kurz angehalten, die Ventile werden umgestellt, so dass die Zirkulation über den Ringraum erfolgt und der Rücklauf mit der verdrängten Spülung in den zweiten Behälter fließt.

Sobald die Spülung vollständig verdrängt ist und Zementsuspension in den Rücklaufbehälter fließt, wird das hintere Abschlussventil des Ringraumes geschlossen und nach 5 Sekunden das vordere, so dass die Pumpe für kurze Zeit Druck auf den Ringraum ausübt.

Wenn die Befüllung des Ringraumes mit Zementsuspension abgeschlossen ist, wird der Probekörper von der Zirkulationsanlage getrennt und über das Heizkabel auf 80°C aufgeheizt. Die restliche Zementsuspension wird aufgefangen und die Zirkulationsanlage wird für den nächsten Versuch gereinigt.

Nachdem der Probekörper während 28 Tagen bei 80°C gelagert wurde und die Hydratation des Zementes weitgehend abgeschlossen ist, erfolgt der Umbau des Probekörpers für die Wärmedurchgangsmessung, wie er nachfolgend beschrieben wird.

### 7.3.3 MESSUNG DES WÄRMEDURCHGANGS

Für die Messung des Wärmedurchgangs durch den zementierten Ringraum muss ein Temperaturgefälle erzeugt werden. Zur Sicherstellung eines radialen Wärmestroms muss ein Abströmen der Wärme zu den Enden des Probekörpers hin so weit wie möglich verhindert werden. Dafür wird der Probekörper wie folgt umgebaut (siehe Bild 68): Der an den beiden Enden des Futterrohres überstehende Zement wird entfernt. An die seitlichen Stahlabdeckungen des Futterrohres werden Schlauchanschlüsse angebracht zur Herstellung eines Kühlkreislaufes mit Wasser. Auf der einen oberen Seite wird ebenfalls ein Entlüftungsanschluss angebracht, um das Futterrohr vollständig füllen zu können. Der verbleibende seitliche Hohlraum wird mit einem temperaturstabilen Isolierschaum ausgeschäumt, mit einer Styroporplatte und einer Sperrholzplatte als Widerlager gegen das Futterrohr und der Stahlplatte aus äußerer Begrenzung. Die beiden seitlichen Stahlplatten werden dann wieder mit Zugstangen gegeneinander verspannt. Um eine vollständige Benetzung des Zementes im Ringraum und eine Füllung der verbliebenen Hohlräume mit Wasser zu gewährleisten, werden von oben durch das Betonrohr in den Ringraum zwei Schlauchanschlüsse zur Benetzung und Entlüftung angebracht.



#### Bild 68: Schematische Darstellung der Wärmedurchgangsmessung, zwecks besserer Übersichtlichkeit ohne Aluminiumfolie um das Hüllrohr sowie ohne seitliche Stahlplatten und ohne äußere Isolation.

Für die Messung des Wärmedurchgangs wird nun durch das Futterrohr kaltes Wasser zirkuliert. Das Betonrohr wird mit dem außen angebrachten Heizkabel geheizt. Gleichzeitig werden die Temperaturen außen am Betonrohr, an der Grenzfläche Betonrohr-Zement und Zement-Futterrohr sowie die Zu- und Ablauftemperatur des zirkulierenden Wassers aufgezeichnet. Die Zirkulationsrate wird in regelmäßigen Abständen mit einem 10-Liter-Behälter und einer Stoppuhr gemessen. Das Heizen und Zirkulieren von kaltem Wasser wird so lange durchgeführt, bis ein gleichmäßiger Zustand erreicht ist und sich die gemessenen Temperaturen nicht mehr ändern. Es wird für die Auswertung eine stabile Zeitspanne von mindestens 2 Stunden mit Temperaturänderungen von weniger als 2°C am Futterrohr (aufgrund der Schwankungen der Frischwassertemperatur) und 1°C an den übrigen Messstellen verlangt.

Der thermische Bohrlochwiderstand kann anhand folgender Gleichung bestimmt werden (CERBE UND HOFFMANN 1999):

$$R_{RR} = \frac{\Delta T}{\Phi} = \frac{1}{\lambda^* \cdot 2 \cdot \pi \cdot l} \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}$$
 Gleichung 8

- R<sub>RR</sub>: thermischer Bohrlochwiderstand des Ringraumes in K/W oder °C/W
- ΔT: Temperaturdifferenz zwischen dem äußeren und dem inneren Rand des Ringraumes
- Φ: Wärmestrom durch den Ringraum in Watt
- λ\*: scheinbare Wärmeleitfähigkeit des Ringraumes in W/mK
- I: Länge des Rohres
- r<sub>a</sub>: Außenradius des Ringraumes
- r<sub>i</sub>: Innenradius des Ringraumes

Die Wärmeleitfähigkeit wird hier als scheinbare bezeichnet, da ihre Bestimmung von einem konzentrischen Ringraum mit konstanten Eigenschaften ausgeht, was beides in Wirklichkeit nicht gegeben ist.

Wenn nun die Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , der Wärmestrom  $\Phi$  und die Geometrie bekannt sind, kann daraus die scheinbare Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  bestimmt werden:

$$\lambda^* = \frac{\Phi}{\Delta T} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot l} \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}$$
Gleichung 9

Da der Innenradius des Betonrohres und der Außenradius des Futterrohres bei allen Rohren gleich ist und die scheinbare Wärmeleitfähigkeit umgekehrt proportional zum thermischen Bohrlochwiderstand ist, kann sie direkt als Maß für selbigen verwendet werden.

Aus dem Wärmestrom kann auch die radiale Wärmestromdichte bestimmt werden, wobei diese vom Radius abhängig ist und gegen das Innenrohr zunimmt:

 $\varphi_{rad} = \frac{\Phi_{rad}}{l \cdot \pi \cdot r}$  Gleichung 10

$\phi_{rad}$ :	radiale Wärmestromdichte in W/m <sup>2</sup>
$\Phi_{rad}$ :	radialer Wärmestrom in W
l:	Länge des Probekörpers
r:	Radius, für den die Wärmestromdichte bestimmt wird

Gleichung 8 geht von einem konzentrischen Futterrohr und einem Ringraum konstanter Breite aus. Wie oben bereits erwähnt, ist dies jedoch nicht der Fall. Je nach Dichte der Zementsuspension schwimmt das Futterrohr auf oder es setzt sich am Boden ab. Deshalb fließen in die beschriebene Bestimmung der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  nicht nur die Wärmeleitfähigkeit des Zementes ein, sondern auch die Exzentrizität der Verrohrung. Für die Bestimmung wird der auf unten beschriebene Weise bestimmte Wärmestrom sowie die mittlere Temperaturdifferenz zwischen den Grenzflächen Betonrohr/Ringraum und Ringraum/Futterrohr und der Innendurchmesser des Betonrohrs sowie der Außendurchmesser des Futterrohrs herangezogen.

Um die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Zementes zu bestimmen, müssen die Effekte durch die Exzentrizität der Verrohrung korrigiert werden. Dies erfolgt dadurch, dass der Außenradius r<sub>a</sub> oben und unten je nach Ringraumbreite wie folgt angepasst wird:

 $r_{a,oben} = r_i + b_{oben}$ 

Gleichung 11

 $r_{a,unten} = r_i + b_{unten}$ 

Gleichung 12

- r<sub>a,oben</sub>: für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit oben angenommener Außenradius des Ringraumes
- r<sub>a,unten</sub>: für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit unten angenommener Außenradius des Ringraumes
- r<sub>i</sub>: mittlerer Innenradius des Ringraumes (entspricht dem Außenradius des Futterohres)
- b<sub>oben</sub>: Ringraumbreite oben
- b<sub>unten</sub>: Ringraumbreite unten

Da die Temperaturen an den Grenzflächen oben und unten gemessen werden, kann somit die Wärmeleitfähigkeit des Ringraumes oben und unten für jeden Querschnitt getrennt berechnet werden. Aus diesen einzelnen Wärmeleitfähigkeiten kann dann durch Mittelwertbildung die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Zementes bzw. der Ringraumfüllung bestimmt werden, welche dann weitgehend unabhängig ist von der Exzentrizität der Verrohrung.

Der Wärmestrom  $\Phi$  durch den Ringraum kann aufgrund der Leistung des Heizkabels abzüglich der Wärmeverluste nach außen durch die Isolation bestimmt werden. Die Nennleistung des Heizkabels beträgt 1560 Watt. Sie wurde jedoch nachgemessen durch die Messung der Stromaufnahme und der Spannung an den Anschlussklemmen des Kabels und beträgt demnach nur 1324 Watt.

Der Wärmeverlust nach außen wurde ermittelt, indem nach Beendigung der Messung der Kühlkreislauf abgestellt wurde und indem der Energiebedarf gemessen wurde, der ohne Kühlung erforderlich war, um den Probekörper auf der Messtemperatur zu halten. Unter der Annahme, dass die Wärmeabstrahlung nach außen sich proportional verhält zur Temperaturdifferenz zwischen Probekörper und Umgebung, kann aus diesem Messwert die Wärmeabstrahlung nach außen bei jeder Temperatur ermittelt werden gemäß:

$\Phi_{i} = f \cdot \Lambda T$	Gleichung 13
$\Psi_{ab} = \int \Delta I$	Gleichung 13

- $\Phi_{ab}$ : Wärmeabstrahlung nach außen in Watt
- f: Proportionalitätsfaktor zwischen Wärmeabstrahlung und Temperaturdifferenz in W/K
- ΔT: Temperaturdifferenz zwischen Probekörper und Umgebung in K

Die Bestimmung des Wärmestromes vom Betonrohr durch den Ringraum zum Futterrohr kann auch aufgrund der gemessenen Erwärmung des Kühlwassers erfolgen gemäß folgender Gleichung:

$$\Phi_{zu} = (T_{Ablauf} - T_{Zulauf}) \cdot Q \cdot C_{H2O} \cdot \rho_{H2O}$$

Gleichung 14

Φ<sub>zu</sub>: Wärmezustrom zu Kühlwasser in W

T<sub>Ablauf</sub>: Ablauftemperatur des Kühlwassers aus dem Futterrohr in K

T<sub>Zulauf</sub>: Zulauftemperatur des Kühlwassers zum Futterrohr in K

Q: Zirkulationsrate des Kühlwassers in m<sup>3</sup>/s

C<sub>H2O</sub>: Wärmekapazität von Wasser (4180 J/(kg K))

ρ<sub>H2O</sub>: Dichte von Wasser (Annahme: 1,000 kg/l)

Diese Messung ist jedoch ungenauer, da die Wassererwärmung relativ gering ist und die Messung der Zu- und Ablauftemperatur von außen am Zu- bzw. Ablaufröhrchen erfolgte und somit von der lokalen Umgebungstemperatur beeinflusst wird. Deshalb und weil die Leistung des Heizkabels bei jedem Rohr identisch ist, wird diese für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen. Die Erwärmung des Kühlwassers bildet jedoch eine wichtige Kontrolle des aufgrund der Leistung des Heizkabels bestimmten radialen Wärmestromes.

Aufgrund der relativ geringen Fliessgeschwindigkeit des Kühlwassers im Inneren des Futterrohres entsteht im Inneren eine Temperaturschichtung. Diese Temperaturschichtung, die nicht konstante Wärmeleitfähigkeit sowie die nicht konstante Ringraumbreite führen zu einem Wärmestrom in tangentialer Richtung quer zur Rohrachse (siehe Bild 69). Dieser tangentiale Wärmestrom kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Phi_{\text{tan}} = \frac{2 \cdot \Delta T}{\pi (r_a + r_i)} \cdot \lambda \cdot l \cdot (r_a - r_i)$$

Gleichung 15

Φ<sub>tan</sub>: tangentialer Wärmestrom in W

- ΔT: Differenz zwischen der mittleren Temperatur im Ringraum oben und unten
- r<sub>a</sub>: mittlerer Außenradius des Ringraumes (entspricht dem Innenradius des Betonrohres)

- r<sub>i</sub>: mittlerer Innenradius des Ringraumes (entspricht dem Außenradius des Futterohres)
- λ: mittlere Wärmeleitfähigkeit im Ringraum
- I: Länge des Rohrabschnittes.

Diese Formel geht von einem linearen Temperaturgefälle entlang des Ringraumes, von einer konstanten Ringraumbreite und von einer konstanten Wärmeleitfähigkeit aus. Da diese Vorgaben nicht gegeben bzw. nicht bekannt sind, handelt es sich hier lediglich um eine Abschätzung. Sie bildet aber einen Anhaltspunkt dafür, ob der tangentiale Wärmestrom relevant ist im Vergleich zum radialen.



Bild 69: Radialer und tangentialer Wärmestrom bei der Messung des Wärmedurchgangs

Daraus kann nun die Wärmestromdichte in tangentialer Richtung bestimmt werden:

$$\varphi_{tan} = \frac{\Phi_{tan}}{l \cdot b_{RR}}$$
 Gleichung 16

 $\phi_{tan}$ : tangentiale Wärmestromdichte in W/m<sup>2</sup>

b<sub>RR</sub>: Breite des Ringraumes an der Stelle der Berechnung der tangentialen Wärmestromdichte

Es werden in Richtung der Rohrachse an drei Querschnitten die Temperaturen an den Grenzflächen Futterrohr/Ringraum und Ringraum/Betonrohr sowie außen am Betonrohr jeweils oben und unten gemessen. An diesen Querschnitten kann nun mit Hilfe von oben beschriebenem Verfahren die Wärmeleitfähigkeit im Ringraum bestimmt werden. Es werden einmal die scheinbare Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  für den ganzen Probekörper, die Wärmeleitfähigkeiten in den einzelnen Schnitten oben und un-

ten sowie aus diesen durch Mittelwertbildung die mittlere Wärmeleitfähigkeit $\lambda$  des Zementes bzw. der Ringraumfüllung bestimmt.

## 7.3.4 LABORUNTERSUCHUNGEN

Wie bereits erwähnt, werden während des Zementationsversuches Proben genommen von der Spülung und der Zementsuspension. An diesen Proben wird direkt nach der Probenahme im Labor die Dichte mit der Spülungswaage sowie die Viskosität mit dem Ringraum-Viskosimeter bestimmt. Das Vorgehen und die Art der Auswertung sind dabei identisch mit den bereits beschriebenen im Zementlabor der TU Berlin.

Anschließend werden Würfelproben für die Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit hergestellt und ebenso wie bei den vorbereitenden Laborversuchen während 28 Tagen im Wasserbad bei 80°C gelagert. Die Proben für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit werden ebenfalls auf die gleiche Weise hergestellt.

Die Würfelproben für die Bestimmung der Druckfestigkeit werden zusätzlich dazu verwendet, die Verdünnung der Zementsuspension zu beurteilen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Würfelformen mit einer homogenen Zementsuspension vollständig gefüllt werden. Die Höhe der Würfel nach dem Ausformen geteilt durch die Höhe der Form ist somit ein Maß für die Eindickung der Suspension nach Beendigung der Zirkulation:

 $Eindickung = \frac{H\ddot{o}he \cdot W\ddot{u}rfel \cdot nach \cdot Ausformen}{H\ddot{o}he \cdot Probenform}$ 

Gleichung 17

Unter der Annahme, dass die Verdünnung nur durch einen zusätzlichen Wassereintrag erfolgte und dass sich dabei die Zusammensetzung der Feststoffe nicht verändert hat, kann aus dem Volumen und der Dichte der ausgeformten Würfel, der vorgegebenen Dichte und der Dichte von Wasser der zusätzliche Wassereintrag wie folgt bestimmt werden:

$$\rho_E = \frac{h_{WA}}{h_E} \left( \rho_{WA} - \rho_{H2O} \right) + \rho_{H2O}$$

ρ<sub>E</sub>: Einfüll-Dichte der Zementsuspension in die Würfelformen

h<sub>WA</sub>: Höhe der ausgeformten Würfel

h<sub>F</sub>: Höhe der Form (Einfüllhöhe)

ρ<sub>WA</sub>: Dichte der ausgeformten Würfel

 $\rho_{H2O}$ : Dichte von Wasser (sei  $\rho_{H20}$  = 1000 g/l)

Daraus folgt der zusätzliche Wassereintrag aufgrund der Verdünnung:

$$\frac{\Delta V_{H2O}}{V} = \frac{\rho_s - \rho_E}{\rho_E - \rho_{H2O}}$$
 Gleichung 19

 $\frac{\Delta V_{H2O}}{V}$  zusätzlicher Wassereintrag bezogen auf das vorgegebene Volumen

V: Soll-Volumen der Zementsuspension gemäß Rezeptur

Der Wasseranteil der verdünnten Zementsuspension kann somit bestimmt werden zu:

Gleichung 18

$$\frac{V_{H2O}}{V_{V}} = \frac{\frac{\Delta V_{H2O}}{V} + \frac{V_{H2O,S}}{V}}{1 + \frac{\Delta V_{H2O}}{V}}$$
*Gleichung* 20
V<sub>V</sub>: Volumen der verdünnten Zementsuspension

 $\frac{V_{H2O,S}}{V}$ : Soll-Wasseranteil der Zementsuspension gemäß Rezeptur

Die Erhöhung des Wasseranteils kann somit bestimmt werden, indem der Wasseranteil der verdünnten Zementsuspension in Beziehung gesetzt wird zum vorgegebenen Wasseranteil gemäß Rezeptur:

$$Erh\ddot{o}hungWasseranteil = \frac{\frac{V_{H2O}}{V_V}}{\frac{V_{H2O,S}}{V}} - 1 = \frac{V_{H2O}}{V_{H2O,S}} \cdot \frac{V}{V_V} - 1$$
Gleichung 21

Da der Wasseranteil einer Zementsuspension große Auswirkungen hat auf deren Eigenschaften, wie schon die vorbereitenden Laborversuche gezeigt haben, wird die Erhöhung des Wasseranteils für die vergleichende Bewertung der Zementrezepturen herangezogen.

## 7.3.5 OPTISCHE BEURTEILUNG DES ZEMENTATIONSERFOLGES

Um zusätzlich zur Messung des Wärmedurchgangs durch den Ringraum weitere Fragen wie die Vollständigkeit der Ringraumausfüllung und Spülungsverdrängung, die Exzentrizität der Verrohrung (Stand-Off-Grade) und die Anbindung des Zementes an das Betonrohr beantworten zu können, wird der Probekörper mit einer Seilsäge an drei Querschnitten durchgetrennt und anschließend vermessen. Diese Querschnitte entsprechen den Messguerschnitten für die Wärmedurchgangsmessung. Auf Bild 70 ist die Seilsäge im Einsatz zu sehen.

## 7.3.6 UNTERSUCHTE ZEMENTREZEPTUREN

Aufbauend auf den bisherigen Versuchsergebnissen wurden vier unterschiedliche Zementrezepturen untersucht:

- 1. Basis-Zementrezptur
- 2. Zementrezeptur mit Grafit MFL
- 3. Zementrezeptur mit Grafit MFL und Glasfasern
- 4. Zementrezeptur mit Siliziumcarbid 70/F und Glasfasern

Die genaue Zusammensetzung der Zementrezepturen wird in Tabelle 17 aufgeführt.



Bild 70: Durchschneiden der Probekörper mit Hilfe einer Seilsäge, Foto und Prinzipszkizze

	Basis- Zementrezeptur	Zementrezeptur mit Grafit MFL	Zementrezeptur mit Grafit MFL und Glasfasern	Zementrezeptur mit Siliziumcarbid und Glasfasern
	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension
Zement Class G	1056,6	875,7	842,5	655,9
Quarzmehl SSA-1	388,4	284,1	273,3	212,8
SilicaLite		32,0	30,8	24,0
Grafit MFL		128,7	128,7	
SiC 70/F				577,8
Glasfasern AR- Force 2			40,0	31,2
Halad 100-A	10,6	10,0	10,0	11,0
CFR-3	10,1	9,5	9,5	10,5
Aqua	510,0	535,0	535,0	497,5
Dichte berechnet	1976	1875	1870	2021

Tabelle 17: Zusammenstellung der verwendeten Zementrezepturen für die Ringraum-Zementationsversuche Auf eine Untersuchung von Salzzementen wurde verzichtet, da eine Ausführung der Versuchsanlage in Edelstahl aus Kostengründen nicht möglich war.

Da die Ringraum-Zementationsversuche und die Laborversuche unter Atmosphärendruck aus Zeitgründen parallel durchgeführt werden mussten, war es bei den Ringraum-Zementationsversuchen nicht immer möglich, die letzten Versuchsergebnisse und damit die für einen Zuschlagstoff am besten geeigneten Rezepturen einzusetzen. Dies trifft insbesondere für Siliziumcarbid als Zuschlagstoff zu, wo die Problematik der Sedimentation des Zuschlags noch nicht vertieft untersucht wurde.

## 7.3.7 VERSUCHSERGEBNISSE

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Ringraum Zementationsversuchen dargestellt und am Schluss in einer vergleichenden Bewertung zusammengefasst.

## 7.3.7.1 Basis-Zementrezeptur

### Messung des Wärmedurchgangs

Die Aufzeichnung der Temperaturkurven für die Bestimmung des Wärmedurchgangs ist auf Bild 71 ersichtlich. Es sind klar drei Temperaturgruppen sichtbar, welche den drei Grenzflächen entsprechen: Temperaturen außen am Betonrohr, Temperaturen an der Grenzfläche Betonrohr-Zement und Temperaturen an der Grenzfläche Zement-Futterrohr. Die Temperaturkurven zeigen auch, dass die Temperaturen unten niedriger sind als oben, bedingt durch eine Temperaturschichtung des Kühlwassers innerhalb des Futterohres.

Für die Auswertung wurde die Zeitspanne vom 23.06.03, 20:00 bis zum 23:06:03, 22:27 herangezogen. Aufgrund dieser Temperaturmessungen ergaben sich mit der oben beschriebenen Auswertung folgende Wärmeleitfähigkeiten:

		Mittel	Schnitt 1	Schnitt 2	Schnitt 3
oben	W/mK	1,33	1,45	1,33	1,22
unten	W/mK	1,55	1,40	1,55	1,74

Tabelle 18: Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Basis-Zementrezeptur.Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation.

Die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Ringraumes  $\lambda$  beträgt 1,45W/mK und die scheinbare Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  über den gesamten Ringraum beträgt 1,48 W/mK. Hier gibt es somit keine großen Unterschiede. Auffallend ist, dass die Wärmeleitfähigkeit oben in Fliessrichtung abnimmt, während sie unten zunimmt.

Die mittlere tangentiale Wärmestromdichte betrug lediglich 9 W/m<sup>2</sup> im Vergleich zur radialen Wärmestromdichte von 712 W/m<sup>2</sup>.

Der gesamte Wärmestrom von Außen auf das Wärmeträgerfluid aufgrund der Heizleistung abzüglich der gemessenen Wärmeabstrahlung in die Umgebung beträgt



1174 W. Der berechnete Wärmestrom aufgrund der Erwärmung des Kühlwassers beträgt 1074 W. Hier gibt es also eine relativ gute Übereinstimmung.

Bild 71: Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement, Muffe: Zulaufseite bei der Zementation, Falz: Ablaufseite bei der Zementation

## Ergebnisse aus der Probenahme

Beim ersten Zementationsversuch wurde noch keine Spülungsprobe entnommen. Die Fliesseigenschaften der Zementsuspension wurden ebenfalls noch nicht bestimmt. Es wurden aber Probekörper hergestellt für die Bestimmung der Druckfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit. Abgesehen von den entsprechenden Messergebnissen können aus der Bestimmung der Dichte sowie der Höhe der Probekörper nach dem Ausformen Rückschlüsse darauf gezogen werden, wie gut die Vorgabewerte erreicht wurden bzw. wie stark die Zementsuspension verdünnt wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Dichte der Würfel deutlich unter der angestrebten Dichte von 1,976 g/cm<sup>3</sup> lag. Die Höhe der Würfel nach dem Ausformen lag mit 48,9 mm unter der Höhe der Probenform von 51,0 mm. Dies bedeutet, dass die Zementsuspension nach dem Einfüllen in die Form eingedickt ist. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Reduktion der Dichte aufgrund einer Erhöhung des Wassergehaltes erfolgt ist (wahrscheinlich durch Wassereintrag über die Stopfbuchse oder durch Absonderung eines Teils der Feststoffe am Behälterboden), dann betrug der wirkliche Wassergehalt der Zementsuspension 590 l/m<sup>3</sup> anstatt 510 l/m<sup>3</sup>.

Dass eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit am unteren Ende des Probekörpers gemessen wurde, hängt ebenfalls mit der Verdünnung der Zementsuspension und der damit einhergehenden Sedimentation der Feststoffe, insbesondere des Quarzmehls, zusammen.

28-Tage-Druckfestigkeit					
Anzahl Würfel		4			
Höhe nach dem Ausformen	mm	48,9			
Eindickung auf		96 %			
Dichte der Würfel	g/cm³	1,847			
Wasseranteil verdünnte Zement- suspension	kg/l	0,592			
Erhöhung Wasseranteil um		16 %			
Bruchspannung	N/mm <sup>2</sup>	35,9			
Mittelabweichung	N/mm <sup>2</sup>	4,5			
Wärmeleitfähigkeit					
oben	W/mK	0,86			
unten	W/mK	1,42			
Mittelwert	W/mK	1,14			

Tabelle 19: Ergebnisse der Laboruntersuchungen nach der Probenahme während des ersten Ringraum-Zementationsversuchs

#### Ergebnisse aus den Schnitten

Die Schnitte durch den Ringraum (siehe Bild 72) zeigen, dass eine gute Ausfüllung erreicht wurde. Die Exzentrizität der Verrohrung (Stand-Off-Grade) betrug 75 %, wobei die Verrohrung aufgrund der höheren Dichte der Zementsuspension aufgetrieben wurde. Die schmale Seite des Ringraumes war damit oben. Die Spülung wurde fast vollständig verdrängt, lediglich an der unteren Grenzfläche Ringraum-Betonrohr blieb ein dünner Spülungssaum zurück, der in Zementationsrichtung nach hinten leicht zunimmt. Im oberen Ringraumbereich kam es zur Bildung eines Hohlraumes, welcher ebenfalls nach hinten zunimmt.

#### Bewertung des Zementationsversuchs

Die Ergebnisse aus der Messung des Wärmedurchgangs können als zuverlässig eingestuft werden.

Obwohl durch einen zusätzlichen Wassereintrag über die Stopfbuchse der Pumpe eine Erhöhung des Wasseranteils um 16 % erfolgte, wurde bei den Würfeln für die Bestimmung der Druckfestigkeit lediglich eine Eindickung auf 96 % des ursprünglichen Volumens festgestellt. Dies widerspiegelt sich in einer fast vollständigen Ausfüllung des Ringraumes.



Bild 72: Schnitte durch den mit der Basis-Zementsuspension zementierten Ringraum

Im Ringraum wurde eine relativ hohe mittlere Wärmeleitfähigkeit von 1,48 W/mK bestimmt, wobei unten eine höhere Wärmeleitfähigkeit als oben gemessen wurde. An der im Labor hergestellten Zylinderprobe aus der gleichen Zementsuspension wurde eine deutlich geringere mittlere Wärmeleitfähigkeit und auch ein deutlich höherer Unterschied zwischen dem oberen und dem unteren Messwert gemessen. Dies deutet einerseits darauf hin, dass die Zementsuspension im Anmischbehälter möglicherweise nicht homogen durchmischt war und die Probenahme nicht repräsentativ erfolgte. Insbesondere der Quarzanteil scheint bei der verpumpten Zementsuspension höher zu sein als bei der für die Herstellung des Probekörpers verwendeten Suspension. Dies kann aber auch auf das Nachdrücken in den Ringraum durch die Pumpe am Ende der Ringraumzementation zurückzuführen sein. Andererseits scheint die Sedimentation der Feststoffe im Ringraum weniger stark auszufallen als in der Zylinderform.

#### 7.3.7.2 Zementrezeptur mit Grafit

#### Messung des Wärmedurchgangs

Die Aufzeichnung der Temperaturkurven für die Bestimmung des Wärmedurchgangs sind auf Bild 73 für die oberen Messwerte und Bild 74 für die unteren Messwerte ersichtlich. Hier wurde die Zirkulationsrichtung des Kühlwassers nach 48 Stunden geändert, da die Messwerte nicht den Vorstellungen entsprachen und schwer zu interpretieren sind.

Die Messergebnisse zeigen, dass sich durch die Änderung der Zirkulationsrichtung eine deutliche Veränderung der Temperaturen oben und unten am Futterrohr ergab. Diese Ergebnisse wurden auch durch Nachmessungen in beiden Zirkulationsrichtungen bestätigt.



07.07.03 06:00 08.07.03 06:00 09.07.03 06:00 10.07.03 06:00 11.07.03 06:00

Bild 73: Temperaturmessungen an der oberen Querschnittshälte für die Bestimmung des Wärmedurchgangs beim zweiten Zementationsversuch. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement



Bild 74: Temperaturmessungen an der unteren Querschnittshälte für die Bestimmung des Wärmedurchgangs beim zweiten Zementationsversuch. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement

Für die Auswertung wurden die Zeitspanne vom 08.07.03, 14:00 bis 09.07.03, 0:00 für den Zulauf über die Muffenseite und vom 10.07.03, 14:00 bis 11.07.03, 01:00 für den Zulauf über die Seite mit dem Falz herangezogen. Aufgrund dieser Temperaturmessungen ergaben sich mit der oben beschriebenen Auswertung folgende Wärmeleitfähigkeiten:

Zulauf Muffe				Zulauf Falz					
		Mittel	Schnitt 1	Schnitt 2	Schnitt 3	Mittel	Schnitt 1	Schnitt 2	Schnitt 3
oben	W/mK	1,29	1,04	1,32	1,67	1,20	1,29	1,09	1,23
unten	W/mK	1,51	1,54	1,30	1,76	1,06	1,21	1,04	0,95

Tabelle 20: Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Zementrezeptur mit Grafit. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation.

Die mittlere scheinbare Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  beträgt beim Zulauf über die Muffenseite 1,54 W/mK und beim Zulauf über die Seite mit dem Falz 1,33 W/mK.

Der gesamte Wärmestrom von Außen auf das Wärmeträgerfluid aufgrund der Heizleistung abzüglich der gemessenen Wärmeabstrahlung in die Umgebung beträgt 1212 W. Der berechnete Wärmestrom aufgrund der Erwärmung des Kühlwassers beträgt bei Zulauf über die Muffe 1578 W und bei Zulauf über die Falzseite lediglich 778 W. Hier gibt es also eine sehr schlechte Übereinstimmung.

Eine Analyse der Messergebnisse zeigt:

- dass die Temperaturen außen und an der Grenzfläche Betonrohr-Ringraum in Richtung Falz abnehmen, unabhängig von der Zirkulationsrichtung.
- dass sich die Temperaturverteilung am Futterrohr oben (und damit auch die Wärmeleitfähigkeit) bei einer Änderung der Zulaufseite von der Muffe auf den Falz stark ändert: Auf der Muffenseite nimmt sie stark zu und auf der Falzseite ab.
- dass sich die Temperaturverteilung am Futterrohr unten bei einer Änderung der Zirkulationsrichtung nur auf der Falzseite deutlich ändert. Da sich die Temperaturen an der Grenzfläche Betonrohr-Ringraum unten ebenfalls gegenläufig ändern und der untere Ringraum sehr schmal ist, hat dies deutliche Auswirkungen auf die berechnete Wärmeleitfähigkeit unten.
- dass die gemessenen Temperaturen an der Grenzfläche Betonrohr-Zement unten wesentlich deutlicher den Veränderungen der Wassertemperatur folgen als oben.

Eine Begutachtung der Probekörper nach dem Durchtrennen mit der Seilsäge ergab, dass sich auf der Falzseite die Metallscheibe als seitlicher Abschluss des Futterrohrs gelöst hat, so dass Wasser aus dem Futterrohr in den Ringraum dringen konnte und auch den Isolierschaum vollständig benetzte. Da auch auf der Muffenseite der Isolierschaum wassergesättigt war, ist zu vermuten, dass hier Wasser aus dem Ringraum eingetreten ist. Somit wurde die Temperaturmessung des zu- bzw. abfliessenden Wassers beeinflusst, womit die Differenzen bei der Bestimmung des Wärmestromes aus der Wassererwärmung erklärt werden können.

Undichtigkeiten wurden keine festgestellt bis kurz vor Ende des Versuchs. Dann wurde eine Undichtigkeit auf der Falzseite im Bereich der Durchführung des Zulaufs entdeckt. Es ist aber auch denkbar, dass ein Teil des zirkulierenden Wassers durch den Ringraum strömte, und zwar aufgrund der Temperaturverteilung in Richtung Falz-Muffe, und dort den Isolierschaum aufsättigte. Möglicherweise ist ein Teil des Wassers durch das Betonrohr nach aussen gedrückt worden und dort verdunstet, auch wenn dies die Aluminiumfolie eigentlich hätte verhindern sollen.

Da der Ringraum oben über die ganze Länge einen grossen Hohlraum aufweist, in dem das Wasser frei zirkulieren kann, wird dadurch das Temperaturfeld und damit die berechneten Wärmeleitfähigkeiten stark beeinflusst.

Dies hätte folgende Auswirkungen auf die Temperaturverteilung und die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten:

a) Zulauf über Muffenseite:



Bild 75: Vermutete Strömungsverhältnisse im Rohr während der Wärmedurchgangsmessung bei Zulauf des Kühlwassers über die Muffe, beim Rohr mit Grafit

- Erwärmung im Inneren des Futterrohres und im Ringraum gegenläufig
- Die Temperatur an der Grenzfläche Stahl-Ringraum wird wegen der Zementüberdeckung stärker durch die Temperatur im Futterrohr beeinflusst, die an der Grenzfläche Beton-Ringraum durch die Strömung im Ringraum. Die Strömung im Ringraum gleicht aber die Temperaturzunahme an der Grenzfläche Futterrohr/Ringraum in Richtung Muffe-Falz aus.
- Dadurch Abnahme der Temperaturdifferenz Hüllrohr/Ringraum zu Ringraum/ Futterrohr und damit Zunahme der berechneten Wärmeleitfähigkeit in Richtung Muffe-Falz.
- b) Zulauf über Falzseite



Bild 76: Vermutete Strömungsverhältnisse im Rohr während der Wärmedurchgangsmessung bei Zulauf des Kühlwassers über den Falz, beim Rohr mit Grafit

- Erwärmung im Inneren des Futterrohres und im Ringraum parallel
- Dadurch starke Zunahme der Temperatur in Fliessrichtung an der Grenzfläche S/Z. Da auf der Falzseite kaltes Wasser zufließt, wird auf dieser Seite die Temperatur geringer als vorher.
- Die parallelen Strömungen führen zu ähnlichen Wärmeleitfähigkeiten entlang der Achse.
- Der Austritt von kälterem Wasser in den Ringraum auf der Falzseite führt auch zu einer Abkühlung im unteren Bereich des Probekörpers. Da der untere Ringraum allerdings fast vollständig mit Zement gefüllt und somit nicht durchgängig ist, wirkt sich dies nur auf den Querschnitt beim Falz aus.

Die Temperaturmessungen auf der oberen Ringraumhälfte sind somit mit hoher Wahrscheinlichkeit durch im Ringraum in Längsrichtung zirkulierendes Wasser beeinflusst und somit nicht zuverlässig. Diese Längsströmung führt zu einem konvektiven Wärmetransport. Dies bewirkt, dass ein Teil der vom Heizband zugeführten Wärme nicht dem Futterrohr zufließt. Das dadurch veränderte Temperaturfeld wirkt sich auch auf die Wärmeströmung auf der unteren Ringraumhälfte aus. Da der Stand-Off-Grade sehr niedrig (siehe unten) und der untere Ringraum sehr schmal ist, besteht hier eine erhebliche Abweichung von der Modellvorstellung, die der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit zugrunde liegt.

Ein schmaler Ringraum mit hoher Wärmeleitfähigkeit würde auch dazu führen, dass tangentiale Wärmeströmungen lokal eine wichtige Rolle spielen. Dies zeigt sich hier, wenn man die tangentiale mit der radialen Wärmestromdichte vergleicht: Die mittlere radiale Wärmestromdichte beträgt in der Mitte des Ringraumes 737 W/m<sup>2</sup>, während die tangentiale Wärmestromdichte am schmalsten Punkt des Ringraumes aufgrund der Messergebnisse bei Kühlwasserzufluss über die Muffenseite 98 W/m<sup>2</sup> beträgt. Der wirkliche radiale Wärmestrom wird niedriger liegen, da die Berechnung davon ausgeht, dass die gesamte Wärme in radialer Richtung fließt. Der maximale tangentiale Wärmestrom könnte höher liegen, da die Berechnung von einer konstanten Wärmeleitfähigkeit im gesamten Ringraum ausgeht, diese aber im unteren Bereich aufgrund der Sedimentation des Grafits eher höher ist.

Außerdem gibt es im Ringraum oben und unten, wo die Temperaturen gemessen werden, Störungen (Hohlraum, Restspülung), während seitlich eine vollständige Zementation erfolgte.

Im Gegensatz zum ersten Versuche wirken hier also viele Störeinflüsse auf die Bestimmung der mittleren Wärmeleitfähigkeit, so dass die Rechenergebnisse nicht als zuverlässig bewertet werden können.

#### Ergebnisse aus der Probenahme

Die Probenahme der Spülung im Ringraum vor der Zementation ergab folgende Werte:

plastische Viskosi- tät	mPas	5,5
Fliessgrenze	Pa	0,4
Dichte Spülungs- waage	g/l	1240

Tabelle 21: Eigenschaften der Spülung vor dem zweiten Zementationsversuch.

Die Spülung besitzt somit nur eine sehr geringe Viskosität.

Fliesseigenschaften					
plastische Viskosi- tät	mPas	9,1			
Fliessgrenze	Ра				
Dichte Spülungs- waage	kg/l	1,425			
28-Tage-Druckfestig	jkeit				
Anzahl Würfel		4			
Höhe nach dem Ausformen	mm	22,4			
Eindickung auf		44 %			
Dichte der Würfel	g/cm³	1,805			
Wirkl. Wasseran- teil	kg/l	0,812			
Erhöhung Was- seranteil um		51 %			
Wärmeleitfähigkeit					
oben	W/mK	0,84			
unten	W/mK	3,88			
Mittelwert	W/mK	2,36			

Tabelle 22: Ergebnisse der Laboruntersuchungen nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Grafit als Zuschlagstoff

Die Ergebnisse aus der Probenahme der Zementsuspension sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen die starke Verdünnung, die die Zementsuspension erfahren hat. Diese ist zum einen Teil auf einen erheblichen Wassereintrag über die Stopfbuchse der Pumpe bei diesem Versuch zurückzuführen, zum anderen auf ein Absetzen vor allem der Grafitpartikel in den Anmischbehältern. Diese Sedimentation der schwereren Partikel wurde durch den zusätzlichen Wassereintrag begünstigt. Dadurch war eine Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit nicht möglich. Die Verdünnung zeigt sich auch in den Wärmeleitfähigkeitsmessungen: Im unteren Bereich des Probekörpers haben sich offensichtlich die Grafitpartikel aufkonzentriert, was zu einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit führte. Deshalb wäre eigentlich auch bei den Wärmedurchgangsmessungen durch den zementierten Ringraum im unteren Bereich eine hohe Wärmeleitfähigkeit zu erwarten gewesen.

#### Ergebnisse aus den Schnitten

Die Schnitte durch den zementierten Ringraum sind auf Bild 77 fotografisch dargestellt. Leider konnte der Schnitt auf der Seite der Muffe nicht mehr durchgeführt werden, da das Diamantseil der Seilsäge schon zu stark verschlissen war.



Bild 77: Schnitte durch das Rohr mit der Zementrezeptur mit Grafit als Zuschlagstoff

Die Exzentrizität der Verrohrung (Stand-Off-Grade) betrug lediglich 40 %, lag also sogar noch unter der Vorgabe von 65 %. Offenbar kam es hier zu einem Abknicken oder Abreißen der Stahlzapfen, die als Abstandhalter dienen sollten.

Die Schnitte zeigen außerdem, dass die Spülung unten hinten im schmalen Ringraum nicht vollständig verdrängt werden konnte. Die Form des oberen Hohlraumes deutet darauf hin, dass er auf ein Absetzen der Zementschlämme nach Durchführung der Zementation zurückzuführen ist.

#### Bewertung des Zementationsversuchs

Eine Analyse der Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs hat ergeben, dass es bei diesem Versuch zu erheblichen Störeinflüssen gekommen ist, wahrscheinlich in Form von im Ringraum zirkulierendem Wasser. Dadurch ist eine zuverlässige Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum nicht möglich.

Leider kam es bei diesem Versuch zu einer sehr starken Verdünnung der Zementsuspension über die Stopfbuchse. Dies führte bei der Herstellung der Würfel zur Bestimmung der Druckfestigkeit zu einer starken Eindickung auf 44 % des Füllvolumens, was im Ringraum zur Ausbildung eines erheblichen Hohlraumes im oberen Bereich führte. Die Spülungsverdrängung war trotzdem noch relativ gut: Lediglich beim hinteren Schnitt unten, wo der Ringraum am schmalsten ist, konnte die Spülung nicht vollständig verdrängt werden.

## 7.3.7.3 Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern

#### Messung des Wärmedurchgangs

Die Aufzeichnung der Temperaturkurven für die Bestimmung des Wärmedurchgangs ist auf Bild 71 ersichtlich. Es sind drei Temperaturgruppen sichtbar, welche den drei Grenzflächen entsprechen: Temperaturen außen am Betonrohr, Temperaturen an der Grenzfläche Betonrohr-Zement und Temperaturen an der Grenzfläche Zement-Futterrohr. Die Temperaturkurven zeigen auch, dass die Temperaturen unten niedriger sind als oben, bedingt durch eine Temperaturschichtung des Kühlwassers innerhalb des Futterohres.



Bild 78: Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement, Zulauf auf der Muffenseite, Ablauf auf der Falzseite

Für die Auswertung wurde die Zeitspanne am 08.08.03 von 12:00 bis um 14:00 herangezogen. Aufgrund dieser Temperaturmessungen ergaben sich mit der oben beschriebenen Auswertung folgende Wärmeleitfähigkeiten:

		Mittel	Schnitt 1	Schnitt 2	Schnitt 3
oben	W/mK	1,21	1,08	1,33	1,25
unten	W/mK	1,96	1,75	n.b.	2,22

Tabelle 23: Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit beim Schnitt 2 in der Mitte unten war leider nicht möglich, da der entsprechende Messfühler ausgefallen war. Die mittlere Wär-

meleitfähigkeit des Ringraumes  $\overline{\lambda}$  betrug 1,61 W/mK und die scheinbare Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  über den gesamten Ringraum beträgt 1,53 W/mK. Trotz einer gegenüber dem ersten Versuch deutlich höheren mittleren Wärmeleitfähigkeit ist die scheinbare Wärmeleitfähigkeit nur geringfügig höher.

Die einzelnen Werte zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit unten deutlich höher ist als oben. Dass die berechnete Wärmeleitfähigkeit auf der Muffenseite (Schnitt 1) geringer ausfällt als auf der Falzseite kann mit dem Zufluss von kaltem Wasser auf der Muffenseite zusammenhängen: Die Temperaturmessung am Futterrohr wird wesentlich stärker von der Temperatur im Inneren des Futterrohrs beeinflusst als die Messungen an den übrigen Grenzflächen, wo es einen gewissen Temperaturausgleich in Längsrichtung gibt. Dies führt zu höheren Temperaturdifferenzen und somit zu niedrigeren berechneten Wärmeleitfähigkeiten auf der Zulaufseite.

Die radiale Wärmestromdichte beträgt in Mittel in Ringraummitte 720 W/m<sup>2</sup>, die tangentiale auf der schmalen Seite des Ringraumes 37 W/m<sup>2</sup> und somit etwa 5 % des radialen. Der tangentiale Wärmestrom beeinflusst die berechneten Wärmeleitfähigkeiten nur in geringem Maße, kann aber lokal eine Rolle spielen.

Der gesamte Wärmestrom von Außen auf das Wärmeträgerfluid aufgrund der Heizleistung abzüglich der gemessenen Wärmeabstrahlung in die Umgebung beträgt 1185 W. Der berechnete Wärmestrom aufgrund der Erwärmung des Kühlwassers beträgt 1222 W. Hier gibt es somit eine sehr gute Übereinstimmung.

## Ergebnisse aus der Probenahme

Die Probenahme der Spülung im Ringraum vor der Zementation ergab folgende Werte:

plastische Viskosi- tät	mPas	15,4
Fliessgrenze	Pa	1,3
Dichte Spülungs- waage	kg/l	1,260

Tabelle 24: Eigenschaften der Spülung vor dem dritten Zementationsversuch.

Für die Bestimmung der Eigenschaften der Zementsuspension wurden zwei Proben genommen: eine Schöpfprobe von oben aus dem Anmischbehälter und eine Probe von unten aus dem Auslass. Die Fliesseigenschaften und die Dichte wurden für jede Probe einzeln und anschließend für die Mischprobe bestimmt. Ergänzend wurde hier auch die Gelbildung nach 10 Minuten bestimmt. Proben für die Bestimmung der Druckfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit wurden aus der Mischprobe gewonnen. Nachfolgend sind die Ergebnisse aufgeführt.

Fliesseigenschaften		Schöpfprobe	Probe aus Ab- lass	Misch- probe
plastische Viskosi- tät	mPas	72,1	93,4	80,1
Fliessgrenze	Ра	8,5	2,9	7,1
10-MinGelstärke	Ра	1,0	1,5	1,3
Dichte Spülungs- waage	kg/l	1,780	1,780	1,770

Tabelle 25: Ergebnisse aus der Bestimmung der Fliesseigenschaften im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffe.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Unterschiede bei der Gelstärke und der Dichte sehr gering sind und dass die Probe von unten eine höhere plastische Viskosität aufweist als die von oben. Aber auch hier betragen die Unterschiede maximal 17 % bezogen auf den Mittelwert. Die deutlichsten Unterschiede sind bei der Fliessgrenze feststellbar. Wenn man sich die Fliesskurven genauer anschaut, können weitere Feststellungen getroffen werden:



Bild 79: Fliesskurven der Zementsuspensionen aus dem Ringraum-Zementationsversuch mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffe. Lila Kurven: Messwerte beim Erhöhen des Schergefälles ("ramp-up"), blaue Kurven: Messwerte beim Absenken des Schergefälles ("rampdown").

Die Fliesskurven (siehe Bild 79) zeigen, dass die Schöpfprobe eine starke Vergelung aufweist, die erst bei einem sehr hohen Schergefälle gebrochen wird, wogegen die Vergelung der Probe von unten bereits bei niedrigen Werten gebrochen wird. Die Werte der Mischprobe liegen zwischen den beiden Einzelproben. Die Verläufe und damit die plastischen Viskositäten bei den Messwerten beim Absenken des Schergefälles ("ramp-down") sind beinahe identisch.

Die Messergebnisse für die Dichte sind ein positives Anzeichen dafür, dass diese Zementrezeptur trotz der Verdünnung über die Stopfbuchse sich kaum entmischt. Die beobachtete stärkere Vergelung bei der Schöpfprobe rührt wahrscheinlich daher, dass der Rücklauf sehr weit unten in den Behälter zurückfließt. Dadurch wird die Zementsuspension im oberen Bereich des Behälters, insofern sie nicht sedimentiert, viel weniger stark in die Zirkulation mit einbezogen. Eine andere Möglichkeit stellt ein höherer Anteil an Glasfasern dar, da die Glasfasern leichter sind als die übrigen Zuschlagstoffe. Die Ergebnisse der Vermessung der Würfel für die Bestimmung der Druckfestigkeit zeigen, dass hier die Verdünnung über die Stopfbuchse eine Erhöhung des Wassergehaltes von 535 g/l auf 609 g/l bewirkte, die Verdünnung war somit nicht so stark wie bei den beiden letzten Versuchen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Untersuchung der Fliesseigenschaften zeigen die Ergebnisse aus der Bestimmung der Druckfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit deutliche Anzeichen dafür, dass der Grafit sedimentiert ist. Besonders deutlich ist dies an den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten am oberen und am unteren Ende des Probekörpers abzulesen. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie war die Sedimentation der Grafitpartikel hier aber ausgeprägter als im Ringraum.

28-Tage-Druckfestigkeit					
Anzahl Würfel		4			
Höhe nach dem Ausformen	mm	42,2			
Eindickung auf		83 %			
Dichte der Würfel	g/cm³	1,884			
Wirkl. Wasseran- teil	kg/l	0,609			
Erhöhung Was- seranteil um		14 %			
Bruchspannung	N/mm²	28,5			
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²	1,5			
Wärmeleitfähigkeit					
oben	W/mK	0,81			
unten	W/mK	2,65			
Mittelwert	W/mK	1,73			

Tabelle 26: Ergebnisse aus der Bestimmung der 28-Tage-Druckfestgkeit und der Wärmeleitfähigkeit im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffe.

## Ergebnisse aus den Schnitten

Die Schnitte durch den zementierten Ringraum sind auf Bild 80 fotografisch dargestellt.



Bild 80: Schnitte durch das Rohr mit der Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern

Die Exzentrizität der Verrohrung (Stand-Off-Grade) betrug 88 %, wobei die Verrohrung aufgrund der höheren Dichte der Zementsuspension aufgetrieben wurde. Dadurch ist der Ringraum im oberen Bereich schmaler als im unteren.

Die Schnitte zeigen, dass eine fast vollständige Ausfüllung des Ringraumes erreicht wurde. Lediglich im oberen Bereich bildete sich zum Betonrohr hin ein schmaler Hohlraum, welcher zum Falz hin (in Zementationsrichtung) zunimmt.

Die Spülung konnte nicht vollständig verdrängt werden. Sowohl unten als auch oben im verbleibenden Hohlraum sind noch deutlich Spülungsrückstände zu erkennen. Dies betrifft die Grenzfläche zum Betonrohr, am Futterrohr ist keine Spülung mehr zu erkennen.

#### Bewertung des Zementationsversuchs

Die Ergebnisse aus der Messung des Wärmedurchgangs können als zuverlässig eingestuft werden.

Der zusätzliche Wassereintrag bezogen auf den ursprünglichen Wassergehalt betrug hier lediglich 14 %, bei den Würfelproben wurde aber eine Eindickung auf 83 % des ursprünglichen Volumens beobachtet, also deutlich stärker als bei der Basis-Zementsuspension. Auch die Ausfüllung des Ringraumes war weniger vollständig als bei der Basis-Zementsuspension. Die Spülungsverdrängung war relativ gut, es blieb jedoch im unteren Bereich ein deutlicher Spülungssaum entlang dem Betonrohr zurück.

Es wurde die höchste mittlere Wärmeleitfähigkeit von 1,61 W/mK gemessen. Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit war allerdings nur wenig höher als beim ersten Versuch. Die Wärmeleitfähigkeit war unten deutlich höher als oben, was auf eine Sedimentation der Grafitpartikel schließen lässt, was aber auch durch eine unvollständige Ausfüllung des Ringraumes im oberen Bereich unterstützt wird. Auch hier war der Unterschied zwischen der Wärmeleitfähigkeit oben und unten im Ringraum wesentlich geringer als bei der Zylinderprobe.

#### 7.3.7.4 Zementrezeptur mit Siliziumcarbid

#### Messung des Wärmedurchgangs

Die Aufzeichnung der Temperaturkurven für die Bestimmung des Wärmedurchgangs ist auf Bild 81 dargestellt. Die Aufheizkurven wurden aufgrund eines Computerabsturzes nicht erfasst. Die Temperaturkurven zeigen, dass die Temperaturen unten niedriger sind als oben, bedingt durch eine Temperaturschichtung des Kühlwassers innerhalb des Futterrohres. Die Zirkulationsrichtung des Kühlwassers wurde am 15.15.03 um 15:15 geändert, und die Wärmeleitfähigkeiten wurden für beide Zirkulationsrichtungen bestimmt.

Für die Auswertung wurden die Zeitspannen am 15.08.03 von 11:20 bis 15:15 und am 18.08.03 von 7:20 bis 9:25 herangezogen. Aufgrund dieser Temperaturmessungen ergaben sich folgende Wärmeleitfähigkeiten:

		Zulauf über Muffe				Zulauf über Falz			
		Mittel	Schnitt 1	Schnitt 2	Schnitt 3	Mittel	Schnitt 1	Schnitt 2	Schnitt 3
oben	W/mK	1,02	0,88	1,14	1,06	1,03	1,03	1,13	0,95
un- ten	W/mK	2,15	2,31	2,15	2,01	2,09	2,28	2,09	1,93

Tabelle 27: Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Basis-Zementrezeptur. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation.



Bild 81: Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs beim Ringraum-Zementationsversuch mit Siliziumcarbid als Zuschlagstoff. Z/S: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement.

Die mittlere Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  beträgt bei Zulauf über die Muffe 1,59 W/mK und bei Zulauf über den Falz 1,58 W/mK. Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  über den gesamten Ringraum beträgt für beide Zirkulationsrichtungen 1,46 W/mK. Es wurde

eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen erreicht, was darauf hindeutet, dass die Ergebnisse zuverlässig sind. Der Unterschied zwischen der mittleren und der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit ist noch ausgeprägter als beim vorhergehenden Versuch.

Auffallend ist, dass die Wärmeleitfähigkeit unten in Zementationsrichtung abnimmt, während sie oben etwa konstant bleibt. Die Wärmeleitfähigkeit unten ist mehr als doppelt so hoch wie oben, was auf eine starke Sedimentation des wärmeleitenden Zuschlags hindeutet.

Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit unten könnte ebenfalls auf eine starke Sedimentation des Zuschlags hindeuten, die bewirkt, dass sein verbleibender Anteil in Zementationsrichtung abnimmt.

Die radiale Wärmestromdichte beträgt im Mittel in Ringraummitte 710 W/m<sup>2</sup>, die tangentiale im Mittel bei Zulauf über den Falz 36 W/m<sup>2</sup> und bei Zulauf über die Muffe 30 W/m<sup>2</sup> Der tangentiale Wärmestrom beträgt somit maximal 5 % des radialen und beeinflusst die berechneten Wärmeleitfähigkeiten nur in geringem Maße.

Der gesamte Wärmestrom von Außen auf das Wärmeträgerfluid aufgrund der Heizleistung abzüglich der gemessenen Wärmeabstrahlung in die Umgebung beträgt bei Zulauf über die Muffe 1181 Watt und bei Zulauf über den Falz 1163 Watt. Der berechnete Wärmestrom aufgrund der Erwärmung des Kühlwassers beträgt bei Zulauf über die Muffe 1284 Watt und bei Zulauf über den Falz 1257 Watt. Hier gibt es also ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

#### Ergebnisse aus der Probenahme

Die Probenahme der Spülung im Ringraum vor der Zementation ergab folgende Werte:

plastische Viskosi- tät	mPas	12,8
Fliessgrenze	Pa	0,7
Dichte Spülungs- waage	kg/l	1,320

Tabelle 28: Eigenschaften der Spülung vor dem dritten Zementationsversuch.

Für die Bestimmung der Eigenschaften der Zementsuspension wurden zwei Proben genommen: eine Schöpfprobe von oben aus dem Anmischbehälter und eine Probe von unten aus dem Auslass. Die Fliesseigenschaften und die Dichte wurden für jede Probe einzeln und anschließend für die Mischprobe bestimmt. Ergänzend wurde hier auch die Gelbildung nach 10 Minuten bestimmt. Proben für die Bestimmung der Druckfestigkeit wurden aus der Mischprobe gewonnen. Eine Messung der Wärmeleitfähigkeit war leider nicht möglich aufgrund eines Fehlers bei der Probenherstellung.

Nachfolgend sind die Ergebnisse tabellarisch aufgeführt.
Fliesseigenschaften		Probe von oben	Probe von un- ten	Misch- probe
plastische Viskosi- tät	mPas	34,2	22,5	21,3
Fliessgrenze	Ра	1,8	1,2	1,4
10-MinGelstärke	Ра	6,1	0,5	1,0
Dichte Spülungs- waage	kg/l	1,770	1,570	1,580

Tabelle 29: Ergebnisse aus der Bestimmung der Fliesseigenschaften im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Siliziumcarbid und Glasfasern als Zuschlagstoffe.

Die Ergebnisse sind auf den ersten Blick überraschend: Die Dichte und die Viskosität sind bei der Schöpfprobe höher als bei der Probe aus dem Ablass. Doch bei beiden ist die Dichte deutlich geringer als die Soll-Dichte von 2,020 kg/l. Die Ursachen dafür sind hier zum einen eine starke Sedimentation des Zuschlags, der sich am Behälterboden an den Rändern ansammelte und teilweise nicht mehr rezirkuliert wurde, wie nach Beendigung des Versuchs festgestellt wurde. Zum anderen zeigt sich hier wieder, dass sich aufgrund des tiefliegenden Einlasses des Rücklaufs eine Strömung einstellte, die die Zementsuspension im oberen Bereich des Anmischbehälters in Schwebe hielt.

Im Gegensatz zum vorherigen Versuch ist der Verlauf der Fliesskurven (Bild 82) hier bei allen drei Proben beinahe linear und die Kurven bei Erhöhung und Absenken des Schergefälles weichen kaum voneinander ab. Bei der Schöpfprobe sind nur sehr geringe und bei den anderen Proben keine Anzeichen von Vergelung zu erkennen.



Bild 82: Fliesskurven der Zementsuspensionen aus dem Ringraum-Zementationsversuch mit Siliziumcarbid und Glasfasern als Zuschlagstoffe. Violette Kurven: Messwerte beim Erhöhen des Schergefälles ("ramp-up"), blaue Kurven: Messwerte beim Absenken des Schergefälles ("ramp-down").

Die gemessene hohe 10-Minuten-Gelstärke bei der Schöpfprobe ist keine wirkliche Gelstärke, sondern ein Anzeichen für die starke Sedimentation. Diese führte dazu, dass der Rotor des Viskosimeters bei der Messung der Gelstärke in die sedimentierte Schicht eintauchte. Sie führte offenbar auch dazu, dass beim Zusammenführen der beiden Proben ein erheblicher Teil der Feststoffe aus der Schöpfprobe bereits aussedimentiert war.

28-Tage-Druckfestigkeit						
Anzahl Würfel		4				
Höhe nach dem Ausformen	mm	33,8				
Eindickung auf		66 %				
Dichte der Würfel	g/cm³	1,840				
Wirkl. Wasseran- teil	kg/l	0,725				
Erhöhung Was- seranteil um		46 %				
Bruchspannung	N/mm²	25,8				
Abweichung vom Mittelwert	N/mm²	5,6				

Tabelle 30: Ergebnisse aus der Bestimmung der 28-Tage-Druckfestgkeit im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Siliziumcarbid und Glasfasern als Zuschlagstoffe.

Wenn aus der verbleibenden Höhe der Würfel mit einer angenommenen Dichte des Anmachwassers von 1 kg/l die Einfülldichte zurückgerechnet wird, ergibt sich eine Dichte von 1,56 kg/l, die genau der gemessenen Dichte der Mischprobe entspricht. Die daraus bestimmte Erhöhung des Wasseranteils um 46 % von 498 g/l auf 725 g/l bewirkt, dass die Zementsuspension im Ruhezustand stark eindickt. Bei den Würfeln für die Bestimmung der Druckfestigkeit wurde eine Eindickung auf 66 % des ursprünglichen Volumens beobachtet. Diese Eindickung ist auch für die Hohlraumbildung im oberen Bereich des Ringraumes verantwortlich.

Für die starke Verdünnung der Zementsuspension ist in diesem Fall sicher nicht nur der Wassereintrag über die Stopfbuchse verantwortlich, sondern auch die starke Sedimentation des Zuschlags. Dies hat auch zur Folge, dass die Zusammensetzung der Feststoffe (insbesondere der Anteil an Siliziumcarbid) bei der verpumpten Zementsuspension nicht bekannt ist.

## Ergebnisse aus den Schnitten

Die Schnitte durch den zementierten Ringraum sind auf Bild 83 fotografisch dargestellt.

Die Exzentrizität der Verrohrung (Stand-Off-Grade) betrug 84 %, wobei die Verrohrung aufgrund der höheren Dichte der Zementsuspension aufgetrieben wurde. Dadurch ist der Ringraum im oberen Bereich schmaler als im unteren. Die Schnitte zeigen, dass sich im oberen Bereich ein schmaler Hohlraum entlang des gesamten Ringraumes ausgebildet hat, der wahrscheinlich auf die Eindickung der Zementsuspension nach Beendigung der Zementation zurückzuführen ist.



Bild 83: Schnitte durch das Rohr mit der Zementrezeptur mit Siliziumcarbid und Glasfasern

Im unteren Bereich ist ersichtlich, dass an der Grenzfläche Zement-Betonrohr ein Spülungssaum zurückgeblieben ist, der in Zementationsrichtung zunimmt und im hinteren Schnitt den gesamten unteren Ringraum ausfüllt. Die Spülung konnte hier also nur sehr unvollständig verdrängt werden. Möglicherweise ist es hier aufgrund der starken Sedimentation des Zuschlags bereits beim Verpumpen zu einer Eindickung der Zementsuspension im unteren Bereich des Ringraumes gekommen, was die Spülungsverdängung beeinträchtigt hätte.

#### Bewertung des Zementationsversuchs

Die Ergebnisse aus der Messung des Wärmedurchgangs können als zuverlässig eingestuft werden.

Bei diesem Versuch wurde eine sehr starke Verdünnung der Zementsuspension beobachtet, wobei diese zu einem erheblichen Teil auf die starke Sedimentation des Zuschlagstoffes zurückzuführen sein dürfte, da die Stopfbuchse nur sehr kurzzeitig durchgespült wurde.

Die Sedimentation des Zuschlagstoffes bewirkte auch, dass die gemessene Wärmeleitfähigkeit im unteren Bereich des Ringraumes mehr als doppelt so hoch war wie im oberen. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit betrug 1,59 W/mK und lag somit über der Grundrezeptur. Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit und damit auch der thermische Bohrlochwiderstand bewegen sich hingegen im Bereich der Grundrezeptur, wobei jedoch die Dichte der verpumpten Zementsuspension mit 1,67 kg/l (Mittelwert von Schöpfprobe und Probe aus Ablass) deutlich geringer ausfiel.

## 7.3.7.5 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Ringraum-Zementationsversuche miteinander verglichen und bewertet. Die wichtigsten Ergebnisse sind auf Tabelle 31, Seite 150, zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die scheinbaren Wärmeleitfähigkeiten und somit der thermische Bohrlochwiderstand bei allen Versuchen (abgesehen vom zweiten Versuch, der nicht sinnvoll ausgewertet werden kann) nur wenig voneinander unterscheiden. Bei dem Versuch mit Grafit und Glasfasern wird mit geringem Vorsprung die höchste scheinbare Wärmeleitfähigkeit gemessen (und damit der geringste thermische Bohrlochwiderstand).

Wenn man jedoch die mittleren Wärmeleitfähigkeiten miteinander vergleicht, dann fallen die Unterschiede deutlicher aus, und auch die Rangfolge ändert sich: Die Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern schneidet dann deutlich am besten ab vor Siliziumcarbid mit Glasfasern und der Basis-Zementrezeptur.

Wenn man nun beurteilen will, woran das liegt, dann sind zwei Gründe zu nennen: Zum einen die Exzentrizität der Verrohrung und zum anderen die Sedimentation der Zuschlagstoffe, die eine ungleichmäßige Verteilung der Wärmeleitfähigkeit bewirken.

Betrachtet man die Exzentrizität (ausgedrückt durch den Stand-Off-Grade), dann stellt man fest: Je besser die Zentrierung der Verrohrung (d.h. je höher der Stand-Off-Grade), desto geringer wird die scheinbare Wärmeleitfähigkeit im Verhältnis zur mittleren Wärmeleitfähigkeit. Anders ausgedrückt: Je exzentrischer das Rohr liegt, desto geringer ist der thermische Bohrlochwiderstand. Dies liegt nahe, denn wenn an einer Stelle das Innenrohr das Außenrohr berührt, würde dort ein "thermischer Kurzschluss" entstehen, der thermische Widerstand wäre dort gleich null.

Da die Differenzen bei den Stand-Off-Graden jedoch – abgesehen vom zweiten Rohr – gering sind, spielt der zweite erwähnte Grund wahrscheinlich eine ebenso wichtige Rolle. Hier beobachtet man, dass der Unterschied zwischen der scheinbaren und der mittleren Wärmeleitfähigkeit größer wird, je höher die Unterschiede sind zwischen der oben und unten gemessenen Wärmeleitfähigkeit. Daraus müsste man schlussfolgern: Je stärker die wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffe sedimentieren, desto höher wird der thermische Bohrlochwiderstand. Bei dieser Schlussfolgerung muss man aber beachten, dass der untere Ringraumbereich mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit jeweils auch der Bereich mit der größten Ringraumbreite bzw. mit dem größten Abstand zwischen Innen- und Außenrohr darstellt.

Die beiden Effekte scheinen somit gegenläufig zu wirken. Der geringste thermische Bohrlochwiderstand tritt wahrscheinlich dann auf, wenn die Wärmeleitfähigkeit den höchsten Wert auf der schmalen Ringraumseite aufweist. Somit hätte eigentlich beim zweiten Rohr der geringste thermische Bohrlochwiderstand gemessen werden müssen.

Wenn der thermische Bohrlochwiderstand allerdings auf einer Seite viel geringer ist als auf der anderen ("thermischer Kurzschluss"), dann hätte dies auch eine ungleichmäßige Auskühlung des Gebirgskörpers zur Folge. Der Energieinhalt des Gebirges würde dann nur teilweise ausgenutzt.

Außerdem würde eine ungleiche Verteilung der Festigkeitseigenschaften im Ringraum eine erhebliche Beeinträchtigung der Bohrlochstabilität bewirken.

Aus diesen Gründen ist also eine gleichmäßige Verteilung der wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffe anzustreben. Hier zeigt es sich, dass die Zementsuspension mit Grafit und Glasfasern empfindlicher auf eine Erhöhung des Wassergehaltes reagiert als die Basis-Zementsuspension. Bei der Basis-Zementsuspension muss man allerdings beachten, dass deren hohe Wärmeleitfähigkeit auf dem hohen Quarzanteil beruht und dass dieser Quarz bei Hydratation unter In-Situ-Bedingungen umgewandelt wird. Damit nimmt auch deren Wärmeleitfähigkeit ab, während die wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffe ihre Wirksamkeit behalten, wie bei den Versuchen unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen sichtbar wird.

Völlig ungenügend ist bezüglich der Sedimentation die untersuchte Zementsuspension mit Siliziumcarbid: Hier kam es sogar zu einem teilweisen Sedimentieren des Zuschlagstoffes beim Anmischen, und auch beim Verpumpen führte dies zu Problemen und zu einer unzureichenden Spülungsverdrängung. Die aufgrund der Problematik der Sedimentation durchgeführten ergänzenden Laborversuche haben jedoch gezeigt, dass es möglich ist, dies in den Griff zu bekommen. Positiv bei Siliziumcarbid ist zu vermerken, dass die mittlere Wärmeleitfähigkeit trotz der beobachteten Verdünnung noch recht hoch war und dass trotz einer ähnlichen Verdünnung wie bei der zweiten Zementsuspension mit Grafit die Eindickung der Würfel deutlich geringer ausfiel.

Bei der Zementsuspension mit Grafit und Glasfasern zeigten sich beim Anmischen Anzeichen für eine beginnende Vergelung. Dies ist vorteilhaft bezüglich der Stabilität der Zementsuspension (geringere Sedimentation), kann aber dazu führen, dass die Spülung insbesondere an den Grenzflächen nicht mehr sauber verdrängt wird. Einer vorgängigen gründlichen Bohrlochreinigung mit dem Aufbrechen und Verdrängen vergelter Spülungsbereiche und dem Einsatz von Washer- und Spacer-Fluiden käme dann eine große Bedeutung zu.

	scheinbare Wärme- leitfähigkeit			Wärmeleitfähigkeit Ringraum			Wärmeleitfähigkeit Probe	Erhöhung Wasser- anteil um	Plast. Visk.	Fliessgrenze	Eindickung Würfel auf	Ringraum-Ausfüllg.	Spülungsverdrän- gung	Stand-Off-Grade
		Mittel- wert	oben	unten	Mittel- wert	oben	unten							
	W/mK	W/mK	W/mK	W/mK	W/mK	W/mK	W/mK		mPas	Ра				
Basis-Zement	1,48	1,45	1,33	1,55	1,14	0,86	1,42	16 %	n.b.	n.b.	96 %	gut	gut	75 %
Grafit	?		?	?	2,36	0,84	3,88	51 %	9,1	0	44 %	ungenü- gend	relativ gut	40 %
Grafit und Glasfasern	1,54	1,61	1,21	1,96	1,73	0,81	2,65	14 %	80,1	7,1	83 %	mäßig	relativ gut	88 %
Siliziumcarbid und Glasfa- sern	1,46	1,59	1,03	2,12	n.b.	n.b.	n.b.	46 %	21,3	1,4	66 %	mäßig	ungenügend	84 %

Tabelle 31: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse aus den Ringraum-Zementationsversuchen

# 7.4 Untersuchungen des Fliessverhaltens unter In-Situ-Bedingungen

#### 7.4.1 ZIEL DER VERSUCHE

Das Ziel dieser Versuche ist es, das Fliessverhalten von Zementsuspensionen mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffen unter wirklichkeitsgetreuen Druckund Temperaturbedingungen während des Verpumpens zu erfassen. Dazu wurden zehn Zementsuspensionen in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Konsistometer gemäß einem wirklichkeitsgetreuen Verpumpungsschema konditioniert und anschließend die Viskosität gemessen. Parallel dazu wurden die gleichen Zementsuspensionen auch unter Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von 80°C an der TU Berlin untersucht, um die Aussagekraft der Versuche unter diesen Bedingungen beurteilen zu können. Da die Versuche unter Atmosphärendruck mit den gleichen Additivdosierungen durchgeführt wurden wie diejenigen im Hochdruck-Hochtemperatur-Konsistometer (inkl. Verzögerer), war eine Herstellung von Würfeln zur Bestimmung der Festigkeit nicht möglich.

Als Zuschlagstoffe wurden wieder Grafit und Siliziumcarbid sowie Glas- und Kohlefasern betrachtet. Ebenso wurde der Einfluss von Salz untersucht für den Fall, dass eine Horizotalbohrstrecke im Salz erstellt werden soll.

#### 7.4.2 AUSGEWÄHLTE ZEMENTREZEPTUREN

Aufgrund des zur Durchführungszeit bestehenden Erkenntnisstandes wurden folgende Zementrezepturen für die Untersuchungen im Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven ausgewählt:

- 1. Basis-Zementsuspension
- 2. Basis-Zementsuspension mit Salz
- 3. Zementsuspension mit Grafit MFL
- 4. Zementsuspension mit Grafit MFL und Salz
- 5. Zementsuspension mit Grafit MFL und Glasfasern
- 6. Zementsuspension mit Grafit MFL und Kohlefasern
- 7. Zementsuspension mit SiC 70/F
- 8. Zementsuspension mit SiC 70/F und Salz
- 9. Zementsuspension mit SiC 70/F und Glasfasern
- 10. Zementsuspension mit SiC 70/F und Kohlefasern

Bei Siliziumcarbid wurden zu dieser Zeit die vertieften Untersuchungen mit feineren Körnungen noch nicht durchgeführt, weshalb hier noch die relativ grobe Körnung 70/F verwendet wurde.

In Tabelle 32 sind die Rezepturen einzeln aufgeführt.

	Basis	Basis, Salz	Grafit	Grafit, Salz	Grafit, Glasfasern	Grafit, Kohle- fasern
	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension
Class G	1050	1050	875,7	875,7	850,8	863,3
Quarzmehl	386	386	271,5	271,5	263,7	267,6
Quarzstaub			42,7	42,7	41,5	42,1
NaCl		120		126,9		
Grafit MFL			128,7	128,7	128,7	128,7
Glasfasern					30,0	
Kohlefasern						15,0
Halad 100A	10,5	10,5	9,6	9,6	9,6	9,6
CFR-3	7,5	7,5	6,9	6,9	6,9	6,9
HR-12	9,5	9,5	7,9	7,9	7,7	7,8
Aqua dest.	506,8	483	535	510,7	535	535

	SiC	SiC, Salz	SiC, Glas- fasern	SiC, Kohle- fasern
	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension	g/I Suspension
Class G	681,9	681,9	655,9	668,9
Quarzmehl	221,2	221,2	212,8	217,0
Quarzstaub	24,9	24,9	24,0	24,5
NaCl		118,0		
SiC 70/F	577,8	577,8	577,8	577,8
Glasfasern			31,2	
Kohlefasern				15,6
Halad 100A	11,0	11,0	11,0	11,0
CFR-3	7,9	7,9	7,9	7,9
HR-12	6,1	6,1	5,9	6,0
Aqua dest.	497,5	474,9	497,5	497,5

Tabelle 32: Im Hochdruck-Hochtemperatur-Konsistometer untersuchte Zementsuspensionen

## 7.4.3 VORGEHEN

Für die Berechnung des Druckes am Anfang und am Ende der Zementsäule während des Verpumpens wurde ein Rechenprogramm entwickelt, welches in PISCHNER (2003) ausführlich beschrieben wird. Der maximale Druck in der Zementsäule während des Verpumpens betrug gemäß diesen Berechnungen 91,9 MPa und die maximale Temperatur 143°C.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführung findet sich ebenfalls bei PISCHNER (2003). Die Viskositätsbestimmungen wurden nach Beendigung der Konditionierung und Abkühlen der Proben bei Atmosphärendruck mit dem gleichen Gerätetyp durchgeführt und auf die gleiche Weise ausgewertet, wie im Abschnitt "Messung der Viskosität" beschrieben.

Die Proben, die unter Atmosphärendruck und bei 80°C untersucht wurden, wurden auf die selbe Weise konditioniert, wie im Abschnitt "Konditionieren" beschrieben.

#### 7.4.4 ERGEBNISSE

Die Ergebnisse aus den Versuchen sind auf Bild 84 (plastische Viskositäten), Bild 85 (Fliessgrenze) und Bild 86 (10-Minuten-Gelstärke) dargestellt. Dabei sind die Ergebnisse nach Konditionierung unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen und bei Atmosphärendruck/80°C direkt nebeneinander aufgeführt.

Aus den Versuchen im Hochdruck-Hochtemperatur-Viskosimeter können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die Zugabe von Salz führt zu einer deutlichen Reduktion der plastischen Viskosität (bei Grafit weniger stark ausgeprägt).
- Die Zugabe von Glasfasern führt ebenfalls zu einer Reduktion der plastischen Viskosität.
- Fasern erhöhen die Fliessgrenze (v. a. bei Grafit, bei Siliziumcarbid ist dies nicht sichtbar, wahrscheinlich aufgrund der starken Sedimentation des Zuschlags).
- Bei Grafit mit Salz und bei Grafit mit Fasern tritt eine starke Gelbildung auf, bei den anderen nicht.

Die Versuche bei Normaldruck und 80°C zeitigten folgende Ergebnisse:

- Zwischen den Zementrezepturen mit und ohne Salz können keine Unterschiede festgestellt werden, die verflüssigende Wirkung von Salz wird nicht sichtbar.
- Die viskositätserhöhende Wirkung von Kohlefasern wird deutlich.
- Die viskositätsreduzierende Wirkung von Glasfasern wird nur bei Siliziumcarbid gemessen, bei Grafit wirken Glasfasern hier sogar leicht viskositätserhöhend.
- Im Vergleich zwischen den Zuschlagstoffen weisen die Zementsuspensionen mit Grafit nur etwa halb so hohe plastische Viskositäten auf wie die Basiszementsuspensionen und die Zementsuspensionen mit Siliziumcarbid.
- eine deutliche Fliessgrenze über 1 Pa kann nur bei Grafit mit Faserstoffen festgestellt werden.

Die Gelstärke ist bei allen untersuchten Zementsuspensionen gering. Werte höher als 1 Pa können nur für die Zementsuspension mit Grafit, Grafit und Glasfasern sowie Grafit mit Kohlefasern und Siliziumcarbid mit Kohlefasern gemessen werden. Der hohe gemessene Wert für Siliziumcarbid mit Salz beruht auf starken Sedimentationsprozessen und nicht auf eventuellen thixotropen Eigenschaften. Zwischen der Fliessgrenze und der Gelstärke bestehen Ähnlichkeiten.



Bild 84: Plastische Viskositäten der Zementsuspensionen nach Konditionierung unter In-Situ-Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck im Vergleich.



Bild 85: Fliessgrenzen von Zementsuspensionen nach Konditionierung unter In-Situ-Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck im Vergleich.

Aus einem Vergleich der Ergebnisse nach Konditionierung unter In-Situ-Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

 Die viskositätsherabsetzende Wirkung des Salzes wird erst bei den Hochdruck-Hochtemperatur-Versuchen sichtbar. Bei Grafit und Salz ist diese Wirkung allerdings wesentlich geringer.

- Bei der Basiszementsuspension und bei den Suspensionen mit Siliziumcarbid sind die Viskositäten bei den Rezepturen ohne Salz bei Normaldruck und bei den Hochdruck-Hochtemperatur-Versuchen fast identisch.
- Grafit verhält sich unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen deutlich anders als unter Normaldruckbedingungen: Die Viskosität unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen ist etwa doppelt so hoch wie unter Normaldruckbedingungen. Bei höheren Drücken und Temperaturen nimmt also die Viskosität von Zementsuspensionen mit Grafit deutlich zu.

Die Fliessgrenze liegt bei sämtlichen Zementsuspensionen unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen höher als bei Atmosphärendruck. Dies hängt wohl mit der einsetzenden Hydratation der Zementpartikel zusammen. So wird in GHOFRANI (1997) gezeigt, dass die Fliessgrenze mit zunehmender Dauer der Konditionierung einer Zementsuspension zunimmt.

Die höchsten Fliessgrenzen werden bei Grafit mit Faserstoffen erreicht. Dies gilt sowohl für die Versuche bei Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen als auch für die Versuche unter Atmosphärendruck.

Auffällig ist weiter, dass sich bei Grafit die Fliessgrenze durch die Zugabe von Salz unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen deutlich erhöht, über den Wert für Grafit ohne Salz hinaus, was bei der Basis-Zementsuspension und der Suspension mit Siliziumcarbid nicht der Fall ist.



Bild 86: Thixotropie (10-Minuten-Gelstärke) von Zementsuspensionen nach Konditionierung unter In-Situ-Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck im Vergleich.

Bei der Gelstärke sind Parallelen zwischen den Versuchen unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen und unter Normaldruckbedingungen feststellbar. Bei Siliziumcarbid werden die Messungen leider durch Sedimentationsprozesse beeinflusst, weshalb die Werte stark schwanken. Insbesondere der hohe Wert bei Siliziumcarbid mit Salz bei 80°C ist auf Sedimentation und nicht auf eine Vergelung zurückzuführen.

Besonders interessant ist wieder das Verhalten von Grafit mit und ohne Salz: Während ohne Salz die Thixotropie bei Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen geringer ausfällt im Vergleich zu Normaldruckbedingungen, beträgt sie mit Salz unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen ein mehrfaches des Wertes unter Normaldruckbedingungen. Ein deutlicher Unterschied ist auch bei Glasfasern feststellbar.

Nachfolgend die wichtigsten Schlüsse, die aus dem Vergleich der Messungen unter In-Situ-Bedingungen mit denen unter Normaldruckbedingungen gezogen werden können:

Für Zementsuspensionen ohne Salz gilt:

- Die Basis-Zementsuspension und die Zementsuspensionen mit Siliziumcarbid verhalten sich unter In-Situ-Bedingungen ähnlich wie unter Normaldruckbedingungen.
- Grafit als Zuschlagstoff führt bei Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen zu deutlich höheren Viskositäten als bei Normaldruckbedingungen.

Für die Salzzementsuspensionen gilt:

- Während Salz auf Siliziumcarbid als Zuschlagstoff den gleichen verflüssigenden Einfluss ausübt wie auf die Basis-Zementsuspension, fällt bei einer Zementsuspension mit Grafit der Einfluss von Salz deutlich anders aus.

# 7.5 Untersuchungen der Festigkeitseigenschaften und der Wärmeleitfähigkeit nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen

#### 7.5.1 EINLEITUNG

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hydratationsversuche in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven der Firma MeSy in Bochum dargestellt und bewertet. Der Autoklav, der für die Versuche genutzt wurde, wird in HEGEMANN (1995) ausführlich beschrieben. Eine schematische Darstellung findet sich in Bild 87, und Bild 88 zeigt eine Draufsicht auf den Autoklaven während des Einbaus der Probekörper. Die untersuchten Zementrezepturen wurden aufgrund der Voruntersuchungen im Zementlabor der TU Berlin ausgewählt. Die Versuche zielen darauf ab, die Eigenschaften von unter in-Situ-Bedingungen hydratisierten Tiefbohrzementen mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffen zu bestimmen. Dabei geht es um die Festigkeitseigenschaften und um die Haftung des Zementmantels an der Verrohrung.

#### 7.5.2 FESTLEGUNG DER HYDRATATIONSBEDINGUNGEN

Die Hydratationsbedingungen wurden gemäß dem Bohrlochverlauf festgelegt wie er in Kapitel 2 "Vorgaben" beschrieben wurde. Als Hydratationstemperatur wurde die statische Bohrlochsohlentemperatur von 173,5°C gewählt.



Bild 87: Schematische Darstellung des für die Hydratation unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen genutzten Autoklaven (MESY GEO-MEßSYSTEME GMBH 2004)



Bild 88: Draufsicht auf den Autoklaven während des Einbaus der Probekörper

Der Druck, dem der Zement nach der Erstarrung ausgesetzt sein wird, entspricht nicht dem Druck während des Verpumpens. Durch das Erstarren überträgt die Zementsäule ihr Gewicht auf die Bohrlochwand. Die langfristige Belastung des Zementes hängt von den Eigenschaften des umgebenden Gesteins ab. Bei standfestem Gestein wirkt auf den Zement der hydrostatische Druck. Bei gebrächem oder kriechendem Gestein wie Salz werden auch die Gebirgsspannungen auf den Zement übertragen. Da diese Übertragung aber nicht unabhängig von den Gesteinseigenschaften abgeschätzt werden kann und auch nicht gleichmäßig erfolgt, wird als Druckbelastung des Zementes der hydrostatische Druck für besagte Teufe bei einer Fluiddichte von 1,05 kg/l und einer Erdbeschleunigung von 9,81 m/s<sup>2</sup> angenommen. Diese Annahme entspricht auch den Versuchsbedingungen im Autoklaven, da die Zementproben zum wasserbefüllten Autoklaven hin offen eingebaut werden, so dass der Druckaufbau einem Aufbau eines Porenwasserdruckes entspricht und nicht dem Aufbringen einer externen Last wie etwa ein drückendes Gebirge. Die oben aufgeführten Annahmen führen zu einem Druck von 56 MPa.

## 7.5.3 UNTERSUCHTE ZEMENTSUSPENSIONEN

Es werden sechs Zementsuspensionen untersucht. Einer Basis-Zementsuspension mit Tiefbohrzement Class G und Quarzmehl werden Zementsuspensionen mit Grafit, Grafit und Glasfasern, Siliziumcarbid sowie Siliziumcarbid mit Kohlefasern gegenüber gestellt. Bei Siliziumcarbid wurde für diese Versuche die feinste Körnung 240/F verwendet, da damit eine Reduktion der Sedimentation des Zuschlags erhofft wurde. Die im Kapitel "Untersuchungen zur Optimierung einer Zementsuspension mit Siliziumcarbid als Zuschlagstoff" erwähnten vertieften Untersuchungen mit Siliziumcarbid 150/F und 240/F waren zum Zeitpunkt dieser Versuche noch nicht abgeschlossen. Eine Aufstellung der untersuchten Zementrezepturen befindet sich in Tabelle 33.

Die Glasfasern führen zu einer besseren Verpumpbarkeit und verbessern die Stabilität der Zementsuspension (Verminderung der Sedimentation der Feststoffe). Es wird erhofft, dass sie auch eine Beitrag zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften der Zementsuspension, insbesondere der Zugfestigkeit leisten.

Die Kohlefasern führen ebenfalls zu einer Verbesserung der Stabilität der Zementsuspension mit Siliziumcarbid. Gleichfalls wird eine Verbesserung der Zugfestigkeit, hier aber auch der Wärmeleitfähigkeit erhofft.

Als Additive werden ein Verflüssiger (CFR-3), ein Wasserbinder (Halad 100A) sowie ein Verzögerer (HR-12) zugegeben. Die Balken für die Bestimmung der Biegezugfestigkeit, welche bereits vor dem Einbau in den Autoklaven ausgeformt werden müssen, werden ohne Verzögerer, dafür mit einem geringfügig erhöhten Anteil an Verflüssiger hergestellt.

	Basis		Grafit		Grafit Glasfase	Grafit Glasfasern	
	g/l	% Vol	g/l	% Vol	g/l	% Vol	
Class G	1050,7	32,63	875,7	27,20	850,8	26,42	
Quarz- mehl	386,3	14,52	271,5	10,21	263,7	9,91	
Quarz- staub			42,7	1,90	41,50	1,84	
Grafit MFL			128,7	5,69	128,70	5,69	
Glasfa- sern					30,0	1,12	
Halad 100A	10,4	0,74	9,9	0,71	9,9	0,71	
CFR-3	7,4	0,62	7,1	0,59	7,1	0,59	
HR-12	10,51	0,85	8,76	0,71	8,51	0,69	
Aqua dest.	511,0	51,1	535,0	53,5	535,0	53,5	

Tabelle 33: Zusammensetzung der Basiszementsuspension und der Zementsuspensionen mit Grafit sowie Grafit mit Glasfasern.

	SiC 240/F		SiC 240/F Kohlefasern	
	g/l	% Vol.	g/l	% Vol.
Class G	655,5	20,36	638,8	19,84
Quarzmehl	241	9,06	234,8	8,83
Quarz- staub				
SiC 240/F	577,8	18,00	577,8	18,00
Kohlefa- sern			13,4	0,75
Halad 100A	10,5	0,74	10,5	0,74
CFR-3	7,5	0,62	7,5	0,62
HR-12	6,56	0,53	6,39	0,52
Aqua dest.	510,0	0,5	510,0	0,5

Tabelle 34: Zusammensetzung der Zementsuspensionen mit Siliziumcarbid sowie Siliziumcarbid mit Kohlefasern.

## 7.5.4 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

#### 7.5.4.1 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit wurde an zwei unterschiedlichen Formen gemessen: einerseits an den Hälften der 40 mm x 40 mm x 160 mm - Balken, die für die Bestimmung der Biegezugfestigkeit verwendet wurden, und andererseits an den Probekörpern, die auch für die Bestimmung der Haftzugfestigkeit hergestellt wurden. Aus den letztgenannten Probekörpern wurde nach dem Ausformen angrenzend an die untenliegende Metallplatte ein Stück von ca. 20 mm Länge für die Bestimmung der Haftzugfestigkeit und ein Stück von 51 mm Länge für die Bestimmung der Druckfestigkeit herausgeschnitten. Für die Bestimmung der Haftzugfestigkeit wurden polierte Stahlplatten verwendet, und die Haftzugfestigkeit hat sich als so gering herausgestellt, dass keine sinnvollen vergleichbaren Werte gemessen werden konnten.

Es wurden für jede Mischung drei Balken (und somit sechs Hälften) sowie drei Würfel hergestellt.

Nach dem Ausbau aus dem Autoklaven wurden die Proben bis zur Messung im Wasserbad bei Raumtemperatur gelagert. Die einaxialen Druckfestigkeiten wurden in einer hydraulischen Presse der Firma Toni Technik gemessen. In Tabelle 35 sind die Ergebnisse tabellarisch aufgeführt, und auf Bild 89 sind sie grafisch dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den beiden Formen sehr unterschiedliche Werte gemessen wurden. Bei den geschnittenen Würfeln wurden durchgängig geringere Druckfestigkeiten gemessen als bei den Hälften der Balken, wobei die Unterschiede von Suspension zu Suspension stark variieren. Sie sind bei der Basiszementrezeptur wesentlich geringer als bei den Zementrezepturen mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffen. Um diese Unterschiede beurteilen zu können, werden in Tabelle 36 alle Unterschiede zwischen den Messungen an den beiden unterschied-lichen Formen zusammengestellt.

Gemäß den vergleichenden Voruntersuchungen von N'KOUNDJOU (N'KOUNDJOU, 2003) bewirkt die Probengröße und die unterschiedliche Druckaufbaurate bei den 51mm Würfeln eine um etwa 20 % niedrigere Druckfestigkeit im Vergleich zu den Balkenhälften. Ähnliches lassen auch Literaturangaben erwarten (siehe WEIGLER UND KARL 1989 Seiten 262 ff).

Bei der Basis-Zementrezeptur wird bei den 51-mm Würfeln eine im Vergleich zu den Balkenhälften um 18 % reduzierte Druckfestigkeit beobachtet, was somit sehr gut mit der Erwartung übereinstimmt. Die bei den Zementrezepturen mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlägen beobachteten wesentlich größeren Unterschiede (Reduktion der Druckfestigkeit um etwa 50 %, bei Siliziumcarbid mit Kohlefasern sogar um 72 %) können somit nicht auf die unterschiedlichen Geometrien oder die unterschiedliche Druckaufbaurate zurückzuführen sein, zumal die Vorversuche von N'KOUNDJO (2003) ebenfalls mit Zementen mit Siliziumcarbid und Grafit als Zuschlagstoffen durchgeführt wurden.

Ein wesentlicher Grund für die gemessenen Unterschiede dürfte die unterschiedliche Prüfrichtung sein, in Sedimentationsrichtung oder quer zur Sedimentationsrichtung. Die geschnittenen Würfel wurden deshalb in Sedimentationsrichtung geprüft, da sich bei den Zementmischungen mit Siliziumcarbid beim Ausbau Risse quer zur Sedimentationsrichtung gezeigt haben. Diese Risse sind möglicherweise durch einen kurzzeitigen Druckabfall 2 Tage nach dem Einbau der Proben in den Autoklaven entstanden. Von einer Prüfung in Richtung der Rissflächen wären keine sinnvollen Ergebnisse zu erwarten gewesen.

		Basis	Grafit	Grafit, Glasfa- sern	SiC	SiC, Koh- lefasern
Soll-Dichte	g/cm³	1,97	1,87	1,87	2,00	1,99
Balkenhälften					1	
Dichte	g/cm³	1,91	1,83	1,82	2,06	2,07
Biegezugfestig- keit	N/mm <sup>2</sup>	11,9	9,8	9,8	16,2	13,7
Biegezugfestig- keit korrigiert		11,9	9,8	9,8	14,5	12,2
Druckfestigkeit	N/mm²	56,5	45,4	45,1	48,5	47,2
Druckfestigkeit korrigiert		56,5	45,4	45,1	43,60	42,02
Würfel						
Dichte	g/cm³	1,95	1,87	1,84	2,07	1,93
Druckfestigkeit	N/mm²	46,4	18,7	24,7	21,7	11,6

Tabelle 35: Ergebnisse der Messungen der einaxialen Druckfestigkeit



Bild 89: Einaxiale Druckfestigkeiten der Zementproben

	Balkenhälften	51-mm Würfel
Druckfläche/ Pro- bengröße	Stempelfläche 40 mm x 40 mm Höhe 40 mm	51 mm x 51 mm x 51 mm
Druckaufbaurate	2,4 kN/s	1,2 kN/s gemäss API Spec. 10B
Richtung der Druckkraft	quer zur Sedimentationsrichtung, auf Schalungsfläche	in Sedimentationsrichtung, auf geschnittene Fläche
Zusammenset- zung der Suspen- sion	ohne Verzögerer, um Proben ausgeformt in Autoklaven ein- bauen zu können	mit Verzögerer
Hydratationsbe- dingungen	Erstarrung ca. 24 h nach Proben- herstellung	Verzögerer hat Hydratation bei Raumtemperatur vor Einbau in Autoklaven praktisch vollständig unterbunden

Tabelle 36: Unterschiede bei der Druckfestigkeitsbestimmung an den Balkenhälften und den 51-mm-Würfeln

Augenscheinlich sichtbare Sedimentationsprozesse haben bei den Proben mit Siliziumcarbid und Grafit stattgefunden. Das Auftreten von Sedimentationsprozessen zeigen auch die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen (siehe unten). Diese Sedimentationsprozesse haben dazu geführt, dass die Würfel in Prüfrichtung einen unterschiedlichen Feststoffgehalt und somit auf der einen Seite eine reduzierte Druckfestigkeit aufweisen. Dies konnte bei den Würfeln mit Siliziumcarbid auch beim Abdrücken beobachtet werden: diese Würfel wurden richtiggehend auf einer Seite eingedrückt.

Bei den Proben mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffen sind aber keinerlei Anzeichen von Sedimentationsprozessen feststellbar, trotzdem ist die an den Würfeln gemessene Druckfestigkeit um 45 % geringer als die an den Balkenhälften gemessene. Es müssen also noch andere Einflüsse eine Rolle spielen.

Vermutet wird, dass die hydrophoben Eigenschaften des Grafits sich bei höheren Temperaturen deutlich stärker auswirken, was dazu führt, dass die Verbindung zwischen dem hydratisierten Zementstein und dem Grafit schlechter wird. Diese Vermutung wird gestützt durch eine Reihe weiterer Beobachtungen: Die Viskosität einer Zementsuspension mit Grafit ist bei 145°C (Zirkulationstemperatur oder BHCT für den oben aufgeführte Bohrlochverlauf) etwa doppelt so hoch wie bei 80°C. Die Wärmeleitfähigkeit der unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen hydratisierten Proben mit Grafit ist deutlich geringer als diejenige von vergleichbaren Zementsuspensionen, die bei 80°C hydratisiert wurden.

Die Balken wurden ohne Verzögerer hergestellt und vor dem Einbau in den Autoklaven bereits 48 Stunden vorhydratisiert. In dieser Zeit hat sich vermutlich bereits eine bessere Verbindung zwischen den Grafitpartikeln und dem Zementstein gebildet als sich bei der verzögerten Zementsuspension ausbilden konnte. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Hydratationsprozess möglichst vollständig unter in-Situ-Bedingungen ablaufen sollte, um realitätsgetreue Ergebnisse zu erhalten.

## 7.5.4.2 Zugfestigkeit

An den Balken wurde die Biegezugfestigkeit gemessen. Die Prüfung wurde quer zur Sedimentationsrichtung durchgeführt. Da es hierfür keine Anleitung nach API Spec 10B gibt, wird die Biegezugfestigkeit gemäß DIN EN 196-1, Prüfverfahren für Zement, Teil 1: Bestimmung der Festigkeit, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 aufgeführt und auf Bild 90 graphisch dargestellt. Da die Sedimentationsvorgänge bei den Balken mit Siliziumcarbid zu starken Wasserabsonderungen an der Oberfläche und somit zu einer Verkleinerung der Proben im Vergleich zu den Formen führte, wurden diese Messwerte korrigiert auf die gesamte Formenbreite. Die korrigierten Messwerte entsprechen somit denjenigen, wie sie etwa zu erwarten wären, wenn die Sedimentation verhindert werden könnte.

Es zeigt sich, dass Grafit zu geringeren und Siliziumcarbid zu höheren Zugfestigkeiten als die Basiszementmischung führen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Balken vor dem Einbau in den Autoklaven während 48 Stunden vorhydratisiert wurden. Deshalb dürfte die Zugfestigkeit der Zemente mit Grafit bei vollständiger Hydratation unter In-Situ-Bedingungen niedriger sein als die hier gemessene (siehe auch Abschnitt "Druckfestigkeit").

Dass die Zemente mit Siliziumcarbid zu höheren Zugfestigkeiten führen als die Basiszementmischung ist auf den ersten Blick überraschend, zumal ein solcher Unterschied bei der Druckfestigkeit nicht gemessen wurde. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, dass die kantigen Siliziumcarbid-Partikel eine bessere Verzahnung von Zementstein und Zuschlagstoff bewirken. Gemäß WEIGLER UND KARL (WEIGLER UND KARL 1989, Seite 303) beeinflusst die Kornform der Zuschlagstoffe die Zugfestigkeit stärker als die Druckfestigkeit, und bei Beton wird bei Verwendung von gebrochenem Kies eine etwa um 10 bis 20 % höhere Zugfestigkeit gemessen als bei Verwendung von abgerundetem Flusskies. Da Siliziumcarbid gebrochen wurde und sich nicht hydrophob verhält, dürfte dieser Unterschied auch bei vollständiger Hydratation unter In-Situ-Bedingungen erhalten bleiben.



Bild 90: An den Balken gemessene Biegezugfestigkeit

Eine andere Erklärungsmöglichkeit liegt in einer günstigeren Energiedissipation bei der Rissentstehung (MUELLER 2003). Nach MUELLER führen größere Partikel aufgrund der Schwächung der Matrix im Bereich der Übergangszone Partikel-Matrix zu einer Umlenkung der entstehenden Risse. Dadurch entsteht ein ungleichmäßiger Rissverlauf mit einer günstigeren Energiedissipation. Mueller konnte diesen Effekt nachweisen durch den Vergleich der Druck- sowie der Zugfestigkeit an Zementen mit größeren Anteilen an Quarzsand oder Quarzmehl: Während die Zugabe von Quarzmehl zu einer gleichmäßigeren Matrix, zur Entstehung von geradlinigen Rissen und zu höheren Druckfestigkeiten führte, bewirkte die Zugabe von Quarzsand eine ungleichmäßige Rissverteilung und höhere Zugfestigkeiten.

Enttäuschend ist, dass die eingesetzten Faserstoffe keine Erhöhung der Zugfestigkeit gebracht haben. Offenbar ist die Einbindung der eingesetzten, sehr kurzen Faserstoffe (6 mm Länge) ungenügend. Längere Faserstoffe währen hier wohl günstiger, wobei dann die Mischbarkeit und die Verpumpbarkeit erneut zu überprüfen wären.

Bei den Kohlefasern ist sogar eine Verschlechterung der Zugfestigkeit im Vergleich zu der Zementsuspension mit Siliziumcarbid ohne Fasern festzustellen. Möglicherweise ist dies ebenfalls auf die hydrophoben Eigenschaften von Grafit zurückzuführen, oder darauf, dass die Kohlefasern die Verzahnung der Siliziumcarbid-Partikel mit dem Zementstein behindern.

## 7.5.4.3 Elastizitätsmodul

Die Versuche zur Bestimmung der Biegezugfestigkeit wurden genutzt, um eine erste vergleichende Abschätzung des Elastizitätsmoduls vorzunehmen. Dazu wurden die Druckkraft und der Weg, d.h. die Durchbiegung in Balkenmitte, kontinuierlich aufgezeichnet. Wenn den Balken unter Biegung ein vollkommen elastisches Verhalten unterstellt wird, kann daraus der Elastizitätsmodul bei Biegung bestimmt werden. Da in Wirklichkeit jedoch keine gleichmäßige Spannungsverteilung im Querschnitt auftritt und da Störeinflüsse bei den Auflagern auftreten, kann es sich hier lediglich um eine vergleichende Abschätzung handeln. Der tatsächliche Elastizitätsmodul wird deutlich höher liegen.



Bild 91: Kraft-Weg-Diagramm für die Durchbiegung des Balkens mit der Basis-Zementrezeptur Für diese Bestimmung wird der lineare Teil aus dem Kraft-Weg-Diagramm herangezogen, wie auf Bild 91 dargestellt. Dieses Verfahren für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls unter Biegung wurde bereits von THIERCELIN ET AL. (1997) angewandt, wobei dort Balken mit den Abmessungen 30 mm x 30 mm x 120 mm untersucht wurden.

Der Zusammenhang zwischen Durchbiegung, Belastung und Elastizitätsmodul kann nach der Theorie der Arbeitsgleichung bestimmt werden (siehe DUBAS 1983). Aufgrund der Schlankheit des Probekörpers wird dabei der Anteil der Querkraft vernachlässigt. Daraus ergibt sich:

$$\delta_m = \frac{F \cdot l^3}{E \cdot b \cdot h^3} \cdot \frac{1}{4}$$
 Gleichung 22

- $\delta_{\text{m}}$ : Durchbiegung in Balkenmitte durch die Momentenbeanspruchung des Balkens
- F: Belastung in Balkenmitte
- I: Abstand zwischen den Auflagerpunkten
- E: Elastizitätsmodul des Balkens
- b: Breite des Balkens
- h: Höhe des Balkens

Aufgrund dieser Annahmen kann nun der Elastizitätsmodul bei Biegung ermittelt werden. Die Ergebnisse aus dieser Ermittlung sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

	E-Modul
	MPa
Basisrezeptur	1916
Rezeptur mit Grafit	1648
Rezeptur mit Grafit und Glasfasern	1437
Rezeptur mit Siliziumcarbid	2087
Rezeptur mit Siliziumcarbid und Kohle- fasern	2009

Tabelle 37: Elastizitätsmoduln bei Biegung für die untersuchten Zementrezepturen

Die Ergebnisse liegen unterhalb der Werte, die von THIERCELIN ET AL. ermittelt wurden. Die dort bestimmten Werte liegen zwischen 4000 und 8500 MPa für unterschiedliche Rezepturen. Dabei muss aber beachtet werden, dass sich in Wirklichkeit keine vollständig elastische Durchbiegung einstellt, wie in der Theorie angenommen (WEIGLER UND KARL 1989). Dementsprechend sind die Ergebnisse von der Dimension der Probekörper abhängig und nicht beliebig übertragbar. Wie bereits erwähnt, ist die Geometrie der Probekörper hier und bei THIERCELIN ET AL. nicht identisch. Die Ergebnisse können auch nicht auf andere Beanspruchungen, insbesondere einaxiale Druckspannungen, übertragen werden. Aber für einen Vergleich der einzelnen Zementrezepturen sind sie durchaus nutzbar.

Der Vergleich zeigt, dass Grafit zu einer Reduktion des Elastizitätsmoduls führt, während Siliziumcarbid eine Erhöhung bewirkt, beides etwa im gleichen Masse, obwohl Siliziumcarbid in wesentlich höheren Dosierungen zugegeben wurde. Die Zugabe von Fasern führt in beiden Fällen zu einem niedrigeren Elastizitätsmodul bzw. zu einer höheren Elastizität, wobei dieser Effekt bei Glasfasern deutlich stärker ausfällt als bei Kohlefasern. Der Elastizitätsmodul der Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern liegt um 25 % unterhalb derjenigen der Basiszementrezeptur.

## 7.5.4.4 Haftscherfestigkeit

Zur Bestimmung der Haftscherfestigkeit wurde der Ringraum zwischen einem äußeren und einem inneren Stahlrohr von je 300 mm Länge bis 20 mm unter die Oberkante mit Zementsuspension befüllt und die Probekörper mit noch flüssiger Zementsuspension in den Autoklaven eingelassen. Das äußere Rohr hatten einen Innendurchmesser von 139,7 mm, und das innere einen Außendurchmesser von 70 mm. Die Probekörper waren oben offen.

Nach dem Ausbau aus dem Autoklaven wurden die Probekörper bis zur Messung der Haftscherfestigkeit in einem Wasserbad bei Raumtemperatur gelagert.

Die Haftscherfestigkeit wurde in einer hydraulischen Presse durch weggeführtes Abscheren der Stahlrohre gemessen. Die eingestellte Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,1 mm/min. Als erstes wurde das innere Stahlrohr abgeschert. Da die Haftung am äußeren Stahlrohr größer ist als die am inneren (größere Fläche), hat es dafür ausgereicht, das äußere Stahlrohr festzuhalten und gegen das innere Rohr zu drücken.

Für das Abscheren des Außenrohres wurde dann ein Widerlager unter den Zement gelegt, so dass keine Querverschiebung des Zementes möglich war.

Die Haftscherfestigkeit wurde jeweils zweimal direkt hintereinander gemessen, um einmal das Anhaften des Zementes am Rohr aufgrund der Verzahnung ("Kleben") und einmal die Gleitreibung, welche auch nach einem ersten Abscheren noch bestehen bleibt, zu messen. Bild 93 zeigt als Beispiel die gemessenen Kraft-Weg-Verläufe für das Abscheren des Innenrohrs.

Neben der Haftscherfestigkeit wurde ebenfalls der Abstand des erhärteten Zementes von der Oberkante gemessen. Da alle Probekörper bis etwa 20 mm unter der Oberkante befüllt wurden, liefert diese Messung Hinweise über eine eventuelle Kompaktion der Zementsuspension.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 38 aufgeführt und in Bild 92 grafisch dargestellt.

	Eintiefur	ng oben	Haftscherfestigkeit				
	außen	außen innen Maximalwert		Wiederholu	ingswert		
			Innenrohr	Außen- rohr	Innenrohr	Außen- rohr	
	mm	mm	MPa	MPa	MPa	MPa	
Basis	22,6	20,6	1,95	3,50	1,79	3,39	
Grafit	19,2	18,6	3,07	3,12	1,92	2,56	
Grafit, Glasfa- sern	22,1	19,6	2,37	2,73	1,54	1,89	
SiC	52,8	54,0	4,15	3,83	2,90	3,17	
SiC, Kohlefa- sern	28,2	25,6	2.56	3,33	1,25	3,02	

Tabelle 38: Messergebnisse der Proben für die Bestimmung der Haftscherfestigkeit



*Bild 92: Haftscherfestigkeiten, jeweils am Innenrohr und am Außenrohr gemessen. Dunkel: Maximalwert, hell: Wiederholungswert* 

Die Ergebnisse zeigen, dass Grafit eher zu einer Reduktion und Siliziumcarbid zu einer Erhöhung der Haftscherfestigkeit im Vergleich zur Basis-Zementsuspension führen. Faserstoffe reduzieren die Haftscherfestigkeit, dies gilt sowohl für Glasfasern als auch für Kohlefasern. Bei der Basis-Zementmischung wurde am Außenrohr außerdem eine etwa doppelt so hohe Haftscherfestigkeit gemessen wie am Innenrohr. Ähnliches gilt für die Zementsuspension mit Siliziumcarbid und Kohlefasern, während bei den anderen Zementmischungen die Werte am Innen- und am Außenrohr nur geringfügig voneinander abwichen.



Bild 93: Gemessene Kraft-Weg-Verläufe für das Abscheren des Innenrohrs, blau: erstes Abscheren, violett: Wiederholungsversuch

Die Zementsuspensionen wurden bei 173,5°C hydratisiert, die Messungen der Haftscherfestigkeit fanden aber bei Raumtemperatur statt. Somit haben sich die Probekörper nach dem Ausbau aus dem Autoklaven durch die Abkühlung zusammengezogen. Für die unterschiedlichen Messergebnisse am Innenrohr und am Außenrohr spielen somit der thermische Ausdehnungskoeffizient des Stahlrohres, des hydratisierten Zementes und der Zuschlagstoffe eine Rolle. Ebenfalls eine Rolle spielt aber auch der Elastizitätsmodul, da dieser für die Verteilung der Kräfte eine maßgebliche Rolle spielt, die bei der unterschiedlichen Volumenschrumpfung aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entstehen.

Die Messungen zeigen auch, dass sich die Zementsuspensionen mit Siliziumcarbid als Zuschlagstoff deutlich abgesetzt haben, während bei allen anderen Zementsuspensionen keine Kompaktion festgestellt werden kann. Die Kohlefasern konnten diese Kompaktion bei Siliziumcarbid deutlich vermindern, aber nicht ganz aufheben.

Bei Halliburton wurden ebenfalls Versuche durchgeführt zur Beurteilung der Haftscherfestigkeit von Zementen an der Verrohrung nach Benetzung mit unterschiedlichen organischen Spülungen (PATEL ET AL. 1999). Als Vergleichswert diente die Haftscherfestigkeit an einer unbehandelten Verrohrung, diese betrug 2,95 MPa. Eine Vorbehandlung mit einem reinen organischen Basisfluid ohne Zusätze führte zu einer Reduktion der Haftscherfestigkeit auf Werte zwischen 0,66 und 2,34 MPa, je nach Fluid, mit einem Mittelwert von 1,65 MPa. Die Vorbehandlung mit organischen Spülungen inkl. Zusätzen (Netzmittel, 30 % Wasserphase) führte zu einem vollständigen Verlust der Haftscherfestigkeit. Die Reinigung mit einem Spacer führte zur Wiederherstellung der Haftung mit Werten zwischen 1,32 MPa und 1,98 MPa (Mittelwert 1,56 MPa), je nach Art der Spülung. Diese Ergebnisse zeigen, dass für die Reduktion der Haftung vor allem die starken Netzmittel in der Spülung verantwortlich sind, und dass auch nach Verwendung eines Spacers die Haftscherfestigkeit des Zementes an der Verrohrung nur gut die Hälfte des Wertes ohne Verwendung einer organischen Spülung beträgt.

## 7.5.4.5 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden an zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 100 mm jeweils an der Ober- und der Unterseite mit einer Halbraum-Linienquelle gemessen. Bei der Grundrezeptur war leider nur eine Messung an der Unterseite der Probe möglich aufgrund einer Beschädigung beim Ausbau aus der Form. Die Messergebnisse sind in Tabelle 39 aufgeführt und in Bild 94 grafisch dargestellt.

Die Messergebnisse zeigen, dass ohne Faserstoffe starke Differenzen zwischen dem oberen und dem unteren Messwert auftreten. Besonders deutlich ist dies bei Grafit zu sehen: Es scheint eine Entmischung stattzufinden, die zu einer Aufkonzentrierung der Grafitpartikel am unteren Ende des Probekörpers führt. Durch die Zugabe von Glasfasern kann die Sedimentation der Grafitpartikel fast vollständig unterbunden werden. Die Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeiten sind bei Grafit mit und ohne Glasfasern identisch. Der Mittelwert von 1,7 W/mK liegt allerdings deutlich unter dem Erwartungswert von 2,0 W/mK, wie er an Zementproben mit gleichem Grafitgehalt früher gemessen wurde, die bei 80°C und Atmosphärendruck hydratisiert wurden. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in einer schlechteren Anbindung der Grafitpartikel an die Zementmatrix bzw. in einer Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften des Grafits bei höheren Temperaturen. Darauf deuten auch die Unterschiede, die bei der Druckfestigkeit und bei der Viskosität gemessen wurden.

	oben	unten	Mittelwert
	W/mK	W/mK	W/mK
Basis		1,02	1,02
Grafit	1,27	2,11	1,69
Grafit, Glasfasern	1,64	1,69	1,67
SiC	1,85	2,31	2,08
SiC, Kohlefasern	1,79	1,81	1,80

Tabelle 39: Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Ergebnisse nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen



Bild 94: Am oberen und am unteren Ende von zylindrischen Probekörpern gemessene Wärmeleitfähigkeiten nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen

Bei den Proben mit Siliziumcarbid als Zuschlagstoff konnten die höchsten Wärmeleitfähigkeiten gemessen werden, der Mittelwert von 2,1 W/mK entspricht hier sehr gut dem Erwartungswert von 2 W/mK. Hier scheint eine gute Anbindung der Siliziumcarbid-Partikel an die Zementmatrix vorhanden zu sein, was auch durch die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen unterstützt wird. Durch die Zugabe von Kohlefasern konnte aber keine weitere Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden. Im Gegenteil: Die Messwerte sind zwar am oberen und am unteren Ende der Probe gleich, was auf eine verringerte Absetzung der Siliziumcarbid-Partikel hindeutet. Der Mittelwert liegt aber um 10 % unter demjenigen für Siliziumcarbid ohne Kohlefasern. Möglicherweise ist dies ebenfalls auf die hydrophoben Eigenschaften der Kohlefasern zurückzuführen, welche nicht nur die Einbettung in die Zementmatrix verschlechtern, sondern auch den Kontakt der Siliziumcarbid-Partikel untereinander beeinträchtigt.

#### 7.5.5 VERGLEICHENDE BEWERTUNG DER ZEMENTSUSPENSIONEN

Nachfolgend werden die untersuchten Zementsuspensionen mit der Basis-Zementrezeptur verglichen, mit der Annahme, dass diese für die Zementation eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers geeignet ist. Dieser Vergleich wird mit Hilfe einer Bewertungsmatrix veranschaulicht (siehe Tabelle 40).

	Grafit	Grafit, Glasfasern	SiC	SiC, Kohlefa-
Druckfestigkeit		-		
Zugfestigkeit	-	-	+	0
Elastizitätsmodul	+	++	-	-
Haftscherfestigkeit	-	-	+	0
Wärmeleitfähigkeit	+	+	++	++
Sedimentation	-	+		-

Tabelle 40: Bewertungsmatrix zum Vergleich der untersuchten Zuschlagstoffe

Die Zementsuspension mit Grafit und Glasfasern ist die einzige, die keine Anzeichen von Sedimentation aufweist. Wenn keine hohen Anforderungen an die Festigkeit gestellt werden, wäre diese Mischung zu empfehlen.

Siliziumcarbid als Zuschlagstoff führt zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit und der Haftscherfestigkeit, was sehr wünschenswert wäre. Die beobachteten Sedimentationsvorgänge, die zu einer Kompaktion der Zementsuspension führen, einer Volumenreduktion mit Auspressen von Porenwasser, schließen jedoch einen Einsatz in der untersuchten Zusammenstellung aus. Hier wäre weiter nach Lösungen zu suchen, um diese Sedimentation zu vermeiden.

Kohlefasern haben die an sie gestellten Erwartungen nicht erfüllt. Die Wärmeleitfähigkeit konnte nicht erhöht werden, und auch die Festigkeitseigenschaften wurden nicht verbessert, im Gegenteil. Die Sedimentation der Siliziumcarbid-Partikel konnte zwar reduziert, aber nicht ausreichend verhindert werden.

# 8 Wirtschaftliche Bewertung wärmeleitender Tiefbohrzementrezepturen

In diesem Kapitel sollen die Mehrkosten, die durch die Verwendung einer wärmeleitenden Tiefbohrzementrezeptur entstehen im Vergleich zu eine Standard-Rezeptur, mit den Mehrerlösen verglichen werden. Daraus soll dann beurteilt werden, ob sich die Verwendung wärmeleitender Tiefbohrzementrezepturen wirtschaftlich auszahlt. Als Ausgangsbasis dienen die Basiszementrezeptur, die Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern sowie die Rezeptur mit Siliziumcarbid, wie sie für die Untersuchungen unter In-Situ-Bedingungen (siehe Kap. 7.5 "Untersuchungen der Festigkeitseigenschaften und der Wärmeleitfähigkeit nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen") verwendet wurden. Die Preise für die einzelnen Stoffe, wie sie in die Berechnungen einfließen, sind auf Tabelle 41 zusammengestellt. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich bei den Preisen für den Zement, das Quarzmehl, das Mikrosilika und die Additive um "Servicepreise" handelt, welche Qualitätssicherung, Logistik, Vorhaltung und Labortests beinhalten, während es sich bei den Preisen für Grafit und Siliziumcarbid um Preise ab Werk handelt. Die Kosten für die wärmeleitfähigen Zuschlagstoffe könnten also noch höher ausfallen.

Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt einerseits auf, dass die Additive etwa um den Faktor 100 teurer sind als der Zement, so dass sie trotz ihrer geringen Dosierung eine wichtige Rolle bei der Preisbildung spielen werden. Weiter ist daraus ersichtlich, dass die wärmeleitenden Zuschlagstoffe Grafit und Siliziumcarbid etwa vier bis fünf mal so teuer sind wie der Zement Class G.

Stoff	Einheit	Einheitspreis
Zement Class G	to	180€
SSA-1 (Quarzmehl)	to	147,10€
Silicalite 95 (Quarzstaub)	kg	1,20 €
HR-12	kg	22,18€
Halad 100 A	kg	26,70 €
CFR-3	kg	19,77 €
Glasfasern AR-Force 2-6	kg	9,20 €
Grafit MFL 90/92	to	740€
Siliziumcarbid SiC KAN-E F 180, F220	kg	0,93 €

Tabelle 41: Einheitspreise für Zement, Zuschlagstoffe und Additive, Quelle für Zement, Quarzmehl, Silicalite und Additive: RUCH 2002B; Quelle für Grafit MFL: RATHBERGER 2004; Quelle für Siliziumcarbid: REINER 2004

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen werden für einen horizontalen Bohrlochabschnitt im Rotliegenden durchgeführt, da hierfür eine größere Menge an Zementsuspension erforderlich ist (breiterer Ringraum) und da dies als wahrscheinlicherer Fall betrachtet wird (keine Abhängigkeit vom Vorkommen und der Teufenlage von Salz-formationen).

Aus den in Tabelle 41 aufgeführten Preisangaben werden nun die Kosten pro Liter Zementsuspension berechnet. Diese spezifischen Kosten werden mit dem Gesamtbedarf an Zementsuspension für die Zementation des Horizontalbohrlochabschnitts multipliziert. Die Mehrkosten für die Verwendung von wärmeleitenden Tiefbohrzementrezepturen werden ermittelt, indem von den Kosten für eine Zementrezeptur mit wärmeleitfähigkeitserhöhenden Zuschlagstoffen diejenigen für die Basis-Zementrezeptur abgezogen werden.

Die Mehrerlöse werden ermittelt mit der Annahme, dass die geothermische Energie vollständig für die Stromerzeugung genutzt wird. Die Berechnungen des Wärmemehrertrages wurden bereits in Kapitel 3 durchgeführt. Für Siliziumcarbid wird dabei eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von 1 aus 2 W/mK und für Grafit eine solche von 1 auf 1,7 W/mK angenommen, entsprechend den Messergebnissen, wie sie in Kapitel 7.5 "Untersuchungen der Festigkeitseigenschaften und der Wärmeleitfähigkeit nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen" aufgeführt sind. Für die Umwandlung der thermischen Energie in elektrische Energie wird ein Wirkungsgrad von 0,08 angenommen (siehe ROGGE UND KALTSCHMITT 2002).

Die Vergütungssätze für Strom aus Geothermie sind im Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien, kurz Erneuerbare-Energien-Gesetz oder EEG (BUNDES-GESETZBLATT 2000) verbindlich festgelegt. Diese betragen in der Fassung des Gesetzes vom 29. März 2000 bei Anlagen mit einer Leistung von unter 20 MW 8,95 Ct (17 Pfennig) pro Kilowattstunde. Am 17. Dezember 2003 wurde eine Neufassung dieses Gesetzes vom Bundeskabinett beschlossen (BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NA-TURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT 2003). Diese Neufassung wurde am 2. April 2004 vom Bundestag bestätigt (BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT 2004). Vor dem Inkrafttreten muss sie noch vom Bundesrat abgesegnet werden. Dieses Gesetz sieht deutliche Verbesserungen für die Stromerzeugung aus Geothermie bei niedrigeren Leistungsstufen der Anlagen vor. Für Anlagen mit einer Leistung bis einschließlich 5 MW soll die Vergütung demnach 15 Ct/kWh und für Anlagen bis 10 MW 14 Ct/kWh betragen. Für größere Leistungsstufen bleiben die bisherigen Regelungen erhalten. Es besteht die berechtigte Hoffnung, dass dieses Gesetz noch im Laufe des Jahres 2004 in Kraft treten kann.

Für die Wirtschaftlichkeitsberechnungen werden beide Leistungssätze betrachtet. Die zusätzlichen Erlöse werden nun ermittelt, indem der Mehrertrag an elektrischer Energie mit den Vergütungssätzen multipliziert wird. Die Bestimmung der Wirtschaftlichkeit wird einmal statisch durchgeführt, indem die Amortisationsdauer der zusätzlichen Investition ermittelt wird, und einmal dynamisch durch die Ermittlung des internen Zinsfusses (SERFLING 2004). Für die Ermittlung der Amortisationsdauer werden die Kosten durch die Erlöse geteilt, ohne das zeitliche Auftreten der Erlöse zu berücksichtigen. Die Ermittlung des internen Zinsfusses berücksichtigt das zeitliche Auftreten der Erlöse und ergibt die Verzinsung, die für das eingesetzte Kapital durch die Erlöse erreicht wird. Mit anderen Worten: Eine Investition hat sich gelohnt, wenn der interne Zinsfuss für die Investition höher ist als die Verzinsung, die auf dem Kapitalmarkt hätte erreicht werden können. Er wird wie folgt ermittelt:

$$C_0 = -a_0 + \sum_{t=1}^{n} c_t \cdot (1+i)^{-t} + R_n \cdot (1+i)^{-n}$$

Gleichung 23

- C<sub>0</sub>: Kapitalwert, bezogen auf den Zeitpunkt t = 0
- a<sub>0</sub>: Investitionsausgabe
- n: wirtschaftliche Lebensdauer der Investition
- ct: Rückfluss in der Periode t
- i: kalkulatorischer Zinssatz
- R<sub>n</sub>: Restwert am Ende der wirtschaftlichen Lebensdauer

Der interne Zinsfuss ist der kalkulatorische Zinssatz i, bei welchem gemäß obiger Gleichung der Kapitalwert C<sub>0</sub> null wird. Der Ermittlung des internen Zinsfusses wird eine Lebensdauer der Anlage von 30 Jahren sowie ein Restwert null zugrunde gelegt.

				EEG 2000		EEG 2004				
Zu- schlag- stoff	Preis pro Liter	Preis gesamt	Mehrkosten	jährl. Mehr- energie	jährl. Mehrer- lös	Amortisati- onsdauer	interner Zins- fuss	jährl. Mehrer- lös	Amortisati- onsdauer	interner Zins- fuss
	Ct	€	€	MWh el.	€	Jahre	%	€	Jahre	%
ohne	0,90	250.410								
Grafit	0,93	258.003	7.593	49,5	4.430	1,7	58,3	7.425	1,0	97,8
Silizium- carbid	1,33	369.965	119.554	63,8	5.710	20,9	2,5	9.570	12,5	6,9

Tabelle 42: Ökonomische Bewertung von wärmeleitenden Zementrezepturen

Die Ergebnisse der auf diese Weise durchgeführten ökonomischen Bewertung sind in Tabelle 42 zusammengestellt. Daraus wird ersichtlich, dass sich die beiden wärmeleitenden Zementrezepturen bezüglich ihrer Wirtschaftlichkeit deutlich unterscheiden: Während bei Verwendung von Grafit als Zuschlagstoff nur geringe Mehrkosten entstehen, sind bei Verwendung von Siliziumcarid Mehrkosten von fast 120'000 € zu verzeichnen. Bei Zugrundelegung der gegenwärtigen Vergütung von 8,95 Ct/kWh amortisiert sich der Einsatz von Siliziumcarbid erst nach zwei Dritteln der angenommenen Betriebszeit von 30 Jahren, und die berechnete Verzinsung beträgt lediglich 2,5 %. Bei einer Erhöhung der Vergütung auf 15 Ct/kWh verbessert sich die Situation wesentlich: Die Amortisationsdauer beträgt dann noch 12,5 Jahre und der interne Zinsfuss 6,9 %.

Die Gründe für diesen markanten Unterschied zwischen Grafit und Siliziumcarbid liegen einerseits im höheren Preis für Siliziumcarbid, viel mehr noch aber in der we-

sentlich höheren erforderlichen Dosierung. Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Verwendung von Grafit somit eindeutig zu bevorzugen.

Bei diesen Überlegungen ist zu bedenken, dass die Gesamtkosten für die Erstellung des Untertagesystems eines UGGW je nach Standort auf 25 bis 50 Millionen Euro geschätzt werden (WOLFF ET AL. 2004). Die Materialkosten für die Horizontalzementation machen somit lediglich etwa 1 % der Erstellungskosten aus. Die Verwendung von wärmeleitenden Zuschlagstoffen hat somit nur geringfügige Auswirkungen auf die Rentabilität des Gesamtsystems, leistet aber auf jeden Fall einen positiven Beitrag.

# 9 Energetische Bewertung wärmeleitender Tiefbohrzementrezepturen

In einer energetischen Bewertung soll der Energieaufwand für die Herstellung wärmeleitender Tiefbohrzemente dem Energiemehrertrag gegenübergestellt werden. Dabei wird von den gleichen Rezepturen ausgegangen wie bei der Kostenbetrachtung.

Nach VDZ VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V. (2000) benötigt die Herstellung von einer Tonne Portlandzement im Mittel 2905 MJ Brennstoffenergie (Brennen des Klinkers) und 104,7 kWh elektrische Energie (Rohmaterialaufbereitung, Brennen und Kühlen des Klinkers, Zementmahlung). Dies ergibt einen Gesamtenergieverbrauch pro Tonne von 912 kWh.

Die Herstellung von einer Tonne Siliziumcarbid demgegenüber benötigt nach BÖHLE (2003) je nach Kornfeinheit 7 bis 9 MWh, also etwa die zehnfache Energiemenge der Herstellung von Portlandzement. Da als Zuschlagstoff in einer Tiefbohrzementsuspension eine feine Körnung benötigt wird, wird für die vergleichenden Berechnungen von einem Energiebedarf von 9 MWh pro Tonne oder 9 kWh pro Kilogramm ausgegangen.

Für die Herstellung einer Tonne Grafit wird demgegenüber von HANDL (2004) ein Energiebedarf von 4,5 MWh angegeben.

Der Energiebedarf für die Herstellung einer Tonne Quarzmehl wird mit 500 kWh eingeschätzt. Die Additive werden in dieser Betrachtung vernachlässigt, da die Dosierungen nur unwesentlich voneinander abweichen und da sie im Verhältnis zu den festen Zuschlagstoffen nur in sehr geringen Mengen benötigt werden. Ebenfalls vernachlässigt werden in diesem Vergleich der Energieverbrauch für die Gewinnung der Rohstoffe und für die Transporte. Dies ist vertretbar, da die Rohstoffe sowohl für die Zementherstellung als auch für die Herstellung von Siliziumcarbid und von Grafit in Deutschland gewonnen werden, so dass der Energiebedarf für die Gewinnung und für die Transporte nicht in großem Ausmaß variieren dürfte. Es werden die gleichen Rezepturen verwendet wie für die ökonomische Bewertung.

Aus diesen Vorgaben resultiert ein Energiebedarf für die Herstellung von einem Liter Zementsuspension von 1,15 kWh für die Basisrezeptur, von 1,49 kWh für die Rezeptur mit Grafit und 5,89 kWh für die Rezeptur mit Siliziumcarbid. Die Herstellung einer wärmeleitenden Zementsuspension mit Siliziumcarbid benötigt somit mehr als die fünffache Energiemenge einer Basiszementrezeptur und etwa die vierfache Energiemenge einer Zementrezeptur mit Grafit. Dies liegt einerseits am höheren Energiebedarf für die Herstellung von Siliziumcarbid, andererseits auch an der im Vergleich zu Grafit wesentlich höheren Dosierung.

Wenn man diesen spezifischen Energiebedarf mit der Gesamtbedarf an Zementsuspension für die Zementation des Horizontalabschnitts im Rotliegenden multipliziert, erhält man einen Energieverbrauch von 320 MWh für die Basisrezeptur, von 414 MWh für die Rezeptur mit Grafit und 1634 MWh für die Rezeptur mit Siliziumcarbid. Diesen Energieverbrauch gilt es nun dem Energiemehrertrag durch die Verwendung wärmeleitender Zemente gegenüberzustellen. Dieser Energiemehrertrag wurde in Kapitel 3 ermittelt in Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Zementmantels. Für die energetische Bewertung wird nun von einer reinen Stromerzeugung und einem Wirkungsgrad bei der Umwandlung der thermischen Energie in elektrischen Strom von 0,08 ausgegangen. Aufgrund der Messergebnisse an den entsprechenden Zementrezepturen nach Zementation unter In-Situ-Bedingungen wird wie für die ökonomische Bewertung für die Zementrezeptur mit Grafit eine Wärmeleitfähigkeit von 1,7 W/mK und für die Rezeptur mit Siliziumcarbid eine solche von 2,0 W/mK in Anschlag gebracht.

Daraus resultiert bei 7000 Vollaststunden im Jahr für Grafit ein jährlicher Energiemehrertrag von 49,5 MWh und für Siliziumcarbid von 63,8 MWh. Diesen Zugewinn an Energieausbeute kann man nun dem dafür erforderlichen zusätzlichen Energieeinsatz gegenüberstellen. Wenn man diesen zusätzlichen Energieeinsatz durch den jährlichen energetischen Mehrertrag teilt, erhält man die energetische Amortisationszeit (siehe Tabelle 43). Diese beträgt für Grafit 1,9 Jahre und für Siliziumcarbid 20,6 Jahre. Die Ergebnisse sind somit sehr ähnlich wie diejenigen aus der ökonomischen Bewertung, Grafit als Zuschlagstoff schneidet wiederum deutlich günstiger ab, während Siliziumcarbid als Zuschlagstoff - energetisch gesehen - nur sinnvoll wäre, wenn eine längere Lebensdauer (deutlich über 20 Jahre) erreicht werden kann. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei der Herstellung der Rohstoffe der gesamte Energiebedarf (Antriebsenergie sowie Wärmeenergie) und alle Energieformen (Brenn- und Treibstoffe sowie Strom) berücksichtigt wurden, auf der anderen Seite der Energiebilanz jedoch nur der produzierte Strom. Wenn auch die produzierte Wärme komplett oder teilweise in die Bilanz einfließen würde, würden die Ergebnisse nochmals positiver aussehen.

Zuschla gstoff	Jährl. Energie- mehrer- trag	Spez. Ener- giebe- darf	Gesamt- Energie- bedarf	Energie-Mehrbedarf		Energet. Amorti- sations- zeit	
	MWh	kWh/l	MWh	MWh	% v. jährl. Mehrertrag	Jahre	
ohne		1,15	320	-			
Grafit	49,5	1,49	414	95,5	192	1,9	
SiC	63,8	5,89	1634	1315	2061	20,6	

Tabelle 43: Ergebnisse aus der energetischen Bewertung der Zuschlagstoffe

# 10 Zusammenfassung und Ausblick

In nächster Zukunft werden die Erneuerbaren Energien, welche unabhängig sind von endlichen Ressourcen und welche zu einer Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstosses beitragen, an Bedeutung gewinnen. Zu diesen Erneuerbaren Energien gehört auch die Geothermie, welche gegenüber Wind, Wasser und der Sonnenenergie den zusätzlichen Vorteil aufweist, dass sie unabhängig von den klimatischen Bedingungen jederzeit nach Bedarf Energie liefern kann. Hydrothermale Systeme zur Energieerzeugung weisen jedoch den großen Nachteil auf, dass sie an wenige ergiebige Standorte gebunden sind und dass ihre Erschließung ein erhebliches Fündigkeitsrisiko mit sich bringt. Ein weiterer Nachteil, welcher allen offenen Systemen der geothermischen Energieerzeugung eigen ist, sind die Wechselwirkungen zwischen dem Wärmeträgerfluid und dem Gebirge. Um diesen Nachteilen zu entgehen, wird von der Technischen Universität Berlin ein untertägig geschlossenes System für die Energieerzeugung vorgeschlagen. Dieser Untertägig Geschlossene Geothermische Wärmetauscher, kurz UGGW, besteht aus zwei vertikalen Bohrlöchern, die in einer Teufe von etwa 5 Kilometern durch eine horizontale Bohrung miteinander verbunden werden. Das gesamte System wird komplett verrohrt, und diese Verrohrung wird durch einen Zementmantel mit dem Gebirge verbunden. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen besteht darin, die Wärmeleitfähigkeit dieses Zementmantels zu verbessern, um die erzielbare Energieausbeute eines UGGW zu erhöhen, ohne die übrigen Anforderungen an die Zementation zu beeinträchtigen.

Die Beurteilung dieser Anforderungen, die die Zementation erfüllen muss, zeigte, dass neben der Wärmeleitfähigkeit den Fliesseigenschaften für das Verpumpen sowie den Festigkeitseigenschaften die größte Bedeutung zukommt.

Die einaxiale Druckfestigkeit bildet nur ein sehr unzuverlässiges Maß für die Beurteilung des Verhaltens eines Zementmantels unter den Belastungen, die In-Situ auftreten werden. Genau so wichtig, wenn nicht noch wichtiger, sind der Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit. Für die Belastungen in einem dreidimensionalen Spannungsfeld ist ein Zementmantel mit hoher Elastizität (niedriger E-Modul) und einer möglichst hohen Zugfestigkeit bei ausreichender Druckfestigkeit anzustreben. Da die einaxiale Druckfestigkeit aber wesentlich einfacher zu bestimmen ist, wird sie als erstes Maß für den Vergleich unterschiedlicher Zementrezepturen herangezogen.

Um der Sedimentation der schwereren Bestandteile innerhalb der Zementsuspension sowie der Bildung von freiem Wasser an der Oberfläche zu begegnen, sollte eine Zementsuspension mit einer ausreichenden Fliessgrenze angestrebt werden. Von JONES (1991) wird eine Fliessgrenze von 7,2 Pa vorgeschlagen. Entscheidend ist dabei, dass die Fliessgrenze aus Messwerten bei niedrigen Schergefällen bestimmt wird. Die Fliessgrenze allein reicht aber zur Beurteilung des Sedimentatiosverhaltens nicht aus. Ebenso wichtig ist die rasche Ausbildung einer geringen Gelstärke sowie eine günstige Korngrößenverteilung.

Den Fliesseigenschaften kommt weiter eine große Bedeutung zu, um eine möglichst vollständige Verdrängung der Spülung zu gewährleisten. Zwischen Spülung und Zementsuspension werden in der Regel dünnflüssige Washer-Fluide zum Aufwirbeln von sedimentierten Feststoffpartikeln sowie dickflüssigere Spacer-Fluide verpumpt, welche eine vollständige Trennung zwischen Spülung und Zementsuspension gewährleisten sollen. Für die Zementation der Tangente eines UGGW wird das Verpumpen eines dünnflüssigen Washers direkt vor der Zementsuspension aus unterschiedlichen Gründen als nicht sinnvoll beurteilt. Ein Spacer ist aber auf jeden Fall erforderlich, um eine Vermischung von Spülung und Zementsuspension zu vermeiden und um bei Verwendung einer organischen Spülung die Umbenetzung der Oberflächen zu gewährleisten. Die Dichte und die Viskosität sollte dann stufenweise zunehmen von den Werten der Spülung über diejenigen des Spacers zu den Werten der Zementsuspension.

Die Simulation der Drücke beim Verpumpen mit dem Zementationsprogramm CE-MENT hat gezeigt, dass insbesondere im Rotliegenden eine erhebliche Gefahr besteht, dass das Gebirge gefract wird und die Zementsuspension in das Gebirge abfließt. Um dem entgegen zu wirken, sollte primär die Dichte der Spülung vor Durchführung der Zementation so weit wie möglich reduziert werden. Aber auch eine geringere Dichte und eine geringere Viskosität der Zementsuspension wirkt sich zur Vermeidung des Fracens günstig aus. Hier bestehen teilweise Konflikte mit der Spülungsverdrängung, insbesondere bei einer Zementation im Salz, wo aus Gründen der Bohrlochstabilität eine schwere Spülung eingesetzt werden muss.

Bei den Laborversuchen wurden als erster Schritt mehrere Zuschlagstoffe miteinander verglichen, von denen eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit erhofft wird. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde jeweils der gleiche Volumenanteil an Zuschlagstoff verwendet. Diese Voruntersuchungen wurden unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Sie ergaben, dass Grafit und Siliziumcarbid am besten dafür geeignet sind, die Wärmeleitfähigkeit der Zementsuspension zu erhöhen, dass aber eine weitere Verbesserung der Fliesseigenschaften und der Festigkeit erstrebenswert sowie bei Siliziumcarbid die Verhinderung der Sedimentation des Zuschlags erforderlich sind.

Ein Vergleich zwischen den gemessenen Werten der Wärmeleitfähigkeiten und den Werten, die mit Hilfe des geometrischen Mittels der Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Fraktionen berechnet wurden, ergaben für Aluminiumoxid und für Siliziumcarbid eine gute Übereinstimmung. Suspensionen mit Grafit weisen deutlich höhere Wärmeleitfähigkeiten auf, als mit Hilfe dieses Modells berechnet werden.

Aus diesen Gründen wurden weitere Versuche unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt mit Grafit und Siliziumcarbid als Zuschlagstoff, mit Zugabe von Mikrosilika, Glas- und Kohlefasern sowie mit Variation der Zusammensetzung der Zementsuspensionen. Diese Versuche ergaben, dass durch Zugabe von geringen Mengen an Mikrosilika und Glasfasern die Stabilität der Zementsuspension sowie die Fliesseigenschaften und die Festigkeit verbessert werden können. Kohlefasern hingegen führen zu Problemen beim Anmischen und leisten nur einen untergeordneten Beitrag zur Verbesserung der Stabilität und der Festigkeit.

Bei Siliziumcarbid kam es zu erheblichen Problemen aufgrund der starken Sedimentation des Zuschlagstoffes. Untersuchungen mit feineren Körnungen ergaben, dass sich damit diese Probleme zwar reduzieren, aber nicht vollständig vermeiden lassen, und dass dadurch die Fliesseigenschaften negativ beeinflusst werden. Zum Erfolg führte dann eine mittlere Körnung, bei der die Feinstbestandteile ausgesiebt wurden. Diese Feinstbestandteile waren für die unerwünschte Erhöhung der plastischen Vis-
kosität verantwortlich und verhinderten möglicherweise die Ausbildung einer Gelstruktur. Durch das Aussieben der Feinstbestandteile bei gleichzeitiger erhöhter Zugabe von Mikrosilika konnten die Probleme mit der Sedimentation behoben und gleichzeitig günstige Fliesseigenschaften erreicht werden.

Um die Zementation in einem Maßstab nachzubilden, der den In-Situ-Bedingungen nahe kommt sowie um auch die Spülungsverdrängung zu simulieren, wurde eine Ringraum-Zementationsanlage aufgebaut. In dieser Anlage wurde ein zwei Meter langer Ringraumabschnitt zementiert unter Verdrängung einer Formiatspülung und anschließend nach 28 Tagen Hydratation bei 80°C der Wärmedurchgang gemessen. Leider führte bei diesen Versuchen ein unerwünschter Wassereintrag über eine Stopfbuchse zu einer erheblichen Verdünnung der Zementsuspensionen, was die Aussagefähigkeit einschränkt. Durch die Versuche konnte aber die Bedeutung einer guten Zentrierung der Verrohrung sowie der Verhinderung des Absetzens der Feststoffe innerhalb der Zementsuspension untermauert werden. Die besten Ergebnisse wurden hier unter Verwendung der Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern erzielt.

Da die Druck- und Temperaturbedingungen in situ das Hydratationsverhalten der Zementsuspension maßgeblich beeinflussen, wurden ergänzende Versuche unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt. In einem Hochdruck-Hochtemperatur-Konsistometer der Firma Halliburton in Celle wurden die Fliesseigenschaften gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass die Zementsuspensionen mit Siliziumcarbid ein ähnliches Verhalten zeigen wie die verwendete Basis-Zementrezeptur, dass sich Zementsuspensionen mit Grafit hingegen deutlich anders verhalten: Die plastische Viskosität einer Zementsuspension mit Grafit ist unter In-Situ-Bedingungen doppelt so hoch wie unter atmosphärischen, während bei den übrigen Zementsuspensionen die Viskositäten in etwa identisch waren. Die verflüssigende Wirkung von Salz fällt bei Grafit wesentlich geringer aus. Die positive Wirkung, welche Glasfasern auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension ausüben, wird deutlich sichtbar.

Um auch die Wärmeleitfähigkeit sowie die Festigkeitseigenschaften nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen beurteilen zu können, wurden Probekörper in einem Autoklaven abgehängt und für 28 Tage unter In-Situ-Bedingungen gelagert. Dabei wurde bei Siliziumcarbid allerdings noch nicht die Probleme mit der Sedimentation behoben. Es wurde hier die feinste Körnung ohne Aussieben der Feinstbestandteile eingesetzt. Die anschließende Messung der Wärmeleitfähigkeit zeigte, dass diese bei Grafit geringer ausfiel, als aufgrund der Vorversuche unter atmosphärischen Bedingungen zu erwarten gewesen wäre. Die Ergebnisse bei Siliziumcarbid entsprachen den Erwartungen. Siliziumcarbid führte außerdem zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit sowie der Haftscherfestigkeit des Zementkörpers. Glasfasern sowie Kohlefasern leisteten keinen Beitrag zur Erhöhung der Zugfestigkeit. Siliziumcarbid führte zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls, während die Grafitzugabe eine Erniedrigung bewirkte. Eine weitere Verbesserung der Elastizität wurde durch Glasfasern bewirkt. Die Zementsuspension mit Grafit und Glasfasern erreichte auch die höchste Druckfestigkeit der wärmeleitenden Zementrezepturen, wobei diese nur etwa die Hälfte des Wertes der Basiszementrezeptur betrug. Es ist jedoch zu vermuten, dass bei Siliziumcarbid als Zuschlagstoff wesentlich höhere Druckfestigkeiten auch nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen erreicht werden, wenn die Probleme mit dem Sedimentieren behoben sind. Bei Grafit wären weitere Untersuchungen mit Kornfeinheiten, die zwischen den hier untersuchten liegen, sowie mit Sorten mit einer Oberflächenbehandlung wünschenswert, welche eine bessere Anbindung des Grafits an die Zementmatrix ermöglichen würden, welche aber zu Beginn der hier durchgeführten Versuche noch nicht zur Verfügung standen (HANDL 2003).

Ein Vergleich der Wirtschaftlichkeit von Zementsuspensionen mit Grafit und mit Siliziumcarbid zeigte, dass hier Grafit wesentlich bessere Ergebnisse liefert. Die Mehrkosten bei Grafit sind aufgrund der geringen erforderlichen Dosierung sehr bescheiden, während die Verwendung von Siliziumcarbid als Zuschlagstoff Mehrkosten von über 100'000 € bewirken würde. Werden den Mehrkosten die Mehrerträge gegenübergestellt mit den Vergütungssätzen gemäß EEG in der Fassung vom 29. März 2000, dann wird bei Grafit eine Verzinsung von 58 % erreicht, gegenüber lediglich 2,5 % bei Siliziumcarbid. Wenn die geplanten Neuregelungen im EEG in Kraft treten sollten, wird jedoch für beide Zuschlagstoffe eine deutliche Steigerung der Wirtschaftlichkeit erreicht. Die Verzinsung beträgt dann für Siliziumcarbid 6,9 %.

Die Ergebnisse der energetischen Bewertung der Zuschlagstoffe sind denen der wirtschaftlichen Bewertung sehr ähnlich: Auch hier schneidet Grafit als Zuschlagstoff deutlich günstiger ab. Die energetische Amortisationszeit beträgt für Grafit lediglich knapp 2 Jahre, für Siliziumcarbid hingegen gut 20 Jahre, also etwa das zehnfache.

Wenn hohe Anforderungen an die mechanische Stabilität gestellt werden, erscheint die Weiterentwicklung von Zementrezepturen mit Siliziumcarbid als viel versprechender als die Verwendung von Grafit. Eine Zugabe von Glasfasern oder auch Kunststofffasern könnte hier eine Verbesserung der Elastizität bewirken. Um die Festigkeitseigenschaften jedoch genauer beurteilen zu können, als dies in den vorliegenden Untersuchungen möglich war, wären Versuche in einem dreidimensionalen Spannungsfeld in einer Triaxial-Zelle anzustreben.

Aufgrund der Erkenntnisse über den negativen Einfluss der Feinstbestandteile auf das Verhalten der Zementsuspension wurde vom Hersteller des Siliziumcarbids eine andere Körnung mit der Bezeichnung SiC KANN-E F 180 vorgeschlagen, welche eine engere Sieblinie aufweist. Mit dieser Körnung wären weitere Versuche erforderlich.

Falls sich die Tangente eines UGGW jedoch in standfestem Gebirge befindet und sich die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften in Grenzen halten, so ist der Einsatz von Grafit zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit eindeutig zu bevorzugen. Damit kann eine Erhöhung des Wärmeertrages um 5 % und mehr erreicht und die Wirtschaftlichkeit deutlich verbessert werden. Auch bei Grafit bestehen noch Potentiale zur weiteren Verbesserung der Festigkeitseigenschaften.

## Quellenverzeichnis

- Abass, H. und J. Neda: Rock Mechanics in Wellbore Construction; in: Economides, Michael J., Watters, Larry T. und Dunn-Norman, Shari (Hrsg.): Petroleum Well Construction; Verlag John Wiley & Sons, Chichester, England, 1998
- Aird, P.: HPHT Cementing Coursework; Kingdom Drilling Services Limited, www.kingdomdrilling.co.uk, 27.08.2002
- Allan, M. und A. Philippacopoulos: Performance Characteristics and Modelling of Cementitious Grouts for Geothermal Heat Pumps; World Geothermal Congress 2000, Proceedings; Kyushu, Japan, 2000
- Al Samarraie, L. und A. Travelsi: Polymer Mud System Improves Well Condition; Oil & Gas Journal, PennWell, Tulsa, USA, June 12, 2000
- American Petroleum Institute: Recommended Practice for Testing Well Cements, API Recommended Practice 10B, 22. Auflage, Washington D.C., 1997
- American Petroleum Institute: Specification for Cements and Materials for Well Cementing; 23. Auflage, Washington D.C., 2002
- Bauquis, P.: Ausblick auf den Energiebedarf und die Energieversorgung um das Jahr 2050; Erdöl Erdgas Kohle, 118. Jg., Heft 1, Hamburg, 2002
- Birkenmaier W.: Ein laues Lüftchen kommt teuer; Stuttgarter Zeitung, 01.08.2003
- Besser, T.,Technische Universität Berlin, Institut für Angewandte Geowissenschaften; Informationen per E-Mail vom 06.09.2002
- Boehle, K., ESK-SIC GmbH, Frechen; Informationen per E-Mail vom 09.12.2003
- Bosma, M., K. Ravi, W. van Driel und G. J. Schreppers: Design Approach to Sealant Selection for the Life of the Well; SPE-Paper 56536, SPE, Richardson, USA, 1999
- Broßmann, E., F. Eckert und G. Möllmann: Technisches Konzept des geothermischen Kraftwerks Neustadt-Glewe; in: Start in eine neue Energiezukunft, 1. Fachkongress Geothermischer Strom; 12. – 13. November 2003 in Neustadt-Glewe, Geothermische Vereinigung, Geeste, 2003
- Bundesgesetzblatt: Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG) sowie zur Änderung des Energiewirtschaftsgesetzes und des Mineralölsteuergesetzes; Bundesgesetzblatt Jahrgang 2000 Teil I Nr. 13; Bonn, 31. März 2000
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Neuer Forschungsschwerpunkt zu Erneuerbaren Energien, Vergabe von 30 Millionnen Euro im Rahmen des Zukunftsinvestitionsprogrammes der Bundesregierung; Umwelt 2/2002, Berlin, 2002
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Bundeskabinett beschließt EEG-Novelle; Pressemitteilung vom 17. Dezember 2003

- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Entwicklung der Erneuerbaren Energien im Jahr 2003 in Deutschland, Erste vorläufige Abschätzung; www.erneuerbare-energien.de, 14.03.2004
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Förderung erneuerbarer Energien verbessert, Bundestag beschließt neuer Erneuerbare-Energien-Gesetz, Pressemitteilung von 2. April 2004
- Burkart R. und R. J. Hopkirk: Thermal Conductivity of Rocks, in: CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 70. Auflage, CRC-Press, Boca Raton, USA, 1989
- Cameron, C.: Drilling Fluids Design and Management for Extended Reach Drilling; SPE-Paper 72290, SPE, Richardson, USA, 2001
- Cerbe, G. und H.J. Hoffmann: Einführung in die Thermodynamik; 12. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 1999
- Crook, R.J., S. R. Keller und M. A. Wilson: Solutions to Problems Associated With Deviated-Wellbore Cementing; SPE-Paper 14198, SPE, Richardson, 1985
- Dinkelhuber, F., Graphitwerke Kropfmühl AG, Hauzenberg: telefonische Informationen vom 02.01.2001
- Downs, J.D.: Formate Brines: New Solutions to Deep Slim-Hole Drilling Fluid Design Problems; SPE-Paper 24973, SPE, Richardson, USA, 1992
- Dubas, P.: Baustatik I, Vorlesungsskript, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1983
- DuraPact Gesellschaft für Faserbetontechnologien GmbH, Haan: AR-Force 2, Produkt-Informationen vom 15.12.2000
- Elk Jr., C. William und R. A. Masonheimer: Extended-Reach Drilling Develops Sacate Field, Offshore California; Oil & Gas Journal, PennWell, Tulsa, USA, Mar. 11, 2002
- Erbas, K.: Eine universelle Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus Aufheizkurven konstant geheizter Zylinderquellen; Dissertation an der Technischen Universität Berlin, Berlin, 2001
- ESK-SiC GmbH, Frechen: Homepage, www.esk-sic.de, 13.03.2004
- ESK-SiC GmbH, Frechen: schriftliche Produktinformationen vom 19.12.2002
- Fischedick, M. und J. Nitsch: Langfristszenarien für eine nachhaltige Energienutzung in Deutschland; Umweltbundesamt, Berlin, 2002
- Forschungs- und Materialprüfanstalt Baden-Württemberg: Untersuchungsbericht betr. Zulassungs-Untersuchung von AR-Glasfasern "Cem-FIL", hier: Prüfung von Mixbeton mit Glasfasern des Typs "62/2", "60/2" und "70/30 Anti Crak HD", Fassung vom 15.11.1996
- Frank, U., R. Kitscha und H. Halm: Drilling Engineering Experience from Dieksand ERD Targeting the Offshore Mittelplate Oilfield; Oil Gas European Magazine 3/2003, Hamburg, 2003
- Gankin, V., Baroid Drilling Service, Celle; telefonische Auskunft am 18.03.2002

- Ghofrani, R.: Entwicklung von CaO- und MgO-Quellzementen zur Einsatzreife für die Zementation von Erdgasspeicher- und Erdgasförderbohrungen; DGMK-Projekt 444-3, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg, 1997
- Goodwin, K.J. und R.J. Crook: Cement Sheath Stress Failure; SPE-Paper 20453, SPE, Richardson, USA, 1992
- Graphitwerke Kropfmühl: Firmenprospekt, undatiert, erhalten am 23.11.2002
- Gray, G. R., H. C. H. Darley und W. F. Rogers: Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids, Fourth Edition, Gulf Publishing, Houston, 1980
- Hallhagen, K., Höganäs AB, Höganäs, Schweden: Analyseschein vom 21.01.2002
- Halliburton: SilicaLite95, Safety Data Sheet; Halliburton Company Germany GmbH, Celle, 1998
- Halliburton: Halliburton English/Metric Cementing Tables; Halliburton Company, 2000
- Handl, W., Graphitwerke Kropfmühl, Hauzenberg: telefonische Informationen vom 06.05.2003
- Handl, W., Graphitwerke Kropfmühl, Hauzenberg: Informationen per E-Mail vom 10.01.2004
- Heathman, J., U. Tare und K. Ravi: Understanding Formation (In)Stability During Cementing; SPE-Paper 79913, SPE, Richardson, USA, 2003
- Hegemann, P.: A Unique Borehole Simulation Autoclave for Logging Tool Testing; World Geothermal Congress, Florenz, 1995
- Henningsen, Dierk und Gerhard Katzung: Einführung in die Geologie Deutschlands; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2002
- Hohl, R. (Hrsg.): Die Entwicklungsgeschichte der Erde, Brockhaus Nachschlagewerk Geologie; Brockhaus Verlag, Leipzig, 1981
- Holldorf, H., T. Kellner und G. Ziegenbalg: Geochemische Charakterisierung geothermisch genutzter, hochmineralisierter Schichtwässer und chemische Probleme ihrer Entsorgung und ihrer stofflichen Nutzung; in: Schulz, R., R. Werner, J. Ruhland und W. Bußmann: Geothermische Energie, Forschung und Anwendung in Deutschland; Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1992
- Honarmand, H., TeKa, Berlin: Informationen per E-Mail vom 31.05.2002
- Howard, S. K.: Formate Brines for Drilling and Completion: State of the Art; SPE-Paper, SPE, Richardson, USA, 1995
- Hüttl, R.: Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff; Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000
- Jakobsen, J, N. Sterri, A. Saasen, B. Aas, I. Kjosnes und A. Vigen: Displacement in Eccentric Annuli During Primary Cementing in Deviated Wells; SPE-Paper 21686, SPE, Richardson, USA, 1991
- Jäntsch, E., P. Seibt und F. Kabus: 20 Jahre Geothermie in Waren (Müritz) Praxiserfahrungen; in: Schulz, R., R. Werner, J. Ruhland und W. Bußmann: Geo-

thermische Energie, Forschung und Anwendung in Deutschland; Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1992

- Jones, R.: Horizontal Cementing Design and Displacement Practices for Higher Success Rates and Reduced Costs; Proceedings of The 3<sup>rd</sup> International Conference on Horizontal Well Technology, Houston, 1991
- Kabus, F.: Fünf Jahre Betriebserfahrungen mit Geothermischen Heizzentralen; in: Schulz, R., R. Werner, J. Ruhland und W. Bußmann: Geothermische Energie, Forschung und Anwendung in Deutschland; Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1992
- Kaltschmitt, M., E. Huenges und H. Wolff (Hrsg.): Energie aus Erdwärme; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1999
- Kitscha, R.: "Extended Reach Projekt Dieksand" Maßnahmen zur Optimierung von Liner-Zementationen in extrem abgelenkten Bohrungen für die selektive Förderung von Lagerstättenhorizonten; DGMK-Tagungsbericht 2000-2, Hamburg, 2000
- K&K Assiocates: Material Properties, www.kkassoc.com, 04.02.1997
- Kristokat, H.J., DuraPact Gesellschaft für Faserbetontechnologie mbH, Berching: schriftliche Informationen vom 21.03.2002
- Kutasov, I.M.: Method Corrects API Bottomhole Circulating-Temperature Correlations; Oil and Gas Journal, Penn Well, Tulsa, USA, July 15, 2002
- Legarth, B.: Erschließung sedimentärer Speichergesteine für eine geothermische Stromerzeugung; Dissertation, Technische Universität Berlin, 2003
- Macculi, P.: Use of 1,6/1,7 kg/l Slurry for Cementing Production Casings; SPE-Paper 39278, SPE, Richardson, USA, 1997
- Martins, A.L., C. R. Miranda, F.J.P. Santos und A. Bove: Dynamic Simulation of Offshore Salt Zone Cementing Operations; SPE-Paper 74500, SPE, Richardson, Texas, 2002
- Martinswerk GmbH, Bergheim: Martoxid MDS, Produktinformation, Stand 10.2000
- Maurer Engineering Inc: CEMENT Wellbore Cementing Model, Version 2, User's Manual; Houston, USA, 1997
- McCann, T.: Sandstone composition and provenance of the Rotliegend of the NE German Basin; Sedimentrary Geology 116, 177-198, Elsevier, Amsterdam 1998
- MeSy Geo Meßsysteme GmbH, Bochum: Homepage, www.mesy-online.de, 18.04.2004
- Möller, F., Technische Universität Berlin, Institut für Angewandte Geowissenschaften: Informationen per E-Mail vom 15.09.2003
- Mueller, D.T.: Producing Stress-Resistant High-Temperature/High-Pressure Cement Formulations Through Microstructural Optimization; SPE-Paper 84562, SPE, Richardson, Texas, 2003

- Müller, M.W. und M.W. Schmidt: Söhlingen Z 13 Tight Gas Neue Technologien beim Bohren und Komplettieren einer Horizontalbohrung mit "Multiple-Fracs"; DGMK-Tagungsbericht 2000-2, Hamburg, 2000
- Nelson, E. B. (Hrsg.): Well Cementing; Elsevier, Amsterdam, 1990
- Nkoundjo, M.: 2003: Entwurf von Untersuchungsmethoden für unter in-situ Druckund Temperaturbedingungen hydratisierte, wärmeleitende Tiefbohrzemente; Studienarbeit an der Technischen Universität Berlin, FG Entsorgungsund Rohstofftechnik, Berlin, 2003, unveröffentlicht
- Noik, Ch., A. Rivereau und Ch. Vernet: Novel Cement Materials for High-Pressure / High-Temperature Wells, SPE-Paper 50589, SPE, Richardson, USA, 1998
- Ondrak, R., F. Wenderoth, M. Scheck und U. Bayer: Integrated geothermal modeling on different scales in the Northeast German Basin; Geologische Rundschau 87, 32-42., Springer Verlag, Heidelberg, 1998
- Pachow, U.: Verhinderung von Rissen in zementgebundenen Baustoffen durch Glasfasern; in: Estrichtechnik, Fachmagazin für Estrich, Industriefußböden Belag; Heft 92, Menzel Medien, Offenau, 1999
- Paschen, H., D. Oertel und R. Grünwald: Geothermische Ressourcen für die Stromerzeugung. TAB-Studie über die Möglichkeiten geothermischer Stromerzeugung in Deutschland; in: Start in eine neue Energiezukunft, 1. Fachkongress Geothermischer Strom; 12. – 13. November 2003 in Neustadt-Glewe, Geothermische Vereinigung, Geeste, 2003
- Patel, A., M. Wilson und B. W. Loughridge: Impact of Synthetic-Based Drilling Fluids on Oilwell Cementing Operations, SPE-Paper 50726, SPE, Richardson, USA, 1999
- Pischner, M.: Untersuchung der Eigenschaften von Wärmeleitenden Tiefbohrzementen in Laborversuchen unter In-Situ Druck- und Temperaturbedingungen; Studienarbeit an der Technischen Universität Berlin, FG Entsorgungs- und Rohstofftechnik, Berlin, 2003, unveröffentlicht
- Pribnow, D.: Ein Vergleich von Bestimmungsmethoden der Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung von Gesteinsgefügen und Anisotropie; VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- Rathberber, K.; Graphitwerke Kropfmühl, Hauzenberg: Informationen per Fax vom 15.03.2002
- Rathberber, K.; Graphitwerke Kropfmühl, Hauzenberg: Informationen per Fax vom 27.02.2004
- Ravi, K. und L. Weber: Drill-Cutting Removal in a Horizontal Wellbore for Cementing, SPE-Paper 35081, SPE, Richardson, Texas, 1996
- Reiner, K.P., ESK-SiC GmbH, Grefrath: Informationen per E-Mail vom 26.02.2004
- Röckel, T. und C. Lempp: Der Spannungszustand im Norddeutschen Becken; Erdöl Erdgas Kohle, 119. Jg., Heft 2, Hamburg, 2003

- Rogge, S. und M. Kaltschmitt: Strom- und Wärmebereitstellung aus Erdwärme Eine ökonomische Analyse; Erdöl Erdgas Kohle, 118. Jg., Heft 1, Hamburg, 2002
- Ruch, A.: Foam-Zement der neuen Generation als universelles System für die Zementationen im Bereich der Tiefbohrtechnik; DGMK-Tagungsbericht 2000-2, Hamburg, 2000
- Ruch, A., Halliburton Company, Celle: Information per E-Mail vom 07.04.2000
- Ruch, A., Halliburton Company, Celle: Information per E-Mail vom 06.04.2001
- Ruch, A., Halliburton Company, Celle: Angaben per Fax vom 11.02.2002
- Ruch, A., Halliburton Company, Celle: Information per E-Mail vom 08.03.2002
- Sanchez, R.A; Azar, J.J.; Bassal, A.A. und Martins, A.L.: The Effect of Drillpipe Rotation on Hole Cleaning During Directional Well Drilling; SPE-Paper 37626, SPE, Richardson, Texas, 1997
- Sandritter, K. H., Höganäs GmbH, Düsseldorf: Informationen per E-Mail vom 14.03.2002
- Schlüßler, K.H. und O.P. Mcedlov-Petrosjan: Der Baustoff Beton, Grundlagen der Strukturbildung und der Technologie; VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1990
- Schmid, S., H. Wolff und J. Oppelt: Verbesserung des Wärmeübergangs vom Gebirge auf das Wärmeträgerfluid beim Untertägig geschlossenen geothermischen Wärmetauscher; in: 20 Jahre Tiefe Geothermie in Deutschland, 7. Geothermische Fachtagung 06.-08. November 2002 in Waren (Müritz), Geothermische Vereinigung, Geeste, 2002
- Schulz, R. und J. Wormbs: Geothermie Ein Überblick; in: Schulz, R., R. Werner, J. Ruhland und W. Bußmann: Geothermische Energie, Forschung und Anwendung in Deutschland; Verlag C. F. Müller, Karlsruhe, 1992
- Scott, P.D., M. Zamora und C. Aldea: Barite-Sag Management: Challenges, Strategies, Opportunities; SPE-Paper 87136, SPE, Richardson, USA, 2004
- Seibt, P., P. Hoth, F. Kabus, H. Menzel und R. Bemmann: Erkundung, Aufschluss, Bau und Betrieb der geothermischen Anlage in Neustadt-Glewe; in: Start in eine neue Energiezukunft, 1. Fachkongress Geothermischer Strom; 12. – 13. November 2003 in Neustadt-Glewe, Geothermische Vereinigung, Geeste, 2003
- Serfling, K: Investition; Vorlesungsmitschrift, Technische Universität Berlin, www.00wiing.de, 10.03.2004
- SGL Carbon GmbH, Meitingen: Homepage, www.sglcarbon.com, 09.09.2002
- Shaughnessy, John und Helweg, John: Optimizing HTHP Cementing Operations; SPE-Paper 74483; SPE, Richardson, USA, 2002
- Smith, D. K.: Cementing; 2. Auflage, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, New York, 1990

- Stiles, D.A. und J.F. Baret: Sedimentation and Free Water of Cement Slurries: Mathematical Models and Practical Solutions; SPE-Paper 25866, SPE, Richardson, USA, 1993
- Sweatman, R., Faul, R. und Ballew, C.: New Solutions for Subsalt-Well Lost Circulation and Optimized Primary Cementing; SPE-Paper 56499; SPE, Richardson, Texas, 1999
- TeKa: TK04 Thermal Conductivity Meter, Manual Version 3,40; Firma TeKa, Berlin, undatiert
- Thiercelin, M.J., B. Dargaud, J.F. Baret und W.J. Rodriguez: Cement Design Based on Cement Mechanical Response; SPE-Paper 38598, SPE, Richardson, USA, 1997
- Tischner, T., B. Legarth und E. Huenges: Stimulationsexperimente in den Rotliegend-Sandsteinen der Bohrung Groß-Schönebeck: Ergebnisse zur Hydraulik und Gebirgsmechanik; in: 20 Jahre Tiefe Geothermie in Deutschland, 7. Geothermische Fachtagung 06.-08. November 2002 in Waren (Müritz), Geothermische Vereinigung, Geeste, 2002
- Tischner, T., R. Jung und E. Huenges: Frac-Technik in Sedimentgesteinen; in: Start in eine neue Energiezukunft, 1. Fachkongress Geothermischer Strom; 12.
   13. November 2003 in Neustadt-Glewe, Geothermische Vereinigung, Geeste, 2003
- Toedt, W., Martinswerk GmbH, Bergheim: telefonische Informationen vom 21.08.2000
- Vefring, E.H.; Bjørkevoll, K.S.; Hansen, S.A..; Sterri, N.; Sævareid, O.; Aas, B. und Merlo, A.: Optimization of Displacement Efficiency During Primary Cementing, SPE-Paper 39009, SPE, Richardson, USA, 1997
- VDZ Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie; Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2000
- Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang; dritte Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1977
- Weigler, H. und K. Sieghart: Beton, Arten Herstellung Eigenschaften; Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1989
- Wilson, M.A. und F. L. Sabins: A Laboratory Investigation of Cementing Horizontal Wells; SPE Paper 16928, SPE, Richardson, 1987
- Wolff, H. und S. Schmid: Untersuchungen zu wärmeleitenden Tiefbohrzementen; Studie im Auftrag von Ätna Energiesysteme, Wildau, unveröffentlicht; Berlin, 2002
- Wolff, H., S. Schmid, F. Möller, B. Legarth, J. Oppelt und J. Treviranus: Projekt "Untertägig Geschlossener Geothermischer Wärmetauscher", BMU-ZIP 0327506 – Status-Quo Juni 2002 - ; Fachtagung "Geothermische Stromerzeugung - eine Investition in die Zukunft", Landau/Pfalz, 20./21.06.2002
- Wolff, H., T. Besser, F. Möller und S. Schmid: Untersuchung eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers zur standortunabhängigen,

umweltschonenden Bereitstellung regenerativer Energie; Forschungsvorhaben 0327506 im Rahmen des Zukunftsinvestitionsprogrammes; Abschlussbericht; Berlin, 2004

## Abkürzungsverzeichnis

BH	"Bottom-Hole", Bohrlochtiefstes
BHCT	"Bottom-Hole Circulating Temperature": dynamische Bohrlochsohlentem- peratur
BHST	"Bottom-Hole Static Temperature", statische Bohrlochsohlentemperatur
BWOC	"By Weight Of Cement", bezogen auf das Zementgewicht (bei Dosierungsangaben)
ECD	"Equivalent Circulating Density", äquivalente Umlaufdichte,
EMW	"Equivalent Mud Weight", äquivalente Spülungsdichte"
ERD	"Extended Reach Drilling", Tiefbohrung mit hoher lateraler Erstreckung
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
HLQ	Halbraum-Linienquelle (für die Messung der Wärmeleitfähigkeit)
HPHT	"High Pressure High Temperature", Bohrungen unter hohem Druck und hoher Temperatur
HSR	"High Sulfate Resistance", für Zemente mit hoher Sulfatbeständigkeit
LWD	"Logging While Drilling", Formationsmessungen während des Bohrens
MD	"Measured Depth", gemessene Tiefe, entspricht der Länge des Bohrlochs bis zum entsprechenden Punkt
MSR	"Moderate Sulfate Resistance": für Zemente mit beschränkter Sulfatbe- ständigkeit
TVD	"True Vertical Depth", vertikale Teufe des entsprechenden Punktes
UGGW	Untertägig Geschlossener Geothermischer Wärmetauscher
VLQ	Vollraum-Linienquelle (für die Messung der Wärmeleitfähigkeit)

## Bilderverzeichnis

Bild 1:	Strukturveränderungen bei der Stromerzeugung im Nachhaltigkeitsszenario bis 2050 nach Kraftwerksarten und den Beiträgen erneuerbarer Energien (ab 2030 einschließlich des Strombedarfs für die Wasserstofferzeugung mit 57 TWh/a in 2050), Quelle: Fischedick und Nitsch 2002
Bild 2:	Prinzipskizze eines Untertägig Geschlossenen Geothermischen Wärmetauschers. Quelle: Wolff et al. 2004
Bild 3:	Bohrlochverlauf einer zur Erstellung eines UGGW erforderlichen Bohrung. Die zweite Bohrung ist entsprechend spiegelsymmetrisch. Quelle der Daten: Besser 2002
Bild 4:	Ausgangstemperatur des Wärmeträgerfluides und thermische Leistung eines UGGW in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Zementmantels, Horizontalstrecke im Rotliegenden, Ergebnisse des Rechenprogrammes, Eingangsgrößen siehe Text
Bild 5:	Ausgangstemperatur des Wärmeträgerfluids und thermische Leistung eines UGGW in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Zementmantels, Horizontalstrecke im Zechstein, Ergebnisse des Rechenprogrammes, Eingangsgrößen siehe Text
Bild 6:	Wärmeleitfähigkeit von Class G-Zement mit Hohlkugeln, Daten aus Smith 1990
Bild 7:	Auswirkungen der Lagerungstemperatur auf die Wärmeleitfähigkeit von Tiefbohrzementen, Lagerungszeit 14 Tage, Quelle der Daten: Ruch 2000 34
Bild 8:	Definition des Stand-Off-Grades
Bild 9:	Zementation im Salinar, ECD-Wert als Funktion der Pumpzeit für eine Zementation im Salinar, graphische Ausgabe des Zementationsprogrammes CEMENT
Bild 10:	Zementation im Salinar, Variation der Spülungsdichte, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes
Bild 11	Zementation im Salinar, Variation der Zementdichte, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes
Bild 12:	Zementation im Salinar, Variation der plastischen Viskosität der Zementsuspension, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes
Bild 13	Zementation im Salinar, Variation der Fliessgrenze der Zementsuspension, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Gestrichelte Linie: ECD-Wert des Fracdruckes
Bild 14:	Zementation im Salinar, Variation der Pumprate, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten. Rote Linie: ECD-Wert des Fracdruckes 56

- Bild 23: Zementation im Subsalinar, Variation der Spülungsdichte, der Zementdichte, der plastischen Viskosität der Zementsuspension und der Pumprate, Angabe als % des Ausgangswertes, Auswirkungen auf den ECD-Wert im Bohrlochtiefsten.
- Bild 24: HLQ-Sonde für die Messung der Wärmeleitfähigkeit (Honarmand 2002).... 77
- Bild 26: VLQ-Sonde für die Messung der Wärmeleitfähigkeit (Honarmand 2002).... 78
- Bild 28: Auswirkungen von Eisenpulver ASC 300 auf die 28-Tage-Druckfestigkeit.. 85

Bild 33:	Auswirkungen von Grafit EDM auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension
Bild 34:	Zementsuspension mit 4 % Grafit EDM, Auswirkungen der Dosierung von Dispergiermittel CFR-3 auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension 
Bild 35:	Auswirkungen von Grafit EDM auf die 28-Tage-Druckfestigkeit
Bild 36:	Auswirkungen von Grafit EDM auf die Wärmeleitfähigkeit
Bild 37:	Auswirkungen von Aluminiumoxid MDS auf die Fliesseigenschaften der Zementsuspension
Bild 38:	Auswirkungen von Aluminiumoxid MDS auf die 28-Tage-Druckfestigkeit 93
Bild 39:	Auswirkungen von Aluminiumoxid MDS auf die Wärmeleitfähigkeit
Bild 40:	Plastische Viskosität einer Salzzementsuspension mit unterschiedlichen Anteilen an zwei Sorten Siliziumcarbid
Bild 41:	Fliessgrenze einer Salzzementsuspension mit unterschiedlichen Anteilen an zwei Sorten Siliziumcarbid
Bild 42:	Einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit von Würfeln aus einem Salzzement mit unterschiedlichen Anteilen an zwei Sorten Siliziumcarbid
Bild 43:	Fliesskurve einer Salzzementsuspension mit 8 % Siliziumcarbid 150/F 96
Bild 44:	Wärmeleitfähigkeit eines Salzzementes mit 8 %Vol. Siliziumcarbid unterschiedlicher Korngrößenverteilungen
Bild 45:	Fliesseigenschaften einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit, Variation des Anteils an feinerem Grafit EDM
Bild 46:	Einaxiale Druckfestigkeit von Würfeln aus einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit, Variation des Anteils an feinerem Grafit EDM101
Bild 47:	Zusammenhang zwischen der Fliessgrenze und der Höhe eines Zementwürfels bei einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit und bei Variation des Anteils an feinerem Grafit EDM
Bild 48:	Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika oder Mikrozement zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die plastische Viskosität103
Bild 49:	Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika oder Mikrozement zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die Fliessgrenze103
Bild 50:	Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika oder Mikrozement zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die 10-Minuten-Gelstärke. 104
Bild 51:	Einfluss der Zudosierung von Mikrosilika zu einer Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL auf die einaxiale 28-Tage-Druckfestigkeit104
Bild 52:	Einfluss des Wassergehaltes auf eine Zementsuspension mit 6 %Vol. Grafit MFL bezüglich der Fliesseigenschaften, der 10-Minuten-Gelstärke und der einaxialen 28-Tage-Druckfestigkeit

- Bild 62: Plastische Viskositäten von Zementsuspensionen mit 18 %Vol. SiC 240F und unterschiedlichen Zudosierungen von Faserstoffen......115
- Bild 64: Schematische Darstellung der Ringraum-Zementationsanlage......116
- Bild 65: Ringraum-Zementationsanlage, links Blick auf die Anmischbehälter, rechts für die Zementation vorbereitetes Rohr vor dem Umwickeln der Isolation .117
- Bild 66: Blick in den Ringraum eines für die Zementation vorbereiteten Rohres .....118

Bild 67:	Anmischen der Zementsuspension, Blick auf den Anmischbehälter während des Konditionierens
Bild 68:	Schematische Darstellung der Wärmedurchgangsmessung, zwecks besserer Übersichtlichkeit ohne Aluminiumfolie um das Hüllrohr sowie ohne seitliche Stahlplatten und ohne äußere Isolation120
Bild 69:	Radialer und tangentialer Wärmestrom bei der Messung des Wärmedurchgangs
Bild 70:	Durchschneiden der Probekörper mit Hilfe einer Seilsäge, Foto und Prinzipszkizze
Bild 71:	Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement, Muffe: Zulaufseite bei der Zementation, Falz: Ablaufseite bei der Zementation129
Bild 72:	Schnitte durch den mit der Basis-Zementsuspension zementierten Ringraum
Bild 73:	Temperaturmessungen an der oberen Querschnittshälte für die Bestimmung des Wärmedurchgangs beim zweiten Zementationsversuch. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement132
Bild 74:	Temperaturmessungen an der unteren Querschnittshälte für die Bestimmung des Wärmedurchgangs beim zweiten Zementationsversuch. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement132
Bild 75:	Vermutete Strömungsverhältnisse im Rohr während der Wärmedurchgangsmessung bei Zulauf des Kühlwassers über die Muffe, beim Rohr mit Grafit
Bild 76:	Vermutete Strömungsverhältnisse im Rohr während der Wärmedurchgangsmessung bei Zulauf des Kühlwassers über den Falz, beim Rohr mit Grafit
Bild 77:	Schnitte durch das Rohr mit der Zementrezeptur mit Grafit als Zuschlagstoff
Bild 78:	Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs. S/Z: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement, Zulauf auf der Muffenseite, Ablauf auf der Falzseite
Bild 79:	Fliesskurven der Zementsuspensionen aus dem Ringraum- Zementationsversuch mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffe. Lila Kurven: Messwerte beim Erhöhen des Schergefälles ("ramp-up"), blaue Kurven: Messwerte beim Absenken des Schergefälles ("ramp-down")140
Bild 80:	Schnitte durch das Rohr mit der Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern
Bild 81:	Temperaturmessungen für die Bestimmung des Wärmedurchgangs beim Ringraum-Zementationsversuch mit Siliziumcarbid als Zuschlagstoff. Z/S: Grenzfläche Futterrohr-Zement, B/Z: Grenzfläche Betonrohr-Zement143
Bild 82:	Fliesskurven der Zementsuspensionen aus dem Ringraum- Zementationsversuch mit Siliziumcarbid und Glasfasern als Zuschlagstoffe.

	Violette Kurven: Messwerte beim Erhöhen des Schergefälles ("ramp-up"), blaue Kurven: Messwerte beim Absenken des Schergefälles ("ramp-down"). 
Bild 83:	Schnitte durch das Rohr mit der Zementrezeptur mit Siliziumcarbid und Glasfasern
Bild 84:	Plastische Viskositäten der Zementsuspensionen nach Konditionierung unter In-Situ-Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck im Vergleich154
Bild 85:	Fliessgrenzen von Zementsuspensionen nach Konditionierung unter In-Situ- Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck im Vergleich154
Bild 86:	Thixotropie (10-Minuten-Gelstärke) von Zementsuspensionen nach Konditionierung unter In-Situ-Bedingungen und bei 80°C und Atmosphärendruck im Vergleich
Bild 87:	Schematische Darstellung des für die Hydratation unter In-Situ-Druck- und Temperaturbedingungen genutzten Autoklaven (MeSy Geo-Meßsysteme GmbH 2004)
Bild 88:	Draufsicht auf den Autoklaven während des Einbaus der Probekörper157
Bild 89:	Einaxiale Druckfestigkeiten der Zementproben161
Bild 90:	An den Balken gemessene Biegezugfestigkeit163
Bild 91:	Kraft-Weg-Diagramm für die Durchbiegung des Balkens mit der Basis- Zementrezeptur
Bild 92:	Haftscherfestigkeiten, jeweils am Innenrohr und am Außenrohr gemessen. Dunkel: Maximalwert, hell: Wiederholungswert
Bild 93:	Gemessene Kraft-Weg-Verläufe für das Abscheren des Innenrohrs, blau: erstes Abscheren, violett: Wiederholungsversuch
Bild 94:	Am oberen und am unteren Ende von zylindrischen Probekörpern gemessene Wärmeleitfähigkeiten nach Hydratation unter In-Situ-Bedingungen

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Bohrungsdaten zum Bohrlochverlauf für eine zur Erstellung eines UGGW erforderlichen Bohrung (BESSER 2002, ergänzt vom Autor um einen horizontalen Abschnitt von 500 m Länge)
Tabelle 2:	Verrohrungsschema 17
Tabelle 3:	Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte von unterschiedlichen Gesteinen. Quellen: für die Wärmeleitfähigkeit BURKART UND HOPKIRK 1989, für die Wärmekapazität und die Dichte K&K ASSIOCATES 1997 22
Tabelle 4:	Der Modellierung des Wärmeertrags zugrunde gelegte Gesteinseigenschaften
Tabelle 5:	Auswirkungen der Lagerungstemperatur auf die Wärmeleitfähigkeit und die Druckfestigkeit von Tiefbohrzement-Suspensionen, Lagerungsdauer 14 Tage, Quelle: RUCH 2000
Tabelle 6:	Für die Zementation des Horizontalabschnitts eines UGGW zugrunde gelegte Werte für den Fracgradient und den Porendruckgradient 51
Tabelle 7:	Eigenschaften der untersuchten Zuschlagstoffe
Tabelle 8:	Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Zementsuspensionen verwendete Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Fraktionen. Wert für Wasser aus VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (1977), Wert für Salz aus K&K ASSIOCATES (1997)
Tabelle 9:	Zusammensetzung der Grundrezeptur 81
Tabelle 10:	Eigenschaften der Basis-Zementsuspension
Tabelle 11:	Eigenschaften der Zementsuspension mit Eisenpulver ASC 300
Tabelle 12:	Eigenschaften der Zementsuspension mit Grafit MFL 86
Tabelle 13:	Eigenschaften der Zementsuspension mit Grafit EDM 89
Tabelle 14:	Eigenschaften der Zementsuspension mit Aluminiumoxid MDS
Tabelle 15:	Eigenschaften der Zementsuspension mit Siliziumcarbid der Körnungen 70/F und 150/F
Tabelle 16:	Eigenschaften des Zementes mit Stahlfasern FibraFlex
Tabelle 17:	Zusammenstellung der verwendeten Zementrezepturen für die Ringraum-Zementationsversuche
Tabelle 18:	Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Basis- Zementrezeptur. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation
Tabelle 19:	Ergebnisse der Laboruntersuchungen nach der Probenahme während des ersten Ringraum-Zementationsversuchs

Tabelle 20:	Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Zementrezeptur mit Grafit. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation
Tabelle 21:	Eigenschaften der Spülung vor dem zweiten Zementationsversuch136
Tabelle 22:	Ergebnisse der Laboruntersuchungen nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Grafit als Zuschlagstoff136
Tabelle 23:	Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Zementrezeptur mit Grafit und Glasfasern. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation
Tabelle 24:	Eigenschaften der Spülung vor dem dritten Zementationsversuch139
Tabelle 25:	Ergebnisse aus der Bestimmung der Fliesseigenschaften im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffe
Tabelle 26:	Ergebnisse aus der Bestimmung der 28-Tage-Druckfestgkeit und der Wärmeleitfähigkeit im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Grafit und Glasfasern als Zuschlagstoffe141
Tabelle 27:	Berechnete Wärmeleitfähigkeiten im Ringraum für die Basis- Zementrezeptur. Nummerierung der Schnitte in Fliessrichtung bei der Zementation
Tabelle 28:	Eigenschaften der Spülung vor dem dritten Zementationsversuch144
Tabelle 29:	Ergebnisse aus der Bestimmung der Fliesseigenschaften im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Siliziumcarbid und Glasfasern als Zuschlagstoffe
Tabelle 30:	Ergebnisse aus der Bestimmung der 28-Tage-Druckfestgkeit im Labor nach der Probenahme während des Ringraum-Zementationsversuchs mit Siliziumcarbid und Glasfasern als Zuschlagstoffe146
Tabelle 31:	Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse aus den Ringraum- Zementationsversuchen
Tabelle 32:	Im Hochdruck-Hochtemperatur-Konsistometer untersuchte Zement- suspensionen
Tabelle 33:	Zusammensetzung der Basiszementsuspension und der Zementsuspensionen mit Grafit sowie Grafit mit Glasfasern
Tabelle 34:	Zusammensetzung der Zementsuspensionen mit Siliziumcarbid sowie Siliziumcarbid mit Kohlefasern
Tabelle 35:	Ergebnisse der Messungen der einaxialen Druckfestigkeit161
Tabelle 36:	Unterschiede bei der Druckfestigkeitsbestimmung an den Balkenhälften und den 51-mm-Würfeln
Tabelle 37:	Elastizitätsmoduln bei Biegung für die untersuchten Zementrezepturen

Tabelle 38:	Messergebnisse der Proben für die Bestimmung der Haftscherfestigkeit
Tabelle 39:	Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Ergebnisse nach Hydratation unter In- Situ-Bedingungen
Tabelle 40:	Bewertungsmatrix zum Vergleich der untersuchten Zuschlagstoffe171
Tabelle 41:	Einheitspreise für Zement, Zuschlagstoffe und Additive, Quelle für Zement, Quarzmehl, Silicalite und Additive: RUCH 2002B; Quelle für Grafit

- Tabelle 43: Ergebnisse aus der energetischen Bewertung der Zuschlagstoffe .......178