

Hochresistenter HMR⁺ Blend – Widerstandsfähiges, gasdichtes System für anspruchsvolle Zementationen

Kurzfassung

Seit Jahrzehnten steigen der weltweite Energieverbrauch und die damit verbundenen Umweltauswirkungen kontinuierlich an. Eine der Möglichkeiten, eine stetige Energiereserve aufzubauen und auch einen Spitzenbedarf zuverlässig abdecken zu können, ist das Einlagern von Erdgas in Untertagespeicher. Geeignet hierzu sind durch Tiefbohrungen erschlossene Lagerstätten mit porösem Gestein oder ausgelaugte Salzkavernen. Zum Abdichten von Untertagegasspeichern muss eine Zementsuspension verpumpt werden, die beim Abbinden einen Zementstein bildet, der gasdicht und gegen aggressive Medien resistent ist. Basierend auf den seit 1980 aufgebauten Erfahrungen bei Tiefbohrungen mit HMR-Zement, wurde die chemische Zusammensetzung der heute verfügbaren Ausgangsprodukte stöchiometrisch aufeinander abgestimmt. Zusätzlich wurde eine Optimierung hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung des Systems durchgeführt. Daraus resultierte der hier vorgestellte HMR⁺ Blend.

Bei der Hydratation des HMR⁺ Blends wird kein freies Portlandit gebildet, woraus dessen hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen aggressive Medien resultiert. Die physikalischen Eigenschaften des Zementsteins nach dem Erhärten in Salzwasser erreichten Druckfestigkeiten von ca. 70 MPa, Biegezugfestigkeiten von ca. 15 MPa, eine sehr niedrige Permeabilität von < 0,0001 mD und eine Porosität von ca. 1 Vol.-%. In parallel durchgeführten Untersuchungen mit Portlandzement konnten keine vergleichbaren Ergebnisse erzielt werden. Mit dem HMR⁺ Blend kann eine pumpfähige Suspension formuliert werden, die zu einem gasdichten und resistenten Zementstein erhärtet. Daher ist er hervorragend zum Abdichten von Untertagegasspeichern und Tiefbohrungen geeignet und empfehlenswert.

Einleitung

Für die Tiefbohrzementierung wird gemäß den Empfehlungen des American Petroleum Institutes (API) üblicherweise Portlandzement verwendet [1] [2]. Bei der sogenannten Hydratation des Zements mit dem Anmachwasser entsteht neben Calciumsilikathydraten auch Calciumhydroxid (Portlandit) [3]. Durch die Einwirkung magnesiumhaltiger Salzlösungen oder Laugen kann eine Austauschreaktion stattfinden. Hierbei wird das Portlandit durch eine Magnesiumverbindung ersetzt. Diese sogenannte Magnesiakorrosion führt zu einer geringeren Druckfestigkeit bzw. einer höheren Porosität und Permeabilität des Zementsteins [4]. Um die Eigenschaften des Zementsteins auch unter aggressiven Bedingungen aufrechterhalten zu können, wurde in den 80er Jahren der High Magnesia Resistent (HMR)-Zement entwickelt [5]. Die daraus gewonnenen Erfahrungen in Zusammenarbeit mit den Produktlieferanten führten zu systematischen Untersuchungen im Labor der Firma Fangmann Energy Services, und schließlich zur optimalen Zusammensetzung des HMR⁺ Blends. Die Eigenschaften dieses Systems und die daraus resultierenden Einsatzmöglichkeiten sollen im Folgenden erörtert werden.



Chemische Zusammensetzung des HMR⁺ Blends

Wie schon der HMR-Zement, so ist auch der HMR⁺ Blend eine spezielle Trockenmischung aus Hochofenzement und EFA-Füller. Die chemische Zusammensetzung dieses Systems wird in **Tabelle 1** mit der von Thermalzement (HT-Blend) bzw. Portlandzement verglichen.

Tabelle 1
Chemische Zusammensetzung bzw. CaO/SiO₂-Verhältnis von HMR⁺ Blend, HT-Blend und Portlandzement

	HMR ⁺ Blend [Gew.-%]	HT-Blend [Gew.-%]	Portlandzement [Gew.-%]
Siliciumdioxid (SiO ₂)	38,7	42,0	23,0
Siliciumdioxid (SiO ₂), reaktiv	34,5	0,0	0,0
Calciumoxid (CaO)	32,2	48,0	65,0
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	15,0	3,0	4,0
Magnesiumoxid (MgO)	4,7	0,8	1,0
Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)	2,6	4,0	5,0
CaO/SiO₂-Verhältnis	0,9 Kein Portlanditüberschuss	1,2 Geringer Portlanditüberschuss	2,8 Hoher Portlanditüberschuss

Das CaO/SiO₂-Verhältnis gibt unter anderem Auskunft über die Tendenz einer Zementsuspension, bei der Hydratation Calciumhydroxid (Portlandit) zu bilden. Je ausgewogener beide Oxide in einem System vorliegen, umso geringer ist die Bildung dieses Hydratationsprodukts.

Hierbei ist jedoch die Reaktivität des Siliciumdioxids ausschlaggebend. So wird bei der Hydratation von konventionellen Thermalzementen, trotz eines ausgewogenen CaO/SiO₂-Verhältnisses, erst ab ca. 110°C das zuvor gebildete Portlandit verbraucht [6]. Durch eine stöchiometrisch optimierte Zugabe aller Zusatzstoffe wird das CaO/SiO₂-Verhältnis beim HMR⁺ Blend auf einen Wert von < 1 eingestellt, um überschüssige Portlanditbildung zu vermeiden. Aufgrund der Zugabe von reaktivem Siliciumdioxid findet diese puzzolanische Reaktion auch bei Temperaturen < 110°C statt. Dies wurde an ausgehärteten HMR⁺ Blend Proben durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen bestätigt. Die daraus resultierende CO₂-Resistenz soll im nächsten Kapitel erörtert werden.



CO₂-Resistenz des HMR⁺ Blends

Im Zuge der Carbon Capture and Storage (CCS) - Forschung wurden am Lehrstuhl für Bauchemie der TU-München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Plank vier Zementsysteme auf ihre Resistenz gegen CO₂-Angriff getestet. Es zeigte sich, dass die getesteten Portlandzementsysteme in Gegenwart von überkritischem CO₂ im ausgehärteten Zustand zur Rissbildung neigen. Gemäß dieser Studie ist der ebenfalls untersuchte HMR-Zement aufgrund der Abwesenheit von überschüssigem Portlandit im Zementstein, aber auch wegen dessen niedriger Porosität und Permeabilität, am besten als CO₂-resistenter Zement geeignet [7].

Der HMR⁺ Blend ist die granulometrisch optimierte Version des HMR-Zements, weshalb dessen positive Eigenschaften durchaus auf dieses System übertragbar sein sollten. Entsprechende Untersuchungen werden zurzeit im Rahmen eines weiteren Industrieprojekts durchgeführt. Welche Vorteile wiederum aus der Modifikation der Korngrößenverteilung resultieren, soll nun betrachtet werden.

Mechanische Eigenschaften des ausgehärteten HMR⁺ Blends

Sowohl die Korngrößenverteilung des Zements [8] als auch die der Flugasche haben einen großen Einfluss auf die Druckfestigkeit des Zementsteins [9] [10]. Diese Aussage wurde für den HMR⁺ Blend überprüft, wobei der HMR-Zement als Vergleichssystem diente.

Abbildung 1 illustriert die Korngrößenverteilung beider Zemente und Tabelle 2 fasst hierzu wichtige Daten zusammen.

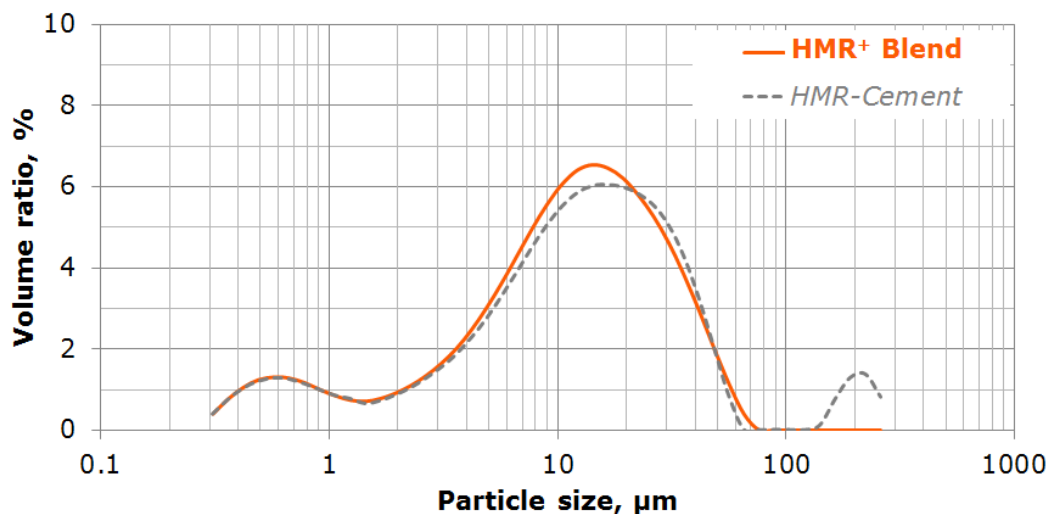


Abbildung 1: Korngrößenverteilung des HMR⁺ Blends (orange) und des HMR-Zements (grau).



Tabelle 2
Spezifische Oberfläche und Korngrößenverteilung von HMR⁺ Blend und HMR-Zement

		HMR ⁺ Blend	HMR-Zement
Spezifische Oberfläche, cm ² /g		15.000	14.400
Gew.-% bis	1 µm	9,1	8,9
	10 µm	48,3	44,9
	20 µm	70,0	68,8
	100 µm	100,0	95,6
Mittlere Korngröße, µm		16	26
Maximale Korngröße, µm		65	259
D ₅₀ Wert, µm		13	12
		Kleinere Partikel	Größere Partikel

Der HMR⁺ Blend weist im Vergleich zum HMR-Zement eine engere Korngrößenverteilung und insgesamt kleinere Partikel auf. So beträgt hier die mittlere Korngröße 16 µm gegenüber 26 µm bzw. die maximale Korngröße 65 µm gegenüber 259 µm. Die physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Zementsteins wurden nach 28-tägiger Lagerung im Salzwasser gemessen. **Abbildung 2** zeigt die Druck- und Biegezugfestigkeit beider Systeme.

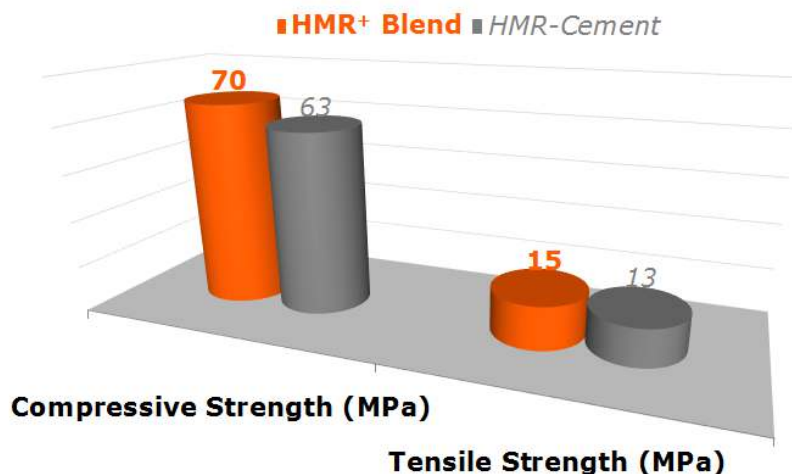


Abbildung 2: Druck- und Biegezugfestigkeit des HMR⁺ Blends (orange) im Vergleich zum HMR-Zements (grau), gemessen nach 28-tägiger Lagerung im Salzwasser bei 50°C unter atmosphärischen Bedingungen.



Die aktive Verkleinerung der Partikel führt beim HMR⁺ Blend zu einer um 11% höheren Druckfestigkeit als beim HMR-Zement. Beide Zementsteine zeigen mit 15 MPa (HMR⁺ Blend) bzw. 13 MPa (HMR-Zement) eine sehr hohe Biegezugfestigkeit, die jeweils ca. 21% der Druckfestigkeit beträgt. Dieses Verhältnis wird von reinen portlandzement-basierten Systemen kaum ohne die Zugabe von Additiven erreicht. Hier beträgt das Verhältnis Biegezug-/Druckfestigkeit üblicherweise ca. 10% [7].

Für die Widerstandsfähigkeit eines Zementsteins gegen aggressive Medien sind neben seinen chemischen Eigenschaften vor allem die physikalischen Größen Permeabilität und Porosität ausschlaggebend. Diese wurden für den HMR⁺ Blend und den HMR-Zement nach einer 28-tägigen Lagerung in Salzwasser untersucht.

Wie in **Abbildung 3** illustriert, ist die Permeabilität des ausgehärteten HMR⁺ Blends mit < 0,0001 mD sogar unterhalb der Messgrenze des verwendeten Permeameters (das angewendete Verfahren entsprach der MEEG Guidline #12). Beim HMR-Zement hingegen, liegt sie um ein Vielfaches höher (0,02 mD). Eine vergleichbare Tendenz zeigt sich bei der Porosität des jeweiligen Zementsteins (1,1% beim HMR⁺ Blend bzw. 1,7% beim HMR-Zement; das angewendete Verfahren entsprach der MEEG Guidline #11).

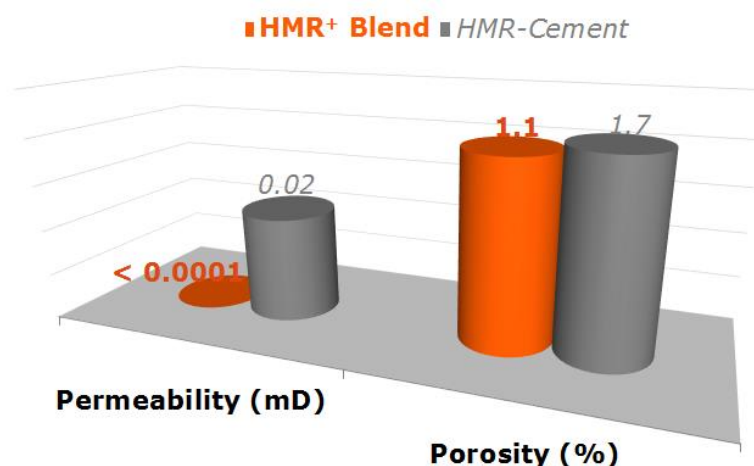


Abbildung 3: Permeabilität und Porosität des HMR⁺ Blends (orange) im Vergleich zum HMR-Zement (grau), gemessen nach 28-tägiger Lagerung im Salzwasser bei 50°C unter atmosphärischen Bedingungen.

Aufgrund der durchgeführten Korngrößenoptimierung weist der ausgehärtete HMR⁺ Blend eine sehr geringe Gasdurchlässigkeit auf. Daher ist dieses System besonders zum Abdichten von Tief- und Gasspeicherbohrungen geeignet. Es allgemein bekannt, dass auch das beste Zementssystem nicht sein volles Wirkungspotential entfalten kann, wenn es nicht ordnungsgemäß in die Bohrung eingebracht wird. Das nächste Kapitel soll daher von der Verarbeitbarkeit des HMR⁺ Blends handeln.



Verarbeitbarkeit des HMR⁺ Blends

In Zuge einer Masterarbeit wurden unterschiedlichste Formulierungen des HMR⁺ Blends mit Standard-Additiven von Fangmann getestet [11]. Durch Zugabe von Verzögerern, Fließmitteln und Wasserretentionsmitteln konnte die Suspension problemlos auf die jeweiligen Bohrlochbedingungen eingestellt werden. Mit Zuschlagsmaterial wurden spezifische Schlammegewichte von 1,5 kg/L bis über 2,0 kg/L bereits erreicht. Für Zementationen bei Temperaturen über 110°C ist im Gegensatz zu portlandzement-basierten Systemen beim HMR⁺ Blend keine Zugabe von Quarzmehl nötig. Aufgrund des hohen Gehalts an reaktivem Siliciumdioxid (34,5 Gew.-%), besteht bis mindestens 160°C keine Gefahr der Strength Retrogression. Die endgültige Rezeptur der jeweiligen Schlämme kann vor dem eigentlichen Einsatz leicht in Fangmann's modernem Zementlabor abgestimmt werden. Die über Jahre gesammelten Erfahrungen von Fangmann Energy Services und die moderne Ausrüstung im Bereich Zementation ermöglichen eine optimale Platzierung des HMR⁺ Blends im Bohrloch. Neben gutem Service sind auch umweltrelevante Aspekte für die Firma Fangmann sehr wichtig und sollten im Zusammenhang mit dem HMR⁺ Blend betrachtet werden.

Umweltrelevante Aspekte des HMR⁺ Blends

Bei der Herstellung von Portlandzement entstehen beim Brennprozess erhebliche Mengen an Kohlendioxid (ca. 0,8 t CO₂/t Zement). Da im Hochofenzement nur ca. 20 - 35% an Portlandzement enthalten sind, vermindert sich der CO₂-Anteil pro Tonne Zement auf nur noch 25%. Der HMR⁺ Blend beinhaltet zudem Eisenhüttensand und EFA-Füller. Diese Komponenten werden nicht eigens für den HMR⁺ Blend hergestellt, sondern fallen bei der Eisenherstellung bzw. bei der Kohleverbrennung als Abfallprodukte an und werden somit optimal verwertet.

Zusammenfassung

Die folgende Tabelle fasst die wichtigsten Eigenschaften des HMR⁺ Blends zusammen:

Fangmann's HMR⁺ Blend	
Stöchiometrisch ausgeklügelte Zusammensetzung	
Keine Portlanditbildung, dadurch Resistenz gegen:	Magnesiakorrosion CO ₂ -Angriff Aggressives Formationswasser
Granulometrisch optimiertes System	
Hohe Druckfestigkeit	70 MPa
Hohe Biegezugfestigkeit	15 MPa
Extrem niedrige Permeabilität	< 0,0001 mD
Niedrige Porosität	1,1%
Spezifisch einstellbare Formulierungen	
Hoher Anteil an reaktivem SiO ₂ , dadurch	Keine <i>Strength Retrogression</i> Hohe Temperaturstabilität
Besonders umweltfreundliche Herstellung	



Der HMR⁺ Blend ist eine optimierte Mischung aus Hochofenzement und EFA-Füllern aus Steinkohlefeuerung. Durch seine ausgeklügelte Zusammensetzung weist der Zementstein des HMR⁺ Blends kein Portlandit auf; daraus resultiert dessen nachgewiesene Resistenz gegen CO₂-Angriff und aggressive magnesiumhaltige Formationswässer. Aufgrund der optimierten Korngrößenverteilung erreicht der Zementstein des HMR⁺ Blends sowohl eine sehr hohe Druck- und Biegezugfestigkeit als auch eine extrem geringe Permeabilität und Porosität. Bohrlochspezifische Formulierungen können durch die Zugabe von Standard-Additiven problemlos bis mindestens 160°C hergestellt werden. Die besonders umweltfreundliche Herstellung des HMR⁺ Blends rundet dieses hervorragende System ab.

Literatur

- [1] API Specification 10A, *Specification for cements and materials for well cementing*, 23rd Edition, American Petroleum Institute: Washington, USA (2002).
- [2] API Specification 10B, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, 22nd Edition, American Petroleum Institute: Washington, USA (1997).
- [3] E.B. Nelson, D. Guillot, *Well cementing*, 2nd Edition, Schlumberger: Sugar Land, USA (2006).
- [4] V. Venkateswara Reddy, N.V. Ramana, K. Gnaneswar C. Sashidhar, *Effect of magnesium chloride (MgCl₂) on ordinary Portland cement concrete*, Indian Journal of Science and Technology 4 (2011) 643 – 645.
- [5] E. Maikranz, H. Wollherr, *Zementmischung und Verfahren zur Herstellung von Zementschlämme*, DE Patent 2934820 (1981).
- [6] A.C. Jupe, A.P. Wilkinson, K. Luke, G.P. Funkhouser, *Class H cement hydration at 180°C and high pressure in the presence of added silica*, Cement and Concrete Research 38 (2008) 660 – 666.
- [7] B. Schmalhorst, E. Maikranz, S. Vennekate, *Entwicklung eines CO₂ resistenten Zementes*, DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung des Fachbereiches Aufsuchung und Gewinnung am 11. und 12. April in Celle (2011) 421 – 430.
- [8] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, C.J. Haecker, O.M. Jensen, *Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials*, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1663 – 1671.
- [9] P. Chindapasirt, C. Jaturapitakkul, T. Sinsiri, *Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste*, Cement & Concrete Composites 27 (2005) 425 – 428.
- [10] Ö. Celik, E. Damci, S. Piskin, *Characterization of fly ash and its effects on compressive strength properties of Portland cement*, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences 15 (2008) 433 – 440.
- [11] H.O. Osimiri, *Slurry design of high resistant cement blend for German geothermal wells*, Master thesis, Technische Universität Clausthal, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Abteilung: Bohr und Produktionstechnik unter Anleitung von Herrn Dr. Dr. habil. Catalin Teodoriu (2011).

