

**Reaktion von CO<sub>2</sub> mit zwei unterschiedlichen  
Bindemittelsystemen - CEM III und Wollastonit - sowie  
ihre Eignung im Einsatz in der CCS-Technik**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III  
Agrar- und Ernährungswissenschaften,  
Geowissenschaften und Informatik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Herrn Jan Kristoff Svensson

Geb. am 27.05.1986 in Hamburg

Gutachter

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr.-Ing. Thomas A. Bier

Halle (Saale), 03. Februar 2020

# I. Inhaltsverzeichnis

I. Inhaltsverzeichnis .....	2
II. Danksagung .....	4
III. Abstract .....	5
IV. Kurzfassung .....	6
V. Abkürzungsverzeichnis .....	8
1. Einleitung .....	11
1.1 Carbonatisierung als Form der Alteration .....	15
1.2 Carbonatisierung als Prozess der Zementerhärtung .....	18
1.3 Aufgabenstellung .....	20
2. Methodik .....	21
2.1 Methoden.....	21
2.1.1 Phasenanalyse (PXRD) .....	21
2.1.2 Chemische Analyse (XRF).....	23
2.1.3 Mikroskopie (Digitalmikroskopie und SEM) .....	24
2.1.4 Thermoanalyse (DSC-TG/MS) .....	25
2.1.5 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie .....	26
2.1.6 Triaxiale Druckversuche .....	27
2.1.7 Feststellung der Druckfestigkeit.....	29
2.2 Materialien .....	30
2.2.1 Mörtelproben .....	30
2.2.2 CS (Wollastonit)-Proben .....	44
2.3 Experimentaufbau .....	56
2.3.1 Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III Zement .....	56
2.3.2 Carbonatisierung von Wollastonit (CSC) .....	59
2.2.3 Herstellung von Stahl-Wollastonit-Verbundproben.....	61
3. Ergebnisse .....	63

3.1 Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III.....	63
3.1.1 Schwächer konzentriertes Formationswasser und reines CO <sub>2</sub> .....	63
3.1.2 Hoch konzentriertes Formationswasser und CO <sub>2</sub> mit Begleitstoffen.....	75
3.2 Carbonatisierung von Wollastonit.....	81
3.2.1 Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial bei unterschiedlichen Temperaturen .....	81
3.2.2 Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial .....	89
3.2.3 Carbonatisierung von unterschiedlich behandeltem Wollastonitrohmaterial .....	93
3.2.4 Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial mit CO <sub>2</sub> und Begleitstoffen in Formationswasser.....	103
3.2.5 Herstellung von Stahl-Wollastonit-Verbundproben.....	106
4. Diskussion .....	109
4.1 Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III-Zement .....	109
4.2 Carbonatisierung von Wollastonit.....	110
5. Schlussfolgerungen .....	112
6. Literaturverzeichnis.....	113
7. Tabellenverzeichnis.....	124
8. Abbildungsverzeichnis .....	126
9. Anhang .....	135
Eidesstattliche Erklärung / Declaration under Oath .....	145
Lebenslauf .....	146

## II. Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann für die Themenvergabe und die Betreuung dieser Arbeit bedanken. Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei dem deutschen Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi; FKZ: 03ET7031D) bedanken.

Bei Dr. Jürgen Göske und Dipl. Ing. Susanne Winter vom Zentrum für Werkstoffanalytik in Lauf (ZWL) möchte ich mich für die Unterstützung, ergiebige Diskussionen und umfangreiche Arbeit rund um SEM-Analytik, sowie die Erstellung einiger, in dieser Arbeit verwendeter SEM-Aufnahmen und EDX-Messungen bedanken.

Für die Unterstützung, Probenpräparation und fachliche Diskussionen am SEM in Halle möchte ich mich bei Sabine Walther und Andreas Kamradt bedanken.

Dr. Marcus Paul von der Dyckerhoff AG danke ich für die zur Bereitstellung des verwendeten Zements (Variodur 50).

Gabriele Kummer danke ich für die Durchführung von Messungen an der RFA. Dem Laborpersonal des Instituts für Geowissenschaften und Geographie, Gabriele Kummer und Diana Becher, danke ich für umfangreiche Unterstützung und Assistenz bei der Durchführung meiner Experimente. Sie hatten stets ein offenes Ohr und standen bei Fragen und Problemen zur Seite.

Den weiteren Kollegen vom CLUSTER-Projekt, Prof. Dr. Christof Lempp, Dr. Andreas Neumann und Flora Feitosa Menezes, möchte ich ganz besonders für die erfolgreiche Zusammenarbeit in den vergangenen drei Jahren danken.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, Dagmar und Torsten Svensson, die mich in jeder Lebenslage unterstützt haben.

### III. Abstract

After injection, the sealing of wells in deep geologic formations being considered for carbon capture and storage (CCS) must be tight and sustainable. Therefore, the choice of a cement, used for sealing, is extremely critical. The material has to resist the extreme conditions at the point of injection considering pressure, temperature, pH, and the composition of aggressive fluids (chloride rich brines, supercritical CO<sub>2</sub> accompanied with NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>).

The high amount of CO<sub>2</sub> will have a considerable impact on cement properties. Therefore, two different systems with different approaches were investigated. The use of a CEM III cement with granulated slag sand, which has a high resistance against acids and sulphate attack and the use of a cementitious system, based on the carbonation of wollastonite, seems very promising.

Both systems were investigated within the joint research project CLUSTER (2018).

The chemical and mineralogical properties of both systems were characterized using X-ray fluorescence analysis (XRF), powder X-ray diffraction (PXRD) and differential scanning calorimetry with thermogravimetry (DSC-TG) coupled with mass spectrometry (MS).

Investigating the cement system, samples with different geometry (prisms: 160 mm x 40 mm x 40 mm; cylinders: 140 mm x 70 mm) were produced according to the German standard DIN EN 196-1:2005 (2005). After different hydration times the samples were treated with CO<sub>2</sub> accompanied with 70 ppm SO<sub>2</sub> and 70 ppm NO<sub>2</sub> in chloride rich brine (NaCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub>) at 333 K and 16 MPa for 35 days. The mechanical properties (compressive strength and Young's-modulus) of the samples were analyzed before and after the treatment. After 35 days of treatment the samples seemed to be undamaged by visual inspection. The results showed changes in the ductile behavior of the samples, yet a reduction of strength was not observed.

For the examination of the cementitious material based on the carbonation of wollastonite, the reaction of wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) with CO<sub>2</sub> in the presence of aqueous solutions (H<sub>2</sub>O and chloride rich brine) and varied temperature conditions (296 K, 323 K, and 333 K) was investigated. The reaction rate increased significantly at higher temperatures and seemed less dependent on applied pressure.

Carbonation experiments, using chloride rich brine instead of water and CO<sub>2</sub> accompanied with 70 ppm SO<sub>2</sub> and 70 ppm NO<sub>2</sub> confirmed the possible usage of wollastonite as cementitious material for sealing boreholes in CCS.

## IV. Kurzfassung

Im Anschluss an die Injektion von CO<sub>2</sub> ist die Ummantelung und Versiegelung der Bohrungen in für Kohlenstoffdioxidabscheidung und -speicherung (carbon capture und storage - CCS) vorgesehene geologische Formationen von entscheidender Bedeutung. Sowohl die Ummantelung als auch die Versiegelung müssen dicht und nachhaltig sein. Deshalb ist die Auswahl des richtigen Zements von kritischer Bedeutung. Das Material muss den Bedingungen (Druck, Temperatur, pH und aggressive Flüssigkeiten) im Bohrloch widerstehen können.

Da die Präsenz von CO<sub>2</sub> Einfluss auf die Eigenschaften des ausgewählten Zements hat, wurden zwei unterschiedliche Bindemittelsysteme mit unterschiedlichen Ansätzen untersucht. Der Einsatz eines CEM III Zements mit Hüttensand, welcher einen hohen Widerstand gegen Säuren und Sulfat-Angriffe hat und der Einsatz eines alternativen, zementären Systems, basierend auf der Carbonatisierung von Wollastonit, erscheinen vielversprechend.

Beide Systeme wurden im Zuge des Verbundforschungsprojektes CLUSTER (2018) untersucht.

Die chemischen und mineralogischen Eigenschaften beider Systeme wurden mit Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF), Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC), gekoppelt mit Thermogravimetrie (TG) charakterisiert.

Beim Zementsystem wurden Probenkörper mit unterschiedlicher Geometrie (Prismen: 160 mm x 40 mm x 40 mm; Zylinder: 140 mm x 70 mm) nach der deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) hergestellt. Nach unterschiedlichen Hydratationszeiten wurden die Probenkörper im Autoklaven für 35 Tage mit 16 MPa CO<sub>2</sub>-Druck (begleitet mit 70 ppm SO<sub>2</sub> und 70 ppm NO<sub>2</sub>), chloridreichem Formationswasser (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) und Temperatur (333 K) behandelt. Die mechanischen Eigenschaften (Druckfestigkeit und E-Modul) der Probenkörper wurden vor und nach der Behandlung im Autoklaven festgestellt und anschließend miteinander verglichen. Die Probenkörper zeigten, im Anschluss an die Behandlung im Autoklaven, keine makroskopisch sichtbaren Schäden. Die mechanischen Untersuchungen zeigten eine Veränderung im duktilen Verhalten der Probenkörper, aber keine Reduktion der Druckfestigkeit.

Bei dem, auf der Carbonatisierung von Wollastonit beruhenden, alternativen, zementären System, wurde die Reaktion von Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) mit CO<sub>2</sub> in Gegenwart von wässrigen Lösungen (H<sub>2</sub>O und chloridreiche Formationswässer) bei variierten Temperaturen (296 K,

323 K, 333 K) untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhte sich signifikant bei höheren Temperaturen und schien weniger vom CO<sub>2</sub>-Druck abhängig zu sein. Carbonatisierungsexperimente, bei denen chloridreiches Formationswasser an Stelle von Wasser verwendet und das CO<sub>2</sub> von SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> begleitet wurde, bestätigten, dass der Einsatz von Wollastonit als zementäres Material zur Versiegelung von Bohrlöchern in CCS möglich ist.

## V. Abkürzungsverzeichnis

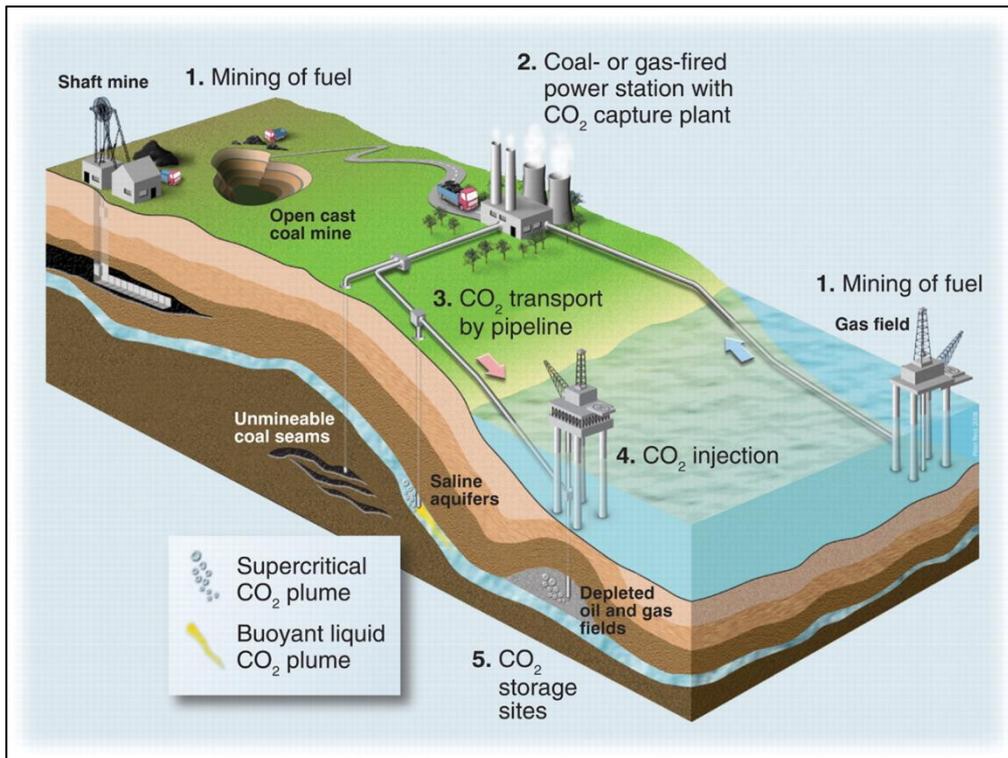
Akronym		Bedeutung
SEM / REM	-	Rasterelektronenmikroskopie
PXRD	-	Röntgenpulverdiffraktometrie
DSC	-	Dynamische Differenzkalorimetrie
TG	-	Thermogravimetrie
MS	-	Massenspektrometer /- spektroskopie
IR	-	Infrarotspektrometer / - spektroskopie
CCS	-	Carbon capture and storage / Kohlenstoffdioxidabscheidung und Speicherung
sc	-	super critical / superkritisch
OPC	-	ordinary Portland cement / gewöhnlicher Portlandzement
C <sub>3</sub> S	-	Tricalciumsilikat / Alit
C <sub>2</sub> S	-	Dicalciumsilikat / Belit
CS	-	Calciumsilikat / Wollastonit
C <sub>3</sub> A	-	Tricalciumaluminat
CA	-	Monocalciumaluminat
CA <sub>2</sub>	-	Monocalciumdialuminat
C <sub>2</sub> F	-	Dicalciumferrit

C <sub>2</sub> A	-	Calciumaluminat
C <sub>4</sub> AF	-	Tetracalciumaluminatferrit / Brownmillerit
C <sub>3</sub> A <sub>3</sub> Cs	-	Sulfoaluminat
C̄CS	-	Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit (Formel 1)
CC̄	-	Calciumcarbonat
wPc	-	white Portland cement / weißer Portlandzement
MK	-	Metakaolin
LS	-	Limestone / Kalkstein
RH	-	Relative humidity / relative Luftfeuchtigkeit
SCRC	-	Schlumberger CO <sub>2</sub> -resistenter Zement
CSC	-	Calcium silicate-based cement / Calciumsilikat (Wollastonit) basierter Zement
XRF	-	X-ray fluorescence / Röntgenfluoreszenzanalyse
PDF	-	Powder Diffraction File
AA	-	Alfa Aeser
w/z	-	Wasser-Zement-Verhältnis
AFm	-	Aluminat-Ferrit-Monophase
wt. %	-	Weight percent / Gewichtsprozent

cts	-	Counts / Zählerstand
kN	-	Kilo Newton
MPa	-	Mega Pascal
CaSiO <sub>3</sub> -AA	-	Unbehandeltes Wollastonitrohmaterial (von Alfa Aeser)
CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	-	Carbonatisiertes (24h-CO <sub>2</sub> , 333 K, 2 MPa) Wollastonitrohmaterial (von Alfa Aeser)
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	-	Mit Salzsäure (10 %) behandeltes Wollastonitrohmaterial (von Alfa Aeser)
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	-	Mit Essigsäure (20 %) behandeltes Wollastonitrohmaterial (von Alfa Aeser)

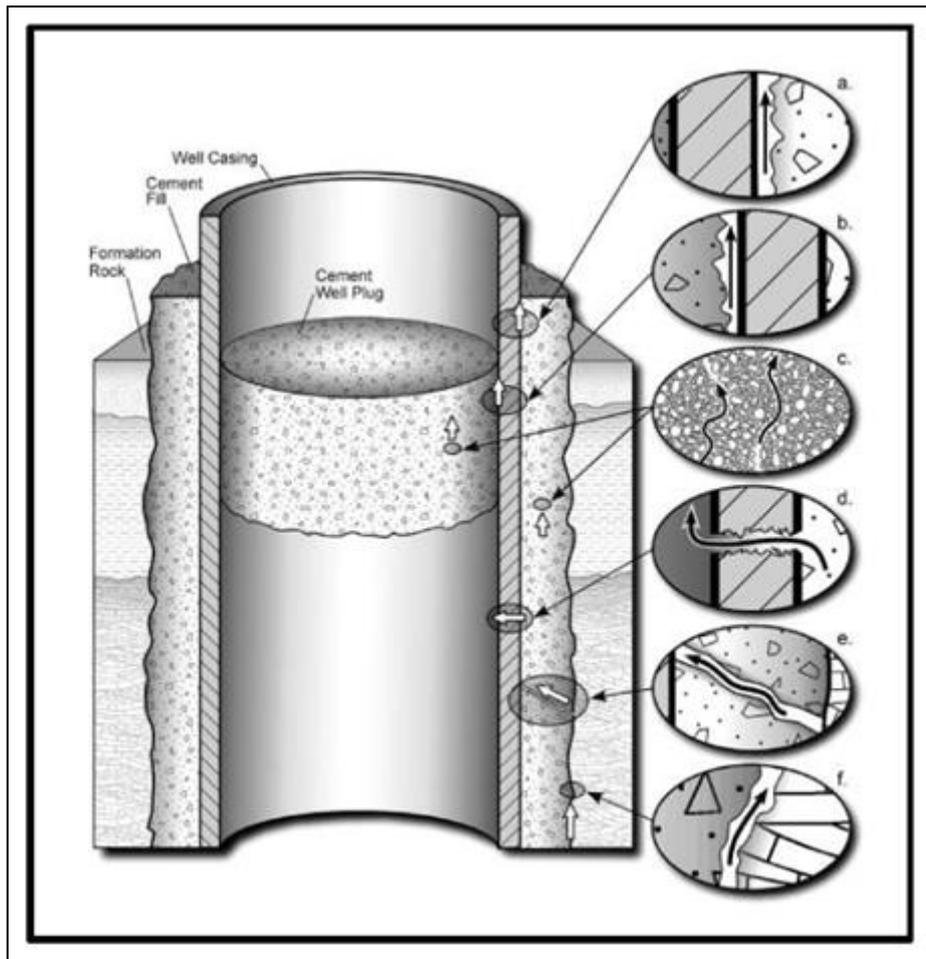
# 1. Einleitung

CO<sub>2</sub> gilt als eines der Treibhausgase, welches die globale Erwärmung mit ihren Konsequenzen vorantreibt. Laut dem Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Klimareport 2018 (IPCC, 2018) ist die steigende Konzentration von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre auf die menschlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen zurückzuführen. Von 1971 bis 2011 hat sich der globale Ausstoß von CO<sub>2</sub> verdoppelt (1971: ~15 Mrd. Tonnen; 2011: ~30 Mrd. Tonnen; IEA, 2013 und Nejat et al. 2015). Um den Anteil von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre (2018: 408 ppm, NOAA, 2018) zu reduzieren, oder zumindest nicht weiter zu erhöhen, müssen mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Eine mögliche Technologie, welche derzeit untersucht und über die diskutiert wird, ist die Kohlenstoffdioxidabscheidung und -speicherung (carbon capture and storage - CCS). Das Ziel von CCS ist es, die Emission von CO<sub>2</sub> durch die Industrien (Energiegewinnung, Stahlindustrie, Zementindustrie) zu reduzieren, indem erhebliche Mengen an CO<sub>2</sub> in passende geologische Formationen gespeichert werden. Die Reservoirs, welche für die Injektion von CO<sub>2</sub> in Betracht kommen, können geologische Formation sowohl an Land als auch im Meer sein. Teile der in Betracht kommenden Reservoirs können ehemalige, inzwischen abgebaute Gasfelder sein (Abbildung 1, Benson & Orr, 2008 und Haszeldine, 2009).



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus der Industrie und der CO<sub>2</sub>-Speicherung in z.B. geologischen Formationen (entnommen aus Haszeldine, 2009).

Die Zementierung und Versiegelung der Bohrlöcher ist von entscheidender Bedeutung zum Speichern von CO<sub>2</sub>. Alle Kontaktstellen und die Versiegelung (Abbildung 2, Gasda et al., 2004) müssen nach der Injektion nachhaltig, dicht und stabil sein. Deshalb ist die Wahl eines entsprechenden Zements für die Versiegelung besonders wichtig. Das ausgewählte Material muss den Bedingungen zum Zeitpunkt der Injektion über lange Zeiträume standhalten. Hierfür müssen der Druck, die Temperatur, der pH-Wert und die Zusammensetzung von aggressiven Flüssigkeiten (chloridreiche Formationswässer, superkritisches (supercritical - sc) CO<sub>2</sub> begleitet von SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>) berücksichtigt werden.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Kontaktstellen zwischen Ummantelung, Zement und Umgebungsgestein mit möglicher Leckbildung in einem Bohrloch. a: zwischen Ummantelung und Zement; b: zwischen Zementstopfen und Ummantelung; c: durch den Zementporenraum, in Folge von Zementalteration; d: durch die Ummantelung als Folge von Korrosion; e: durch Risse und Brüche innerhalb des Zements; f: zwischen Zement und Umgebungsgestein. Entnommen aus Gasda et al. (2004).

Die hohe  $\text{CO}_2$ -Konzentration (Carbonatisierung) und die Flüssigkeiten (Alteration) werden einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Zements haben. Gewöhnliche Portlandzemente (Ordinary Portland Cements – OPC) können unter diesen Bedingungen, aufgrund ihrer Instabilität nicht benutzt werden. Der Begriff der Carbonatisierung wird in der Literatur als eine Reaktion im Anschluss an die Hydratation des Zements beschrieben (Locher, 2000 und Taylor, 1997) und gilt als eine Form der Alteration. Carbonatisierung in hydratisierten Zementen verursacht eine Senkung des pH-Wertes von  $\sim 13$  auf  $\sim 8$ . Das Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) tritt zumeist in Form von Calcit auf, kann aber auch als Vaterit oder Aragonit auftreten (Locher, 2000 und Taylor, 1997). Carbonatisierung von Zementen führt zu Volumenveränderungen und Bildung von Carbonaten, Hemicarbonaten und Monocarbonaten, welche zur Änderung der Porosität und Permeabilität und dadurch zur Ausbildung von

Bruchnetzwerken beitragen können. Außerdem kann die Carbonatisierung zur Auflösung von Phasen führen (Locher, 2000 und Taylor, 1997). Wird die Bedeutung der Änderung der Porosität für chemische und mechanische Stabilität in Bauwerken betrachtet, ist der Prozess der Carbonatisierung von Zementen als wesentlich zu bewerten (Locher, 2000 und Taylor, 1997).

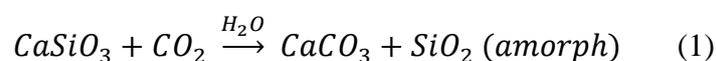
Die vorliegende Arbeit entstand im Zuge des BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) Verbundforschungsprojektes CLUSTER (2018). Das Forschungsprojekt CLUSTER hat sich auf zwei Hauptpunkte fokussiert:

- I) Potentielle Auswirkungen, die zeitliche Veränderungen von Massestrom und Zusammensetzung des CO<sub>2</sub>-Stroms in einem Pipelinetz auf den Transport, die Injektion und das Verhalten des CO<sub>2</sub> im geologischen Speicher haben.
- II) Wie flexibel die einzelnen Glieder sowie die gesamte CCS-Prozesskette gegenüber diesen Veränderungen sind.

In dieser Arbeit wird die Carbonatisierung zweier unterschiedlicher Zementssysteme untersucht. Im ersten Teil der Arbeit wird ein Zementssystem betrachtet, welches seine Festigkeit durch Hydratation erlangt hat und anschließend in einem Autoklaven Bedingungen ausgesetzt wird, die dem Zeitpunkt der Injektion von CO<sub>2</sub> in eine geologische Formation entsprechen (Svensson et al. 2018b, 2018d und 2019c).

Der ausgewählte Zement entspricht nach der Norm DIN EN 197-1:2014 (DIN EN 2014) einem CEM III/A 52,5 N HS/NA und wurde von Dyckerhoff bezogen. Das Produkt wird als Variodur 50 bezeichnet. Der Zement enthält einen hohen Anteil an Hüttensand (50 %) und hat einen hohen Widerstand gegen Säuren und Sulfat Angriffe. In Anbetracht der Bedingungen innerhalb eines Bohrlochs, welches im Zuge eines CCS-Projektes versiegelt werden soll, erscheint der ausgewählte Zement als eine gute Wahl.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einem Zementssystem, welches seine Festigkeit durch den Prozess der Carbonatisierung (Bildung von CaCO<sub>3</sub>) erreicht (Svensson et al. 2017, 2018a, 2018c, 2018e, 2019a und 2019b). Das betrachtete Zementssystem basiert auf dem Mineral Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>), welches unter Einfluss von Wasser mit CO<sub>2</sub> zu Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) reagiert (Formel 1).



Diese Reaktion entspricht der umgekehrten, metamorphen Bildungsreaktion von Wollastonit (Rice & Ferry 1982). Da das im Bohrloch vorhandene CO<sub>2</sub> für herkömmlichen Zement ein alterierendes Medium darstellt, erscheint es plausibel, ein Zementssystem zu untersuchen, welches erst durch das vorhandene CO<sub>2</sub> aushärtet. Wollastonit besitzt ein Ca:Si Verhältnis von 1:1 und hat deshalb während der industriellen Produktion eine bessere CO<sub>2</sub>-Bilanz als gewöhnliche Klinkerminerale mit einem Ca:Si Verhältnis von 2:1 und 3:1 (Tabelle 1, Pöllmann 2015).

**Tabelle 1:** CO<sub>2</sub>-Ausstoß bei der Herstellung von Rohmehl von ausgewählten Klinkerphasen (Pöllmann 2015).

Phase	g CO <sub>2</sub> pro g Phase	Rohmaterialien
C <sub>3</sub> S Alit	0.58	3 CaCO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> –OPC
C <sub>2</sub> S Belit	0.51	2 CaCO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>
CS Wollastonit	0.38	CaCO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> A	0.49	CaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA	0.28	CaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA <sub>2</sub>	0.17	CaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> F	0.32	CaCO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
“C <sub>2</sub> A”	0.41	CaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> AF	0.36	CaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> A <sub>3</sub> Cs Sulfoaluminat	0.22	CaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>

Um die limitierten natürlichen Vorkommen von Wollastonit auszugleichen, kann Wollastonit unter Einsatz eines gewöhnlichen Klinkerherstellungsprozesses im Drehrohrofen hergestellt werden. Zusätzlich wird CO<sub>2</sub> während der Carbonatisierungsreaktion verbraucht und verbessert somit die CO<sub>2</sub>-Bilanz durch die Bildung von Carbonaten.

Im Folgenden wird im Zuge einer ausführlichen Literaturrecherche der aktuelle Wissensstand zu den beiden ausgewählten Zementssystemen vorgestellt.

## 1.1 Carbonatisierung als Form der Alteration

Der Einfluss von CO<sub>2</sub> auf gewöhnliche Portlandzemente (ordinary portland cement – OPC) und Bohrlochzemente und die Interaktion der Komponenten miteinander wird in der Literatur ausführlich behandelt. Shi et al. (2016) haben die Carbonatisierung von Mörteln aus weißem

Portlandzement (white Portland cement – wPc, CEM I 52,5; DIN EN 197-1:2014) der Firma Aalborg Portland A/S, Dänemark, Metakaolin (MK) und Kalkstein (limestone - LS) untersucht. Die hergestellten Mörtel wurden zunächst für 91 Tage hydratisiert und anschließend 280 Tage einer kontrollierten Atmosphäre (1 % CO<sub>2</sub>, 293 K, 57 % relative Luftfeuchtigkeit (relative humidity - RH)) ausgesetzt. Als Ergebnis konnten Shi et al. (2016) präsentieren, dass Portlandzement die höchste CO<sub>2</sub>-Bindungskapazität der drei untersuchten Materialien hat. Gefolgt von Kalkstein und Metakaolin. Abdoulghafour et al. (2016) und Luquot et al. (2013) haben Durchflusseexperimente mit CO<sub>2</sub> und Formationswasser an gebrochenen Portlandzementproben bei 333 K und 10 MPa über 100 Stunden durchgeführt. Sie fanden heraus, dass das Risiko eines Lecks von der Öffnung des Bruchs abhängt. Ozyurtkan und Radonjic (2014) haben den Einfluss eines CO<sub>2</sub>-reichen Formationswassers (zwei prozentige Salzlösung) auf künstlich gebrochenen Bohrlochzement (class H, spezifiziert durch das American Petroleum Institute (API, 1997) in Durchflusseexperimenten über 30 und 100 Tage untersucht. Nach 100 Tagen Experimentdauer hatte sich ein sekundäres Netzwerk von Brüchen gebildet, welches nach 30 Tagen noch nicht beobachtet wurde. Das sekundäre Netzwerk von Brüchen verursachte höhere Laugungsraten. Die von Ozyurtkan und Radonjic (2014) gesammelten Daten deuten auf einen negativen Einfluss auf die Porosität des Zements bei unterschiedlichen Bedingungen hin. Der negative Einfluss kann von der Dauer des Experiments abhängig sein. Yalcinkaya et al. (2011) haben eine experimentelle Studie über den dynamischen Alterationsprozess eines class H (API, 1997) Bohrlochzements, verursacht durch saures Formationswasser, durchgeführt. Die Studie bestätigt das Auslaugen von Ca<sup>2+</sup> aus dem behandelten Zement. Carey et al. (2010) untersuchten die Bohrlochintegrität und den Fluss von CO<sub>2</sub>-haltigem Formationswasser entlang des Verkleidungszements. Sie führten Durchflusseexperimente bei 314 K und 14 MPa Porendruck für 394 Stunden durch. Das verwendete Formationswasser war eine 50:50-Mischung aus scCO<sub>2</sub> und 30.000 ppm NaCl-reicher Lauge. Durch ihre Experimente waren Carey et al. (2010) in der Lage zu bestätigen, dass die Zersetzung von Portlandzement langsam ist. Barlet-Gouédard et al. (2009) haben das Verhalten von einem Portlandzement mit dem eines Schlumberger CO<sub>2</sub>-resistenten Zement (Schlumberger CO<sub>2</sub> resistant cement - SCRC) mit Quellmittel unter für geologische Speicher typischen Bedingungen (363 K, 28 MPa) verglichen. Sie benutzten ein Formationswasser mit 220 g/L NaCl. Der Fokus der Studie lag auf den durch Expansion verursachten Brüchen, weil diese eine mögliche Ursache für das Auftreten von Lecks sind. Die simulierte Injektion, präsentiert von Barlet-Gouédard et al. (2009) zeigte, dass konventioneller Portlandzement nicht die Anforderungen für die

Bohrlochintegrität erfüllt. Wigand et al. (2009) führten Durchflussexperimente durch, in welchen die Ausbreitung von Formationswasser (1,51 M Cl, 1,41 M Na) und scCO<sub>2</sub> von der Schnittstelle zwischen Bohrlochzement und Deckgestein in von Brüchen durchzogenen Portlandzement untersucht wurde. Die Experimente wurden bei 327 K mit einem Porendruck von 19,9 MPa und einem Umgebungsdruck von 26,2 MPa für 174 Stunden durchgeführt. Wigand et al. (2009) konnten zeigen, dass die Carbonatisierung zunächst Poren und Brüche schloss und blockierte, im späteren Verlauf der Experimente allerdings neue Brüche öffnete, wodurch sich die Permeabilität erhöhte. Die chemische Wechselwirkung entlang einer Schnittstelle von Zement-Sandstein mit scCO<sub>2</sub> wurde von Nakano et al. (2014) untersucht. Für die Experimente stellten sie eine Bohrlochprobe aus Ummantelung, Portlandzement und Sandstein her. Die Experimente wurden bei 323 K, unter 10 MPa mit einer 0,5 M NaCl-Lauge als Formationswasser durchgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass, während der Experimente gebildete Carbonatschichten als Barriere gegen einen weiteren CO<sub>2</sub>-Angriff fungieren können. Zhang et al. (2013, 2014) untersuchten die Reaktion von zwei unterschiedlichen, mit Puzzolan verbesserten (Class F Flugasche, mit ~70 % Siliziumdioxid, Aluminium und Eisenoxid, ~5 % Sulfat und weniger als 20 % Calciumoxid; API RP 10B, 1997), Bohrlochzementen (API RP 10B, 1997); 35 vol. % Puzzolan und 65 vol. % Puzzolan) mit einem CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S Gasgemisch und Formationswasser (1 % NaCl) bei 323 K und 15,1 MPa für 2,5, 9, 28 und 90 Tage. Die Proben aus dem Bohrlochzement mit dem geringeren Anteil an Puzzolan (35 vol. %) zeigten einen höheren Widerstand gegen H<sub>2</sub>S. Mito et al. (2015) und Wolterbeek et al. (2016a, 2016b, 2018) untersuchten den Einfluss von CO<sub>2</sub>-verursachten Reaktionen auf das mechanische Verhalten von gebrochenem Bohrlochzement (API-ISO Class G HSR Portlandzement; API, 1997). Sie fanden heraus, dass die Reaktion mit CO<sub>2</sub> keine weitere geomechanische Schwächung verursacht. Tatsächlich erlangten Proben mit sechswöchiger Reaktionszeit 83 % des Höchstwertes ihrer Stärke zurück. Kutchko et al. (2011) untersuchten die Reaktion von hydratisiertem Bohrlochzement (Class H; API, 1997) mit einem Säure-Gasgemisch aus H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> (21 mol % H<sub>2</sub>S) für 28 Tage bei 323 K und 15 MPa. Das dem Experiment hinzugefügte H<sub>2</sub>S führte zu einer signifikanten Bildung von Ettringit (innerhalb der Zementmatrix) und Pyrit (carbonatisierter Rand auf der Zementoberfläche). Obwohl sekundär gebildeter Ettringit dafür bekannt ist Rissbildungen und Stabilitätsverluste zu verursachen, wurde ein mechanischer Schaden durch die Ettringitbildung nicht beobachtet. Langzeitversuche (200 Tage) der Zementalteration durch chloridreiche Lösungen wurden von Bube et al. (2013) untersucht. Sie haben Laugungsexperimente und thermodynamische Simulationen an Zement (OPC; CEM I 32,5 R;

DIN EN 197-1:2014) mit Formationswasser (4,3 mol  $Mg^{2+}$ , 0,41 mol  $Na^+$ , 0,54 mol  $K^+$ , 8,9 mol  $Cl^-$ , und 0,23 mol  $SO_4^{2-}$ ) für 200 Tage durchgeführt. Die Ergebnisse aus dem Labor wurden mit Ergebnissen aus maßstabsgetreuen Experimenten verglichen. Unter Zuhilfenahme von Berechnungen thermodynamischer Gleichgewichte waren Bube et al. (2013) in der Lage die Ergebnisse der Laborexperimente (200 Tage) mit jenen aus der realen Anwendung (~30 Jahre, OPC, CEM I 42,5 R; DIN EN 197-1:2014) zu verbinden.

Das präsentierte Literaturreview zeigt deutlich, dass  $CO_2$  einen Einfluss auf die Stabilität von gewöhnlichen Portlandzementen und Bohrlochzementen hat. Dies führte zu der Entscheidung einen CEM III-Zement (DIN EN 197-1:2014) mit Hüttensandanteil, der einen hohen Widerstand gegen Säuren und Sulfat Angriffe hat (Variodur 50, Dyckerhoff), für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente zu verwenden.

## **1.2 Carbonatisierung als Prozess der Zementerhärtung**

Im Vergleich zu der Anzahl der Arbeiten, die den Einfluss von  $CO_2$  auf herkömmliche Zemente untersucht haben, ist Literatur in Bezug auf den Einsatz von Zementen die durch Carbonatisierung erhärten eher selten. Min et al. (2017) führten Carbonatisierungsexperimente an Wollastonit unter für geologische Speicher typischen Bedingungen (333 K und 10 MPa) durch. Sie untersuchten die Mikrostruktur des carbonatisierten Wollastonits und fanden heraus, dass die Reaktion nach 20 Stunden durch Diffusion von im Wasser gelöstem  $scCO_2$  über eine Schicht auf der Oberfläche des Wollastonits kontrolliert wird. Diese Schicht aus amorphem  $SiO_2$  fungierte als Barriere für weitere Carbonatisierung. Ashraf et al. (2016) untersuchten den Effekt von hohen Temperaturen (723-783 K) auf Calciumsilikat-Zementen (calcium silicate-based cement - CSC), OPCs und OPCs mit 20 % Flugascheanteil. Während der Experimente zeigten die untersuchten OPCs eine Reduktion der Steifigkeit (60 %), einen Anstieg der Porosität (30 %) und einen Masseverlust (13-15 %). Diese Werte lagen über denen, die der CSC zeigte (Reduktion der Steifigkeit: 6 %; Erhöhung der Porosität: 20 %; Masseverlust: 3 %). Daval et al. (2009) untersuchten die Carbonatisierungsreaktionen von Wollastonit unter Bedingungen, die relevant für die geologische  $CO_2$  Sequestrierung im Untergrund sind. Sie führten Experimente in Chargenreaktoren bei 363 K und 25 MPa durch. Nach der Carbonatisierung fanden sie zwei Reaktionsprodukte vor: Calcit und eine silikatreiche Phase. Es wurden keine weiteren Carbonat-Polymorphe gefunden. Gartner und Hirao (2015) und Longo et al. (2015) fanden heraus, dass die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit sehr stark von der Präsenz

von Wasser abhängt. Sie (Longo et al. 2015) stellten fest, dass Wollastonit ohne den Einfluss von Wasser an der Oberfläche schnell carbonatisiert, aber die Reaktion nach der Bildung einer Carbonatschicht zum Stillstand kommt. Ist Wasser präsent, verändert dies die Reaktion und sorgt für eine anhaltende Carbonatisierung. Huijgen et al. (2006) untersuchten die Mechanismen der wässrigen Wollastonitcarbonatisierung an drei unterschiedlichen Korngrößen ( $<38 \mu\text{m}$ ,  $<106 \mu\text{m}$  und  $<500 \mu\text{m}$ ), bei kurzen Zeitintervallen (5-60 Minuten), in einem Temperaturbereich von 298 bis 498 K und bei einer Druckvariation bis zu 4 MPa. Ein Umsatzmaximum von 70 % wurde nach 15 Minuten Reaktionszeit bei 473 K, 2 MPa  $\text{CO}_2$  Partialdruck und einer Korngröße von  $<38 \mu\text{m}$  erreicht. Darüber hinaus waren Huijgen et al. (2006) in der Lage zu zeigen, dass die Mechanismen der wässrigen Wollastonitcarbonatisierung denen von Stahlschlacke und Olivin ähneln. Im Vergleich zwischen Wollastonit und Mg-Silikaten zeigte Wollastonit allerdings eine schnellere Carbonatisierung.

Mikrostrukturaspekte der Carbonatisierung von Wollastonit wurden von Villani et al. (2014) und Sahu und DeCristofaro (2013) untersucht. Beide Studien zeigten einen Carbonatisierungsfortschritt von der Oberfläche zum Zentrum der untersuchten Wollastonitkörner, vergleichbar mit dem Schrumpfender-Kern-Model (Abbasi et al. 2013).

Wie beschrieben, hat  $\text{CO}_2$  einen Einfluss auf die Stabilität von gewöhnlich hydratisierten Zementen. Der Einsatz eines Zementes, der auf Calciumsilikat (CS) basiert und durch  $\text{CO}_2$  ( $\bar{C}$ ) erhärtet (Sahu & DeCristofaro 2013, Jain et al. 2014, Jain et al. 2015) erscheint vielversprechend.

### 1.3 Aufgabenstellung

In der vorgelegten Arbeit sollte im Zuge des BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) Verbundforschungsprojektes CLUSTER die Reaktion von zwei unterschiedlichen Bindemittelsystemen mit CO<sub>2</sub> untersucht werden. Die Reaktionen (Carbonatisierung) eines konventionell durch Hydratation erhärtendes, kommerzielles Zementsystem (Variodur 50 – CEM III) sollten unter für CCS (Carbon Capture and Storage - Kohlenstoffdioxidabscheidung und Speicherung) relevanten Bedingungen (333 K, 16 MPa CO<sub>2</sub>-Druck, chloridreiches Formationswasser) untersucht werden. Bei dem zweiten Zementsystem handelt es sich um grundlegende Studien an einem durch Carbonatisierung erhärtendes Zementsystem, basierend auf Wollastonit. Hier sollte untersucht werden, wie die Umwandlung von Wollastonit zu Calciumcarbonaten (Carbonatisierung) abläuft und welche Faktoren (Druck, Temperatur, Vorbehandlung des Rohstoffes, chloridreiches Formationswasser) Einfluss auf die Carbonatisierungsreaktion nehmen.

## 2. Methodik

Der Methodikteil dieser Arbeit gliedert sich in drei Unterkapitel. Zunächst werden im Kapitel 2.1 alle angewendeten Analysetechniken beschrieben. In Kapitel 2.2 wird ein Überblick über die verwendeten Materialien gegeben und in Kapitel 2.3 werden die durchgeführten Experimente zur untersuchten Carbonatisierung beschrieben.

### 2.1 Methoden

In dieser Arbeit wurden verschiedene Analysetechniken angewandt. Rohmaterialien und Probenkörper wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction - PXRD) auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht. Die chemische Zusammensetzung wurde mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz (X-ray fluorescence - XRF) bestimmt. Die Mikrostruktur wurde mit Digitalmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy - SEM) analysiert. Ausgewählte Proben wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry - DSC) und Thermogravimetrie (thermogravimetry - TG) gekoppelt mit einem Massenspektrometer (mass spectrometer - MS) untersucht. Im Folgenden wird detailliert auf die angewandten Methoden eingegangen.

#### 2.1.1 Phasenanalyse (PXRD)

Um die Phasenzusammensetzung der verwendeten Rohmaterialien und der Reaktionsprodukte zu analysieren wurde Röntgenbeugung angewendet. Die Röntgenbeugung ist eine gängige Methode zur Phasenanalyse und basiert auf der Beugungstheorie nach Bragg (Formel 2), welche die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Kristallen als Beugung von Netzebenen beschreibt.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

n: Beugungsordnung;       $\lambda$ : Wellenlänge (monochromatisch);      d: Netzebenenabstand;  
 $\theta$ : Beugungswinkel

In Labordiffraktometern wird die Röntgenstrahlung mit Röntgenröhren erzeugt, wobei die Zusammensetzung des Anodenmaterials bestimmt welche Wellenlänge die erzeugte Strahlung hat. Durch den Einsatz von verschiedenen primär- und sekundärseitigen Optiken (z.B. Divergenzblenden oder Soller-Blenden) kann die Röntgenstrahlung auf die Probe und zum Detektor geführt und fokussiert werden. Bei einer Pulverprobe sind die Kristalle statistisch verteilt und orientiert. Der Primärstrahl durchdringt eine Vielzahl an Netzebenen, sind hierbei die Beugungsbedingungen nach der Bragg'schen Gleichung erfüllt, entsteht ein abgebeugter Röntgenstrahl. Der in dem Diffraktometer vorhandene Detektor registriert die Intensität der reflektierten Strahlung und zeichnet sie in Abhängigkeit vom Beugungswinkel auf. In den so aufgenommenen Diffraktogrammen wird die Signalintensität gegen den Beugungswinkel aufgezeichnet. Die anschließende Auswertung erfolgt in der Regel durch einen Vergleich des aufgenommenen Diffraktogramms mit Diffraktogrammen aus einer Datenbank. Detailliert wird die Röntgendiffraktometrie zum Beispiel von Allmann (2003) beschrieben.

Alle PXRD-Messungen dieser Arbeit wurden mit einem Panalytical X'PERT<sup>3</sup> Powder mit Pixcel 1D Detektor durchgeführt. Die PXRD-Messungen wurden mit 45 kV und 40 mA durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit einer Kupfer-(Cu)-Anode. Die meisten PXRD-Messungen wurden mit einem 0,04 Rad Soller-Blende und festen Divergenzblenden ( $0,125^\circ$  und  $0,25^\circ$ ) durchgeführt. Diffraktogramme wurden von  $5^\circ$  bis  $100^\circ 2\theta$  mit 49,725 s pro Schritt und einer Schrittweite von  $0,013^\circ 2\theta$  aufgenommen. Die qualitative Phasenanalyse erfolgte mit dem Programm Highscore Plus Suite (Degen et al. 2014) und für die quantitative Phasenanalyse wurde die Rietveldmethode (Rietveld 1969) mit den Programmen Profex-BGMN (Döbelin et al. 2015, Bergmann et al. 1998) angewendet. Die für die Phasenanalyse verwendeten Karten sind mit ihren PDF-Nummern und ihren jeweiligen ICSD-Codes in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2:** Liste der für die Auswertung der PXRD-Messungen verwendeten Karten.

Phase	Mineralname	Chemische Formel	PDF-Nummer	ICSD-Code
Aragonit	Aragonit	CaCO <sub>3</sub>	01-071-2396	015198
Halbhydrat	Bassanit	Ca[SO <sub>4</sub> ] · 0,5 H <sub>2</sub> O	00-041-0224	---
Belit (C <sub>2</sub> S)	Larnit	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	01-083-0460	079550
Calciumaluminat (C <sub>3</sub> A)	---	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	01-070-0839	001841
Alit (C <sub>3</sub> S)	Hartrurit	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	01-086-0402	081100
Tetracalciumaluminatferrit (C <sub>4</sub> AF)	Brownmillerit	Ca <sub>2</sub> (Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	01-071-0667	009197
Calcit	Calcit	CaCO <sub>3</sub>	01-083-0578	079674
Ettringit	Ettringit		01-072-0646	016045
Gips	Gips	Ca[SO <sub>4</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O	00-021-0816	---
Portlandit	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>	01-087-0673	064950
Quarz	Quarz	SiO <sub>2</sub>	01-070-2539	041475
Rutil	Rutil	TiO <sub>2</sub>	01-089-0553	082083
Wollastonit	Wollastonit	CaSiO <sub>3</sub>	01-073-1110	023567

Um den röntgenamorphen Anteil der Proben bestimmen zu können, wurde ein interner Standard (10 wt. % Rutil; Kronos 2900 – TiO<sub>2</sub>) von der KRONOS TITAN GmbH verwendet. Eine Ausnahme bildeten In-Situ Messungen der Hydratation des verwendeten CEM III Zements. Bei diesen PXRD-Messungen wurden Diffraktogramme von 7° bis 75° 2 $\theta$  mit 160,650 s pro Schritt und einer Schrittweite von 0,026° 2 $\theta$  aufgenommen. Um mehr Intensität zu erhalten wurde auf eine Soller-Blende verzichtet. Die Divergenzblenden hatten 0,25° und 0,5°. Über einen Zeitraum von 65 Stunden wurden 131 Diffraktogramme aufgenommen. Der Zementleim für die In-Situ PXRD-Messungen wurde mit vollentsalztem Wasser und zwei unterschiedlich konzentrierten chloridreichen Laugen (H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub>, 5 g/L MgCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) präpariert. Während der Messung war der Zementleim mit Kapton Polyimid-Folie von der Firma DuPont<sup>TM</sup>, abgedeckt.

### 2.1.2 Chemische Analyse (XRF)

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse kann die chemische Zusammensetzung unterschiedlicher Materialien sehr genau ermittelt werden. In der wissenschaftlichen Literatur

ist eine Angabe der oxydischen Elementzusammensetzung üblich. Die Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden von Haschke und Flock (2017), Agarwal (1991) und Brouwer (2003) beschrieben.

Für die XRF-Analysen in dieser Arbeit wurde ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer mit einer Rhodium-(Rh)-Röhre der Firma Siemens (SRS 3000) verwendet. Gemessen wurde unter Vakuum (200 mbar), mit einer Messzeit von 30 s pro Linie. Für die Messungen wurden Schmelztabletten mit 1 g Probenmaterial und 8 g Di-lithium Tetraborat ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) hergestellt. Der Glühverlust wurde bei 1323 K (1050 °C) bestimmt.

### **2.1.3 Mikroskopie (Digitalmikroskopie und SEM)**

In der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) werden, beim Auftreffen von beschleunigten Elektronen auf Materie entstehende, Wechselwirkungen in ein visuelles Signal umgewandelt. Das SEM-Bild ist ein Abbild der Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und oberflächennaher Probenmaterie. Für die Bilderzeugung im SEM werden im wesentlichen Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE) verwendet. Da für die SEM-Untersuchungen elektrisch leitfähige Proben benötigt werden, müssen die Proben zuvor mit einer leitfähigen Beschichtung versehen werden. Die Beschichtung wird in der Regel durch Besputtern oder Bedampfen mit, zum Beispiel, Kohlenstoff (C) oder Gold (Au) aufgetragen. Im Detail wurde die Technik der Rasterelektronenmikroskopie von Blaschke (2000) und Schmidt (1994) beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die SEM-Untersuchungen ein JEOL JSM 6300 in Kombination mit einem X-Flash 5010 Detektor der Firma Bruker eingesetzt. Die Proben wurden mit Gold besputtert und SE-Bilder mit 15 KeV aufgenommen. Außerdem kam das ZEISS Gemini Gerät aus dem Zentrum für Werkstoffkunde in Lauf (ZWL) zum Einsatz.

Lichtoptisch wurden die Proben mit einem VHX-5000, einem optischen Mikroskop der Firma Keyence, untersucht.

#### 2.1.4 Thermoanalyse (DSC-TG/MS)

Die in dieser Arbeit durchgeführte Thermoanalyse setzt sich aus der dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) und der Thermogravimetrie zusammen. Bei der DSC werden ein Referenz- und ein Probeniegel aus geeignetem Material (z. B. Platin oder Korund) bei definierter Heizrate auf eine festgelegte Temperatur gebracht und dabei die Wärmestromdifferenz gemessen. Somit können exotherme und endotherme Prozesse der Probe untersucht werden. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird der Gewichtsverlust einer Probe bei genau bestimmter Temperatur gemessen. Die grundlegende Methodik der Thermoanalyse wurde von Hemminger und Cammenga (1989) und Höhne et al. (1996) beschrieben.

In dieser Arbeit wurde ein Gerät von Netzsch (STA 449 F3) eingesetzt, in dem DSC und TG miteinander kombiniert und zusätzlich mit einem Massenspektrometer (MS; QMS 403D Aeolos) gekoppelt sind. So konnten neben dem Gewichtsverlust und der Wärmestromdifferenz auch die aus der Probe austretenden Gase detektiert und einem Masseverlust zugeordnet werden. Die Thermoanalysen wurden von Raumtemperatur (296 K) bis 1273 K (1000 °C) mit einer Heizrate von 10 K pro Minute durchgeführt. Pro Messung wurden ~15 bis ~25 mg Probenmaterial verwendet. Vor jeder Messung wurde die Probenkammer mit Argon (Ar) gespült und die Messungen wurden unter einer Ar-Schutzatmosphäre durchgeführt. Durch den Einsatz der DSC-TG/MS war es möglich, den Gesamtanteil von CaCO<sub>3</sub> und damit auch den röntgenamorphen Anteil zu analysieren. Der Carbonat Anteil wurde mit Formel 3 aus dem mit CO<sub>2</sub> assoziierten Gewichtsverlust berechnet:

$$CaCO_3[\text{wt. \%}] = \frac{\text{Massenverlust } CO_2[\text{wt. \%}]}{\left(\frac{\text{Masse } CO_2[\text{g/mol}]}{\text{Masse } CaCO_3[\text{g/mol}]}\right)} \quad (3)$$

### 2.1.5 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

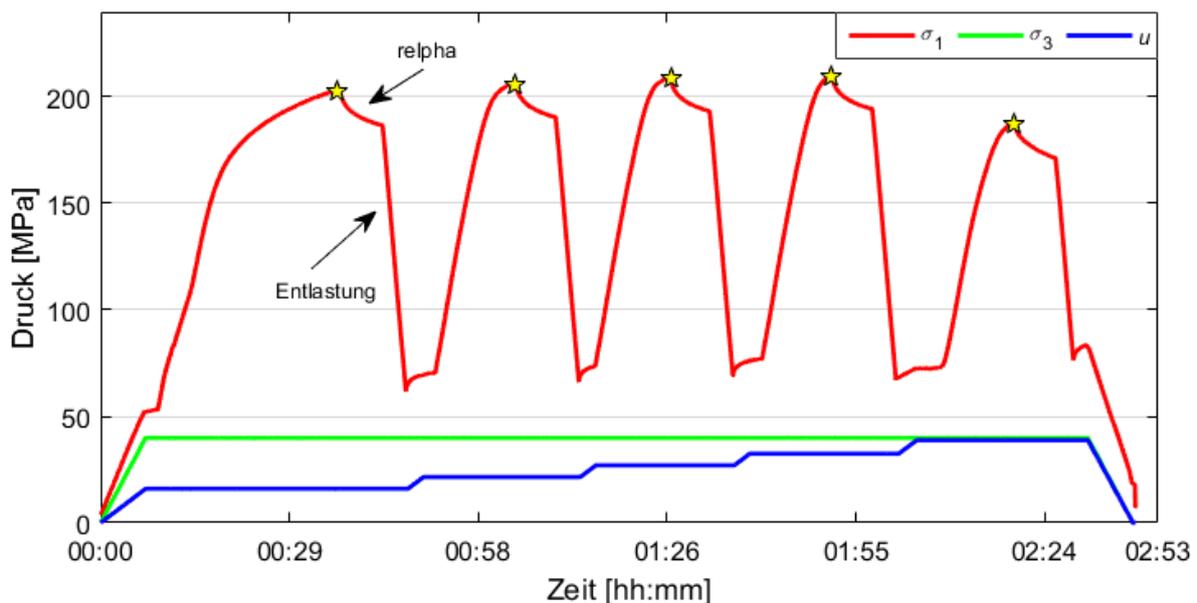
Ein Kalorimeter wird eingesetzt, um freigesetzte oder aufgenommene Wärmemengen von chemischen, biologischen oder physikalischen Reaktionen und Prozessen zu bestimmen. Mit einem Kalorimeter kann die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes bestimmt werden. Um die Hydratationskinetik von Zementen zu untersuchen ist die isotherme Wärmeflusskalorimetrie ein gängiges Mittel und Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten (Fylak 2011, Kaden & Pöllmann 2017). Der Aufbau und die Einsatzmöglichkeiten der isothermen Wärmeflusskalorimetrie wurde vielfach in der Literatur beschrieben (Kuzel (1984), Pöllmann et al. (1991), Pöllmann und Kuzel (1993) und Pöllmann et al. (2008)). Innerhalb eines isothermen Wärmeflusskalorimeters wird die Reaktionswärme fortlaufend in definierter Weise abgeführt, gemessen und registriert. Aufgrund des Aufbaus sind die Probenmengen auf wenige Gramm begrenzt und die Messungen werden im Allgemeinen an Zementleimen durchgeführt. Die Wärmeflusskalorimetrie ermöglicht die Untersuchung des Hydratationsverlaufs von Zementen und dessen Beeinflussung durch verschiedene Parameter (Locher 2000).

In Zuge dieser Arbeit wurde ein Wärmeflusskalorimeter mit drei Messzellen und einer Referenzzelle (Pöllmann et al. 1991) eingesetzt. Es wurden alle Experimente mit w/z: 0,5 und analog zu den In-Situ PXRD-Messungen mit vollentsalztem Wasser und zwei unterschiedlich konzentrierten Laugen ((H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub>, 5 g/L MgCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) durchgeführt. Die verwendeten Tiegel waren aus Plastik und die Flüssigkeit wurde eingespritzt.

### 2.1.6 Triaxiale Druckversuche

Um die mechanischen Eigenschaften von Gesteinen zu bestimmen ist es üblich, triaxiale Druckversuche an zylindrischen Gesteinsproben durchzuführen (Marbler et al. (2013), Erickson et al. (2015) und Menezes und Lempp (2018)).

An Mörtelproben in zylindrischer Form (140 mm x 70 mm) wurden, analog zu üblichen Untersuchungen an Gesteinen (DGGT 1984), im Zuge dieser Arbeit triaxiale Druckversuche in einem Triaxial Apparatus (D5000-D-S) von der Firma Walter + Bai AG durchgeführt (Svensson et al. 2018b, Feitosa Menezes et al. 2018). Der Experimentaufbau orientierte sich hierbei an den Empfehlungen der Deutschen Geotechnischen Gesellschaft (DGGT 1984). Die triaxialen Kompressionsversuche wurden mit einer Deformationsrate ( $\dot{\epsilon}$ ) von  $5,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und Belastungs- und Entlastungsstufen durchgeführt (Abbildung 3).



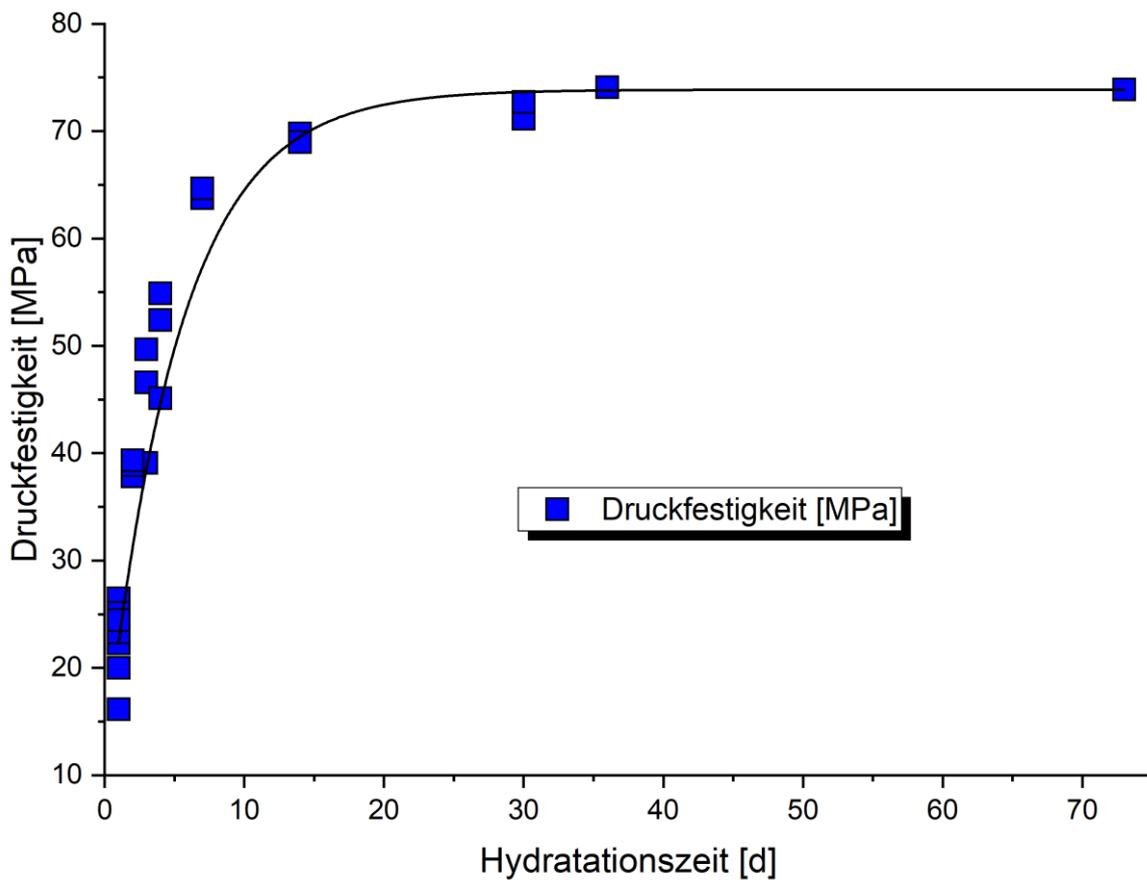
**Abbildung 3:** Mehrstufen-triaxial-Kompressionsversuch an einer zylindrischen Mörtelprobe (140 mm x 70 mm).  $\sigma_1$  (rote Linie) steht für die Axialspannung,  $\sigma_3$  (grüne Linie) für den Umgebungsdruck und  $u$  (blaue Linie) für den Porendruck. Das Akronym 'relpha' steht für die Entspannungsphase (relaxation phase). Die jeweils maximale Druckfestigkeit (Bruchpunkt) ist mit gelben Sternen markiert (Messung durchgeführt von MSc. Flora Feitosa Menezes, Abbildung aus Svensson et al. 2018b).

Innerhalb der Triaxialzelle (DGGT 1984) wird der Spannungszustand simuliert. Der Umgebungsdruck (Abbildung 3,  $\sigma_3$ , grüne Linie) repräsentiert den lithostatischen Druck, lateral isostatisch (typischer triaxialer Druckversuch,  $\sigma_3 = \sigma_2$ ). Während der Injektion von  $\text{CO}_2$  wird sich der interne Porenflüssigkeitsdruck (Abbildung 3,  $u$ , blaue Linie) im Reservoir

ändern und wahrscheinlich zum Steigen tendieren (Alkan et al. 2010). Die Verschiebungsrate, Umgebungs- und Porendruck, sowie deren Volumenänderungen werden während des mechanischen Tests dauerhaft überwacht. Die Axialspannung (Abbildung 3,  $\sigma_1$ , rote Linie) wird als eine Funktion der Verformung bis zum Erreichen des Bruchpunktes erhöht (Abbildung 3, gelbe Sterne). Nach ungefähr 15 Minuten Entspannung (Abbildung 3, 'relpha') wird die Axialspannung ab- und anschließend die neue Belastungsstufe aufgebaut. Wird ein linearer Zusammenhang zwischen Tiefe und Druck angenommen, so kann der initiale Spannungszustand in einer Tiefe von 1600 m mit 16 MPa Porendruck und 40 MPa Umgebungsdruck angenommen werden.

### 2.1.7 Feststellung der Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit von Zementmörtelprismen wird anhand der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) bestimmt. Auf die Norm beziehend wurde im Rahmen dieser Arbeit die Druckfestigkeit von Normprismen aus Mörtel mit einer Biegezug- und Druckfestigkeitsmaschine (STRASSENTEST, Biegezugfestigkeit: 0-10 kN, Druckfestigkeit: 0-200 kN) bestimmt (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Druckfestigkeitsentwicklung von Mörtelnormprismen aus CEM III, bestimmt entsprechend der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005).

## 2.2 Materialien

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien beschrieben. Es wurden zwei grundsätzlich unterschiedliche Zementsysteme untersucht. Bei beiden Zementsystemen kamen Gas ( $\text{CO}_2$ ) und Gasgemische ( $\text{CO}_2$  mit 2000 ppm  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  mit 2000 ppm  $\text{NO}_2$ ) zum Einsatz. Das Gas und die Gasgemische wurden von der Firma Westfalen AG bezogen. Das  $\text{CO}_2$  hatte eine Reinheit von 4.5 (99,995 %), das  $\text{SO}_2$  eine Reinheit von 3.0 (99,9 %) und das  $\text{NO}_2$  eine Reinheit von 1.8 (98 %).

Im Zuge der Untersuchungen kam ein synthetisches Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$  und 5 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) zu Einsatz. Die Zusammensetzung der chloridreichen Lösung (Formationswasser) wurde vom Projekt CLUSTER (2018) definiert. In ausgewählten Experimenten wurde die Zusammensetzung des Formationswassers variiert, um auch die Auswirkungen eines schwächer konzentrierten ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 23 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ , 5 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) Formationswassers untersuchen zu können. Für das Formationswasser wurde Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ;  $\geq 99$  %) von der Firma Carl Roth GmbH + Co. KG (Art.-Nr. 0601.2), Calciumchlorid-Dihydrat Pulver ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; 99,0-105,0 %) von der Firma AppliChem GmbH; Panreac Quimica SLU; ITW Companies und Magnesium Hexahydrat ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\geq 98$  %) von der Firma Carl Roth GmbH + Co. KG (Art.-Nr. A537.5) verwendet.

### 2.2.1 Mörtelproben

Für die Mörtelproben wurde ein CEM III/A 52,5 N HS/NA (DIN EN 197-1:2014) (Variodur 50) von der Firma Dyckerhoff AG verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Zements wurde mittels XRF (Tabelle 3) und die Phasenzusammensetzung mittels PXRD (Abbildung 5) bestimmt.

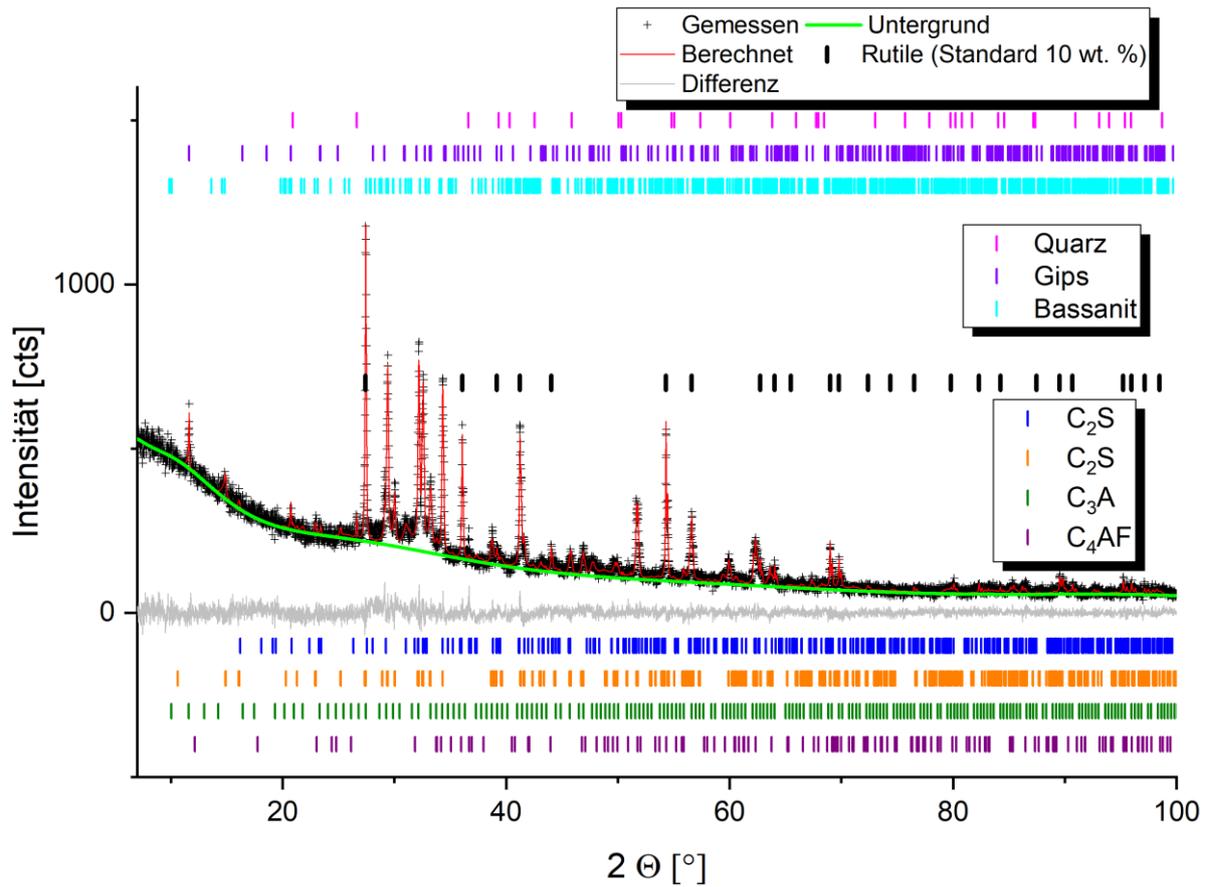
**Tabelle 3:** Chemische Zusammensetzung des benutzten CEM III (DIN EN 197-1:2014) von Dyckerhoff AG, ermittelt mit einem XRF-Spektrometer Siemens SRS 3000.

Element [Oxide]	Gehalt [wt.%, normalisiert]
CaO	53,42
SiO <sub>2</sub>	27,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,63
SO <sub>3</sub>	4,76
MgO	3,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70
Na <sub>2</sub> O	0,43
K <sub>2</sub> O	0,43
TiO <sub>2</sub>	0,42
MnO	0,14
SrO	0,10
ZrO <sub>2</sub>	0,01
LOI <sup>1</sup>	0,01
Total	99,90

<sup>1</sup>LOI: Glühverlust (Loss of ignition) bestimmt bei 1323 K (1050 °C)

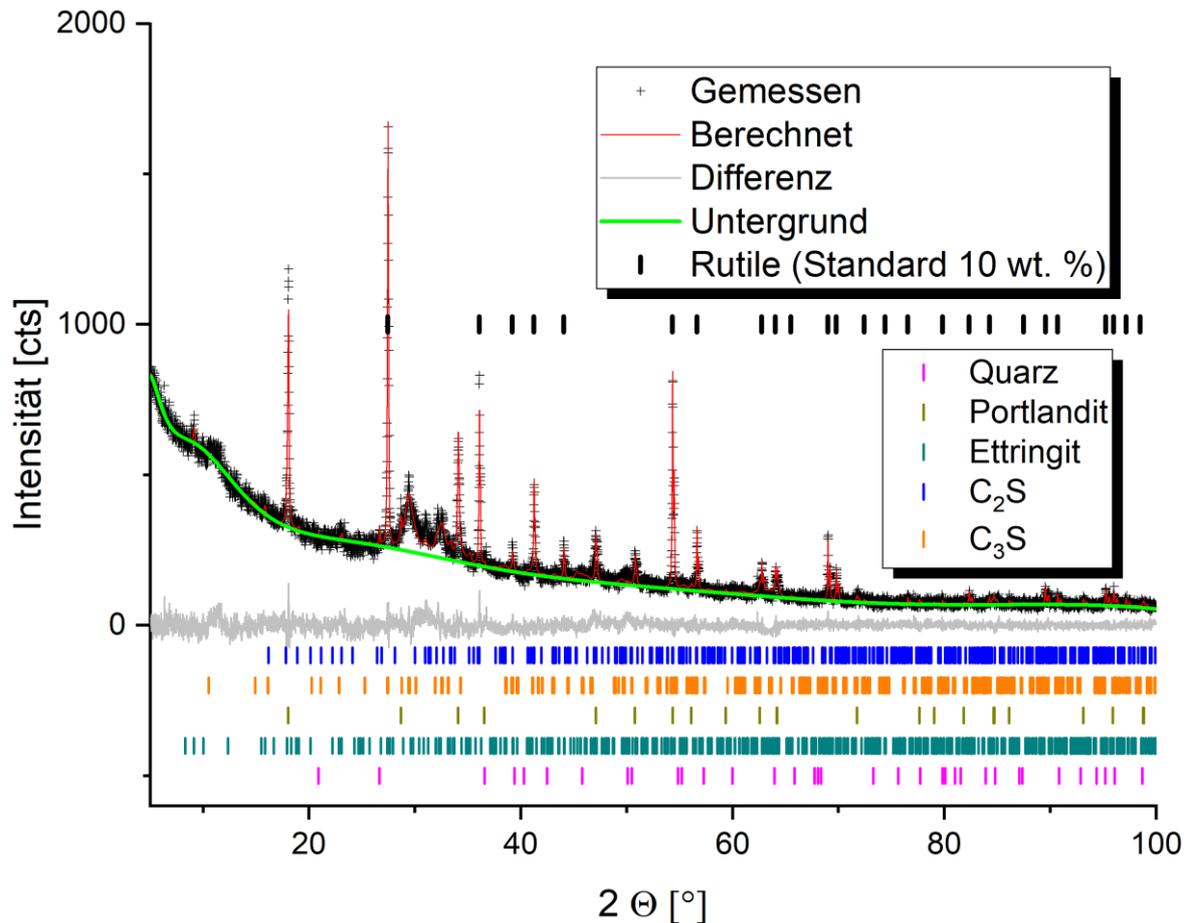
Die Hauptelemente in dem CEM III waren Si und Ca. Neben den Hauptelementen enthielt das Rohmaterial auch Al, S, Mg, Fe, Na, K, Ti, Mn, Sr und Zr (Tabelle 3).

Bei der Phasenanalyse des Rohmaterials (**Abbildung 5** und Tabelle 4) mittels PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) wurden die sieben kristallinen Phasen Bassanit, C<sub>2</sub>S (Larnit), C<sub>3</sub>S (Calciumsilikat), C<sub>3</sub>A (Tricalciumaluminat), C<sub>4</sub>AF (Brownmillerit), Gips und Quarz nachgewiesen.



**Abbildung 5:** PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom Zementrohmaterial. Sieben kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Quarz (magenta), Gips (violett), Bassanit (cyan),  $C_2S$  (blau),  $C_3S$  (orange),  $C_3A$  (grün) und  $C_4AF$  (purpur). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2018b, 2019c).

Bei der Phasenanalyse des hydratisierten Zements (Abbildung 6 und Tabelle 4) mittels PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) wurden die fünf kristallinen Phasen  $C_2S$  (Larnit),  $C_3S$  (Calciumsilikat), Portlandit ( $Ca[OH]_2$ ), Ettringit ( $Ca_6Al_2[(OH)_{12}(SO_4)_3] \cdot 26 H_2O$ ) und Quarz nachgewiesen.



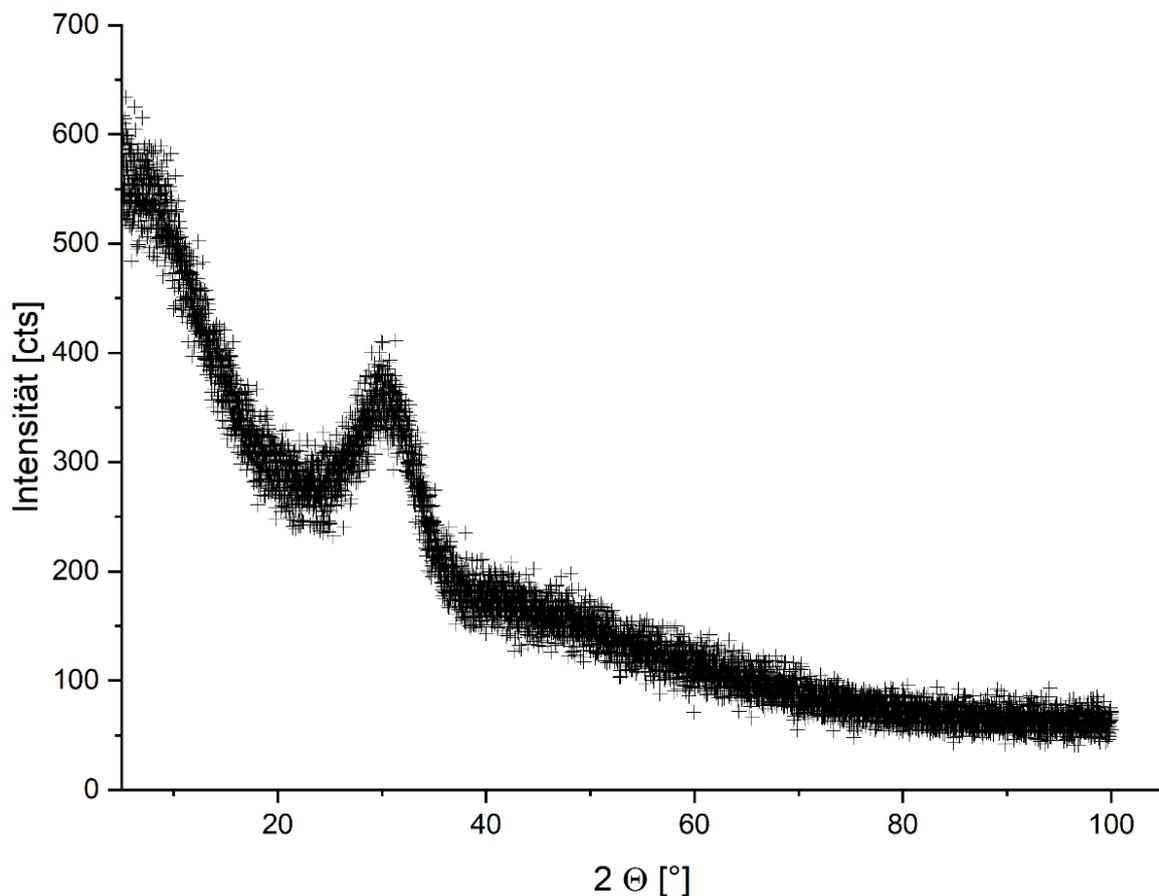
**Abbildung 6:** PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom hydratisierten Zement. Fünf kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Quarz (magenta), Portlandit (beige), Ettringit (Türkis),  $C_2S$  (blau) und  $C_3S$  (orange). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2018b, 2019c).

Die genauen Ergebnisse der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) an dem Zementrohmaterial (Abbildung 5) und an dem hydratisierten Zement (Abbildung 6) sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

**Tabelle 4:** Phasenzusammensetzung des benutzten Zementrohmaterials und des hydratisierten Zements, bestimmt mittels PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) ( $R_{wp}$  der Verfeinerung war jeweils  $\sim 7\%$ ).

Phase	Zementrohmaterial	Hydratisierter Zement
	Gehalt [wt.%]	Gehalt [wt.%]
Bassanit ( $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ )	$5,7 \pm 1,5$	---
$\text{C}_2\text{S}$ (Larnit, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	$4,0 \pm 1,3$	$4,4 \pm 1,0$
$\text{C}_3\text{S}$ (Calciumsilikat, $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )	$36,9 \pm 2,9$	$3,6 \pm 0,5$
$\text{C}_3\text{A}$ (Tricalciumaluminat, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )	$4,1 \pm 0,6$	---
$\text{C}_4\text{AF}$ (Brownmillerit, $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$ )	$1,0 \pm 0,1$	---
Gips ( $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	$2,7 \pm 1,1$	---
Portlandit ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ )	---	$4,2 \pm 0,3$
Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ )	---	$1,0 \pm 0,3$
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$
Röntgenamorpher Anteil	$45,1 \pm 4,1$	$86,3 \pm 1,4$

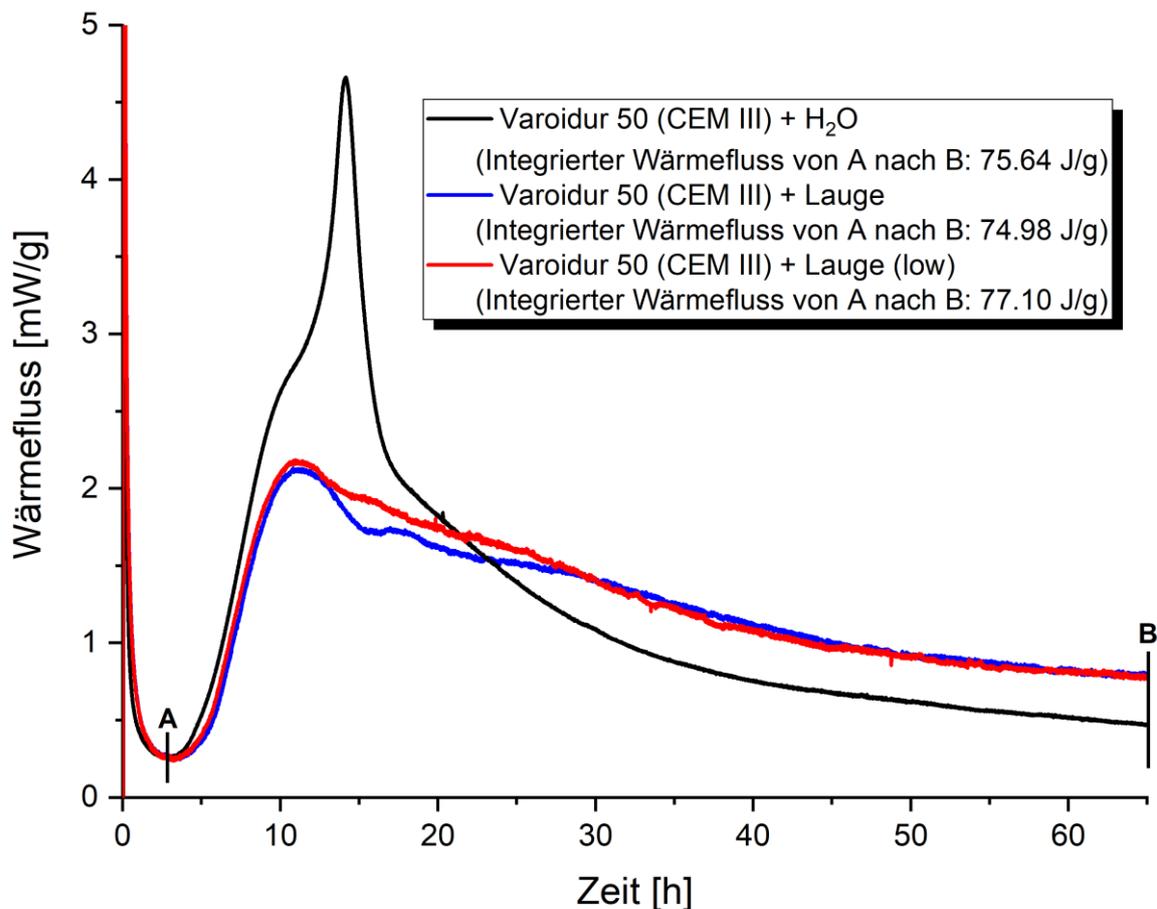
Neben den kristallinen Phasen wurde ein hoher Anteil an röntgenamorpher Phase nachgewiesen (Tabelle 4), was auf den in diesem Zement verwendeten Anteil an Hüttensand (Abbildung 7) zurückzuführen ist.



**Abbildung 7:** PXRD-Diagramm des im Zementrohmaterial verwendeten Hüttensandes. Der Anteil von Hüttensand (ungefähr 50 %) in dem Rohmaterial ist für den hohen Anteil an röntgenamorpher Phase verantwortlich (Svensson et al. 2018b).

#### *2.2.1.1 Hydratation und Probenherstellung*

Die Hydratation des ausgewählten Zements wurde mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie (Pöllmann et al. 1991) (Abbildung 8) und in-situ PXRD-Messungen (Abbildung 9, Abbildung 10, Abbildung 11) untersucht. Die Untersuchungen erfolgten mit unterschiedlichen Flüssigkeiten (H<sub>2</sub>O und zwei unterschiedlich konzentrierte Formationswässern).



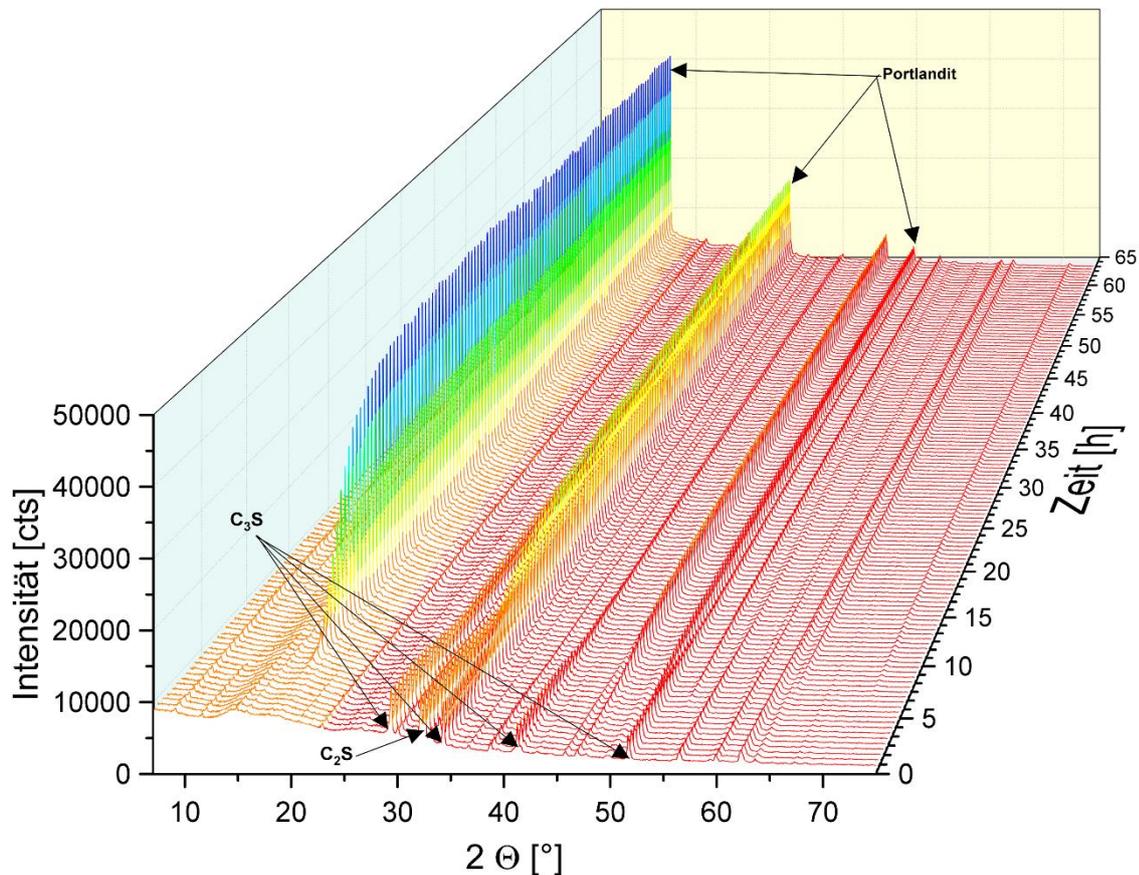
**Abbildung 8:** Wärmeflussdiagramm der Hydratation von Variodur 50 (CEM III) mit reinem Wasser (schwarze Linie; H<sub>2</sub>O), Formationswasser (blaue Linie; Lauge) und niedrig konzentriertem Formationswasser (rote Linie; Lauge low) über die ersten 65 Stunden (w/z: 0,5) (Svensson et al. 2018b, 2019c).

Die Wärmeflussdiagramme der Hydratation von Variodur 50 über die ersten 65 Stunden zeigen unterschiedliche Verläufe abhängig von der benutzten Flüssigkeit (Abbildung 8). Das Wärmeflussdiagramm mit reinem Wasser (Abbildung 8, schwarze Linie) zeigt einen scharfen Peak nach ~15 Stunden Hydratationszeit mit zwei kleineren Schultern nach ~10 und ~20 Stunden. Der Wärmefluss erreicht ein Maximum von ~4,7 mW/g. Der integrierte Wärmefluss (von A nach B) betrug 75,64 J/g.

Das Wärmeflussdiagramm mit Formationswasser (Abbildung 8, blaue Linie, H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub>) zeigt einen breiten Peak nach ~11 Stunden Hydratationszeit gefolgt von einer Schulter nach ~18 Stunden. Der maximale Wärmefluss erreichte ~2,2 mW/g. Der integrierte Wärmefluss (von A nach B) betrug 74,98 J/g.

Das Wärmeflussdiagramm mit schwach konzentriertem Formationswasser (Abbildung 8, rote Linie, H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub>) zeigt einen breiten Peak nach ~11 Stunden Hydratationszeit gefolgt von einem langsamen Abfall des Wärmefflusses ohne weitere Peak

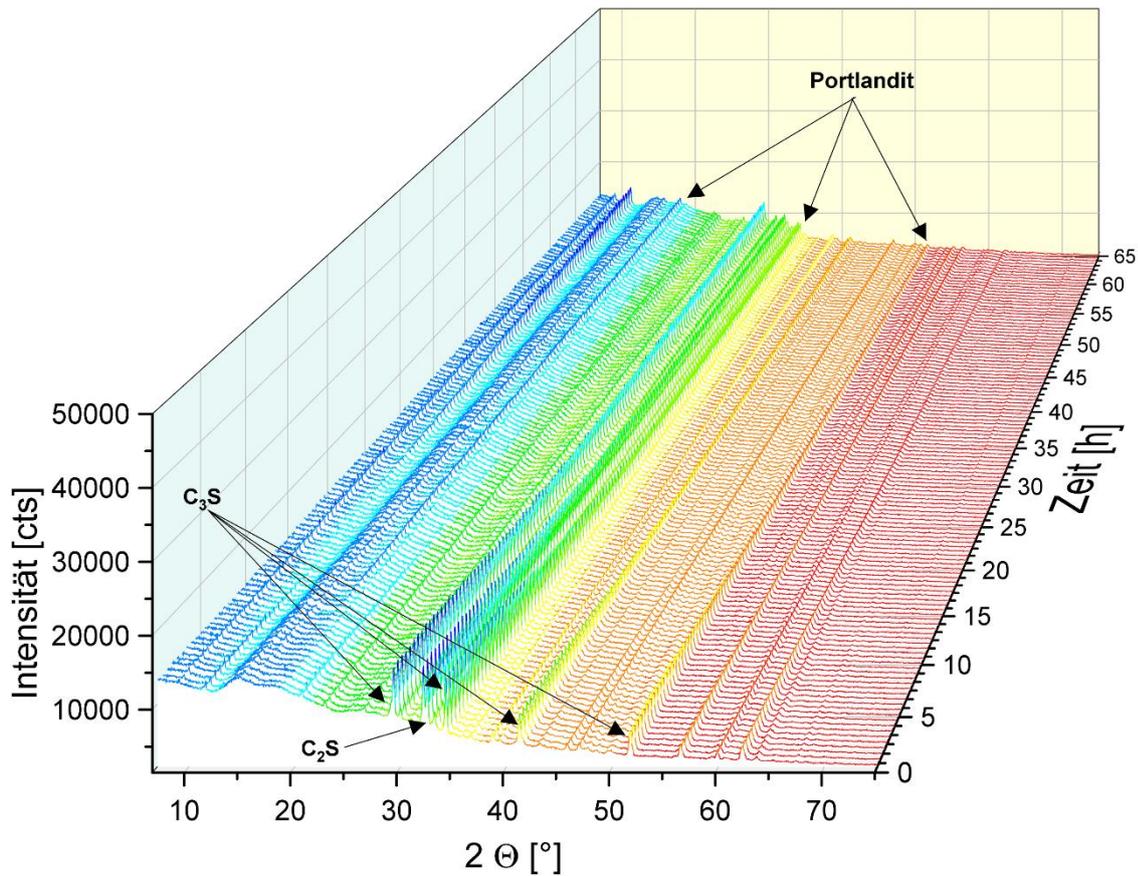
Bildung. Der maximale Wärmefluss erreichte  $\sim 2,2$  mW/g. Der integrierte Wärmefluss (von A nach B) betrug 77,10 J/g.



**Abbildung 9:** PXRD-Diagramme des verwendeten Variodur 50 (CEM III) während der ersten 65 Stunden der Hydratation mit reinem Wasser. In den Diagrammen ist die Formation von Portlandit aus den Phasen  $C_2S$  und  $C_3S$  zu sehen (Svensson et al. 2018b, 2019c).

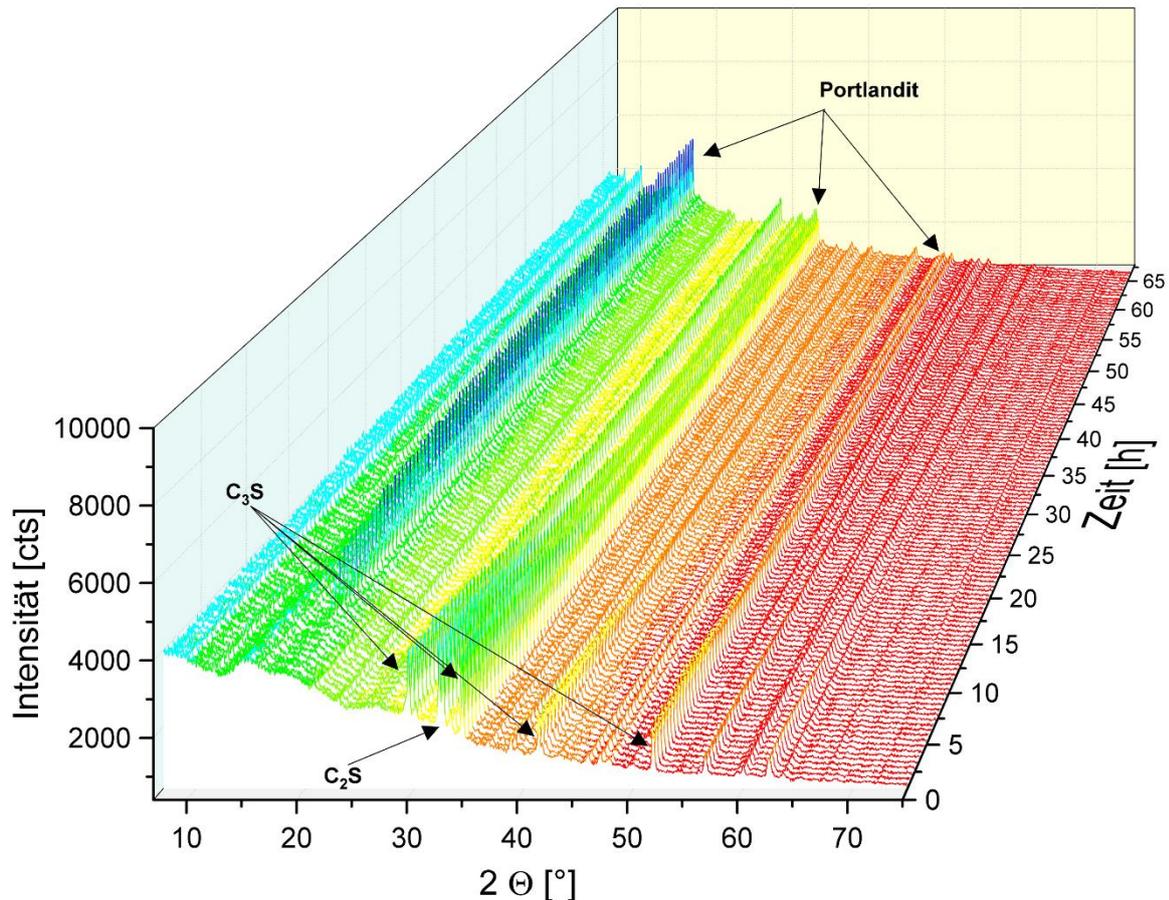
Auf den in Abbildung 9 dargestellten PXRD-Diagrammen ist die Hydratation von Variodur 50 mit reinem Wasser zu sehen. Es lässt sich die Formation von Portlandit aus den Phasen  $C_2S$  und  $C_3S$  nachverfolgen. Die Entstehung des Hauptpeaks von Portlandit fällt zeitlich mit dem Wärmeflussmaximum (Abbildung 8, schwarze Linie) zusammen.

Ähnliches lässt sich auch in den Abbildung 10 und Abbildung 11 beobachten. Auf Abbildung 10 ist zu erkennen, dass die Intensität der Ausbildung der Portlanditpeaks unter Einfluss des normal konzentrierten Formationswassers ( $H_2O$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $CaCl_2$ ) geringer ausfällt als bei der Hydratation mit reinem Wasser. Auch die Peak Intensität im Verhältnis zum Untergrund ist geringer.



**Abbildung 10:** PXRD-Diagramme des verwendeten Variodur 50 (CEM III) während der ersten 65 Stunden der Hydratation mit Formationswasser ( $H_2O$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $CaCl_2$ ). In den Diagrammen ist die Formation von Portlandit aus den Phasen  $C_2S$  und  $C_3S$  zu sehen (Svensson et al. 2019c).

Während auf Abbildung 11 die Gesamtintensität ähnlich gering ist wie in Abbildung 10, so ist die Peak-Intensität im Verhältnis zum Untergrund bei der Hydratation mit schwach konzentriertem Formationswasser ( $H_2O$  mit 23 g/L NaCl, 15 g/L  $CaCl_2$ , Abbildung 11) höher. Die Konzentration von Natriumchlorid in der Lauge hat einen direkten Einfluss auf die beobachtete Intensität des Portlandithauptpeaks.

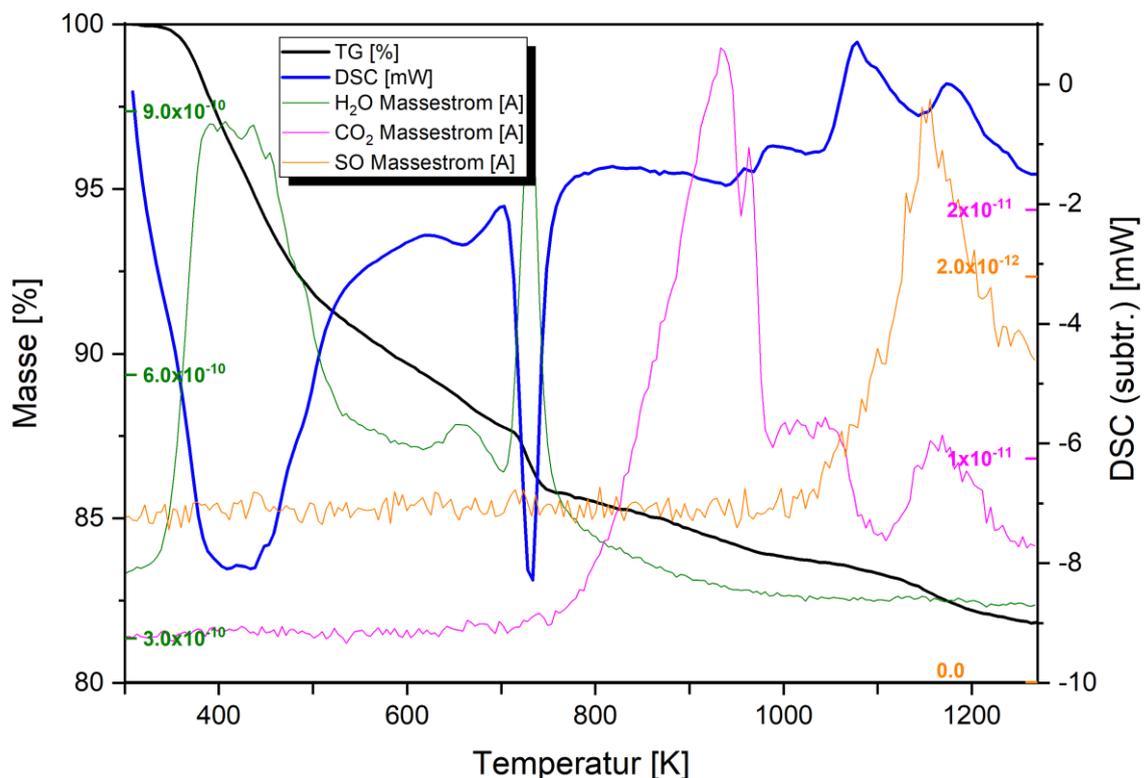


**Abbildung 11:** PXRD-Diagramme des verwendeten Variodur 50 (CEM III) während der ersten 65 Stunden der Hydratation mit schwach konzentriertem Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 23 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ). In den Diagrammen ist die Formation von Portlandit aus den Phasen  $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{C}_3\text{S}$  zu sehen (Svensson et al. 2018b).

Material des mit vollentsalztem Wasser und mit Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) hydratisierten Zements wurden in der DSC-TG/MS untersucht (Abbildung 12 und Abbildung 13). Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse einer DSC-TG/MS-Messung an dem mit vollentsalztem Wasser hydratisiertem Zementstein. Die Probe verlor während der Messung 18,19 % seines Initialgewichts. 14,29 % wurden mit austretendem  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,74 % mit austretendem  $\text{CO}_2$  (nach Formel 3 3,96 wt. %  $\text{CaCO}_3$ ) und 2,08 % mit austretendem  $\text{CO}_2$  und SO in Verbindung gebracht. Der mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Verbindung gebrachte Masseverlust konnte unterteilt und zwei Phasen zugewiesen werden. 8,89 % wurden der Dehydratation von CSH-gel (Pavlik et al. 2016) und 3,42 % der Dehydratation von Portlandit (14,07 wt. % Portlandit) zugewiesen. Zu Beginn des Experiments wurde kein signifikanter Massestrom detektiert. Bei 350 K erhöhte sich der detektierte Massestrom von  $\text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 12, grüne Linie). Der Massestrom von  $\text{H}_2\text{O}$  stieg von 350 K bis 400 K, erreichte ein erstes Maximum und sank von 470 K bis 520 K. Ein zweites Maximum im  $\text{H}_2\text{O}$ -Massestrom wurde bei 750 K erreicht. Von

800 K bis 1050 K wurde nur CO<sub>2</sub> detektiert. Der Massestrom von CO<sub>2</sub> erreichte sein Maximum bei ungefähr 950 K (Abbildung 12, magenta Linie). Von 1050 K bis 1273 K wurden sowohl CO<sub>2</sub> als auch SO (Abbildung 12, orangene Linie) vom Massenspektrometer detektiert. Der Massestrom von SO erreichte sein Maximum bei ungefähr 1150 K.

Die gemessene Probenmasse (Abbildung 12, schwarze Linie) reduzierte sich signifikant von ungefähr 400 K bis 500 K. Von ungefähr 500 K bis ungefähr 700 K zeigte die gemessene Probenmasse eine leicht abgeflachte Kurve. Mit Beginn des zweiten Maximums im detektierten H<sub>2</sub>O-Massestrom sank die Probenmasse erneut signifikant ab (ungefähr 700 K bis 750 K). Die Probenmasse zeigte mit Beginn des detektierten CO<sub>2</sub>-Massestroms eine erneute Abnahme. Die Kurve flachte anschließend wieder ab, um mit Beginn des detektierten SO-Massestroms erneut abzufallen. Das DSC-Signal (Abbildung 12, blaue Linie) zeigte Amplituden im Bereich zwischen 400 K und 450 K und bei 720 K, welche mit detektierten Peaks im H<sub>2</sub>O-Massestrom übereinstimmten.

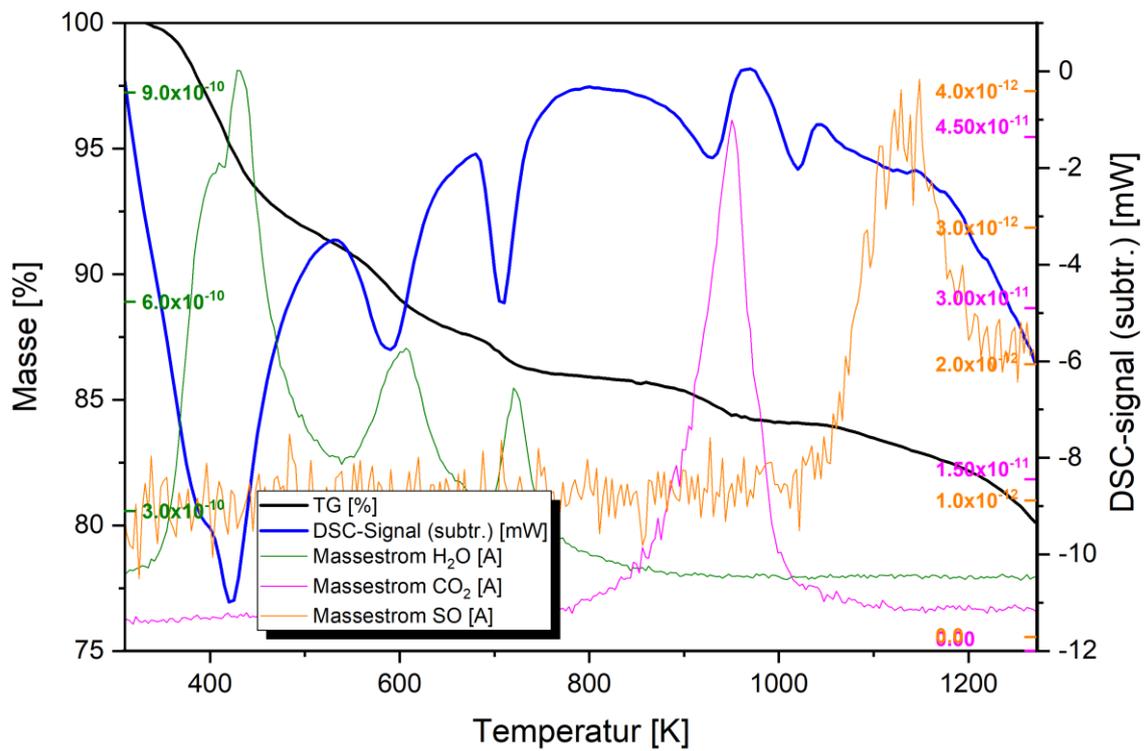


**Abbildung 12:** Ergebnisse einer DSC-TG/MS-Messung an Zementstein (hydratisiert mit vollentsalztem Wasser). Die Messung erfolgte von 296 K bis 1273 K (1000 °C) mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Masse der Probe [%] ist von der schwarzen Linie repräsentiert, das DSC-Signal [mW] von der blauen Linie. Die grüne Linie zeigt den Massestrom [A] von H<sub>2</sub>O, die magenta Linie den Massestrom [A] von CO<sub>2</sub> und die orangene Linie den Massestrom [A] von SO (Svensson et al. 2018b).

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse einer DSC-TG-Messung an, mit Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) hydratisiertem, Zementstein dargestellt. Die Probe verlor während der Messung 19,99 % ihres Initialgewichts. 13,3 % wurden mit dem Austreten von  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,9 % mit dem Austreten von  $\text{CO}_2$  (nach Formel 3 4,32 wt. %  $\text{CaCO}_3$ ) und 4,1 % mit dem Austreten von  $\text{CO}_2$  und SO in Verbindung gebracht. Der, durch das Austreten von  $\text{H}_2\text{O}$  verursachte, Masseverlust konnte unterteilt und zwei Phasen zugewiesen werden. 8,03 % wurden der Dehydratation von CSH-gel (Pavlik et al. 2016) und 3,83 % und 1,44 % der Dehydratation von zwei Instanzen von Portlandit (21,67 wt. % Portlandit) zugewiesen.

Zu Beginn des Experiments war kein signifikanter Massestrom beobachtbar. Bei 350 K wurde eine Erhöhung im Massestrom von  $\text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 13, grüne Linie) detektiert. Der Massestrom von  $\text{H}_2\text{O}$  stieg von 350 K bis 450 K, erreichte ein erstes Maximum und sank von 450 K bis 500 K. Ein zweites Maximum im  $\text{H}_2\text{O}$ -Massestrom wurde bei ungefähr 600 K und ein drittes Maximum bei ungefähr 720 K erreicht. Von ungefähr 850 K bis 1000 K wurde nur  $\text{CO}_2$  detektiert. Der Massestrom von  $\text{CO}_2$  erreichte sein Maximum bei ungefähr 950 K (Abbildung 13, magenta Linie). Von 1050 K bis 1273 K wurde nur SO (Abbildung 13, orangene Linie) vom Massenspektrometer detektiert. Der Massestrom von SO erreichte sein Maximum bei ungefähr 1130 K.

Die gemessene Probenmasse (Abbildung 13, schwarze Linie) reduzierte sich signifikant von ungefähr 400 K bis 450 K, 570 K bis 600 K und 700 K bis ungefähr 730 K. Mit Beginn des detektierten  $\text{CO}_2$ -Massestroms zeigte die Probenmasse eine erneute Abnahme (ungefähr 900 K bis 950 K). Mit Beginn des detektierten SO-Massestroms (ungefähr 1100 K) begann die Probenmasse erneut abzufallen. Das DSC-Signal (Abbildung 13, blaue Linie) zeigte deutliche negative (endotherme) Amplituden bei ungefähr 430 K, 600 K und 720 K, welche mit detektierten Peaks im  $\text{H}_2\text{O}$ -Massestrom übereinstimmten. Bei ungefähr 970 K zeigte das DSC-Signal eine positive (exotherme) Amplitude, welche sich dem detektierten Peak im  $\text{CO}_2$ -Massestrom zuordnen ließ.



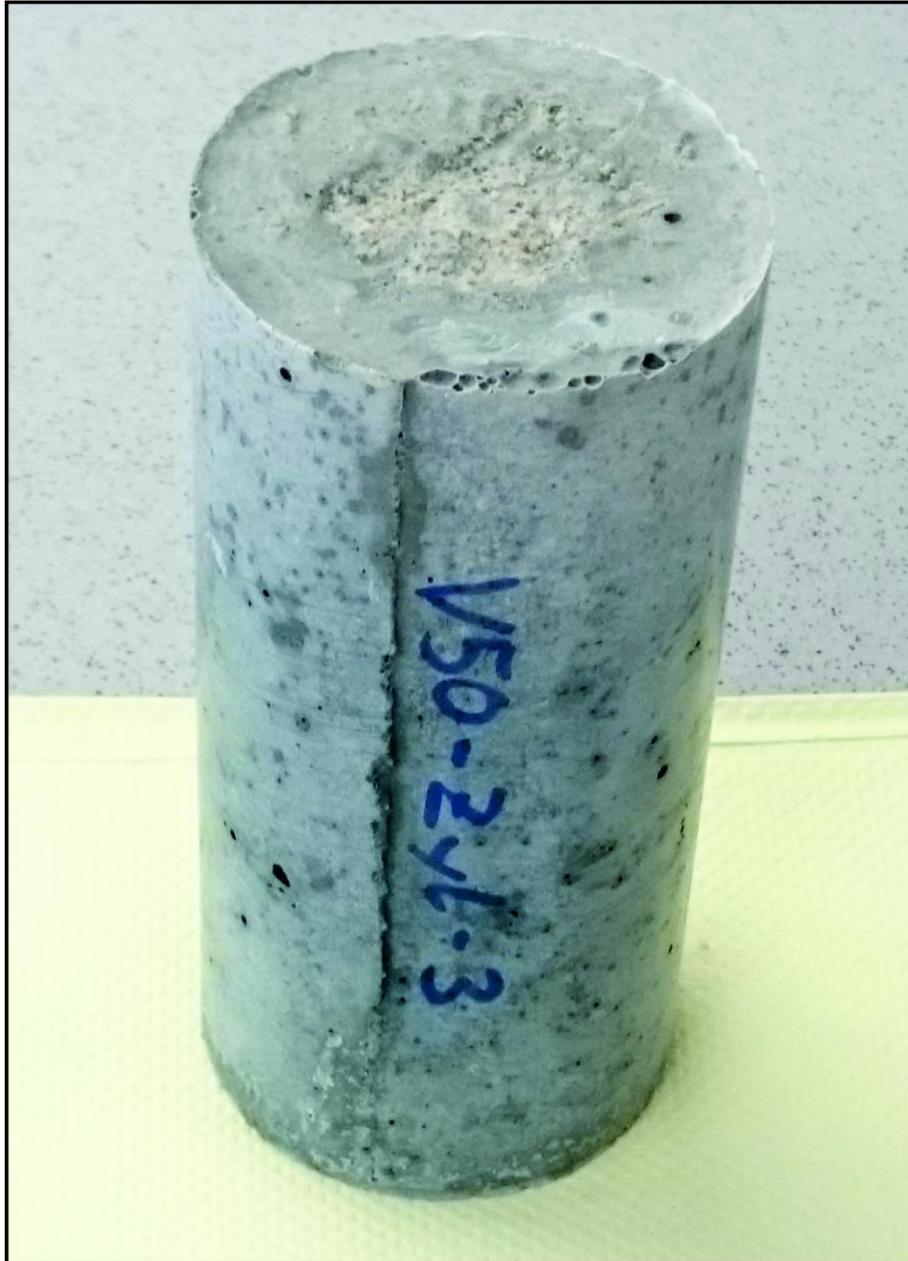
**Abbildung 13:** Ergebnisse einer DSC-TG/MS-Messung an Zementstein (hydratisiert mit Formationswasser). Die Messung erfolgte von 296 K bis 1273 K (1000 °C) mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Masse der Probe [%] wird von der schwarzen Linie repräsentiert, das DSC-Signal [mW] von der blauen Linie. Die grüne Linie zeigt den Massestrom [A] von H<sub>2</sub>O, die magenta Linie den Massestrom [A] von CO<sub>2</sub> und die orangene Linie den Massestrom [A] von SO (Svensson et al. 2019c).

Die Herstellung der Mörtelnormprismen (160 mm x 40 mm x 40 mm) erfolgte gemäß der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) (225 g H<sub>2</sub>O + 450 g Zement + 1350 g Normsand, DIN EN 196-1:2005 (2005)). Aus einer Mischung wurden drei Normprismen hergestellt (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Gemäß der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) hergestellte Mörtelnormprismen.

Zur Herstellung der zylindrischen Mörtelproben (140 mm x 70 mm) diente die Deutsche Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) als Orientierung. Aus einer der Norm entsprechenden Mischung wurde ein Zylinder hergestellt (225 g H<sub>2</sub>O + 450 g Zement + 1350 g Normsand, Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Ein, an der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) orientiert, hergestellter Mörtelzylinder (140 mm x 70 mm).

### 2.2.2 CS (Wollastonit)-Proben

Für die Untersuchungen an dem wollastonitbasierten Zementsystem wurde ein natürlicher Wollastonit von der Firma Alfa Aesar (natural  $\text{CaSiO}_3$ , calcium silicate, meta, reagent grade,  $<20\ \mu\text{m}$  powder) verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Wollastonitrohmaterials ( $\text{CaSiO}_3$ -AA) wurde mittels XRF (Tabelle 5) und die Phasenzusammensetzung mittels PXRD (Abbildung 17) bestimmt.

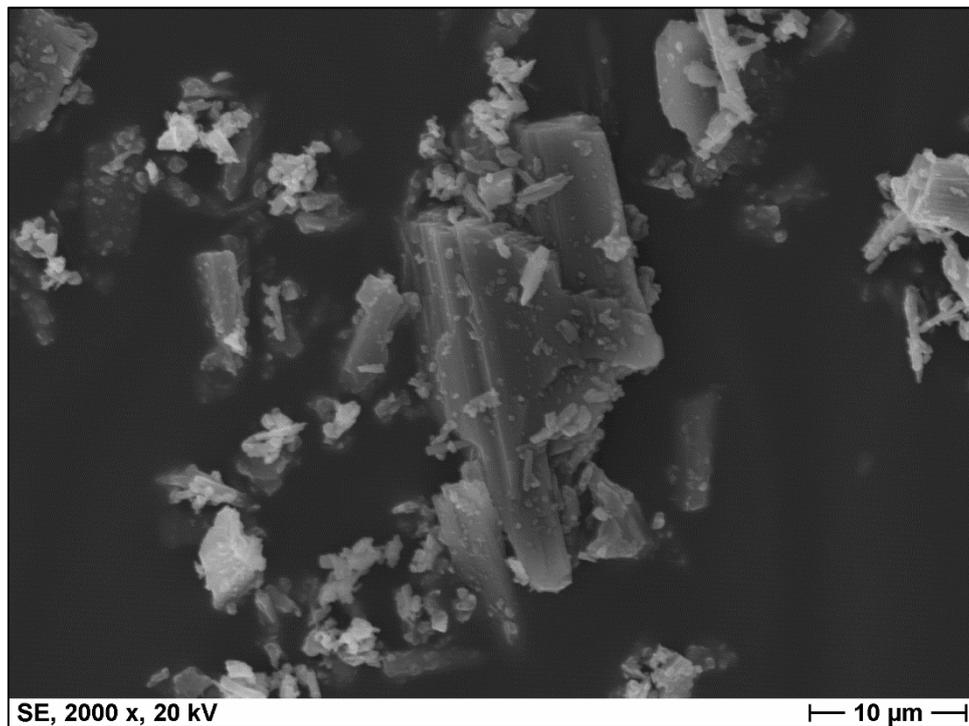
**Tabelle 5:** Chemische Zusammensetzung des benutzten Wollastonitrohmaterials von Alfa Aeser, analysiert mit der Siemens SRS 3000.

Element (Oxide)	Gehalt (wt. %; Normalisiert)
SiO <sub>2</sub>	50,55
CaO	45,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52
MgO	0,17
MnO	0,13
TiO <sub>2</sub>	0,05
K <sub>2</sub> O	0,03
SrO	0,01
LOI <sup>1</sup>	2,09
Total	100,02

<sup>1</sup>LOI: Glühverlust (Loss of ignition) bestimmt bei 1323 K (1050 °C)

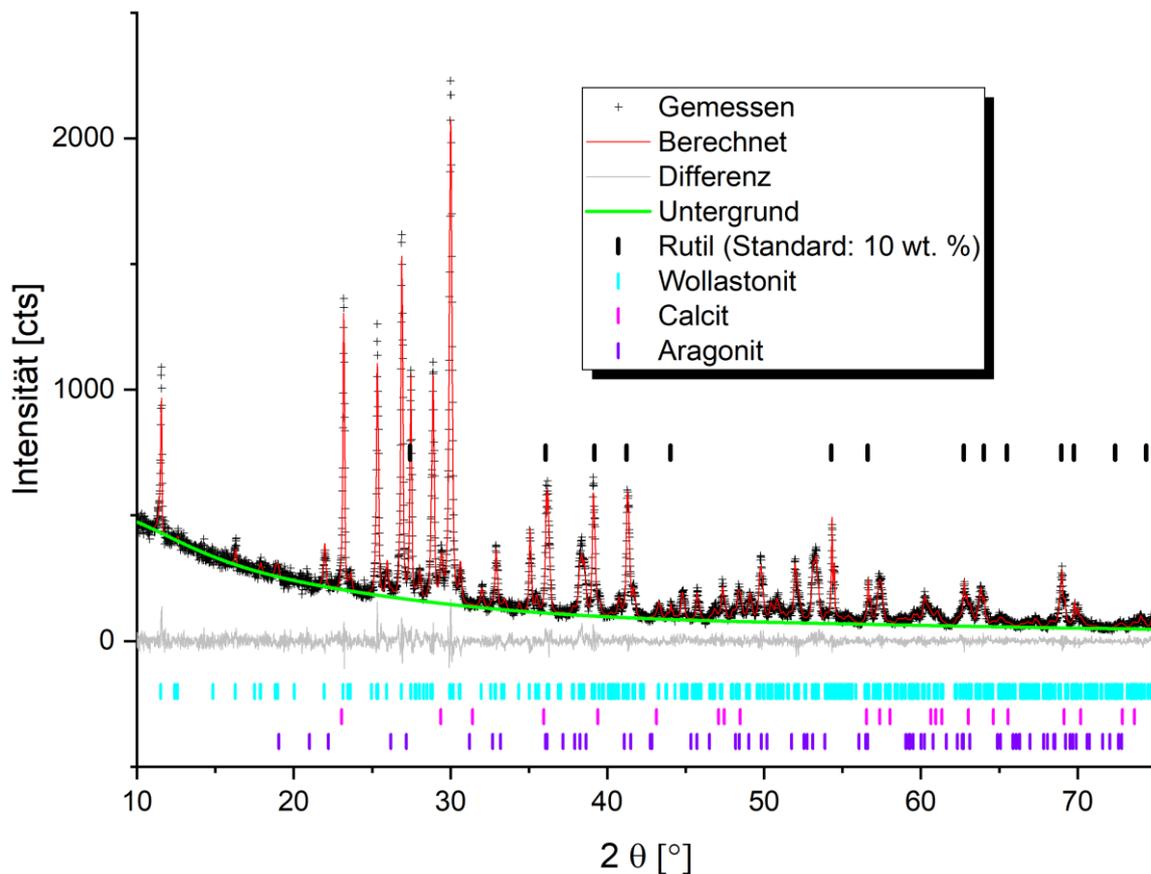
Die Hauptelemente in dem natürlichen Wollastonit waren Si und Ca. Neben diesen enthielt das Rohmaterial auch Fe, Al, Mg, Mn, Ti, K und Sr (Tabelle 5).

Das Wollastonitrohmaterial wurde mittels SEM untersucht. Eine repräsentative SE-Aufnahme eines Wollastonitkorns ist in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16:** SE-Aufnahme eines Wollastonitkorns aus dem unbehandelten Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) (Svensson et al. 2019b).

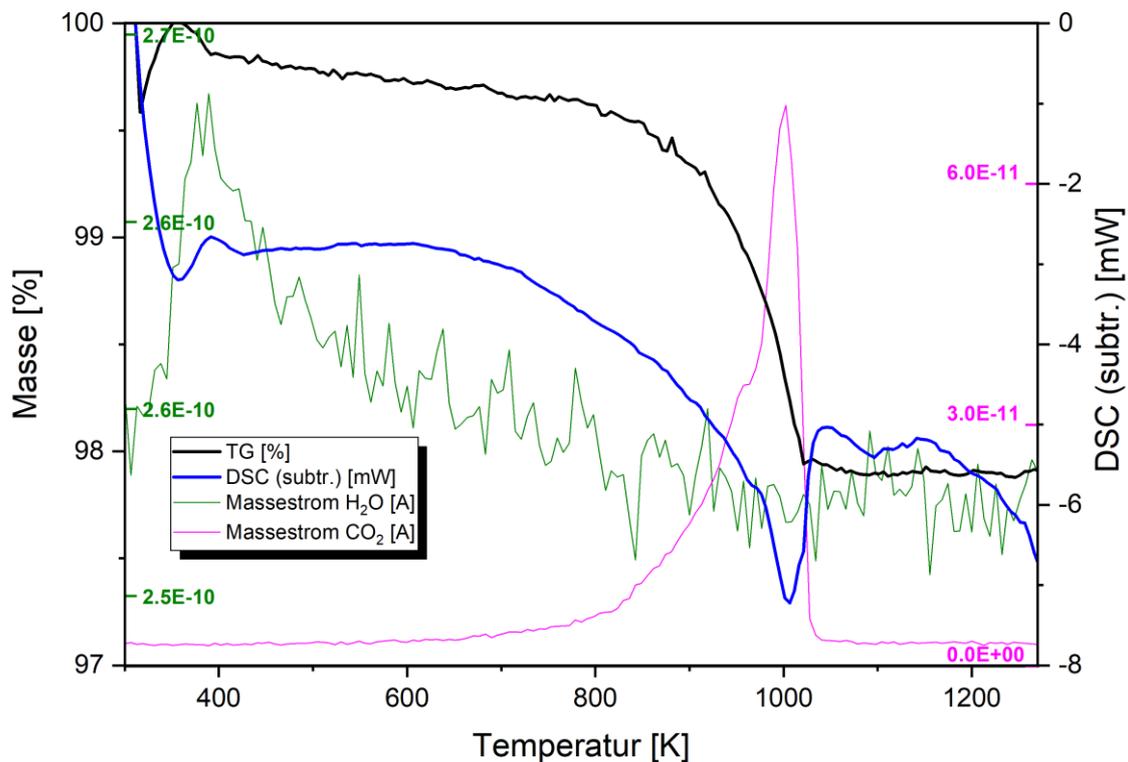
Bei der Phasenanalyse des Wollastonitrohmaterials (Abbildung 17 und Tabelle 6) mittels PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) wurden die drei kristallinen Phasen Wollastonit, Calcit und Aragonit nachgewiesen.



**Abbildung 17:** PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ). Drei kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Wollastonit (cyan), Calcit (magenta) und Aragonit (violett). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2018a).

Das Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) wurde auch thermisch untersucht. Die Ergebnisse der DSC-TG/MS-Messung sind in Abbildung 18 dargestellt.

Während der Messung verlor die Probe 2,1 % ihres Initialgewichts. 1,7 % wurden mit  $\text{CO}_2$  in Verbindung gebracht, was nach Formel 3 einem Gehalt von 3,9 wt. %  $\text{CaCO}_3$  in der Probe entspricht. Zu Beginn des Experiments wurde nur  $\text{H}_2\text{O}$  vom Massenspektrometer detektiert. Der detektierte Massestrom von  $\text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 18, grüne Linie) erreichte sein Maximum bei ungefähr 400 K und reduzierte sich bis ungefähr 800 K. Im Bereich zwischen 800 K und 1050 K wurde nur  $\text{CO}_2$  vom Massenspektrometer detektiert. Der  $\text{CO}_2$ -Massestrom (Abbildung 18, magenta Linie) erreicht sein Maximum bei ungefähr 1000 K. Die gemessene Probenmasse (Abbildung 18, schwarze Linie) reduzierte sich langsam von ungefähr 400 K bis 850 K. Mit Beginn des detektierten  $\text{CO}_2$ -Massestroms reduzierte sich die Probenmasse deutlich (ungefähr 850 K bis 1050 K). Bei Temperaturen oberhalb von 1050 K änderte sich die Probenmasse nicht mehr. Das DSC-Signal (Abbildung 18, blaue Linie) zeigte Amplituden bei 400 K und 1000 K, welche mit den detektierten Maxima der Masseströme von  $\text{H}_2\text{O}$  (400 K) und  $\text{CO}_2$  (1000 K) übereinstimmten.



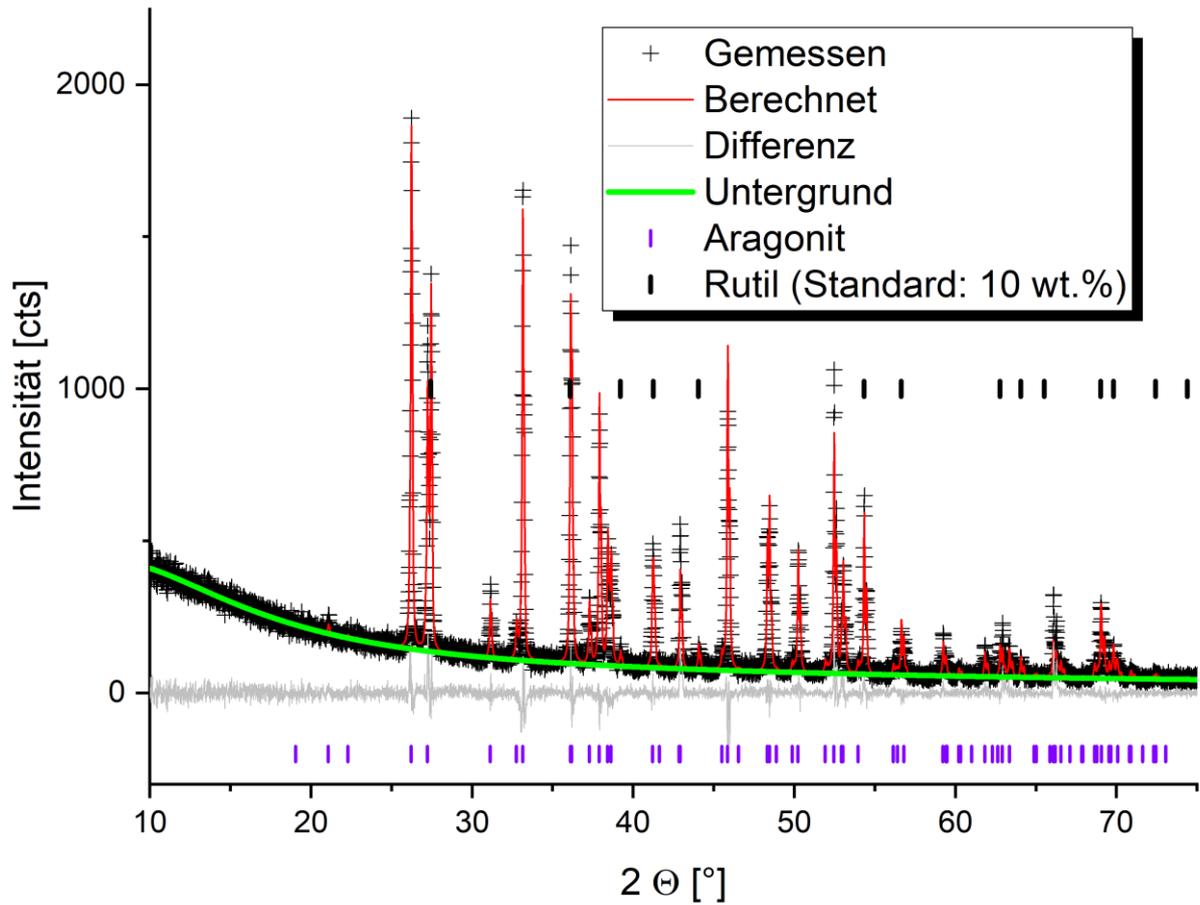
**Abbildung 18:** Ergebnisse der DSC-TG/MS-Messung an Wollastonitrohmaterial (Initialgewicht: 20,3 mg). Die Messung erfolgte von 296 K bis 1273 K mit einer Heizrate von 10 K/min. Das Probengewicht [%] ist von der schwarzen Linie und das DSC-Signal [mW] von der blauen Linie dargestellt. Die grüne Linie zeigt den vom Massenspektrometer detektierten Massestrom [A] für  $\text{H}_2\text{O}$  und die magenta Linie den Massestrom [A] für  $\text{CO}_2$  (Svensson et al. 2018a).

Neben dem Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-AA) kamen auch drei Zumischungen (Tabelle 6 und Abbildung 19, Abbildung 21 und Abbildung 23) zum Einsatz.

**Tabelle 6:** Phasenzusammensetzung des benutzten Wollastonitrohmaterials und der Zumischungen, bestimmt mittels PXRD in Kombination mit der Rietveldmethode (Rietveld 1969) ( $R_{wp}$  der Verfeinerungen war jeweils ~9 %) und DSC-TG/MS-Messungen.

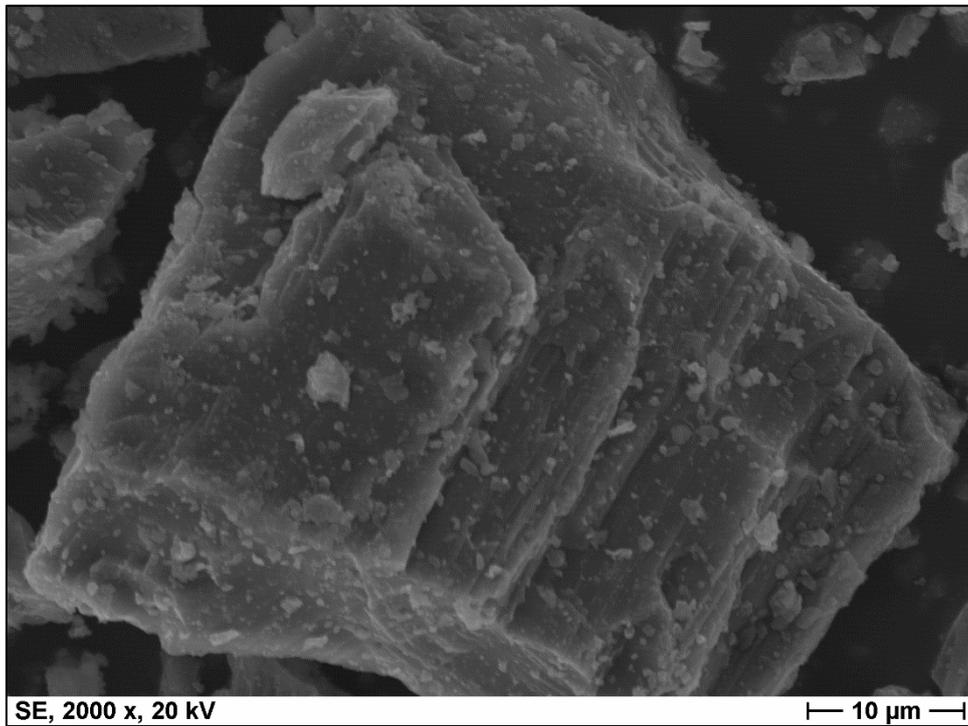
<b>Material</b>	<b>Calcit</b> [wt.%]	<b>Aragonit</b> [wt.%]	<b>Wollastonit</b> [wt.%]	<b>Amorph</b> [wt.%]	<b>CaCO<sub>3</sub>-TG</b> [wt.%]
CaSiO <sub>3</sub> -AA	4,6 ± 0,1	1,5 ± 0,6	90,9 ± 0,6	3,1 ± 0,5	3,9 ± 0,5
Aragonit	---	64,9 ± 0,6	---	35,1 ± 0,6	98,9 ± 0,5
Calcit	83,5 ± 3,5	---	---	16,6 ± 3,5	100,0 ± 0,5
CaSiO <sub>3</sub> -AA- carb.	23,5 ± 0,4	30,4 ± 0,2	3,0 ± 0,2	43,4 ± 0,2	54,6 ± 0,5

Die erste Zumischung war ein natürlicher Aragonit aus Kastilien – La Mancha, Spanien. Die durchgeführten PXRD-Messungen mit anschließender Rietveldanalyse (Rietveld 1969) zeigten nur Aragonit als kristalline Phase neben einem röntgenamorphen Anteil von ~35 % (Tabelle 6 und Abbildung 19). DSC-TG/MS-Messungen ergaben einen berechneten Gesamtgehalt von CaCO<sub>3</sub> von 98,9 wt. %.



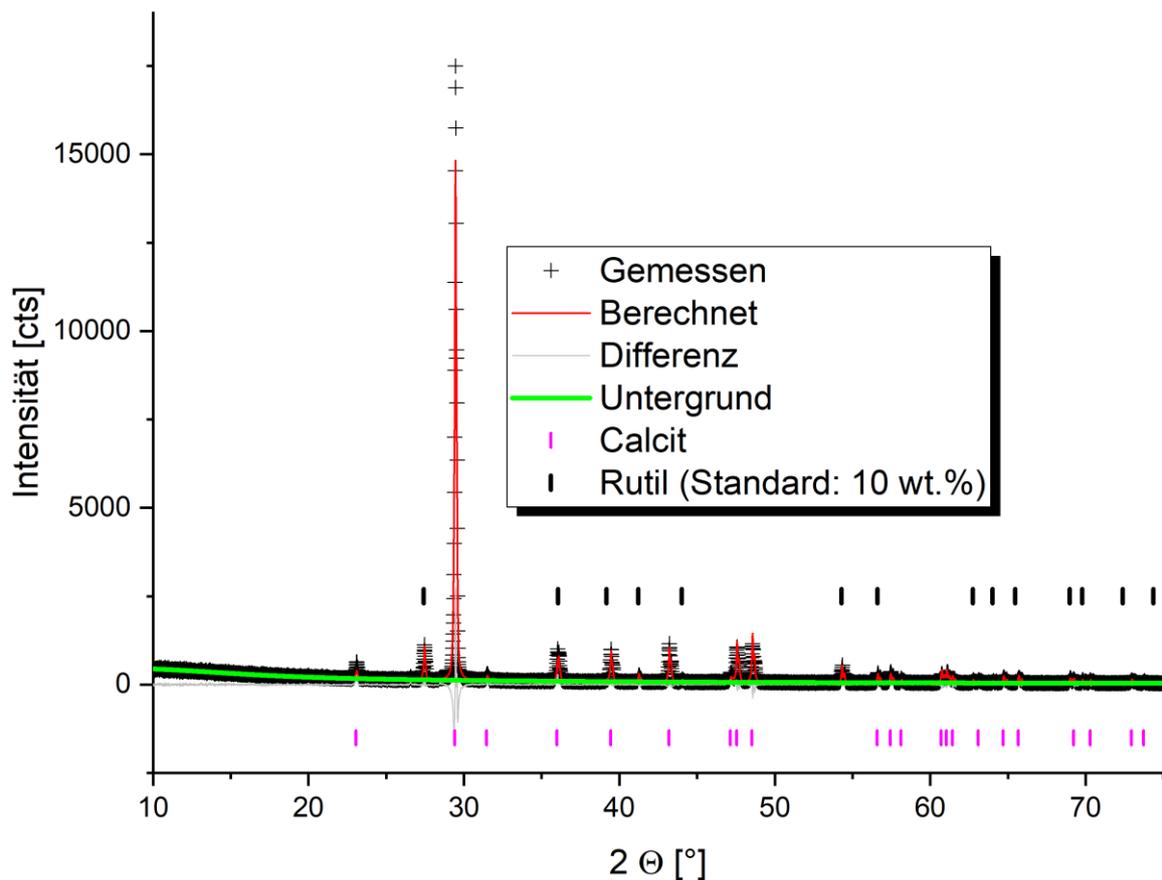
**Abbildung 19:** PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) von der ersten Zumischung, einem natürlichen Aragonit. Aragonit als einzige kristalline Phase und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Aragonit (violett). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2019b).

Das, als Zumischung verwendete, Rohmaterial wurde mittels SEM untersucht. Eine repräsentative Aufnahme eines Aragonitkorns ist in Abbildung 20 dargestellt.



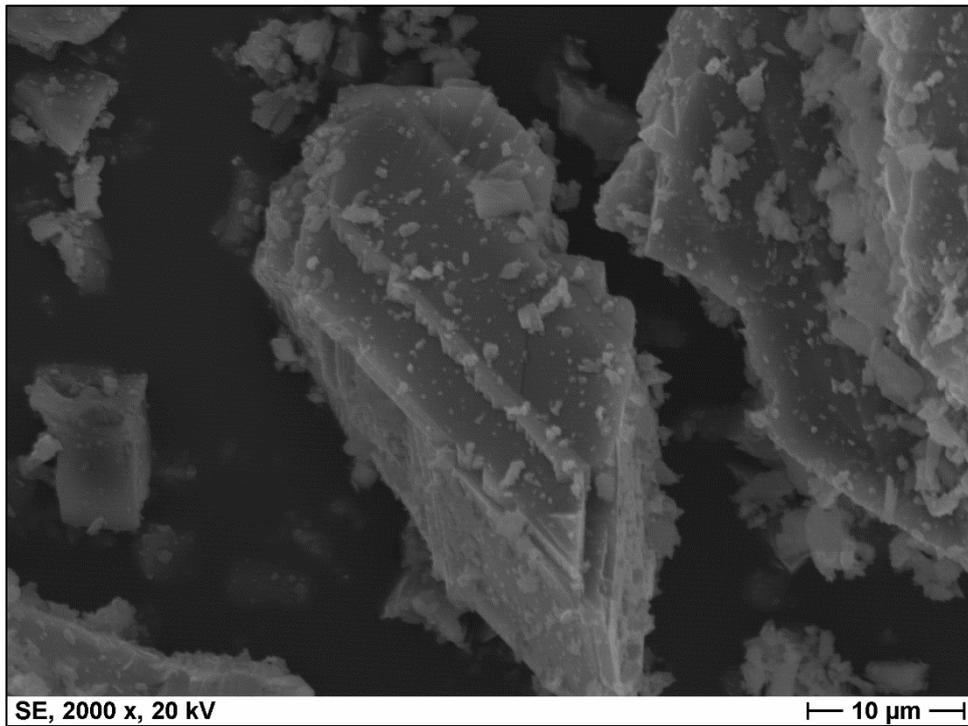
**Abbildung 20:** SE-Aufnahme eines Aragonitkorns aus dem als Zumischung verwendeten Pulver (Svensson et al. 2019b).

Die zweite Zumischung war ein natürlicher Calcit aus Bayern, Deutschland. Die durchgeführten PXRD-Messungen mit anschließender Rietveldanalyse (Rietveld 1969) zeigten nur Calcit als kristalline Phase neben einem röntgenamorphen Anteil von ~17 % (Tabelle 6 und Abbildung 21). DSC-TG/MS-Messungen ergaben einen berechneten Gesamtgehalt von  $\text{CaCO}_3$  von ~100 wt. %.



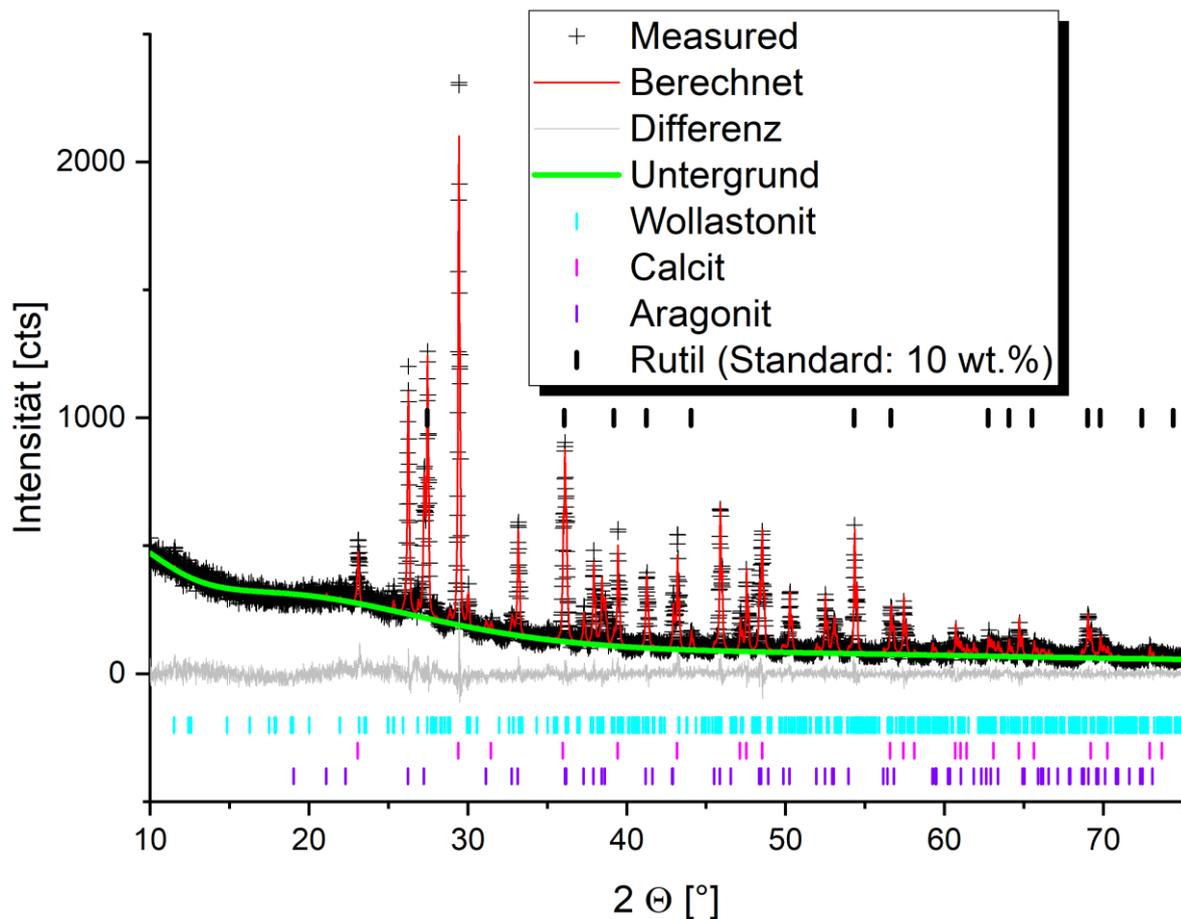
**Abbildung 21:** PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) von der zweiten Zumischung, einem natürlichen Calcit. Calcit als einzige kristalline Phase und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Calcit (magenta). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2019b).

Das, als Zumischung verwendete, Calcitpulver wurde mittels SEM untersucht. Eine repräsentative Aufnahme eines Calcitkorns ist in Abbildung 22 dargestellt.



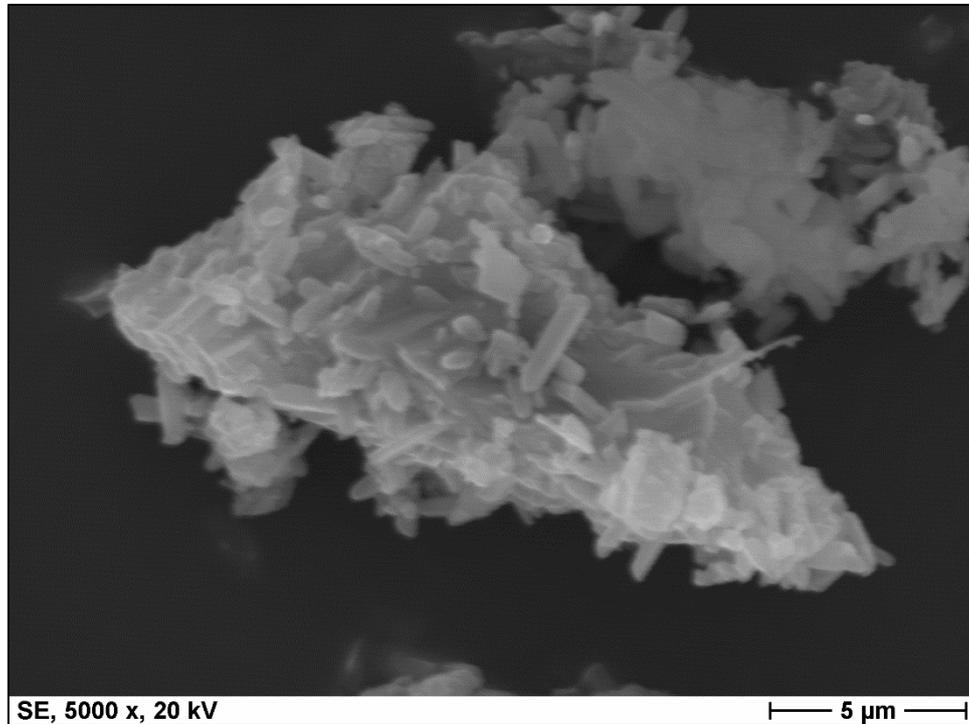
**Abbildung 22:** SE-Aufnahme eines Calcitkorns aus dem als Zumischung verwendeten Pulver (Svensson et al. 2019b).

Die dritte Zumischung war ein carbonatisierter Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA-carb.}$ ) auf Basis des verwendeten Wollastonitrohmaterials ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ). Zur Herstellung wurde das Wollastonitrohmaterial für 24 Stunden bei 333 K und 2 MPa  $\text{CO}_2$ -Druck in Präsenz von Wasser im Autoklaven carbonatisiert (Formel 1). Die durchgeführten PXRD-Messungen mit anschließender Rietveldanalyse (Rietveld 1969) zeigten die drei kristallinen Phasen Wollastonit, Calcit und Aragonit, neben einem röntgenamorphen Anteil von ~43 % (Tabelle 6 und Abbildung 23). DSC-TG/MS-Messungen ergaben einen berechneten Gesamtgehalt von  $\text{CaCO}_3$  von 55,6 wt. %.



**Abbildung 23:** PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom carbonatisierten (24 h, 333 K, 2 MPa  $\text{CO}_2$ ) Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA-carb.}$ ). Drei kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Wollastonit (cyan), Calcit (magenta) und Aragonit (violett). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2019b).

Das, als Zumischung verwendete, Pulver wurde mittels SEM untersucht. Eine repräsentative Aufnahme eines carbonatisierten, ehemaligen Wollastonitkorns ist in Abbildung 24 dargestellt.



**Abbildung 24:** SE-Aufnahme eines carbonatisierten, ehemaligen Wollastonitkorns aus dem als Zumischung verwendeten Pulver.

## 2.3 Experimentaufbau

Bei der Untersuchung der beiden Zementsysteme lagen unterschiedliche Ausgangssituationen vor und es waren grundsätzlich verschiedene Experimentaufbauten nötig. Bei den Untersuchungen zu der Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III (Kapitel 2.3.1) lag bereits ein kommerzielles Produkt vor, welches direkt auf seine Tauglichkeit in der Anwendung untersucht werden konnte. Bei den Untersuchungen zur Carbonatisierung von Wollastonit als zementäres Material (Kapitel 2.3.2) musste an einem früheren Punkt angesetzt werden. Hier ging es zunächst darum die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit zu verstehen und damit die grundsätzliche Anwendungsmöglichkeit zu untersuchen. Erst im späteren Verlauf der Experimente wurden die Konditionen an die vom Projekt CLUSTER (2018) definierten Bedingungen angenähert.

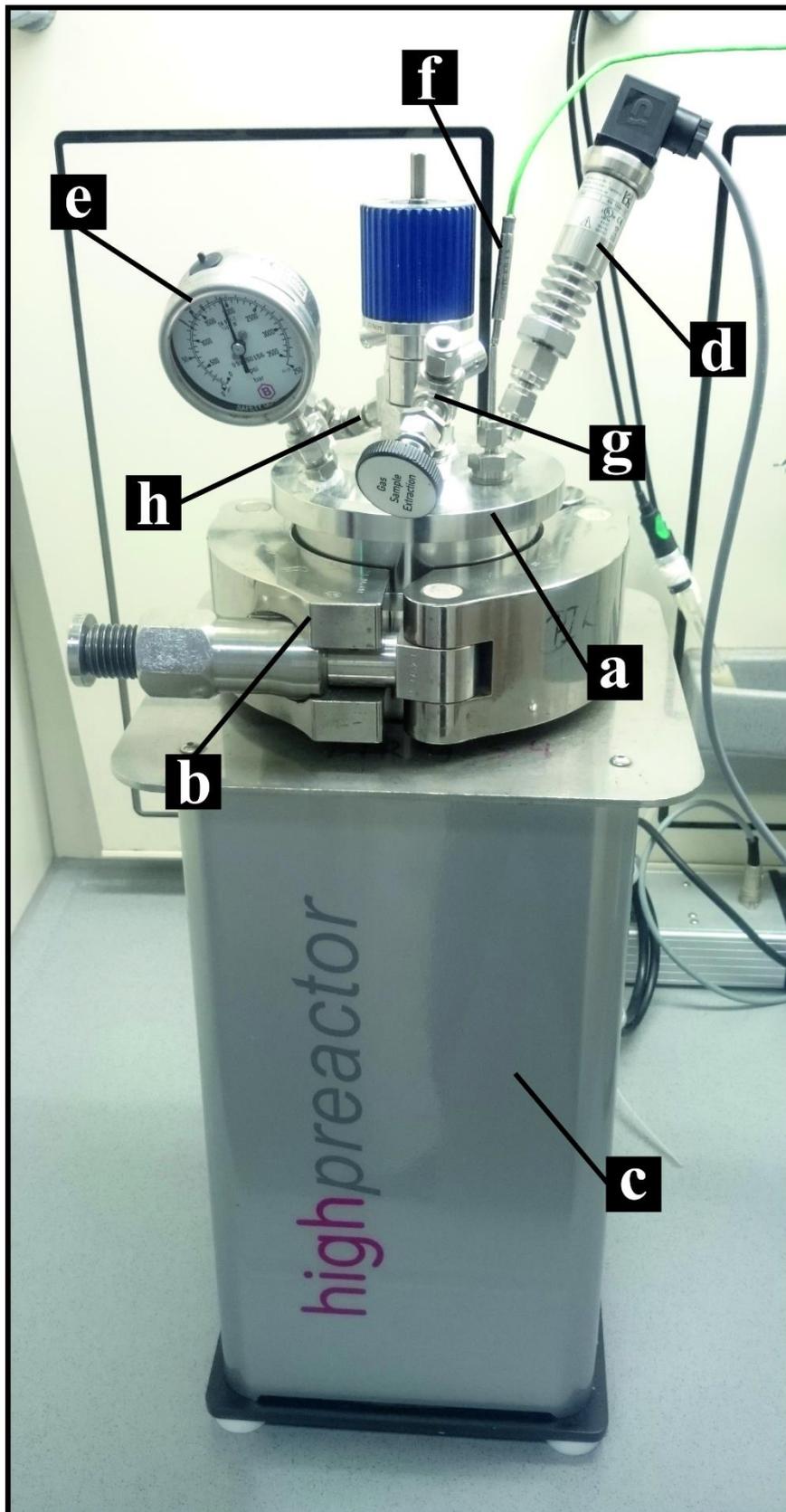
### 2.3.1 Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III Zement

Gemäß der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) wurden Mörtelnormprismen (160 mm x 40 mm x 40 mm, siehe Abbildung 14) und Mörtelzylinder (140 mm x 70 mm, siehe Abbildung 15) hergestellt. Die Proben wurden unterschiedlich lange hydratisiert und anschließend in einem Autoklaven (333 K, 16 MPa, chloridreiches Formationswasser) carbonatisiert. Die Konzentration des Formationswassers und die Zusammensetzung des Gases wurden variiert. Zylindrische Mörtelproben und ausgewählte Mörtelnormprismen wurden mit schwächer konzentriertem Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 23 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) und reinem  $\text{CO}_2$  (Westfalen AG; Reinheit: 4.5; 99,995 %) carbonatisiert (Svensson et al. 2018b, 2018d). Weitere Mörtelnormprismen wurden mit stärker konzentriertem Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) und  $\text{CO}_2$  mit ~70 ppm  $\text{SO}_2$  (Westfalen AG; Reinheit: 3.0; 99,9 %) und ~70 ppm  $\text{NO}_2$  (Westfalen AG; Reinheit: 1.8; 98 %) carbonatisiert (Svensson et al. 2018f). Da bei der Herstellung der Mörtelnormprismen immer drei Probenstücke aus einer Probenmischung entstehen, wurden diese direkt miteinander verglichen. Hierzu wurde ein Prisma zur Hydratation im Wasser belassen, ein Zweites zur weiteren Hydratation in Formationswasser gegeben und das Dritte im Autoklaven carbonatisiert. Um einen besonderen Fokus auf die Interaktion zwischen dem stärker konzentrierten Formationswasser und den Mörtelproben legen zu können, wurden auch Mörtelproben mit Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) anstelle von Wasser hergestellt. Diese wurden anschließend nicht in Wasser, sondern in Formationswasser

hydratisiert, bevor sie im Autoklaven carbonatisiert wurden. Eine Übersicht über die hergestellten Mörtelproben ist in Tabelle 10 im Anhang dargestellt.

Für die Carbonatisierung wurden Stahlautoklaven mit Teflonauskleidungen von der Firma Berghof Products + Instruments GmbH verwendet (Abbildung 25). Der Druck in den Autoklaven wurde mit einer ISCO-Pumpe der Firma Teledyne ISCO (Model 500D Syring pump) aufgebaut.

Nach der Carbonatisierung wurde die Druckfestigkeit der Mörtelnormprismen (Einaxial gemäß der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005, 2005) und das mechanische Verhalten der Mörtelzylinder (Triaxiale Kompressionsversuche, DGGT 1984) untersucht. Die Mikrostruktur und die Porenräume der Mörtelproben wurden mit einem Digitalmikroskop (VGX-5000) der Firma Keyence und im Zentrum für Werkstoffanalytik in Lauf (ZWL) am SEM analysiert.



**Abbildung 25:** Das für die Carbonatisierung der Mörtelproben verwendete Autoklavsystem. Das Autoklavsystem besteht aus dem eigentlichen Autoklavkörper (innerhalb der Heizung), Autoklavkopf (a), Verschlussgürtel (b), Heizung (c), digitaler (d) und analoger (e) Drucküberwachung, digitaler Temperaturüberwachung mittels Thermoelement (f), Ein- und

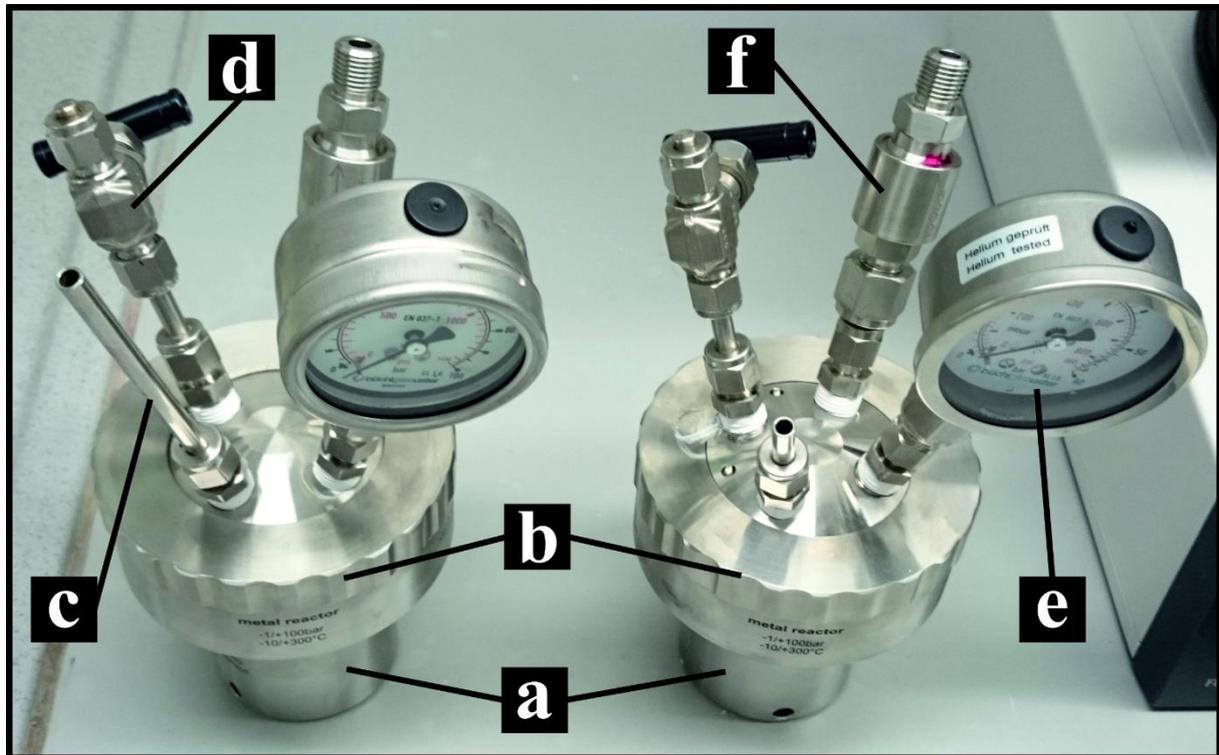
Auslassventil (g) und einer Zapfanlage (h) zur in-situ Entnahme von Formationswasserproben.

### **2.3.2 Carbonatisierung von Wollastonit (CSC)**

Die Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ -AA) wurde auf verschiedene Arten untersucht. Zunächst wurde die grundlegende Carbonatisierungsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (296 K, 323 K und 333 K) untersucht (Svensson et al. 2017, 2018a, 2018e). Anschließend wurden die Experimente bei gleichen Temperaturschritten mit einem bereinigten (HCl; 10 %) Wollastonitrohmaterial wiederholt (Svensson et al. 2018c, 2018e). Auf Basis der Ergebnisse dieser Experimente (Svensson et al. 2017, 2018a, 2018c, 2018e) wurde das Wollastonitrohmaterial auf unterschiedliche Art und Weise bereinigt (Salzsäure; 10 %, Essigsäure; 20 % und Temperatur; 1293 K), mit Zumischungen versehen und anschließend carbonatisiert (333 K, 24 h, 2 MPa  $\text{CO}_2$ -Druck) (Svensson et al. 2019a). Anschließend wurden die Bedingungen der Experimente an bei CCS zu erwartende Bedingungen angepasst (Svensson et al. 2019b). Hier wurde zunächst die Carbonatisierungsreaktion unter Einfluss von zwei unterschiedlich konzentrierten Formationswässern ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 23 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) untersucht. Anschließend wurden dem  $\text{CO}_2$  ~70 ppm  $\text{SO}_2$  und ~70 ppm  $\text{NO}_2$  beigemischt und die Carbonatisierungsreaktion mit dem stärker konzentrierten Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit untersucht (Svensson et al. 2019b).

Die Carbonatisierung von Wollastonit wurde in Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung der Firma Büchi AG durchgeführt (Abbildung 26). Mit 1 g Probenmaterial wurden 5 mL Flüssigkeit (vollentsalztes Wasser oder Formationswasser) vermischt und in den Autoklaven gegeben. Die Experimente wurden in der Regel bei 2 MPa durchgeführt. Eine Ausnahme bildet eine Experimentreihe, in der der Druck von 0,2 bis 5 MPa variiert wurde, um die Druckabhängigkeit der Carbonatisierungsreaktion zu untersuchen (Svensson et al. 2018a). Der Druck in den Autoklaven wurde mit einer ISCO-Pumpe der Firma Teledyne ISCO (Model 500D Syring pump) aufgebaut. Um die Autoklaven auf die richtige Temperatur zu bringen, wurden sie für die Versuchsdauer bei entsprechend eingestellter Temperatur in Trockenschränke gestellt. Edukte und Produkte wurden mit PXRD und DSC-TG/MS und die Mikrostruktur wurde mit Digitalmikroskopie und SEM untersucht.

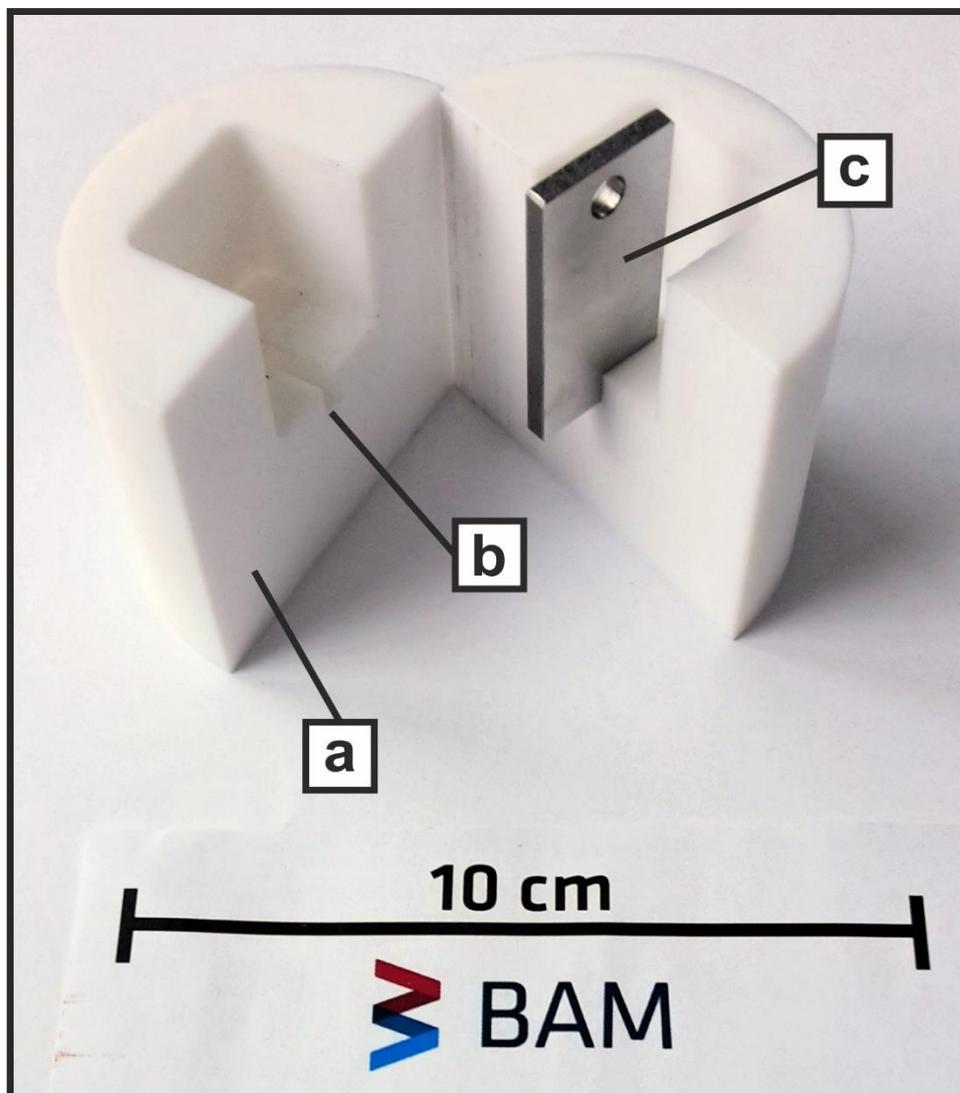
Eine Übersicht der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente mit Wollastonit ist in Tabelle 13 im Anhang dargestellt.



**Abbildung 26:** Die für die Carbonatisierung von Wollastonit verwendeten Autoklavsysteme. Ein Autoklavsystem besteht aus dem eigentlichen Autoklavkörper (a), Autoklavkopf (b), Schutzhülse für ein Thermoelement (c), Ein- und Auslassventil (d), analoger Drucküberwachung (e) und einer Berstscheibe (f).

### 2.2.3 Herstellung von Stahl-Wollastonit-Verbundproben

Im Zuge des Projektes wurden in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialwissenschaften (BAM) in Berlin Testkörper für Verbundproben hergestellt. Die BAM lieferte die hierfür nötigen Stahlproben (L485, DIN EN 10027-1:2016) und Formen (Abbildung 27). Die Formen wurden so angefertigt, dass sie anstelle der Teflonauskleidung in die Autoklaven (Abbildung 26) passten. In die Formen wurde eine Aussparung für die Stahlprobe gefräst, sodass der Stahl fest in der Form sitzt und ein Bereich des Stahls keinen Kontakt zu dem Bindemittel oder der CO<sub>2</sub>-Atmosphäre im Autoklaven hat.



**Abbildung 27:** Exemparisches Bild der von der BAM hergestellten Formen (a) mit einem Stahlplättchen (c; L485; DIN EN 10027-1) in der dafür vorgesehenen Aussparung (b). Das Bild wurde freundlicherweise von Dr.-Ing. Dirk Bettge (BAM) zur Verfügung gestellt.

Um die Proben nach der Carbonatisierung wieder aus der Form lösen zu können, wurde die Form sparsam mit einem Schal-Öl (Shell Omala S2 G 460) behandelt. Das Stahlplättchen wurde als erstes in die Form gegeben, bevor ein Wollastonit-Wasser-Gemisch eingefüllt wurde. Das Wollastonitrohmaterial wurde mit Wasser vermennt (w/z: 0,75) und anschließend in die Form gegeben. Der Druck in den Autoklaven wurde mit einer ISCO-Pumpe der Firma Teledyne ISCO (Model 500D Syringe pump) auf 2 MPa eingestellt. Hierfür waren ~25 mL CO<sub>2</sub> notwendig. Die Temperatur innerhalb der Autoklaven wurde erreicht, indem sie für die Versuchsdauer bei entsprechend eingestellter Temperatur (333 K) in einem Trockenschrank platziert wurden. Die Verbundproben wurden für 7 Tage im Autoklaven carbonatisiert und der Druck in den Autoklaven regelmäßig kontrolliert und bei Bedarf neu eingestellt.

## **3. Ergebnisse**

Der Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit unterteilt sich in zwei Unterkapitel. In Kapitel 3.1 werden die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an Mörtelproben aus einem CEM III und in Kapitel 3.2 werden die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an Wollastonit vorgestellt.

### **3.1 Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III**

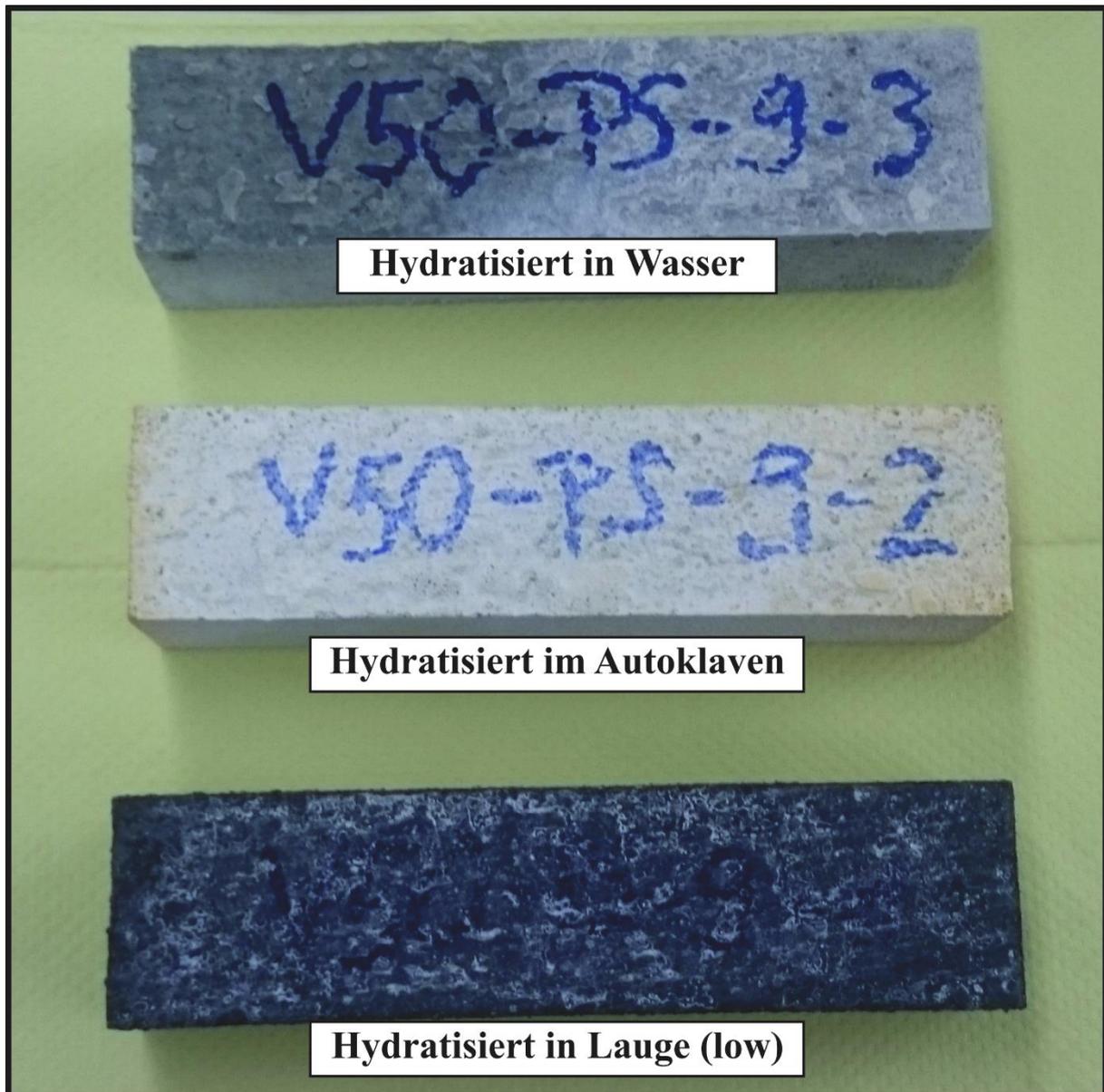
Es wurden Mörtelproben mit unterschiedlichen Geometrien (Zylindrische Form: 140 mm x 70 mm; Prismatische Form: 160 mm x 40 mm x 40 mm) in einem Autoklavsystem unter vom Projekt CLUSTER (2018) definierten Bedingungen carbonatisiert (333 K, chloridreiches Formationswasser, 16 MPa CO<sub>2</sub>-Druck). Die Zusammensetzung der chloridreichen Lauge und des CO<sub>2</sub> wurden im Zuge der Arbeit variiert. Die Carbonatisierung der Mörtelproben wurde als Form einer Alteration der Proben betrachtet (Svensson et al. 2018b, 2018c, 2019c).

#### **3.1.1 Schwächer konzentriertes Formationswasser und reines CO<sub>2</sub>**

In einer ersten Reihe von Experimenten wurden sowohl zylindrische als auch prismatische Mörtelproben im Autoklaven carbonatisiert. Das verwendete Formationswasser war schwach konzentriert (H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) und es wurde reines CO<sub>2</sub> verwendet. Die Proben verblieben für 35 Tage im Autoklaven, bevor die mechanischen Eigenschaften der Mörtelproben festgestellt wurden (Svensson et al. 2018b, 2018c, 2019c).

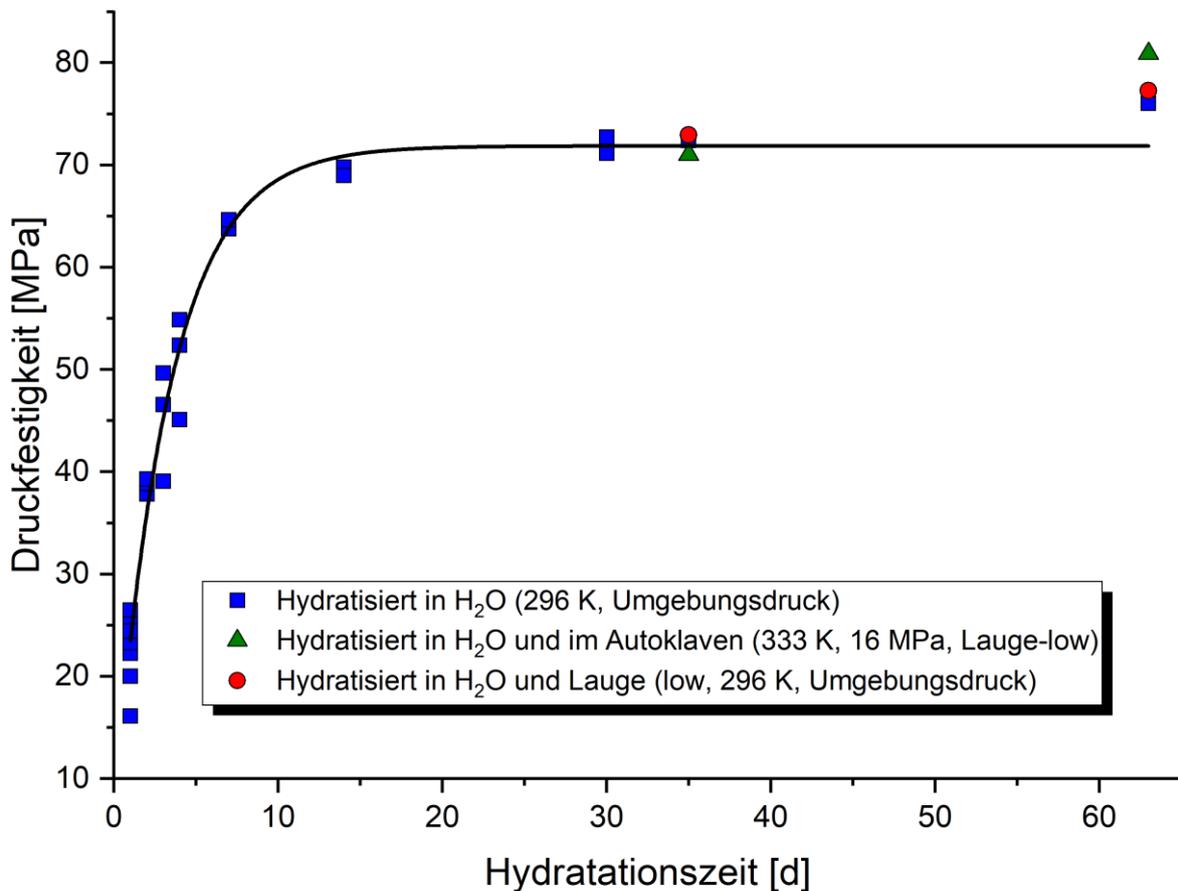
##### *3.1.1.1 Mörtelnormprismen*

Nach dem Aufenthalt im Autoklaven, in der Lauge (low) und im Wasser hatten sich die Probenkörper unterschiedlich verfärbt (Abbildung 28).



**Abbildung 28:** Vergleich der unterschiedlich behandelten Mörtelnormprismen. Farbliche Unterschiede sind erkennbar. Die Proben wurden für 36 Tage hydratisiert (V50-PS-9-3 in Wasser; V50-PS-9-2 im Autoklaven; V50-PS-9-1 in Lauge-low) (Svensson et al. 2018b).

An den Mörtelprismen wurde gemäß der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) die Druckfestigkeit festgestellt (Abbildung 29) und anschließend die Mikrostruktur untersucht (Abbildung 30, bis Abbildung 34). Bei der Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelprismen wurde kein Einfluss durch die Carbonatisierung festgestellt. Die Druckfestigkeit der Proben entwickelte sich analog zu den Referenzproben und des erwarteten Verlaufs (Abbildung 4 und Abbildung 29). Im Zuge eines Experiments wurde jeweils ein Mörtelnormprisma für 35 Tage im Autoklaven behandelt und ein weiteres für den gleichen Zeitraum in Lauge gelagert. Weder die Behandlung im Autoklaven, noch die Lagerung in der Lauge zeigten einen messbaren Einfluss auf die Druckfestigkeit der Mörtelnormprismen (Abbildung 29).

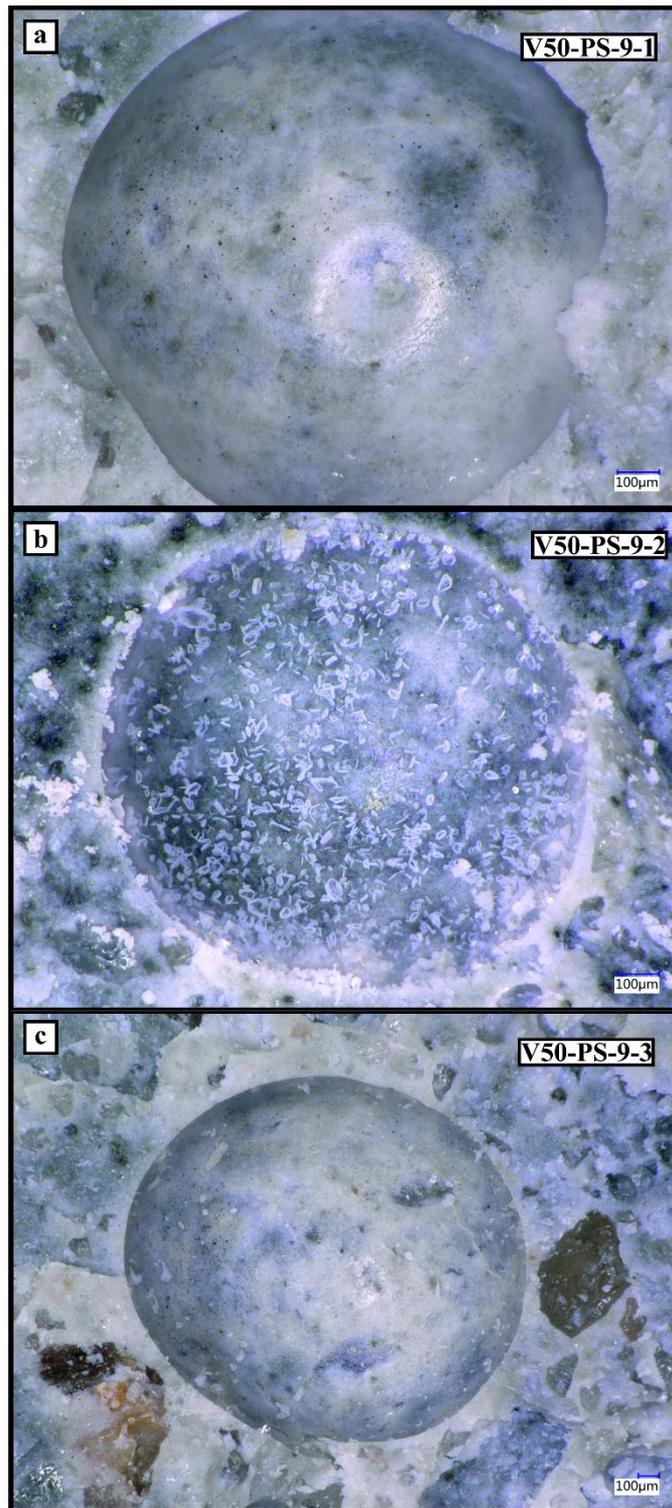


**Abbildung 29:** Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelnormprismen aus CEM III, bestimmt entsprechend der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005). Die schwarze Kurve zeigt die Entwicklung der Kontrollproben (blaue Quadrate) entsprechend der Norm. Die grünen Dreiecke stellen die Druckfestigkeit der, im Autoklaven behandelten, Proben dar. Die roten Kreise zeigen die Druckfestigkeit einer Kontrollgruppe von Mörtelnormprismen an, die in Lauge (H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) hydratisierten (Svensson et al. 2018b).

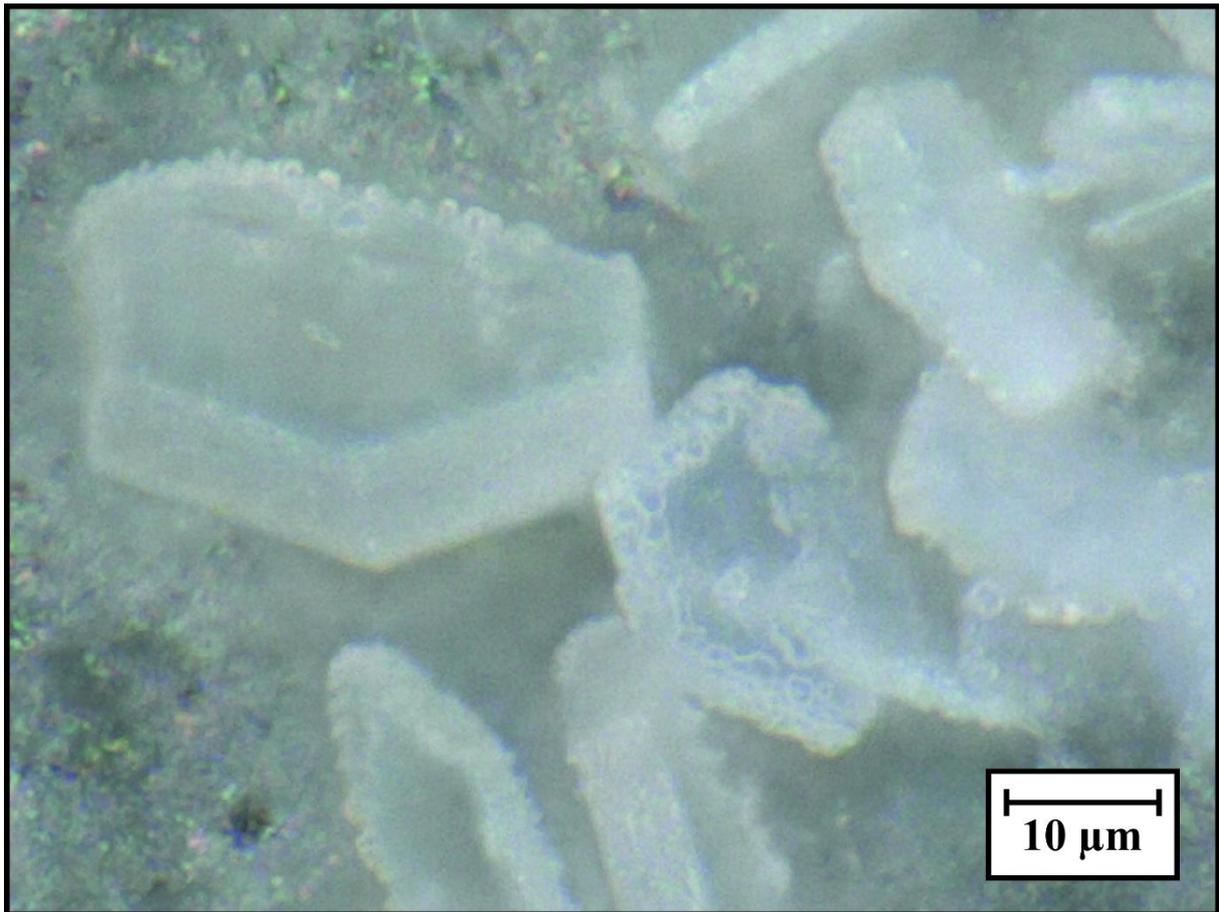
Im Anschluss an die Feststellung der Druckfestigkeit, wurde anhand von Bruchstücken aus dem Inneren der Mörtelnormprismen die Mikrostruktur der Proben untersucht. Im Inneren zeigten die Proben keine farblichen Unterschiede mehr (Abbildung 30). In Porenräumen der Bruchstücke wurden pseudo-hexagonale Plättchen gefunden (Abbildung 31 und Abbildung 32). Die Plättchen waren nur in den Poren der Proben zu finden, die im Autoklaven behandelt wurden. Die Poren in allen hergestellten Prüfkörpern sind groß (Durchmesser: ~1 mm). Dies ist auf die Probenherstellung zurückzuführen, die nach der Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) erfolgte. Die Norm soll eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Druckfestigkeitsbestimmung bewirken und nimmt keine weitere Optimierung an der Verdichtung der Probe vor. In der Anwendung würde die Mörtelherstellung in dieser Hinsicht weiter optimiert werden.



**Abbildung 30:** Bruchstücke aus den Zentren der Mörtelnormprismen (V50-PS-9-1, V50-PS-9-2, V50-PS-3) nachdem die Druckfestigkeit festgestellt wurde. An diesen Bruchstücken wurde die Mikrostruktur untersucht (Svensson et al. 2018b).

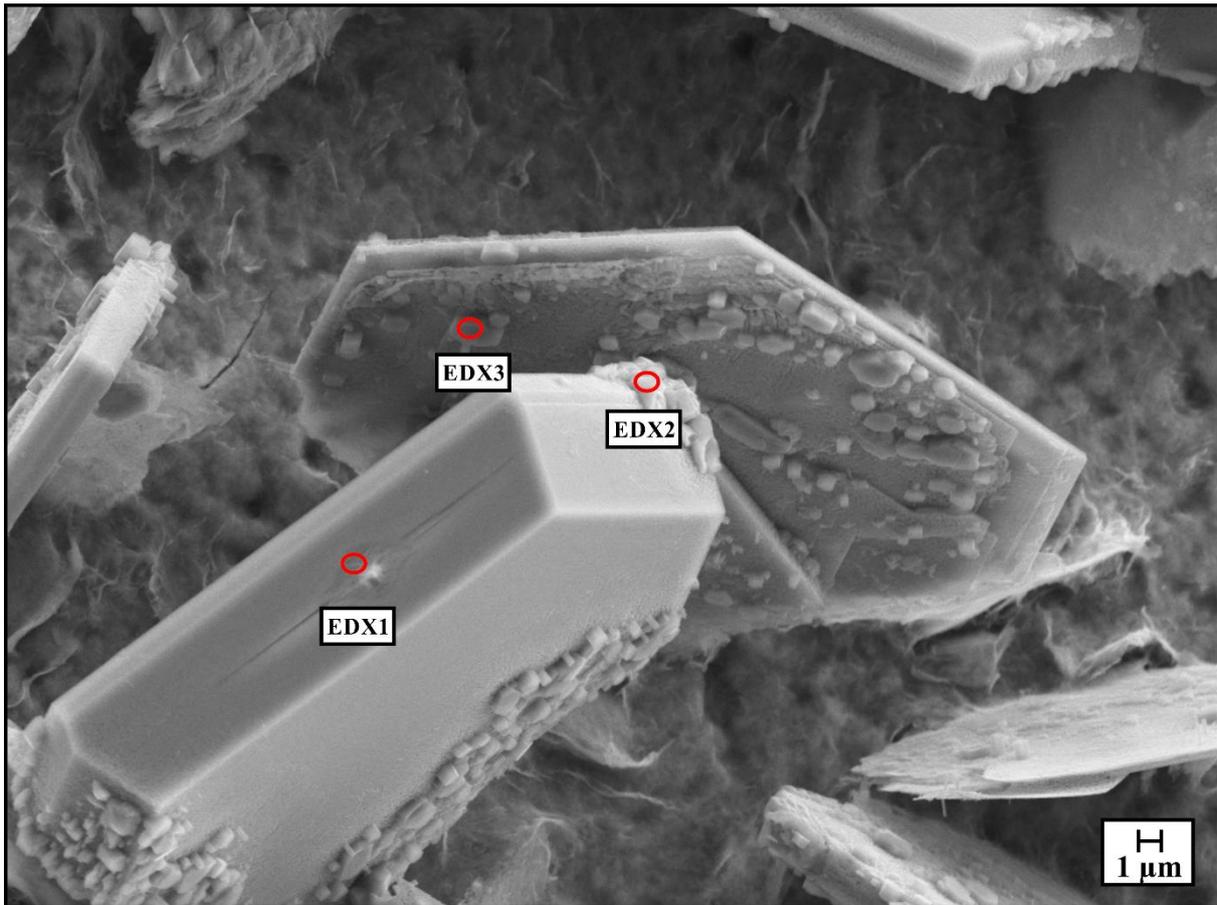


**Abbildung 31:** Vergleich repräsentativer Poren aus Bruchstücken der unterschiedlich behandelten Mörtelnormprismen (a: V50-PS-9-1; b: V50-PS-9-2; c: V50-PS-9-3). Nur Poren in Mörtelnormprisma V50-PS-9-2 (Autoklav) zeigen eine deutliche Füllung (Abbildung aus Svensson et al. 2018b).



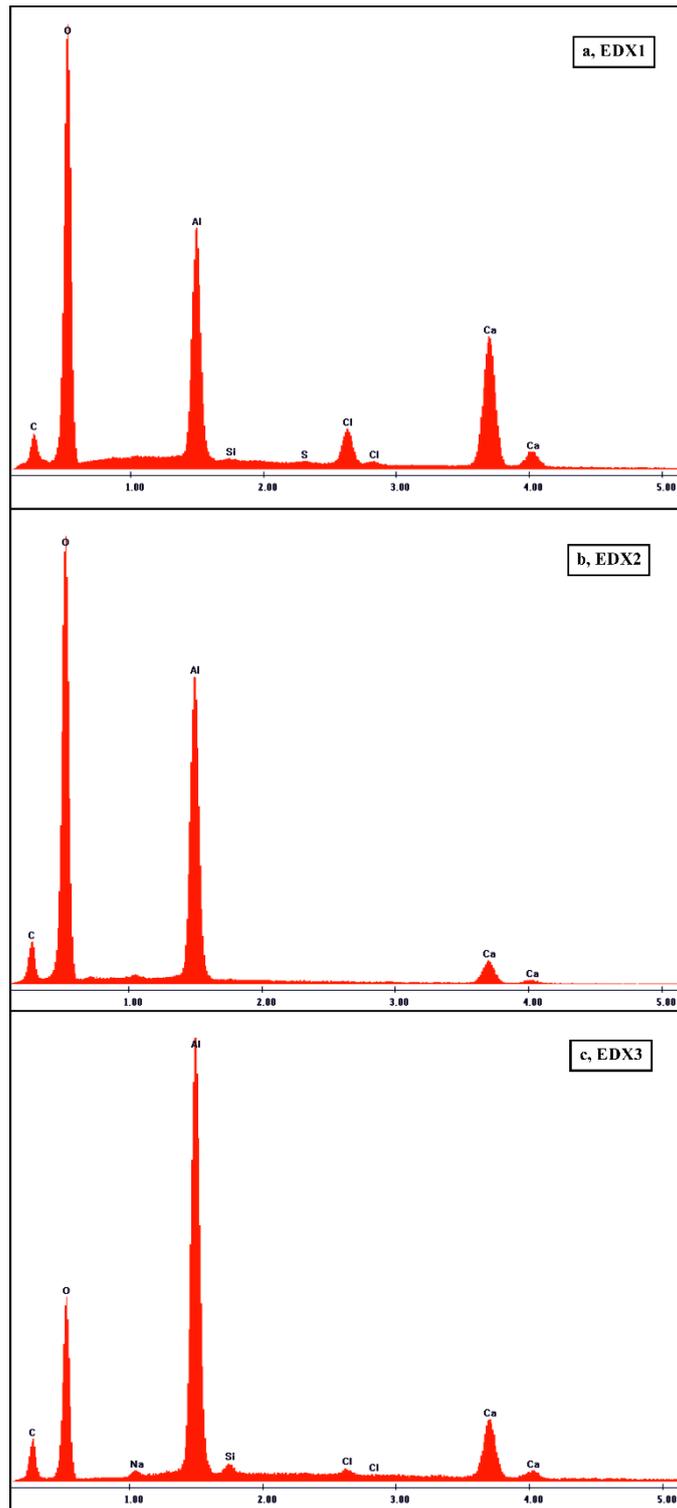
**Abbildung 32:** Pseudohexagonale Plättchen im Inneren einer Pore aus V50-PS-9-2. Die Vergrößerung beträgt x2000.

Die Proben wurden anschließend am Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung 33 und Abbildung 34).



**Abbildung 33:** SEM-Aufnahme der pseudo-hexagonalen Plättchen mit den EDX-Messpunkten (Abbildung 30). Durch die EDX-Messungen konnte festgestellt werden, dass es sich um Hydrocalumit handelte (Abbildung aus Svensson et al. 2019c). Diese SEM-Aufnahme entstand im Zentrum für Werkstoffkunde in Lauf (ZWL).

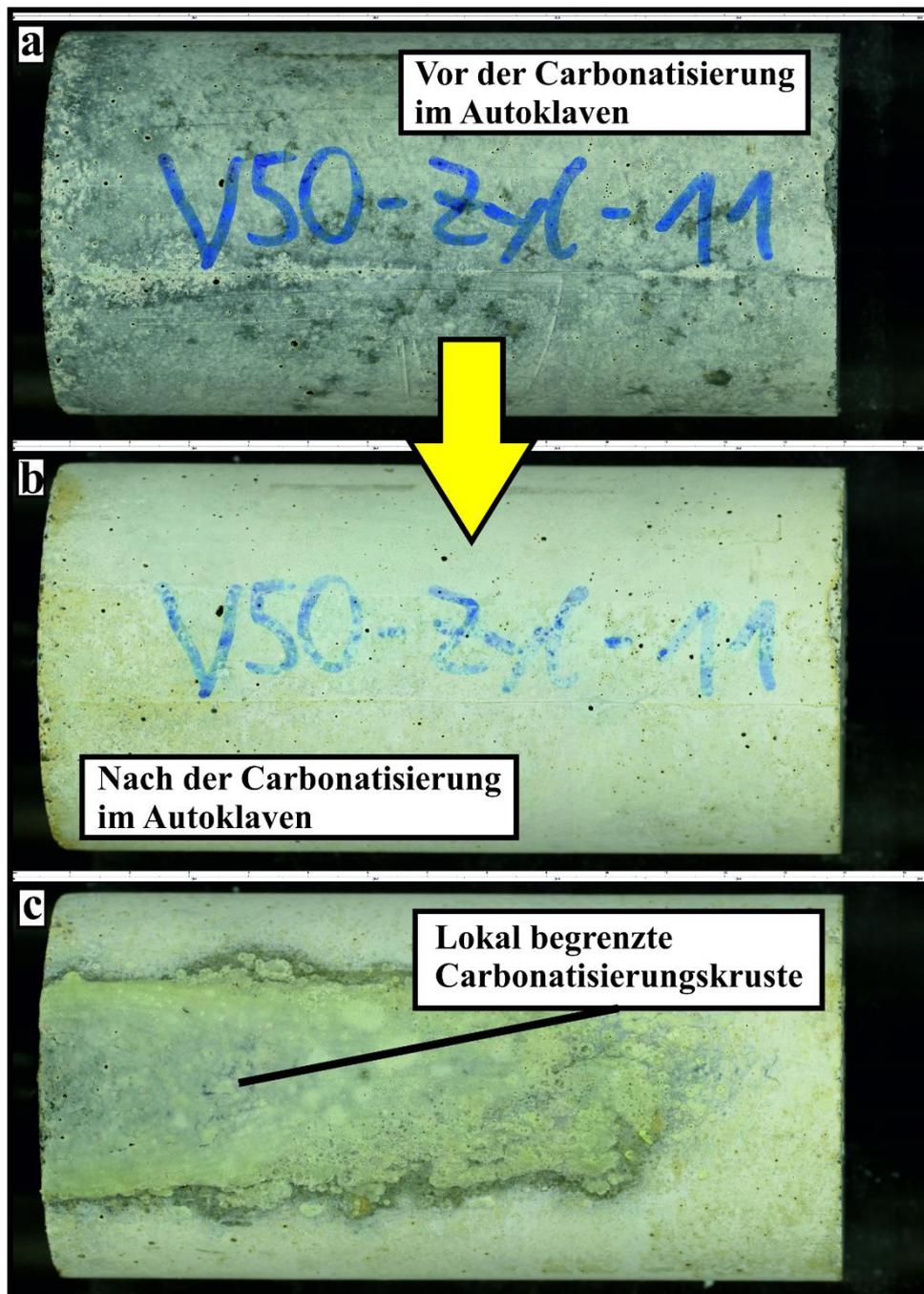
Die EDX-Messungen (Abbildung 34) zeigten unterschiedliche chemische Zusammensetzungen. Die Messung ‚EDX1‘ (Abbildung 34a) zeigte Gehalte von Aluminium, Calcium und Chlor. Diese Messergebnisse bestätigen, dass es sich bei den Plättchen um Hydrocalumit ( $[\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][\text{Cl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{1,6}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); Sacerloti & Passaglia 1988) handelt. Die Messung ‚EDX2‘ (Abbildung 34b) zeigte kein Chlor und im Vergleich zur Messung ‚EDX1‘ einen höheren Aluminium-Peak sowie einen kleineren Calcium-Peak. Die Messung ‚EDX3‘ (Abbildung 34c) zeigte eine kleine Präsenz von Chlor und im Vergleich zur Messung ‚EDX1‘ einen höheren Aluminium-Peak sowie einen kleineren Calcium-Peak. Zusätzlich konnten Silizium und Natrium nachgewiesen werden. Die kleinen, aufgewachsenen Aggregate (Abbildung 33, EDX2 und EDX3) wiesen eine höhere Aluminiumkonzentration auf als die Plättchen. Dies deutet auf Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) hin. Dieses bildet sich, wenn das System Ca-untersättigt ist.



**Abbildung 34:** EDX-Messungen an den pseudohexagonalen AFm-Phasen (Hydrocalumit). Die Messpunkte sind in Abbildung 33 markiert (Abbildung aus Svensson et al. 2019c). Diese EDX-Messungen entstanden im Zentrum für Werkstoffkunde in Lauf (ZWL).

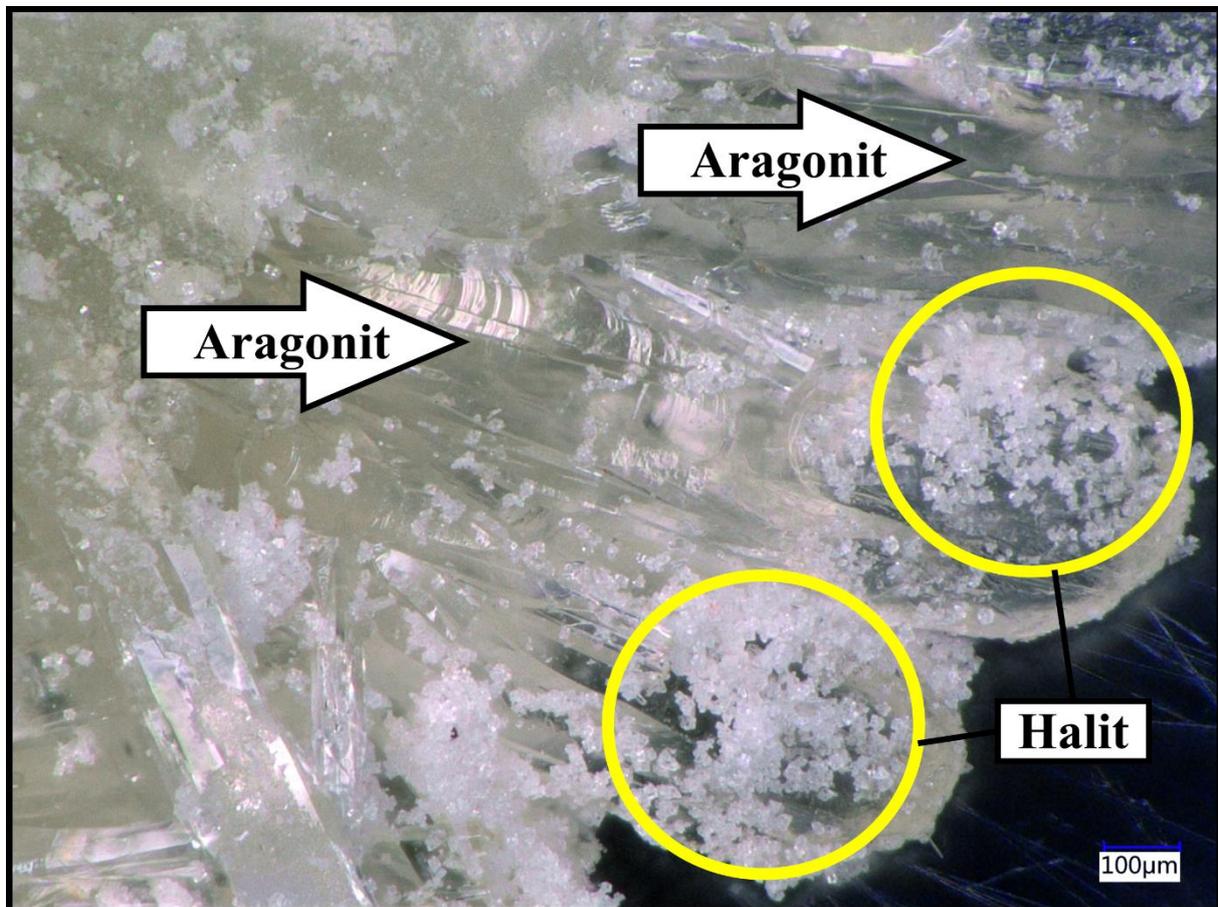
### 3.1.1.2 Zylindrische Mörtelproben

Die Mörtelzylinder zeigten, wie die Mörtelnormprismen auch, farbliche Unterschiede nach der Behandlung im Autoklaven (Abbildung 35). An der Außenseite der Zylinder hatte sich zudem eine lokal begrenzte Kruste (Abbildung 35c und Abbildung 36) aus Aragonit (~92 %), Calcit (~3 %) und Halit (~5 %) gebildet.



**Abbildung 35:** Aufnahmen von zylindrischen Mörtelproben vor (a) und nach (b und c) der Carbonatisierung im Autoklaven. Eine mit bloßem Auge sichtbare Carbonatisierungskruste war lokal auf die Oberfläche der Probenkörper begrenzt (Svensson et al. 2018b).

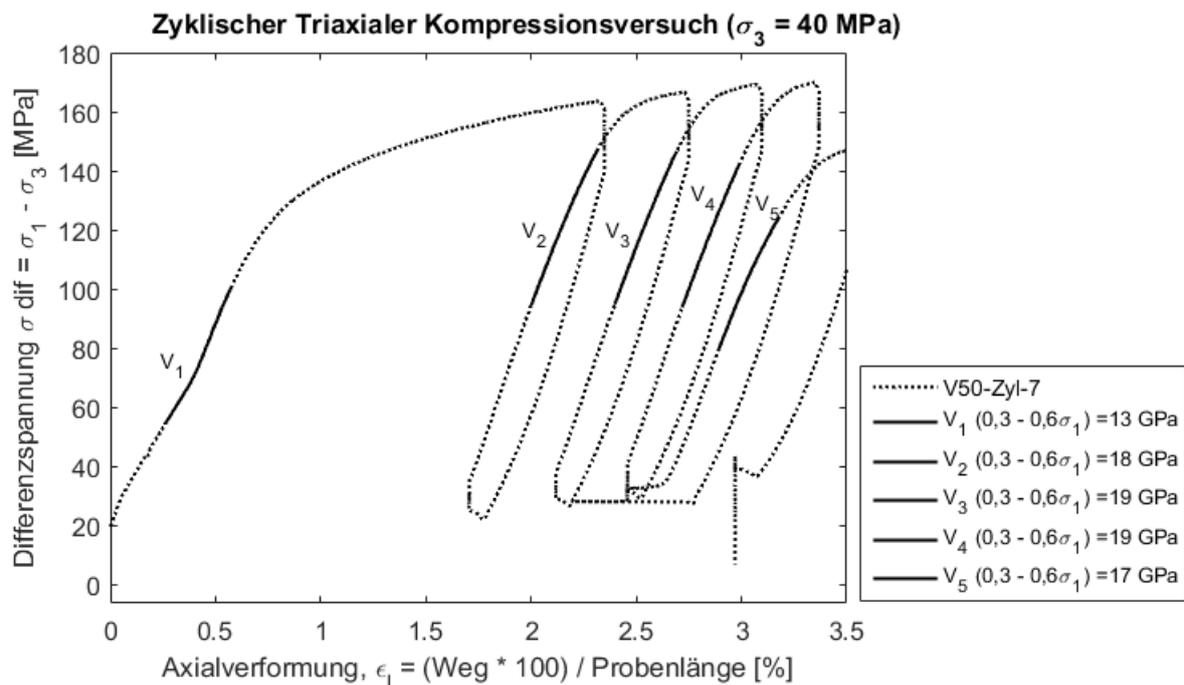
Die Carbonatisierungskruste zeigte unter dem Digitalmikroskop von Keyence (VHX-5000) wohlgeformte Aragonitkristalle, bedeckt mit Körnern aus Halit (Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Mikroskopische Aufnahme der, sich auf der Oberfläche der zylindrischen Mörtelproben, gebildeten Carbonatisierungskruste (Abbildung 27c). Es sind klare Aragonitkristalle (Pfeile) bedeckt mit Körnern aus Halit (gelbe Kreise) zu sehen (Svensson et al. 2018b).

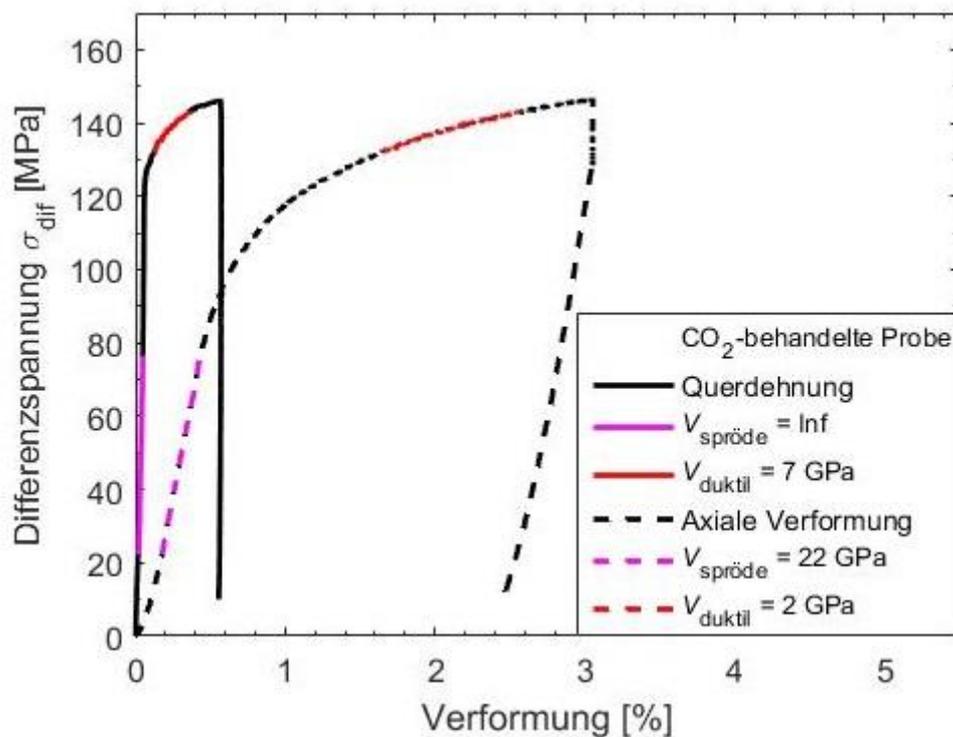
Die Ergebnisse eines mehrstufigen, triaxialen Druckversuchs (siehe Abbildung 3), mit der Differentialspannung ( $\sigma_{diff} = \sigma_1 - \sigma_3$ ) als Funktion der axialen Dehnung ( $V_1$ ) sind in Abbildung 37 gezeigt. Das Verformungsmodul  $V$  wurde nach dem Gesetz von Hook, bei einer standardisierten, axialen Spannungs-Dehnungskurve zwischen 30 und 60 % (Abbildung 37, schwarze Linien) für jeden Belastungsschritt bestimmt. Die Spannungs-Dehnungskurve zeigte deutlich zwei unterschiedliche Verformungsbereiche während des ersten Belastungsschritts (Abbildung 37,  $V_1$ ). Der erste Bereich war spröde, wo Spannung und Dehnung schnell mit einer hohen Verformbarkeit anstiegen. Nachdem die Probe eine erhebliche Druckfestigkeit (ungefähr  $\sigma_1 = 140$  MPa) erreicht hatte, zeigte der Probenkörper eine plastische Verformbarkeit, wo der Axialdruck sehr langsam anstieg und die Verformung des Probenkörpers vorwiegend in radialer Richtung stattfand. Diese gut entwickelte Plastizität

der intakten (unbeschädigten) Mörtelproben ist ein außergewöhnliches Merkmal der mechanischen Eigenschaften von Zementmörtelproben. Diese mechanischen Eigenschaften deuten auf ausgeprägte Kapazitäten für das Anpassen der inneren Struktur und Belastungsstabilität der Proben hin, welche zu einer hohen Restfestigkeit führt. Das duktile Verhalten der Mörtelproben wurde allerdings nur während des ersten Belastungsschritts beobachtet. Die Spannungs-Dehnungskurven der folgenden Belastungsschritte zeigten ein sprödes Verhalten (Abbildung 37;  $V_2, V_3, V_4, V_5$ ). Die Änderung im mechanischen Verhalten der Mörtelproben könnte auf die zwischenzeitliche Ent- und die darauffolgende erneute Belastung zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu den Mörtelproben zeigten Bundsandsteinproben eine Abnahme der maximalen Axialspannung vor dem Bruchpunkt und bei steigendem Porendruck ( $pf$ ) einen für Geomaterialien typischen Schwächungseffekt durch Porenflüssigkeit (Feitosa Menezes et al. 2018).



**Abbildung 37:** Differenzspannung gegen axiale Dehnung geplottet. Die Daten stammen von einem triaxialen Druckversuch mit fünf Belastungs- und Entlastungsschritten an einem Mörtelzylinder. Die durchgezogenen, schwarzen Linien zeigen den Bereich zwischen 30 und 60 % der axialen Spannungs-Dehnungskurve, in dem das Verformungsmodul berechnet wurde. Während des Druckversuchs war der Umgebungsdruck ( $\sigma_3$ ) konstant bei 40 MPa und der Porendruck konstant bei 16 MPa (Messung durchgeführt von MSc. Flora Feitosa Menezes, Abbildung aus Svensson et al. 2018b).

Das plastische Verhalten der Mörtelproben konnte, anhand des Radialversatzes, sowohl an unbehandelten (nur hydratisiert) als auch an behandelten (nach Hydratation im Autoklaven) Proben beobachtet werden. In Abbildung 38 sind die Radial- und Axialversätze eines mit CO<sub>2</sub> behandelten Mörtelzylinders präsentiert. Der triaxiale Druckversuch wurde bei 40 MPa Umgebungsdruck und 16 MPa Porenflüssigkeitsdruck durchgeführt. Auch nach dem mechanischen Versagen der Proben zeigten die Prüfkörper keine typischen Bruchmuster, wie zum Beispiel Scherbrüche. Dennoch zeigen die Mörtelproben sowohl eine ausgeprägte laterale Verschiebung als auch ein deutliches Verformungsmodul für die radiale Belastung ( $V_{\text{duktil}}$ ).

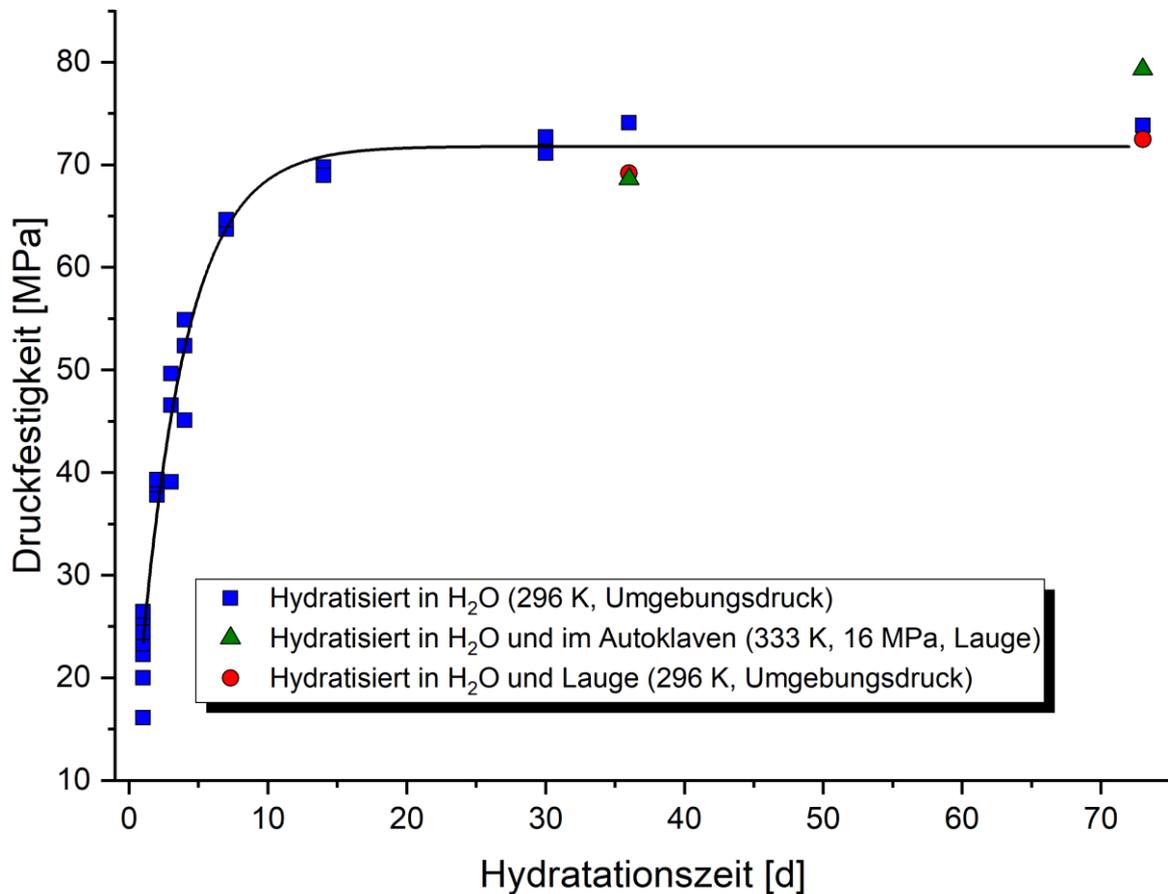


**Abbildung 38:** Die Differentialspannung wurde gegen Radial- und Axialdehnung geplottet. Die Daten stammen aus einem ersten Belastungsschritt eines triaxialen Druckversuchs an einem intakten Mörtelprüfkörper. Die Mörtelproben zeigten zwei Deformationsbereiche unter triaxialer Spannung: ein ausgeprägt sprödes Verhalten ( $V_{\text{spröde}}$ ) gefolgt von einer duktilen (plastischen) Verformung ( $V_{\text{duktil}}$ ). Die duktile Verformung erfolgt hauptsächlich in radialer Richtung. Der Wert für  $V_{\text{spröde}}$  konnte nicht berechnet werden und ist als unendlich (Inf) markiert (Messung durchgeführt von MSc. Flora Feitosa Menezes, Abbildung aus Svensson et al. 2018b).

### **3.1.2 Hoch konzentriertes Formationswasser und CO<sub>2</sub> mit Begleitstoffen**

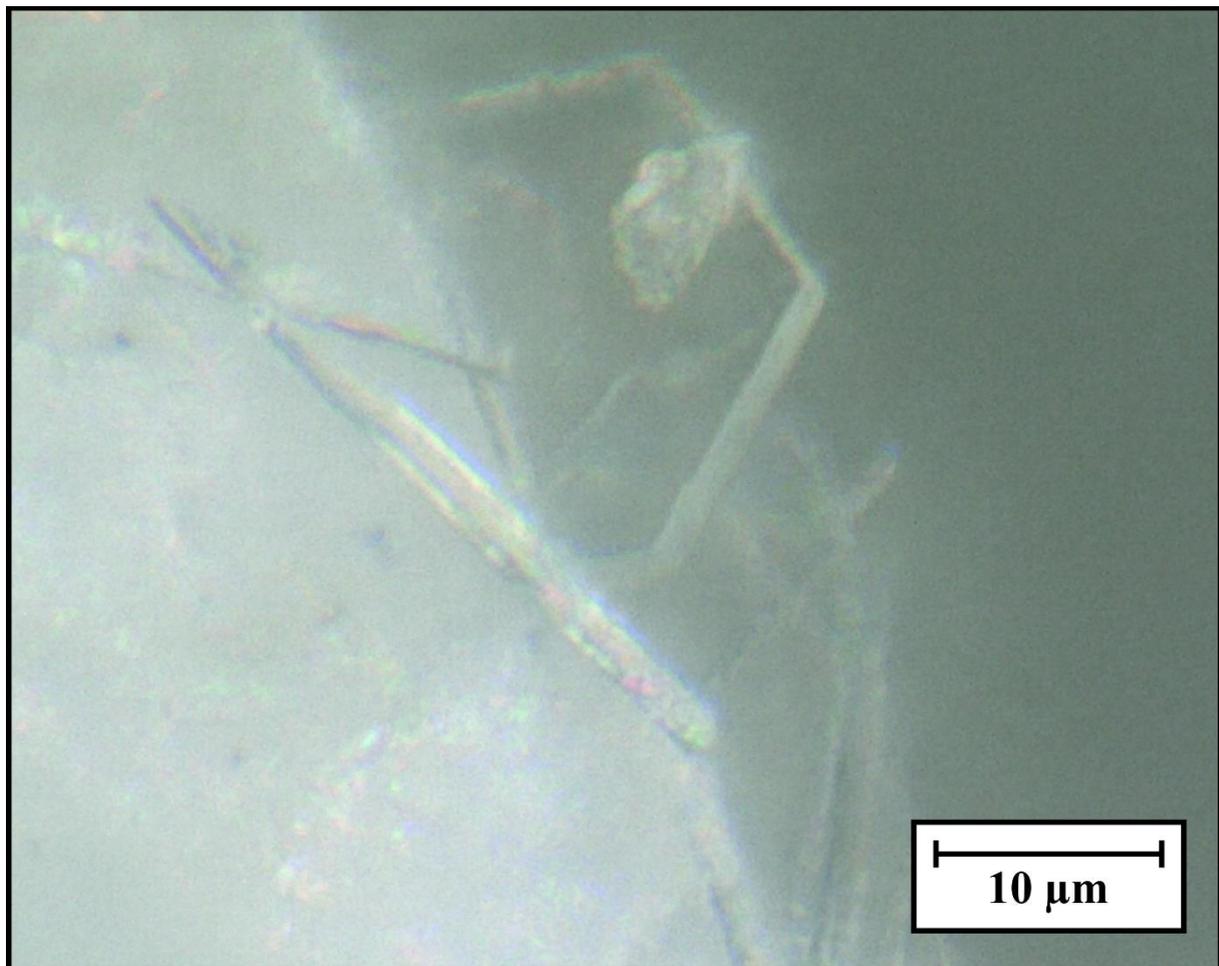
Nachdem die Behandlung der Mörtelproben aus CEM III im Autoklaven mit schwächer konzentriertem Formationswasser (H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) und reinem CO<sub>2</sub> vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf die Stabilität der Mörtelproben zeigte, wurden die Bedingungen an das Szenario des CLUSTER-Projekts angepasst. Die Konzentration des Formationswassers wurde erhöht (H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) und dem CO<sub>2</sub> Begleitstoffe in Form von SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> (jeweils ~70 ppm) zugemischt. Für die Carbonatisierungsexperimente wurden Mörtelnormprismen hergestellt und im Autoklaven für 35 Tage carbonatisiert. Es wurden zwei Probenreihen hergestellt. Zunächst nach Norm (DIN EN 196-1:2005), mit vollentsalztem Wasser und anschließend mit Formationswasser an Stelle des vollentsalzten Wassers (Svensson et al. 2019c).

Die erste Versuchsreihe zeigte keine messbaren Abweichungen der behandelten Proben von der erwarteten Kurve (Abbildung 39).



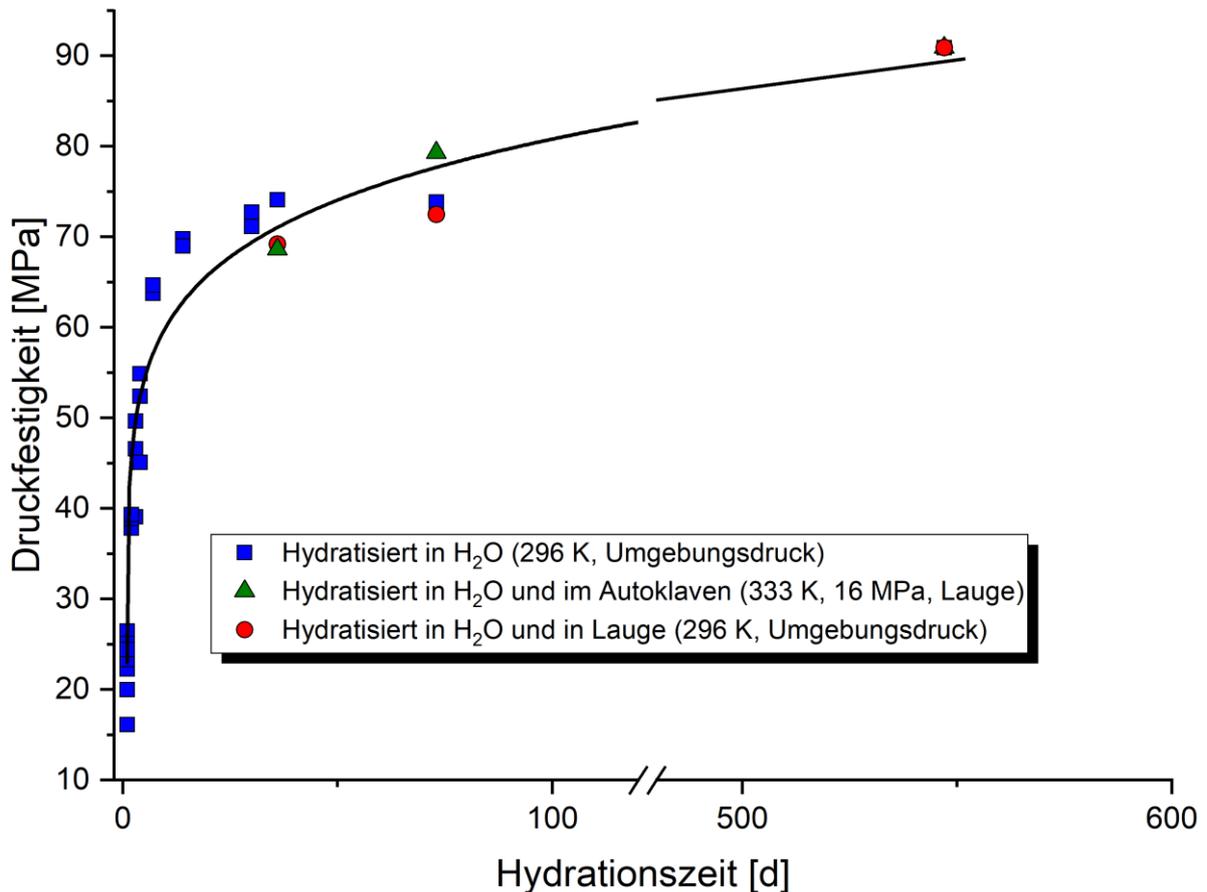
**Abbildung 39:** Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelnormprismen aus CEM III, bestimmt entsprechend der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005). Die schwarze Kurve zeigt die Entwicklung der Kontrollproben (blaue Quadrate) entsprechend der Norm. Die grünen Dreiecke stellen die Druckfestigkeit der, im Autoklaven, behandelten Proben dar. Die roten Kreise zeigen die Druckfestigkeit einer Kontrollgruppe von Mörtelnormprismen an, die in Lauge ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$  und 5 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) hydratisierten (Svensson et al. 2019c).

Analog zu den in Kapitel 3.1.1 (siehe Abbildung 30 bis Abbildung 32) beschriebenen Mörtelnormprismen wurde die Mikrostruktur der Proben im Anschluss an die Feststellung der Druckfestigkeit untersucht. In den Poren der im Autoklaven behandelten Mörtelproben wurden pseudohexagonale Hydrocalumite ( $[\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][\text{Cl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{1,6}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); Sacerloti & Passaglia 1988) beobachtet (Abbildung 40). Sacerloti und Passaglia (1988) beschrieben den Hydrocalumit auf Basis von Untersuchungen an mehreren Fundorten als ternäres System mit den Endgliedern  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  -  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Abbildung 40:** Pseudohexagonale Hydrocalumite im Inneren einer Pore aus V50-PS-11-2. Das Mörtelprisma wurde im Autoklaven carbonatisiert (333 K, 16 MPa, 35 Tage). Die Vergrößerung beträgt x3000.

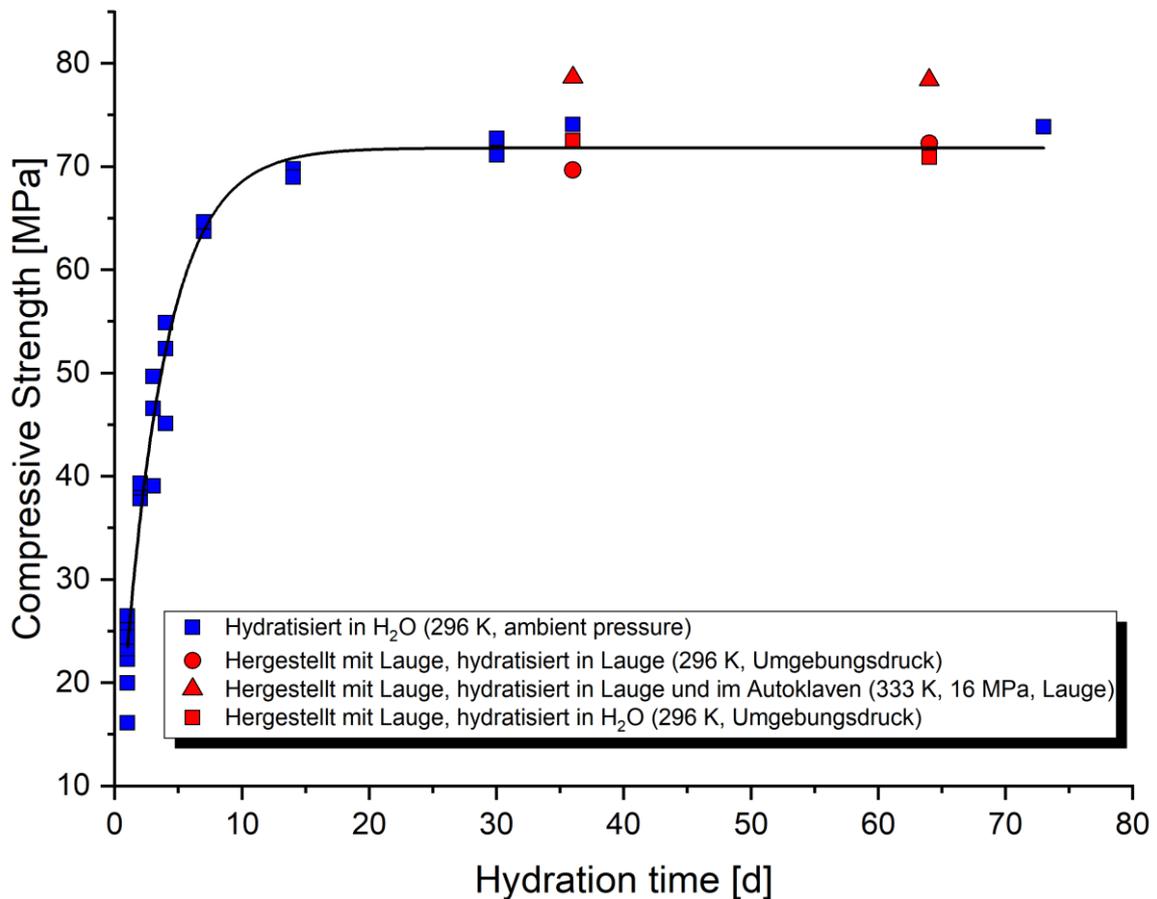
Im Anschluss an die Carbonatisierungsexperimente an jungen (zum Zeitpunkt des Experimentstarts 1 - 28 Tage alt) Mörtelnormprismen, wurde auch ein altes (zum Zeitpunkt des Experimentstarts 511 Tage alt) Set Mörtelnormprismen carbonatisiert und anschließend auf ihre Druckfestigkeit untersucht. Die Druckfestigkeit der Mörtelproben zeigte keinen Einfluss durch Carbonatisierung (Abbildung 41).



**Abbildung 41:** Druckfestigkeit von CEM III Mörtelnormprismen nach verschiedenen Hydrationszeitpunkten (an der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) orientiert) und variierten Hydrationsbedingungen (normale Hydratation in Wasser, blaue Quadrate; Hydratation in Formationswasser = Lauge, rote Kreise; Hydratation im Autoklaven, grüne Dreiecke) (Svensson et al. 2019c).

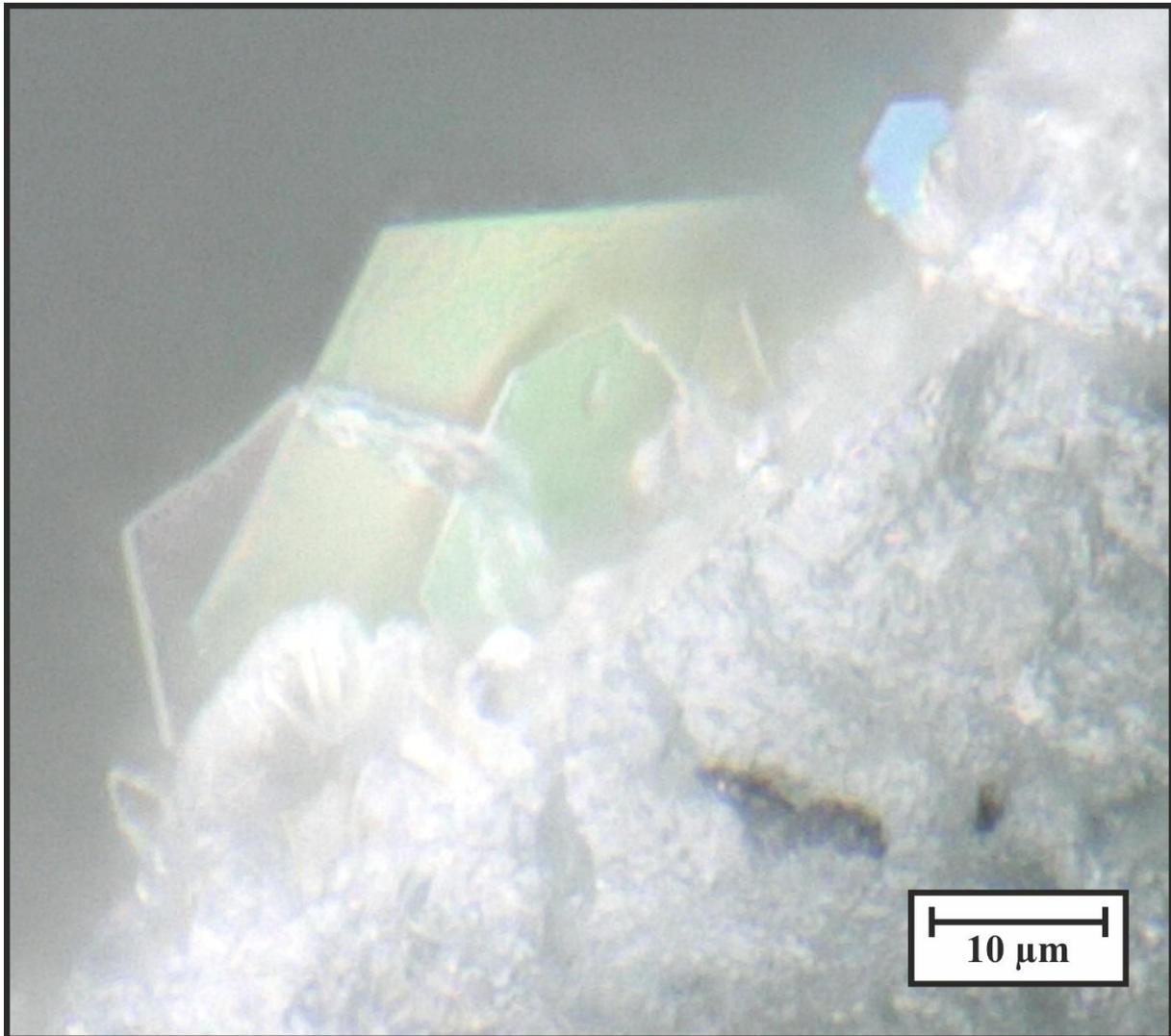
Um den Einfluss von dem Formationswasser auf die Druckfestigkeit der Mörtelnormprismen näher untersuchen zu können, wurden Mörtelprismen mit Formationswasser (H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) anstelle von vollentsalztem Wasser hergestellt, hydratisiert und anschließend carbonatisiert. Von den jeweils hergestellten Prismen aus einem Set, wurde ein Prisma nach der Entschalung in Wasser und eines in Formationswasser (Lauge) gelagert. Das dritte Prisma wurde in den Autoklaven überführt und für 35 Tage carbonatisiert. Nach der Carbonatisierung wurde die Druckfestigkeit der Mörtelprismen festgestellt (Abbildung 42). Die Druckfestigkeiten der mit Formationswasser (Lauge)

hergestellten Mörtelprismen folgten der Kurve der Referenzproben, welche nach der Norm (DIN EN 196-1:2005, 2005) hergestellt wurden und zeigten keinen messbaren Einfluss der Lauge oder der Carbonatisierung auf die Druckfestigkeit (Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Druckfestigkeit von CEM III Mörtelnormprismen nach verschiedenen Hydratationszeitpunkten (an der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 orientiert) und variierten Hydratationsbedingungen (Herstellung mit vollentsalztem Wasser und normale Hydratation in Wasser: blaue Quadrate; Herstellung mit Formationswasser = Lauge und anschließende Hydratation in Wasser: rote Quadrate; Herstellung mit Lauge und anschließende Hydratation in Lauge: rote Kreise; Herstellung mit Lauge und anschließende Hydratation im Autoklaven: rote Dreiecke) (Svensson et al. 2019c).

Die Mikrostruktur der Mörtelprismen wurde mittels digitaler Mikroskopie (Keyence VHX-5000) untersucht. In den Poren der im Autoklaven carbonatisierten Mörtelprismen wurden pseudo-hexagonale Hydrocalumite ( $[\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][\text{Cl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{1,6}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); Sacerloti & Passaglia 1988) beobachtet (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** Pseudo-hexagonale Hydrocalumite im Inneren einer Pore aus V50-PS-13-2. Das Mörtelprisma wurde mit Formationswasser hergestellt und im Autoklaven carbonatisiert (333 K, 16 MPa, 35 Tage). Die Vergrößerung beträgt x3000.

## 3.2 Carbonatisierung von Wollastonit

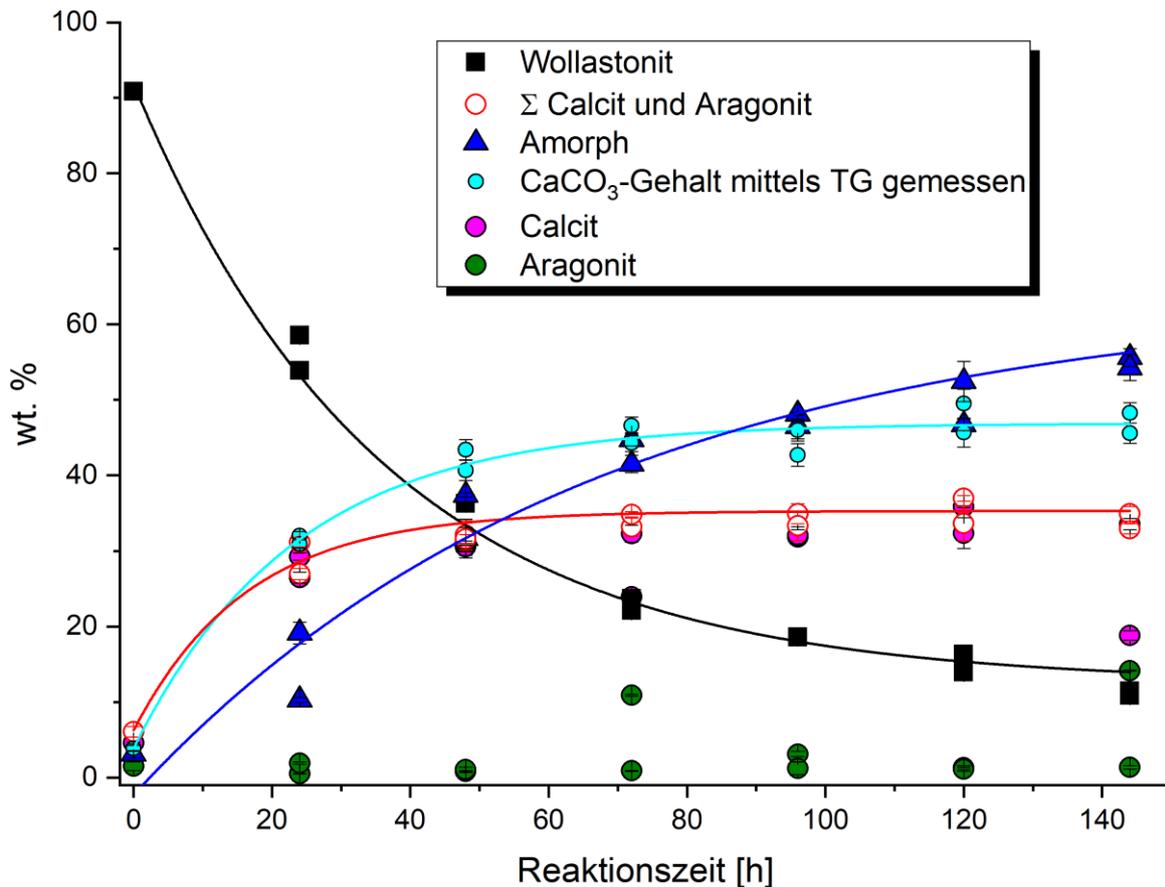
Um den möglichen Einsatz von Wollastonit als CS-Zement zur Versiegelung von Bohrlöchern in CCS zu prüfen wurde in mehreren Etappen vorgegangen. Zunächst wurde die Carbonatisierung von unbehandeltem Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) untersucht (Kapitel 3.2.1, Svensson et al. 2018a). In einer zweiten Experimentreihe wurde das Wollastonitrohmaterial mit Salzsäure (10 %) behandelt, um bereits vorhandenes Calciumcarbonat aus dem Material zu entfernen und ein gereinigtes Ausgangsmaterial zu schaffen. Das behandelte Rohmaterial wurde anschließend im Autoklaven carbonatisiert (Kapitel 3.2.2, Svensson et al. 2018c) und untersucht. Basierend auf den Ergebnissen dieser beiden Experimentreihen wurde das Wollastonitrohmaterial auf verschiedene Weisen (Salzsäure, Essigsäure und Temperatur) behandelt, damit von bereits vorhandenem Calciumcarbonat gereinigt und anschließend carbonatisiert (Kapitel 3.2.3, Svensson et al. 2019a). Durch Zugabe von potentiellen Keimkristallen (Calcit, Aragonit und carbonatisierter Wollastonit) wurden zusätzliche Faktoren untersucht, die Einfluss auf die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit nehmen können. Schließlich wurde der Einfluss von chloridreichem Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$  und 5 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) und Begleitstoffen ( $\sim 70$  ppm  $\text{SO}_2$  und  $\sim 70$  ppm  $\text{NO}_2$ ) im  $\text{CO}_2$  auf die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonitrohmaterial untersucht (Kapitel 3.2.4, Svensson et al. 2019b). Die Carbonatisierung von Wollastonit ist nicht als Alteration, sondern Erhärtungsreaktion des Bindemittels betrachtet worden.

### 3.2.1 Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial bei unterschiedlichen Temperaturen

Um die Carbonatisierungsreaktion von dem verwendeten Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ , Kapitel 2.2.2) zu untersuchen, wurde eine Reihe von Experimenten bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Temperatur variiert, um die Temperaturabhängigkeit der Carbonatisierungsreaktion zu überprüfen (Abbildung 44 bis Abbildung 46).

In Tabelle 12 (siehe Anhang) sind die gemessenen Gehalte von Wollastonit, röntgenamorphem Anteil, mit TG ermitteltem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt, Calcit und Aragonit aufgelistet. In Abbildung 44 und Tabelle 12 (siehe Anhang) sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 296 K (23 °C, Raumtemperatur) dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Druck betrug 2 MPa und das Experiment fand unter

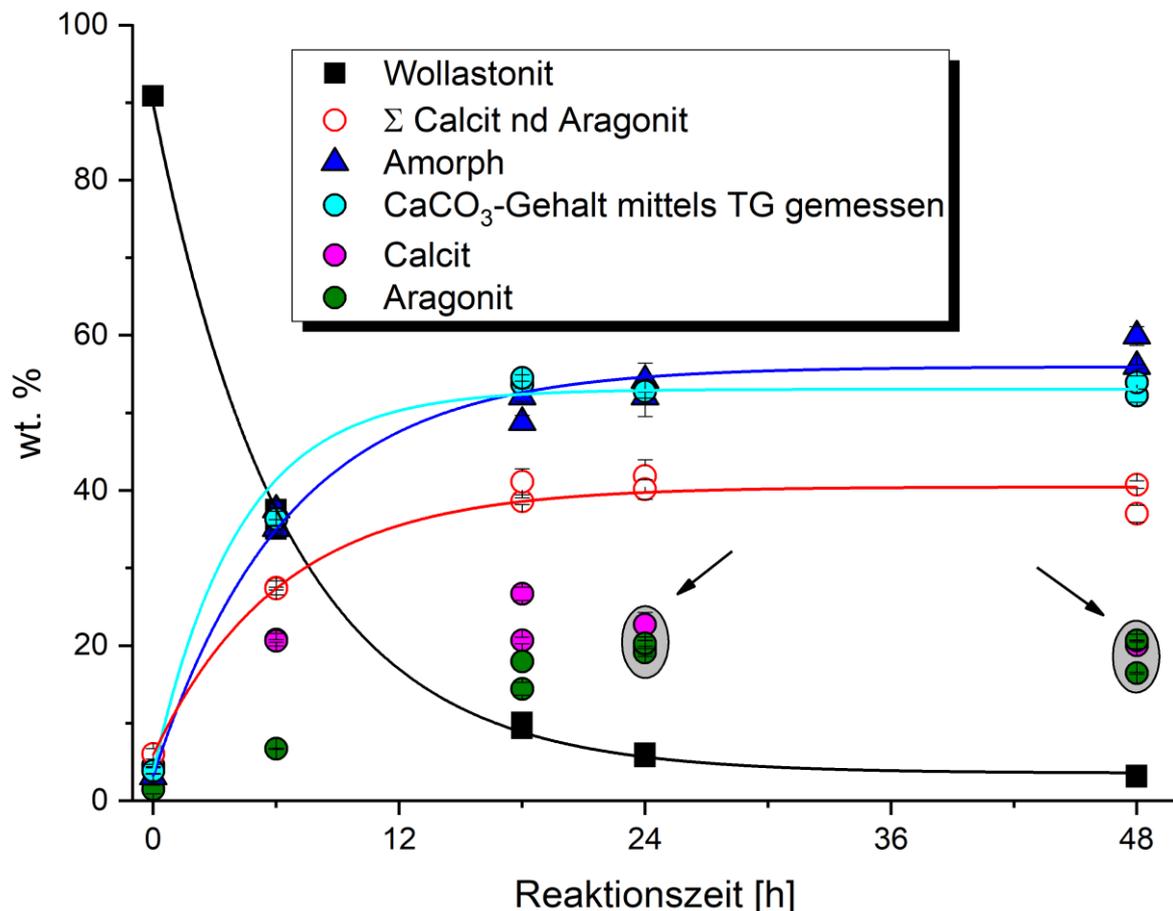
wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) statt. Die Reaktion war nach 144 Stunden Reaktionszeit noch nicht vollständig beendet (Restgehalt von Wollastonit  $\sim 10$  wt. %). Der mittels PXRD und Rietveldmethode bestimmte Wollastonitgehalt nahm mit steigender Reaktionszeit ab (von  $\sim 91$  wt. % auf  $\sim 10$  wt. %) und zeigte dabei einen exponentiellen Verlauf (Abbildung 44, schwarze Quadrate und schwarze Linie). Der Gehalt des röntgenamorphen Anteils (Abbildung 44, blaue Dreiecke und blaue Linie), des mittels PXRD und Rietveldmethode ermitteltem Carbonatanteil (Abbildung 44, rote Ringe und rote Linie) und der Anteil an, mittels TG-Messung bestimmten,  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes (Abbildung 44, hellblaue Kreise und hellblaue Linie) nahm zu und zeigte dabei ebenfalls einen exponentiellen Verlauf. Der röntgenamorphe Anteil erhöhte sich mit steigender Reaktionszeit von  $\sim 3$  wt. % (Ausgangsmaterial) auf  $\sim 51$  wt. % (nach 144 Stunden). Der mit TG gemessene  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt nahm mit steigender Reaktionszeit von  $\sim 4$  wt. % (Ausgangsmaterial) auf  $\sim 46$  wt. % (nach 144 Stunden) zu. Der mittels PXRD und Rietveldmethode bestimmte Carbonatanteil besteht hauptsächlich aus Calcit (Ausgangsmaterial:  $\sim 5$  wt. %; nach 144 Stunden:  $\sim 34$  wt. %), der Aragonitanteil erhöhte sich mit steigender Reaktionszeit nicht ( $\sim 1$  wt. %).



**Abbildung 44:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 296 K (23 °C, Raumtemperatur),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die roten Ringe stellen die Summe von Calcit und Aragonit und damit die Summe des mittels Rietveld und PXRD bestimmten Gehaltes an Carbonat dar. Der, mit TG-Messungen bestimmte,  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist mit hellblauen Kreisen dargestellt (Svensson et al. 2018a).

In Abbildung 45 sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 323 K (50 °C) dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Druck betrug 2 MPa und das Experiment fand unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) statt. Die Reaktion war nach 48 Stunden Reaktionszeit beendet (Restgehalt von Wollastonit ~3 wt. %). Der mit PXRD und Rietveldmethode bestimmte Wollastonitgehalt nahm mit steigender Reaktionszeit ab und zeigte dabei einen exponentiellen Verlauf (Abbildung 45, schwarze Quadrate und schwarze Linie). Der Gehalt des röntgenamorphen Anteils (Abbildung 45, blaue Dreiecke und blaue Linie), des mit PXRD und Rietveldmethode ermittelten Carbonatanteils (Abbildung 45, rote Ringe und rote Linie) und der Anteil an, mit TG-Messung festgestelltem,  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes (Abbildung 45, hellblaue Kreise und hellblaue Linie) nahm, einem exponentiellen Verlauf zeigend, zu. Der ermittelte Carbonatanteil setzt sich ab einer Reaktionszeit von

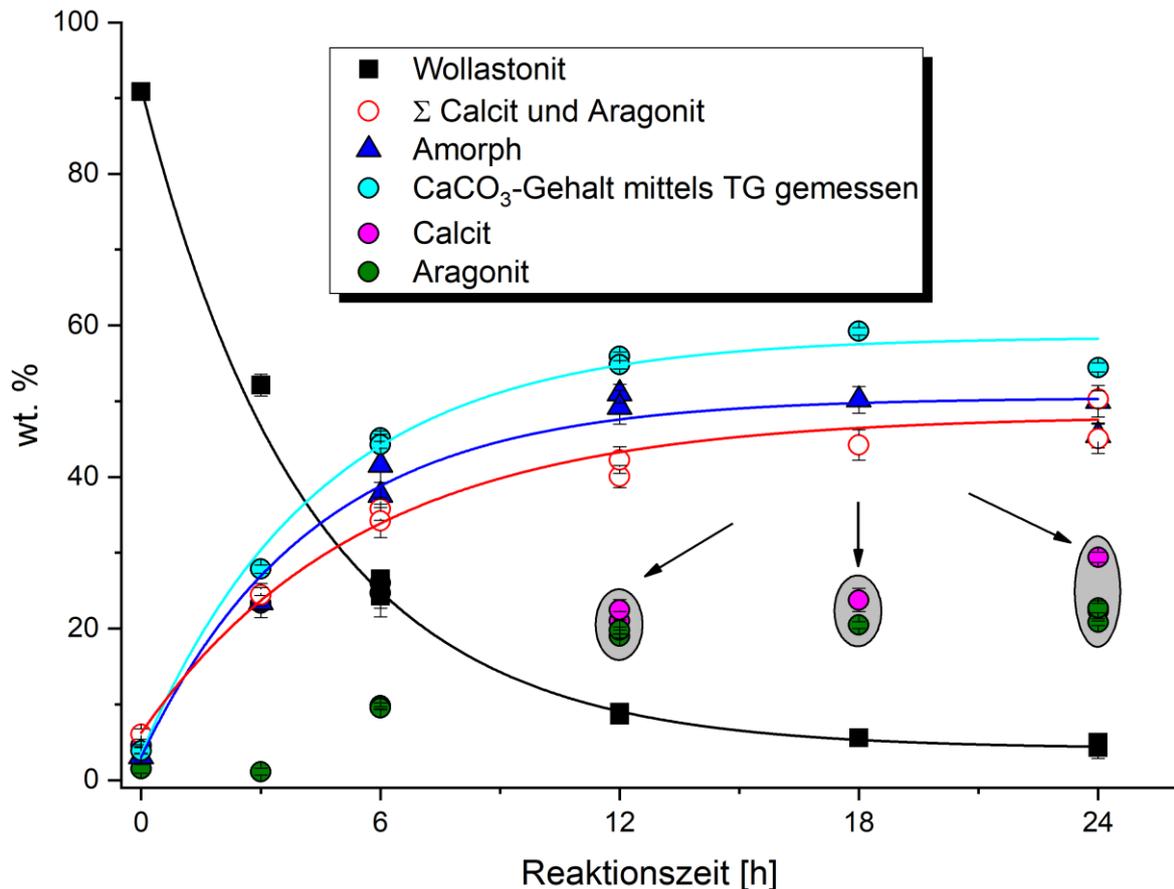
24 Stunden zu fast gleichen Teilen aus Calcit (~20 wt. %) und Aragonit (~20 wt. %) zusammen (Abbildung 45, mit Pfeilen markierte graue Flächen und Tabelle 12).



**Abbildung 45:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 323 K ( $50^\circ\text{C}$ ),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die Summe von Calcit und Aragonit ist durch rote Ringe dargestellt. Die hellblauen Kreise zeigen den, mit TG-Messungen ermittelten  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt, an. Die mit grauen Flächen hinterlegten und mit Pfeilen markierten Bereiche zeigen Bereiche an, bei denen der Calcit- und Aragonitgehalt nahezu den gleichen Wert annehmen (Svensson et al. 2018a).

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 333 K ( $60^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Druck betrug 2 MPa und das Experiment fand unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) statt. Die Reaktion war nach 24 Stunden Reaktionszeit beendet (Restgehalt von Wollastonit ~5 wt. %). Der mit PXRD und Rietveldmethode bestimmte Wollastonitgehalt nahm mit steigender Reaktionszeit ab und zeigte dabei einen exponentiellen Verlauf (Abbildung 46, schwarze Quadrate und schwarze Linie). Der Gehalt des röntgenamorphen Anteils (Abbildung 46, blaue Dreiecke und blaue Linie), der Carbonatanteil (Abbildung 46, rote Ringe und rote Linie) und der

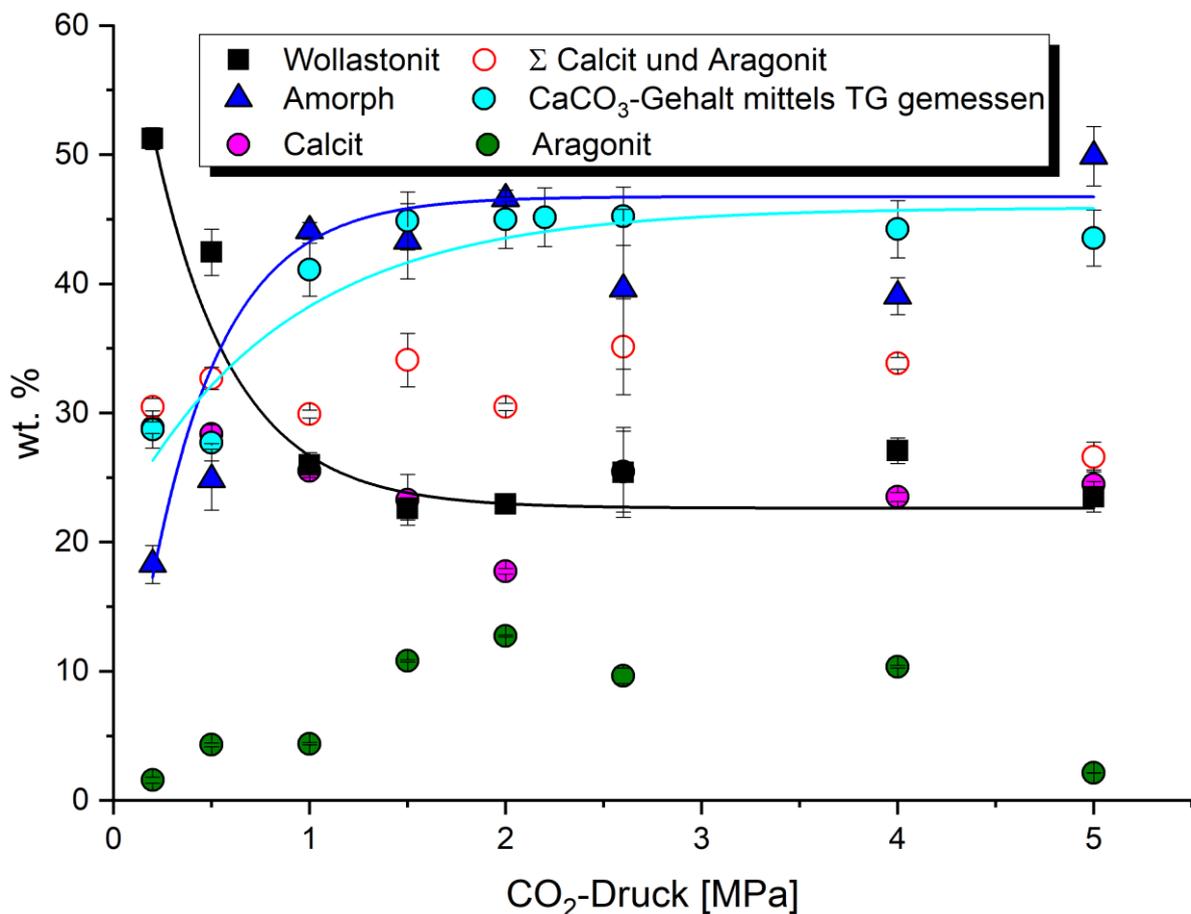
Gesamtgehalt von  $\text{CaCO}_3$  (Abbildung 46, hellblaue Kreise und hellblaue Linie) nahm, einer exponentiellen Kurve folgend, zu. Der mit PXRD und Rietveldmethode bestimmte Carbonatanteil setzt sich ab einer Reaktionszeit von 12 Stunden zu fast gleichen Teilen aus Calcit ( $\sim 22$  wt. %) und Aragonit ( $\sim 20$  wt. %) zusammen (Abbildung 46, mit Pfeilen markierte graue Flächen).



**Abbildung 46:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 333 K ( $60^\circ\text{C}$ ),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die roten Ringe stellen die Summe von Calcit und Aragonit und damit die Summe des mittels Rietveld und PXRD bestimmten Gehaltes an Carbonat dar. Der mittels TG-Messungen ermittelte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist mit hellblauen Kreisen dargestellt. Die, mit Pfeilen markierten und grau hinterlegten, Flächen verdeutlichen Reaktionszeiten, bei denen der Calcit- und Aragonitgehalt nahezu den gleichen Wert annehmen (Svensson et al. 2018a).

In einer zweiten Experimentreihe wurde bei konstanter Reaktionszeit (6 h) der  $\text{CO}_2$ -Druck variiert um die Druckabhängigkeit der Carbonatisierungsreaktion von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) zu untersuchen (Abbildung 47 und Tabelle 13; siehe Anhang).

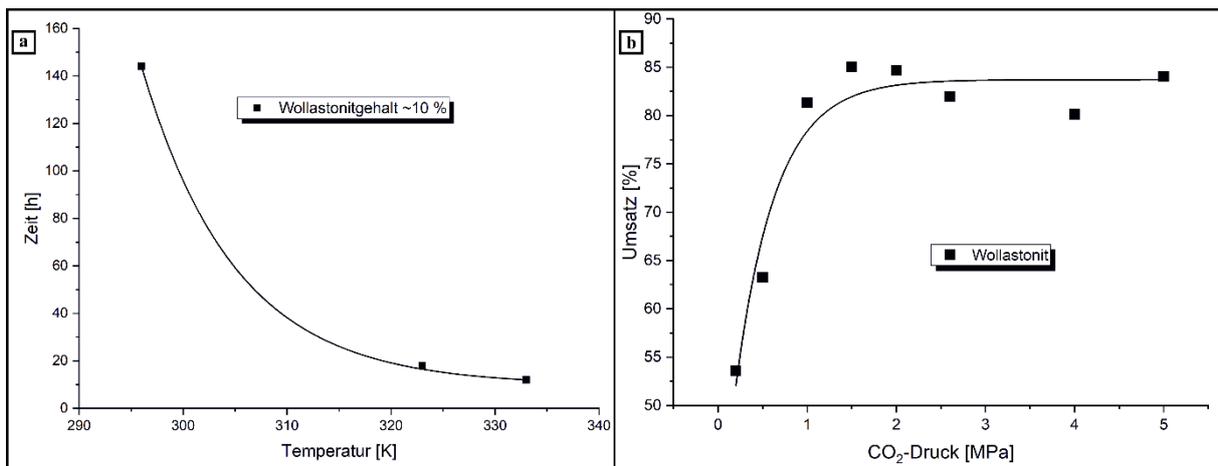
Bei geringem CO<sub>2</sub>-Druck (<1 MPa) nahm der Wollastonitgehalt (Abbildung 47, schwarze Quadrate) langsamer ab als bei höherem Druck (>1 MPa). Ab einem CO<sub>2</sub>-Druck von 1 MPa zeigt der Umsatz von Wollastonit keine Druckabhängigkeit mehr. Die Bildung von Aragonit (Abbildung 47, grüne Kreise) hingegen zeigt eine Abhängigkeit zum CO<sub>2</sub>-Druck. Von 0,2 MPa bis 2 MPa stieg die Menge an Aragonit an, im Bereich zwischen 2 und 4 MPa blieb die Menge an gebildetem Aragonit konstant und zwischen 4 und 5 MPa nahm die Menge an gebildetem Aragonit wieder ab.



**Abbildung 47:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-AA) bei 333 K (60 °C), wässrigen Bedingungen (H<sub>2</sub>O) und einer konstanten Reaktionszeit von 6 Stunden. Der CO<sub>2</sub>-Druck wurde zwischen 0,2 und 5 MPa variiert. Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die roten Ringe stellen die Summe von Calcit und Aragonit und damit die Summe des mittels Rietveld und PXRD bestimmten Gehaltes an Carbonat dar. Der mit TG-Messungen bestimmte CaCO<sub>3</sub>-Gehalt ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2018a).

Bei einer Zusammenführung, der, bei unterschiedlichen Bedingungen (Druck und Temperatur) durchgeführten, Carbonatisierungsexperimente (Abbildung 48), stellte sich heraus, dass bei der Temperaturvariation weitere Experimente (303 K, 313 K) durchgeführt werden mussten.

Bei dem in Abbildung 48a dargestellten Umsatzdiagramm wurde ein exponentieller Fit gewählt, weil der Umsatz von Wollastonit in den bisherigen Experimenten exponentiell erfolgte.

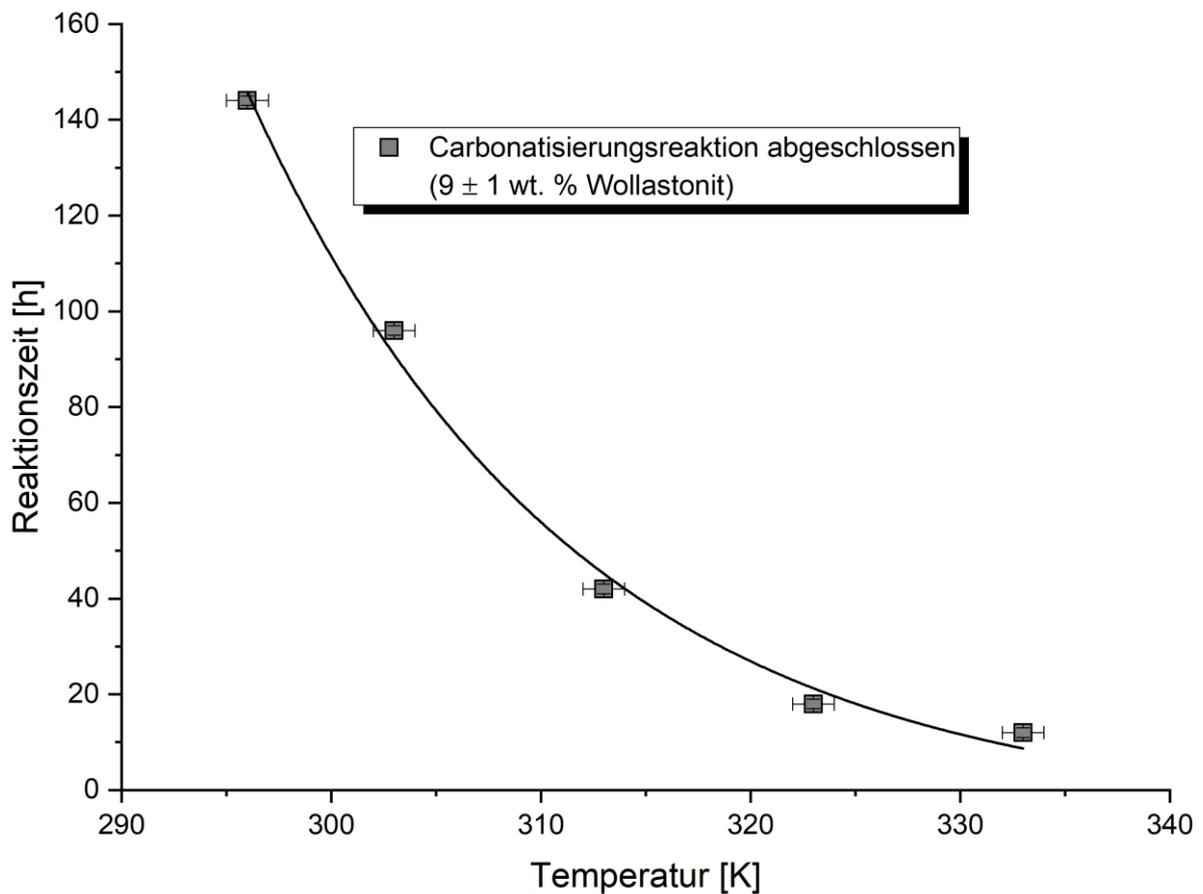


**Abbildung 48:** Wollastonitumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur (a, vorläufiges Ergebnis) und dem CO<sub>2</sub>-Druck (b) (Svensson et al. 2019a).

Um den Umsatz von Wollastonit darstellen zu können wurden weitere Carbonatisierungsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen (303 K, 313 K) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt.

Die in Abbildung 49 geplotteten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Wollastonitumsatz von einem exponentiellen Fit (Formel 3;  $R^2$ : 0,995) dargestellt werden kann.

$$y = y_0 + A * e^{R_0 * x} \quad (3)$$

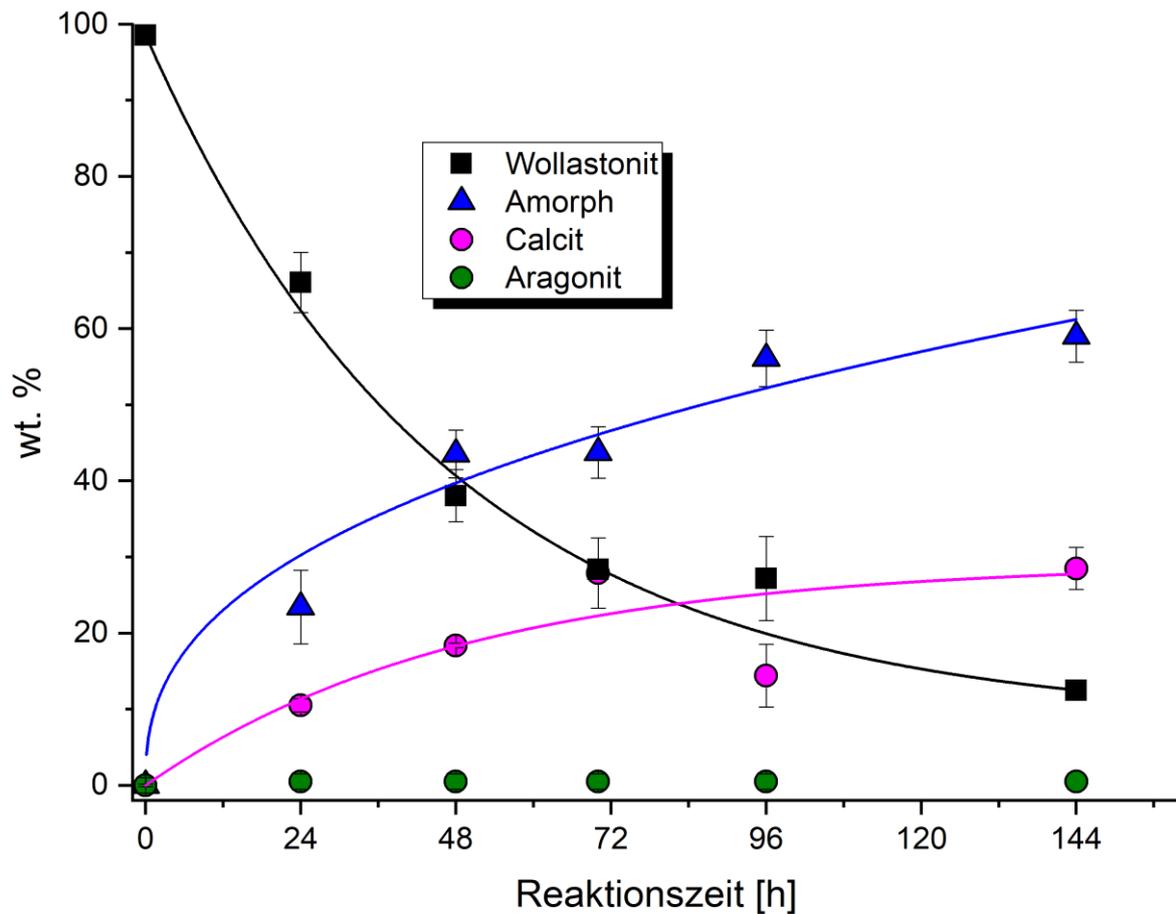


**Abbildung 49:** Wollastonitumsatz und die Reaktionszeit [h] in Abhängigkeit von der Temperatur [K] geplottet (Svensson et al. 2019a).

### 3.2.2 Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial

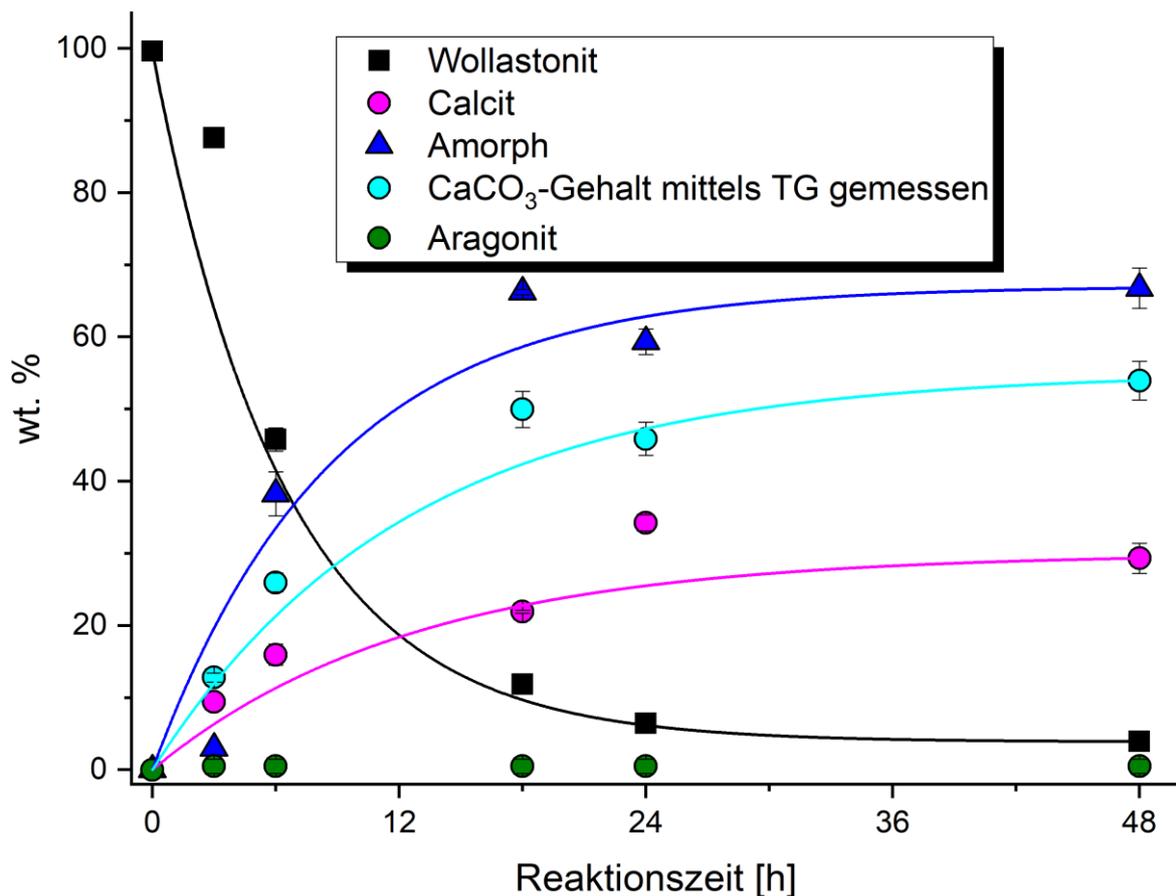
Im Anschluss an die Experimentserie mit Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) wurden die temperaturabhängigen Experimente bei einem, zuvor mit Salzsäure (10 %) behandelten, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) wiederholt (Abbildung 50 bis Abbildung 52 und Tabelle 14; im Anhang).

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an mit Salzsäure (10 %) behandeltem Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) bei 296 K (23 °C, Raumtemperatur) dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Druck betrug 2 MPa und das Experiment fand unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) statt. Die Reaktion war nach 144 Stunden Reaktionszeit noch nicht vollständig beendet (Restgehalt von Wollastonit ~10 wt. %). Der mittels PXRD und Rietveldmethode bestimmte Wollastonitgehalt nahm mit steigender Reaktionszeit ab und zeigte dabei einen exponentiellen Verlauf (Abbildung 50, schwarze Quadrate und schwarze Linie). Der Gehalt des röntgenamorphen Anteils (Abbildung 50, blaue Dreiecke und blaue Linie), und der Calcitgehalt (Abbildung 50, magenta Kreise und magenta Linie) nahm, einem exponentiellen Verlauf folgend, zu. Aragonit (Abbildung 50, grüne Kreise) wurde nicht nachgewiesen.



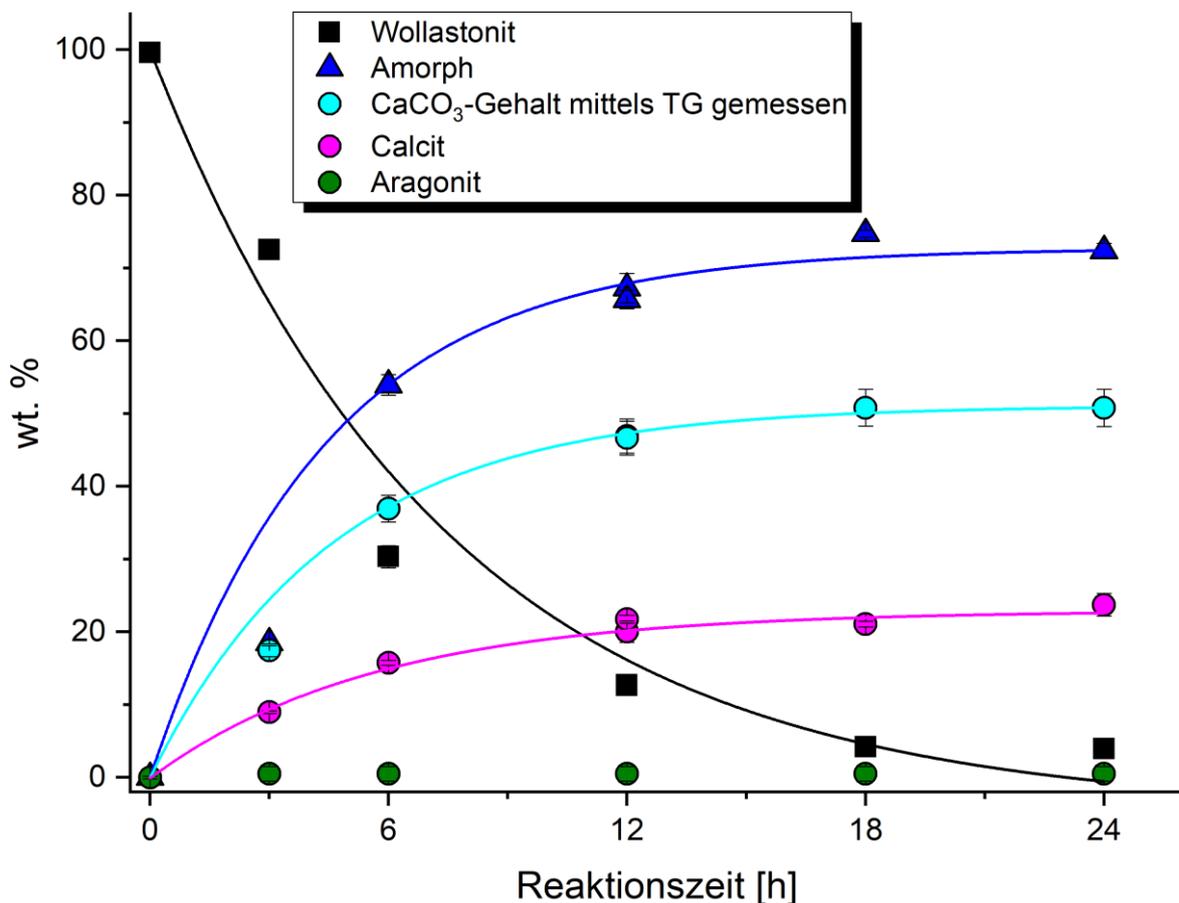
**Abbildung 50:** Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) bei 296 K (23 °C, Raumtemperatur),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt (Svensson et al. 2018c).

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an, mit Salzsäure (10 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) bei 323 K (50 °C) dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Druck betrug 2 MPa und das Experiment fand unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) statt. Die Reaktion war nach 48 Stunden Reaktionszeit bereits beendet (Restgehalt von Wollastonit ~3 wt. %). Der mit PXRD und Rietveldmethode bestimmte Wollastonitgehalt nahm mit steigender Reaktionszeit ab und folgte dabei einer exponentiellen Kurve (Abbildung 51, schwarze Quadrate und schwarze Linie). Der Gehalt des röntgenamorphen Anteils (Abbildung 51, blaue Dreiecke und blaue Linie), der Calcitgehalt (Abbildung 51, magenta Kreise und magenta Linie) und der mittels TG-Messung bestimmte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt (Abbildung 51, hellblaue Kreise und hellblaue Linie) nahm, einer exponentiellen Kurve folgend, zu. Aragonit (Abbildung 51, grüne Kreise) wurde nicht nachgewiesen.



**Abbildung 51:** Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) bei 323 K (50 °C),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphen Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Der mittels TG-Messungen ermittelte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2018c).

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente an, mit Salzsäure (10 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) bei 333 K ( $60^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Druck betrug 2 MPa und das Experiment fand unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) statt. Die Reaktion war bereits nach 18 Stunden Reaktionszeit beendet (Restgehalt von Wollastonit  $\sim 3$  wt. %). Der mittels PXRD und Rietveldmethode ermittelte Wollastonitgehalt nahm mit steigender Reaktionszeit ab und folgte dabei einer exponentiellen Kurve (Abbildung 52, schwarze Quadrate und schwarze Linie). Der Gehalt des röntgenamorphen Anteils (Abbildung 52, blaue Dreiecke und blaue Linie), der Calcitgehalt (Abbildung 52, magenta Kreise und magenta Linie) und der mittels TG-Messung bestimmte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt (Abbildung 52, hellblaue Kreise und hellblaue Linie) nahm, einer exponentiellen Kurve folgend, zu. Aragonit (Abbildung 52, grüne Kreise) wurde nicht nachgewiesen.



**Abbildung 52:** Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) bei 323 K ( $50^\circ\text{C}$ ),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphen Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt wurde mit TG-Messungen festgestellt und ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2018c).

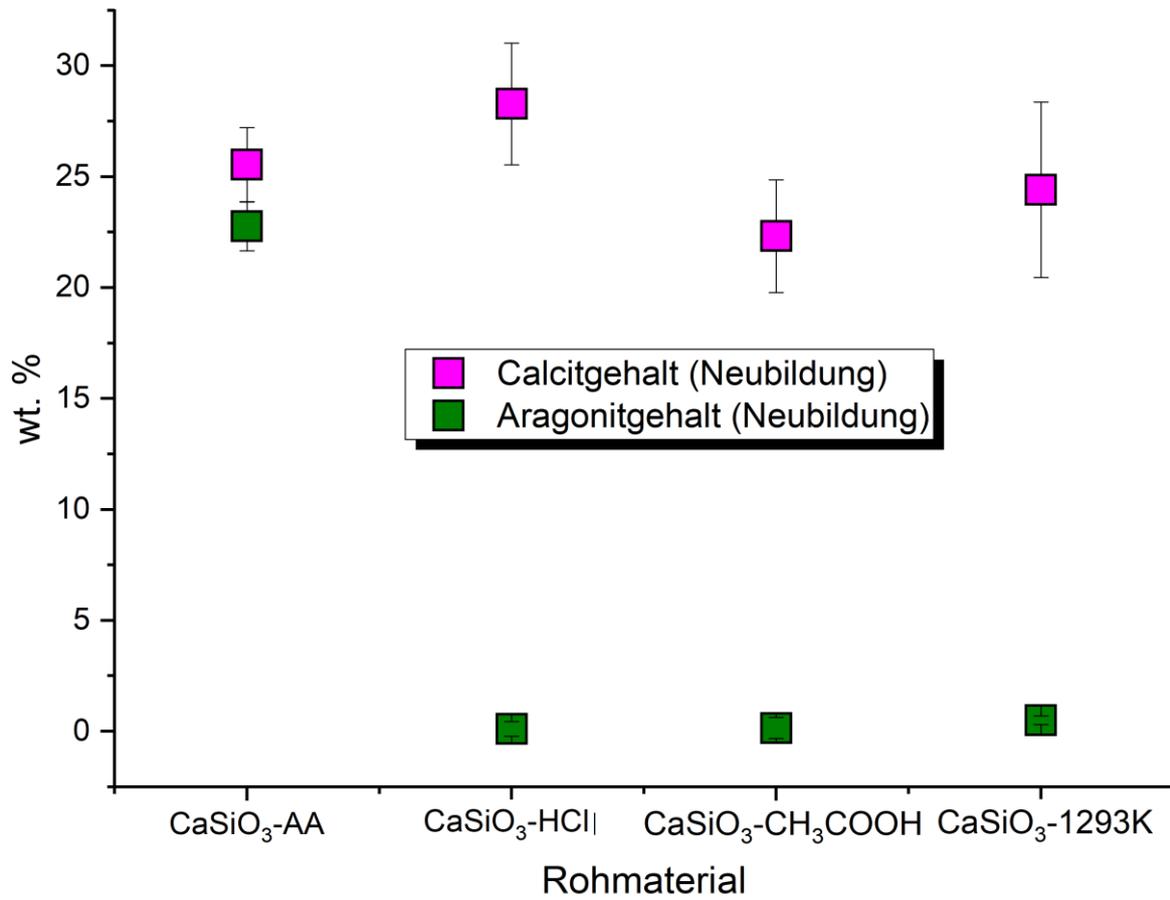
### 3.2.3 Carbonatisierung von unterschiedlich behandeltem Wollastonitrohmaterial

In jedem der, an Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) durchgeführten, Experimente wurde Aragonit nachgewiesen, obwohl die Bildungsbedingungen von Aragonit (Salje & Viswanathan 1976) nicht erfüllt waren. Im weiteren Verlauf der Experimente wurde in keinem der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente an, mit Salzsäure behandeltem Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ), Aragonit nachgewiesen. Dies lässt die Annahme zu, dass der kleine Anteil an Aragonit im Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) als Keimkristalle für die weitere Aragonitbildung dient. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde eine Reihe von Carbonatisierungsexperimenten an unterschiedlich behandeltem (Salzsäure, 10 %; Essigsäure, 20 %; Temperatur, 1293 K) Wollastonitrohmaterial durchgeführt (Svensson et al. 2019a).

Die Ergebnisse der Rietveldmethode an den PXRD-Messungen aller Carbonatisierungsexperimente sind in Tabelle 15 (siehe Anhang) zusammengefasst. Die berechneten Mengen an Neubildungen von Calcit und Aragonit sind in Tabelle 16 (siehe Anhang) zusammengefasst. Der Anteil an neugebildetem Calcit und Aragonit wurde aus der Differenz der jeweiligen Anteile vor und nach der Carbonatisierung berechnet.

Begonnen wurde mit der Herstellung der unterschiedlichen Wollastonitrohmaterialien. Es wurde Wollastonitrohmaterial mit Salzsäure ( $\text{HCl}$ , 10 %,  $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ), Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 %,  $\text{CaSiO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ ) und Temperatur (1293 K,  $\text{CaSiO}_3\text{-1293K}$ ) behandelt um vor dem Experiment vorhandenes Carbonat zu entfernen. Die eigentliche Experimentreihe wurde mit einem Referenzexperiment (Abbildung 53) begonnen. Die unterschiedlichen Wollastonitrohmaterialien ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ,  $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ,  $\text{CaSiO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$   $\text{CaSiO}_3\text{-1293K}$ ) wurden jeweils für 24 Stunden bei 333 K, 2 MPa  $\text{CO}_2$ -Druck und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) im Autoklaven carbonatisiert (Abbildung 53).

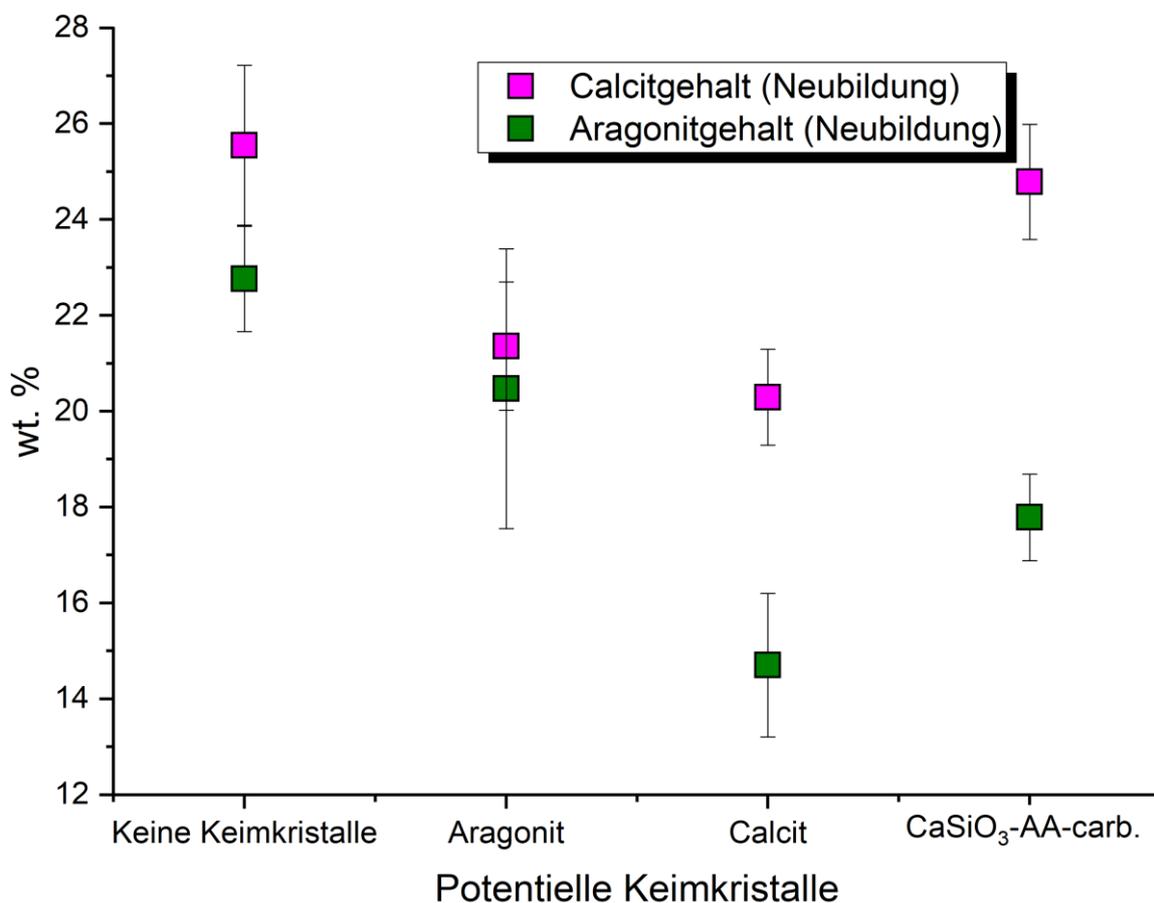
Während des Referenzexperiments bildete sich nur bei dem unbehandelten Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) Aragonit (~23 wt. %, Abbildung 53). Calcit bildete sich in jedem Experiment ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ : ~26 wt. %;  $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ : ~28 wt. %;  $\text{CaSiO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ : ~22 wt. %;  $\text{CaSiO}_3\text{-1293K}$ : ~24 wt. %, Abbildung 53).



**Abbildung 53:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta) (Svensson et al. 2019a).

In der ersten Experimentreihe mit Einsatz der potentiellen Keimkristalle wurde unbehandeltes Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) mit den potentiellen Keimkristallen (Tabelle 6; Aragonit, Abbildung 19; Calcit, Abbildung 21 und bereits carbonatisierter Wollastonit, Abbildung 23) vermengt und anschließend carbonatisiert (Tabelle 15 und Tabelle 16 und Abbildung 54).

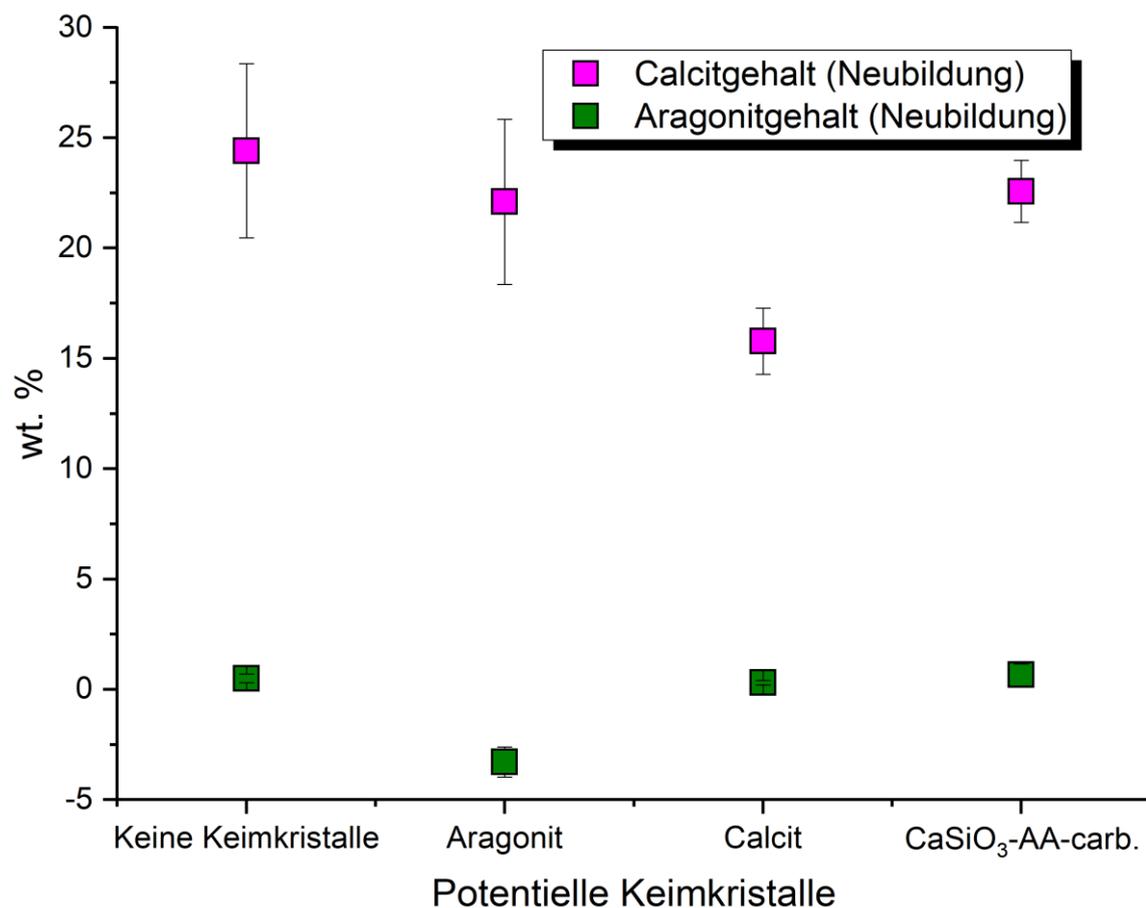
In Abbildung 54 sind die Neubildungen von Calcit (~20 wt. % bis ~25 wt. %) und Aragonit (~14 wt. % bis ~22 wt. %) dargestellt. Während des Experiments bildeten sich in allen Proben sowohl Calcit, als auch Aragonit. In der Referenzprobe ohne potentielle Keimkristalle bildete sich sowohl die höchste Konzentration an Calcit (~25 wt. %) als auch an Aragonit (~22 wt. %, Tabelle 16 und Abbildung 54).



**Abbildung 54:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem unbehandelten Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit =  $\text{CaSiO}_3\text{-AA-carb.}$ ) beigemischt (Svensson et al. 2019a).

In der zweiten Experimentreihe wurde die Carbonatisierung von, mit Temperatur behandeltem (1293 K), Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ -1293K) untersucht. Dem Rohmaterial wurden potentielle Keimkristalle (Tabelle 6; Aragonit, Abbildung 19; Calcit, Abbildung 21 und bereits carbonatisierter Wollastonit, Abbildung 23) beigemischt und die Proben anschließend carbonatisiert.

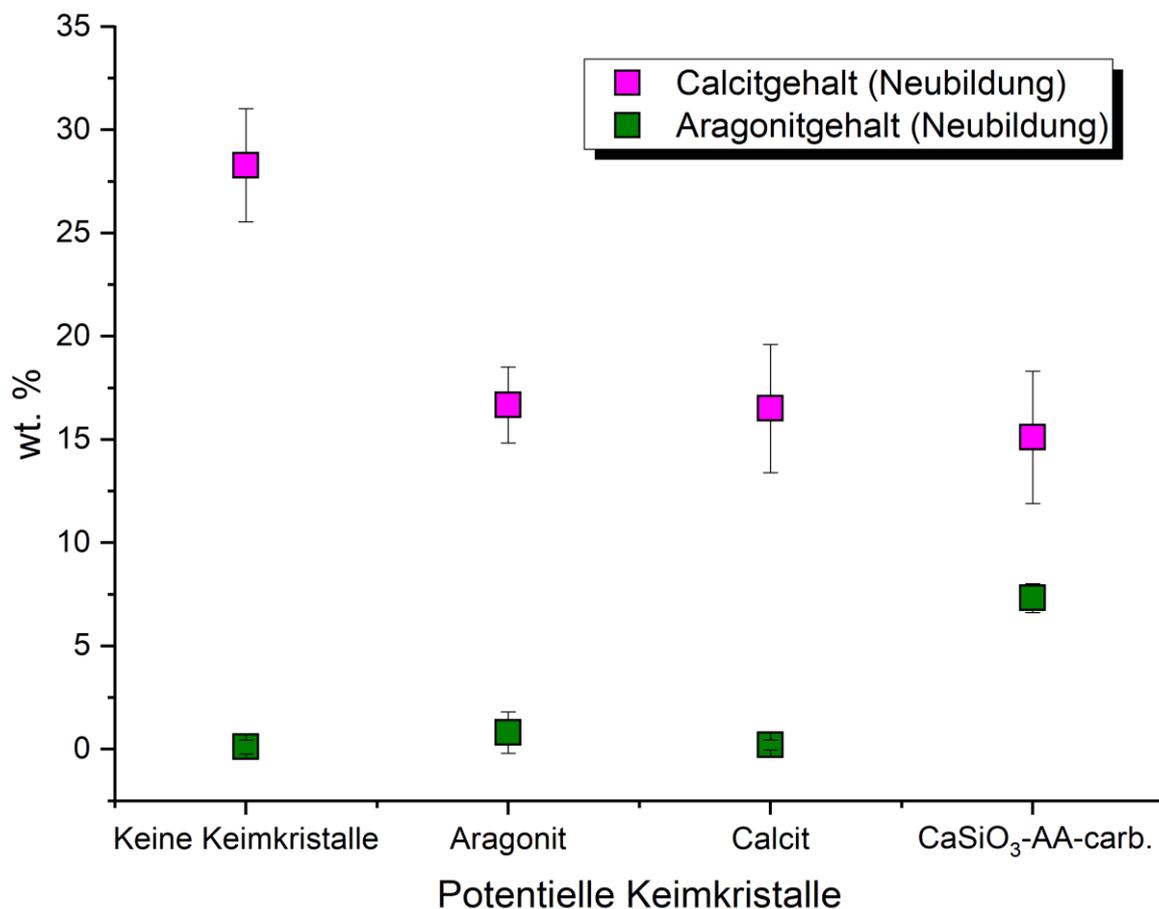
In Abbildung 55 sind die Neubildungen von Calcit und Aragonit dargestellt. Während des Experiments bildete sich in allen Proben lediglich Calcit (~15 wt. % bis ~25 wt. %). Die Konzentrationen an neugebildetem Calcit waren, mit einer Ausnahme (Calcit als potentieller Keimkristall), nahezu konstant (~14 wt. % bis ~25 wt. %). Neugebildeter Aragonit wurde in keiner Probe nachgewiesen (Tabelle 15 und Tabelle 16 und Abbildung 55).



**Abbildung 55:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem, mit Temperatur (1293 K) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ -1293K) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit =  $\text{CaSiO}_3$ -AA-carb.) beigemischt (Svensson et al. 2019a).

In der dritten Experimentreihe wurde die Carbonatisierung von, mit Salzsäure (HCl, 10 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) untersucht. Dem Rohmaterial wurden potentielle Keimkristalle (Tabelle 6; Aragonit, Abbildung 19; Calcit, Abbildung 21 und bereits carbonatisierter Wollastonit, Abbildung 23) beigemischt und die Proben anschließend carbonatisiert.

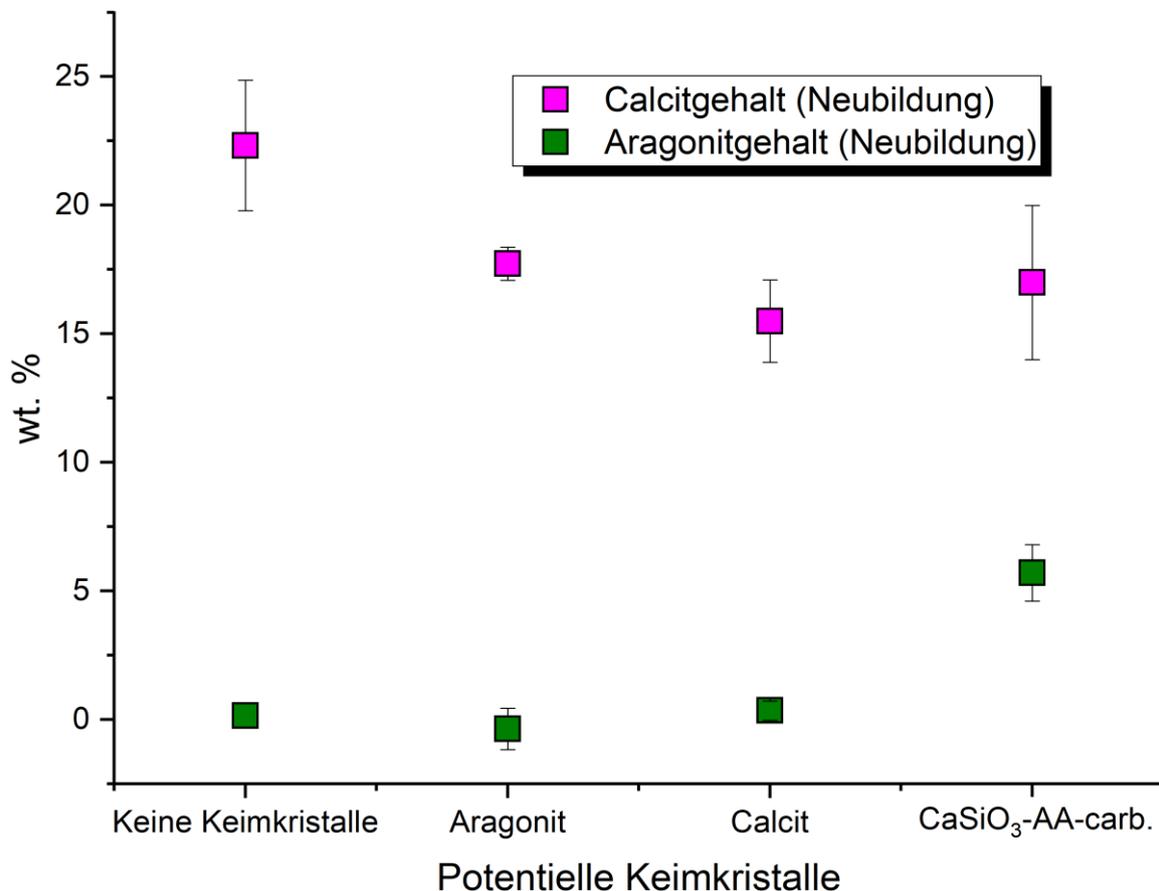
Während der Carbonatisierung bildete sich in allen Proben Calcit, wobei die höchste Konzentration (~28 wt. %) bei der Verwendung des Rohmaterials ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) ohne Keimkristalle erreicht wurde. Wurden potentielle Keimkristalle verwendet, so blieb die Konzentration von Calcit nahezu konstant (~15 wt. %, Abbildung 56). Neugebildeter Aragonit wurde lediglich in der Probe mit bereits carbonatisiertem Wollastonit als potentielle Keimkristalle nachgewiesen (~9 wt. %, Tabelle 16 und Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem, mit Salzsäure (HCl, 10 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-HCl}$ ) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit =  $\text{CaSiO}_3\text{-AA-carb.}$ ) beigemischt (Svensson et al. 2019a).

In der vierten Experimentreihe wurde die Carbonatisierung von, mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ ) untersucht. Dem Rohmaterial wurden potentielle Keimkristalle (Tabelle 6; Aragonit, Abbildung 19; Calcit, Abbildung 21 und bereits carbonatisierter Wollastonit, Abbildung 23) beigemischt und die Proben anschließend carbonatisiert.

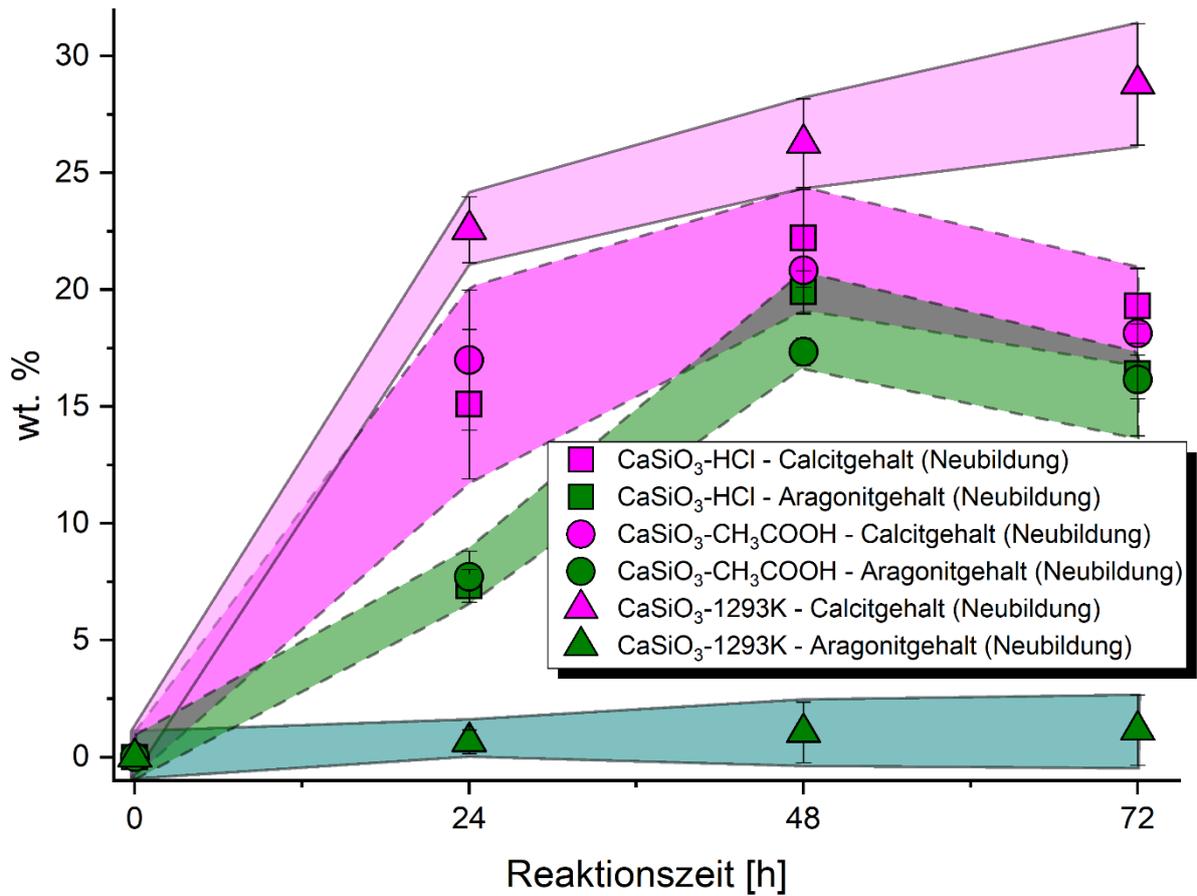
Während der Carbonatisierung bildete sich in allen Proben Calcit, wobei die höchste Konzentration an Calcit in der Probe ohne Keimkristalle nachgewiesen wurde (~22 wt. %, Abbildung 57). Bei den Proben mit potentiellen Keimkristallen war die Konzentration an Calcit nahezu konstant (~16 wt. %, Abbildung 57). Neugebildeter Aragonit wurde lediglich in der Probe mit bereits carbonatisiertem Wollastonit als potentielle Keimkristalle nachgewiesen (~6 wt. %, Tabelle 16 und Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem, mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ ) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit =  $\text{CaSiO}_3\text{-AA-carb.}$ ) beigemischt (Svensson et al. 2019a).

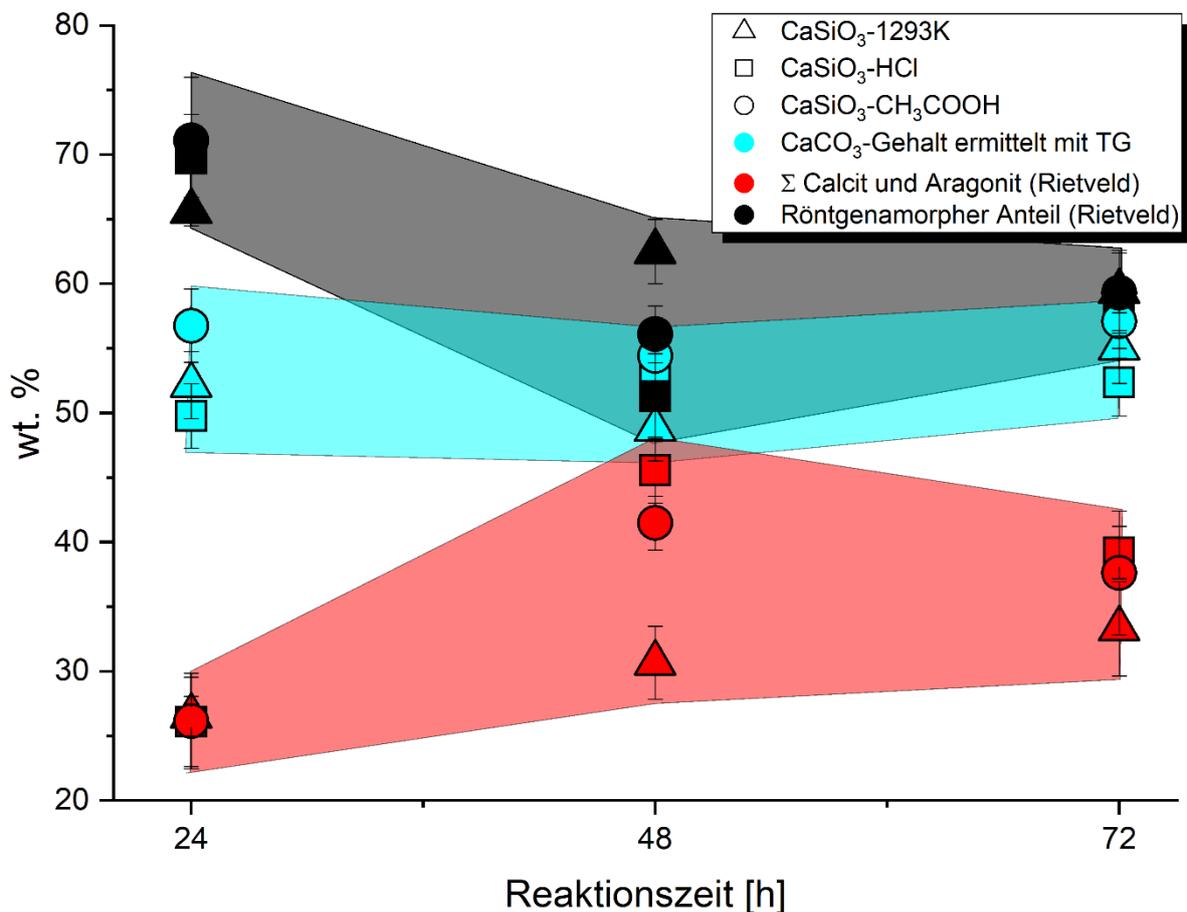
Die Menge (wt. %) des neugebildeten Aragonits war in allen Experimenten mit behandeltem Wollastonitrohmaterial (Salzsäure, 10 %; Essigsäure, 20 %; Temperatur, 1293 K) geringer (<10 wt. %) als die Menge (wt. %) des neugebildeten Calcits (~15 wt. % bis ~22 wt. %). Neugebildeter Aragonit wurde nur bei den Proben mit bereits carbonatisiertem Wollastonit als potentielle Keimkristalle nachgewiesen (CaSiO<sub>3</sub>-HCl: ~9 wt. %; CaSiO<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COOH: ~6 wt. %). In der Probe mit Temperatur (1293 K) behandeltem Rohmaterial wurde, unabhängig von den Keimkristallen, kein Aragonit nachgewiesen.

Um zu überprüfen, ob eine Abhängigkeit von der Reaktionszeit vorliegt, wurden weitere Experimente mit behandeltem Wollastonitrohmaterial (Salzsäure, 10 %; Essigsäure, 20 %; Temperatur, 1293 K) und erhöhter Reaktionszeit (24 h, 48 h und 72 h) durchgeführt. Als potentielle Keimkristalle wurde nur der, bereits carbonatisierte, Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>-AA-carb., Tabelle 6, Abbildung 23) verwendet, da nur bei dessen Präsenz neugebildeter Aragonit nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst und in Abbildung 58 dargestellt. Bei der Neubildung von Aragonit zeigte sich, bei den mit Säure behandelten Rohmaterialien (CaSiO<sub>3</sub>-HCl, CaSiO<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COOH), tatsächlich eine Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Abbildung 58). Der Gehalt von neugebildetem Aragonit stieg mit steigender Reaktionszeit von ~7 wt. % (24 h) auf ~18 wt. % (72 h). Das mit Temperatur behandelte Rohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-1293K) zeigte keine Zunahme bei der Aragonitneubildung (nahezu konstant bei ~2 wt. %, Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Während der Carbonatisierung von unterschiedlich behandeltem Wollastonitrohmaterial (HCl, 10 % - Quadrate; CH<sub>3</sub>COOH, 20 % - Kreise; Temperatur, 1293 K - Dreiecke) neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (24 h, 48 h, 72 h). Die markierten (grün und magenta) Bereiche dienen als Blickführung (Svensson et al. 2019a).

An den carbonatisierten Proben wurden DSC-TG/MS-Messungen durchgeführt und die Ergebnisse (Abbildung 59, hellblau) mit der Summe, des mittels PXRD und Rietveldmethode bestimmten Carbonatgehalts (Abbildung 59, rot), verglichen. Während der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt in den Proben auch bei steigender Reaktionszeit konstant blieb ( $\sim 55$  wt. %, Abbildung 59, hellblau), nimmt die Summe des mittels PXRD und Rietveldmethode bestimmten Carbonatgehalts mit steigender Reaktionszeit deutlich zu (von  $\sim 25$  wt. % auf  $\sim 35$  wt. %, Abbildung 59, rot). Der röntgenamorphe Anteil (Abbildung 59, schwarz) nahm hingegen mit steigender Reaktionszeit ab (von  $\sim 70$  wt. % auf  $\sim 60$  wt. %).



**Abbildung 59:** Vergleich der Bildung von Calcit und Aragonit (Rietveldmethode, rot) und des gesamten  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes (DSC-TG/MS, hellblau) während der Carbonatisierung von unterschiedlich behandeltem Wollastonitrohmaterial (HCl, 10 % - Quadrate;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 % - Kreise; Temperatur, 1293 K - Dreiecke) und unterschiedlichen Reaktionszeiten (24 h, 48 h, 72 h). Die markierten (grau, hellblau und rot) Bereiche dienen als Blickführung (Svensson et al. 2019a).

**Tabelle 7:** Ergebnisse der, mit unterschiedlich behandelten Wollastonitrohmaterialien und Reaktionszeiten durchgeführten, Carbonatisierungsexperimente (333 K, ~2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck, wässrige Bedingungen). Die quantitative Phasenanalyse wurde mit PXRD und Rietveldmethode (Der R<sub>wp</sub> aller Messungen betrug ~9 %) durchgeführt.

<b>Rohmaterial mit CaSiO<sub>3</sub>-AA-carb. (5 wt. %)</b>	<b>Reaktionszeit [h]</b>	<b>Calcit [wt. %]</b>	<b>Aragonit [wt. %]</b>	<b>Wollastonit [wt. %]</b>	<b>Amorph [wt. %]</b>
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	24	24.7 ± 1.2	1.9 ± 0.3	7.9 ± 0.5	65.6 ± 1.1
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	48	28.4 ± 1.7	2.3 ± 1.1	6.9 ± 0.3	62.5 ± 2.5
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	72	30.9 ± 2.4	2.4 ± 1.3	7.3 ± 0.6	59.4 ± 3.0
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	24	17.1 ± 3.0	9.0 ± 0.5	4.2 ± 0.4	69.7 ± 3.4
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	48	24.1 ± 1.9	21.5 ± 0.7	3.1 ± 1.7	51.3 ± 3.3
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	72	21.2 ± 1.4	18.0 ± 0.6	2.9 ± 0.8	57.9 ± 1.7
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	24	19.0 ± 2.8	7.1 ± 0.9	2.8 ± 1.3	71.1 ± 4.9
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	48	22.8 ± 1.7	18.7 ± 0.4	2.4 ± 0.4	56.1 ± 2.2
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	72	20.1 ± 2.6	17.5 ± 2.2	3.0 ± 0.6	59.3 ± 3.3

### 3.2.4 Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial mit CO<sub>2</sub> und Begleitstoffen in Formationswasser

Die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit wurde unter Bedingungen untersucht, die den im Projekt CLUSTER (2018) definierten Bedingungen angenähert sind. Hierzu wurde Wollastonitrohmaterial bei 333 K (60 °C) bei 2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck (CO<sub>2</sub> mit jeweils ~70 ppm SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>) im Autoklaven in Formationswasser (H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) carbonatisiert.

Zunächst wurden zwei Referenzversuche mit unterschiedlich konzentrierten Formationswässern (H<sub>2</sub>O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) durchgeführt um den direkten Einfluss von chloridreichen Lösungen auf die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit untersuchen zu können. Einen Überblick über die durchgeführten Carbonatisierungsexperimente ist in Tabelle 8 dargestellt. Die Ergebnisse der quantitativen PXRD-Messungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Nach dem Carbonatisierungsexperiment musste das Probenmaterial gewaschen werden, um die Salzurückstände zu entfernen. Halit wurde bei der Rietveldmethode mit betrachtet, um den Erfolg des Spülens zu überprüfen.

**Tabelle 8:** Übersicht über die, mit Formationswasser durchgeführten, Carbonatisierungsexperimente bei konstantem Druck und variiertes Reaktionszeit.

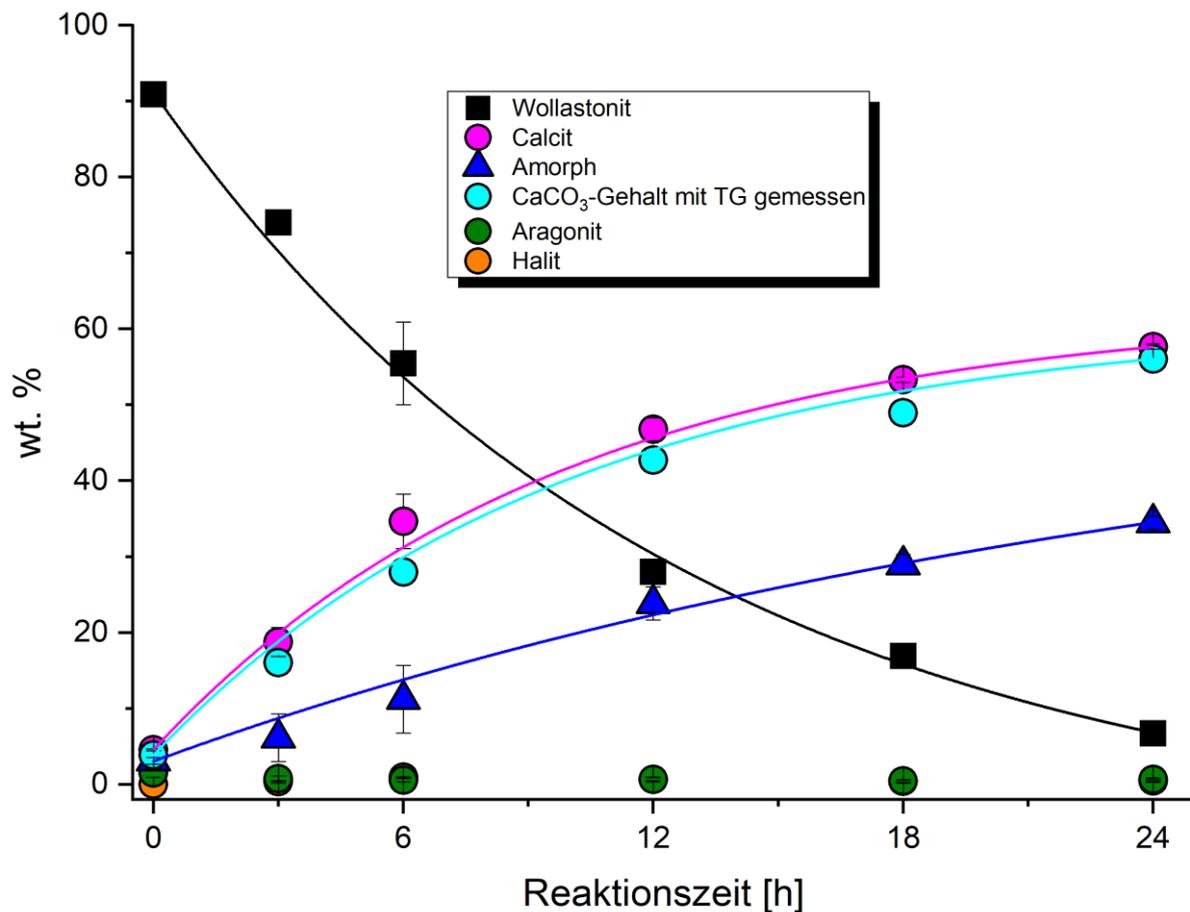
Temperatur [K]	Medium	Gaszusammensetzung	CO <sub>2</sub> -Druck [MPa]	Reaktionszeit [h]
333	Formationswasser (low)	CO <sub>2</sub>	2	24
333	Formationswasser	CO <sub>2</sub>	2	24
333	Formationswasser	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2	0, 3, 6, 12, 18, 24

**Tabelle 9:** Phasenzusammensetzung der carbonatisierten Proben (Formationswasser, 333 K, 2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck). Die quantitative Phasenzusammensetzung wurde mit PXRD und der Rietveldmethode (R<sub>wp</sub> der Messungen betrug ~9 %) bestimmt.

Reaktions-zeit [h]	Gas-zusammensetzung	Wollastonit [wt. %]	Calcit [wt. %]	Aragonit [wt. %]	Amorph [wt. %]	Halit [wt. %]
24*	CO <sub>2</sub> *	2,7 ± 0,1*	28,1 ± 1,0*	23,8 ± 0,6*	45,7 ± 2,2*	---*
24	CO <sub>2</sub>	6,3 ± 1,6	60,5 ± 0,4	1,0 ± 0,3	32,2 ± 1,9	0,4 ± 0,3
3	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	74,0 ± 1,6	18,8 ± 1,9	0,8 ± 0,4	9,2 ± 1,0	0,4 ± 0,2
6	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	55,5 ± 5,4	34,6 ± 3,6	0,6 ± 0,2	13,1 ± 3,5	1,0 ± 0,1
12	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	28,0 ± 1,1	46,8 ± 1,5	0,7 ± 0,3	23,9 ± 2,2	0,7 ± 0,2
18	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	16,9 ± 0,9	53,3 ± 0,3	0,4 ± 0,1	29,0 ± 1,3	0,4 ± 0,2
24	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	6,7 ± 0,7	57,7 ± 0,3	0,7 ± 0,2	34,5 ± 0,8	0,5 ± 0,2

\*Das Carbonatisierungsexperiment wurde mit vollentsalztem Wasser durchgeführt. Dieses Experiment diene als Referenz.

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der Carbonatisierungsexperimente in Formationswasser dargestellt. Der Wollastonitgehalt (Abbildung 60, schwarze Quadrate) nimmt, einem exponentiellen Verlauf folgend, ab, während die Gehalte von Calcit (Abbildung 60, magenta Kreise), CaCO<sub>3</sub> (bestimmt mit DSC-TG/MS-Messungen, Abbildung 60, hellblaue Kreise) und dem röntgenamorphen Anteil (Abbildung 60, blaue Dreiecke) zunimmt. Der Wollastonitgehalt verringert sich von ursprünglich ~91 wt. % (Tabelle 6) auf ~7 wt. % (Tabelle 9) nach 24 Stunden Reaktionszeit. Innerhalb von 24 Stunden Reaktionszeit erhöhte sich der Calcitgehalt von ursprünglich ~5 wt. % (Tabelle 6) auf ~58 wt. % (Tabelle 9). Der bestimmte röntgenamorphe Anteil erhöhte sich von ursprünglich ~3 wt. % (Tabelle 6) auf ~35 wt. % (Tabelle 9). Der Gehalt von Aragonit (Abbildung 60, grüne Kreise, 0,6 ± 0,1 wt. %) und Halit (Abbildung 60, orangene Kreise, 0,6 ± 0,2 wt. %) verändert sich über die gesamte Reaktionszeit nicht (Tabelle 9).



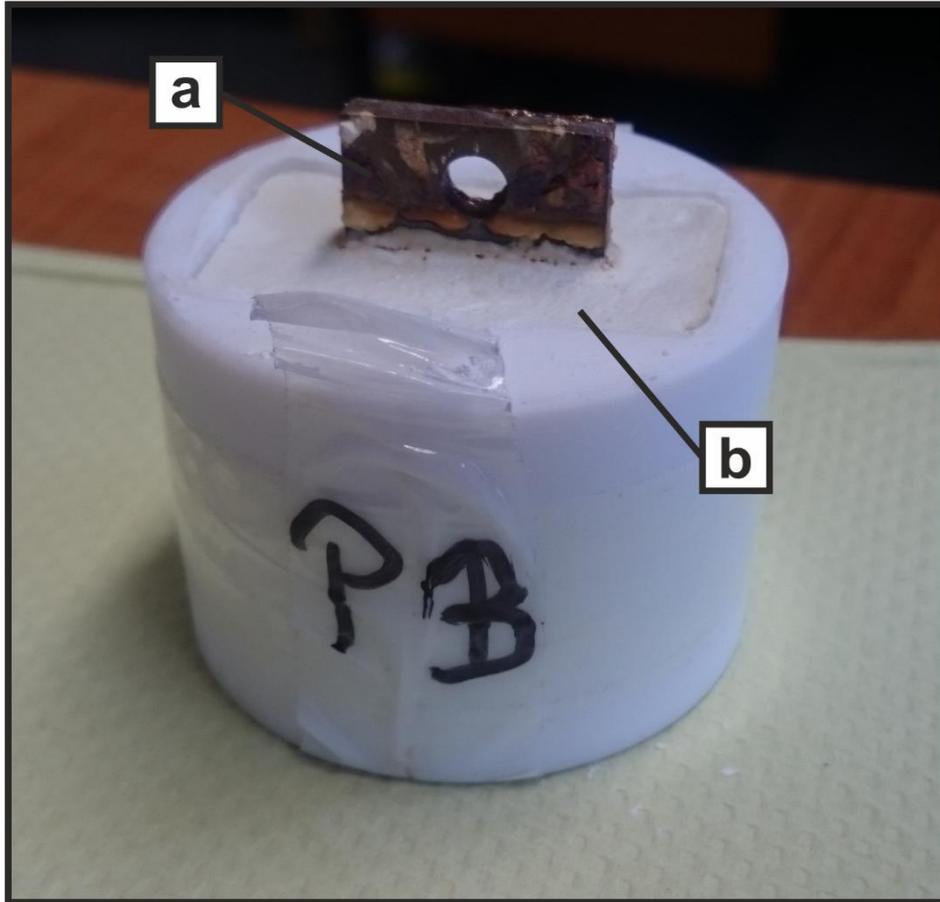
**Abbildung 60:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 333 K ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CO}_2$ -Druck ( $\text{CO}_2$  mit jeweils  $\sim 70\text{ ppm SO}_2$  und  $\text{NO}_2$ ) von 2 MPa und wässrigen Bedingungen (Formationswasser). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise), Aragonit (grüne Kreise) und Halit (orangene Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Der mit TG-Messungen festgestellte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2019c).

### 3.2.5 Herstellung von Stahl-Wollastonit-Verbundproben

Die in Zusammenarbeit mit der BAM angestrebte Herstellung von Verbundproben aus Wollastonit stellte sich herausfordernd dar. Zunächst wurden die Proben analog zu den vorherigen Experimenten 24 Stunden im Autoklaven behandelt (333 K; 2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck). Es stellte sich heraus, dass die Reaktionszeit für die verwendete Probenmenge nicht ausreichend war, lediglich die Oberfläche der Wasser-Wollastonit-Mischung war carbonatisiert. Daraufhin wurde die Reaktionszeit auf 7 Tage erhöht. In Anbetracht der Anzahl herzustellender Proben und des vorhandenen Zeitfensters, entsprach dies den vorhandenen Kapazitäten.

Auch nach 7 Tagen Reaktionszeit unter optimalen Carbonatisierungsbedingungen (333 K; 2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck) zeigte der Stahl deutliche Anlauffarben und die Oberfläche der Wasser-Wollastonit-Mischung war erhärtet (Abbildung 61). Bei der Entschalung der Proben (Abbildung 62) zeigte sich, dass die Probe nicht vollständig carbonatisiert war. Lediglich eine ca. 0,5 cm dicke Schicht auf der Kontaktseite der Proben mit dem CO<sub>2</sub> carbonatisierte, während das Material unterhalb der Kontaktschicht weich und unreaktiv vorlag (Abbildung 63).

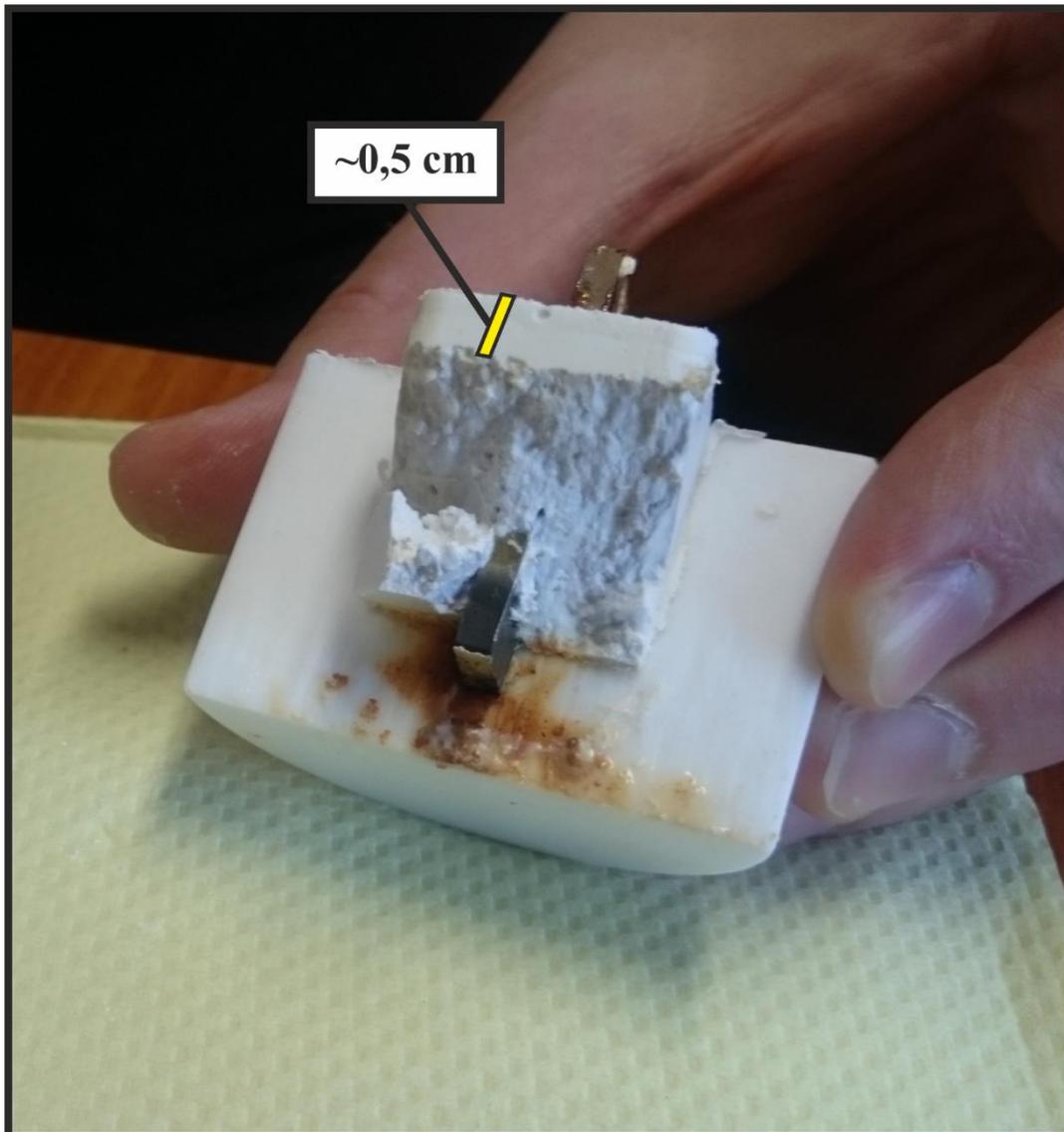
Die carbonatisierte Oberfläche der Proben scheint als Barriere für weitere, tiefergehende Carbonatisierung zu fungieren. Ähnliche Beobachtungen wurden von Gardner und Hirao (2015), Longo et al. (2015) und Nakano et al. (2014) gemacht.



**Abbildung 61:** Exemplarisches Bild der Stahl-Wollastonit-Verbundproben direkt nach der Carbonatisierung im Autoklaven. Die Stahlprobe zeigt deutliche Anlauffarben als Reaktion mit dem  $\text{CO}_2$  (a). Die Oberfläche des Wollastonits ist fest (b).



**Abbildung 62:** Entschalung einer Stahl-Wollastonit-Verbundprobe.



**Abbildung 63:** Carbonatisierter Kontaktbereich der Stahl-Wollastonit-Verbundproben (ca. 0,5 cm dick). Das Material unterhalb des Kontaktbereiches ist weich und hat nicht reagiert.

## 4. Diskussion

Die Diskussion wurde analog zu der Struktur der vorliegenden Arbeit in zwei Kapitel unterteilt. Kapitel 4.1 befasst sich mit den Ergebnissen des kommerziellen Zementsystems (Variodur 50, Dyckerhoff AG, CEM III, DIN EN 197-1:2014 2014) und Kapitel 4.2 mit den Ergebnissen des, auf Carbonatisierung von Wollastonit basierenden, Bindemittelsystems.

### 4.1 Carbonatisierung von Mörtelproben aus einem CEM III-Zement

Die Carbonatisierungsexperimente an dem kommerziellen Zementsystem (Variodur 50, Dyckerhoff AG, CEM III, DIN EN 197-1:2014 2014) zeigten keinen negativen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung (siehe Abbildung 29, Abbildung 39, Abbildung 41 und Abbildung 42) und die Stabilität (siehe Abbildung 37 und Abbildung 38) der Mörtelproben. Dies traf sowohl auf Proben zu, die direkt nach der Entschalung (24 h Hydratationszeit) carbonatisiert wurden, als auch auf Proben, die zunächst für 28 Tage hydratisiert wurden. Auch Proben, die nicht mit vollentsalztem Wasser (gemäß der Norm DIN EN 196-1:2005), sondern mit Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$  und 5 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) hergestellt wurden zeigten keine Reduktion der Druckfestigkeit (siehe Abbildung 42). Durch die unterschiedliche Behandlung der Proben wurden makroskopisch lediglich äußerliche Farbunterschiede festgestellt (siehe Abbildung 28). Mikroskopisch zeigte sich die Bildung von Hydrocalumiten ( $[\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][\text{Cl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{1,6}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; Sacerloti & Passaglia 1988) im Inneren von Porenräumen (siehe Abbildung 32, Abbildung 33, Abbildung 40 und Abbildung 43). Die optischen Unterschiede hatten aber keinen Einfluss auf die Stabilität und Druckfestigkeit der Mörtelproben. Der jetzige Stand der Forschung lässt den Schluss zu, dass das ausgewählte kommerzielle Zementsystem (Variodur 50, Dyckerhoff AG, CEM III, DIN EN 197-1:2014 2014) für den Einsatz in CCS-Projekten zum Versiegeln und Ummanteln von Bohrlöchern gut geeignet ist. Allerdings war die Dauer der Carbonatisierungsexperimente auf 5-6 Wochen beschränkt. Eine seriöse Aussage zu langfristigen Auswirkungen von Formationswasser und  $\text{CO}_2$  (mit und ohne Begleitstoffen) lässt sich zu diesem Zeitpunkt nicht treffen. Weitere Experimente mit längeren Reaktionszeiten (mindestens 1 Jahr) sind hierzu notwendig. Auch die Verwendung von realen Gasgemischen aus der Industrie erscheint zu diesem Zeitpunkt sinnvoll. Um die Ergebnisse

der zukünftigen Experimente sinnvoll extrapolieren zu können, sollte erwogen werden, die Bedingungen im Autoklaven zu verschärfen, um längere Reaktionszeiten zu simulieren.

## 4.2 Carbonatisierung von Wollastonit

Es wurde die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit (Formel 1) in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Reaktionszeit untersucht. Die Carbonatisierungsreaktion zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 49) und eine geringere Druckabhängigkeit (siehe Abbildung 47 und Abbildung 48b) der Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit. Bei Temperaturen, die der Injektion von CO<sub>2</sub> in einen geologischen Speicher entsprechen (333 K, von CLUSTER (2018) definiert), wird Wollastonit schnell (innerhalb von 24 h, siehe Abbildung 46 und Abbildung 49) umgesetzt. Als Reaktionsprodukte entstanden Calcit, Aragonit und eine röntgenamorphe Phase. Die Bildung von Aragonit war überraschend, weil die Bedingungen im Autoklaven (333 K, 2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck) nicht den Bildungsbedingungen von Aragonit (bei 333 K ~500 MPa, Salje & Viswanathan 1976) entsprachen. Obwohl im Ausgangsmaterial geringe Mengen von Strontium (siehe Tabelle 5) vorhanden sind, welches für die Stabilisierung von Aragonit bekannt ist (Sunagawa et al. 2007), ist die Konzentration zu gering, um zur Stabilisierung beitragen zu können (Ausgangsmaterial: 0,01 wt. %; Literatur: >0,6 wt. %, Sunagawa et al. 2007).

Um die Carbonatisierungsreaktion besser verstehen zu können wurde das Wollastonitrohmaterial mit Salzsäure (HCl, 10 %) behandelt um bereits vorhandenes Carbonat zu entfernen. Anschließend wurden die Experimente mit unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten wiederholt. Der Umsatz von Wollastonit erfolgte bei 333 K ebenso schnell wie bei unbehandeltem Wollastonitrohmaterial (innerhalb von 24 h, siehe Abbildung 52). Bei keinem der Carbonatisierungsexperimente an behandeltem Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-HCl) bildete sich Aragonit. Dies führte zu der Annahme, dass der geringe Anteil von Aragonit (~1 wt. %) im unbehandelten Wollastonitrohmaterial als Keimkristall für weitere Aragonitbildung fungierte.

Die Annahme, dass bereits vorhandener Aragonit als Keimkristall für weitere Aragonitbildung fungierte, wurde mit einer Reihe von Experimenten an unterschiedlich behandeltem (Temperatur, Salzsäure, Essigsäure) Wollastonitrohmaterial überprüft. Dem behandelten Rohmaterial wurden vor der Carbonatisierung potentielle Keimkristalle (natürlicher Aragonit, natürlicher Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit) beigemischt. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 53 bis Abbildung 57) dieser Experimentreihen zeigten, dass

sich nur in den Proben Aragonit bildete, bei denen zuvor carbonatisierter Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA-carb.}$ ) als Keimkristall beigemischt wurde. Es konnte somit bestätigt werden, dass der geringe Anteil an Aragonit im unbehandelten Wollastonitrohmaterial als Keimkristall für die Bildung von weiterem Aragonit fungiert. Allerdings funktioniert der verwendete natürliche Aragonit nicht als Keimkristall. Es wurde die Annahme getroffen, dass der Aragonit im Ausgangsmaterial (Edukt,  $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) und entsprechend im Produkt metastabil ist und sich von natürlichem Aragonit unterscheidet. Während der Experimente wurden die Bildungsbedingungen für Aragonit nicht erreicht (Experiment: 333 K, 2 MPa; Literatur: 333 K, ~500 MPa Salje & Viswanathan 1976), weshalb der natürliche Aragonit nicht als Keimkristall aktiviert werden konnte. Die durchgeführten Experimente deuten darauf hin, dass es unterschiedliche Instanzen von Aragonit gibt, die sich in ihren Bildungsbedingungen unterscheiden. Um diese Annahme überprüfen zu können müssen in der Zukunft weitere Versuche durchgeführt werden. Auch zeigte sich, dass sich die Menge an neugebildetem Aragonit mit erhöhter Reaktionszeit ebenfalls erhöhte (siehe Abbildung 58), während der Gesamtgehalt an  $\text{CaCO}_3$  in der Probe konstant blieb (siehe Abbildung 59). Mit andauernder Reaktionszeit bildete sich mehr Aragonit aus bereits vorhandenem, röntgenamorphem  $\text{CaCO}_3$ . Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich Calcit vor Aragonit bildet.

Die Bedingungen der Carbonatisierungsexperimente wurden an die vom Projekt CLUSTER (2018) definierten Bedingungen (333 K, chloridreiches Formationswasser) angenähert und eine Reihe von Experimenten (siehe Tabelle 8) durchgeführt. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 60) zeigen, dass weder chloridreiches Formationswasser ( $\text{H}_2\text{O}$  mit 230 g/L NaCl, 15 g/L  $\text{CaCl}_2$  und 5 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) noch Begleitstoffe (jeweils ~70 ppm  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$ ) im  $\text{CO}_2$  die Carbonatisierungsreaktion von Wollastonit hemmen. Lediglich die Bildung von Aragonit wird aufgrund der hohen Konzentration von NaCl im Formationswasser unterdrückt (Kitano 1962, Kitano et al. 1975).

Die bei der Herstellung von Stahl-Wollastonit-Verbundproben festgestellten Herausforderungen (siehe Kapitel 3.2.5) geben einen Hinweis auf die Einsatzfähigkeit von Wollastonit als zementäres Bindemittel in der CCS-Technologie. Der Kontaktbereich des Wollastonits mit dem  $\text{CO}_2$  carbonatisierte bis zu einer Tiefe von ~0,5 cm. Darunter fand innerhalb des Experimentzeitraums keine Carbonatisierung mehr statt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von Gardner und Hirao (2015) und Longo et al. (2015), die eine für weitere Carbonatisierung hinderliche Barriere aus Calciumcarbonaten beschrieben. Auch Nakano et al. (2014) beschrieben die Barrierefunktion von Schichten aus Calciumcarbonaten.

Die Ergebnisse zum jetzigen Zeitpunkt deuten darauf hin, dass ein, auf der Carbonatisierung von Wollastonit basierendes, Bindemittel (CSC) unter Bedingungen, wie sie in Bohrlöchern von geologischen Speichern vorherrschen, funktionieren kann. Weitere Experimente im größeren Maßstab, mit angepasster Probenform und bei höherem CO<sub>2</sub>-Druck sind allerdings notwendig.

## 5. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind vielversprechend. So wurde keine messbare Abnahme der Druckfestigkeit beim CEM III-Zementsystem festgestellt (siehe Kapitel 3.1) und das auf der Carbonatisierung von Wollastonit beruhende Bindemittelsystem zeigte sowohl gute Umsetzungsraten (siehe Kapitel 3.2.1 – 3.2.4), als auch die grundsätzliche Möglichkeit als Barriere gegen den Austritt von CO<sub>2</sub> zu funktionieren (siehe Kapitel 3.2.5).

Das untersuchte Zementsystem CEM III zeigt sich, nach aktuellem Wissensstand, als geeignet, dem Angriff durch CO<sub>2</sub> (mit SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>), Druck (16 MPa), Temperatur (333 K) und chloridreiches Formationswasser (H<sub>2</sub>O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl<sub>2</sub> und 5 g/L MgCl<sub>2</sub>) zu widerstehen (siehe Kapitel 3.1).

Das, auf der Carbonatisierung von Wollastonit (CSC) basierende, Bindemittelsystem zeigt sich, nach aktuellem Wissensstand, grundsätzlich dazu geeignet unter Bedingungen in einem CO<sub>2</sub>-Speicher Bohrlöcher zu verschließen. Das untersuchte Wollastonitrohmaterial (behandelt und unbehandelt) setzt sich bei simulierten Bohrlochbedingungen (333 K, chloridreiches Formationswasser) um (siehe Kapitel 3.2.1 – 3.2.4) und neugebildete Carbonate können als Barriere gegen den Austritt von CO<sub>2</sub> fungieren (siehe Kapitel 3.2.5).

Um die Nachhaltigkeit beider untersuchten Bindemittelsysteme auf lange Sicht nachzuweisen, ist allerdings noch weitere Forschung notwendig. Sowohl Experimente mit längerer Laufzeit (1-2 Jahre), als auch mit angepassten Probenformen (zum Beispiel Verbundproben aus Sandstein, Stahl und Mörtel) und Durchflussexperimente erscheinen für die Zukunft sinnvoll. Bei dem, auf der Carbonatisierung von Wollastonit basierende, Bindemittelsystem steht darüber hinaus die Feststellung der Druckfestigkeit noch aus. Hier muss zunächst eine Methode zur Herstellung von entsprechenden Probekörpern (zum Beispiel Normprismen) entwickelt werden.

## 6. Literaturverzeichnis

Abbasi, E.; Hassanzadeh, A.; Abbasian, J. (2013):

Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO<sub>2</sub> removal from syngas: 2. Two-zone variable diffusivity shrinking core model with expanding product layer. *Fuel* **2013**, *105*, 128–134.

Abdoulghafour, H.; Gouze, P.; Luquot, L.; Leprovost, R. (2016):

Characterization and modeling of the alteration of fractured class-G Portland cement during flow of CO<sub>2</sub>-rich brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *48*, 155-170.

Agarwal, B.K. (1991):

*X-Ray Spectroscopy: An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **1991**; pp. 346, ISBN: 978-3-540-50719-2.

Alkan, H.; Cinar, Y.; Ülker, E.B. (2010):

Impact of Capillary Pressure, Salinity and In situ Conditions on CO<sub>2</sub> Injection into Saline Aquifers. *Transport in Porous Media* **2010**, *84*, 799-819.

Allmann, R. (2003):

*Röntgenpulverdiffraktometrie – Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **2003**; pp. 278, ISBN 978-3-642-56079-8.

American Petroleum Institute. (1997):

API Recommended Practice 10B: Recommended Practice for Testing Well Cements. *API* **1997**, Washington, DC.

Ashraf, W.; Olek, J.; Atakan, V.; Hyungu, J. (2016):

Effects of High Temperature on Carbonated Calcium Silicate Cement (CSC) and Ordinary Portland Cement (OPC) Paste. 5<sup>th</sup> International Conference on Durability of Concrete Structures **2016**.

Barlet-Gouédard, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. (2009):  
A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2009**, *3*, 206-216.

Benson, S. M.; Orr, F. M. Jr. (2008):  
Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bulletin* **2008**, *33*, 303-305.

Bergmann, J.; Friedel, P.; Kleeberg, R. (1998):  
BGMN – a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in qualitative analysis and structure investigations. *Commission of Powder Diffraction, International Union of Crystallography, CPD Newsletter* **1998**, *20*, 5-8.

Blaschke, R. (2000):  
*Rasterelektronenmikroskopie (REM)*. In: Pavicevic, M.K.; Amthauer, G. *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*. Schweizbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany, **2000**, 52-61, ISBN: 978-3-510-65196-2.

Brouwer, P. (2003):  
*Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) – Eine Einführung*. PANalytical B.V., Almelo, Netherlands, **2003**; pp. 66.

Bube, C.; Metz, V.; Bohnert, E.; Garbev, K.; Schild, D.; Kienzler, B. (2013):  
Long-Term cement corrosion in chloride-rich solutions relevant to radioactive waste disposal in rock salt – Leaching experiments and thermodynamic simulations. *Physics and Chemistry of the Earth* **2013**, *64*, 87-94.

Carey, W. J.; Svec, R.; Grigg, R.; Zhang, J.; Crow, W. (2010):  
Experimental investigation of wellbore integrity and CO<sub>2</sub>-brine flow along casing-cement microannulus. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 272-282.

CLUSTER. Verbundforschungsprojekt CLUSTER. Online abrufbar unter:  
[www.bgr.bund.de/CLUSTER/](http://www.bgr.bund.de/CLUSTER/) (Letzter Besuch am 21.09.2018).

Daval, D.; Martinez, I.; Corvisier, J.; Findling, N.; Goffé, B.; Guyot, F. (2009):

Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chem. Geol.* **2009**, 262, 262–277.

Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G. (2014):  
The Highscore suite. *Powder Diffraction* **2014**, 29, 13-18.

DGGT. (1987):

Deutsche Gesellschaft für Erd- und Grundbau e.V.: Mehrstufentechnik bei dreiaxialen Druckversuchen und direkten Scherversuchen, Empfehlung Nr. 12 des Arbeitskreises 19 – Versuchstechnik Fels. In: *Technische Prüfvorschriften für Boden und Fels im Straßenbau (TP BF-StB)* **1987**.

Döbelin, N.; Kleeberg, R. (2015):

Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography* **2015**, 48, 1573-1580.

Erickson, K.P.; Lempp, C.; Pöllmann, H. (2015):

Geomechanical and geochemical effects of scCO<sub>2</sub> and associated impurities on physical and petrophysical properties of Permian Sandstones (Germany): an experimental approach. *Environmental Earth Sciences* **2015**, 74, 6, 4719-4743.

Feitosa Menezes, F.; Lempp, C. (2018):

On the structural anisotropy of physical and mechanical properties of a Bunter Sandstone. *Journal of Structural Geology* **2018**, 114, 196-205.

Feitosa Menezes, F.; Lempp, C.; Svensson, K.; Neumann, A.; Pöllmann, H. (2018): Geomechanical behaviour changes of a Bunter Sandstone and of a borehole cement due to CO<sub>2</sub> injection effects. *IAEG/AEG Annual Meeting Proceedings, San Francisco, California*, **2018**, Volume 1, 111-118, ISBN: 978-3-319-93124-1.

Fylak, M. (2011):

*Untersuchungen zum frühen Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen*. Dissertation, **2011**, Halle (Saale), pp. 225.

Gartner, E.; Hirao, H. (2015):

A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research* **2015**, 78, 126-142.

Gasda, S. E.; Bachu, S.; Celia, M. A. (2004):

Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Environmental Geology* **2004**, 46, 707-720.

German Standard DIN EN 196-1:2005. (2005):

Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength; German version EN 196-1:2005. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag; Berlin; Germany; **2005**.

German Standard DIN EN 197-1:2014. (2014):

Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements; German version EN 197-1\_2014. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag; Berlin; Germany; **2014**.

German Standard DIN EN 10027-1:2016. (2016):

Designation systems for steels – Part 1: Steel names; German version EN 10027-1:2016. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag; Berlin; Germany; **2016**.

Haschke, M.; Flock, J. (2017):

*Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Germany, **2017**; pp. 473, ISBN: 978-3-527-34292-1.

Haszeldine, S.R. (2009)

Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?. Review. *Science* **2009**, 325, 1647-1651.

Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K. (1989):

*Methoden der thermischen Analyse*. Springer-Verlag Heidelberg Berlin, Germany, **1989**; pp. 299, ISBN: 3-540-15049-8.

Höhne, G.W.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.J. (1996):  
Differential Scanning Calorimetry. Springer-Verlag Heidelberg Berlin, Germany, **1996**; pp.  
222, ISBN: 978-3-540-59012-5.

Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G.-J.; Comans, R. N. J. (2006):  
Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process.  
*Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 4242-4251.

IEA (2013). CO<sub>2</sub> Emissions from fuel combustion 2013 edition. International Energy Agency  
(IEA).

IPCC (2018). The Intergovernmental Panel on Climate Change. Special report. Online  
Verfügbar: <https://www.ipcc.ch/sr15/> (zuletzt aufgerufen: 01.02.2019)

Jain, J.; Deo, O.; Sahu S.; DeCristofaro, N. (2014):  
Solidia Cement™ – Part Two of a Series Exploring the Chemical Properties and Performance  
Results of Sustainable Solidia Cement™ and Solidia Concrete™. *White Paper Solidia  
Technologies®* **2014**.

Jain, J.; Atakan, V.; DeCristofaro, N.; Jeong, H.; Olek, J. (2015):  
Performance of Calcium Silicate-based Carbonated Concretes vs. Hydrated Concretes under  
Freeze-thaw Environments. *White Paper Solidia Technologies®* **2015**.

Kaden, R.; Pöllmann, H. (2017):  
*Setting control of CAC by substituted acetic acids and crystal structures of their calcium  
salts*. In: Pöllmann, H. *Cementitious Materials – Composition, Properties, Application*.  
Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany, **2017**, 159-190, ISBN: 978-3-11-047373-5.

Kitano, Y. (1962):

The Behavior of Various Inorganic Ions in the Separation of Calcium Carbonate from a Bicarbonate Solution. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1962**, 35, 1973-1980.

Kitano, Y.; Okumura, M.; Idogaki, M. (1975):

Incorporation of sodium, chloride and sulfate with calcium carbonate. *Geochemical Journal* **1975**, 9, 75-84.

Kutchko, B. G.; Strazisar, B. R.; Hawthorne, S. B.; Lopano, Ch. L.; Miller, D. J.; Hakala, A. J.; Guthrie, G. D. (2011):

H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> reaction with hydrated Class H well cement: Acid-gas injection and CO<sub>2</sub> Co-sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, 5, 880-888.

Kuzel, H.-J. (1984):

Ein leistungsfähiges Wärmeleitungskalorimeter. *TIZ-Fachberichte* **1984**, 108 (1), 46-52.

Locher, F. (2000):

*Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, 1st ed.; Verlag Bau+Technik GmbH: Düsseldorf, Germany, **2000**; pp. 522, ISBN 978-3-7640-0400-2.

Longo, R. C.; Cho K.; Brüner, P.; Welle, A.; Gerdes, A.; Thissen, P. (2015):

Carbonation of Wollastonite(001) Competing Hydration: Microscopic Insights from Ion Spectroscopy and Density Dunctional Theory. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 4706-4712.

Luquot, L.; Abdoulghafour, H.; Gouze, P. (2013):

Hydro-dynamically controlled alteration of fractured Portland cements flowed by CO<sub>2</sub>-rich brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013**, 16, 167-179.

Marbler, H.; Erickson, K.P.; Schmidt, M.; Lempp, C.; Pöllmann, H. (2013):

Geomechanical and geochemical effects on sandstone caused by the reaction with supercritical CO<sub>2</sub>: an experimental approach to in situ conditions in deep geological reservoirs. *Environmental Earth Sciences* **2013**, 69, 6, 1981-1998.

Min, Y.; Li, Q.; Voltolini, M.; Kneafsey, T.; Jun, Y.-S. (2017):  
Wollastonite Carbonation in Water-Bearing Supercritical CO<sub>2</sub>: Effects of Particle Size.  
*Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 13044–13053.

Mito, S.; Xue, Z.; Satoh, H. (2015):  
Experimental assessment of well integrity for CO<sub>2</sub> geological storage: Batch experimental results on geochemical interactions between a CO<sub>2</sub>-brine mixture and a sandstone-cement-steel sample. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, 39, 420-431.

Nakano, K.; Ohbuchi, A.; Mito, S.; Xue, Z. (2014):  
Chemical interaction of well composite samples with supercritical CO<sub>2</sub> along the cement – sandstone interface. *Energy Procedia* **2014**, 63, 5754-5761.

Nejat, P.; Jomehzadeh, F; Taheri, M. M.; Gohari, M.; Majid, M. Z. A. (2015):  
A global review of energy consumption, CO<sub>2</sub> emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO<sub>2</sub> emitting countries). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 43, 843-862.

NOAA. Earth System Research Laboratory. Trends in atmospheric carbon dioxide. Available online: [www.esrl.noaa.gov](http://www.esrl.noaa.gov); <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (accessed on 21.09.2018).

Ozyurtkan, M. H.; Radonjic, M. (2014):  
An experimental study of the effect of CO<sub>2</sub> rich brine on artificially fractured well-cement. *Cement & Concrete Composites* **2014**, 45, 201-208.

Pavlík, Z.; Trník, A.; Kulovaná, T.; Scheinherrová, L.; Rahhal, V.; Irassar, E.; Černý, R. (2016): DSC and TG Analysis of a Blended Binder Based on Waste Ceramic Powder and Portland Cement. *International Journal of Thermophysics* **2016**, 37:32.  
<https://doi.org/10.1007/s10765-016-2043-3>

Pöllmann, H. (2015):  
Mineralogical strategies to reduce CO<sub>2</sub> in the fabrication of alternative cements. *Ibausil Conference Replication* **2015**, 1, 111–129.

Pöllmann, H.; Kuzel, H.-J. (1993):

Heat-flow calorimetric measurements with a new semiconductor based calorimeter. *Proceedings International Congress on Applied Mineralogy* **1993**, 235-237.

Pöllmann, H.; Kuzel, H.-J., Meyer, H.W. (1991):

Heat-flow calorimetry in cement chemistry. Construction and application of a low cost high-sensitive calorimeter. *Proceedings 13<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy* **1991**, 254-272.

Pöllmann, H.; Wenda, R.; Fylak, M. (2008):

Combination of Cryo-SEM, In-situ XRD and Heat Flow Calorimetry for Early Time Hydration Studies of Portland Cement. *Proceedings 30<sup>th</sup> International Conference on Cement Microscopy* **2008**.

Rice, J.; Ferry, J. (1982):

Buffering, Infiltration, and the Control of Intensive Variables during Metamorphism. *Reviews in Mineralogy* **1982**, 10, 263–326.

Rietveld, H. M. (1969):

A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65-71.

Sacerdoti, M. and Passaglia, E. (1988)

Hydrocalumite from Latium, Italy - its crystal structure and relationship with related synthetic phases. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **1988**, 462-475.

Sahu, S.; DeCristofaro, N. (2013):

Solidia Cement™ – Part One of a Two-Part Series Exploring the Chemical Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement™ and Solidia Concrete™. *White Paper Solidia Technologies®* **2013**.

Salje, E.; Viswanathan, K. (1976):  
The Phase Diagram Calcite-Aragonite as Derived from the Crystallographic Properties. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1976**, 55, 55–67.

Schmidt, P.F. (1994):  
*Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag  
Renningen, Germany, **1994**; pp. 810, ISBN: 3-8169-1038-6.

Shi, Z.; Lothenbach, B.; Geiker, M. R.; Kaufmann, J.; Leemann, A.; Ferreira, S.; Skibsted, J. (2016):  
Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars. *Cement and Concrete Research* **2016**, 88, 60-72.

Sunagawa, I.; Takahashi, Y.; Imai, H. (2007):  
Strontium and aragonite-calcite precipitation. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **2007**, 102, 174–181.

Svensson, K.; Neumann, A.; Feitosa Menezes, F.; Lempp, C.; Pöllmann, H. (2017):  
Curing by carbonatisation of Wollastonite. *Conference proceedings GDCh-Tagung  
Bauchemie* **2017**, 52, 80–83, ISBN: 978-3-947197-02-6.

Svensson, K.; Neumann, A.; Feitosa Menezes F.; Lempp, C.; Pöllmann H. (2018a):  
The Conversion of Wollastonite to CaCO<sub>3</sub> Considering Its Use for CCS Application as  
Cementitious Material. *MDPI Applied Sciences* **2018**, 8, 304.  
Open Access, <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/2/304>.

Svensson, K.; Neumann, A.; Menezes, F.; Lempp, C.; Pöllmann, H. (2018b):  
Impact of scCO<sub>2</sub> and chloride rich brine on a CEM III cement (granulated slag sand) at non  
ambient conditions (16 MPa, 333 K). *Proceedings 40<sup>th</sup> International Conference on Cement  
Microscopy* **2018**, 76-98.

Svensson, K.; Neumann, A.; Feitosa Menezes, F.; Lempp, C.; Pöllmann, H. (2018c):  
Wollastonite a CS-Cement – Curing by carbonation – use as well cement. *Proceedings 40<sup>th</sup>  
International Conference on Cement Microscopy* **2018**, 116-151. ISBN: 1-930787-14-6.

Svensson K., Feitosa Menezes, F., Neumann A., Lempp C., Pöllmann H. (2018d): Carbonation of a CEM III cement (granulated slag sand) at non ambient conditions (16 MPa, 333 K). *Conference proceedings 20<sup>th</sup> ibausil 2018*, 969-976. ISBN: 978-3-00-059951-4.

Svensson K., Feitosa Menezes, F., Neumann A., Lempp C., Pöllmann H. (2018e): Quantitative evaluation of the carbonation of Wollastonite. *Conference proceedings 20<sup>th</sup> ibausil 2018*, 673-679. ISBN: 978-3-00-059951-4.

Svensson, K.; Neumann, A.; Feitosa Menezes F.; Lempp, C.; Pöllmann H. (2019a): Carbonation of natural pure and impure Wollastonite. *Springer Nature Applied Sciences* **2019**, 1: 318. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0328-4>.

Svensson, K.; Neumann, A.; Feitosa Menezes F.; Lempp, C.; Pöllmann H. (2019b): Carbonation of natural Wollastonite at non-ambient conditions relevant for CCS – The possible use as cementitious material in wellbores. *MDPI Applied Sciences* **2019**, 9(6), 1259. Open Access, <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/6/1259>.

Svensson K., Neumann A., Feitosa Menezes, F., Lempp C., Pöllmann H. (2019c): Carbonation of CEM III mortar – Influence of impure CO<sub>2</sub> (with SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>) and chloride rich brine. *Elsevier Construction and Building Materials* **2019**, *submitted*.

Taylor, H. F. W. (1997):

Cement Chemistry, 2<sup>nd</sup> ed.; Thomas Telford Publishing, Thomas Telford Services Ltd.: London, England, **1997**; pp. 459, ISBN 0-7277-2592-0.

Vilani, C.; Spragg, R.; Tokpatayeva, R.; Olek, J.; Weiss, W. (2014):

Characterizing the Pore Structure of Carbonated Natural Wollastonite. 4<sup>th</sup> International Conference on the Durability of Concrete Structures, Purdue University, USA, **2014**.

Wigand, M.; Kaszuba, J. P.; Carey, W. J.; Hollis, K. W. (2009):

Geochemical effects of CO<sub>2</sub> sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chemical Geology* **2009**, 265, 122-133.

Wolterbeek, K. T.; Hangx, S. J. T.; Spiers, Ch. J. (2016a):  
Effect of CO<sub>2</sub>-induced reactions on the mechanical behavior of fractured wellbore cement. *Geomechanics for Energy and the Environment* **2016**, 7, 26-46.

Wolterbeek, K. T.; Peach, C. J.; Raof, A.; Spiers, C. J. (2016b):  
Reactive transport of CO<sub>2</sub>-rich fluids in simulated wellbore interfaces: Flow-through experiments on the 1-6 m length scale. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, 54, 96-116.

Wolterbeek, K. T.; Raof, A. (2018):  
Meter-Scale Reactive Transport Modeling of CO<sub>2</sub>-Rich Fluid Flow along Debonded Wellbore Casing-Cement Interfaces. *Environmental Science & Technology Article ASAP* **2018**.

Yalcinkaya, T.; Radonjic, M.; Willson, C.; Bachu, S. (2011):  
Experimental Study on a Single Cement-Fracture Using CO<sub>2</sub> Rich Brine. *Energy Procedia* **2011**, 4, 5225-5342.

Zhang, L.; Dzombak, D. A.; Nakles, D. V.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Kutchko, B. G.; Lopano, Ch. L.; Strazisar, B. R. (2013):  
Characterization of pozzolan-amended wellbore cement exposed to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gas mixtures under geologic carbon storage conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013**, 19, 358-368.

Zhang, L.; Dzombak, D. A.; Nakles, D. V.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Kutchko, B. G.; Lopano, Ch. L.; Strazisar, B. R. (2014):  
Rate of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> attack on pozzolan-amended Class H well cement under geologic sequestration conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2014**, 27, 299-308.

## 7. Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> CO <sub>2</sub> -Ausstoß bei der Herstellung von Rohmehl von ausgewählten Klinkerphasen (Pöllmann 2015).....	15
<b>Tabelle 2:</b> Liste der für die Auswertung der PXRD-Messungen verwendeten Karten. ....	23
<b>Tabelle 3:</b> Chemische Zusammensetzung des benutzten CEM III (DIN EN 197-1:2014) von Dyckerhoff AG, ermittelt mit einem XRF-Spektrometer Siemens SRS 3000.....	31
<b>Tabelle 4:</b> Phasenzusammensetzung des benutzten Zementrohmaterials und des hydratisierten Zements, bestimmt mittels PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (R <sub>wp</sub> der Verfeinerung war jeweils ~7 %). ....	34
<b>Tabelle 5:</b> Chemische Zusammensetzung des benutzten Wollastonitrohmaterials von Alfa Aeser, analysiert mit der Siemens SRS 3000.....	45
<b>Tabelle 6:</b> Phasenzusammensetzung des benutzten Wollastonitrohmaterials und der Zumischungen, bestimmt mittels PXRD in Kombination mit der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (R <sub>wp</sub> der Verfeinerungen war jeweils ~9 %) und DSC-TG/MS-Messungen. ....	49
<b>Tabelle 7:</b> Ergebnisse der, mit unterschiedlich behandelten Wollastonitrohmaterialien und Reaktionszeiten durchgeführten, Carbonatisierungsexperimente (333 K, ~2 MPa CO <sub>2</sub> -Druck, wässrige Bedingungen). Die quantitative Phasenanalyse wurde mit PXRD und Rietveldmethode (Der R <sub>wp</sub> aller Messungen betrug ~9 %) durchgeführt. ....	102
<b>Tabelle 8:</b> Übersicht über die, mit Formationswasser durchgeführten, Carbonatisierungsexperimente bei konstantem Druck und variierter Reaktionszeit. ....	103
<b>Tabelle 9:</b> Phasenzusammensetzung der carbonatisierten Proben (Formationswasser, 333 K, 2 MPa CO <sub>2</sub> -Druck). Die quantitative Phasenzusammensetzung wurde mit PXRD und der Rietveldmethode (R <sub>wp</sub> der Messungen betrug ~9 %) bestimmt. ....	104
<b>Tabelle 10:</b> Übersicht über die hergestellten Mörtelproben mit Hydratations- und Reaktionszeiten. ....	135
<b>Tabelle 11:</b> Übersicht über die durchgeführten Carbonatisierungsexperimente an Wollastonit. ....	137
<b>Tabelle 12:</b> Ergebnisse der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (variierte Reaktionszeit und Temperatur, ~2 MPa CO <sub>2</sub> -Druck, wässrige Bedingungen) mit unbehandeltem Wollastonitrohmaterial (CaSiO <sub>3</sub> -AA). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R <sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~7 %), sowie DSC-TG. ....	139
<b>Tabelle 13:</b> Ergebnisse der, bei variierten CO <sub>2</sub> -Drücken, durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (6 h Reaktionszeit, 333 K, wässrige Bedingungen) mit	

unbehandeltem Wollastonitrohmaterial (CaSiO <sub>3</sub> -AA). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R <sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~7 %), sowie DSC-TG. ....	141
<b>Tabelle 14:</b> Ergebnisse der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (variierte Reaktionszeit und Temperatur, ~2 MPa CO <sub>2</sub> -Druck, wässrige Bedingungen) mit bereinigtem Wollastonitrohmaterial (CaSiO <sub>3</sub> -HCl). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R <sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~7 %), sowie DSC-TG. ....	141
<b>Tabelle 15:</b> Ergebnisse der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (24 Stunden Reaktionszeit, 333 K, ~2 MPa CO <sub>2</sub> -Druck, wässrige Bedingungen). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R <sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~9 %). ....	143
<b>Tabelle 16:</b> Neu gebildeter Calcit und Aragonit. ....	144

## 8. Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Schematische Darstellung der CO <sub>2</sub> -Abscheidung aus der Industrie und der CO <sub>2</sub> -Speicherung in z.B. geologischen Formationen (entnommen aus Haszeldine, 2009). ....	12
<b>Abbildung 2:</b> Schematische Darstellung der Kontaktstellen zwischen Ummantelung, Zement und Umgebungsgestein mit möglicher Leck Bildung in einem Bohrloch. a: zwischen Ummantelung und Zement; b: zwischen Zementstopfen und Ummantelung; c: durch den Zementporenraum, in Folge von Zementalteration; d: durch die Ummantelung als Folge von Korrosion; e: durch Risse und Brüche innerhalb des Zements; f: zwischen Zement und Umgebungsgestein. Entnommen aus Gasda et al. (2004). ....	13
<b>Abbildung 3:</b> Mehrstufen-triaxial-Kompressionsversuch an einer zylindrischen Mörtelprobe (140 mm x 70 mm). $\sigma_1$ (rote Linie) steht für die Axialspannung, $\sigma_3$ (grüne Linie) für den Umgebungsdruck und u (blaue Linie) für den Porendruck. Das Akronym 'relpha' steht für die Entspannungsphase (relaxation phase). Die jeweils maximale Druckfestigkeit (Bruchpunkt) ist mit gelben Sternen markiert (Messung durchgeführt von MSc. Flora Feitosa Menezes, Abbildung aus Svensson et al. 2018b). ....	27
<b>Abbildung 4:</b> Druckfestigkeitsentwicklung von Mörtelnormprismen aus CEM III, bestimmt entsprechend der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005). ....	29
<b>Abbildung 5:</b> PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom Zementrohmaterial. Sieben kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Quarz (magenta), Gips (violett), Bassanit (cyan), C <sub>2</sub> S (blau), C <sub>3</sub> S (orange), C <sub>3</sub> A (grün) und C <sub>4</sub> AF (purpur). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2018b, 2019c). ....	32
<b>Abbildung 6:</b> PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom hydratisierten Zement. Fünf kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Quarz (magenta), Portlandit (beige), Ettringit (Türkis), C <sub>2</sub> S (blau) und C <sub>3</sub> S (orange). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2018b, 2019c). ....	33
<b>Abbildung 7:</b> PXRD-Diagramm des im Zementrohmaterial verwendeten Hüttensandes. Der Anteil von Hüttensand (ungefähr 50 %) in dem Rohmaterial ist für den hohen Anteil an röntgenamorpher Phase verantwortlich (Svensson et al. 2018b). ....	35
<b>Abbildung 8:</b> Wärmeflussdiagramm der Hydratation von Variodur 50 (CEM III) mit reinem Wasser (schwarze Linie; H <sub>2</sub> O), Formationswasser (blaue Linie; Lauge) und niedrig konzentriertem Formationswasser (rote Linie; Lauge low) über die ersten 65 Stunden (w/z: 0,5) (Svensson et al. 2018b, 2019c). ....	36

<b>Abbildung 9:</b> PXRD-Diagramme des verwendeten Variodur 50 (CEM III) während der ersten 65 Stunden der Hydratation mit reinem Wasser. In den Diagrammen ist die Formation von Portlandit aus den Phasen C <sub>2</sub> S und C <sub>3</sub> S zu sehen (Svensson et al. 2018b, 2019c).....	37
<b>Abbildung 10:</b> PXRD-Diagramme des verwendeten Variodur 50 (CEM III) während der ersten 65 Stunden der Hydratation mit Formationswasser (H <sub>2</sub> O mit 230 g/L NaCl, 15 g/L CaCl <sub>2</sub> ). In den Diagrammen ist die Formation von Portlandit aus den Phasen C <sub>2</sub> S und C <sub>3</sub> S zu sehen (Svensson et al. 2019c). .....	38
<b>Abbildung 11:</b> PXRD-Diagramme des verwendeten Variodur 50 (CEM III) während der ersten 65 Stunden der Hydratation mit schwach konzentriertem Formationswasser (H <sub>2</sub> O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl <sub>2</sub> ). In den Diagrammen ist die Formation von Portlandit aus den Phasen C <sub>2</sub> S und C <sub>3</sub> S zu sehen (Svensson et al. 2018b).....	39
<b>Abbildung 12:</b> Ergebnisse einer DSC-TG/MS-Messung an Zementstein (hydratisiert mit vollentsalztem Wasser). Die Messung erfolgte von 296 K bis 1273 K (1000 °C) mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Masse der Probe [%] ist von der schwarzen Linie repräsentiert, das DSC-Signal [mW] von der blauen Linie. Die grüne Linie zeigt den Massestrom [A] von H <sub>2</sub> O, die magenta Linie den Massestrom [A] von CO <sub>2</sub> und die orangene Linie den Massestrom [A] von SO (Svensson et al. 2018b). .....	40
<b>Abbildung 13:</b> Ergebnisse einer DSC-TG/MS-Messung an Zementstein (hydratisiert mit Formationswasser). Die Messung erfolgte von 296 K bis 1273 K (1000 °C) mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Masse der Probe [%] wird von der schwarzen Linie repräsentiert, das DSC-Signal [mW] von der blauen Linie. Die grüne Linie zeigt den Massestrom [A] von H <sub>2</sub> O, die magenta Linie den Massestrom [A] von CO <sub>2</sub> und die orangene Linie den Massestrom [A] von SO (Svensson et al. 2019c). .....	42
<b>Abbildung 14:</b> Gemäß der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) hergestellte Mörtelnormprismen.....	43
<b>Abbildung 15:</b> Ein, an der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) orientiert, hergestellter Mörtelzylinder (140 mm x 70 mm). .....	44
<b>Abbildung 16:</b> SE-Aufnahme eines Wollastonitkorns aus dem unbehandelten Wollastonitrohmaterial (CaSiO <sub>3</sub> -AA) (Svensson et al. 2019b). .....	46
<b>Abbildung 17:</b> PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom Wollastonitrohmaterial (CaSiO <sub>3</sub> -AA). Drei kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Wollastonit (cyan), Calcit (magenta) und Aragonit (violett). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2018a). .....	47

<b>Abbildung 18:</b> Ergebnisse der DSC-TG/MS-Messung an Wollastonitrohmaterial (Initialgewicht: 20,3 mg). Die Messung erfolgte von 296 K bis 1273 K mit einer Heizrate von 10 K/min. Das Probengewicht [%] ist von der schwarzen Linie und das DSC-Signal [mW] von der blauen Linie dargestellt. Die grüne Linie zeigt den vom Massenspektrometer detektierten Massestrom [A] für H <sub>2</sub> O und die magenta Linie den Massestrom [A] für CO <sub>2</sub> (Svensson et al. 2018a).....	48
<b>Abbildung 19:</b> PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) von der ersten Zumischung, einem natürlichen Aragonit. Aragonit als einzige kristalline Phase und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Aragonit (violett). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2019b).....	50
<b>Abbildung 20:</b> SE-Aufnahme eines Aragonitkorns aus dem als Zumischung verwendeten Pulver (Svensson et al. 2019b).....	51
<b>Abbildung 21:</b> PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) von der zweiten Zumischung, einem natürlichen Calcit. Calcit als einzige kristalline Phase und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Calcit (magenta). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2019b).....	52
<b>Abbildung 22:</b> SE-Aufnahme eines Calcitkorns aus dem als Zumischung verwendeten Pulver (Svensson et al. 2019b). .....	53
<b>Abbildung 23:</b> PXRD-Diagramm mit dem Ergebnis der Rietveldanalyse (Rietveld 1969) vom carbonatisierten (24 h, 333 K, 2 MPa CO <sub>2</sub> ) Wollastonitrohmaterial (CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.). Drei kristalline Phasen und eine röntgenamorphe Phase wurden bestimmt: Wollastonit (cyan), Calcit (magenta) und Aragonit (violett). Rutil (als Standard; 10 wt. %) ist mit schwarzen Ticmarks markiert (Svensson et al. 2019b).....	54
<b>Abbildung 24:</b> SE-Aufnahme eines carbonatisierten, ehemaligen Wollastonitkorns aus dem als Zumischung verwendeten Pulver.....	55
<b>Abbildung 25:</b> Das für die Carbonatisierung der Mörtelproben verwendete Autoklavsystem. Das Autoklavsystem besteht aus dem eigentlichen Autoklavkörper (innerhalb der Heizung), Autoklavkopf (a), Verschlussgürtel (b), Heizung (c), digitaler (d) und analoger (e) Drucküberwachung, digitaler Temperaturüberwachung mittels Thermoelement (f), Ein- und Auslassventil (g) und einer Zapfanlage (h) zur in-situ Entnahme von Formationswasserproben.....	58
<b>Abbildung 26:</b> Die für die Carbonatisierung von Wollastonit verwendeten Autoklavsysteme. Ein Autoklavsystem besteht aus dem eigentlichen Autoklavkörper (a), Autoklavkopf (b),	

Schutzhülse für ein Thermoelement (c), Ein- und Auslassventil (d), analoger Drucküberwachung (e) und einer Berstscheibe (f). .....	60
<b>Abbildung 27:</b> Exemplarisches Bild der von der BAM hergestellten Formen (a) mit einem Stahlplättchen (c; L485; DIN EN 10027-1) in der dafür vorgesehenen Aussparung (b). Das Bild wurde freundlicherweise von Dr.-Ing. Dirk Bettge (BAM) zur Verfügung gestellt. ....	61
<b>Abbildung 28:</b> Vergleich der unterschiedlich behandelten Mörtelnormprismen. Farbliche Unterschiede sind erkennbar. Die Proben wurden für 36 Tage hydratisiert (V50-PS-9-3 in Wasser; V50-PS-9-2 im Autoklaven; V50-PS-9-1 in Lauge-low) (Svensson et al. 2018b). ...	64
<b>Abbildung 29:</b> Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelnormprismen aus CEM III, bestimmt entsprechend der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005). Die schwarze Kurve zeigt die Entwicklung der Kontrollproben (blaue Quadrate) entsprechend der Norm. Die grünen Dreiecke stellen die Druckfestigkeit der, im Autoklaven behandelten, Proben dar. Die roten Kreise zeigen die Druckfestigkeit einer Kontrollgruppe von Mörtelnormprismen an, die in Lauge (H <sub>2</sub> O mit 23 g/L NaCl, 15 g/L CaCl <sub>2</sub> und 5 g/L MgCl <sub>2</sub> ) hydratisierten (Svensson et al. 2018b).....	65
<b>Abbildung 30:</b> Bruchstücke aus den Zentren der Mörtelnormprismen (V50-PS-9-1, V50-PS-9-2, V50-PS-3) nachdem die Druckfestigkeit festgestellt wurde. An diesen Bruchstücken wurde die Mikrostruktur untersucht (Svensson et al. 2018b). .....	66
<b>Abbildung 31:</b> Vergleich repräsentativer Poren aus Bruchstücken der unterschiedlich behandelten Mörtelnormprismen (a: V50-PS-9-1; b: V50-PS-9-2; c: V50-PS-9-3). Nur Poren in Mörtelnormprisma V50-PS-9-2 (Autoklav) zeigen eine deutliche Füllung (Abbildung aus Svensson et al. 2018b).....	67
<b>Abbildung 32:</b> Pseudohexagonale Plättchen im Inneren einer Pore aus V50-PS-9-2. Die Vergrößerung beträgt x2000. ....	68
<b>Abbildung 33:</b> SEM-Aufnahme der pseudohexagonalen Plättchen mit den EDX-Messpunkten (Abbildung 30). Durch die EDX-Messungen konnte festgestellt werden, dass es sich um Hydrocalumit handelte (Abbildung aus Svensson et al. 2019c). ....	69
<b>Abbildung 34:</b> EDX-Messungen an den pseudohexagonalen AFm-Phasen (Hydrocalumit). Die Messpunkte sind in Abbildung 33 markiert (Abbildung aus Svensson et al. 2019c).....	70
<b>Abbildung 35:</b> Aufnahmen von zylindrischen Mörtelproben vor (a) und nach (b und c) der Carbonatisierung im Autoklaven. Eine mit bloßem Auge sichtbare Carbonatisierungskruste war lokal auf die Oberfläche der Probenkörper begrenzt (Svensson et al. 2018b). ....	71
<b>Abbildung 36:</b> Mikroskopische Aufnahme der, sich auf der Oberfläche der zylindrischen Mörtelproben, gebildeten Carbonatisierungskruste (Abbildung 27c). Es sind klare	

Aragonitkristalle (Pfeile) bedeckt mit Körnern aus Halit (gelbe Kreise) zu sehen (Svensson et al. 2018b).....	72
<b>Abbildung 37:</b> Differentialspannung gegen axiale Dehnung geplottet. Die Daten stammen von einem triaxialen Druckversuch mit fünf Belastungs- und Entlastungsschritten an einem Mörtelzylinder. Die durchgezogenen, schwarzen Linien zeigen den Bereich zwischen 30 und 60 % der axialen Spannungs-Dehnungskurve, in dem das Verformungsmodul berechnet wurde. Während des Druckversuchs war der Umgebungsdruck ( $\sigma_3$ ) konstant bei 40 MPa und der Porendruck konstant bei 16 MPa (Messung durchgeführt von MSc. Flora Feitosa Menezes, Abbildung aus Svensson et al. 2018b). .....	73
<b>Abbildung 38:</b> Die Differentialspannung wurde gegen Radial- und Axialdehnung geplottet. Die Daten stammen aus einem ersten Belastungsschritt eines triaxialen Druckversuchs an einem intakten Mörtelprüfkörper. Die Mörtelproben zeigten zwei Deformationsbereiche unter triaxialer Spannung: ein ausgeprägt sprödes Verhalten ( $V_{\text{spröde}}$ ) gefolgt von einer duktilen (plastischen) Verformung ( $V_{\text{duktil}}$ ). Die duktile Verformung erfolgt hauptsächlich in radialer Richtung. Der Wert für $V_{\text{spröde}}$ konnte nicht berechnet werden und ist als unendlich (Inf) markiert (Messung durchgeführt von MSc. Flora Feitosa Menezes, Abbildung aus Svensson et al. 2018b).....	74
<b>Abbildung 39:</b> Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelnormprismen aus CEM III, bestimmt entsprechend der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005). Die schwarze Kurve zeigt die Entwicklung der Kontrollproben (blaue Quadrate) entsprechend der Norm. Die grünen Dreiecke stellen die Druckfestigkeit der, im Autoklaven, behandelten Proben dar. Die roten Kreise zeigen die Druckfestigkeit einer Kontrollgruppe von Mörtelnormprismen an, die in Lauge ( $\text{H}_2\text{O}$ mit 230 g/L NaCl, 15 g/L $\text{CaCl}_2$ und 5 g/L $\text{MgCl}_2$ ) hydratisierten (Svensson et al. 2019c).....	76
<b>Abbildung 40:</b> Pseudohexagonale Hydrocalumite im Inneren einer Pore aus V50-PS-11-2. Das Mörtelprisma wurde im Autoklaven carbonatisiert (333 K, 16 MPa, 35 Tage). Die Vergrößerung beträgt x3000. ....	77
<b>Abbildung 41:</b> Druckfestigkeit von CEM III Mörtelnormprismen nach verschiedenen Hydratationszeitpunkten (an der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 (2005) orientiert) und variierten Hydratationsbedingungen (normale Hydratation in Wasser, blaue Quadrate; Hydratation in Formationswasser = Lauge, rote Kreise; Hydratation im Autoklaven, grüne Dreiecke) (Svensson et al. 2019c).....	78
<b>Abbildung 42:</b> Druckfestigkeit von CEM III Mörtelnormprismen nach verschiedenen Hydratationszeitpunkten (an der Deutschen Norm DIN EN 196-1:2005 orientiert) und	

variieren Hydratationsbedingungen (Herstellung mit vollentsalztem Wasser und normale Hydratation in Wasser: blaue Quadrate; Herstellung mit Formationswasser = Lauge und anschließende Hydratation in Wasser: rote Quadrate; Herstellung mit Lauge und anschließende Hydratation in Lauge: rote Kreise; Herstellung mit Lauge und anschließende Hydratation im Autoklaven: rote Dreiecke) (Svensson et al. 2019c)..... 79

**Abbildung 43:** Pseudohexagonale Hydrocalumite im Inneren einer Pore aus V50-PS-13-2. Das Mörtelprisma wurde mit Formationswasser hergestellt und im Autoklaven carbonatisiert (333 K, 16 MPa, 35 Tage). Die Vergrößerung beträgt x3000..... 80

**Abbildung 44:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 296 K (23 °C, Raumtemperatur),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die roten Ringe stellen die Summe von Calcit und Aragonit und damit die Summe des mittels Rietveld und PXRD bestimmten Gehaltes an Carbonat dar. Der, mit TG-Messungen bestimmte,  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist mit hellblauen Kreisen dargestellt (Svensson et al. 2018a)..... 83

**Abbildung 45:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 323 K (50 °C),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und unter wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die Summe von Calcit und Aragonit ist durch rote Ringe dargestellt. Die hellblauen Kreise zeigen den, mit TG-Messungen ermittelten  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt, an. Die mit grauen Flächen hinterlegten und mit Pfeilen markierten Bereiche zeigen Bereiche an, bei denen der Calcit- und Aragonitgehalt nahezu den gleichen Wert annehmen (Svensson et al. 2018a)..... 84

**Abbildung 46:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 333 K (60 °C),  $\text{CO}_2$ -Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die roten Ringe stellen die Summe von Calcit und Aragonit und damit die Summe des mittels Rietveld und PXRD bestimmten Gehaltes an Carbonat dar. Der mittels TG-Messungen ermittelte  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist mit hellblauen Kreisen dargestellt. Die, mit Pfeilen markierten und grau hinterlegten, Flächen verdeutlichen Reaktionszeiten, bei denen der Calcit- und Aragonitgehalt nahezu den gleichen Wert annehmen (Svensson et al. 2018a)..... 85

**Abbildung 47:** Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3\text{-AA}$ ) bei 333 K (60 °C), wässrigen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und einer konstanten Reaktionszeit von 6 Stunden.

Der CO<sub>2</sub>-Druck wurde zwischen 0,2 und 5 MPa variiert. Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Die roten Ringe stellen die Summe von Calcit und Aragonit und damit die Summe des mittels Rietveld und PXRD bestimmten Gehaltes an Carbonat dar. Der mit TG-Messungen bestimmte CaCO<sub>3</sub>-Gehalt ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2018a)..... 86

**Abbildung 48:** Wollastonitumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur (a, vorläufiges Ergebnis) und dem CO<sub>2</sub>-Druck (b) (Svensson et al. 2019a). ..... 87

**Abbildung 49:** Wollastonitumsatz und die Reaktionszeit [h] in Abhängigkeit von der Temperatur [K] geplottet (Svensson et al. 2019a). ..... 88

**Abbildung 50:** Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-HCl) bei 296 K (23 °C, Raumtemperatur), CO<sub>2</sub>-Druck von 2 MPa und unter wässrigen Bedingungen (H<sub>2</sub>O). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt (Svensson et al. 2018c). ..... 90

**Abbildung 51:** Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-HCl) bei 323 K (50 °C), CO<sub>2</sub>-Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen (H<sub>2</sub>O). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Der mittels TG-Messungen ermittelte CaCO<sub>3</sub>-Gehalt ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2018c). ..... 91

**Abbildung 52:** Carbonatisierung von, mit Salzsäure behandeltem, Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-HCl) bei 323 K (50 °C), CO<sub>2</sub>-Druck von 2 MPa und wässrigen Bedingungen (H<sub>2</sub>O). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise) und Aragonit (grüne Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Der CaCO<sub>3</sub>-Gehalt wurde mit TG-Messungen festgestellt und ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2018c). ..... 92

**Abbildung 53:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta) (Svensson et al. 2019a). ..... 94

**Abbildung 54:** Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem unbehandelten Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-AA) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit = CaSiO<sub>3</sub>-AA-carb.) beigemischt (Svensson et al. 2019a). ..... 95

<b>Abbildung 55:</b> Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem, mit Temperatur (1293 K) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ -1293K) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit = $\text{CaSiO}_3$ -AA-carb.) beigemischt (Svensson et al. 2019a). .....	96
<b>Abbildung 56:</b> Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem, mit Salzsäure (HCl, 10 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ -HCl) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit = $\text{CaSiO}_3$ -AA-carb.) beigemischt (Svensson et al. 2019a). .....	97
<b>Abbildung 57:</b> Während der Carbonatisierung neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta). Dem, mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 %) behandeltem, Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) wurden potentielle Keimkristalle (Aragonit, Calcit und bereits carbonatisierter Wollastonit = $\text{CaSiO}_3$ -AA-carb.) beigemischt (Svensson et al. 2019a). .....	98
<b>Abbildung 58:</b> Während der Carbonatisierung von unterschiedlich behandeltem Wollastonitrohmaterial (HCl, 10 % - Quadrate; $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 % - Kreise; Temperatur, 1293 K - Dreiecke) neugebildeter Aragonit (grün) und Calcit (magenta) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (24 h, 48 h, 72 h). Die markierten (grün und magenta) Bereiche dienen als Blickführung (Svensson et al. 2019a). .....	100
<b>Abbildung 59:</b> Vergleich der Bildung von Calcit und Aragonit (Rietveldmethode, rot) und des gesamten $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes (DSC-TG/MS, hellblau) während der Carbonatisierung von unterschiedlich behandeltem Wollastonitrohmaterial (HCl, 10 % - Quadrate; $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 20 % - Kreise; Temperatur, 1293 K - Dreiecke) und unterschiedlichen Reaktionszeiten (24 h, 48 h, 72 h). Die markierten (grau, hellblau und rot) Bereiche dienen als Blickführung (Svensson et al. 2019a). .....	101
<b>Abbildung 60:</b> Carbonatisierung von Wollastonitrohmaterial ( $\text{CaSiO}_3$ -AA) bei 333 K (60 °C), $\text{CO}_2$ -Druck ( $\text{CO}_2$ mit jeweils ~70 ppm $\text{SO}_2$ und $\text{NO}_2$ ) von 2 MPa und wässrigen Bedingungen (Formationswasser). Die Gehalte von Wollastonit (schwarze Quadrate), röntgenamorphem Anteil (blaue Dreiecke), Calcit (magenta Kreise), Aragonit (grüne Kreise) und Halit (orangene Kreise) wurden mit der Rietveldmethode bestimmt. Der mit TG-Messungen festgestellte $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ist durch hellblaue Kreise dargestellt (Svensson et al. 2019c). .....	105
<b>Abbildung 61:</b> Exemplarisches Bild der Stahl-Wollastonit-Verbundproben direkt nach der Carbonatisierung im Autoklaven. Die Stahlprobe zeigt deutliche Anlauffarben als Reaktion mit dem $\text{CO}_2$ (a). Die Oberfläche des Wollastonits ist fest (b). .....	107
<b>Abbildung 62:</b> Entschalung einer Stahl-Wollastonit-Verbundprobe. ....	107

**Abbildung 63:** Carbonatisierter Kontaktbereich der Stahl-Wollastonit-Verbundproben (ca. 0,5 cm dick). Das Material unterhalb des Kontaktbereiches ist weich und hat nicht reagiert..... 108

## 9. Anhang

**Tabelle 10:** Übersicht über die hergestellten Mörtelproben mit Hydratations- und Reaktionszeiten.

Probennummer	Hydratationszeit (Wasser) [d]	Reaktionszeit (Lauge) [d]	Reaktionszeit (Autoklav) [d]	Alter (Kompressions-test) [d]	Druckfestigkeit [MPa]	Gas-komposition (Autoklav)
V50-Zyl-7	147	---	35	182	---	CO <sub>2</sub>
V50-Zyl-8	82	---	42	124	---	CO <sub>2</sub>
V50-Zyl-11	167	---	35	202	---	CO <sub>2</sub>
V50-PS-9-1	1	35	0	36	72,39	---
V50-PS-9-2	1	0	35	36	71,02	CO <sub>2</sub>
V50-PS-9-3	36	0	0	36	72,95	---
V50-PS-10-1	28	35	0	63	77,27	---
V50-PS-10-2	28	0	35	63	80,91	CO <sub>2</sub>
V50-PS-10-3	63	0	0	63	76,02	---
V50-PS-11-1	38	35	0	73	72,50	---
V50-PS-11-2	38	0	35	73	79,32	CO <sub>2</sub> + 70 ppm NO <sub>2</sub> + 70 ppm SO <sub>2</sub>
V50-PS-11-3	73	0	0	73	73,86	---
V50-PS-12-1	1	35	0	36	69,21	---
V50-PS-12-2	1	0	35	36	68,64	CO <sub>2</sub> + 70 ppm NO <sub>2</sub> + 70 ppm SO <sub>2</sub>
V50-PS-12-3	36	0	0	36	74,09	---
V50-6-3	511	36	0	547	90,91	---
V50-7-1	511	0	36	547	91,91	CO <sub>2</sub> + 70 ppm NO <sub>2</sub> + 70 ppm SO <sub>2</sub>
V50-8-3	547	0	0	547	90,91	---

<b>Proben- nummer</b>	<b>Hydratations- zeit (Wasser) [d]</b>	<b>Reaktions- zeit (Lauge) [d]</b>	<b>Reaktions- zeit (Autoklav) [d]</b>	<b>Alter (Kompressions- test) [d]</b>	<b>Druck- festig- keit [MPa]</b>	<b>Gas- komposition (Autoklav)</b>
V50-PS- 13-1	0	36	0	36	69,66	---
V50-PS- 13-2	0	1	35	36	78,64	CO <sub>2</sub> + 70 ppm NO <sub>2</sub> + 70 ppm SO <sub>2</sub>
V50-PS- 13-3	36	0	0	36	72,50	---
V50-PS- 14-1	0	63	0	63	72,27	---
V50-PS- 14-2	0	28	35	63	78,41	CO <sub>2</sub> + 70 ppm NO <sub>2</sub> + 70 ppm SO <sub>2</sub>
V50-PS- 14-3	35	28	0	63	70,91	---

**Tabelle 11:** Übersicht über die durchgeführten Carbonatisierungsexperimente an Wollastonit.

Material	Zumischung (5 wt. %)	Temperatur [K]	Gas	Medium	Reaktionszeit [h]
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	296	CO <sub>2</sub>	Wasser	24, 48, 72, 96, 120, 144
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	303	CO <sub>2</sub>	Wasser	96, 120
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	308	CO <sub>2</sub>	Wasser	72, 80
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	313	CO <sub>2</sub>	Wasser	42, 48, 72
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	323	CO <sub>2</sub>	Wasser	6, 18, 24, 48
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	3, 6, 12, 18, 24
CaSiO <sub>3</sub> -AA	Aragonit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA	Calcit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	333	CO <sub>2</sub>	Lauge (schwach)	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	333	CO <sub>2</sub>	Lauge	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	333	CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	Lauge	3, 6, 12, 18, 24
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	---	296	CO <sub>2</sub>	Wasser	24, 48, 72, 96, 120, 144
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	---	323	CO <sub>2</sub>	Wasser	3, 6, 18, 24, 48
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	---	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	3, 6, 12, 18, 24
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	Aragonit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	Calcit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	48
CaSiO <sub>3</sub> -AA- HCl	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	72

<b>Material</b>	<b>Zumischung (5 wt. %)</b>	<b>Temperatur [K]</b>	<b>Gas</b>	<b>Medium</b>	<b>Reaktionszeit [h]</b>
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	---	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	Aragonit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	Calcit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	48
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	72
CaSiO <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> COOH	---	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> COOH	Aragonit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> COOH	Calcit	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> COOH	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	24
CaSiO <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> COOH	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	48
CaSiO <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> COOH	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	333	CO <sub>2</sub>	Wasser	72

**Tabelle 12:** Ergebnisse der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (variierte Reaktionszeit und Temperatur, ~2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck, wässrige Bedingungen) mit unbehandeltem Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-AA). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R<sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~7 %), sowie DSC-TG.

Reaktions- zeit [h]	Temperatur [K]	Calcit [wt. %]	Aragonit [wt. %]	Wollastonit [wt. %]	Amorph [wt. %]	CaCO <sub>3</sub> (TG) [wt. %]
0*	296*	4,6 ± 0,1*	1,5 ± 0,6*	90,9 ± 0,6*	3,1 ± 0,5*	3,9 ± 0,4*
24	296	26,5 ± 0,7	0,5 ± 0,1	53,9 ± 0,7	19,2 ± 1,5	32,0 ± 3,2
24	296	29,3 ± 0,5	1,9 ± 0,2	58,6 ± 0,7	10,3 ± 0,3	30,9 ± 3,0
48	296	31,3 ± 1,8	0,8 ± 0,1	36,3 ± 0,9	31,7 ± 2,6	40,7 ± 1,4
48	296	30,5 ± 0,3	1,1 ± 0,3	31,0 ± 0,3	37,4 ± 0,3	43,4 ± 1,4
72	296	32,3 ± 1,1	0,9 ± 0,1	22,1 ± 0,3	44,8 ± 0,9	44,3 ± 1,2
72	296	23,9 ± 0,2	10,9 ± 0,1	23,7 ± 0,8	41,5 ± 1,1	46,6 ± 1,2
96	296	31,8 ± 1,0	3,1 ± 0,3	18,6 ± 1,0	46,48 ± 1,6	42,7 ± 1,5
96	296	32,1 ± 1,1	1,2 ± 0,8	18,6 ± 0,1	48,1 ± 0,2	45,7 ± 1,5
120	296	32,3 ± 2,0	1,3 ± 0,3	13,9 ± 0,9	52,4 ± 2,7	45,7 ± 1,9
120	296	35,9 ± 0,1	1,1 ± 0,3	16,3 ± 0,9	46,7 ± 2,7	49,5 ± 1,9
144	296	18,8 ± 0,6	14,1 ± 0,1	11,5 ± 0,5	55,6 ± 1,2	48,3 ± 1,3
144	296	33,5 ± 0,7	1,4 ± 0,2	10,9 ± 0,7	51,2 ± 1,7	45,6 ± 1,3
6	323	20,8 ± 0,8	6,7 ± 0,1	35,0 ± 0,5	37,5 ± 1,2	36,3 ± 1,5
6	323	20,6 ± 0,2	6,7 ± 0,1	37,5 ± 0,2	35,1 ± 0,3	36,4 ± 1,5
18	323	20,7 ± 0,4	18,0 ± 0,1	9,3 ± 0,2	52,1 ± 2,5	53,7 ± 0,4
18	323	26,7 ± 0,9	14,5 ± 0,8	10,1 ± 0,9	48,8 ± 0,9	54,5 ± 0,4
24	323	22,7 ± 1,6	19,1 ± 0,5	6,1 ± 0,4	52,1 ± 2,5	52,9 ± 0,1

Reaktions- zeit [h]	Temperatur [K]	Calcit [wt. %]	Aragonit [wt. %]	Wollastonit [wt. %]	Amorph [wt. %]	CaCO <sub>3</sub> (TG) [wt. %]
24	323	19,8 ± 0,9	20,3 ± 0,4	5,7 ± 1,0	54,2 ± 2,3	52,8 ± 0,1
48	323	20,5 ± 1,0	16,5 ± 0,1	3,1 ± 0,4	59,9 ± 1,2	52,2 ± 0,9
48	323	20,1 ± 0,4	20,7 ± 0,1	3,2 ± 0,2	56,0 ± 0,2	54,0 ± 0,9
3	333	23,4 ± 1,0	1,1 ± 0,5	52,1 ± 1,4	23,4 ± 2,0	27,8 ± 0,5
3	333	23,3 ± 1,1	1,1 ± 0,4	52,1 ± 1,5	23,4 ± 2,1	27,8 ± 0,6
6	333	26,0 ± 1,1	9,8 ± 0,4	26,6 ± 0,8	37,6 ± 1,7	45,2 ± 0,5
6	333	24,7 ± 2,0	9,5 ± 0,2	24,3 ± 2,7	41,6 ± 4,5	44,3 ± 0,5
12	333	21,1 ± 1,2	19,0 ± 0,3	9,0 ± 0,1	51,0 ± 1,2	55,9 ± 0,6
12	333	22,5 ± 1,3	19,8 ± 0,4	8,6 ± 0,8	49,2 ± 2,2	54,8 ± 0,6
18	333	23,8 ± 1,5	20,5 ± 0,5	5,6 ± 0,3	50,2 ± 1,8	59,2 ± 0,5
18	333	23,8 ± 1,6	20,5 ± 0,4	5,6 ± 0,4	50,2 ± 1,7	59,2 ± 0,6
24	333	29,4 ± 0,7	20,8 ± 0,5	4,3 ± 1,4	45,5 ± 1,6	54,5 ± 0,6
24	333	22,3 ± 1,3	22,7 ± 0,6	5,0 ± 0,3	50,0 ± 2,1	54,5 ± 0,7

\*Ausgangsmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-AA)

**Tabelle 13:** Ergebnisse der, bei variierten CO<sub>2</sub>-Drücken, durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (6 h Reaktionszeit, 333 K, wässrige Bedingungen) mit unbehandeltem Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-AA). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R<sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~7 %), sowie DSC-TG.

CO <sub>2</sub> -Druck [MPa]	Calcit [wt. %]	Aragonit [wt. %]	Wollastonit [wt. %]	Amorph [wt. %]	CaCO <sub>3</sub> TG [wt. %]
0,2	28,9 ± 0,5	1,6 ± 0,2	51,3 ± 0,9	18,3 ± 1,5	28,7 ± 1,4
0,5	28,4 ± 0,7	4,3 ± 0,2	42,5 ± 1,8	24,9 ± 2,4	27,7 ± 1,4
1	25,5 ± 0,2	4,4 ± 0,1	26,0 ± 1,0	44,1 ± 0,7	41,1 ± 2,1
1,5	23,3 ± 2,0	10,8 ± 0,1	22,6 ± 0,9	43,3 ± 2,9	44,9 ± 2,2
2	17,8 ± 0,2	12,7 ± 0,1	22,9 ± 0,1	46,6 ± 0,2	45,0 ± 2,3
2,6	25,5 ± 3,1	9,7 ± 0,6	25,4 ± 3,5	39,6 ± 6,2	45,2 ± 2,3
4	23,5 ± 0,3	10,4 ± 0,1	27,1 ± 1,0	39,1 ± 1,4	44,3 ± 2,2
5	24,5 ± 1,1	2,1 ± 0,1	23,5 ± 1,2	49,9 ± 2,3	43,6 ± 2,2

**Tabelle 14:** Ergebnisse der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (variierte Reaktionszeit und Temperatur, ~2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck, wässrige Bedingungen) mit bereinigtem Wollastonitrohmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-HCl). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R<sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~7 %), sowie DSC-TG.

Reaktions- zeit [h]	Temperatur [K]	Calcit [wt. %]	Aragonit [wt. %]	Wollastonit [wt. %]	Amorph [wt. %]	CaCO <sub>3</sub> (TG) [wt. %]
0*	---*	0,0 ± 0,2*	0,0 ± 1,0*	98,6 ± 0,5*	0,0 ± 0,0*	---*
24	296	10,5 ± 0,9	0,5 ± 1,0	66,1 ± 4,0	23,4 ± 4,8	---
48	296	18,4 ± 0,3	0,5 ± 1,0	38,1 ± 3,5	43,5 ± 3,1	---
70	296	27,9 ± 4,6	0,5 ± 1,0	28,4 ± 1,3	43,7 ± 3,4	---
96	296	14,4 ± 4,1	0,5 ± 1,0	27,2 ± 5,5	56,1 ± 3,7	---
144	296	28,5 ± 2,8	0,5 ± 1,0	12,5 ± 0,6	59,0 ± 3,4	---

<b>Reaktions- zeit [h]</b>	<b>Temperatur [K]</b>	<b>Calcit [wt. %]</b>	<b>Aragonit [wt. %]</b>	<b>Wollastonit [wt. %]</b>	<b>Amorph [wt. %]</b>	<b>CaCO<sub>3</sub> (TG) [wt. %]</b>
3	323	9,4 ± 0,0	0,5 ± 1,0	87,6 ± 0,0	3,0 ± 0,0	12,8 ± 0,6
6	323	16,0 ± 1,5	0,5 ± 1,0	45,8 ± 1,6	38,3 ± 3,1	26,0 ± 1,3
18	323	21,9 ± 0,2	0,5 ± 1,0	11,9 ± 0,2	66,2 ± 0,4	50,0 ± 2,5
24	323	34,2 ± 1,1	0,5 ± 1,0	6,4 ± 0,7	59,4 ± 1,8	45,9 ± 2,3
48	323	29,3 ± 2,1	0,5 ± 1,0	3,9 ± 0,9	66,8 ± 2,8	54,0 ± 2,7
3	333	9,0 ± 0,2	0,5 ± 1,0	72,6 ± 0,6	18,5 ± 0,4	17,5 ± 0,9
6	333	15,7 ± 0,3	0,5 ± 1,0	30,3 ± 1,5	53,9 ± 1,4	36,9 ± 1,9
12	333	20,0 ± 1,5	0,5 ± 1,0	12,7 ± 0,6	67,3 ± 2,0	46,9 ± 2,4
12	333	21,7 ± 0,5	0,5 ± 1,0	12,6 ± 0,7	65,7 ± 1,3	46,6 ± 2,3
18	333	21,1 ± 0,4	0,5 ± 1,0	4,2 ± 0,9	74,7 ± 0,5	50,8 ± 2,5
24	333	23,7 ± 1,5	0,5 ± 1,0	3,9 ± 0,7	72,4 ± 1,0	50,8 ± 2,5

\*Ausgangsmaterial (CaSiO<sub>3</sub>-HCl)

**Tabelle 15:** Ergebnisse der durchgeführten Carbonatisierungsexperimente (24 Stunden Reaktionszeit, 333 K, ~2 MPa CO<sub>2</sub>-Druck, wässrige Bedingungen). Die quantitative Auswertung erfolgte mit PXRD und der Rietveldmethode (Rietveld 1969) (Der R<sub>wp</sub> betrug bei allen Messungen ~9 %).

<b>Wollastonit-rohmaterial</b>	<b>Potentielle Keimkristalle</b>	<b>Calcit [wt. %]</b>	<b>Aragonit [wt. %]</b>	<b>Wollastonit [wt. %]</b>	<b>Amorph [wt. %]</b>
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	27,4 ± 1,5	23,8 ± 0,6	3,9 ± 0,9	45,7 ± 2,2
CaSiO <sub>3</sub> -AA	Aragonit	23,2 ± 1,2	26,9 ± 2,7	2,8 ± 0,3	47,1 ± 2,4
CaSiO <sub>3</sub> -AA	Calcit	27,4 ± 0,8	21,0 ± 1,3	2,8 ± 0,1	49,0 ± 2,1
CaSiO <sub>3</sub> -AA	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	28,1 ± 1,0	20,1 ± 0,7	2,7 ± 0,1	49,1 ± 1,0
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	---	25,1 ± 3,8	0,5 ± 0,2	9,2 ± 0,2	65,1 ± 3,8
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	Aragonit	22,8 ± 3,6	2,0 ± 0,5	8,5 ± 0,7	66,4 ± 3,6
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	Calcit	21,6 ± 1,3	0,3 ± 0,1	8,2 ± 0,6	69,8 ± 1,7
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	24,7 ± 1,2	1,9 ± 0,3	7,9 ± 0,5	65,6 ± 1,1
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	---	22,9 ± 2,4	0,3 ± 0,2	2,2 ± 0,6	74,5 ± 1,8
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	Aragonit	17,2 ± 1,7	6,3 ± 0,8	2,1 ± 0,5	74,4 ± 2,5
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	Calcit	22,4 ± 2,9	0,6 ± 0,1	2,1 ± 1,2	74,9 ± 3,0
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	17,1 ± 3,0	9,0 ± 0,5	2,2 ± 0,6	69,7 ± 3,4
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	---	28,8 ± 2,6	0,5 ± 0,2	6,2 ± 0,5	64,5 ± 2,9
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	Aragonit	18,3 ± 0,5	5,1 ± 0,6	4,8 ± 0,8	71,7 ± 1,0
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	Calcit	21,2 ± 1,4	0,5 ± 0,1	4,9 ± 0,6	73,4 ± 2,0
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	19,0 ± 2,8	7,1 ± 0,9	2,8 ± 1,3	71,1 ± 4,9

**Tabelle 16:** Neu gebildeter Calcit und Aragonit.

<b>Wollastonit- rohmaterial</b>	<b>Potentielle Keimkristalle (5 wt. %)</b>	<b>Neugebildeter Calcit (wt. %)</b>	<b>Neugebildeter Aragonit (wt. %)</b>
CaSiO <sub>3</sub> -AA	---	25.6 ± 1.7	22.8 ± 1.1
CaSiO <sub>3</sub> -AA	Aragonite	21.4 ± 1.3	20.5 ± 2.9
CaSiO <sub>3</sub> -AA	Calcite	20.3 ± 1.0	14.7 ± 1.5
CaSiO <sub>3</sub> -AA	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	24.8 ± 1.2	17.8 ± 0.9
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	---	24.4 ± 4.0	0.5 ± 0.2
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	Aragonite	22.1 ± 3.7	-3.3 ± 0.7
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	Calcite	15.8 ± 1.5	0.3 ± 0.1
CaSiO <sub>3</sub> -1293K	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	22.6 ± 1.4	0.7 ± 0.5
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	---	28.3 ± 2.7	0.1 ± 0.3
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	Aragonite	16.7 ± 1.8	0.8 ± 1.0
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	Calcite	16.5 ± 3.1	0.2 ± 0.2
CaSiO <sub>3</sub> -HCl	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	15.1 ± 3.2	7.3 ± 0.7
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	---	22.3 ± 2.5	0.2 ± 0.5
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	Aragonite	17.7 ± 0.6	-0.4 ± 0.8
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	Calcite	15.5 ± 1.6	0.4 ± 0.4
CaSiO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	CaSiO <sub>3</sub> -AA-carb.	17.0 ± 3.0	5.7 ± 1.1

## Eidesstattliche Erklärung / Declaration under Oath

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

*I declare under penalty of perjury that this thesis is my own work entirely and has been written without any help from other people. I used only the sources mentioned and included all the citations correctly both in word or content.*

---

Datum / Date

---

Unterschrift des Antragsstellers (Kristoff Svensson) / Signature of applicant

## Lebenslauf

# Jan Kristoff Svensson

---

## Personal Data

Date of Birth: May, 27<sup>th</sup> 1986

Nationality: German

---

## Tertiary education

Since 2016 (August) Ph.D. Student, Institute for Geoscience and Geography, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg;

2016 (April) **Mineralogy Degree (Diplom)**  
Dipoma Thesis, Title: *Schwermineralverteilung im Golf von Tonkin.*

2007 - 2016 Diploma studies of Mineralogy with focus on Petrology and Geochemistry, electives Crystallography and Geology, Mineralogisch-Petrographisches Institut, University of Hamburg;

---

## Education

2005 Abitur (general qualification for university entrance)

1996 – 2005 Integrierte Gesamtschule Glinde

---

## Work experience

- Since 2019      Research associate at Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR);  
Stilleweg 2, D-30655 Hannover
- 2016 - 2019      Research associate in the workgroup of Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann, Institut für  
Geowissenschaften und Geographie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg;  
Von Seckendorff-Platz 3, D-06120 Halle (Saale)
- 2016              Student research assistant in the workgroup of Prof. Dr. Jochen Schlüter, Centrum für  
Naturkunde, University of Hamburg;
- 2014 - 2016      Tutor Polarization Microscopy I and II at Mineralogisch-Petrographisches Institut, University  
of Hamburg;  
Grindelallee 48, D-20146 Hamburg
- 2013 - 2014      Student research assistant at Project DFG1204 responsible for registration and verification of  
the collection of rare minerals at the Mineralogical Museum of the      University of Hamburg;  
Grindelallee 48, D-20146 Hamburg
- 2012 - 2013      Tutor EDV I and EDV II at Mineralogisch-Petrographisches Institut, University of Hamburg;  
Grindelallee 48, D-20146 Hamburg
- 2009 - 2011      Consulting system Administrator for STiNE at Mineralogisch-Petrographisches Institut,  
University of Hamburg;  
Grindelallee 48, D-20146 Hamburg
- 2008              Student assistant at Lloyd Treuhand GmbH;  
Amelungstraße 8-10, D-20354 Hamburg
- 2005 – 2006      Civillian service at the rest home Togohof;  
Togohof 3, D-21509 Glinde
- 

Halle, den 03. Februar 2020

Kristoff Svensson