

DGMK-Forschungsaufwurf DGMK 890 ‚H₂-Verträglichkeit von UT-Zementen‘

Einleitung

Für die Erreichung der Klimaziele besteht politischer Konsens hinsichtlich der zentralen Rolle bei der Nutzung von Wasserstoff in allen Sektoren. Die Speicherung von Wasserstoff stellt hierbei eine Grundvoraussetzung für die Sektorenkopplung dar, denn die zentrale Energiespeicherung in Untergrundgasspeichern (UGS) ermöglicht eine versorgungssichere und langfristige Vorhaltung von Wasserstoff. Durch die stark fluktuierende Erzeugung von Wasserstoff aus verschiedenen Quellen und den ebenso erwartbaren stark fluktuierenden Bedarf werden die UGS eine zentrale Rolle im künftigen Energiesystem einnehmen.

Die dafür notwendigen Umrüstungsmaßnahmen existierender UGS auf das Medium Wasserstoff nach DVGW G260 5. Gasfamilie oder auch die Einlagerung von Erdgas-Wasserstoffgemischen kann besondere Anforderungen an die technische Ausrüstung (Bohrungskomplettierung), die in mehreren Aspekten noch nicht hinreichend untersucht wurden, stellen.

Ein Aspekt hierbei ist die Eignung der für die Zementation der letzten zementierten Rohrtour (LzRT) verwendeten Zemente. Untersuchungsgegenstand ist die Eignung verschiedener Zementklassen nach API, die typischerweise für Bohrungszementationen zum Einsatz kommen. Dabei sollen diese hinsichtlich ihrer dauerhaft geringen Permeabilität gegenüber Wasserstoff untersucht werden und, möglicherweise in Abhängigkeit von der Eindringtiefe, die Fragestellung beantwortet werden, ob eine relevante Veränderung der Zementstruktur eintritt. Sofern hieraus Auswirkungen zu erwarten sind, sollen diese auf die mechanischen und abdichtenden Eigenschaften hin bewertet werden. Des Weiteren sollte die Bindung des Zements an das Gebirge und Rohr und die daraus resultierende Dichtheit gegenüber Wasserstoff geprüft werden.

Das Projekt ist in 2 Phasen gegliedert, die separat vergeben werden:

- Phase 1: theoretische Vorarbeiten: Literaturrecherche, Bestandsaufnahme, Erstellung des Untersuchungsprogramms
- Phase 2: Durchführung der Versuche mit der Zielstellung klarer Aussagen hinsichtlich der Eignung der Zemente für die Wasserstoffspeicherung, ggf. Nennung der Randbedingungen und / oder Zusatz- und Zuschlagstoffe

Seitens des Auftraggebers ist eine gutachterliche Betreuung / Begleitung¹ des Projekts vorgesehen. Die Forschungsergebnisse beider ausgeschriebenen Phasen sollen einer gutachterlichen Validierung unterzogen werden. Die Hinweise des / der Gutachter sind bei der Projektdurchführung zu berücksichtigen.

Ausgangssituation und Zielstellung

Das Ziel des Vorhabens ist es herauszufinden, ob die für Bohrungen typischen Zemente auch in Bezug auf Langzeitdichtheit und Beständigkeit für Wasserstoff geeignet sind. Dies wird durch geeignete Untersuchungen in Prüflaboratorien ermittelt, wobei die Test-Randbedingungen mittels Betreiber-Abfragen ermittelt werden sollen.

¹ Der / die Gutachter bewertet das von den AN geplante Versuchsprogramm sowie dessen Durchführung und Auswertung und gibt Hinweise. Es ist nicht die Aufgabe des / der Gutachter, das Programm an sich vorzugeben.

Mit diesen Untersuchungen wird eine Lücke im bestehenden Wissen zur Untertagekomplettierung von UGS für die Wasserstoffspeicherung geschlossen, und die Planungssicherheit für eine mögliche

Umrüstung auf Wasserstoff weiter erhöht werden, da langjährige Erfahrungen von Bohrlochzementen für den Einsatz bei der Wasserstoffspeicherung noch nicht vorliegen.

Von besonderem Interesse ist vor dem Hintergrund einer Umrüstung mit partieller Neuzementation die Fragestellung der erforderlichen Länge der Zementstrecken in Relation zu Erdgasspeicherbohrungen.

[Abgrenzung des Vorhabens zum Stand der Wissenschaft und Technik](#)

Es existieren derzeit eine Reihe an bisher durchgeführten Untersuchungen zur Eignung von Zementen, in denen bereits mehrere der in UGS verwendeten API-Zemente abgedeckt wurden. Diese Untersuchungen wurden teils in Forschungsprojekten durchgeführt und teils als Dienstleistungen für verschiedene Speicherbetreiber. Zu nennen sind hier u.a. die Forschungsprojekte DGMK-Projekt 858, HYPOS H₂-UGS, Underground Sun Storage (RAG) und Hylnteger, deren Ergebnisse auch öffentlich zugänglich sind.

Darüber hinaus sollen bei den UGS-Betreibern die Möglichkeit der Verwendung der im Rahmen von Dienstleistungen durchgeführten Versuche erfragt werden.

Es ist zu identifizieren, welche relevanten Zemente bisher noch nicht untersucht wurden, die für den UGS-Betrieb mit Wasserstoff relevant sein können. Dabei sind auch besondere Bedingungen wie z.B. Salzzemente, HT/HP-Zemente für tiefe Bohrungen etc. sowie der Einfluss von Zusatz- und Zuschlagstoffen zu berücksichtigen.

Das Spektrum der bisherigen Untersuchungen und die Untersuchungsparameter sollen erweitert werden.

Der maximale Druckbereich von Gasspeicherbohrungen liegt in Zentraleuropa bei knapp 300 bar. Weiterhin treten Wechselbelastungen durch den multi-zyklischen Ein- und Ausspeicherbetrieb auf (Druck- und somit Spannungsänderungen sowie Temperaturänderungen).

Dazu ist insbesondere in Poren-UGS auf die ausgespeicherte Gasqualität zu achten, da diese Veränderungen erfahren kann, die nicht mehr dem DVGW Arbeitsblatt G 260 entsprechen, da zusätzliche Gasbegleitstoffe wie z.B. H₂S entstehen können. Die Gaszusammensetzung (siehe Gasbegleitstoffe) und mitgeführtes Wasser können dabei z.B. das Korrosionsverhalten der untertägigen Ausrüstung negativ beeinflussen oder den Heizwert und den Taupunkt des Gases beeinflussen.

[Phase 1: Gap Analyse](#)

[AP 1.1: Literaturlauswertung](#)

[AP 1.1a: bereits H₂-getestete Zemente](#)

Es ist eine Literaturlauswertung durchzuführen, deren Ergebnis eine Zusammenstellung bereits auf H₂-Verträglichkeit getesteter Zemente ist, die im Untertage-Bereich Anwendung finden. Dabei sind zu berücksichtigen:

- Zementklasse
- Einfluss von Zusatzmitteln und Zusatzstoffen, ggf. Zuschlagstoffen
- Art der Tests und Randbedingungen.

- Beschreibung der bestehenden Prüfprozeduren für Zemente für Erdgasumgebungen,
- Bewertung, inwieweit Prüfprozeduren und Mechanismen für Wasserstoff- und Erdgasumgebungen bei Zementen sich laut Literatur unterscheiden
- Einfluss des Wasser-Zement-Wert (W/Z) in Bezug auf die Eignung / Qualität der Zementation: inwieweit können verallgemeinernde Aussagen (Übertragbarkeit) aus dieser Zahl gezogen werden: z.B. schließt eine H₂-Eignung bei hoher W/Z-Zahl eine H₂-Eignung bei niedrigeren W/Z-Zahlen ein?
- Falls bei Bestandsbohrungen die W/Z-Zahl nicht ausreichend dokumentiert ist / nachvollzogen werden kann, dann ist in der Literatur zu prüfen, ob sie ggf. anhand anderer Parameter ermittelt / berechnet werden kann.
- Welche allgemeingültigen Aussagen können grundsätzlich zu Zementierungsparametern bei Wasserstoffanwendungen getroffen werden?

AP 1.2: Bestandsaufnahme

AP 1.2a.: Bestandsaufnahme der verwendeten Zemente

Es ist eine Bestandsaufnahme bei den auftraggebenden Speicherbetreibern und den einschlägigen Herstellern (2 Iterationen) der (UT-) Zemente und Zusatz- und Zuschlagstoffe (nicht nur Handelsnamen) durchzuführen, auf deren Basis die Testbedingungen für das Versuchsprogramm (s. Phase 2) definiert werden:

- Übersicht der verwendeten Zemente der LzRT und Zusatz- und Zuschlagstoffe
 - Auch: Unterscheidung Salz- und nicht-Salz-Zement
- Jeweils:
 - wie viele Zement (-Klassen), insb. mit welchen Zusatz- und Zuschlagstoffen, falls nötig geordnet nach Teufen und Volumina.
 - An welchen Stellen wird welcher Zement als Barriereelement / Dichtung verwendet?
- Es ist bei den Speicherbetreibern und den Herstellern der Zemente abzufragen, ob ggfs. Zementproben vorhanden sind und für Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden können oder Rezepturen für die Herstellung von Prüfkörpern zur Verfügung gestellt werden können. Es ist darauf zu achten, dass ausreichend Zeit für die Probenherstellung bis zum Testbeginn vorhanden ist. Der Zeitraum ist anzugeben.
- Der / die Prüfkörper in AP 2 sind normgerecht herzustellen.
- Auswahl der am häufigsten verbauten Zemente nach folgenden Kriterien:
 - insgesamt verbaute Menge / Volumina,
 - Anzahl Bohrungen in denen dieser Zement verbaut wurde,
 - Zusatz- und Zuschlagstoffe
 - Teufenbereiche, Temperaturbereiche
- Verwendung folgender Ausarbeitungen aus den DGMK-Projekten 866 (und 884): Abgleich und ggf. Aktualisierung gemäß des aktuellen Auftraggeberkonsortiums.
 - Übersicht Speicherfahrweisen: es sind nach Möglichkeit die im o.g. Projekt ausgearbeiteten Zyklen zu verwenden.
 - Übersicht zu Min.- und Max. Speicherdrücken und Min.- und Max. Speichertemperaturen und erwarteten Lastwechseln³ der UGS der auftraggebenden Speicherbetreiber, auf Basis der offiziellen und aktuellen Speicherübersicht (z.B. LBEG Jahresbericht⁴)
 - verwendeten Schwelllastbereichen der UGS.

³ Ggf. unter Berücksichtigung des JT-Effekts bei Ein- und Auslagerung.

⁴ <https://www.lbeg.niedersachsen.de/erdoel-erdgas-jahresbericht/jahresbericht-erdoel-und-erdgas-in-der-bundesrepublik-deutschland-936.html>

- Sollten im Rahmen der Untersuchungen weitere sicherheitsrelevante Parameter identifiziert werden, sollen diese benannt und ggf. zusätzlich untersucht werden⁵.

AP 1.2b: Recherche Einfluss der identifizierten Zusatz- und Zuschlagstoffe

Es ist zu recherchieren, inwiefern sich verschiedene Zusatz- und Zuschlagstoffe auf die Beständigkeit und Stabilität der Zemente auswirken (z.B. Gewährleistung einer noch zulässigen Leckagerate) auswirken können. Dabei sind die oben aufgeführten Komponenten zu berücksichtigen. Sofern sich dies aus vorhandenen Quellen ableiten lässt, ist zwischen reinem Wasserstoff und Wasserstoff-Beimischungen zum Erdgas zu unterscheiden (2. und 5. Gasfamilie). Weiterer Untersuchungsbedarf ist aufzuzeigen.

AP 1.2c: Lagerstättenwässer

Die Zusammensetzung des Lagerstättenwassers der auftraggebenden UGS-Betreiber ist zu recherchieren mit Salinität und pH-Wert.

AP 1.2d: Bohrspülungen und Spacer

Es ist bei den auftraggebenden Speicherbetreibern zu erfragen und zu erfassen, welche Bohrspülungen und welche(r) Spacer verwendet wurden⁶.

AP 1.3: Dichtheitstests

Es ist auf Basis der Literatur auszuwerten, ob Verfahren (bzw. Testzeiten/Parameter) oder Auswertekriterien (z.B. Leckraten) für Gasdichtheitstests der LzRT im Vergleich zu Verfahren für Erdgasspeicherbohrungen angepasst werden müssen.

AP 1.4: Erarbeitung einer Testmethodik

Auf Basis der vorherigen Arbeitspakete ist eine Testmethodik zu erarbeiten, die die Langzeitdichtheit und Integrität der Zemente unter Wasserstoffbedingungen evaluiert. Hierbei sind in der Literatur (z.B. DGMK-Projekt 858) beschriebene existierende Testverfahren auf die ggfs. erweiterten Rahmenbedingungen der Speicher der AG anzupassen. Dies beinhaltet voraussichtlich

AP 1.4a: Bewertungskriterien

Entwicklung von Bewertungskriterien für das System Gebirge/Zement/Stahl inklusive ihrer Begründung und der Unterscheidung zu Erdgasumgebungen⁷, beispielsweise:

- Wasser-Zement-Wert
- pH-Wert und Salinität des Lagerstättenwassers (falls relevant)
- Migrationsgeschwindigkeit
- Radiale und vertikale Ausbreitung

⁵ In diesem Falle ist eine Option für ein Nachtragsangebot vorzusehen.

⁶ Bei der Dichtheit von Zementierungen liegt das Problem meist am Übergang Gestein-Spülungsfilterkuchen-Zement. Die vollständige Entfernung des Filterkuchens mit Spacern ist äußerst schwierig und gelingt nicht immer. Wenn der Zement dann hydratisiert, entzieht er dem Bentonit im Filterkuchen Wasser, was zu Nano- und Mikrorissen führt. Da Wasserstoff ein sehr kleines Molekül bildet, bieten sich dort potenziell gute Kanäle zum Aufstieg. Der Zement selbst ist hingegen weniger anfällig für Undichtigkeiten, sofern man mit niedrigen W/Z-Werten (< 0.40) und Zugabe von Silicastaub arbeitet.

⁷ Siehe z.B. hierzu „Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage“

- Mögliche Leckagewege. Hier ist insbesondere auf die Haftung des Zements:
 - an den Casings / Liner(n) einzugehen und die mögliche Migration des Wasserstoffs zwischen Zement und Casings / Liner(n); sowie
 - auf die Haftung des Zements am Gestein und die mögliche Migration des Wasserstoffs zwischen Zement und Gestein / Formation.
- Auswertung des Einflusses der Filterkuchendichtigkeit

AP 1.4b: Zement-Labortestmethodik

Eine Labortestmethodik (für Phase 2) zur Evaluierung der Werkstofftauglichkeit der Zemente, die mit Wasserstoff in Berührung kommen können, ist zu entwickeln.

AP 1.4c: Vergleich Kriterien unter Erdgas und Wasserstoff

Es ist zudem eine vergleichende Übersicht zu Kriterien für Erdgas- und Wasserstoffanwendungen für Zemente zu erstellen. U.a. ist zu analysieren, welche minimale einwandfreie Zementstrecke eingehalten werden muss.

Phase 2: Verträglichkeitsuntersuchungen für Untertage-Zemente im Labor

AP 2.1 Werkstoff-Labortests

- Auswertung der Veränderung der Zementeigenschaften in Wasserstoffatmosphäre unter Belastung.
 - Durch Tests an:
 - der in Phase 1 definierten 5 Zementproben,
 - weiteren ggfs. durch (einzelne) auftraggebende Speicherbetreiber bereitgestellte Proben ist eine H₂-Tauglichkeit für die vorgegebenen Anwendungsfälle (s. Test-Randbedingungen und Gaszusammensetzungen) nachzuweisen oder zu widerlegen.
 - Falls aus den Tests ersichtlich, sind Grenzwerte für die jeweiligen Zemente und / oder Zusatz- und Zuschlagstoffe zu definieren. Dies können z.B. Min- oder Max-Werte für (H₂-Partial-) Druck, Speicherzyklen (Wechselasten) o.ä. sein.
 - Das Testprogramm ist so auszulegen, dass mit dem geführten Nachweis eine Integrität für die verwendeten Zemente nachgewiesen werden kann und einer gutachterlichen Bewertung standhält. Zielstellung ist eine genehmigungsrechtlich einwandfreie Aussage im Ergebnis des durchgeführten Testprogramms. Dies beinhaltet voraussichtlich u.a.:
 - Permeabilitätsuntersuchungen
 - Langzeiteinlagerungstests unter speicher-typischen Bedingungen (Druck, Temperatur, Dampfsättigung, Salinität, Wasserstoffbegleitstoffe). Dabei ist der Auftragnehmer aufgefordert, eine passende Dauer für diesen Test anzugeben und zu begründen. Gegenwärtig wird davon ausgegangen, dass > 1 Jahr notwendig ist. Die Zementproben sollten mindestens 6 Monate vor Testbeginn hydratisiert haben.)
 - Analysen der Mineralzusammensetzung mittels Dünnschliffen
 - Untersuchung der Veränderung der Kontaktflächen mittels SEM
 - Überprüfung der zeitabhängigen Eindringtiefe von H₂ in den Zement
 - Tests der mechanischen Eigenschaften
 - Untersuchung der Dichtigkeit des Verbundsystems Casing-Zement-Gebirge. Dabei sollte – aller Voraussicht nach - der Einfluss der Bohrspülung auf die Haftung des Zements an der LzRT berücksichtigt werden (-> Filterkuchen der

Bohrspülung; ist im Bedarfsfall bei den auftraggebenden UGS-Betreibern zu recherchieren).

Grundsätzlich sind Tests zunächst mit den kritischsten Parametern durchzuführen. Sollte dabei eine Nicht-Eignung herauskommen, sind schrittweise unkritischere Tests durchzuführen, bis die Grenze der Unbedenklichkeit erreicht ist.

- Für Zemente wird davon ausgegangen, dass eine Eignung für höhere Wasserstoffanteile eine Eignung für niedrigere Anteile einschließt.
- Test-Randbedingungen 1: Basierend auf der Gap-Analyse (AP 1) sind die unten aufgeführten Parameter auszuarbeiten, die als Testrandbedingungen gelten. Diese Bedingungen sind im Untersuchungsprogramm nachzubilden und falls nötig auf den Testmaßstab zu skalieren und geeignete Prüfröhlige anzufertigen.
 - Zementklasse
 - Verwendete Zusatz- und Zuschlagstoffe
 - Ein- und Ausspeicherraten und Anzahl Speicherzyklen pro Jahr: Min., Max.
 - Druckwechselbeanspruchungen
 - Temperaturen
 - Salinitäten
- Testrandbedingungen 2: Es sind gegebenenfalls unterschiedliche Gaszusammensetzungen zu untersuchen, beginnend mit der in der Regel kritischsten Zusammensetzung analog zu DGMK 866 und 884, was einem konservativen Fall der Gaszusammensetzung untertage für das Einspeichern der 5. Gasfamilie der DVGW G 260 entspricht:
 - Partialdrücke:
 - 280 bar Wasserstoff
 - 8 bar CO₂
 - 0,1 bar H₂S
 - Feuchtes, gesättigtes Gas
- Für möglicherweise notwendige andere Gaszusammensetzungen sollen optional (nach Abstimmung mit dem AG) unten aufgeführte Stufungen verwendet werden.
 - Reiner Wasserstoff:
 - 5. Gasfamilie Gruppe A, d.h. > 98 Vol.-% H₂ + maximale Anteile der Begleitstoffe H₂S, CO₂, O₂ nach G 260 (5. Gasfamilie)
 - Blindprobe:
 - Erdgas nach G 260 (2. Gasfamilie, H-Gas) + maximale Anteile der Begleitstoffe H₂S, CO₂, O₂ nach G 260 (2. Gasfamilie, H-Gas)

Auswertung der Versuche mit dem Auftraggeber. Es ist zu analysieren, ob die erzielten Ergebnisse (Eignung oder Nicht-Eignung, ggf. Randbedingungen) gleichermaßen auf geringere Wasserstoffbeimischungen zum Erdgas zutreffen. Falls nicht, ist in Abstimmung mit dem Auftraggeber ein erweitertes Versuchsprogramm durchzuführen:

- 20 Vol.-% H₂
 - + Erdgas nach G260 (H-Gas)
 - + Maximale Anteile der Begleitstoffe H₂S, CO₂, O₂ nach G 260 (2. Gasfamilie)
- 10 Vol.-% H₂
 - + Erdgas nach G260 (H-Gas)
 - + Maximale Anteile der Begleitstoffe H₂S, CO₂, O₂ nach G 260 (2. Gasfamilie)
- 5 Vol.-% H₂
 - + Erdgas nach G260 (H-Gas)
 - + Maximale Anteile der Begleitstoffe H₂S, CO₂, O₂ nach G 260 (2. Gasfamilie)

AP 2.2 Bewertung

Es ist eine Risikobewertung vorzunehmen, aus der hervorgeht, ob sich bei erkennbarem Eindringen von Wasserstoff in die Zementmatrix ein Integritätsproblem für die gesamte sekundäre Barriere ergibt.

Dazu ist basierend auf den allgemein möglichen Leckagewegen in einer Bohrung, d.h. Leckagestellen aufgrund des Versagens verschiedener Bauteile, insb. der primären Barriere, das Risiko und die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer Leckage abzuschätzen.

Ausschreibungsmodalitäten

Phasen 1 und 2 werden unabhängig voneinander ausgeschrieben. Zunächst wird Phase 1 ausgeschrieben, dann anschließend Phase 2 (etwa bei Fertigstellung Phase 1). Ggfs. wird das Arbeitsprogramm von Phase 2 noch auf Basis der Erfahrungen und Ergebnisse insbesondere von Phase 1 angepasst/konkretisiert. Sollten unterschiedliche Auftragnehmer den jeweiligen Zuschlag erhalten, werden die Ergebnisse von Phase 1 (und / oder Phase 2) durch den Auftraggeber an den Auftragnehmer von Phase 2 übergeben.

Die Projektkommunikation wird abhängig vom AG-Konsortium bestimmt, die Abschlussberichte sind in Deutsch und Englisch zu verfassen.

Bewerber können sich auf beide Phasen bewerben:

- Phase 1: Angebot ist als Festpreis zu gestalten
- Phase 2: Angebot ist wie folgt zu gestalten:
 - Grundpreis für die oben vorgesehene Anzahl an Tests, und
 - die Art des / der Test- / Untersuchungsverfahren für die durchzuführenden Versuche ist mit anzugeben, sowie das ausführende Institut (falls abweichend vom Bewerber). Der Bewerber ist berechtigt, eigene Vorschläge für ein geeignetes Untersuchungsprogramm einzubringen und dessen Vorteile darzulegen.
 - Alle Preise sind gestaffelt auf die Anzahl der durchzuführenden Untersuchungen anzugeben.

Es findet insbesondere für die Phase 2 ein dezidierter Vergabeprozess inkl. inhaltlicher Diskussion mit den Anbietern statt. Die Auswahl des Bewerbers erfolgt nach Eignung des vorgeschlagenen Untersuchungsprogramms, der Expertise des Bewerbers auf dem Gebiet und nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten.

Die AN sind aufgefordert einen Zeitplan beizulegen.

Die Angebotsabgabe als Konsortium ist gestattet.

Die Vergabe von Unteraufträgen ist gestattet. Der Auftragnehmer ist für die Koordinierung und fristgerechte Bearbeitung verantwortlich.

Einreichungsfrist Angebot: 12. Juli 2024