

Ocena szczelności stwardniałych zaczynów cementowych dla wodoru

Hydrogen tightness evaluation of the hardened cement slurries

Mirosław Wojnicki, Jerzy Kuśnierczyk, Sławomir Szuflika, Marcin Warnecki, Marcin Rzepka

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Ograniczenie emisji gazów cieplarnianych i zwiększenie udziału energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii (OZE) w miksie energetycznym stanowią ogromne wyzwania dla większości światowych gospodarek, w tym Polski. Ze względu na specyfikę produkcji energii z OZE – jej rozwój na dużą skalę nie jest możliwy bez rozwiniętych systemów wielkoskalowego magazynowania i bilansowania energii. Wodór może być wykorzystywany w nieuniknionej transformacji energetycznej jako źródło, nośnik lub magazyn (bufor) energii, stąd też dynamika rozwoju technologii wodorowych stale przybiera na sile. Istotną kwestią dla zapewnienia bezpieczeństwa podziemnego magazynu i ograniczenia ryzyka związanego z ucieczką/stratą magazynowanego wodoru jest uszczelnienie otworów wiertniczych z wykorzystaniem szczelnego zaczynu cementowego, tworzącego dobrej jakości kamień cementowy. W niniejszej pracy podjęto próbę oceny szczelności stwardniałych zaczynów cementowych opracowanych do celów uszczelniania odwiertów w podziemnych magazynach wodoru (PMW) zlokalizowanych w szcerpanych złożach gazu ziemnego. W badaniach rejestrowano natężenie przepływu wodoru, co pozwala na ocenę porównawczą poszczególnych próbek w kierunku najniższych wartości przepływu, odpowiadających najwyższej szczelności. Pomiary wykonywano w różnych warunkach ciśnienia (wysokie ciśnienie porowe, niskie ciśnienie porowe, wysokie ciśnienie różnicowe, niskie ciśnienie różnicowe) i temperatury (60°C, temperatura pokojowa). Ustalenie przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych jest problematyczne ze względu na specyficzny charakter ośrodka porowatego, który to cechuje się niestabilnością parametrów w czasie i w trakcie suszenia ulega trwałym uszkodzeniom.

Słowa kluczowe: wodór, cement wiertniczy, szczelność, podziemny magazyn wodoru, PMW, OZE.

ABSTRACT: Reducing greenhouse gas emissions and increasing the share of electricity from renewable energy sources (RES) in the energy mix is a huge challenge for most global economies, including Poland. Due to the specific nature of RES energy production, its large-scale development is not possible without developed large-scale energy storage and balancing systems. Hydrogen can be used in the inevitable energy transition both as a source, carrier or storage (buffer) of energy, hence the dynamics of hydrogen technology development is steadily gaining momentum. An important issue to ensure the safety of underground storage and to reduce the risk of escape/loss of stored hydrogen is the sealing of boreholes using a hydrogen tight cement. The present study attempts to assess the tightness of hardened cement slurries developed for sealing boreholes in underground hydrogen storage facilities located in depleted natural gas fields. Hydrogen flow rates were measured, allowing a comparative assessment of individual samples towards the lowest flow rates corresponding to the highest tightness. Determining the permeability of hardened cement slurries is problematic due to the specific nature of the porous medium, which is characterised by instability of parameters over time and is permanently damaged during drying.

Key words: hydrogen, drilling cement, tightness, underground hydrogen storage, UHS, RES.

Wstęp

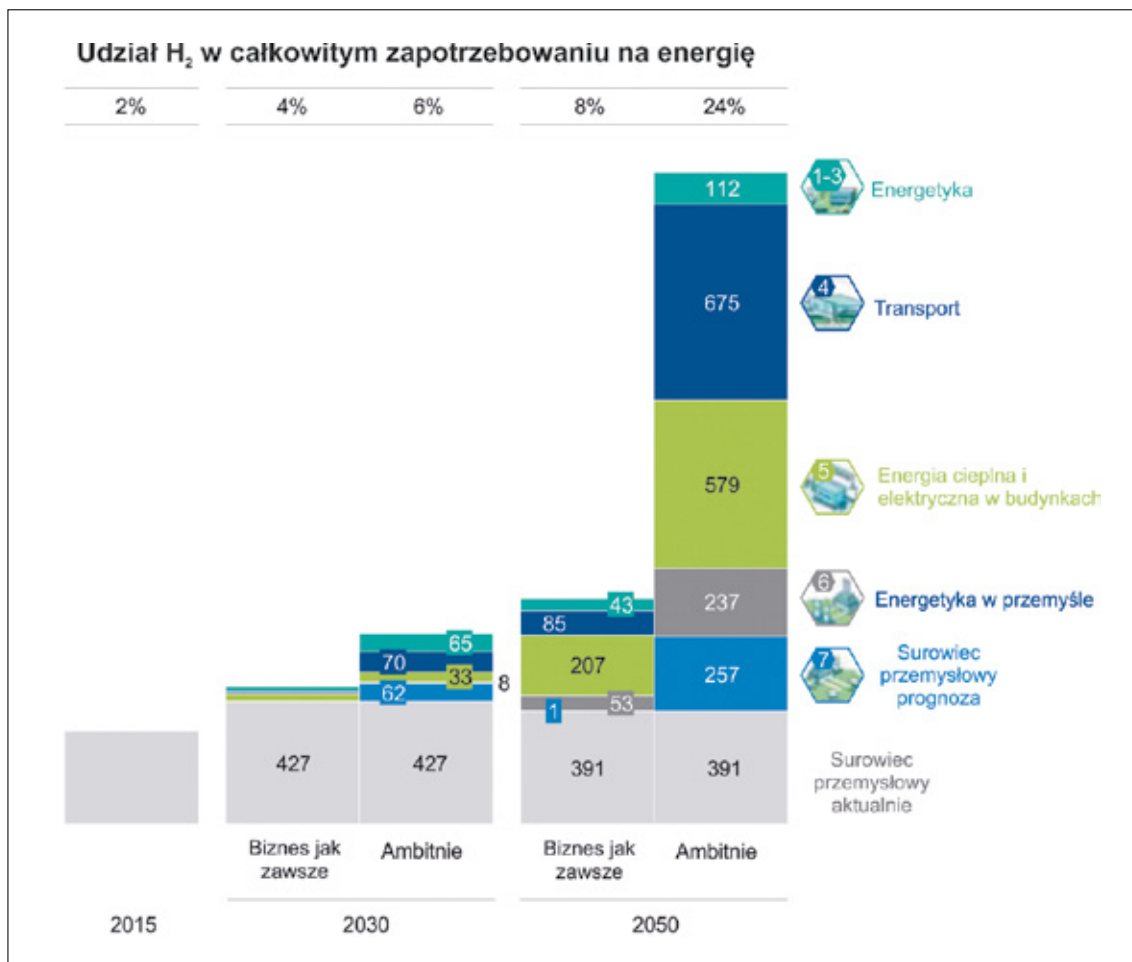
W przedstawionej przez Komisję Europejską strategii wodorowej (lipiec 2020 r.) nakreślono cel strategiczny polegający na zainstalowaniu w UE elektrolizerów do produkcji wodoru odnawialnego (tzw. zielonego) o mocy co najmniej 40 GW (wytwarzających co najmniej 5 Mt wodoru), opierając się na szacunkowym zapotrzebowaniu na zielony wodór na poziomie 10 Mt rocznie (Breitschopf et al., 2022). W polskiej strategii

wodorowej, wspierającej globalne i europejskie działania na rzecz energii i klimatu, przedstawiono wizję stworzenia gospodarki wodorowej opartej na pełnym łańcuchu wartości, tj. produkcji wodoru z niskoemisyjnych źródeł (lub z paliw kopalnych z wykorzystaniem CCS/CCU), budowy sieci dystrybucji oraz magazynów wodoru i końcowego wykorzystania wodoru w przemyśle (Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2021).

Światowi przedstawiciele przemysłu coraz więcej inwestują w wielkoskalowe projekty produkcji wodoru z wykorzystaniem

Autor do korespondencji: M. Wojnicki, e-mail: miroslaw.wojnicki@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 13.01.2023 r. Zatwierdzono do druku: 16.06.2023 r.



Rysunek 1. Prognoza rozwoju wodoru (TWh) w Europie (Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, 2019)

Figure 2. European Hydrogen development outlook (TWh) (Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, 2019)

elektrolizy (lub z paliw kopalnych z CCS). Globalny kryzys energetyczny jeszcze przyspieszył ten proces. Wiele rządów, szczególnie w Europie, postrzega niskoemisyjny wodór jako sposób na zmniejszenie uzależnienia od paliw kopalnych (IEA, 2022). Gdyby zrealizowano wszystkie projekty będące obecnie w fazie przygotowań, to globalna produkcja niskoemisyjnego wodoru mogłaby osiągnąć 16–24 Mt rocznie, przy czym 9–14 Mt z wykorzystaniem elektrolizy, a 7–10 Mt – paliw kopalnych w połączeniu z CCS. Według Hydrogen Council prognozowany potencjał produkcji wodoru w Europie w 2050 r. wynosi ~2250 TWh, co stanowiłoby około jedną czwartą całkowitego zapotrzebowania na energię w UE (rysunek 1).

Wielkoskalowe magazynowanie wodoru wydaje się kluczowe dla rozwoju technologii wodorowych i stabilizacji sieci energetycznej poprzez przechowywanie energii przekształconej w wodór w czasie nadwyżek i jej produkcji w okresach dużego zapotrzebowania. Wielkoskalowe magazynowanie wodoru jest możliwe pod powierzchnią ziemi w strukturach geologicznych zapewniających odpowiednią szczelność. Do potencjalnych magazynów można zaliczyć wyeksploatowane złoża gazu ziemnego, kawerny solne, formacje wodonośne czy

też podziemne wyrobiska górnicze (opuszczone kopalnie soli lub innych skał), przy czym te ostatnie są najmniej prawdopodobną opcją ze względu na znaczne trudności techniczne i problem z zapewnieniem szczelności. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę poszczególnych typów potencjalnych magazynów wodoru będącą podsumowaniem powyższych rozważań na temat wyzwań technicznych i ekonomicznych magazynowania wodoru. Kawerny solne wydają się najbardziej odpowiednim typem magazynów dla wodoru ze względu na najszybsze tempo zatłaczania/odbioru, najniższe straty z tytułu reakcji chemicznych oraz najniższe ryzyko wycieków.

Wydaje się, że szcerpane złoża gazu ziemnego są drugim w kolejności wyborem, szczególnie w kontekście dużej pojemności, względnej łatwości wykorzystania istniejącej infrastruktury i niskich kosztów początkowych, a także korzystnego wpływu wodoru na wzrost mobilności kondensatu. Formacje solankowe są najmniej odpowiednim kandydatem na podziemne magazyny wodoru, gdyż oprócz wyzwań napotykanym w przypadku szcerpanych złóż dochodzą jeszcze kwestie stosunkowo słabego rozpoznania i braku infrastruktury, a także zagrożenie ze strony związków siarki.

Tabela 1. Charakterystyka potencjalnych magazynów wodoru**Table 1.** Characteristic of potential hydrogen storage sites

Typ magazynu	Pojemność	Szybkość opróżniania	Koszty początkowe	Koszty cyklicznej eksploatacji	Ryzyko sejsmiczne	Zmiany w składzie gazu	Zapotrzebowanie na poduszkę gazową	Ryzyko wycieku
Kawerny solne	średnia	wysoka	wysokie	niskie	średnie	niskie	niskie	niskie
Formacje solankowe	wysoka	średnia	średnie	średnie	wysokie	wysokie	wysokie	wysokie
Szczerpane złoża gazu	wysoka	średnia	średnie	średnie	niskie	wysokie	wysokie	wysokie

Magazynowanie wodoru w szczypanych złożach gazu ziemnego

Jak już wcześniej wspomniano, zaletą szczypanych złóż jest to, że struktury pułapkowe są dobrze rozpoznane, a dodatkowe informacje wynikające z danych eksploatacyjnych dopełniają obraz i dostarczają wiedzy na temat zachowania struktury złożowej w trakcie zmiany ciśnienia. Zwykle złoża gazu nie są całkowicie wyeksploatowane, a pozostały gaz może być wykorzystany jako poduszka gazowa. Istniejące instalacje wgłębne i napowierzchniowe mogą być użyte częściowo w systemie magazynowania, dlatego konwersja szczypanego złoża na podziemny magazyn może być zrealizowana przy ograniczonym nakładzie pracy i inwestycji. Kryteria geologiczno-złożowe konieczne do spełnienia pod kątem magazynowania wodoru w szczypanych złożach gazu ziemnego zostały szczegółowo omówione przez Miziołka et al. (2022).

Ze względu na długoletnie doświadczenia z magazynowaniem gazu w szczypanych złożach problemy, jakie wymagają rozwiązania w kontekście bezpieczeństwa magazynowania wodoru, są jasno zdefiniowane i odnoszą się głównie do integralności spoiwa hydraulicznego (np. cementu) i specyfikacji materiałów odpornych na pracę w środowisku wodoru. Uszczelnienie otworów wiertniczych z wykorzystaniem odpowiedniego zaczynu cementowego, który będzie charakteryzował się odpowiednią szczelnością (po stwardnieniu) dla magazynowanego wodoru, wydaje się kluczowe dla ograniczenia ryzyka związanego z ucieczką/stratą magazynowanego wodoru.

Szczelność kamieni cementowych

Jednym ze sposobów oceny szczelności zaczynów cementowych po stwardnieniu może być porównanie wydatków przepływu wywołanych przez zadaną różnicę ciśnień między początkiem i końcem próbki rdzeniowej kamienia cementowego. Im rejestrowany przepływ jest mniejszy, tym próbka jest bardziej szczelna. Do porównania szczelności poszczególnych

typów zaczynów względem wodoru można wykorzystać przepuszczalność, która jest miarą zdolności ośrodka porowatego do przepuszczania przez jego pory mediów.

Gaz jest płynem ściśliwym, więc istnieje konieczność zastosowania poprawki na sprężenie i ekspansję gazu w badanej próbce. Jeżeli ciśnienie na wejściu do badanej próbki jest dwa razy większe niż na wyjściu z próbki, to objętościowe natężenie przepływu (wydatku objętościowego) na wejściu będzie o połowę mniejsze niż na wyjściu. Przekształcone równanie Darcy'ego dla przepuszczalności [m²] mierzonej gazem przyjmuje postać (American Petroleum Institute, 1998):

$$k_g = \frac{2QP_2\mu_g L}{A(P_1^2 - P_2^2)} \quad (1)$$

gdzie:

Q – natężenie przepływu [m³/s],

μ_g – lepkość dynamiczna gazu [Pa·s],

L – długość próbki [m],

A – pole przekroju [m²],

P_1 – ciśnienie na wejściu [Pa],

P_2 – ciśnienie na wyjściu [Pa].

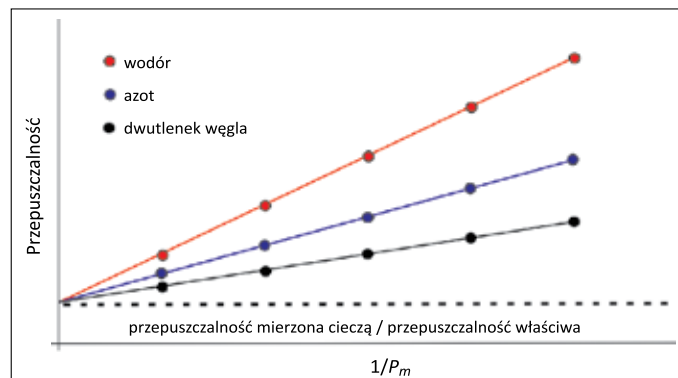
Klinkenberg (1941) odkrył, że przepuszczalność dla gazu jest wyższa od przepuszczalności mierzonej wodą, i zinterpretował to zjawisko jako przeslizgiwanie się cząsteczek gazu między ściankami ośrodka porowatego. W momencie gdy ciecz przepływa przez ośrodek porowaty, przy ściankach tworzy się warstwa, w której prędkość przepływu jest równa zero. Gdy przez kapilarę płynie gaz, warstewka gazu przy ściance kapilary znajduje się w ruchu. Wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami gazu a ścianką ośrodka porowatego pomaga przemieszczać warstewkę gazu (znajdującą się przy ściance) wraz z kierunkiem przepływu (Tanikawa i Shimamoto, 2006). Zjawisko przeslizgu gazu, nazywane efektem Klinkenberga, występuje, gdy średnica otworu kapilary zbliża się do średniej drogi swobodnej gazu. Średnia droga swobodna gazu jest funkcją wielkości cząsteczek i energii kinetycznej gazu. Definiuje się ją jako średnią odległość, jaką pokonuje cząsteczka gazu

między dwoma kolejnymi zderzeniami z innymi cząsteczkami gazu – dlatego efekt Klinkenberga jest zależny od gazu stosowanego w pomiarach oraz od warunków prowadzenia pomiarów (ciśnienie, temperatura). W przypadku niskiego ciśnienia cząsteczki zderzają się z mniejszą częstotliwością i efekt przeslizgiwania się gazu jest zwiększony, gdyż cząsteczki są w tak dużej odległości od siebie, że przeslizgują się przez przestrzenie porowe z niewielkimi stratami energii. Skutkiem tego jest zwiększona przepuszczalność. W przypadku większych ciśnień cząsteczki gazu są bliżej siebie i doświadczają oporów związanych z tarcieniem o ściany ośrodka porowatego, które zwiększają się wraz ze wzrostem ciśnienia, a gaz zachowuje się coraz bardziej jak ciecz, przez co jednocześnie zmniejsza się mierzona przepuszczalność. Jako że wodór posiada najmniejszą cząsteczkę spośród wszystkich gazów, efekt Klinkenberga przy pomiarach z jego wykorzystaniem będzie największy. Wpływ stosowanego gazu na efekt Klinkenberga przedstawiono na rysunku 2, który obrazuje przepuszczalność ośrodka porowatego określoną przy różnych ciśnieniach z zastosowaniem wodoru, azotu i dwutlenku węgla. Wyniki uzyskane przy użyciu gazu o niższej masie cząsteczkowej będą charakteryzowały się prostą o większym nachyleniu, wskazującym na większy efekt poślizgu.

Reżim przepływu gazu w ośrodku porowatym jest charakteryzowany przez liczbę Knudsen, bezwymiarowy parametr definiowany jako stosunek średniej drogi swobodnej cząsteczek (λ) do średnicy porów d_m :

$$Kn = \lambda / d_m \quad (2)$$

Dla liczby Knudsen mniejszej niż 0,001 średnia droga swobodna cząsteczek jest pomijalna w stosunku do gardzieli porów (rysunek 3) – siły lepkościowe dominują w przepływie, który jest zgodny z prawem ciągłości i prawem Darcy’ego. Wraz ze wzrostem liczby Knudsen ($0,001 < Kn < 0,1$) cząsteczki gazu



Rysunek 2. Przepuszczalność ośrodka porowatego określona przy różnych ciśnieniach z zastosowaniem wodoru, azotu i dwutlenku węgla

Figure 2. Permeability of porous medium determined at different pressures using hydrogen, nitrogen and carbon dioxide

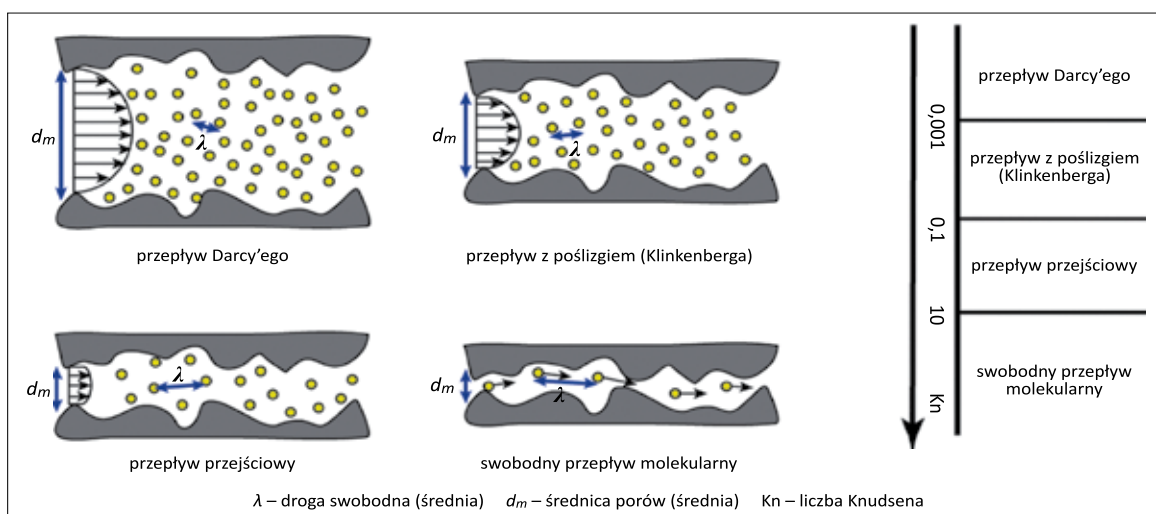
zaczynają zderzać się ze ściankami porów i przeslizgują się z niezerową prędkością, co skutkuje odejściem od liniowego równania Darcy’ego (rysunek 3).

Obserwowana wtedy przepuszczalność jest zależna od ciśnienia gazu i jest określana przepuszczalnością pozorną (ang. *apparent permeability*) – k_a . Wyznaczenie przepuszczalności właściwej/absolutnej (ang. *intrinsic permeability*) – k_∞ , tj. odpowiadającej przepuszczalności mierzonej cieczą lub gazem pod wysokim ciśnieniem (z pominięciem efektu przeslizgu), jest wciąż możliwe, jednak wymagana do tego jest odpowiednia poprawka, nazywana poprawką Klinkenberga:

$$k_a = k_\infty (1 + b/P_m) \quad (3)$$

gdzie:

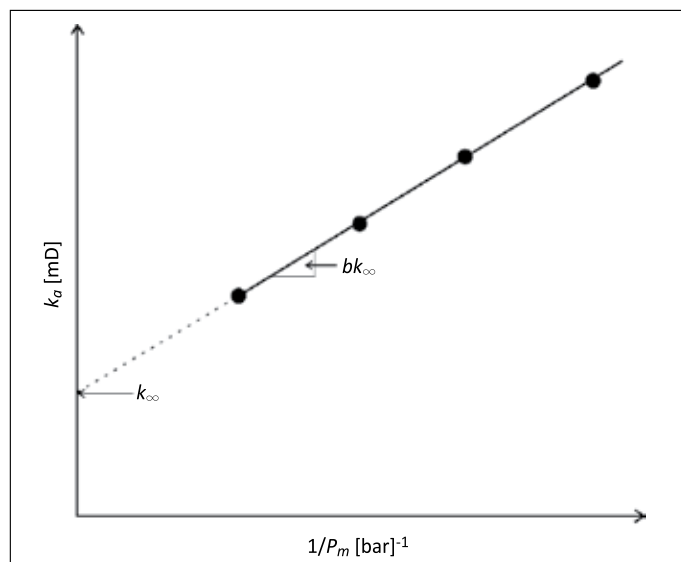
- k_a – przepuszczalność pozorną,
- k_∞ – przepuszczalność właściwą,
- b – współczynnik Klinkenberga [–].



Rysunek 3. Charakterystyka przepływu w odniesieniu do liczby Knudsen (Grgic et al., 2022)

Figure 3. Flow characteristic in relation to Knudsen number (Grgic et al., 2022)

Tradycyjna metoda obliczania przepuszczalności właściwej polega na wyznaczeniu przepuszczalności pozornej przy kilku średnich ciśnieniach i naniesieniu wyników na wykres zależności przepuszczalności pozornej od odwrotności średniego ciśnienia (rysunek 4).



Rysunek 4. Wyznaczenie poprawki związanej z przeslizgiem gazu na wykresie Klinkenberga

Figure 4. Determination of the gas slip corrected permeability on the Klinkenberg diagram

O ile rozwiązanie problemu przeslizgiwania się gazu i pominięcie jego wpływu na przepuszczalność wydaje się dość prostym zagadnieniem (z wykorzystaniem odpowiedniej poprawki lub poprzez prowadzenie pomiarów pod odpowiednio wysokim

ciśnieniem), to określenie przepuszczalności w stwardniałych zaczynach cementowych napotyka na bardziej złożone trudności. Są one związane z niestabilnością struktury stwardniałych zaczynów cementowych w czasie, będącą wypadkową różnych czynników, m.in. receptury, temperatury, ciśnienia, wilgotności. Struktura stwardniałego zaczynu cementowego ulega ciągłej przebudowie, a zmiany te nie mają charakteru liniowego. W zależności od składu chemiczno-mineralogicznego zaczynu przepuszczalność związanego zaczynu (kamienia) cementowego może zwiększać się lub zmniejszać w funkcji czasu jego twardnienia (Kremieniewski 2014a, 2014b). Przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego zależy od wielu czynników, między innymi od:

- składu mineralnego cementu i jego rozdrobnienia;
- współczynnika wodno-cementowego;
- kontrakcji zaczynu w trakcie jego wiązania i twardnienia;
- temperatury i ciśnienia oraz czasu hydratacji stwardniałego zaczynu cementowego;
- różnicy ciśnień, pod której wpływem następuje migracja płynu.

Materiał badawczy

W badaniach wykorzystano 10 receptur zaczynów cementowych, które zostały opracowane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB pod kątem uszczelniania kolumn rur okładzinowych w odwiertach przeznaczonych do zatłaczania i magazynowania wodoru w szcerpanych złożach gazu ziemnego. Skład badanych zaczynów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Składy poszczególnych zaczynów cementowych

Table 2. Compositions of cement slurries

Skład zaczynu	Symbol zaczynu									
	H01	H02	H03	H04	H05	H06	H07	H08	H09	H10
Woda [w/c]	0,50	0,48	0,47	0,47	0,48	0,46	0,48	0,44	0,44	0,46
Nano-Al ₂ O ₃ [%]	–	0,5	–	–	–	0,5	0,3	–	–	0,3
KCl (bwow) [%]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
PSP061 (odpieniacz) [%]	0,3	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	–	–	0,5
PSP046 (upłynniacz) [%]	0,2	–	0,4	0,4	0,2	0,5	0,5	–	–	0,5
PSP031 (dodatek antyfiltracyjny) [%]	0,1	–	0,1	0,1	0,1	–	0,1	0,2	0,2	0,1
PSP103 (stabilizator lateksu) [%]	–	–	1,0	1,0	–	–	–	–	–	–
PSP104 (lateks wiertniczy „WR”) [%]	–	–	–	10,0	–	–	–	–	–	–
PSP102 (lateks wiertniczy „W”) [%]	–	–	10,0	–	–	–	–	–	–	–
PSP013 (opóźniacz wiązania) [%]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Gas Seal (polimer Antygaz) [%]	7,0	–	–	–	7,0	–	–	–	–	5,0
Mikrocement [%]	5,0	–	10,0	20,0	5,0	5,0	5,0	–	–	–
Cement portlandzki CEM I 42,5 [%]	100,0	100,0	100,0	–	–	–	100,0	100,0	–	–
Cement wiertniczy G [%]	–	–	–	100,0	100,0	100,0	–	–	100,0	100,0

Tabela 3. Parametry rdzeni wykorzystanych w pomiarach
Table 3. Parameters of cores used in measurements

Seria	Symbol zaczynu	Symbol rdzenia	Średnica	Długość	ϕ	APD
			[mm]	[mm]	[%]	[nm]
I	H01	H1	24,65	59,35	37,02	22,3
I	H02	H2	24,65	59,00	28,46	19,6
I	H03	H3	24,60	58,55	31,19	20,8
I	H04	H4	24,60	57,85	29,15	27,0
I	H05	H5	24,60	61,35	34,68	17,5
I	H06	H6	24,60	61,35	26,97	17,0
I	H07	H7	24,65	58,40	27,83	23,4
I	H08	H8	24,60	56,70	30,02	24,8
I	H09	H9	24,60	59,20	32,29	24,1
I	H010	H10	24,60	56,65	26,11	21,5
II	H01	H1'	24,60	60,65	37,02	22,3
II	H02	H2'	24,65	60,40	28,46	19,6
II	H03	H3'	24,70	60,25	31,19	20,8
II	H04	H4'	24,60	62,35	29,15	27,0
II	H05	H5'	24,60	58,85	34,68	17,5
II	H06	H6'	24,60	59,70	26,97	17,0
II	H07	H7'	24,60	58,25	27,83	23,4
II	H08	H8'	24,60	56,70	30,02	24,8
II	H09	H9'	24,70	57,40	32,29	24,1
II	H010	H10'	24,60	56,80	26,11	21,5

Z bloków stwardniałego zaczynu cementowego wycięto 2 serie próbek rdzeniowych o średnicy około 1 cala (około 24,6 mm) i długości w zakresie 56,65–62,35 mm. Z tych samych bloków zostały wycięte również próbki do badań realizowanych w Zakładzie Technologii Wiercenia, między innymi porowatości, przy okazji których określono również średnią średnicę porów (z ang. *average pore diameter* – ADP). Porowatość stwardniałych zaczynów cementowych wynosiła od 26,1% do 37,0%, ze średnią 30,4%. ADP w badanych kamieniach cementowych wynosiła od 17 nm do 27 nm (średnio 21,8 nm). W tabeli 3 podano zestawienie parametrów rdzeni wykorzystanych w przepływowych badaniach szczelności. Jako medium badawcze zastosowano wodór techniczny o czystości 99,5%. Potrzebne do obliczeń parametry wodoru, tj.: lepkość dynamiczną, średnią drogę swobodną (λ) czy też współczynnik objętościowy, wyliczono z wykorzystaniem oprogramowania PVTsim i danych literaturowych (McCarty et al., 1981).

Metodyka badań

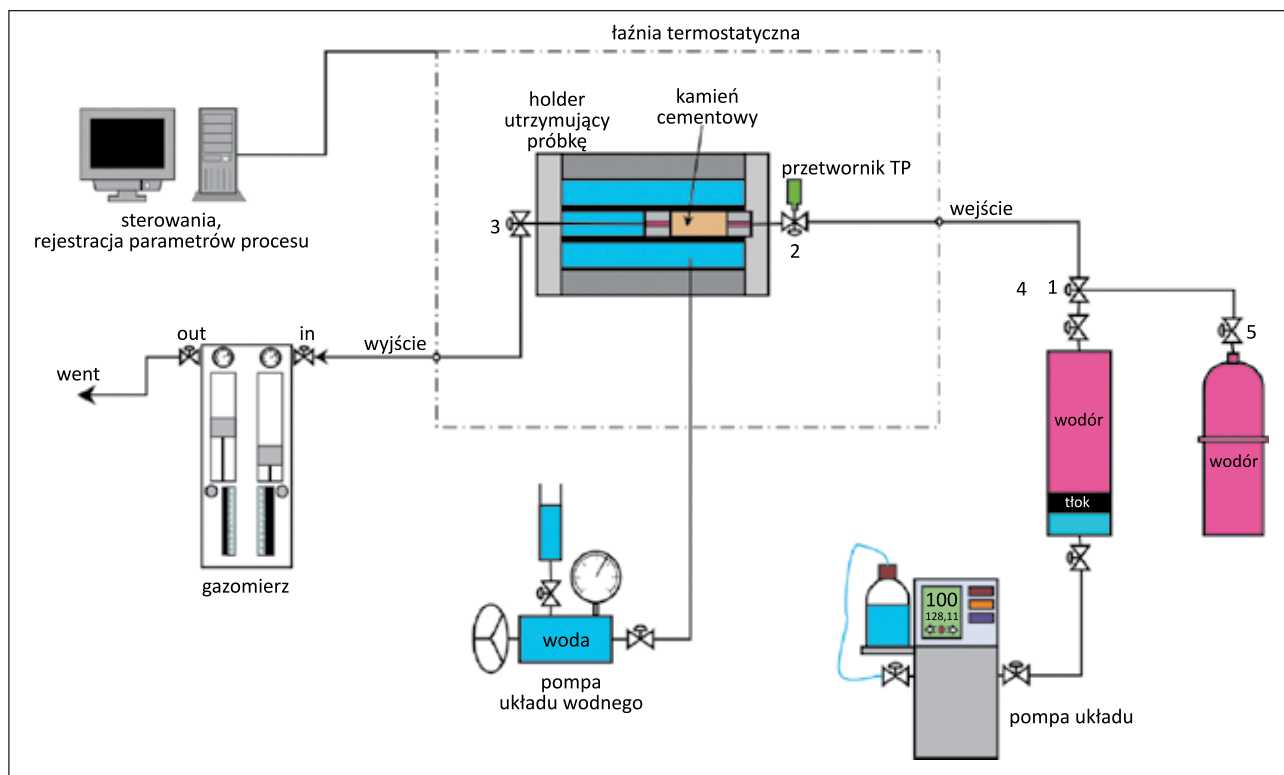
Badania polegały na pomiarze przepływu wodoru przez próbkę rdzeniową stwardniałego zaczynu cementowego.

Badany rdzeń umieszczano w rękawie wykonanym z odpowiedniej mieszanki elastycznego tworzywa, odpornego na działanie wysokich ciśnień i temperatur. Rękaw z odpowiednio umieszczonym i zabezpieczonym rdzeniem montowano w komorze rdzeniowej. Zabezpieczenie szczelności pomiędzy rękawem a bocznymi ściankami rdzeni realizowane było przez układ wodny. Jego główny element stanowiła wysokociśnieniowa pompa wodna, która odpowiadała za utrzymanie zadanego ciśnienia uszczelnienia. Na wejściu do komory rdzenia podłączono źródło wodoru, którym w zależności od potrzeb wynikających z założonych warunków (wariantu stanowiska) była butla lub pojemnik ciśnieniowy z gazem. Na wyjściu z komory rdzeniowej zainstalowano precyzyjny gazomierz do pomiaru przepływu wywołanego zadaną różnicą ciśnień między wejściem a wyjściem z komory (ΔP). Pomiarzy prowadzono przy stałym ciśnieniu na wejściu i stałym ΔP do czasu ustabilizowania się strumienia objętości (wydatku) przepływu wodoru. Jako że tematyka podziemnego magazynowania wodoru jest stosunkowo nowym konceptem, a kwestie szczelności kamieni cementowych dla wodoru są na początkowym etapie rozpoznania (praktycznie brak dostępnych wyników badań), to nie istnieją również dokumenty normatywne, które regulowałyby sposób pomiarów szczelności dla wodoru oraz interpretację wyników.

Pomiary prowadzono w różnych warunkach ciśnienia i temperatury w celu oceny ich wpływu na otrzymywane wyniki, weryfikujące stopień szczelności danej próbki kamienia cementowego. W związku z powyższym eksperymenty realizowano:

- w warunkach wgłębnych mogących występować w potencjalnych magazynach wodoru;
- w szcerpanych złożach gazu, wysokiej temperaturze, przy wysokim ciśnieniu porowym i wysokiej różnicy ciśnień (rysunek 5);
- w temperaturze pokojowej, przy niskim ciśnieniu porowym i niskiej różnicy ciśnień;
- w temperaturze pokojowej, przy wysokim ciśnieniu porowym i niskiej różnicy ciśnień.

Z tego względu stanowisko było odpowiednio przeobrażane, a dodatkowo wprowadzano również pewne modyfikacje w jego konstrukcji celem usprawnienia procesu badawczego. Ciśnienie, przy którym efekt Klinkenberga może być pomijalny, zależy od rodzaju gazu i charakterystyki ośrodka porowatego. Raportowana w literaturze branżowej wartość ciśnienia wymagana do pominięcia efektu Klinkenberga zaczyna się od 60 bar (Warpinski i Teufel, 1992), a niektóre źródła podają jeszcze wyższe wartości, w zakresie 80–100 bar. By sprawdzić, jak zastosowanie wysokiego ciśnienia porowego (~100 bar) wpłynie na wyniki pomiarów szczelności/przepuszczalności, należało dostosować konstrukcję stanowiska w kierunku utrzymania odpowiednio wysokiego ciśnienia na wyjściu z komory

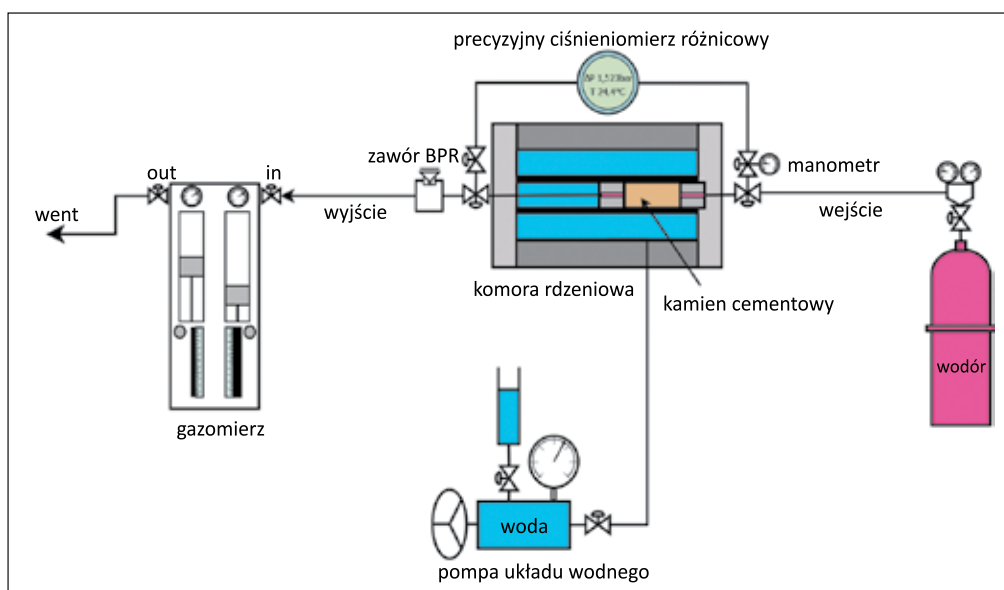


Rysunek 5. Schemat stanowiska do badań w warunkach wgłębnych (60°C i $\Delta P = 100$ bar)

Figure 5. Schematic of the hydrogen flow in downhole conditions (60°C , and $\Delta P = 100$ bar) testing apparatus

rdzeniowej. W tym celu zamontowano zawór BPR Tescom na wyjściu z komory (rysunek 6). Zapewnienie szczelności układu ma kluczowe znaczenie w tego typu badaniach, dlatego też cały układ wraz ze wszystkimi połączeniami był poddawany wielokrotnym próbom ciśnieniowym i testom szczelności, każdorazowo przy wprowadzaniu zmian ingerujących w konstrukcję stanowiska.

Pomiary natężenia przepływu wodoru przez próbkę rdzeniową pozwalają na ocenę porównawczą poszczególnych typów cementu w kierunku najniższych wartości przepływu, tj. najwyższej szczelności dla wodoru. Wyznaczenie przepuszczalności badanych kamieni cementowych, na podstawie pomierzonych wartości ciśnień (na wejściu i wyjściu z komory) oraz objętości przepływającego wodoru w czasie

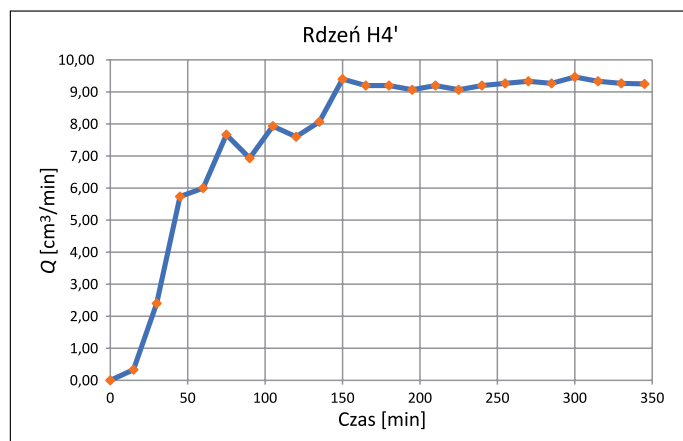


Rysunek 6. Schemat zmodyfikowanego stanowiska do badań przepływu wodoru

Figure 6. Schematic of the modified hydrogen flow testing apparatus

(wolumetrycznego natężenia przepływu), jest teoretycznie możliwe według wzoru na przepływ płynu ściśliwego (równanie (1)). Jednakże wymaganiem dla bezwarunkowego wykorzystania równania Darcy'ego jest występowanie ustalonego przepływu lepkościowego, który zachodzi, gdy składowa inercyjna oporu przepływu jest pomijalna w odniesieniu do składowej lepkościowej (Zeng i Grigg, 2006). Wraz ze wzrostem gradientu ciśnienia wzrastają opory inercyjne, tym samym rośnie ryzyko odejścia od przepływu linearnego w kierunku przepływu nieciągłego/niestacjonarnego. Nieciągłość może objawiać się również w przypadku niskich wydatków przepływu. Może to prowadzić do istotnych błędów w obliczonych wartościach przepuszczalności (Andrade et al., 1999; Newman i Yin, 2013; Elsanose et al., 2022).

Pomiary prowadzono do uzyskania stabilizacji przepływu i w zależności od badanego rdzenia trwało to od kilkunastu minut do ponad 7 godzin. Czas stabilizacji był dłuższy dla bardziej szczelnych rdzeni. Przykładowy przebieg badania przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Przykładowy przebieg badania przepływu wodoru (rdzeń H4')

Figure 7. Exemplary plot of hydrogen flow test run (core H4')

Pomiary w temperaturze 60°C i ΔP = 100 bar

Zastosowanie wysokiej wartości różnicy ciśnień miało na celu ocenę szczelności dla wodoru w niekorzystnych warunkach wysokiego gradientu ciśnienia, a tym samym wybór najlepiej sprawdzającego się w tej kwestii składu zaczynu. Parametry wodoru niezbędne do wykonania obliczeń, tj. lepkość dynamiczną $\mu = 0,0083$ cP i średnią drogę swobodną $\lambda = 2,121$ nm, wyliczono dla średniego ciśnienia porowego, tj. $P_m = 50$ bar. Wszystkie pomiary prowadzono z zachowaniem stałego ciśnienia uszczelnienia P_c na poziomie 150 bar, tzn. z nadatkiem ciśnienia (naprężenia efektywnego) P_{cn} na poziomie 50 bar w odniesieniu do najwyższego ciśnienia w układzie ($P_c = P_1 + P_{cn}$). Z wykorzystaniem równania (2) obliczono liczbę Knudsen, która wynosiła średnio 0,1,

co jest wartością graniczną rozdzielającą przepływ z poślizgiem Klinkenberga i przepływ przejściowy. Wśród próbek pierwszej serii rejestrowane natężenia przepływu zawierały się w zakresie 159,8–34,7 cm³/min. Najniższą szczelnością cechowała się próbka zaczynu H01, charakteryzującego się najwyższą porowatością spośród wszystkich cementów. Największą szczelnością, czyli najniższym rejestrowanym przepływem wodoru, charakteryzowały się próbki zaczynów H010 (36,7 cm³/min) i H07 (34,7 cm³/min), co koresponduje z niską porowatością tych cementów. Próbki H8, H6, H5 i H3 charakteryzowały się zbliżonymi wartościami rejestrowanych przepływów. W pozostałych przypadkach korelacje między szczelnością i porowatością nie są już tak jednoznaczne (niższa szczelność dla cementów o wyższej porowatości i odwrotnie). Przepuszczalność pozorna, wyliczona na podstawie pomiarów, zawierała się w zakresie od 5,84 μD do 1,11 μD. Pomimo że wartości przepuszczalności pozornej mogą istotnie odbiegać od przepuszczalności właściwej, to może być ona wykorzystana do analizy porównawczej próbek badanych w podobnych warunkach. Zestawienie wyników pomiarów przeprowadzonych dla serii I podano w tabeli 4.

W próbkach drugiej serii, które nie zostały wysuszone przed pomiarami, natężenia przepływu charakteryzowały się bardzo dużym rozrzutem wśród rejestrowanych wartości, tj. od 0,17 cm³/min do 6087 cm³/min (od 0,01 μD do 212,08 μD), przy czym te skrajne wydają się mało wiarygodne. Wyniki pomiarów zupełnie nie korespondowały z obserwowanymi dla próbek wysuszonych. Na przykład, w przypadku zaczynu H01 różnica w pomierzonych wartościach przepływu/przepuszczalności pozornej między próbkami H1 a H1' jest niemal 1000-krotna. Biorąc jednak pod uwagę fakt, że próbka H1' jako jedyna spośród wszystkich badanych po wyciągnięciu z komory okazała się skruszona, to bezpieczniej nie uwzględniać tej wartości w rozważaniach. Poza H1' jeszcze dwa pomiary szczególnie odbiegają wartościami od pozostałych, tj. próbki H5' i H8', w przypadku których odnotowano przepływ na poziomie – kolejno – 6087 cm³/min i 2101 cm³/min (71,41 μD i 212,08 μD). Są to wartości większe odpowiednio około 27 i 74 razy. Tak duże różnice są również zastanawiające i mogą mieć związek np. z uaktywnieniem/powstaniem szczelin/spękań w trakcie prac przy przygotowaniu próbek rdzeniowych. Zaczyny cementowe o symbolach H010 i H07, które posiadały najlepszą szczelność w przypadku pierwszej serii, w drugiej charakteryzowały się jednymi z większych wartości przepływu, kolejno 324,6 cm³/min i 428,5 cm³/min (przepuszczalność pozorna na poziomie 10,87 μD i 13,89 μD). Są to wartości około 9 i 12 razy większe. Cztery próbki, tj. H2', H3', H4', H9', wykazały zdecydowanie lepszą szczelność w porównaniu z pierwszą serią (przepuszczalność pozorna mniejsza od 6 do 21 razy). Zmiany w tym kierunku łatwiej wytłumaczyć,

Tabela 4. Wyniki pomiarów w warunkach $T = 60^{\circ}\text{C}$ i $\Delta P = 100$ bar dla próbek z pierwszej serii**Table 4.** Results of measurements conducted in $T = 60^{\circ}\text{C}$ and $\Delta P = 100$ bar for the first batch of samples

Nr rdzenia	φ [%]	Q [cm^3/min]	V_m [m/h]	V_r [m/h]	k_a [m^2]	k_a [μD]	APD [nm]	Kn
H1	37,0	159,8	20,09	54,27	5,760E-18	5,84	22,3	0,06
H2	28,5	64,0	8,05	28,29	2,072E-18	2,10	19,6	0,06
H3	31,2	86,0	10,81	34,65	2,816E-18	2,85	20,8	0,06
H4	29,2	100,4	12,62	43,30	3,373E-18	3,42	27,0	0,05
H5	34,7	82,5	10,37	29,91	2,825E-18	2,86	17,5	0,07
H6	27,0	78,5	9,87	36,59	2,692E-18	2,73	17,0	0,07
H7	27,8	34,7	4,36	15,67	1,115E-18	1,13	23,4	0,05
H8	30,0	79,0	9,93	33,09	2,597E-18	2,63	24,8	0,05
H9	32,3	54,1	6,81	21,08	1,802E-18	1,83	24,1	0,05
H10	26,1	36,7	4,62	17,68	1,162E-18	1,18	21,5	0,06

Tabela 5. Wyniki pomiarów w warunkach $T = 60^{\circ}\text{C}$ i $\Delta P = 100$ bar dla próbek z drugiej serii**Table 5.** Results of measurements conducted in $T = 60^{\circ}\text{C}$ and $\Delta P = 100$ bar for the second batch of samples

Nr rdzenia	φ [%]	Q [cm^3/min]	V_m [m/h]	V_r [m/h]	k_a [m^2]	k_a [μD]	APD [nm]	Kn
H1'	37,0	0,17	0,0188590	0,050943	5,724E-21	0,01	22,3	0,06
H2'	28,5	9,47	1,1906319	4,183527	3,382E-19	0,34	19,6	0,06
H3'	31,2	4,00	0,5029068	1,612398	1,333E-19	0,14	20,8	0,06
H4'	29,2	9,25	1,1629720	3,989612	3,343E-19	0,34	27,0	0,05
H5'	34,7	6087,00	765,2984300	2206,743000	2,093E-16	212,08	17,5	0,07
H6'	27,0	293,00	36,8379240	136,588500	1,051E-17	10,64	17,0	0,07
H7'	27,8	428,50	53,8738920	193,582100	1,371E-17	13,89	23,4	0,05
H8'	30,0	2101,00	264,1518000	879,919400	7,047E-17	71,41	24,8	0,05
H9'	32,3	9,51	1,1956609	3,702883	3,123E-19	0,32	24,1	0,05
H10'	26,1	324,00	40,7354510	156,014800	1,073E-17	10,87	21,5	0,06

gdyż obecność wody w strukturze cementu powinna teoretycznie ograniczać przepływ wodoru. Stwardniałe zaczyny cementowe wykazują wysoką zmienność parametrów struktury krystalicznej w czasie. Zestawienie wyników pomiarów przeprowadzonych dla serii II podano w tabeli 5. Kolorem pomarańczowym wyróżniono pomiary podane w wątpliwość, zgodnie z powyższym komentarzem.

Na tak dużą zmienność uzyskanych wyników wpływ może mieć wiele różnych czynników, między innymi:

- niejednorodność bloku cementowego, z którego przygotowane są próbki rdzeniowe;
- naprężenia mogące wystąpić podczas odwiercania i czołowania próbek rdzeniowych;
- niestabilności ośrodka porowatego, jakim są stwardniałe zaczyny cementowe.

Pomiary w temperaturze pokojowej, przy niskim P_m i niskim ΔP

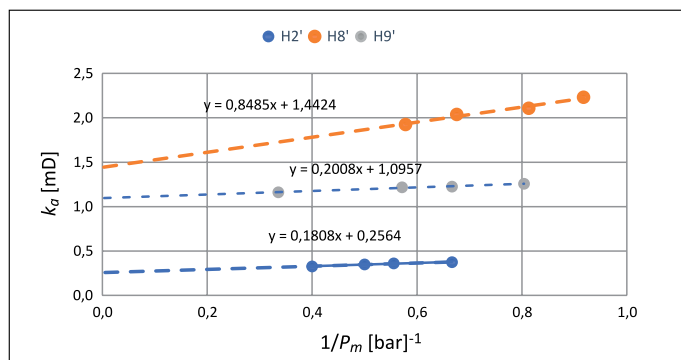
Pomiary przepuszczalności w temperaturze pokojowej ($21\text{--}22^{\circ}\text{C}$), przy niskim P_m ($\sim 1,1\text{--}3,0$ bara) i niskim ΔP

($\sim 0,25\text{--}3,0$ bar) wykonano dla sprawdzenia wpływu efektu Klinkenberga oraz ciśnienia uszczelnienia (naprężenia efektywnego) na otrzymywane wartości przepuszczalności pozornej. Lepkość dynamiczna wodoru w warunkach pomiaru wynosiła $0,0078$ cP. Pomiary zostały przeprowadzone na rdzeniach wykorzystanych wcześniej w pomiarach w temperaturze 60°C i przy $\Delta P = 100$ bar. Rdzenie przez ten czas przechowywane były w temperaturze pokojowej w zamkniętym pojemniku. Pomiary wykonano na jednym rdzeniu z serii I (H8) oraz trzech rdzeniach z serii II (H9', H8', H2'). Każdą próbkę przebadano przy 4 różnych średnich ciśnieniach P_m , utrzymując przy tym stały naddatek ciśnienia P_{cn} (naprężenia efektywnego) względem ciśnienia P_m oraz przy 4–5 różnych ciśnieniach P_{cn} , utrzymując stałe wartości ciśnienia P_m (ΔP). W przypadku próbek z serii II przepuszczalność pozorna przedstawiona na wykresie zależności od $1/P_m$ wykazuje trend zgodny z zakładanym, czyli wraz ze wzrostem ciśnienia P_m zmniejsza się jej wartość (rysunek 8). Na wykresie Klinkenberga zależność ta ma charakter liniowy, dlatego można podjąć próbę wyznaczenia przepuszczalności z poprawką biorącą pod uwagę

Tabela 6. Parametry i wyniki pomiarów dla określenia wpływu P_m na k_a

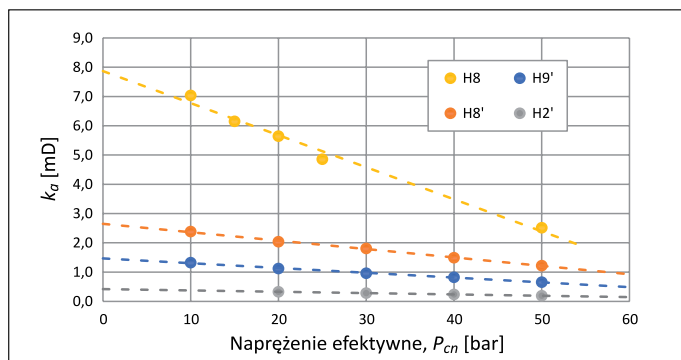
Table 6. Parameters and Measurement Results for Determining the Influence P_m on k_a

Symbol próbki	P_{cn} [bar]	ΔP [bar]	P_m [bara]	k_a [mD]	$1/P_m$ [bara]	K_k [mD]
H8	20	0,244	1,10	5,720	0,91	-
		0,486	1,22	5,480	0,82	
		0,749	1,35	5,640	0,74	
		1,013	1,49	5,770	0,67	
H9'	20	0,512	1,24	1,257	0,80	1,096
		1,016	1,50	1,225	0,67	
		1,521	1,75	1,217	0,57	
		4,109	2,98	1,161	0,34	
H8'	20	0,246	1,09	2,232	0,92	1,442
		0,518	1,23	2,108	0,81	
		1,017	1,48	2,038	0,68	
		1,518	1,73	1,925	0,58	
H2'	20	0,246	1,50	0,374	0,67	0,256
		0,518	1,80	0,360	0,56	
		1,017	2,00	0,349	0,50	
		1,518	2,50	0,326	0,40	



Rysunek 8. Wpływ ciśnienia porowego na przepuszczalność pozorną

Figure 8. Pore pressure impact on apparent permeability



Rysunek 9. Wpływ ciśnienia uszczelnienia (naprężenia efektywnego) na wartość przepuszczalności pozornej

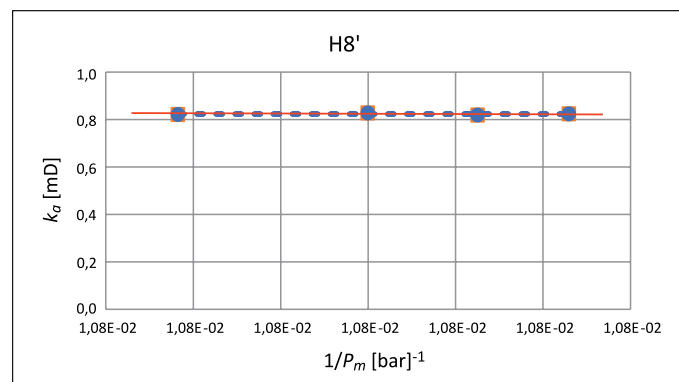
Figure 9. Effect of confining pressure (effective stress) on apparent permeability

efekt poślizgu. Przepuszczalność taką wciąż trudno uznać za właściwą ze względu na niestabilność ośrodka porowatego w czasie, ale jest ona wartością bliższą właściwej w porównaniu z przepuszczalnością pozorną bez poprawki. Wpływ naprężenia efektywnego na przepuszczalność pozorną jest znaczący, a zmiany mają charakter liniowy (rysunek 9).

Warunki prowadzenia pomiarów wraz z ich wynikami podano w tabeli 6 oraz przedstawiono na wykresach zależności k_a od $1/P_m$ oraz k_a od P_{cn} (rysunki 8 i 9).

Pomiary w temperaturze pokojowej, przy wysokim P_m i niskim ΔP

Pomiary przepuszczalności w temperaturze pokojowej (21–22°C), przy wysokim P_m (~92,5 i 119,5 bara) oraz niskim ΔP (~0,271 i 1,329 bar) wykonano dla sprawdzenia wpływu efektu prześlizgiwania gazu w warunkach wysokiego ciśnienia. Lepkość dynamiczna wodoru w tych warunkach wynosiła 0,0080 cP (92,5 bar) oraz 0,0081 cP (119,5 bar). Zastosowanie zaworu BPR w celu utrzymania odpowiedniego ciśnienia na wyjściu z komory nie sprawdziło się zbyt dobrze w pomiarach przepływu, gdyż okazało się, że trudno utrzymać stabilizację na wymaganym poziomie. Zawór ten nie zawsze odpowiednio reguluje przepływ, stopniowo „upuszczając” lub „nadbudowując” ciśnienie. W celu osiągnięcia stabilizacji konieczne były uciążliwe i długotrwałe manipulacje zaworem, co bardzo istotnie wydłużało czas prowadzenia pomiarów, poza ramy racjonalności. Pomiary udało się ukończyć na dwóch rdzeniach, tj. H2' i H8' (rysunek 10). Każdą próbkę przebadano przy 4 różnych ciśnieniach P_m , utrzymując przy tym stały naddatek P_{cn} (naprężenia efektywnego) względem ciśnienia P_m . W obydwu przypadkach zmiany P_m nie wpłynęły na wartość obserwowanej przepuszczalności, co może świadczyć o tym, że wpływ zjawiska prześlizgu gazu jest pomijalny. Na rysunku 10 przedstawiono zależność przepuszczalności pozornej od ciśnienia P_m .



Rysunek 10. Zależność przepuszczalności pozornej od ciśnienia P_m

Figure 10. Relationship of mean pore pressure on apparent permeability

Podsumowanie

1. W pracy podjęto tematykę oceny szczelności stwardniałych zaczynów cementowych zaprojektowanych w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB do uszczelniania odwiertów w podziemnych magazynach wodoru potencjalnie zlokalizowanych w szcerpanych złożach gazu ziemnego. W tym celu skonstruowano trójwariantowe stanowisko do badań przepływu wodoru przez rdzeniowe próbki poszczególnych kamieni cementowych.
2. W badaniach rejestrowano natężenie przepływu wodoru przez badane kamienie cementowe, co pozwoliło na ocenę porównawczą szczelności poszczególnych próbek w kierunku najniższych wartości przepływu, odpowiadających najwyższej szczelności. Wydatek przepływu wraz z pomierzonymi wartościami ciśnienia i temperatury wykorzystano do określenia przepuszczalności. Poprawne określenie przepuszczalności właściwej (absolutnej) tych próbek jest problematyczne zarówno ze względu na rodzaj zatłaczanego medium, jak i charakter ośrodka porowatego. Wodór, jako gaz o najmniejszej cząsteczce i największej drodze swobodnej, ma największe powinowactwo do zjawiska przeslizgiwania się gazu, powodującego odchyłkę od przepuszczalności właściwej. Kolejną kwestią jest niestabilność struktury związanego zaczynu cementowego w czasie, wynikająca z ciągłej przebudowy sieci krystalicznej i wpływu różnych czynników, takich jak receptura, temperatura, ciśnienie, wilgotność. Dlatego też wyznaczona przepuszczalność ma charakter przepuszczalności pozornej i ze względu na możliwe znaczne odejścia od przepływu Darcy'ego może być wykorzystana jedynie do celów porównania próbek badanych w podobnych warunkach.
3. Istotnym problemem z określeniem przepuszczalności próbek kamienia cementowego jest fakt, że do prawidłowego jej wyznaczenia zgodnie z prawem Darcy'ego niezbędny jest przepływ jednofazowy i całkowite nasycenie ośrodka porowatego badanym medium. Założenie to jest spełnione w przypadku czystych i suchych rdzeni. Jednakże suszenie stwardniałych zaczynów cementowych może prowadzić do nieodwracalnych zmian i uszkodzenia mikrostruktury, co w efekcie może istotnie zaburzać pogląd na szczelność badanego w ten sposób kamienia cementowego. Dlatego też zarówno suszenie, jak i niesuszenie próbek niesie za sobą pewne konsekwencje, których wpływ na rejestrowane wartości trudno ocenić.
4. Przeprowadzone pomiary na próbkach rdzeniowych kamieni cementowych pozwoliły na ocenę ich szczelności. Kamienie te otrzymano z 10 receptur zaczynów cementowych, z których przygotowane zostały 2 serie próbek. Seria 1 została wysuszona w cieplarni przed badaniami.
5. Silne spękanie rdzeni 1. serii (po pewnym czasie od przeprowadzenia badań) skłoniło do zaniechania suszenia 2. serii. Poszczególne zaczyny różniły się zarówno rodzajem zastosowanego cementu, jak i rodzajem i ilością dodatków.
6. Pomiary te, prowadzone w temperaturze 60°C i przy różnicy ciśnień 100 bar, nawiązywały do warunków otworowych, w jakich stwardniałe zaczyny cementowe mogłyby być stosowane. Natężenia przepływu zawierały się w zakresie od 159,8 cm³/min do 34,7 cm³/min, co odpowiadało przepuszczalności pozornej na poziomie od 1,11 μD do 5,84 μD. Najlepszą szczelnością charakteryzowały się próbki H1 i H7, co koresponduje z niską porowatością tych cementów. Najniższą szczelność posiadała próbka H01, która jednocześnie odznaczała się najwyższą porowatością.
7. Pomiary prowadzone na 2. serii rdzeni charakteryzowały się bardzo dużym rozrzutem mierzonych wartości. Różnice między poszczególnymi próbkami sięgały nawet do trzech rzędów wielkości, co raczej dyskwalifikuje tę serię do celów oceny porównawczej szczelności zaczynów. Uzyskane wyniki wskazują jednak na bardzo istotne kwestie, przedstawione w kolejnych punktach, które należy rozważyć w realizowaniu podobnych pomiarów w przyszłości.
8. Wysokie wartości natężenia przepływu, które znacznie wyróżniają się spośród pozostałych pomiarów (H5' i H8') mogą wynikać z naruszenia struktury (powstania spękań/szczelin) z powodu naprężeń powstających podczas odwiercania i czołowania próbek rdzeniowych. W celu wyeliminowania niepewności związanej z niejednorodnością struktury i występowaniem szczelin/spękań – przed wykonaniem badań przepływowych zaleca się weryfikację rdzeni z wykorzystaniem metod obrazowania lub innych pozwalających na wykluczenie tego typu uszkodzeń.
9. Niewysuszone rdzenie powinny teoretycznie charakteryzować się większą szczelnością, ponieważ gdy struktura siatki cementu jest nasycona wodą, siły wiązania kapilarnego ograniczają przepływ gazu. Jednakże część rdzeni serii 2 wykazuje zdecydowanie niższą szczelność względem serii 1, inne zaś – zdecydowanie wyższą. Taka rozbieżność może być związana zarówno z wystąpieniem deformacji struktury podczas przygotowania próbek rdzeniowych (pkt 7), jak i z niestabilnością struktury krystalicznej w czasie oraz dużą zależnością od różnych czynników zewnętrznych.
10. Pomiary prowadzone dla wybranych rdzeni (H8, H9', H8', H2') przy obniżonej różnicy ciśnień (0,24–4,1 bar) i niskim średnim ciśnieniu porowym (1,09–2,89 bara) wykazały, że wpływ efektu przeslizgiwania się gazu w tych warunkach jest istotny.
11. Te same próbki przebadane w dużych odstępach czasu (1–4 miesiące) charakteryzowały się skrajnie wysokimi zmianami w wartościach przepuszczalności pozornej (nawet do

trzech rzędów wielkości). Może to być spowodowane niestabilnością struktury (zmianami zachodzącymi w czasie), jak i możliwymi uszkodzeniami struktury wynikającymi z naprężeń powstających podczas obciążania i odpuszczania ciśnienia we wcześniejszym badaniu. Z tego względu przed ponownym zbadaniem tej samej próbki zaleca się wykluczenie ewentualnych zmian w strukturze, np. z wykorzystaniem metod obrazowania.

11. Bardzo duży wpływ na obserwowane wartości przepuszczalności pozornej miało ciśnienie uszczelnienia (naprężenie efektywne), którego zwiększenie prowadzi do zaciśnięcia szczelin/porów w ośrodku porowatym, skutkujące zmniejszeniem przepuszczalności. Należy zatem zwrócić szczególną uwagę na utrzymywanie odpowiedniego ciśnienia uszczelnienia w badaniach porównawczych oraz zachować szczególną ostrożność przy porównywaniu wyników pomiarów wykonanych przy różnych naprężeniach efektywnych.
12. Pomiary wykonane w wysokich ciśnieniach porowych ($P_m \sim 92,5$ i $119,0$ bara) wykazały, że efekt prześlizgiwania się gazu w tych warunkach jest pomijalny. Nie zachodzi wtedy konieczność wyznaczania poprawki Klinkenberga, co znacząco skraca czas potrzebny na wyznaczenie przepuszczalności. Stąd też pomiary szczelności przy wysokich P_m wydają się odpowiednim rozwiązaniem dla zminimalizowania odejścia od prawa Darcy'ego. Przepuszczalność taką wciąż trudno uznać za absolutną, ze względu na niestabilność ośrodka porowatego w czasie, ale jest ona wartością bliższą właściwej w porównaniu z przepuszczalnością pozorną bez poprawki.
13. Sprężynowy zawór BPR nie sprawdza się najlepiej w funkcji utrzymania ciśnienia na wyjściu z komory. Do prowadzenia regularnych pomiarów należałoby zastosować inne rozwiązanie, np. zawór innego typu lub pompę wolumetryczną wraz z wpiętym w układ mikroprzepuszczalnościomierzem.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena szczelności stwardniałych zaczynów cementowych dla wodoru*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0018/KB/2021, nr archiwalny: DK-4100/0006/2022.

Literatura

- American Petroleum Institute, 1998. Recommended practices for core analysis. *Recommended Practice*, 40.
- Andrade J.S., Costa U.M., Almeida M.P., Makse H.A., Stanley H.E., 1999. Inertial Effects on Fluid Flow through Disordered Porous Media. *Physical Review Letter*, 82(26): 5249–52. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.5249.
- Breitschopf B., Zheng L., Plaisir M., 2022. The role of renewable H₂ import & storage to scale up the EU deployment of renewable H₂. *European Commission, Directorate-General for Energy*. DOI: 10.2833/727785.
- Elsanoose A., Abobaker E., Khan F., Rahman M.A., Aborig A., Butt S.D., 2022. Estimating of Non-Darcy Flow Coefficient in Artificial Porous Media. *Energies*, 15(3): 1197. DOI: 10.3390/EN15031197.
- Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, 2019. Hydrogen roadmap Europe: a sustainable pathway for the European energy transition. DOI: 10.2843/341510.
- Grgic D., Al Sahyouni F., Golfier F., Moumni M., Schoumacker L., 2022. Evolution of Gas Permeability of Rock Salt Under Different Loading Conditions and Implications on the Underground Hydrogen Storage in Salt Caverns. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 55(1): 1–24. DOI: 10.1007/s00603-021-02681-y.
- IEA, 2022. Global Hydrogen Review 2022 – Analysis. <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>> (dostęp: 11.10.2022).
- Klinkenberg L.J., 1941. The permeability of porous media to liquids and gases. *Drilling and Production Practice, New York*, 200–213. API-41-200.
- Kremieniewski M., 2014a. Modyfikacje receptur zaczynów uszczelniających w celu zminimalizowania przepuszczalności powstałych kamieni cementowych. *Nafta-Gaz*, 70(3): 170–175.
- Kremieniewski M., 2014b. Ocena przepuszczalności kamieni cementowych pod kątem ograniczenia migracji gazu. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 196: 1–155.
- McCarty R.D., Hord J., Roder H., 1981. Selected properties of hydrogen (engineering design data). *United States*.
- Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2021. Polska strategia wodorowa do roku 2030 z perspektywą do 2040. *Ministerstwo Klimatu i Środowiska*, 37.
- Miziołek M., Filar B., Kwilosz T., 2022. Magazynowanie wodoru w szcherpanych złożach gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 78(3): 219–39. DOI: 10.18668/NG.2022.03.06.
- Newman M.S., Yin X., 2013. Lattice Boltzmann Simulation of Non-Darcy Flow in Stochastically Generated 2D Porous Media Geometries. *SPE Journal*, 18(1): 12–26. DOI: 10.2118/146689-PA.
- Tanikawa W., Shimamoto T., 2006. Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks. *Hydrology and Earth System Sciences*, 3: 1315–1338. DOI: 10.5194/hessd-3-1315-2006.
- Warpinski N.R., Teufel L.W., 1992. Determination of the Effective Stress Law for Permeability and Deformation in Low-Permeability Rocks. *SPE Formation Evaluation*, 7(2): 123–131. DOI: 10.2118/20572-PA.
- Zeng Z., Grigg R., 2006. A Criterion for Non-Darcy Flow in Porous Media. *Transport in Porous Media*, 63(1): 57–69. DOI: 10.1007/S11242-005-2720-3.



Dr inż. Mirosław WOJNICKI
Adiunkt w Zakładzie Inżynierii Naftowej
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: miroslaw.wojnicky@inig.pl



Mgr inż. Jerzy KUŚNIERCZYK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: jerzy.kusnierczyk@inig.pl



Mgr inż. Sławomir SZUFLITA
Asystent w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: slawomir.szuflita@inig.pl



Dr inż. Marcin WARNECKI
Adiunkt, kierownik Zakładu Badania Złóż Ropy i Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marcin.warnecki@inig.pl



Dr inż. Marcin RZEPKA
Adiunkt, kierownik Laboratorium Zaczynów
Uszczelniających w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marcin.rzepka@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU BADANIA ZŁÓŻ ROPY I GAZU

- pobór węgłnych i powierzchniowych próbek płynów złożowych;
- kompleksowe badania i analizy zmian fazowych próbek płynów złożowych na zestawie aparatów PVT firmy Vinci, Chandler i Ruska;
- modelowanie procesu wypierania ropy gazem na fizycznym modelu złoża tzw. „cienka rurka”;
- pomiar lepkości ropy wiskozymetrem kulkowym lub kapilarnym w warunkach PT;
- optymalizacja procesów powierzchniowej separacji ropy naftowej;
- laboratoryjne i symulacyjne badania warunków wytrącania się parafin, asfaltenów w ropie oraz tworzenia się hydratów w gazie;
- badanie skuteczności działania chemicznych środków zapobiegających tworzeniu się hydratów;
- laboratoryjne modelowanie procesów wypierania ropy gazem w warunkach zmieszania faz;
- badanie procesów sekwestracji CO₂ w solankowych poziomach wodonośnych, nasyconych gazem ziemnym;
- badania na długich rdzeniach wiertniczych dla oceny efektywności metod zwiększenia stopnia odzysku ropy – Enhanced Oil Recovery (EOR).



Kierownik: dr inż. Marcin Warnecki Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno
Telefon: 13 436 89 41 w. 5226, 5231, 5224 Faks: 13 436 79 71 E-mail: marcin.warnecki@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy