

Doszczelnienie matrycy kamieni cementowych otrzymanych z zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych

Sealing the matrix of cement stones derived from cement slurries designed for underground hydrogen storage in salt caverns

Miłosz Kędziński, Marcin Rzepka

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Artykuł przedstawia wyniki badań nad doszczelnieniem matrycy kamieni cementowych otrzymanych z zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych. W recepturach zaczynów cementowych została zwiększona ilość dodatku mikrocementu oraz podjęto próbę zastosowania wybranych rodzajów nanomateriałów. Receptury cementowe opracowane zostały w INiG – PIB w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających. Badania przeprowadzono dla temperatury 25°C i ciśnienia 10 MPa. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m³ ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający i obniżający filtrację oraz nanomateriały. Pozostałe składniki: mikro-cement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. W przypadku każdego zaczynu cementowego wykonywano badania parametrów technologicznych takich jak: właściwości reologiczne, gęstość, rozlewność, odstój wody oraz czas gęstnienia zaczynu. Przeprowadzono również badania wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1 i 6 miesiącach, a także pomiar porowatości stwardniałych zaczynów cementowych po 6 miesiącach deponowania w pełni nasyconej solance. Opracowane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstożem wody. Gęstości zaczynów cementowych wahały się w przedziale od 1910 kg/m³ do 1940 kg/m³. Wszystkie zbadane stwardniałe zaczyny cementowe charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Udział porów o średnicy powyżej 10000 nm wyniósł od 1,3% do 3,2% ilości wszystkich porów. Natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego wyniósł od 94,3% do 97,5%. Dodatek większej ilości mikrocementu oraz wprowadzenie nanokomponentów do receptur zaczynów cementowych spowodowały wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz obniżenie porowatości kamieni cementowych.

Słowa kluczowe: kawerny solne, zaczyn cementowy, podziemny magazyn wodoru, energia odnawialna, nanokomponenty, mikro-cement.

ABSTRACT: The article presents the results of research on the sealing of the matrix of cement stones derived from cement slurries, specifically designed for underground hydrogen storage in salt caverns. This study involved increasing the amount of microcement in cement slurry mixes and experimenting with selected types of nanomaterials. Laboratory tests of cement slurries were conducted at the Oil and Gas Institute – National Research Institute, under controlled conditions of 25°C and 10 MPa. Cement slurries were prepared on the basis of class G oil-well cement. Cement slurries were prepared on fully saturated brine with a density of 1200 kg/m³ reflecting the direct presence of salt in the wellbore. The agents added into the brine included defoamers, liquefying agents, fluid loss control additive and nanocomponents. The other ingredients – microcement, model gypsum and cement – were mixed together and then added to the mixing water. The cement slurries were tested for rheological parameters, density, free water, fluidity, filtration and thickening time. Compressive strength tests were conducted at intervals of 7 days, 1 month and 6 months, along measurement of porosity of hardened cement slurry after 6 months of depositing fully saturated brine. The developed cement slurries exhibited favorable rheological parameters and no free water. The densities of tested slurries ranged from 1910 kg/m³ to 1940 kg/m³. All hardened cement slurries tested were characterized by a compact microstructure with a low content of macropores. The proportion of pores with a diameter above 10,000 nm ranged from 1.3 to 3.2% of all pores. Whereas, the proportion of pores with a diameter below 100 nm in the entire cement stone matrix ranged from 94.3 to 97.5%. The addition of a larger amount of microcement and nanocomponents to the cement slurry mixes resulted in an increase in compressive strength and a decrease in the porosity of cement stones.

Key words: salt caverns, cement slurry, underground hydrogen storage, renewable energy, nanocomponents, microcement.

Autor do korespondencji: M. Kędziński, e-mail: milosz.kedziński@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 28.11.2023 r. Zatwierdzono do druku: 17.01.2024 r.

Wprowadzenie

Produkcja energii ze źródeł odnawialnych jest uważana za alternatywę dla energii z paliw kopalnych (węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny), uznawanych za niekorzystne dla środowiska. Udział energii odnawialnych w miksie energetycznym wzrósł w ciągu ostatniej dekady i oczekuje się, że będzie nadal rósł w miarę ciągłego rozwoju nowszych technologii. Jednym z najważniejszych ograniczeń związanych z energią odnawialną, ze źródeł takich jak słońce czy wiatr, jest jej zależność od niekontrolowanych czynników, takich jak pogoda. Wahająca się produkcja energii odnawialnych tworzy lukę między podażą a popytem, co sprawia, że te energie są zawodne, ponieważ nie są w stanie utrzymać stałej podaży (Sharan et al., 2021). Magazynowanie energii ma być realnym sposobem rozwiązania tego problemu w okresach nadwyżki jej produkcji, umożliwiającym następnie korzystanie z niej w okresach szczytowego zużycia, co pozwoli na unikanie marnowania wytworzonej energii.

Wodór jest postrzegany jako kluczowy element transformacji energetycznej w kierunku bardziej zrównoważonej i niskoemisyjnej przyszłości, ponieważ jest czystym nośnikiem energii, co czyni go idealnym paliwem w niskoemisyjnym systemie energetycznym. Wodór może być wykorzystany w szerokim zakresie zastosowań, w tym w transporcie, wytwarzaniu energii elektrycznej, ciepłownictwie i procesach przemysłowych. Produkcja wodoru przy użyciu odnawialnych źródeł energii, takich jak energia słoneczna lub wiatrowa, może pomóc w dekarbonizacji systemu energetycznego. Ponadto wodór może być stosowany w szerokim zakresie jako zamiennik paliw kopalnych.

Dotychczasowe badania koncentrowały się na różnych aspektach przemysłu wodorowego, na przykład produkcji wodoru (zielonego i niebieskiego). Aby jednak technologia ta była atrakcyjna ekonomicznie oraz odpowiadała zapotrzebowaniu i wymaganiom energetycznym, wytwarzany wodór w dużych ilościach powinien być bezpiecznie magazynowany. Wodór można magazynować przed długi czas, co czyni go ważnym nośnikiem energii w przypadku nieciągłych odnawialnych źródeł energii, takich jak energia słoneczna i wiatrowa. Może to pomóc w zrównoważeniu sieci i zapewnić dostępność energii, gdy jest potrzebna.

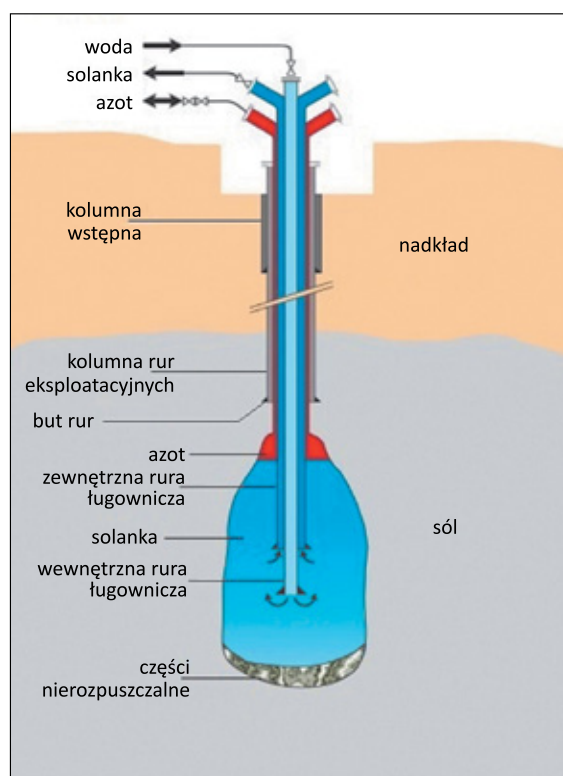
Podziemne magazynowanie wodoru w formacjach geologicznych może być odpowiednią metodą jego przechowywania na dużą skalę, przyczyniając się do rozwoju gospodarki niskoemisyjnej (Sobieściak-Jeczeń i Skonieczny, 2005; Marzec, 2007; Zarębska i Pernak-Miśko, 2007; Tomczyk, 2009; Assessment..., 2013; Kocharński et al., 2013; Audigane et al., 2014; Bai et al., 2014; Iordache et al., 2014; Lord et al., 2014; Hagemann et al., 2015; Bünger et al., 2016; Delmastro et

al., 2016; Panfilov, 2016; Zhang et al., 2016). Do powszechnie wykorzystywanych struktur geologicznych należą: kawerny solne, szczypane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego oraz głębokie poziomy wodonośne, które mogą być użyte do magazynowania dużych ilości wodoru przez długi czas (Tarkowski, 2017; Such, 2020).

Kawerny solne to jedyna formacja, w przypadku której udowodniono zdolność do magazynowania czystego wodoru (Ugarte et al., 2023). Zastosowanie kawern solnych do magazynowania wodoru niesie za sobą wiele cech pozytywnych. Głównymi zaletami magazynów w kawernach solnych są np. możliwości użycia wysokich mocy zatłaczania i odbioru wodoru w stosunku do ich pojemności. Magazyny w kawernach zajmują również dużo mniejsze powierzchnie niż pozostałe rodzaje magazynów oraz istnieje w nich możliwość wykonania wielu cykli zatłaczania i odbioru wodoru w ciągu roku.

Podziemne kawerny solne to sztuczne komory utworzone przez wylugowanie soli ze złóż pokładowych lub w wysadach solnych. Tego typu komory są stosowane na całym świecie do przechowywania gazu ziemnego i produktów ropopochodnych. Sól ma dobre właściwości fizyczne, odpowiednie do podziemnego magazynowania wodoru. Ściany kawerny solnej są zasadniczo nieprzepuszczalne dla tego gazu przez okres eksploatacji magazynu, a plastyczne właściwości soli chronią takie kawerny przed pojawieniem się i rozprzestrzenianiem pęknięć oraz utratą szczelności zbiornika. Wielkości magazynowania i odbioru wodoru są bardzo elastyczne, a w jednym miejscu można wylugować kilka kawern, tak żeby dostosować ogólną pojemność magazynu do potrzeb rynkowych. Budowę komory magazynowej rozpoczyna się od odwiercenia otworu wiertniczego w celu zbadania próbek skał (soli) oraz ustalenia głębokości posadowienia komory. Kolejnym etapem jest instalacja i cementowanie rur okładzinowych do głębokości około 30 m powyżej planowanego stropu komory. Następnie w otworze umieszcza się dwie współśrodkowe kolumny rur ługowniczych, których wylot zaopatrzony jest w specjalną głowicę. Proces tworzenia komory polega na wtłaczaniu wody do otworu, stopniowym rozpuszczaniu soli i odbiorze solanki. Strop otworu chroniony jest przez zastosowanie medium izolującego. Proces ługowania prowadzi się od dołu ku górze, przy stopniowym podnoszeniu kolumny rur ługowniczych oraz przy izolacji stropu (rysunek 1).

Jednym z najważniejszych elementów podziemnego magazynowania wodoru jest zapewnienie integralności odwiertów. Muszą one wytrzymać ekstremalne warunki i różne obciążenia w okresie użytkowania, a także zapobiegać potencjalnym wyciekom i korozji (Zhang et al., 2016). Utrata szczelności odwiertu może skutkować wyciekami wodoru, co prowadzi do strat ekonomicznych, a nawet zagraża zdrowiu i życiu ludzi (Simon et al., 2015).



Rysunek 1. Schemat tworzenia komory w warstwach solnych
Figure 1. Diagram of cavern formation in salt layers

Zatłaczany wodór może oddziaływać z płaszczem cementowym i powodować różne zmiany we właściwościach petrofizycznych kamienia cementowego. Dlatego też niezwykle ważne jest zrozumienie interakcji między wodorem a uszczelnieniem odwiertu, mogącej skutkować potencjalną degradacją cementu. Zastosowanie zaczynów cementowych o odpowiednich właściwościach ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia integralności odwiertu i zapobiegania niekontrolowanym wyciekom wodoru. Wyniki laboratoryjnych eksperymentów dotyczących wpływu wodoru na próbki cementu w symulowanych warunkach otworowych pokazują, że wodór nie powoduje zmian geochemicznych i strukturalnych w badanych zaczynach cementowych. Przeprowadzone badania sugerują, że podczas podziemnego magazynowania wodoru nie należy spodziewać się znaczącego wpływu wodoru na integralność odwiertu i uszczelnienie cementu (Boersheim et al., 2019; Hussain et al., 2022, 2023; Iorio et al., 2022; Zeng et al., 2022; Aftab et al., 2023; Al-Yaseri et al., 2023; Cracolici et al., 2023; Ugarte et al., 2023).

Uszczelnienie otworów wiertniczych wykonywanych w warstwach solnych wymaga zastosowania specjalnych zaczynów cementowych. Jednym z podstawowych wymagań koniecznych do sporządzenia odpowiednich receptur jest użycie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej oraz wykorzystanie jej jako środowiska do sezonowania próbek kamieni cementowych (obecność soli w otworze wiertniczym).

Powstałe po związaniu zaczynów cementowych kamienie powinny charakteryzować się między innymi niską przepuszczalnością, jak również podwyższoną odpornością na destrukcyjne oddziaływanie soli w jak najdłuższym czasie (Kędzierski i Rzepka, 2022, 2023).

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne mające na celu doszczelnienie matrycy kamieni cementowych otrzymanych z zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB Oddział Krosno w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających zgodnie z normami API Spec 10: *Specification for Materials and Testing for Well Cements, Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja* (PN-EN ISO 10426-1:2009) oraz *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych* (PN-EN ISO 10426-2:2003).

Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m^3 ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Podczas przeprowadzonych badań wykorzystano następujące środki: dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający, nanokomponenty oraz mikrocement i gips modelowy. Ilość poszczególnych składników zaczynu dodawano w stosunku do cementu. Współczynnik w/c wyniósł $0,59\text{--}0,61$. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający, obniżający filtrację i nanomateriały. Pozostałe składniki: mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzono następnie do wody zarobowej. Badania przeprowadzono w temperaturze 25°C .

W trakcie prac badawczych wykonano oznaczenia szeregu parametrów technologicznych zaczynów cementowych, a mianowicie: gęstości zaczynu, właściwości reologicznych, czasu gęstnienia, odstoju wody, wytrzymałości na ścislenie oraz porowatości.

Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań wytypowanych zaczynów cementowych o najkorzystniejszych parametrach technologicznych.

W tabeli 1 zamieszczono sześć receptur zaczynów cementowych z dodatkiem gipsu modelowego wynoszącym $5,0\%$,

Tabela 1. Receptury testowanych zaczynów cementowych

Table 1. Tested cement slurry mix compositions

Symbol zaczynu / Składniki w [%] bwoc*	Zaczyn 1	Zaczyn 2	Zaczyn 3	Zaczyn 4	Zaczyn 5	Zaczyn 6
Solanka NaCl o gęstości 1200 kg/m ³	59	59	59	59	59	59
nAl ₂ O ₃	–	–	–	1,0	3,0	–
nZnO	–	–	–	–	–	0,01
Dodatek odpieniający	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Dodatek upłynniający	0,30	0,30	0,40	0,30	0,30	0,30
Dodatek antyfiltracyjny	0,10	0,10	0,50	0,50	0,50	0,50
Mikrocement	5,00	15,00	18,00	5,00	5,00	5,00
Cement wiertniczy klasy G	100	100	100	100	100	100
Dodatek spęczniający	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Gips modelowy	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00

* bwoc, tj. w stosunku do masy suchego cementu

oznaczonych symbolami 1–6. Wszystkie zaczyny sporządzano na bazie solanki o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m³. W składzie zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający oraz mikrocement i gips modelowy. Zaczyny 4–6 zawierały w składach również nanomateriały. Zaczyny sporządzane były na osnowie cementu wiertniczego G.

W tabeli 2 przedstawiono parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyn nr 1, z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 230 mm. Po 7 godzinach badań

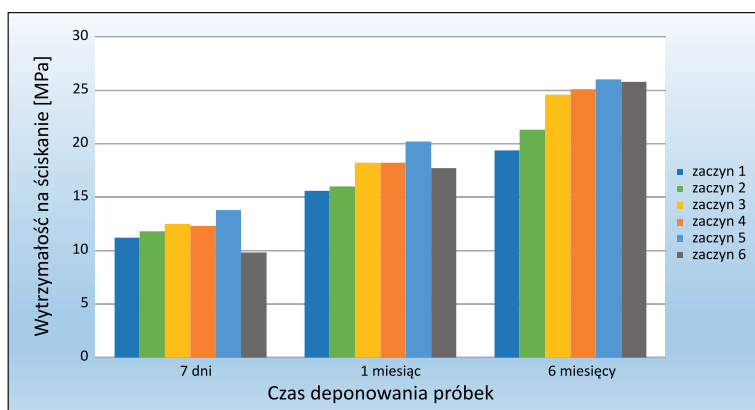
w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 19,4 MPa (rysunek 2). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 35,6%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,5% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 2,0% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,5% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 2, z dodatkiem 15,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością 1930 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 1 w zaczynie zwiększono o 10% ilość mikrocementu. Zaczyn miał odpowiednią

Tabela 2. Parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych

Table 2. Technological parameters of slurries and cement stones

Symbol zaczynu, temperatura i ciśnienie / Oznaczany parametr	Zaczyn 1	Zaczyn 2	Zaczyn 3	Zaczyn 4	Zaczyn 5	Zaczyn 6
	25°C / 10 MPa					
Gęstość zaczynu cementowego [kg/m ³]	1910	1930	1935	1910	1910	1910
Rozlewność [mm]	230	220	215	240	210	240
Odstój wody z zaczynu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zaczynu [Pa · s]	0,068	0,081	0,090	0,070	0,103	0,060
Granica płynięcia zaczynu [Pa]	0,068	0,081	0,090	0,070	0,103	0,060
Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [MPa]	19,4	21,3	24,6	25,1	26,0	25,8
Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [%]	35,6	34,7	33,7	34,1	33,1	33,7
Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]	2,5	1,9	2,0	2,7	1,6	1,3
Udział porów o średnicy od 100 nm do 10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]	2,0	2,0	1,5	0,4	0,9	1,2
Udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]	95,5	96,1	96,5	96,9	97,5	97,5



Rysunek 2. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 1–6 po 7 dniach oraz po 1 i 6 miesiącach hydratacji

Figure 2. Changes in the compressive strength of samples 1–6 after 7 days, 1 month and 6 months of hydration

reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 220 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 6 miesiącach wzrosła do 21,3 MPa (rysunek 2). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wyniosła 34,7%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1,9% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 2,0% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,1% całości porów.

Zaczyn nr 3, z dodatkiem 18,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1935 kg/m³. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 215 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wyniosła 24,6 MPa (rysunek 2). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wyniosła 33,7%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,0% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 1,5% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,5% całości porów.

Zaczyn nr 4, z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 1 wprowadzono dodatek nanotlenku glinu w ilości 1,0% bwoc. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 240 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wyniosła 25,1 MPa (rysunek 2). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego

po 6 miesiącach hydratacji wyniosła 34,1%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,7% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 0,4% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,9% całości porów.

Zaczyn nr 5, z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 1 wprowadzono dodatek nanotlenku glinu w ilości 3,0% bwoc. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 210 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wyniosła 26,0 MPa (rysunek 2).

Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wyniosła 33,1%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1,6% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 0,9% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 97,5% całości porów.

Zaczyn nr 6, z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 1 wprowadzono dodatek nanotlenku cynku w ilości 0,01% bwoc. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 240 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wyniosła 25,8 MPa (rysunek 2). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wyniosła 33,7%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1,3% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 1,2% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 97,5% całości porów.

W tabeli 3 zamieszczono sześć receptur zaczynów cementowych o dodatku gipsu modelowego wynoszącym 10,0%, oznaczonych symbolami 7–12. Wszystkie zaczyny sporządzano na bazie solanki o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m³. W składzie zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający oraz mikrocement i gips modelowy. Zaczyny 10–12 zawierały w składach również nanomateriały. Zaczyny sporządzane były na osnowie cementu wiertniczego G.

W tabeli 4 przedstawiono parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyn nr 7, z dodatkiem 10,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1920 kg/m³.

Tabela 3. Receptury testowanych zaczynów cementowych

Table 3. Tested cement slurry mix compositions

Symbol zaczynu / Składniki w [%] bwoc*	Zaczyn 7	Zaczyn 8	Zaczyn 9	Zaczyn 10	Zaczyn 11	Zaczyn 12
Solanka NaCl o gęstości 1200 kg/m ³	60	60	61	60	60	60
nSiO ₂	–	–	–	0,50	–	–
nAl ₂ O ₃	–	–	–	–	3,00	–
nZnO	–	–	–	–	–	0,01
Dodatek odpinający	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Dodatek upłynniający	0,50	0,50	0,60	0,50	0,50	0,50
Dodatek antyfiltracyjny	0,10	0,10	0,50	0,50	0,50	0,50
Mikrocement	10,00	15,00	20,00	5,00	5,00	5,00
Cement wiertniczy klasy G	100	100	100	100	100	100
Dodatek spęczniający	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Gips modelowy	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00

* bwoc, tj. w stosunku do masy suchego cementu

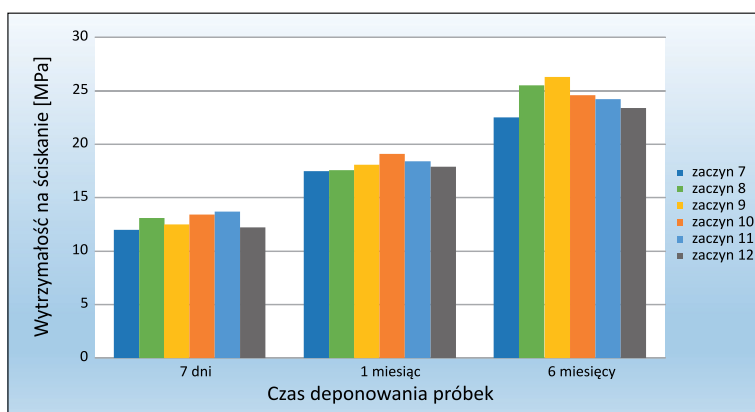
Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 220 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyczonej solance wynosiła 22,5 MPa (rysunek 3). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 33,4%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,0% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 1,8% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,2% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 8, z dodatkiem 15,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego, posiadał gęstość 1930 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 7 w zaczynie zwiększono o 5% ilość mikrocementu. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 200 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 6 miesiącach wzrosła do 25,5 MPa (rysunek 3). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 33,0%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1,9% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 1,2% całości.

Tabela 4. Parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych

Table 4. Technological parameters of slurries and cement stones

Symbol zaczynu, temperatura i ciśnienie / Oznaczany parametr	Zaczyn 7	Zaczyn 8	Zaczyn 9	Zaczyn 10	Zaczyn 11	Zaczyn 12
	25°C / 10 MPa					
Gęstość zaczynu cementowego [kg/m ³]	1920	1930	1940	1920	1920	1920
Rozlewność [mm]	220	200	200	200	160	205
Odstój wody z zaczynu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zaczynu [Pa · s]	0,075	0,096	0,087	0,075	0,183	0,088
Granica płynięcia zaczynu [Pa]	7,7	12,0	13,9	17,5	19,7	7,9
Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [MPa]	22,5	25,5	26,3	24,6	24,2	23,4
Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [%]	33,4	33,0	32,7	32,5	32,0	32,4
Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]	2,0	1,9	2,6	2,2	2,5	2,8
Udział porów o średnicy od 100 nm do 10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]	1,8	1,2	0,5	0,3	0,6	0,4
Udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]	96,2	96,9	96,9	97,5	96,9	96,8



Rysunek 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 7–12 po 7 dniach oraz po 1 i 6 miesiącach hydratacji

Figure 3. Changes in the compressive strength of samples 7–12 after 7 days, 1 month and 6 months of hydration

Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,9% całości porów.

Zaczyn nr 9, z dodatkiem 20,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1940 kg/m³. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 200 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 26,3 MPa (rysunek 3). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 32,7%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,6% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 0,5% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,9% całości porów.

Zaczyn nr 10, z dodatkiem 10,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1920 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 7 wprowadzono dodatek nanokrzemionki w ilości 0,5% bwoc. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 200 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 24,6 MPa (rysunek 3). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 32,5%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,2% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 0,3% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 97,5% całości porów.

Zaczyn nr 11, z dodatkiem 10,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1920 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 7 wprowadzono

dodatek nanotlenku glinu w ilości 3,0% bwoc. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 160 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 24,2 MPa (rysunek 3). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 32,0%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,5% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 0,6% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,9% całości porów.

Zaczyn nr 12, z dodatkiem 10,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1920 kg/m³. W porównaniu z zaczynem nr 7 wprowadzono dodatek nanotlenku cynku w ilości 0,01% bwoc. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wyniosła 205 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 23,4 MPa (rysunek 3). Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 6 miesiącach hydratacji wynosiła 32,4%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,8% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 0,4% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,8% całości porów.

Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad doszczelnieniem matrycy kamieni cementowych otrzymanych z zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych.

W wyniku wykonanych testów można wysnuć następujące wnioski:

- badane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstępem wody;
- gęstości zaczynów cementowych wahały się w przedziale od 1910 kg/m³ do 1940 kg/m³;
- zaczyny cementowe po 7 godzinach były płynne i nie osiągały początku gęstnienia, dzięki czemu mogą być bezpiecznie zatłaczane do przestrzeni pierścieniowej podczas cementowania kolumny rur okładzinowych;
- badane próbki stwardniałych zaczynów cementowych odznaczały się wysokimi wartościami wytrzymałości na

ściskanie po 6 miesiącach deponowania stwardniałych zaczynów cementowych w nasyconej solance;

- porowatości stwardniałych zaczynów cementowych otrzymanych z wytypowanych receptur po 6 miesiącach wynosiły od 32,0% (nr 11) do 35,6% (nr 1);
- wszystkie zbadane stwardniałe zaczyny cementowe charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm wyniósł od 1,3% do 2,8% ilości wszystkich porów. Natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego wyniósł od 95,5% do 97,5%;
- próbki stwardniałych zaczynów cementowych posiadały bardzo niską zawartość porów kapilarnych, co ogranicza możliwość tworzenia się kanalików w płaszczu cementowym otworu wiertniczego;
- można zauważyć, że dodatek większej ilości mikrocementu w większości badanych zaczynów spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie;
- wprowadzenie nanomateriałów do receptur zaczynów cementowych wpłynęło pozytywnie na wzrost wytrzymałości na ściskanie kamieni cementowych;
- dodatek większej ilości mikrocementu do bazowych składów zaczynów cementowych w większości przypadków spowodował zmniejszenie porowatości kamieni cementowych oraz wzrost udziału porów o średnicy poniżej 100 nm;
- dodatek nanokomponentów do receptur zaczynów cementowych wpłynął na spadek porowatości kamieni cementowych oraz zagęszczenie mikrostruktury matrycy cementowej.

Niniejsza publikacja pozwala poszerzyć wiedzę na temat zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. Opracowane i wybrane receptury zaczynów cementowych dzięki swoim parametrom technologicznym mogą być z powodzeniem stosowane podczas takich zabiegów.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Doszczelnienie matrycy kamieni cementowych otrzymanych z zaczynów cementowych dedykowanych dla podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych*, praca INiG – PIB; nr archiwalny: DK-4100-0037/2023, nr zlecenia: 0054/KW/2023.

Literatura

Aftab A., Hassanpouryouzband A., Martin A., Kendrick J., Thaysen E., Heinemann N., Utley J., Wilkinson M., Haszeldine R.S., Edlmann K., 2023. Geochemical Integrity of Wellbore Cements during Geological Hydrogen Storage. *Environmental Science & Technology Letters*, 10(7): 551–556. DOI: 10.1021/acs.estlett.3c00303.

Al-Yaseri A., Fatah A., Zeng L., Al-Ramadhan A., Sarmadivaleh M., Xie Q., 2023. On hydrogen-cement reaction: Investigation on well integrity during underground hydrogen storage. *International*

Journal of Hydrogen Energy, 48(91): 35610–35623. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.304.

- Assessment of the potential, the actors and relevant business cases for large scale and seasonal storage of renewable electricity by hydrogen underground storage in Europe. Overview on all Known Underground Storage Technologies for Hydrogen, 2013. <http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf> (dostęp: 13.11.2023).
- Audigane P., Bader A.G., Gentier S., Beccaletto L., Bellenfant G., 2014. The role of the underground for massive storage of energy: a preliminary glance of the French case. *EGU General Assembly, Vienne, Austria*.
- Bai M., Song K., Sun Y., He M., Li Y., Sun J., 2014. An overview of hydrogen underground storage technology and prospects in China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124: 132–136. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.09.037.
- Boersheim E.C., Reitenbach V., Albrecht D., Pudlo D., Ganzer L., 2019. Experimental Investigation of Integrity Issues of UGS Containing Hydrogen. *SPE Europec featured at 81st EAGE Conference and Exhibition, London, England, UK*. SPE-195555-MS. DOI: 10.2118/195555-MS.
- Bünger U., Michalski J., Crotogino F., Kruck O., 2016. Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications. *Compendium of Hydrogen Energy*, 4: 133–163. DOI: 10.1016/B978-1-78242-364-5.00007-5.
- Cracolici F., Iorio V., Parrozza F., Luigina M., Previde M., 2023. Experimental Investigation of Cement Compatibility in Underground Storage in Depleted Reservoir. *International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand*. IPTC-22797-MS. DOI: 10.2523/IPTC-22797-MS.
- Delmastro Ch., Lavagno E., Schranz L., 2016. Energy and underground. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 55: 96–102. DOI: 10.1016/j.tust.2016.01.001.
- Hagemann B., Rasoulzadeh M., Panfilov M., Ganzer L., Reitenbach V., 2015. Mathematical modeling of unstable transport in underground hydrogen storage. *Environmental Earth Sciences*, 73: 6891–6898. DOI: 10.1007/s12665-015-4414-7.
- Hussain A., Al-Hadrami H., Emadi H., Altawati F., Thiyagarajan S.R., Marshall W., 2022. Experimental Investigation of Wellbore Integrity of Depleted Oil and Gas Reservoirs for Underground Hydrogen Storage. *Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA*. DOI: 10.4043/32003-MS.
- Hussain A., Emadi H., Thiyagarajan S., Ispas I., Watson M., Leggett S.E., 2023. Assessing the Viability of Oilwell Cement for Underground Hydrogen Storage. *57th U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Atlanta, Georgia, USA*. DOI: 10.56952/ARMA-2023-0746.
- Iordache I., Schitea D., Gheorghe A.V., Iordache M., 2014. Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21): 11071–11081. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.067.
- Iorio V., Cracolici F., Parrozza F., Sabatino L.M.F., Massara E.P., Consonni A., Tritto C., De Simoni M., 2022. Cement to Safeguard the Wells Integrity in Underground Hydrogen Storage: an Experimental Investigation. *Chemical Engineering Transactions*, 96: 307–312. DOI: 10.3303/CET2296052.
- Kędzierski M., Rzepka M., 2022. Wstępne badania nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. *Nafta-Gaz*, 78(2): 120–127. DOI: 10.18668/NG.2022.02.04.
- Kędzierski M., Rzepka M., 2023. Badania nad opracowaniem zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru

- w kawernach solnych. *Nafta-Gaz*, 79(2): 96–105. DOI: 10.18668/NG.2023.02.03.
- Kochański I.M., Korczak K., Dybiński O., Kwas M., Osipowicz K., Patejuk A., Sawsika A., Swoczyna B., 2013. Techniczne i ekonomiczne perspektywy produkcji i magazynowania wodoru w Polsce. *Acta Innovations*, 8: 50–62.
- Lord A.S., Kobos P.H., Borna D.J., 2014. Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28): 15570–15582. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.121.
- Marzec A., 2007. Energetyka wodorowa – co to oznacza dla roli węgla? *Karbo*, 2: 109–111.
- Panfilov M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage. *Compendium of Hydrogen Energy*, 91–115. DOI: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.
- Sharan P., Kitz K., Wendt D., McTigue J., Zhu G., 2021. Using Concentrating Solar Power to Create a Geological Thermal Energy Reservoir for Seasonal Storage and Flexible Power Plant Operation. *ASME. Journal of Energy Resources Technology*, 143(1): 010906. DOI: 10.1115/1.4047970.
- Simon J., Ferriz A.M., Correas L.C., 2015. HyUnder – Hydrogen Underground Storage at Large Scale: Case Study Spain. *Energy Procedia*, 73: 136–144. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.661.
- Sobieściak-Jeczeń M., Skonieczny O., 2005. Przyszłość wodoru w polskiej energetyce zawodowej. *Nowe Technologie*: 17–22.
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Tarkowski R., 2017. Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1): 347–355.
- Tomczyk P., 2009. Szanse i bariery rozwoju energetyki wodorowej. *Polityka Energetyczna*, 12(2/2): 593–607.
- Ugarte E., Tetteh D., Salehi S., 2023. Experimental studies of well integrity in cementing during underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51: 473–488. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.037.
- Zarębska K., Pernak-Miśko K., 2007. Zgazowanie węgla – perspektywa dla gospodarki wodorowej. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23(3): 243–255.
- Zeng L., Sarmadivaleh M., Saeedi A., Al-Yaseri A., Dowling C., Buick G., Xie Q., 2022. Thermodynamic Modelling on Wellbore Cement Integrity During Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition held in Adelaide, Australia*. DOI: 10.2118/210639-MS.
- Zhang F., Zhao P., Niu M., Maddy J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33): 14535–14552. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN ISO 10426-1:2009 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja.
- PN-EN ISO 10426-2:2003 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych.



Mgr inż. Miłosz KĘDZIERSKI
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: milosz.kedzierski@inig.pl



Dr inż. Marcin RZEPKA
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