

Wpływ temperatury na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych

The influence of temperature on the properties of hardened cement slurries for underground hydrogen storage in salt caverns

Miłosz Kędzierski, Marcin Rzepka

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Artykuł przedstawia wyniki badań nad wpływem temperatury na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. Badania laboratoryjne były wykonywane w INiG – PIB w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m^3 ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki – mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Dla wytypowanego zaczynu cementowego o najlepszych parametrach technologicznych wykonywano badania parametrów reologicznych, określano gęstość, rozlewność, czas wiązania, odstój wody oraz zmiany objętości (pęcznienie). Badane próbki stwardniałych zaczynów cementowych zostały poddane kondycjonowaniu w różnych temperaturach (0°C , 25°C , 35°C , 45°C oraz 50°C) w środowisku nasyconej solanki NaCl. Następnie wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz 1, 3 i 6 miesiącach. Na powstałych kamieniach cementowych przeprowadzono badanie porowatości po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance. Badany zaczyn cementowy miał gęstość 1920 kg/m^3 . Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zmiany objętościowe (pęcznienia) były dodatnie. Kamienie cementowe cechowały się wysoką wytrzymałością na ściskanie oraz zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Daje się zauważyć tendencja, że im wyższa temperatura deponowania próbek, tym większa wytrzymałość na ściskanie. W każdej z temperatur widoczny jest wzrost wytrzymałości na ściskanie próbek w kolejnych okresach badawczych. Porowatości kamieni cementowych po 6 miesiącach deponowania w solance wynosiły od 38,1% (temperatura 0°C) do 31,5% (50°C).

Słowa kluczowe: kawerny solne, zaczyn cementowy, podziemny magazyn wodoru, energia odnawialna, mikrocement.

ABSTRACT: The article presents the results of a study on the effect of temperature on the properties of hardened cement slurries for underground hydrogen storage in salt caverns. Laboratory tests of cement slurries were conducted at the Oil and Gas Institute – National Research Institute in the Cement Slurry Laboratory. The cement slurries were prepared using class G drilling cement and fully saturated brine with a density of 1200 kg/m^3 , reflecting the direct presence of salt in the wellbore environment. The following agents were added to the brine: defoamers, liquefying agents, and fluid loss control. The remaining ingredients: microcement, model gypsum, and cement were mixed together and then added to the mixing water. For the selected cement slurry with the most favorable technological parameters, tests were conducted to assess rheological properties, density, fluidity, setting time, water retention, and volumetric changes (swelling). The tested samples of hardened cement slurries were conditioned at different temperatures (0°C , 25°C , 35°C , 45°C and 50°C) in saturated NaCl brine. Compressive strength tests were performed after 7 days, and after 1, 3, and 6 months. Porosity of hardened cement slurry was measured after 6 months of exposure to brine. The tested cement slurry, with a density of 1920 kg/m^3 , demonstrated good rheological properties, with no free water observed. Volumetric changes (swelling) were positive. The hardened cement stones showed high compressive strength and a compact microstructure with a low macropore content. A clear trend was observed: higher temperatures of sample deposition resulted in greater compressive strength. For each temperature condition, an increase in compressive strength was noted over time. After 6 months of deposition in brine, the porosity of the cement stones ranged from 38.1% (at 0°C) to 31.5% (at 50°C).

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

Wprowadzenie

Potrzeba zrównoważonego i zdekarbonizowanego systemu energetycznego doprowadziła do zwiększonego zainteresowania podziemnym magazynowaniem wodoru. Do struktur geologicznych, które mogą być wykorzystane do magazynowania dużych ilości wodoru przez długi czas, należą: kawerny solne, szcerpane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego oraz głębokie poziomy wodonośne. Podziemne kawerny solne to sztuczne komory utworzone przez wylugowanie soli ze złóż pokładowych lub wysadów solnych. Oferują one duże objętości magazynowe i wysoką wydajność zatłaczania wodoru. Ponadto kawerny solne są szczelne, co umożliwia długotrwałe przechowywanie wodoru bez znaczącej degradacji.

Płaszcz cementowy znajdujący się pomiędzy rurami okładzinowymi a formacją skalną jest jednym z najważniejszych aspektów integralności otworu wiertniczego. Niekompletna izolacja strefowa i/lub słabe uszczelnienie pomiędzy rurami okładzinowymi, płaszczem cementowym a formacją skalną może powodować niekontrolowane przepływy wodoru do przepuszczalnych formacji lub na powierzchnię. Podczas cementowania odwiertu w kawernach solnych przeznaczonych do podziemnego składowania wodoru kluczowe jest wybranie najbardziej odpowiedniego rodzaju zaczynu cementowego do unikalnych warunków tego środowiska. Jednym z podstawowych, koniecznych wymagań do sporządzenia odpowiednich zaczynów cementowych jest zastosowanie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej. Ma to na celu zapobieganie wypłukiwaniu soli z formacji otaczającej otwór wiertniczy przez zatłaczany do przestrzeni pierścieniowej zaczyn cementowy.

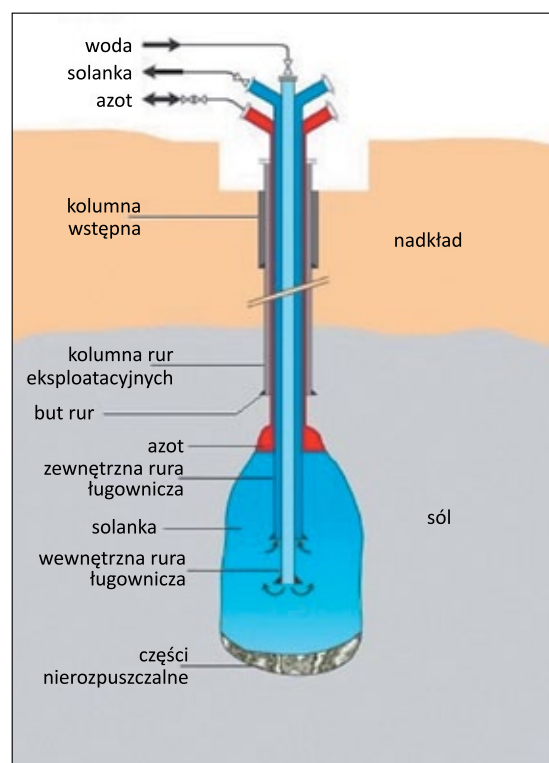
Podziemne magazynowanie wodoru

Podziemne magazynowanie wodoru w formacjach geologicznych może być odpowiednim sposobem 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; Kochański i in., 2013; Kruck i in., 2013; Audigane i in., 2014; Bai i in., 2014; Iordache i in., 2014; Lord i in., 2014; Hagemann i in., 2015; Bünger i in., 2016; Delmastro i in., 2016; Panfilov, 2016; Zhang i in., 2016). Do powszechnie wykorzystywanych struktur geologicznych należą: kawerny solne, szcerpane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego oraz głębokie poziomy wodonośne, które mogą być użyte do magazynowania dużych ilości wodoru przez długi okres czasu (Tarkowski, 2017; Such, 2020).

Kawerny solne to jedyna formacja, w przypadku której udowodniono zdolność do magazynowania czystego wodoru

(Ugarte i in., 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 odwiertowania 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



Rysunek 1. Schemat tworzenia komory w warstwach solnych

Figure 1. Schematic illustration of the formation of a cavern in salt layers

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 poprzez izolację stropu (rysunek 1).

Wymagania dotyczące zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru

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

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 i konsekwencji dla degradacji cementu. Zastosowanie zaczynów cementowych o odpowiednich właściwościach ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia integralności odwiertu i zapobiegania niekontrolowanym wyciekom wodoru. Wyniki laboratoryjnych eksperymentów w zakresie reakcji dotyczących wpływu wodoru na próbki cementu w symulowanych warunkach otworowych pokazują, że wodór nie powoduje zmian geochemicznych ani 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 i in., 2019; Hussain i in., 2022, 2023; Iorio i in., 2022; Zeng i in., 2022; Aftab i in., 2023; Al-Yaseri i in., 2023; Cracolici i in., 2023; Ugarte i in., 2023).

Uszczelnienie otworów wiertniczych wykonywanych w warstwach solnych wymaga zastosowania specjalnych zaczynów cementowych. Jednym z podstawowych, koniecznych wymagań do sporządzenia odpowiednich receptur jest zastosowanie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej. Zaczyn cementowy nasycony solą zazwyczaj zawiera około 37,2% soli w stosunku do masy wody (BWOW). Ten poziom nasycenia solą może wpływać na wiązanie i wytrzymałość kamienia cementowego. Obecność soli może opóźnić lub przyspieszyć proces wiązania, w zależności od warunków panujących w otworze. Zapewnienie chemicznej kompatybilności

zaczynu i soli jest najważniejsze. Ze względu na to, że sól może zawierać różne minerały i zanieczyszczenia zdolne do interakcji z zaczynem, wybór zaczynu cementowego odpornego na takie interakcje jest konieczny, aby zachować długoterminową integralność w środowisku solnym. Wraz ze wzrostem stężenia soli w zaczynach dobrą praktyką jest również stosowanie dodatków obniżających filtrację i dodatków upłynniających. Autorzy nielicznych publikacji opisują, jakimi cechami musi charakteryzować się zaczyn i kamień cementowy zastosowany podczas uszczelniania rur okładzinowych w kawernach solnych. Zaczyn cementowy musi posiadać dobrą przetłaczalność i być kompatybilny ze środowiskiem solanki. Ponadto kamień cementowy powinien wyróżniać się właściwościami takimi jak: bardzo niska przepuszczalność, dodatnie zmiany objętości, bardzo dobra przyczepność do rur okładzinowych i soli (Bai i in., 2014; Buczyńska i in., 2017). Powstałe po związaniu zaczynów cementowych kamienie powinny charakteryzować się między innymi niską przepuszczalnością, jak również podwyższoną odpornością na destrukcyjne oddziaływanie soli przez jak najdłuższy czas (Kędzierski i Rzepka, 2022, 2023, 2024). Iorio i in. (2024) przedstawili badania dotyczące przydatności zaczynu cementowego sporządzonego na solance o pełnym nasyceniu do stosowania w podziemnych magazynach wodoru w kawernach solnych. W badanym zaczynie cementowym jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m^3 . Do zaczynu dodawano następujące środki: odpieniający, upłynniający i obniżający filtrację oraz środek zwiększający wytrzymałość na ściskanie. Próbkę sezonowano przez 28 dni w łaźni termostatycznej w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Sezonowanie próbek stwardniałego zaczynu cementowego w wodorze i azocie prowadzono przez 56 dni w autoklawie o temperaturze 50°C i ciśnieniu 150 bar. Wyniki testów mechanicznych wykazały jedynie niewielkie zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie, która utrzymywała się w granicach akceptowalnych progów dla zastosowań w podziemnych magazynach. Analizy chemiczne nie wykazały żadnych znaczących zmian w składzie cementu, co wskazuje na dobrą stabilność chemiczną. Badanie sugeruje potencjalną przydatność cementu nasyconego solą do celów magazynowania wodoru, a kawerny w formacjach solnych mogą zapewnić wysoką integralność i składowanie na dużą skalę.

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne mające na celu zbadanie wpływu temperatury na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru w

kawernach solnych były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB Oddział w Krośnie, 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).

Dla wytypowanego zaczynu cementowego o najlepszych parametrach wykonywano badania parametrów reologicznych, określano gęstość, rozlewność, czas wiązania oraz odstój wody. Badane próbki stwardniałych zaczynów cementowych przechowywano (kondycjonowano) w zadanych temperaturach (0°C, 25°C, 35°C, 45°C oraz 50°C) w środowisku nasyconej solanki NaCl. Po określonych interwałach czasowych (po 7 dniach, 1, 3 i 6 miesiącach) próbki kamieni cementowych zostały poddane pomiarom wytrzymałości na ściskanie. Na powstałych kamieniach cementowych przeprowadzono badanie porowatości po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance.

Zaczyn cementowy sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m³ ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. W badanym zaczynie cementowym jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Podczas badań zastosowano 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 wynosił 0,60. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający oraz obniżający filtrację. Pozostałe składniki – mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Badania przeprowadzono w temperaturze 25°C.

W trakcie realizacji prac badawczych wykonano oznaczanie szeregu parametrów technologicznych zaczynów cementowych, takich jak: gęstość zaczynu, właściwości reologiczne, czas gęstnienia, odstój wody, rozlewność, zmiany objętości, początek i koniec wiązania, wytrzymałość na ściskanie oraz porowatość.

Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań wytypowanego zaczynu cementowego oznaczonego symbolem X, o najkorzystniejszych parametrach technologicznych.

W tabeli 1 zamieszczono recepturę zaczynu cementowego X. Zaczyn sporządzono na bazie solanki o pełnym

nasyceniu o gęstości 1200 kg/m³. Zaczyn cementowy zawierał dodatek 10,0% mikrocementu i 10,0% gipsu modelowego. W zaczynie zastosowano odpieniacz (0,5%), upłynniacz (0,5%), dodatek antyfiltracyjny (0,1%) oraz dodatek spęczniający (0,15%). Zaczyn sporządzono na osnowie cementu wiertniczego G.

Tabela 1. Receptura testowanego zaczynu cementowego

Table 1. Compositions of the tested cement slurry

Symbol zaczynu / Składniki w % bwoc*	Zaczyn X
Solanka NaCl o gęstości 1200 kg/m ³	60,00
Dodatek odpieniający	0,50
Dodatek upłynniający	0,50
Dodatek antyfiltracyjny	0,10
Mikrocement	10,00
Cement wiertniczy klasy G	100,00
Dodatek spęczniający	0,15
Gips modelowy	10,00

* bwoc, tj. w stosunku do masy suchego cementu

W tabeli 2 przedstawiono parametry technologiczne zaczynu cementowego X. Zaczyn miał gęstość 1920 kg/m³. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wynosiła 94,5 mPa·s, a granica płynięcia 6,0 Pa. Rozlewność zaczynu była równa 220 mm. Zaczyn uzyskał początek wiązania po 37 godz. 30 min, a koniec wiązania po 40 godz. Zmiany objętościowe (pęcznienia) były dodatnie (po 24 godzinach przekraczały 0,12%, a po 48 godzinach wynosiły prawie 0,15%). Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny.

Tabela 2. Parametry technologiczne zaczynu cementowego X

Table 2. Parameters of cement slurry X

Symbol zaczynu, temperatura i ciśnienie / Oznaczany parametr	Zaczyn X (25°C/10 MPa)
Gęstość zaczynu cementowego [kg/m ³]	1920
Rozlewność [mm]	220
Odstój wody z zaczynu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]	0,0
Lepkość plastyczna zaczynu [Pa·s]	0,094
Granica płynięcia zaczynu [Pa]	6,0
Zmiany objętości (pęcznienie) po 24 h	+0,121
Zmiany objętości (pęcznienie) po 48 h	+0,144
Początek wiązania [h:min]	37:30
Koniec wiązania [h:min]	40:00
Czas gęstnienia [h:min]	100 Bc > 7:00

Badanie wytrzymałości na ściskanie i porowatości

Grupa zaczynów cementowych została utwardzona w temperaturze otoczenia, a następnie poddana sezonowaniu w różnych temperaturach (0°C, 25°C, 35°C, 45°C oraz 50°C). Następnie wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz 1, 3 i 6 miesiącach. Dla powstałych kamieni cementowych przeprowadzono badanie porowatości kamienia cementowego po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance.

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie wykonywanego na maszynie wytrzymałościowej oraz badania porowatości kamieni cementowych wykonywanego przy użyciu porozymetru zamieszczono w tabelach 3–7 oraz na rysunkach 2–7.

W temperaturze 25°C po 1 miesiącu kamień cementowy uzyskał wytrzymałość na ściskanie równą 20,8 MPa. W miarę upływu czasu jego wytrzymałość wzrosła do 22,3 MPa i 24 MPa (odpowiednio po 3 i 6 miesiącach). Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 33,4%. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,2% całości porów.

Na podstawie testów prowadzonych w temperaturze 0°C (próbki deponowane w lodówce) stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie testowanych próbek była niższa niż w temperaturze 25°C.

W okresie deponowania od 1 miesiąca do 6 miesięcy wytrzymałość wzrastała od 16,3 MPa do 19,6 MPa. Porowatość próbek po 6 miesiącach wynosiła 36,5%. Zaobserwowano, że pory najmniejsze stanowiły około 94% ilości wszystkich porów w matrycy cementowej.

W temperaturze 35°C po 1 miesiącu kamień cementowy uzyskał wytrzymałość na ściskanie 21,9 MPa. W miarę upływu czasu jego wytrzymałość wzrosła do 23,0 MPa i 25,1 MPa (odpowiednio po 3 i 6 miesiącach). Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 33,1%. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,7% całości porów.

W temperaturze 45°C kamień cementowy po 1 miesiącu miał wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 22,4 MPa. Wraz z upływem czasu wytrzymałość próbek wzrosła do 23,6 MPa i 25,7 MPa (odpowiednio po 3 i 6 miesiącach). Porowatość kamienia po 6 miesiącach wynosiła 32,8%. Pory najmniejsze (poniżej 100 nm) stanowiły 96,8% ilości wszystkich porów w strukturze cementowej.

W temperaturze 50°C kamień cementowy po 1 miesiącu miał wytrzymałość na ściskanie równą 22,8 MPa. Wraz z upływem czasu wytrzymałość próbek wzrosła do 24,2 MPa i 26,1 MPa (odpowiednio po 3 i 6 miesiącach). Porowatość kamienia po 6 miesiącach wynosiła 32,5%. Pory najmniejsze (poniżej 100 nm) również stanowiły 96,8% ilości wszystkich porów w strukturze cementowej.

Wartości wytrzymałości kamienia cementowego obliczano na podstawie badań dokonywanych na trzech niezależnych próbkach (wyliczając średnią arytmetyczną dla każdego okresu i dla każdej temperatury). Daje się zauważyć tendencja, że im wyższa temperatura deponowania próbek, tym większa wytrzymałość na ściskanie.

W każdej z temperatur widoczny jest wzrost wytrzymałości na ściskanie próbek w kolejnych okresach badawczych.

Tabela 3. Parametry kamienia cementowego w temperaturze 25°C

Table 3. Cement stone parameters at 25°C

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów		
po:				po:			
7 dniach	1 miesiącu	3 miesiącach	6 miesiącach	6 miesiącach	pory największe, powyżej 10 000 nm	pory 10 000–100 nm	pory najmniejsze, poniżej 100 nm
11,0	20,8	22,3	24,0	33,4	2,0	1,8	96,2

Tabela 4. Parametry kamienia cementowego w temperaturze 0°C

Table 4. Cement stone parameters at 0°C

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów		
po:				po:			
7 dniach	1 miesiącu	3 miesiącach	6 miesiącach	6 miesiącach	pory największe, powyżej 10 000 nm	pory 10 000–100 nm	pory najmniejsze, poniżej 100 nm
11,0	16,3	18,5	19,6	36,5	2,7	3,0	94,3

Tabela 5. Parametry kamienia cementowego w temperaturze 35°C

Table 5. Cement stone parameters at 35°C

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów		
po:				po:			
7 dniach	1 miesiącu	3 miesiącach	6 miesiącach	6 miesiącach	pory największe, powyżej 10 000 nm	pory 10 000–100 nm	pory najmniejsze, poniżej 100 nm
11,0	21,9	23,0	25,1	33,1	2,1	2,1	95,7

Tabela 6. Parametry kamienia cementowego w temperaturze 45°C

Table 6. Cement stone parameters at 45°C

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów		
po:				po:			
7 dniach	1 miesiącu	3 miesiącach	6 miesiącach	6 miesiącach	pory największe, powyżej 10 000 nm	pory 10 000–100 nm	pory najmniejsze, poniżej 100 nm
11,0	22,4	23,6	25,7	32,8	1,9	1,3	96,8

Tabela 7. Parametry kamienia cementowego w temperaturze 50°C

Table 7. Cement stone parameters at 50°C

Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów		
po:				po:			
7 dniach	1 miesiącu	3 miesiącach	6 miesiącach	6 miesiącach	pory największe, powyżej 10 000 nm	pory 10 000–100 nm	pory najmniejsze, poniżej 100 nm
11,0	22,8	24,2	26,1	32,5	2,8	0,4	96,8

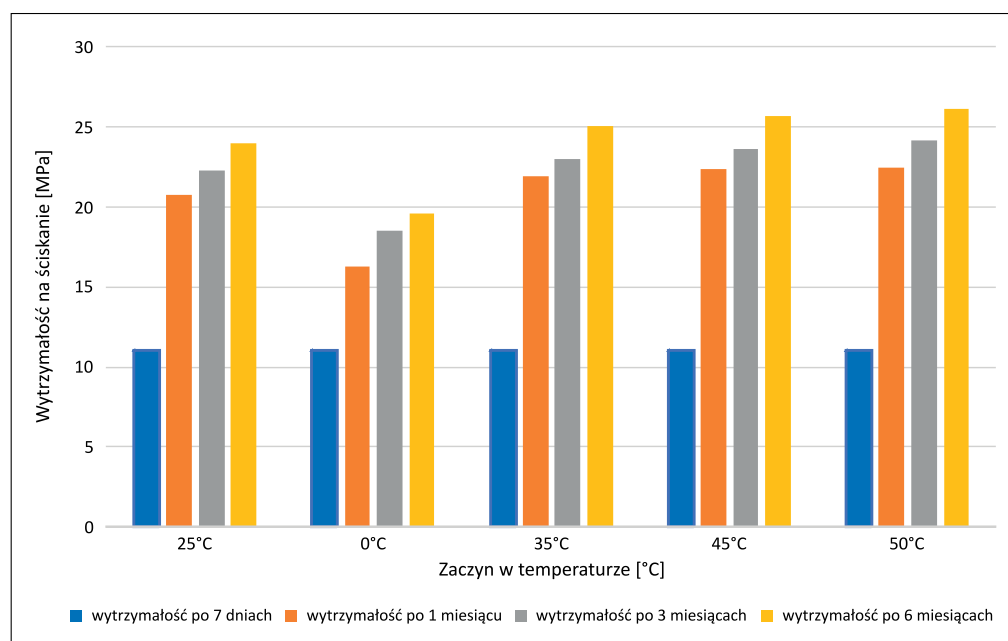
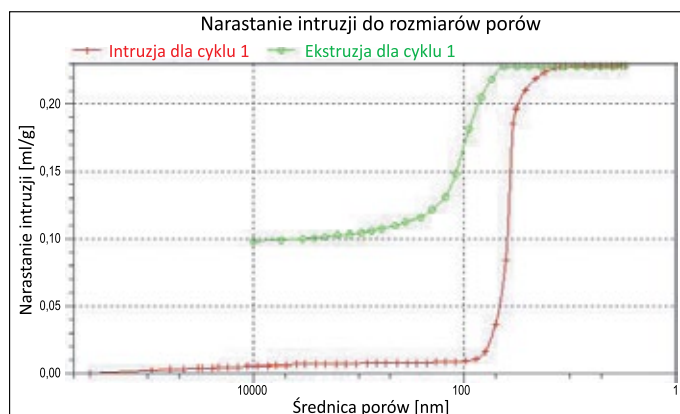
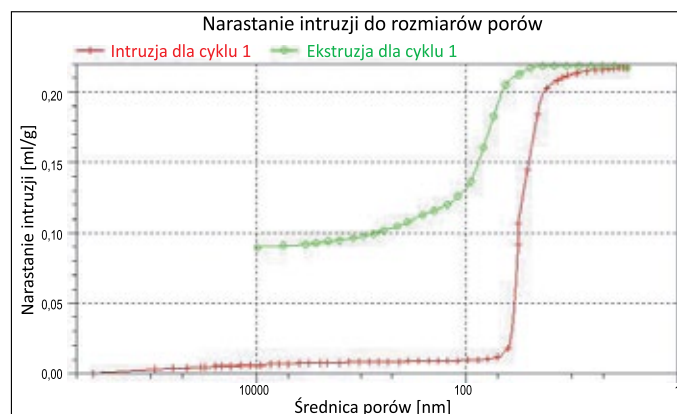

Rysunek. 2. Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz 1, 3 i 6 miesiącach deponowania w temperaturze 25°C, 0°C, 35°C, 45°C i 50°C

Figure. 2. Changes in compressive strength after 7 days and 1, 3 and 6 months of deposition at 25°C, 0°C, 35°C, 45°C and 50°C



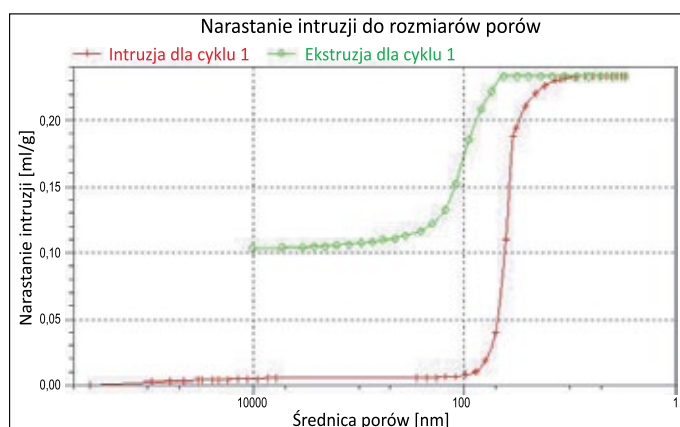
Rysunek 3. Krzywa kumulacji porów dla kamienia cementowego – temperatura 25°C po 6 miesiącach (pokazuje rozkład procentowy wielkości porów)

Figure 3. Pore accumulation curve for cement stone – at 25°C after 6 months (shows percentage distribution of pore size)



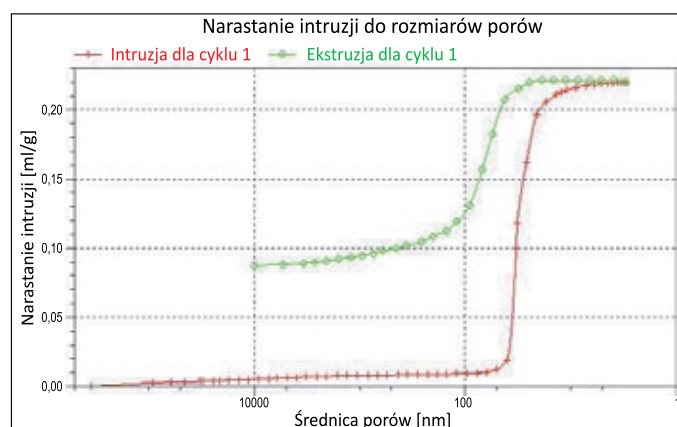
Rysunek 6. Krzywa kumulacji porów dla kamienia cementowego – temperatura 45°C po 6 miesiącach (pokazuje rozkład procentowy wielkości porów)

Figure 6. Pore accumulation curve for cement stone – at 45°C after 6 months (shows percentage distribution of pore size)



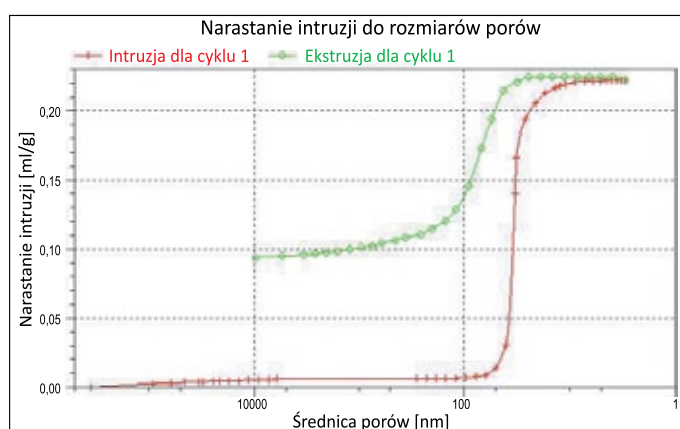
Rysunek 4. Krzywa kumulacji porów dla kamienia cementowego – temperatura 0°C po 6 miesiącach (pokazuje rozkład procentowy wielkości porów)

Figure 4. Pore accumulation curve for cement stone – at 0°C after 6 months (shows percentage distribution of pore size)



Rysunek 7. Krzywa kumulacji porów dla kamienia cementowego – temperatura 50°C po 6 miesiącach (pokazuje rozkład procentowy wielkości porów)

Figure 7. Pore accumulation curve for cement stone – at 50°C after 6 months (shows percentage distribution of pore size)



Rysunek 5. Krzywa kumulacji porów dla kamienia cementowego – temperatura 35°C po 6 miesiącach (pokazuje rozkład procentowy wielkości porów)

Figure 5. Pore accumulation curve for cement stone – at 35°C after 6 months (shows percentage distribution of pore size)

Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych na temat wpływu temperatury na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych. Badane próbki stwardniałych zaczynów cementowych zostały poddane kondycjonowaniu w różnych temperaturach (0°C, 25°C, 35°C, 45°C oraz 50°C) w środowisku nasyconej solanki NaCl. Następnie wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz 1, 3 i 6 miesiącach. Dla powstałych kamieni cementowych przeprowadzono badanie porowatości kamienia cementowego po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance.

Wykonane testy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- 1) badane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi;
- 2) odstęp wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody);
- 3) zmiany objętościowe (pęcznienia) były dodatnie;
- 4) po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Dzięki temu może być on bez problemu zatłoczony do otworu;
- 5) kamienie cementowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie oraz zagęszczoną mikrostrukturą;
- 6) można zauważyć tendencję, że im wyższa temperatura depozycji próbek, tym większa wytrzymałość na ściskanie;
- 7) w przypadku każdej z temperatur widoczny jest wzrost wytrzymałości na ściskanie próbek w kolejnych okresach badawczych;
- 8) porowatość kamieni cementowych po 6 miesiącach depozycji w solance wynosiła od 38,1% (temperatura 0°C) do 31,5% (50°C);
- 9) wszystkie zbadane kamienie cementowe charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm wynosił od 1,9% do 2,9% ilości wszystkich porów. Natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy kamienia cementowego należał do przedziału od 93,9% do 96,5%.

Niniejsza publikacja pozwoli poszerzyć wiedzę na temat zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wpływ temperatury na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0019/KW/2024, nr archiwalny: DK-4100-0005/2024.

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.
- Audigane P., Bader A.G., Gentier S., Beccalotto 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. *SPE Europepec featured at 81st EAGE Conference and Exhibition, London, England*. DOI: 10.2118/195555-MS.
- Buczyńska M., Wiśniowski R., Stryczek S., 2017. The influence of hydrogen on physical properties of cement stone sealing casing in underground hydrogen storage in salt caverns. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM; Sofia*, t. 17. DOI: 10.5593/sgem2017H/15.
- Bünger U., Michalski J., Crotofino F., Kruck O., 2016. Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications. *Compendium of Hydrogen Energy*: 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 Hydrogen Storage in Depleted Reservoir. *International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand*. 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., 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., Emadibaladehi S., Leggett S., Thiyagarajan S., Watson M., 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., Massara E., 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.
- Iorio V., Cracolici F., Previde Massara E., Consonni A., Parrozza F., Lainati A., 2024. Technical Insights into the Compatibility of Salt-Saturated Cement for Underground Storage in Salt Caverns. *SPE Europe Energy Conference and Exhibition, Turin, Italy*. DOI: 10.2118/220096-MS.
- 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.
- Kędzierski M., Rzepka M., 2024. Doszczelnianie matrycy kamieni cementowych otrzymanych z zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych. *Nafta-Gaz*, 80(1): 3–11. DOI: 10.18668/NG.2024.01.01.
- 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: 51–65.

- Kruck O., Crotogino F., Prelicz R., Rudolph T., 2013. 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. <http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf> (dostęp: 13.11.2023).
- Lord A.S., Kobos P.H., Borns 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. 4 – Underground and pipeline hydrogen storage. *Compendium of Hydrogen Energy*, 91–115. DOI: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.
- 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., Fahd K., 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: miłosz.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