

## Badania kamieni cementowych powstałych z zaczynów przeznaczonych do uszczelniania podziemnych magazynów wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów

### Tests of cement stones derived from cement slurries for sealing casing in underground hydrogen storage in depleted hydrocarbon reservoirs

Marcin Rzepka, Miłosz Kędzierski

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule omówiono zagadnienia dotyczące technologii zaczynów i kamieni cementowych, które mogą być wykorzystane do uszczelniania rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru. Testy laboratoryjne prowadzone były dla dziesięciu receptur cementowych. Do zaczynów wprowadzano różne dodatki modyfikujące (m.in. nanomateriały w postaci nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lateks oraz środek polimerowy). Ponadto w skład zaczynów cementowych wchodziły domieszki odpieniające, upłynniające, antyfiltracyjne oraz opóźniacz czasu wiązania. Badania prowadzono w temperaturze 60°C w autoklawach ciśnieniowych, jak i w naczyniach deponowanych w ciśnieniu atmosferycznym. Do sporządzania receptur używano cementu wiertniczego klasy G. Określano parametry technologiczne stwardniałych zaczynów cementowych, tj. wytrzymałość na ściskanie, przyczepność do rur stalowych oraz porowatość. Zaczyny cementowe zaprezentowane w artykule miały gęstość z przedziału około 1840–1935 kg/m<sup>3</sup>. Spośród testowanych receptur najkorzystniejsze parametry technologiczne uzyskano dla próbki zawierającej w swym składzie 0,5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanoglinu) oraz 20% mikrocementu. Kamień cementowy powstały po związaniu tego zaczynu cechował się niezwykle wysoką wytrzymałością mechaniczną. W warunkach cyklicznych zmian ciśnienia próbki kamienia osiągały wytrzymałość na ściskanie powyżej 55 MPa po 9 miesiącach hydratacji (te same próbki deponowane w ciśnieniu atmosferycznym uzyskały wytrzymałość powyżej 51 MPa). Przyczepność do rur stalowych próbek cementowych również była bardzo wysoka, dochodziła do 12 MPa. Omawiana receptura posiadała również najniższą porowatość spośród badanych próbek (jej porowatość po deponowaniu w autoklawie wyniosła 23,8%). Pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm) stanowiły zdecydowaną większość z ogólnej ilości porów występujących w matrycy cementowej (było to 94–95% ogólnej ilości porów). Bardzo dobre parametry technologiczne uzyskano również dla zaczynu zawierającego w składzie 0,5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 5% mikrocementu, a także zaczynu, w którego składzie znalazło się 0,3% nano-SiO<sub>2</sub> oraz 20% mikrocementu. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur stalowych (dla stwardniałych zaczynów cementowych badanych w okresie od 28 dni do 9 miesięcy) wzrastały wraz z upływem czasu deponowania próbek. Zaczyny cementowe o najlepszych parametrach technologicznych, zawierające nanokomponenty w odpowiednio dobranych ilościach, będą mogły znaleźć zastosowanie podczas prac związanych z uszczelnianiem rur okładzinowych w otworach wierconych w celu magazynowania wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów.

**Słowa kluczowe:** zaczyn cementowy, kamień cementowy, magazynowanie wodoru.

**ABSTRACT:** This article discusses issues related to the technology of cement slurries and cement stones that can be used to seal casing in underground hydrogen storage facilities. Laboratory tests were conducted for ten cement formulations. Various modifying additives were introduced into the slurries (including nanomaterials in the form of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, latex, and a polymer agent). In addition, the cement slurries contained defoaming, fluidizing and filtration control admixtures, as well as a setting time retardant. The tests were carried out at 60°C in pressure autoclaves and in containers stored at atmospheric pressure. Class G drilling cement was used to prepare the formulations. The technological parameters of hardened cement slurries were determined, namely compressive strength, adhesion to steel pipes, and porosity. The cement slurries presented in this article had densities ranging from approximately 1840 to 1935 kg/m<sup>3</sup>. Among the tested formulations, the most favorable technological parameters were obtained for the sample containing 0.5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanoaluminum) and 20% microcement. The cement stone formed after setting this slurry was characterized by extremely high mechanical strength. Under conditions of cyclic pressure changes, stone samples achieved compressive strength above 55 MPa after 9 months of hydration (the same samples stored at atmospheric pressure achieved strength above 51 MPa). The adhesion of cement samples to steel pipes was also very high, reaching 12 MPa. This formulation also had the lowest porosity among the tested samples.

(its porosity after deposition in the autoclave was 23.8%). The smallest pores (below 100 nm) accounted for the vast majority of the total pore population in the cement matrix (94–95% of the total number of pores). Very good technological parameters were also obtained for the slurry containing 0.5% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5% microcement, as well as for the slurry containing 0.3% nano- $\text{SiO}_2$  and 20% microcement. The compressive strength and adhesion to steel pipes (for hardened cement slurries tested over a period of 28 days to 9 months) increased with the duration of sample deposition. Cement slurries with the best technological parameters, containing nanocomponents in appropriately selected amounts, may be used in operations related to sealing casing in wells drilled for hydrogen storage in depleted hydrocarbon reservoirs.

Key words: cement slurry, cement stone, hydrogen storage.

## Wprowadzenie

Podziemne magazynowanie wodoru w niedalekiej przyszłości może stanowić jeden z ważniejszych elementów w światowej polityce energetycznej. Zakłada się, że do około połowy XXI wieku powinna zostać zapewniona neutralność klimatyczna krajów zrzeszonych w Unii Europejskiej. Produkcja wodoru, który ma być następnie magazynowany, może być realizowana przy wykorzystaniu odnawialnych źródeł energii, ale także poprzez zastosowanie źródeł konwencjonalnych. Wodór, który został zmagazynowany, może być następnie użyty jako czyste paliwo nowej generacji bądź też jako domieszka do gazu ziemnego w sieciach gazociągowych.

Magazynowanie wodoru można zatem nazwać innowacyjną formą zagospodarowania energii wytworzonej w okresie, gdy występują nadwyżki produkcji nad zapotrzebowaniem. Jednym ze sposobów magazynowania wodoru jest zatłaczanie go w wyeksploatowane złoża gazu ziemnego i ropy (Such, 2020; Labus i in., 2022; Miziołek i in., 2022). Aby zapewnić bezpieczne magazynowanie wodoru pod ziemią należy zadbać o jak najwyższą szczelność całej infrastruktury magazynowej. Dotyczy to m.in. niezwykle starannego opracowania i doboru odpowiednich receptur zaczynów cementowych (o jak najniższej porowatości i przepuszczalności), które w otworze wiertniczym wytworzą szczelną barierę (płaszcz cementowy) wypełniającą przestrzeń pomiędzy rurami okładzinowymi a ścianą otworu.

Aby magazyn wykazywał szczelność, warstwy geologiczne przeznaczone do składowania wodoru muszą mieć odpowiednio niską porowatość i przepuszczalność, a skały nadkładu powinny stanowić barierę przed wyciekami wodoru na powierzchnię. Zaletą metody magazynowania w szcerpanych złożach jest to, że m.in. właściwości geologiczne tych złóż są dobrze znane, a istniejące otwory i infrastruktura napowierzchniowa mogą być (przynajmniej w pewnym zakresie) użyte ponownie.

Zeng i in. (2023) omówili w swojej publikacji zagrożenia związane z integralnością magazynu wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów. Wodór może: ulegać dyfuzji, tj. może przenikać przez skały nadkładu, przenikać przez uszkodzenia powstałe w otworze o złym stanie technicznym, przenikać przez pęknięcia w skałach, wyciekać wzdłuż powstałego uskoku.

Ponadto wodór może: mieszać się z gazem ziemnym, tworzyć interakcje ze skałą i solanką złożową, ulegać wyciekowi podczas cykli zatłaczania do magazynu, ulegać wpływowi i aktywności mikrobiologicznej panującej w złożu.

Proces cementowania powinien gwarantować zatem to, że cała przestrzeń pierścienia będzie wypełniona trwałym spoiwem, które powinno wytrzymać działanie temperatur i ciśnień przez długi czas. Poprawne cementowanie powoduje trwałą izolację przestrzeni pierścieniowej w otworze, chroniąc go przed naprężeniami mechanicznymi i oddziaływaniem chemicznym oraz zapobiegając mieszanii się płynów pomiędzy strefami występującymi w profilu geologicznym odwiertu. Dlatego kluczowe znaczenie ma zapewnienie solidnej integralności kamienia cementowego ze skałą i rurą okładzinową, tak aby podziemne magazyny wodoru mogły działać bezpiecznie i wydajnie.

W badaniach laboratoryjnych, które przeprowadzili Aftab i in. (2023), analizowano stabilność geochemiczną cementu w odwiercie podczas geologicznego składowania wodoru. Uzyskane wyniki wykazały, że wodór nie wpływał w istotny sposób na zmiany geochemiczne i strukturalne w testowanym cemencie wiertniczym. Testy prowadzone były na próbkach cementowych deponowanych w autoklawie w środowisku wodoru. Badania te wykazały, że wodór nie zmienia w znaczący sposób właściwości kamieni cementowych, co jest niezwykle ważną obserwacją wobec konieczności zapewnienia integralności odwiertu na wszystkich etapach prac związanych z magazynowaniem wodoru.

W innej publikacji przedstawiono badania, w których związane próbki cementowe wystawiano na działanie wodoru (Underground Sun Storage, 2017). Stwierdzono brak zmian lub niewielki wzrost przepuszczalności dla gazu przez stwardniały cement dla próbek mających kontakt z wodorem (w porównaniu z próbkami bazowymi). Testy prowadzono po okresie deponowania przez 2 do 14 miesięcy. Tam, gdzie zanotowano wzrost przepuszczalności, stwierdzono, że wzrost ten był stosunkowo niewielki, zwykle wynoszący około 1,2 do 1,5 razy więcej w stosunku do początkowej przepuszczalności. Co ważne, końcowe wartości przepuszczalności utrzymały ten sam rząd wielkości co wartości początkowe. Ponadto końcowa przepuszczalność dla gazu tych próbek wystawionych na

działanie wodoru była porównywalna z wartościami, jakie uzyskano, deponując próbki w środowisku metanu ( $\text{CH}_4$ ) i gazu kontrolnego, tj. azotu ( $\text{N}_2$ ). Próbkę bazową (niebędącą w obecności wodoru) przechowywano następnie w otoczeniu azotu i metanu w celu zaobserwowania wpływu tych gazów na skład fazowy i przepuszczalność rdzeni. Te eksperymenty pokazały, że zmiana składu fazowego i przepuszczalności jest porównywalna z tą, jaka zachodzi dla wodoru. Ponieważ zmiana przepuszczalności związana z przechowywaniem kamieni cementowych w środowisku  $\text{H}_2$  nie jest znacząca, w testach udowodniono, że integralność cementu, tj. szczelność, w stosunku do wodoru jest zachowana.

W badaniach przedstawionych w innej publikacji określano m.in. wpływ obecności wodoru na integralność cementu podczas geologicznego składowania wodoru w szcerpanych złożach gazu (Al-Yaseri i in., 2023). Badania wykazały, że działanie wodoru na cement miało ograniczony wpływ, jeśli chodzi o integralność płaszcza cementowego, co jest pozytywnym wynikiem w kontekście przyszłych prac prowadzonych w ramach projektów podziemnego składowania wodoru. W testach rdzeni cementowych (sporządzonych z cementu klasy G) poddawanych oddziaływaniu wodoru wykazane zostały jedynie niewielkie zmiany w mineralogii cementu. Sugeruje to, że najważniejsze składniki cementu pozostały stosunkowo stabilne po oddziaływaniu na próbki wodorem i – ogólnie rzecz biorąc – właściwości cementu nie uległy znacznym zmianom.

Zalecane są jednak szczegółowe badania laboratoryjne, aby dokładnie poznać zachowanie się wodoru w podziemnych systemach magazynowania (Gaitero i in., 2008). Gaitero i in. (2008) proponują wykonywanie alternatywnych badań zaczynów cementowych lub dodatków/domieszek, które mogą zwiększyć odporność cementu na korozyjny wpływ środowiska otworu wiertniczego. Jako przykład wykazano, że włączenie nanocząsteczek krzemionki zmniejsza szybkość wypłukiwania wapnia z zaczynu cementowego i podnosi trwałość matrycy cementowej.

W dostępnej literaturze nie ma konkretnych informacji na temat rodzaju zaczynów cementowych, jakie mogą być stosowane podczas uszczelniania rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru w szcerpanych złożach ropy naftowej i gazu ziemnego.

### **Badania laboratoryjne zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur okładzinowych**

Na podstawie szeregu wcześniejszych badań prowadzonych w INiG – PIB wiadomo, że istnieją duże możliwości wykorzystania różnego rodzaju nanomateriałów oraz środków polimerowych w celu poprawy właściwości technologicznych receptur

cementowych (Dębińska i in., 2016; Rzepka i Kędzierski, 2019, 2020; Bayanak i in., 2020). Najczęściej wykorzystywanymi materiałami w nanotechnologii są nanokrzemionka – nano- $\text{SiO}_2$  (Patil i Deshpande, 2012, Biricik i Sarier, 2014) oraz nanotlenek glinu – nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hadi i Ameer, 2017). Stwardniały zaczyn cementowy, który wzbogacono dodatkami nanomateriałów, cechuje się gęściej upakowaną strukturą ziaren w porównaniu z próbkami wykonanymi z zaczynu konwencjonalnego oraz obniżoną porowatością i przepuszczalnością. Pozytywne efekty w technologii cementowania uzyskiwane są również po wykonaniu receptur wzbogaconych lateksem czy też odpowiednio dobranymi środkami polimerowymi (Tavares i in., 2013; Velayati i in., 2015), które przeciwdziałają migracji gazu.

Uwzględniając badania z lat ubiegłych, w artykule skupiono się na wykonywaniu receptur zawierających wspomniane wcześniej domieszki modyfikujące. Ramowe składy receptur cementowych przedstawianych w niniejszym artykule testowane były w INiG – PIB na przenikalność względem wodoru w 2022 roku (Rzepka i Kędzierski, 2023).

Badania laboratoryjne zaczynów i kamieni cementowych były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB. Pomiarów dokonywano zgodnie z normami: PN-EN ISO 10426-1:2009 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 1: Specyfikacja* oraz PN-EN ISO 10426-2:2003 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych*.

Pomiary stwardniałych zaczynów prowadzono w czasie hydratacji trwającej od 28 dni do 9 miesięcy. Testy wykonywano dla dziesięciu receptur oznaczanych literami: Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z. Składy receptur oraz uzyskane wyniki badań zamieszczono w tabelach 1–4 oraz na rysunku 1 (wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do rur stalowych, a w przypadku wybranych receptur oznaczano także porowatość).

Po 28 dniach po utwardzeniu próbek zaczynów cementowych prowadzono pierwsze pomiary, a następnie połowę próbek przekładano do autoklawów (gdzie kamienie cementowe poddawano cyklicznym zmianom ciśnienia), a drugą połowę (tzw. próbki porównawcze) umieszczano w pojemnikach, deponując je w ciśnieniu atmosferycznym. Wszystkie próbki (te w autoklawach, jak i te porównawcze) przechowywane były w komorze cieplnej w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  (rysunki 2–5). Ciśnienie w autoklawach, w których deponowano próbki, zadawano i odpuszczano okresowo (w granicach od 5 MPa do około 15 MPa). W tabelach od 1 do 4 kolorem zielonym zaznaczono receptury o najlepszych parametrach technologicznych.

**Tabela 1.** Składy testowanych zaczynów cementowych

**Table 1.** Compositions of tested cement slurries

| Symbol składu<br>zaczynu cementowego | Główne składniki zaczynu cementowego w [%] |     |                       |                                     |        |            |           |       |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|-----|-----------------------|-------------------------------------|--------|------------|-----------|-------|
|                                      | Woda                                       | KCl | Nano-SiO <sub>2</sub> | Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Lateks | Polimer GS | Mikro CEM | CEM G |
| Q                                    | 0,44                                       | 3   | –                     | –                                   | –      | –          | –         | 100   |
| R                                    | 0,48                                       | 3   | –                     | –                                   | –      | 7          | 5         | 100   |
| S                                    | 0,46                                       | 3   | –                     | –                                   | 10     | –          | 5         | 100   |
| T                                    | 0,50                                       | 3   | –                     | –                                   | 10     | –          | 20        | 100   |
| U                                    | 0,46                                       | 3   | –                     | 0,5                                 | –      | –          | 20        | 100   |
| V                                    | 0,44                                       | 3   | –                     | 0,5                                 | –      | –          | 5         | 100   |
| W                                    | 0,46                                       | 3   | –                     | 1,0                                 | –      | –          | 5         | 100   |
| X                                    | 0,44                                       | 3   | 0,3                   | –                                   | –      | –          | 5         | 100   |
| Y                                    | 0,44                                       | 3   | 0,3                   | –                                   | –      | –          | 20        | 100   |
| Z                                    | 0,44                                       | 3   | 0,5                   | –                                   | –      | –          | 5         | 100   |

Oznaczenia: LW – lateks wierniczy, Polimer GS – polimer wielocząsteczkowy, Mikro CEM – mikrocement (mielony cement portlandzki), CEM G – cement wierniczy G. Ponadto do zaczynów wprowadzano również domieszkę odpieniającą (w ilości około 0,3–0,5%), upłynniacz (w ilości około 0,2–0,5%), domieszkę antyfiltracyjną (w ilości około 0,1–0,2%) oraz opóźniacz wiązania (w ilości około 0,15%) w stosunku do masy suchego cementu (bwoc). KCl dodawano w stosunku do masy wody zarobowej (bwow). Kolor zielony – receptury o najlepszych parametrach technologicznych.

**Tabela 2.** Wytrzymałość na ściskanie kamieni cementowych testowana w temperaturze 60°C

**Table 2.** Compressive strength of cement stones tested at 60°C

| Symbol składu | Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ] | Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego [MPa] |            |            |            |                                                                       |            |            |            |
|---------------|------------------------------|------------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
|               |                              | Próbki deponowane w ciśnieniu atmosferycznym         |            |            |            | Próbki deponowane w autoklawie poddawane cyklicznym zmianom ciśnienia |            |            |            |
|               |                              | 28 dni                                               | 3 miesiące | 6 miesięcy | 9 miesięcy | 28 dni                                                                | 3 miesiące | 6 miesięcy | 9 miesięcy |
| Q             | 1910                         | 29,4                                                 | 33,3       | 35,0       | 36,7       | –                                                                     | 32,6       | 33,5       | 35,8       |
| R             | 1880                         | 27,5                                                 | 33,1       | 34,5       | 35,2       | –                                                                     | 30,5       | 31,6       | 33,0       |
| S             | 1840                         | 28,8                                                 | 31,3       | 32,9       | 36,5       | –                                                                     | 30,9       | 32,5       | 35,0       |
| T             | 1860                         | 29,4                                                 | 35,2       | 36,7       | 39,7       | –                                                                     | 33,0       | 35,6       | 37,8       |
| U             | 1920                         | 36,7                                                 | 45,4       | 47,3       | 51,6       | –                                                                     | 49,7       | 52,9       | 55,2       |
| V             | 1900                         | 33,5                                                 | 42,0       | 44,6       | 47,3       | –                                                                     | 43,4       | 46,1       | 48,7       |
| W             | 1910                         | 30,2                                                 | 36,0       | 38,5       | 40,2       | –                                                                     | 36,3       | 38,7       | 40,7       |
| X             | 1910                         | 29,5                                                 | 33,0       | 37,7       | 40,2       | –                                                                     | 34,1       | 38,4       | 40,9       |
| Y             | 1935                         | 32,2                                                 | 36,0       | 39,4       | 46,0       | –                                                                     | 37,3       | 40,5       | 47,2       |
| Z             | 1915                         | 29,9                                                 | 33,8       | 38,4       | 41,0       | –                                                                     | 34,5       | 39,3       | 41,6       |

**Tabela 3.** Przyczepność kamieni cementowych do rur stalowych testowana w temperaturze 60°C

**Table 3.** Adhesion of cement stones to steel pipes tested at 60°C

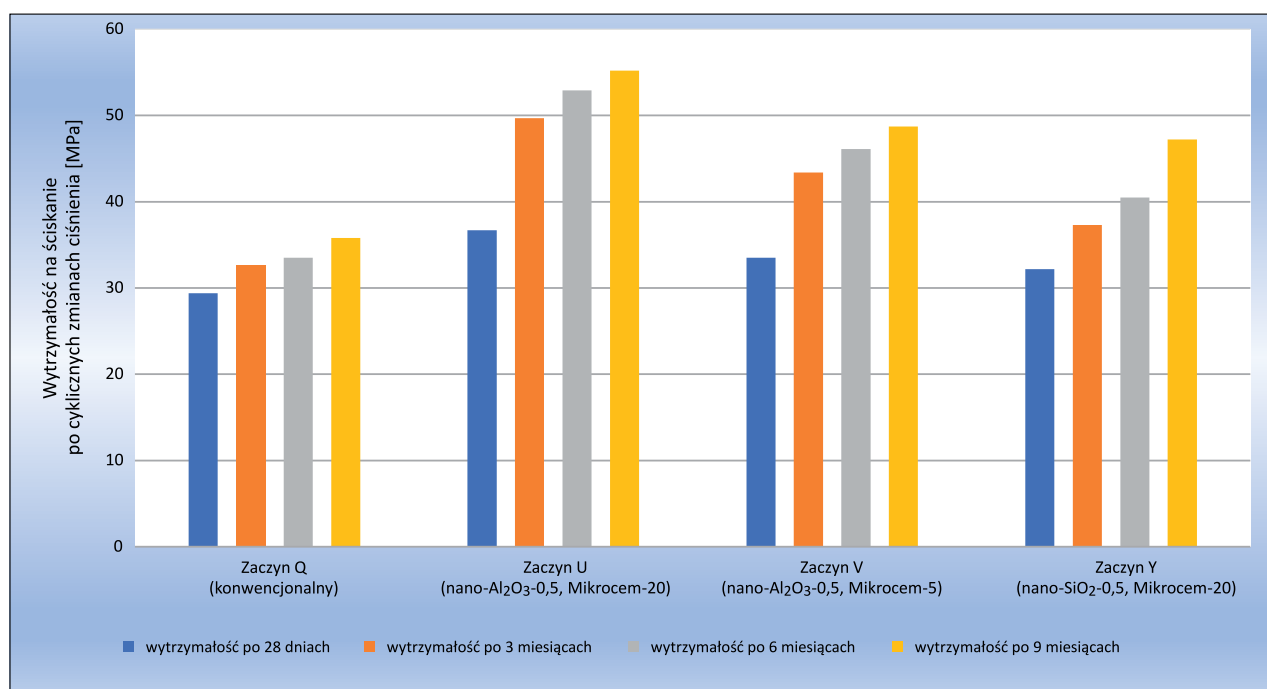
| Symbol składu | Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ] | Przyczepność kamienia cementowego do rur stalowych [MPa] |            |            |            |                                                                       |            |            |            |
|---------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
|               |                              | Próbki deponowane w ciśnieniu atmosferycznym             |            |            |            | Próbki deponowane w autoklawie poddawane cyklicznym zmianom ciśnienia |            |            |            |
|               |                              | 28 dni                                                   | 3 miesiące | 6 miesięcy | 9 miesięcy | 28 dni                                                                | 3 miesiące | 6 miesięcy | 9 miesięcy |
| Q             | 1910                         | 7,6                                                      | 8,5        | 8,9        | 9,5        | –                                                                     | 8,3        | 8,3        | 9,2        |
| R             | 1880                         | 7,1                                                      | 7,5        | 8,0        | 8,4        | –                                                                     | 7,3        | 8,0        | 8,2        |
| S             | 1840                         | 7,5                                                      | 8,0        | 8,3        | 8,5        | –                                                                     | 8,0        | 8,1        | 8,4        |
| T             | 1860                         | 8,3                                                      | 8,8        | 8,9        | 9,1        | –                                                                     | 8,4        | 8,4        | 8,5        |
| U             | 1920                         | 9,2                                                      | 9,6        | 10,0       | 10,8       | –                                                                     | 10,8       | 11,5       | 12,0       |
| V             | 1900                         | 8,0                                                      | 8,8        | 9,2        | 9,6        | –                                                                     | 9,1        | 9,9        | 10,6       |

cd. Tabela 3/cont. Table 3

| Symbol składu | Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ] | Przyczepność kamienia cementowego do rur stalowych [MPa] |            |            |            |                                                                       |            |            |            |
|---------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
|               |                              | Próbki deponowane w ciśnieniu atmosferycznym             |            |            |            | Próbki deponowane w autoklawie poddawane cyklicznym zmianom ciśnienia |            |            |            |
|               |                              | 28 dni                                                   | 3 miesiące | 6 miesięcy | 9 miesięcy | 28 dni                                                                | 3 miesiące | 6 miesięcy | 9 miesięcy |
| W             | 1910                         | 8,0                                                      | 8,5        | 9,1        | 9,8        | –                                                                     | 8,8        | 9,3        | 9,8        |
| X             | 1910                         | 8,2                                                      | 8,6        | 8,8        | 9,8        | –                                                                     | 8,9        | 9,2        | 10,0       |
| Y             | 1935                         | 9,0                                                      | 9,3        | 9,3        | 10,0       | –                                                                     | 9,5        | 9,8        | 10,6       |
| Z             | 1915                         | 8,5                                                      | 8,8        | 9,2        | 10,0       | –                                                                     | 9,2        | 9,8        | 10,5       |

**Tabela 4.** Wyniki badań porowatości dla testowanych próbek kamieni cementowych**Table. 4.** Results of porosity tests for the tested samples of cement stones

| Symbol składu |                            | Porowatość ogólna po 9 miesiącach [%] | Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów [%] |               |         |
|---------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------|
|               |                            |                                       | >10 000 nm                                                                         | 10 000–100 nm | <100 nm |
| Q             | w ciśnieniu atmosferycznym | 34,14                                 | 2,6                                                                                | 2,3           | 95,1    |
|               | w autoklawie               | 31,87                                 | 4,4                                                                                | 2,2           | 93,4    |
| U             | w ciśnieniu atmosferycznym | 28,28                                 | 3,1                                                                                | 3,0           | 93,9    |
|               | w autoklawie               | 23,78                                 | 3,2                                                                                | 1,6           | 95,2    |
| V             | w ciśnieniu atmosferycznym | 31,64                                 | 2,8                                                                                | 2,5           | 94,7    |
|               | w autoklawie               | 29,87                                 | 2,5                                                                                | 2,7           | 94,6    |

**Rysunek 1.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie próbki Q (porównawczej – zaczyn konwencjonalny) oraz U, V, Y (trzech próbek o najlepszych parametrach technologicznych) podczas 9-miesięcznego deponowania w autoklawach i cyklicznych zmianach ciśnienia**Figure 1.** Changes in compressive strength of sample Q (comparative – conventional slurry) and U, V, Y (three samples with the best technological parameters) during 9 months of deposition in autoclaves and cyclic pressure changes

Zaczyn o symbolu **Q** to tzw. konwencjonalny zaczyn cementowy bez specjalnych dodatków modyfikujących. Gęstość zaczynu **Q** wynosiła 1,91 g/cm<sup>3</sup>. Po 28 dniach hydratacji jego

wytrzymałość na ściskanie osiągnęła 29,4 MPa. a przyczepność do rur stalowych – 7,6 MPa. Po umieszczeniu próbek w autoklawach (gdzie poddawano je cyklicznym zmianom



ciśnienia) i po przełożeniu do pojemników pod ciśnieniem atmosferycznym wykonywano dalsze testy kamieni cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur zarówno w testach ciśnieniowych, jak i tych prowadzonych w warunkach atmosferycznych wzrastała wraz z upływem czasu. Po 9 miesiącach kamienie cementowe pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskały wytrzymałość na ściskanie 36,7 MPa oraz przyczepność do rur 9,5 MPa. Próbkę w autoklawie po 9 miesiącach osiągnęły wytrzymałość 35,8 MPa i przyczepność do rur 9,2 MPa.

Porowatość konwencjonalnego kamienia w warunkach atmosferycznych wynosiła ok. 34,1%, a po cyklicznych zmianach ciśnienia – ok. 31,9%. Rozkład wielkości porów w warunkach atmosferycznych i ciśnieniowych był podobny (pory najmniejsze, o średnicy poniżej 100 nm, zajmowały około 93–95% całkowitej ilości porów).

Próbki zaczynu cementowego **R** zawierały m.in. polimer zapobiegający migracji gazu GS. Zaczyn **R** cechował się gęstością 1,88 g/cm<sup>3</sup>. Po nastawieniu próbek kamieni cementowych określono wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, która wyniosła 27,5 MPa, oraz przyczepność do rur – 7,1 MPa. W dalszych badaniach wykonywanych na próbkach z cyklicznymi zmianami ciśnienia i próbkach pod ciśnieniem atmosferycznym notowano stopniowy wzrost wytrzymałości i przyczepności po 3, 6 i 9 miesiącach. W końcowych okresach badawczych próbka pod ciśnieniem atmosferycznym osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 35,2 MPa i przyczepność 8,4 MPa, a próbka poddana cyklicznym zmianom ciśnienia – wytrzymałość 33 MPa i przyczepność 8,2 MPa.

Receptura o symbolu **S** sporządzona była na bazie lateksu wiertniczego i zawierała 5% mikrocementu. Gęstość zaczynu **S** wynosiła 1,84 g/cm<sup>3</sup>. Po 28 dniach hydratacji jego wytrzymałość na ściskanie wynosiła 28,8 MPa, a przyczepność do rur stalowych – 7,5 MPa. Po umieszczeniu próbek w autoklawach i po przełożeniu do pojemników pod ciśnieniem atmosferycznym wykonywano dalsze testy kamieni cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur zarówno w testach ciśnieniowych, jak i tych prowadzonych w warunkach atmosferycznych wzrastała wraz z upływem czasu. Po 9 miesiącach kamienie cementowe w warunkach ciśnienia atmosferycznego uzyskały wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 36,5 MPa oraz przyczepność do rur 8,5 MPa. Próbkę z autoklawów po 9 miesiącach uzyskały wytrzymałość 35 MPa i przyczepność do rur 8,4 MPa.

Zaczyn **T** zawierał również dodatki lateksu i mikrocementu. Zaczyn ten był zbliżony do receptury **S** – jednak posiadał zwiększoną dawkę mikrocementu, w ilości 20%. Receptura **T** cechowała się gęstością 1,86 g/cm<sup>3</sup>. Po nastawieniu próbek kamieni cementowych określono wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, która wyniosła 29,4 MPa, oraz przyczepność do rur

– 8,3 MPa. W dalszych badaniach wykonywanych na próbkach z cyklicznymi zmianami ciśnienia i próbkach pod ciśnieniem atmosferycznym notowano stopniowy wzrost wytrzymałości i przyczepności po 3, 6 i 9 miesiącach. W końcowych okresach badawczych próbka pod ciśnieniem atmosferycznym osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 39,7 MPa i przyczepność 9,1 MPa, a próbka z autoklawu – wytrzymałość 37,8 MPa i przyczepność 8,5 MPa.

Kolejne trzy receptury – **U**, **V**, **W** – miały w swym składzie nanotlenek glinu (nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz mikrocement w różnych ilościach.

Zaczyn o symbolu **U** zawierał 0,5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 20% mikrocementu. Gęstość zaczynu **U** wynosiła 1,92 g/cm<sup>3</sup>. Po 28 dniach hydratacji jego wytrzymałość na ściskanie była bardzo wysoka i wynosiła 36,7 MPa, a przyczepność do rur stalowych – 9,2 MPa. Po umieszczeniu próbek w autoklawach (gdzie poddawano je cyklicznym zmianom ciśnienia) i po przełożeniu do pojemników pod ciśnieniem atmosferycznym wykonywano dalsze testy kamieni cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur zarówno w testach ciśnieniowych, jak i tych prowadzonych w warunkach atmosferycznych wyraźnie wzrastała wraz z upływem czasu. Po 9 miesiącach kamienie cementowe w autoklawie uzyskały niezwykle wysoką wytrzymałość na ściskanie, która przekraczała 55 MPa (co było wartością rekordową spośród wszystkich testowanych próbek), a przyczepność do rur wyniosła 12 MPa. Próbkę pod ciśnieniem atmosferycznym po 9 miesiącach również uzyskały bardzo wysoką wytrzymałość – 51,6 MPa, a ich przyczepność do rur wyniosła 10,8 MPa.

Porowatość kamienia w warunkach atmosferycznych wyniosła około 28,2%, a po cyklicznych zmianach ciśnienia – około 23,8%. Były to najniższe wartości porowatości ze wszystkich badanych próbek. Rozkład wielkości porów próbek deponowanych w warunkach atmosferycznych, jak i w warunkach podwyższonego ciśnienia był do siebie podobny (pory najmniejsze, o średnicy poniżej 100 nm, zajmowały około 93–95% całkowitej ilości porów).

Kolejny zaczyn, **V**, zawierający 0,5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, różnił się od składu **U** tym, że posiadał mniejszą ilość mikrocementu (5%). Zaczyn **V** cechował się gęstością 1,90 g/cm<sup>3</sup>. Po nastawieniu próbek kamieni cementowych określono wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, która wyniosła 33,5 MPa, oraz przyczepność do rur, która wynosiła 8,0 MPa. W dalszych badaniach wykonywanych na próbkach z cyklicznymi zmianami ciśnienia i próbkach pod ciśnieniem atmosferycznym notowano stopniowy wzrost wytrzymałości i przyczepności po 3, 6 i 9 miesiącach. W końcowych okresach badawczych próbka w warunkach atmosferycznych osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 47,3 MPa i przyczepność 9,6 MPa, a próbka w warunkach

podwyższonego ciśnienia – wytrzymałość 48,7 MPa i przyczepność 10,6 MPa.

W warunkach atmosferycznych porowatość próbki wyniosła ok. 31,6%, a po cyklicznych zmianach ciśnienia – około 29,9%. Rozkład wielkości porów próbek deponowanych pod ciśnieniem atmosferycznym i w autoklawie był do siebie zbliżony (pory najmniejsze, o średnicy poniżej 100 nm, zajmowały około 94–95% całkowitej ilości porów).

Receptura o symbolu **W** różniła się od dwóch poprzednich **U** i **V** tym, że zawierała 1% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 5% mikrocementu. Gęstość zaczynu **W** wynosiła 1,91 g/cm<sup>3</sup>. Po 28 dniach hydratacji jego wytrzymałość na ściskanie osiągnęła 30,2 MPa, a przyczepność do rur stalowych – 8,0 MPa. Po umieszczeniu próbek w autoklawach (gdzie poddawano je cyklicznym zmianom ciśnienia) i po przełożeniu do pojemników pod ciśnieniem atmosferycznym wykonywano dalsze testy kamieni cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur zarówno w testach ciśnieniowych, jak i tych prowadzonych w warunkach atmosferycznych wzrastała wraz z upływem czasu. Po 9 miesiącach kamienie cementowe w warunkach atmosferycznych uzyskały wysoką wytrzymałość na ściskanie, która przekraczała 40 MPa, a przyczepność do rur dochodziła do 10 MPa. Próbki w warunkach podwyższonego ciśnienia po 9 miesiącach uzyskały podobną wytrzymałość – 40,7 MPa, a ich przyczepność do rur wyniosła 9,8 MPa.

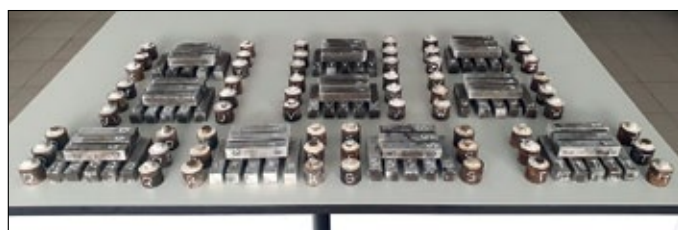
Ostatnie trzy receptury – **X**, **Y**, **Z** – zawierały w swym składzie różne ilości nanokrzemionki nano- $\text{SiO}_2$  i mikrocementu.

Zaczyn o symbolu **X** posiadał 0,3% nano- $\text{SiO}_2$  i 5% mikrocementu. Gęstość zaczynu **X** wynosiła 1,91 g/cm<sup>3</sup>. Po 28 dniach hydratacji jego wytrzymałość na ściskanie była wysoka – 29,5 MPa, a przyczepność do rur stalowych wynosiła 8,2 MPa. Po umieszczeniu próbek w autoklawach i po przełożeniu do pojemników pod ciśnieniem atmosferycznym wykonywano dalsze testy kamieni cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur zarówno w testach ciśnieniowych, jak i tych prowadzonych w warunkach atmosferycznych wyraźnie wzrastała. Po 9 miesiącach kamienie cementowe w warunkach atmosferycznych uzyskały wytrzymałość na ściskanie przekraczającą 40 MPa, a ich przyczepność do rur wyniosła 9,8 MPa. Próbki podczas cyklicznych zmian ciśnienia po 9 miesiącach osiągnęły podobną wytrzymałość i przyczepność do rur (odpowiednio 40,9 MPa i 10 MPa).

Receptura **Y**, zawierająca 0,3% nano- $\text{SiO}_2$ , różniła się od składu **X** tym, że posiadała większą ilość mikrocementu (tj. 20%). Zaczyn **Y** cechował się gęstością 1,935 g/cm<sup>3</sup>. Po nastawieniu próbek kamieni cementowych określono wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, która wyniosła 32,2 MPa, oraz przyczepność do rur – 9,0 MPa. W dalszych badaniach

wykonywanych na próbkach z cyklicznymi zmianami ciśnienia i próbkach pod ciśnieniem atmosferycznym notowano stopniowy wzrost wytrzymałości i przyczepności po 3, 6 i 9 miesiącach. W końcowych okresach badawczych próbka pod ciśnieniem atmosferycznym osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 46 MPa i przyczepność 10 MPa, a próbka w autoklawie – wytrzymałość 47,2 MPa i przyczepność 10,6 MPa.

Zaczyn cementowy o symbolu **Z** różnił się od dwóch poprzednich **X** i **Y** tym, że zawierał 0,5% nano- $\text{SiO}_2$  i 5% mikrocementu. Gęstość zaczynu **Z** wynosiła 1,915 g/cm<sup>3</sup>. Po 28 dniach hydratacji jego wytrzymałość na ściskanie osiągnęła 29,9 MPa, a przyczepność do rur stalowych – 8,5 MPa. Po umieszczeniu próbek w autoklawach (gdzie poddawano je cyklicznym zmianom ciśnienia) i po przełożeniu do pojemników pod ciśnieniem atmosferycznym wykonywano dalsze testy kamieni cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur zarówno w testach ciśnieniowych, jak i tych prowadzonych w warunkach atmosferycznych wzrastała. Po 9 miesiącach kamienie cementowe pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskały wytrzymałość na ściskanie 41 MPa i przyczepność do rur 10 MPa. Próbki z autoklawów po 9 miesiącach osiągnęły wytrzymałość 41,6 MPa, a ich przyczepność do rur wyniosła 10,5 MPa.



**Rysunek 2.** Ogólny wygląd wszystkich próbek, które nastawiono do badań (próbki o symbolach od Q do Z)

**Figure 2.** General appearance of all test samples (samples marked from Q to Z)



**Rysunek 3.** Przykładowe próbki stwardniałych zaczynów cementowych przeznaczone do badań wytrzymałościowych

**Figure 3.** Samples of hardened cement slurries for strength tests



**Rysunek 4.** Przykładowy autoklaw do przechowywania próbek kamieni cementowych pod ciśnieniem

**Figure 4.** Autoclave for storing cement stone samples under pressure



**Rysunek 5.** Próbkę o symbolach od Q do Z wyjęte z autoklawów po 9 miesiącach deponowania

**Figure 5.** Samples marked from Q to Z after 9 months of storage in autoclaves

### Podsumowanie

Przedstawione w niniejszym artykule receptury zaczynów cementowych z dodatkiem nanocząsteczek mogą znaleźć zastosowanie podczas uszczelniania rur okładzinowych w otworach wierconych w celu magazynowania wodoru w szערpanych złożach węglowodorów do temperatury około 60°C.

Wyniki badań można podsumować w sposób następujący:

- Badane zaczyny cementowe miały gęstość zawierającą się w przedziale 1840–1935 kg/m<sup>3</sup>.
- Spośród testowanych receptur najkorzystniejsze parametry technologiczne uzyskano dla próbki oznaczonej symbolem U. Próbka ta zawierała w swym składzie

0,5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanoglinu) oraz 20% mikrocementu. Optymalny współczynnik wodno-cementowy dla zaczynu U kształtował się na poziomie  $w/c = 0,46$ . Kamień cementowy powstały po związaniu zaczynu U cechował się niezwykle wysoką wytrzymałością mechaniczną. W warunkach cyklicznych zmian ciśnienia próbki kamienia U osiągały wytrzymałość na ściskanie powyżej 55 MPa po 9 miesiącach hydratacji (te same próbki deponowane pod ciśnieniem atmosferycznym osiągnęły wytrzymałość powyżej 51 MPa). Przyczepność do rur stalowych próbek z cementu U również była wysoka, dochodząc do 12 MPa. Kamień powstały z zaczynu o symbolu U charakteryzował się również najniższą porowatością spośród badanych próbek, wynoszącą 23,8% – podczas deponowania w autoklawach i 28,3% – podczas deponowania pod ciśnieniem atmosferycznym. Pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm) stanowiły zdecydowaną większość z ogólnej ilości porów występujących w matrycy cementowej.

- Nieco niższe niż w przypadku zaczynu U, choć również bardzo dobre parametry technologiczne uzyskano dla zaczynów V (0,5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 5% mikrocementu) oraz Y (0,3% nano-SiO<sub>2</sub> oraz 20% mikrocementu). Wytrzymałość na ściskanie dla tych próbek po 9 miesiącach przekraczała 45 MPa, a przyczepność do rur dochodziła do 10 MPa.
- Większość badanych próbek kamieni cementowych posiadała bardzo niską (około 2–3%) zawartość porów kapilarnych. Pory o rozmiarach poniżej 100 nm (czyli pory najmniejsze) stanowiły zdecydowaną większość (93–95%) ogólnej ilości porów w szkieletcie kamienia cementowego.
- Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur stalowych (dla stwardniałych zaczynów cementowych badanych w okresie od 28 dni do 9 miesięcy) wzrastały wraz z upływem czasu deponowania próbek.
- Kamienie cementowe zawierające nanokomponenty poddawane cyklicznym zmianom ciśnienia z reguły cechowały się wyższymi o kilka–kilkanaście procent parametrami wytrzymałościowymi w porównaniu z próbkami deponowanymi pod ciśnieniem atmosferycznym. W przypadku próbek zawierających lateks czy polimer GS zjawisko to jest odwrotne (próbki pozostawione pod ciśnieniem atmosferycznym posiadają nieco wyższe parametry mechaniczne niż próbki deponowane w warunkach podwyższonego ciśnienia). Można zatem zaobserwować sytuację, w której zagęszczenie struktury cementowej przez nanokomponenty oraz wywieranie na próbki ciśnienia dodatkowo wzmacnia trwałość powstałych produktów.
- Dostrzega się celowość dalszych badań próbek cementowych w wydłużonym czasie, co pozwoli na przetestowanie zmian ich parametrów technologicznych w warunkach



odwzorowujących pracę podziemnych magazynów wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania parametrów kamieni cementowych poddanych cyklicznym zmianom ciśnienia w warunkach odwzorowujących pracę podziemnych magazynów wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów*, praca INiG; nr zlecenia: 0024/KW/2024, nr archiwalny: DK-4100-0010/2024.

## Literatura

- Aftab A., Hassanpouryouzband A., Martin A., Kendrick J.E., Thaysen E.M., Heinemann N., Utley J., Wilkinson M., Stuart Haszeldine R., Edlmann K., 2023. Geochemical integrity of well-bore cements during geological hydrogen storage. *Environmental Science and 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.
- Bayanak M., Zarinabadi S., Shahbazi K., Azimi A., 2020. Reduction of fluid migration in well cement slurry using nanoparticles. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies*, 75(8): 67. DOI: 10.2516/ogst/2020044.
- Biricik I.H., Sarier N., 2014. Comparative Study of the Characteristics of Nano Silica-, Silica Fume- and Fly Ash – Incorporated Cement Mortars. *Materials Research*, 17(3): 570–582. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000054.
- Dębińska E., Rzepka M., Kremieniewski M., 2016. Nanocząsteczki – nowa droga w kształtowaniu parametrów świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 72(12): 1084–1091. DOI: 10.18668/NG.2016.12.11.
- Gaitero J.J., Campillo I., Guerrero A., 2008. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38(8–9): 1112–1118. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.03.021.
- Hadi H.A., Ameer H.A., 2017. Experimental Investigation of Nano Alumina and Nano Silica on Strength and Consistency of Oil Well Cement. *Journal of Engineering*, 23(12): 51–69. DOI: 10.31026/j.eng.2017.12.04.
- Labus K., Leśniak G., Cicha-Szot R., 2022. Geochemiczne modelowanie wpływu magazynowania wodoru na porowate skały zbiornikowe. [W:] Wyzwania dla sektora naftowego i gazowniczego w dobie transformacji energetycznej. *Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna GEOPETROL 2022. Materiały konferencyjne*. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, 201–208.
- Miziołek M., Filar B., Kwilosz T., 2022. Magazynowanie wodoru w szcerpanych złożach gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 78(3): 219–239. DOI: 10.18668/NG.2022.03.06.
- Patil R., Deshpande A., 2012. Use of Nanomaterials in Cementing Applications. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands*. DOI: 10.2118/155607-MS.
- Rzepka M., Kędziński M., 2019. Zaczyny cementowe z dodatkiem nanokomponentów do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych o głębokości końcowej około 1000–2000 metrów. *Nafta-Gaz*, 75(11): 674–682. DOI: 10.18668/NG.2019.11.02.
- Rzepka M., Kędziński M., 2020. Możliwości zastosowania nanotlenku glinu w zaczynach cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych. *Nafta-Gaz*, 76(1): 46–56. DOI: 10.18668/NG.2020.01.06.
- Rzepka M., Kędziński M., 2023. Badania zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów. *Nafta-Gaz*, 79(4): 244–251. DOI: 10.18668/NG.2023.04.02.
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Tavares F., Rocha J.S., Calado V., 2013. Study of the Influence of Cement Slurry Composition in the Gas Migration. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference 2, Rio de Janeiro, Brazil*. DOI: 10.4043/24420-MS.
- Underground Sun Storage. Final Report Public, 2017, 172. <[https://www.underground-sun-storage.at/fileadmin/bilder/03\\_NEU\\_SUNSTORAGE/Downloads/Underground\\_Sun.Storage\\_Publizierbar\\_Endbericht\\_English.pdf](https://www.underground-sun-storage.at/fileadmin/bilder/03_NEU_SUNSTORAGE/Downloads/Underground_Sun.Storage_Publizierbar_Endbericht_English.pdf)> (dostęp: 4.10.2024).
- Velayati A., Kazemzadeh E., Soltanian H., Tokhmechi B., 2015. Gas migration through cement slurries analysis: A comparative laboratory study. *International Journal of Mining and Geo-Engineering*, 49(2): 281–288. DOI: 10.22059/ijmge.2015.56113.
- Zeng L., Sarmadivaleh M., Saeedi A., Chen Y., Zhong Z., Xie Q., 2023. Storage integrity during underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs. *Earth-Science Reviews*, 247: 10462. DOI: 10.13140/RG.2.2.21039.82083.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN ISO 10426-1:2009 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – 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.



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



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.kedziński@inig.pl