

## Zaczyny cementowe z dodatkiem nanomateriałów do uszczelniania rur w podziemnych magazynach wodoru zlokalizowanych w kawernach solnych

### Cement slurries with the addition of nanomaterials for sealing casing in underground hydrogen storage facilities located in salt caverns

Miłosz Kędziński, Marcin Rzepka

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem nanomateriałów na właściwości płynnych i 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  $1200 \text{ kg/m}^3$ , ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający i obniżający filtrację. Nanokomponenty (nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-ZnO, nanorurki węglowe) dodawano do wody zarobowej i dyspergowano ją przy użyciu sonifikatora. Pozostałe składniki: mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Dla zaczynów cementowych wykonywano badania parametrów reologicznych, określano gęstość, rozlewność, czas gęstnienia, odstój wody oraz zmiany objętości (pęcznienie). Następnie wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie kamieni cementowych po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach wiązania zaczynów. Dla powstałych kamieni cementowych przeprowadzono także badanie porowatości kamienia cementowego po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance. Badane zaczyny cementowe posiadały gęstość  $1920 \text{ kg/m}^3$ . Zaczyny charakteryzowały się odpowiednią reologią. Zaczyny cementowe po czasie 7 godzin były płynne i nie osiągały początku gęstnienia, dzięki czemu mogą być bezpiecznie zatłaczane podczas cementowania kolumny rur okładzinowych. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Dodatek gipsu modelowego do składów zaczynów cementowych wpływał na zwiększenie ich pęcznienia podczas wiązania. Zmiany objętościowe (pęcznienia) były dodatnie. Wszystkie badane próbki kamieni cementowych wraz z upływem czasu odznaczały się wzrostem wytrzymałości na ściskanie. Wprowadzenie nanomateriałów do receptur zaczynów cementowych wpłynęło pozytywnie na wzrost wytrzymałości na ściskanie kamieni cementowych. Dodatek nanokomponentów do receptur zaczynów cementowych wpłynął na spadek porowatości kamieni cementowych oraz zagęszczenie mikrostruktury matrycy cementowej.

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

**ABSTRACT:** This article presents the results of research on the effect of nanomaterials on the properties of liquid and 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. Cement slurries were prepared on the basis of class G drilling cement. Cement slurries were prepared on fully saturated brine with a density of  $1200 \text{ kg/m}^3$  due to the direct presence of salt in the wellbore. The following agents were added to the brine: defoamers, liquefying agents and fluid loss control. Nanocomponents (nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-ZnO, carbon nanotubes) were added to the mixing water and dispersed using a sonicator. The remaining ingredients: microcement, model gypsum and cement were mixed together, and then added to the mixing water. Rheological parameters were tested for the cement slurries, determining density, flow, thickening time, free water and volume change (swelling). Compressive strength tests were then performed after 7 days, 1, 3, and 6 months. For the cement stones, porosity testing was performed after 6 months of exposure in saturated brine. The tested cement slurries had a density of  $1920 \text{ kg/m}^3$ . The slurries were characterized by good rheological properties. After 7 hours, the cement slurries were fluid and had not reached the beginning of thickening, allowing them to be safely injected during cementing of the casing string. Water separation was zero (no free water was observed). The addition of gypsum to the cement slurry formulations increased their swelling during setting. Volumetric changes (swelling) were positive. All tested cement

Autor do korespondencji: M. Kędziński, e-mail: [milosz.kedziński@inig.pl](mailto:milosz.kedziński@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 12.01.2026 r. Zatwierdzono do druku: 14.06.2026 r.

stone samples showed an increase in compressive strength over time. The addition of nanomaterials to the cement slurry formulations positively influenced the increase in compressive strength of the cement stones. The addition of nanocomponents to the cement slurry formulations reduced the porosity of the cement stones and densified the microstructure of the cement matrix.

Keywords: salt caverns, cement slurry, underground hydrogen storage, renewable energy, microcement, nanomaterials.

## Wprowadzenie

W związku z pilną potrzebą budowy zdekarbonizowanego i zrównoważonego systemu energetycznego wzrasta zainteresowanie podziemnym magazynowaniem wodoru. Do struktur geologicznych zdolnych do długoterminowego składowania znacznych ilości tego gazu zaliczamy kawerny solne, wyeksploatowane złoża gazu ziemnego i ropy naftowej, a także głębokie warstwy wodonośne. Kawerny solne, które są sztucznymi komorami tworzonymi przez ługowanie soli z wysadów lub złóż pokładowych, wyróżniają się wyjątkowymi właściwościami. Zapewniają nie tylko dużą pojemność magazynową i wysoką efektywność zatłaczania, ale są również naturalnie szczelne, co jest najważniejsze dla bezpiecznego i długotrwałego przechowywania wodoru bez jego znacznej utraty.

Głównym elementem zapewnienia integralności otworu wiertniczego jest płaszcz cementowy znajdujący się pomiędzy rurami okładzinowymi a formacją skalną. Nieodpowiednia izolacja poszczególnych stref lub niewystarczające uszczelnienie na granicy rur, cementu i formacji skalnej może prowadzić do niekontrolowanego przecieku wodoru do formacji przepuszczalnych lub nawet na powierzchnię. Z tego względu podczas prac cementacyjnych w otworach w kawernach solnych przeznaczonych do magazynowania wodoru najważniejszy jest wybór optymalnego składu zaczynu cementowego dostosowanego do specyfiki środowiska solnego. Podstawowym wymogiem przy opracowywaniu odpowiedniego zaczynu cementowego do zastosowania w kawernach solnych jest wykorzystanie wody zarobowej w postaci w pełni nasyconej solanki. Działanie to ma zapobiegać rozpuszczaniu lub ługowaniu soli z otaczającej formacji skalnej, co mogłoby nastąpić, gdyby do przestrzeni pierścieniowej zatłoczono niezawierający soli zaczyn cementowy.

## Podziemne magazynowanie wodoru

Podziemne magazynowanie energii jest obecnie uznawane za główny element współczesnego łańcucha dostaw energii, umożliwiający składowanie zróżnicowanych jej ilości przez dłuższy czas. Rozwiązanie to przyczynia się do szeregu istotnych korzyści: zwiększa stabilność sieci energetycznych, maksymalizuje udział odnawialnych źródeł energii (OZE), poprawia wydajność systemów energetycznych, chroni kopalne

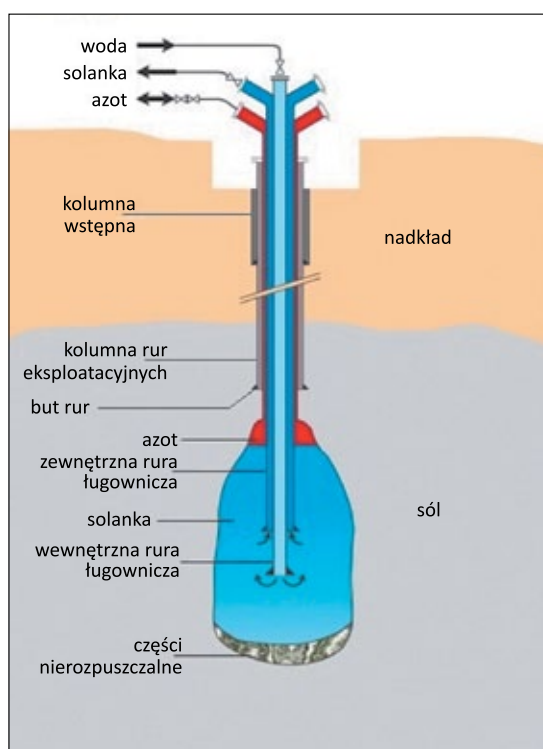
źródła energii oraz minimalizuje negatywny wpływ produkcji energii na środowisko (Delmastro i in., 2016; Zhang i in., 2016). Wyzwanie, jakie stawia rosnący udział energii odnawialnej w systemie, może zostać ułatwione dzięki wykorzystaniu wodoru. Stanowi on elastyczne narzędzie, umożliwiające integrację i zarządzanie wahającymi się dostawami energii elektrycznej pochodzącej z OZE. Wodór, jako wszechstronny nośnik, może być konwertowany na energię elektryczną lub ciepło, co czyni go wydajnym medium do transportu i magazynowania energii. Podziemne składowanie wodoru powinno zapewniać szerokie, komercyjne możliwości wykorzystania, w tym w przemyśle i transporcie (Audigane i in., 2014; Bai i in., 2014; Bünger i in., 2016; Lord i in., 2014; Panfilov, 2016).

Podziemne magazynowanie wodoru jest możliwe w głębokich strukturach geologicznych pod warstwami bardzo słabo przepuszczalnych skał nadkładu. Rozważa się trzy główne lokalizacje dla tego typu magazynów: kawerny solne, szcerpane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego oraz głębokie poziomy wodonośne (Bai i in., 2014; Iordache i in., 2014; Bünger i in., 2016; Such, 2020).

Kawerny solne to jedyna formacja, w przypadku której udowodniono zdolność do magazynowania czystego wodoru (Ugarte i in., 2023). Kawerny solne jako struktury do podziemnego przechowywania wodoru charakteryzują się szeregiem istotnych zalet. Najważniejsze atuty tych magazynów to m.in. możliwość osiągnięcia wysokiego stosunku mocy zatłaczania i odbioru wodoru do ich całkowitej pojemności. Ponadto magazyny solne zajmują również dużo mniejsze powierzchnie w porównaniu z innymi rozwiązaniami. Umożliwiają one także przeprowadzanie wielu cykli zatłaczania i odbioru gazu w skali jednego roku.

Podziemne kawerny solne to sztuczne komory powstające w wyniku wyługowania (rozpuszczenia) złóż soli pokładowej lub wysadów solnych. Komory te znajdują zastosowanie na całym świecie jako magazyny gazu ziemnego oraz produktów ropopochodnych. Sól posiada korzystne właściwości fizyczne predysponujące ją do podziemnego przechowywania wodoru. Mianowicie ściany kawern solnych są zasadniczo nieprzepuszczalne dla wodoru w trakcie całego okresu eksploatacji. Ponadto plastyczność materiału solnego zabezpiecza komory przed powstawaniem i rozszerzaniem się pęknięć, co chroni zbiornik przed utratą szczelności. Magazyny w kawernach solnych charakteryzują się dużą elastycznością w zakresie pojemności i mocy zatłaczania/odbioru wodoru. W jednym złożu

istnieje możliwość wylugowania wielu kawern, co pozwala na dopasowanie całkowitej pojemności magazynowej do bieżącego zapotrzebowania rynku. Budowa komory magazynowej rozpoczyna się od wykonania otworu wiertniczego, którego celem stanowi pobranie próbek skał (soli) i ustalenie docelowej głębokości komory. Następnie, do głębokości usytuowanej około 30 metrów powyżej planowanego stropu komory, instaluje się i cementuje rury okładzinowe. Kolejny etap to umieszczenie w otworze dwóch współśrodkowych kolumn rur ługowniczych, zakończonych na wylocie specjalną głowicą. Proces ługowania (tworzenia komory) polega na wtlaczaniu wody do otworu, co prowadzi do stopniowego rozpuszczania soli i jednoczesnego odbioru powstałej solanki. Aby zabezpieczyć strop komory przed przedwczesnym rozpuszczeniem, stosuje się medium izolujące (np. poduszkę węglowodorową). Ługowanie prowadzone jest od dna ku górze – osiąga się to poprzez stopniowe podnoszenie kolumny rur ługowniczych przy jednoczesnym utrzymywaniu warstwy izolacji stropu (rysunek 1).



**Rysunek 1.** Schemat tworzenia komory w warstwach solnych  
**Figure 1.** Scheme of creating a cavern in salt layers

### Charakterystyka zaczynów cementowych do podziemnych magazynów wodoru

Jednym z najważniejszych aspektów podziemnego magazynowania wodoru jest zapewnienie integralności odwiertu. Odwierty muszą wytrzymać ekstremalne warunki oraz różnorodne obciążenia przez cały okres użytkowania, zapobiegając jednocześnie potencjalnym wyciekom i korozji (Zhang i in.,

2016). Utrata szczelności odwiertu prowadziłyby do strat ekonomicznych, a nawet zagrażałyby zdrowiu i życiu ludzi (Simon i in., 2015).

Zatłaczany wodór może oddziaływać z płaszczem cementowym, potencjalnie wywołując zmiany we właściwościach petrofizycznych kamienia cementowego. Z tego względu najważniejsze jest zrozumienie interakcji między wodorem a uszczelnieniem odwiertu i konsekwencji dla degradacji cementu. Zastosowanie zaczynów cementowych o optymalnych właściwościach ma krytyczne znaczenie dla utrzymania integralności odwiertu i zapobiegania niekontrolowanym wyciekom wodoru. Wyniki laboratoryjnych eksperymentów badających wpływ wodoru na próbki cementu w symulowanych warunkach otworowych sugerują, że wodór nie powoduje znaczących zmian geochemicznych ani strukturalnych w badanych zaczynach. Przeprowadzone badania wskazują, że podczas UHS 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 w warstwach solnych wymaga zastosowania specjalnych zaczynów cementowych. Podstawowym wymogiem do sporządzenia odpowiednich receptur jest użycie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej. Zaczyn cementowy nasycony solą zawiera zazwyczaj około 37,2% soli w stosunku do masy wody (BWOW). Ten poziom nasycenia może wpływać na proces wiązania i wytrzymałość kamienia cementowego – sól może opóźnić lub przyspieszać wiązanie w zależności od warunków otworowych. Zapewnienie kompatybilności chemicznej zaczynu z solą jest najważniejsze, biorąc pod uwagę, że sól może zawierać minerały i zanieczyszczenia zdolne do interakcji. Niezbędny jest wybór zaczynu odpornego na te interakcje, aby zachować długoterminową integralność w środowisku solnym. Wraz ze wzrostem stężenia soli dobrą praktyką jest także stosowanie dodatków obniżających filtrację i upłynniających. Autorzy nielicznych publikacji opisują, że zaczyn cementowy stosowany do uszczelniania rur okładzinowych w kawernach solnych musi charakteryzować się dobrą przetłaczalnością i kompatybilnością z solanką. Ponadto kamień cementowy powinien wyróżniać się bardzo niską przepuszczalnością, dodatnimi zmianami objętości, bardzo dobrą przyczepnością do rur okładzinowych i soli (Bai i in., 2014; Buczyńska i in., 2017). Utwardzone kamienie cementowe powinny charakteryzować się również niską przepuszczalnością i podwyższoną odpornością na destrukcyjne oddziaływanie soli przez jak najdłuższy czas (Kędzierski i Rzepka, 2022, 2023, 2024, 2025).

Iorio i in. (2024) przeprowadzili badania mające na celu określenie przydatności zaczynu cementowego sporządzanego

na solance o pełnym nasyceniu do zastosowań w otworach wiertniczych dla podziemnego magazynowania wodoru w kavernach solnych. W ramach metodyki jako spoiwo wykorzystano cement wiertniczy klasy G. W celu optymalizacji właściwości reologicznych i wytrzymałościowych do mieszanki wprowadzono odpowiednie dodatki chemiczne: środki odpieniający, upłynniający, obniżający filtrację oraz dodatek poprawiający wytrzymałość na ściskanie. Sezonowanie próbek obejmowało 28 dni w łaźni termostatycznej w temperaturze 50°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Następnie stwardniałe próbki poddano 56-dniowej ekspozycji na oddziaływanie wodoru i azotu w autoklawie, w warunkach podwyższonego ciśnienia 150 bar i temperatury 50°C.

Testy wytrzymałościowe wykazały marginalny spadek wytrzymałości na ściskanie, który pozostawał w akceptowalnych progach dla infrastruktury magazynowania podziemnego. Równoczesne analizy chemiczne potwierdziły brak istotnych zmian w składzie cementu, co dowodzi jego wysokiej stabilności chemicznej.

Wnioski z badania jednoznacznie wskazują na potencjalną aplikowalność tego zaczynu cementowego w kontekście magazynowania wodoru, podkreślając jednocześnie, że kawerny w formacjach solnych mogą zapewnić zarówno składowanie na dużą skalę, jak i wymaganą integralność zbiornika.

### Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne mające na celu opracowanie nowych receptur zaczynów cementowych poprzez zastosowanie nanomateriałów w składach zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kavernach solnych były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB O/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)*.

Do receptur zaczynów cementowych wprowadzono różne rodzaje nanomateriałów (nanokrzemionka, wielościenne nanorurki węglowe, nanotlenek glinu oraz nanotlenek cynku). Proponowane nanomateriały zastosowano w różnym stężeniu, dzięki czemu można wykazać ich optymalną ilość. Dla badanych próbek wykonano kompleksowe badania parametrów świeżych zaczynów cementowych. Następnie wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach. Dla powstałych kamieni cementowych

przeprowadzono badanie porowatości kamienia cementowego po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance.

Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m<sup>3</sup>, ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. W badanym zaczynie cementowym jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Podczas przeprowadzonych badań zastosowano następujące środki: dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający, nanomateriały: nanokrzemionka (nano-SiO<sub>2</sub>), wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs), nanotlenek glinu (nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz nanotlenek cynku (nano-ZnO) oraz mikrocement i gips modelowy. Ilość poszczególnych składników zaczynu dodawano w stosunku do ilości cementu. Współczynnik w/c wynosił 0,60. Do solanki dodawano kolejno środki o przeznaczeniu technologicznym: odpieniający, upłynniający oraz obniżający filtrację. Nanokomponenty (nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-ZnO, nanorurki węglowe) dodawano do wody zarobowej i dyspergowano ją przy użyciu sonifikatora Sonics VC505 (amplituda 70%, czas 5 minut). 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 oznaczania szeregu parametrów technologicznych zaczynów cementowych, a mianowicie: gęstość zaczynu, właściwości reologiczne, czas gęstnienia, odstój wody, rozlewność, zmiany objętości, wytrzymałość na ściskanie oraz porowatość.

### Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań wytypowanych zaczynów cementowych o najkorzystniejszych parametrach technologicznych (oraz dokonano analizy porównawczej w odniesieniu do odpowiednio dobranego zaczynu bazowego).

W tabeli 1 zamieszczono siedem receptur zaczynów cementowych oznaczonych symbolami 1–7. Wszystkie zaczyny sporządzano na bazie solanki o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m<sup>3</sup>. W swym składzie zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający oraz mikrocement i gips modelowy. Zaczyny 2–4 w swoich składach zawierały nanokrzemionkę, zaś zaczyny 5–7 zawierały nanotlenek glinu. Zaczyny sporządzane były na osnowie cementu wiertniczego G. Zaczyn nr 1 to zaczyn bazowy, bez dodatku nanokomponentów. W tabeli 2 przedstawiono parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych.

Wytypowany do badań bazowy zaczyn cementowy nr 1 zawierający dodatek 10,0% mikrocementu i 10,0% gipsu

**Tabela 1.** Receptury testowanych zaczynów cementowych**Table 1.** Compositions of tested cement slurries

| Składniki w [%] bwoc*                          | Symbol zaczynu |          |          |          |          |          |          |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | Zaczyn 1       | Zaczyn 2 | Zaczyn 3 | Zaczyn 4 | Zaczyn 5 | Zaczyn 6 | Zaczyn 7 |
| Solanka NaCl o gęstości 1200 kg/m <sup>3</sup> | 60             | 60       | 60       | 60       | 60       | 60       | 60       |
| n-SiO <sub>2</sub>                             | –              | 0,1      | 0,3      | 0,5      | –        | –        | –        |
| n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | –              | –        | –        | –        | 0,5      | 1,0      | 3,0      |
| Dodatek odpieniający                           | 0,5            | 0,5      | 0,5      | 0,5      | 0,5      | 0,5      | 0,5      |
| Dodatek upłynniający                           | 0,5            | 0,5      | 0,5      | 0,5      | 0,5      | 0,5      | 0,5      |
| Dodatek antyfiltracyjny                        | 0,1            | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      |
| Mikrocement                                    | 10,0           | 10,0     | 10,0     | 10,0     | 10,0     | 10,0     | 10,0     |
| Cement wiertniczy klasy G                      | 0,1            | 0,15     | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,15     |
| Dodatek spęczniający                           | 5,0            | 5,0      | 5,0      | 5,0      | 5,0      | 5,0      | 5,0      |
| Gips modelowy                                  | 10,0           | 10,0     | 10,0     | 10,0     | 10,0     | 10,0     | 10,0     |

\* bwoc, tj. w stosunku do masy suchego cementu

modelowego posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W zaczynie zastosowano odpieniacz (0,5%), upłynniacz (0,5%), dodatek antyfiltracyjny (0,1%) oraz dodatek spęczniający (0,15%). Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 126,0 mPa·s, a granica płynięcia 4,8 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 220 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym w warunkach otworopodobnych zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 11,7 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 20,5 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 34,6%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 3,7% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 3,4% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 93,9% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 2 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,1% nanokrzemionki. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 99,0 mPa·s, a granica płynięcia 5,3 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 225 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 16,1 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 22,3 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 33,1%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,3% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 2,4% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,3% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 3 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,3% nanokrzemionki. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 115,5 mPa·s, a granica płynięcia 6,0 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 220 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 16,8 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 23,7 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 31,8%. 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 1,9% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,5% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 4 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,5% nanokrzemionki. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 118,5 mPa·s, a granica płynięcia 6,4 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 215 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 15,0 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 21,8 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach 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 1,9% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 94,2% całości porów.

**Tabela 2.** Parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zacinów cementowych

**Table 2.** Parameters of slurries and cement stones

| Oznaczany parametr   | Symbol zacinu |           |           |           |           |           |           |
|--|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|  | Zacznyn 1     | Zacznyn 2 | Zacznyn 3 | Zacznyn 4 | Zacznyn 5 | Zacznyn 6 | Zacznyn 7 |
| Gęstość zacinu cementowego [kg/m <sup>3</sup> ]  | 1920          | 1920      | 1920      | 1920      | 1920      | 1920      | 1920      |
| Rozlewność [mm]  | 230           | 220       | 215       | 240       | 210       | 240       | 200       |
| Odstój wody z zacinu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]                                   | 0,0           | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 0,0       |
| Lepkość plastyczna zacinu [Pa·s]   | 0,068         | 0,081     | 0,090     | 0,070     | 0,103     | 0,060     | 0,168     |
| Granica płynięcia zacinu [Pa]  | 3,8           | 5,8       | 7,2       | 3,1       | 7,0       | 3,4       | 12,0      |
| Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zacinu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [MPa]    | 19,4          | 21,3      | 24,6      | 25,1      | 26,0      | 25,8      | 23,7      |
| Porowatość stwardniałego zacinu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [%]                     | 35,6          | 34,7      | 33,7      | 34,1      | 33,1      | 33,7      | 31,9      |
| Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego [%] | 2,5           | 1,9       | 2,0       | 2,7       | 1,6       | 1,3       | 2,3       |
| Udział porów o średnicy od 100–10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego [%]  | 2,0           | 2,0       | 1,5       | 0,4       | 0,9       | 1,2       | 2,1       |
| Udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego [%]    | 95,5          | 96,1      | 96,5      | 96,9      | 97,5      | 97,5      | 95,6      |

Zacznyn cementowy nr 5 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zacinem bazowym dodano 0,5% nanotlenku glinu. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zacznyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zacinu wyniosła 147,0 mPa·s, a granica płynięcia 8,2 Pa. Zacznyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zacinu wyniosła 210 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych zacin) był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 17,4 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 23,1 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 31,2%. 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 0,7% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,6% całości porów.

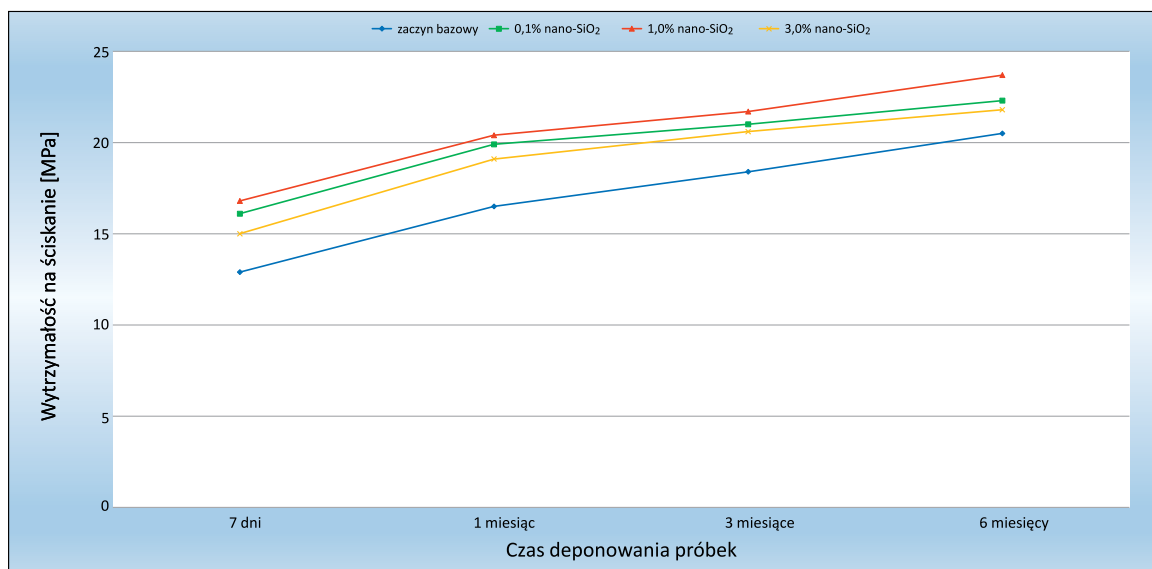
Zacznyn cementowy nr 6 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zacinem bazowym dodano 1,0% nanotlenku glinu. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zacznyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zacinu wyniosła 94,4 mPa·s, a granica płynięcia 11,2 Pa. Zacznyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zacinu wyniosła 210 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zacin był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 13,3 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 20,9 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 34,0%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,9% całkowitej ilości porów,

pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 3,6% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 93,5% całości porów.

Zacznyn cementowy nr 7 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zacinem bazowym dodano 3,0% nanotlenku glinu. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zacznyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zacinu wyniosła 168,0 mPa·s, a granica płynięcia 12,0 Pa. Zacznyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zacinu wyniosła 200 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zacin był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 15,6 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 23,7 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 31,9%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2,3% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 2,1% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,6% całości porów.

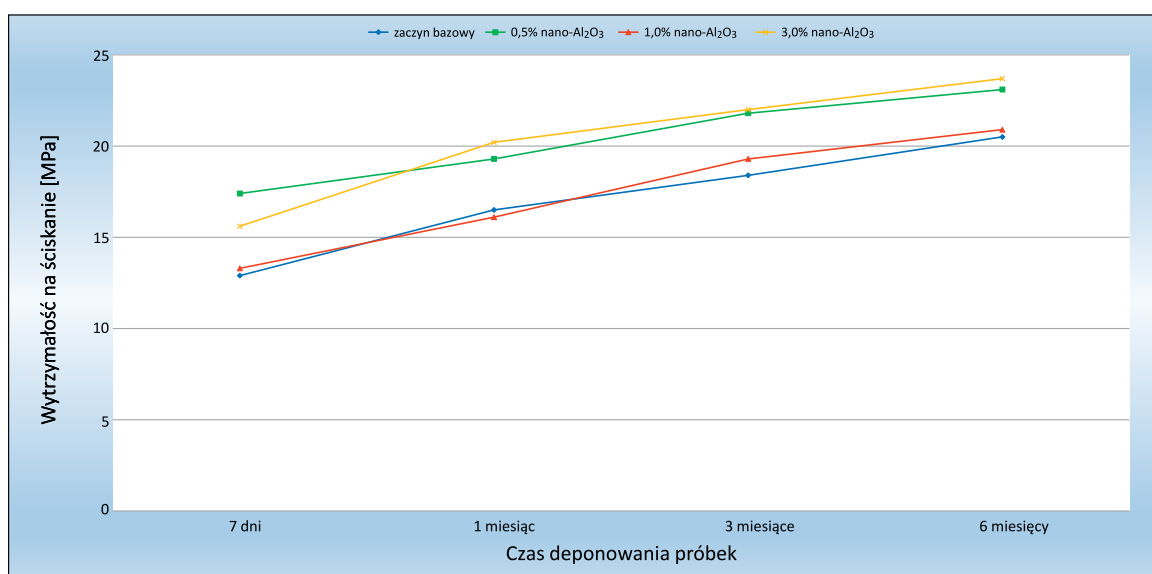
Na rysunku 2 i 3 przedstawiono porównanie zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach deponowania próbek z dodatkiem nanokrzemionki i nanotlenku glinu w porównaniu z próbką bazową.

W tabeli 3 zamieszczono siedem receptur zacinów cementowych z dodatkiem nanomateriałów oznaczonych symbolami 8–14. Wszystkie zacznyny sporządzano na bazie solanki o pełnym nasyceniu o gęstości 1200 kg/m<sup>3</sup>. W swym składzie zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający oraz mikro cement



**Rysunek 2.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach deponowania próbek z dodatkiem nano-SiO<sub>2</sub> w porównaniu z próbką bazową

**Figure 2.** Changes in compressive strength after 7 days and 1, 3 and 6 months of storage for samples containing nano-SiO<sub>2</sub> compared with the reference sample



**Rysunek 3.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach deponowania próbek z dodatkiem nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w porównaniu z próbką bazową

**Figure 3.** Changes in compressive strength after 7 days and 1, 3 and 6 months of storage for samples containing nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compared with the reference sample

i gips modelowy. Zaczyny 8–10 w swoich składach zawierały nanotlenek cynku, zaś zaczyny 11–14 zawierały wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs). Zaczyny sporządzane były na osnowie cementu wiertniczego G. W tabeli 4 przedstawiono parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych.

Zaczyn cementowy nr 8 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,01% nanotlenku cynku. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość

zaczynu wyniosła 120,0 mPa·s, a granica płynięcia 5,3 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 220 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 14,8 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 21,1 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 33,2%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 3,5% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około

**Tabela 3.** Receptury testowanych zaczynów cementowych

**Table 3.** Compositions of tested cement slurries

| Składniki w [%] bwoc *                         | Symbol zaczynu |          |           |           |           |          |           |
|--|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
|  | Zaczyn 8       | Zaczyn 9 | Zaczyn 10 | Zaczyn 11 | Zaczyn 12 | Zaczyn 1 | Zaczyn 14 |
| Solanka NaCl o gęstości 1200 kg/m <sup>3</sup> | 60             | 60       | 60        | 60        | 60        | 60       | 60        |
| n-ZnO  | 0,01           | 0,05     | 0,1       | –         | –         | –        | –         |
| MWCNT  | –              | –        | –         | 0,05      | 0,1       | 0,15     | 0,2       |
| Dodatek odpieniający                           | 0,5            | 0,5      | 0,5       | 0,5       | 0,5       | 0,5      | 0,5       |
| Dodatek upłynniający                           | 0,5            | 0,5      | 0,5       | 0,5       | 0,5       | 0,5      | 0,5       |
| Dodatek antyfiltracyjny                        | 0,1            | 0,1      | 0,1       | 0,1       | 0,1       | 0,1      | 0,1       |
| Mikrocement                                    | 10,0           | 10,0     | 10,0      | 10,0      | 10,0      | 10,0     | 10,0      |
| Cement wiertniczy klasy G                      | 100            | 100      | 100       | 100       | 100       | 100      | 100       |
| Dodatek spęczniający                           | 0,15           | 0,15     | 0,15      | 0,15      | 0,15      | 0,15     | 0,15      |
| Gips modelowy                                  | 10,0           | 10,0     | 10,0      | 10,0      | 10,0      | 10,0     | 10,0      |

\* bwoc, tj. w stosunku do masy suchego cementu

2,3% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 94,2% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 9 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,05% nanotlenku cynku. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 108,0 mPa·s, a granica płynięcia 5,3 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatkowymi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 225 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 16,3 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 22,1 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 32,7%. 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 2,3% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,5% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 10 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,1% nanotlenku cynku. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 106,5 mPa·s, a granica płynięcia 6,0 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatkowymi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 225 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 16,4 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 25,4 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 30,8%. 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 0,5% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 97,0% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 11 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,05% nanorurek węglowych. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 90,0 mPa·s, a granica płynięcia 4,3 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatkowymi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 230 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 12,1 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 20,6 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 34,3%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 3,4% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 3,4% całości. Najmniejsze pory o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 93,2% całości porów.

Zaczyn cementowy nr 12 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem bazowym dodano 0,1% nanorurek węglowych. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zaczynu wyniosła 93,0 mPa·s, a granica płynięcia 7,2 Pa. Zaczyn cementowy odznaczał się dodatkowymi zmianami objętości. Rozlewność zaczynu wyniosła 225 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 12,8 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 20,8 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 33,7%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 3,1% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 3,0% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 93,9% całości porów.

**Tabela 4.** Parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zacinów cementowych**Table 4.** Parameters of slurries and cement stones

| Oznaczany parametr   | Symbol zacinu |         |          |          |          |          |          |
|--|---------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | Zaczn 8       | Zaczn 9 | Zaczn 10 | Zaczn 11 | Zaczn 12 | Zaczn 13 | Zaczn 14 |
| Gęstość zacinu cementowego [kg/m <sup>3</sup> ]  | 1920          | 1930    | 1940     | 1920     | 1920     | 1920     | 1920     |
| Rozlewność [mm]  | 220           | 200     | 200      | 200      | 160      | 205      | 210      |
| Odstój wody z zacinu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]                                   | 0,0           | 0,0     | 0,0      | 0,0      | 0,0      | 0,0      | 0,0      |
| Lepkość plastyczna zacinu [Pa·s]   | 0,075         | 0,096   | 0,087    | 0,075    | 0,183    | 0,088    | 0,123    |
| Granica płynięcia zacinu [Pa]  | 7,7           | 12,0    | 13,9     | 17,5     | 19,7     | 7,9      | 10,1     |
| Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zacinu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [MPa]    | 22,5          | 21,3    | 24,6     | 25,1     | 26,0     | 25,8     | 23,7     |
| Porowatość stwardniałego zacinu cementowego po 6 miesiącach hydratacji [%]                     | 33,4          | 33,0    | 32,7     | 32,5     | 32,0     | 32,4     | 32,4     |
| Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego [%] | 2,0           | 1,9     | 2,6      | 2,2      | 2,5      | 2,8      | 1,9      |
| Udział porów o średnicy od 100–10 000 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego [%]  | 1,8           | 1,2     | 0,5      | 0,3      | 0,6      | 0,4      | 2,3      |
| Udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego [%]    | 96,2          | 96,9    | 96,9     | 97,5     | 96,9     | 96,8     | 95,8     |

Zaczn cementowy nr 13 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zacinem bazowym dodano 0,15% nanorurek węglowych. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zacinu wyniosła 114,0 mPa·s, a granica płynięcia 9,6 Pa. Zaczn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zacinu wyniosła 215 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 13,4 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 21,7 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 33,2%. 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 2,8% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,2% całości porów.

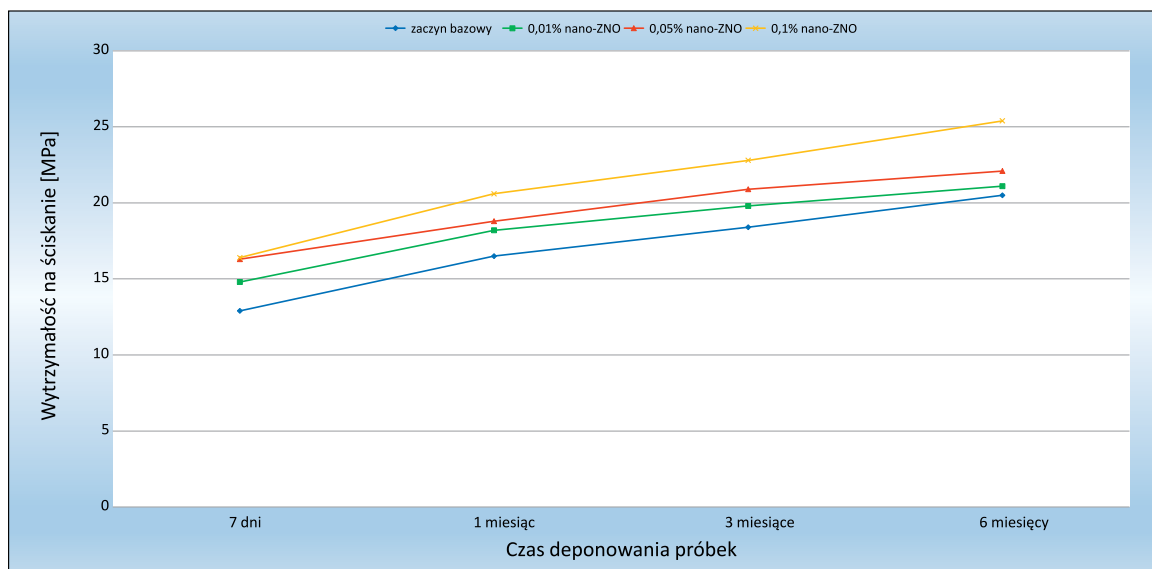
Zaczn cementowy nr 14 posiadał gęstość 1,92 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zacinem bazowym dodano 0,2% nanorurek węglowych. Odstój wody był zerowy (nie zanotowano wolnej wody). Zaczn charakteryzował się odpowiednią reologią, lepkość zacinu wyniosła 123,0 mPa·s, a granica płynięcia 10,1 Pa. Zaczn cementowy odznaczał się dodatnimi zmianami objętości. Rozlewność zacinu wyniosła 210 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach wynosiła 14,0 MPa, a po 6 miesiącach wzrosła do 22,3 MPa. Porowatość kamienia cementowego po 6 miesiącach wynosiła 32,4%. 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 2,3% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,8% całości porów.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono porównanie zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach deponowania próbek z dodatkiem nanotlenku cynku i wielościennych nanorurek węglowych w porównaniu z próbka bazową.

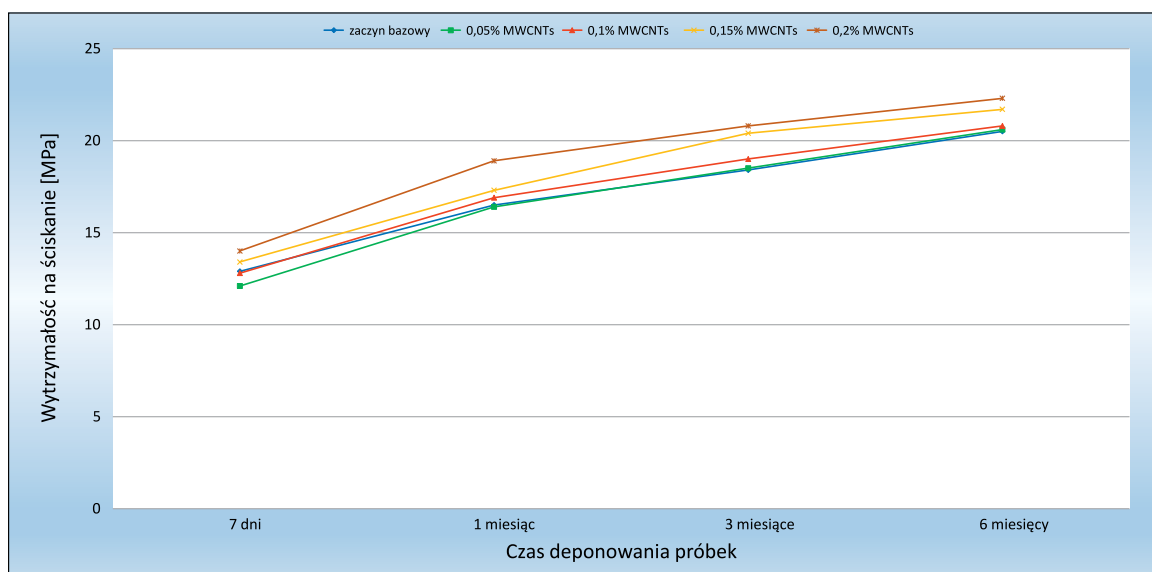
### Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących wpływu nanomateriałów (nanokrzemionka, nanotlenek glinu, nanotlenek cynku oraz wielościenne nanorurki węglowe) na właściwości płynnych i stwardniałych zacinów cementowych przeznaczonych do podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych. Badane próbki stwardniałych zacinów cementowych zostały poddane kondycjonowaniu w temperaturze 50°C w środowisku nasyconej solanki NaCl. Następnie wykonywano badania wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach. Dla powstałych kamieni cementowych przeprowadzono badanie porowatości kamienia cementowego po 6 miesiącach deponowania w nasyconej solance. Największą wartość wytrzymałości na ściskanie po 6 miesiącach deponowania próbek w solance uzyskano dla zacinu nr 10 z dodatkiem 0,1% nanotlenku cynku (25,4 MPa). W porównaniu do zacinu bazowego wartość wytrzymałości na ściskanie po 6 miesiącach wzrosła



**Rysunek 4.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach deponowania próbek z dodatkiem nano-ZnO w porównaniu z próbką bazową

**Figure 4.** Changes in compressive strength after 7 days and 1, 3 and 6 months of storage for samples containing nano-ZnO, compared with the reference sample



**Rysunek 5.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach oraz po 1, 3 i 6 miesiącach deponowania próbek z dodatkiem nanorurek węglowych w porównaniu z próbką bazową

**Figure 5.** Changes in compressive strength after 7 days and 1, 3 and 6 months of storage for samples containing carbon nanotubes, compared with the reference sample

o prawie 25%. Dla próbek z dodatkiem nanokrzemionki (0,3%) i nanotlenku glinu (3,0%) również uzyskano znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie – 23,7 MPa – wzrost o ponad 15%. Porowatości kamieni cementowych po 6 miesiącach deponowania w solance wynosiły od 34,6% (nr 1) do 30,8% (nr 10). Najlepsze rezultaty uzyskano dla zaczynów z dodatkiem nanotlenku cynku, następnie dla zaczynów z dodatkiem nanokrzemionki i nanotlenku glinu. Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) również wpłynęły na poprawę parametrów stwardniałych zaczynów cementowych, lecz

w niższym stopniu w porównaniu z pozostałymi nanomateriałami. W wyniku wykonanych testów można sformułować następujące wnioski:

- Badane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstożem wody (nie zanotowano wolnej wody).
- Wszystkie parametry opracowanych składów zaczynów uszczelniających w razie potrzeby można z powodzeniem regulować, zmieniając ilości procentowe zastosowanych dodatków.

- Zmiany objętościowe (pęcznienia) były dodatnie, a więc korzystne.
- Po 7 godzinach badań w konsystometrycznym ciśnieniowym (w warunkach otworopodobnych) zaczyn był płynny. Dzięki temu może być on bez problemu zatłoczony do otworu.
- Wszystkie badane próbki kamieni cementowych wraz z upływem czasu odznaczały się wzrostem wytrzymałości na ściskanie.
- Wprowadzenie nanomateriałów do receptur zaczynów cementowych wpłynęło pozytywnie na wzrost wytrzymałości na ściskanie kamieni cementowych.
- Dodatek nanokomponentów do receptur zaczynów cementowych wpłynął na spadek porowatości kamieni cementowych oraz zagęszczenie mikrostruktury matrycy cementowej.
- Wszystkie zbadane kamienie cementowe charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm wyniósł od 1,6% do 3,7% ilości wszystkich porów. Natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy kamienia cementowego wyniósł od 93,9% do 97,0%.

Dla wszystkich przebadanych zaczynów cementowych uzyskano korzystne parametry reologiczne oraz mechaniczne, toteż w praktyce przemysłowej wybór odpowiedniej receptury może być dokonywany z uwzględnieniem kryteriów ekonomicznych i dostępności stosowanych nanomateriałów.

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

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Zaczyny cementowe z dodatkiem nanomateriałów do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr archiwalny: DK-4100-15/2025, nr zlecenia: 0037/KW/2025/01.

## 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., 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*. <<https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-00968155>> (dostęp:....)
- 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 Europe featured at 81st EAGE Conference and Exhibition, London, England, UK, June 2019*. SPE-195555-MS. 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. *17<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM; Sofia, 2017*. DOI:10.5593/sgem2017H/15.
- 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. [W:] Ball M., Basile A., Veziroğlu T.N. (red.). *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, March 2023*. 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.2015.10.021.
- 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, May 2022*. 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. *57<sup>th</sup> U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Atlanta, Georgia, USA, June 2023*. DOI: 10.56952/ARMA-2023-0746.
- 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. DOI: 10.3303/CET2296052.
- 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, June 2024*. DOI: 10.2118/220096-MS.
- 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: 11071–11081. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.067.
- Kędzierski M., Rzepka M., 2022. Wstępne badania nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. *Nafta-Gaz*, 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*, 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*, 1: 3–11. DOI: 10.18668/NG.2024.01.01.
- Kędzierski M., Rzepka M., 2025. Wpływ temperatury na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych do podziemnego

- magazynowania wodoru w kawernach solnych. *Nafta-Gaz*, 4: 227–235. DOI: 10.18668/ng.2025.04.01.
- 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.
- Panfilov M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage. [W:] Gupta R.B., Basile A., Veziroğlu T.N. (red.). *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.
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 11: 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Ugarte E., Tetteh D., Salehi S., 2023. Experimental studies of well integrity in cementing during underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, D, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.037.
- 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. *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Adelaide, Australia, 17–19 October, 2022*. 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 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](mailto: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](mailto:marcin.rzepka@inig.pl)