

## Badania zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów

### Research of cement slurries for sealing casing strings in underground hydrogen storage facilities in depleted hydrocarbon reservoirs

Marcin Rzepka, Miłosz Kędzierski

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Prezentowany artykuł omawia zagadnienia dotyczące technologii zaczynów cementowych proponowanych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów. Do badań laboratoryjnych wytypowano dziesięć receptur zaczynów zawierających różne dodatki i domieszki (m.in. nanomateriały, tj. nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lateksy, polimery wielkocząsteczkowe). Badania receptur prowadzono w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 25 MPa, stosując w składach zaczynów domieszkę odpieniającą, upłynniającą, antyfiltracyjną oraz opóźniacz wiązania. Badania wykonywano na dwóch rodzajach cementów: portlandzkim CEM I 42,5 oraz wiertniczym klasy G. Określano parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych, badając: gęstość, odstój wody (wolną wodę), reologię, czasy gęstnienia, a także wytrzymałość na ściskanie, porowatość oraz szczelność rdzeni cementowych względem wodoru. Płynne zaczyny cementowe posiadały prawidłowe parametry technologiczne (były dobrze przetłaczalne w warunkach HPHT, a ich gęstości wynosiły 1,80–1,91 g/cm<sup>3</sup>). Wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zaczynów cementowych po okresie od 2 dni do 28 dni hydratacji, zwłaszcza w przypadku próbek z dodatkiem nanokomponentów, przyjmowały bardzo wysokie wartości (po 28 dniach przekraczając 40 MPa). Próbki kamieni cementowych posiadały bardzo niską zawartość porów kapilarnych, co ogranicza możliwość tworzenia się kanalików w płaszczu cementowym otworu wiertniczego. W większości próbek pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm) stanowiły zdecydowaną większość (powyżej 95–97%) ogólnej ilości porów występujących w matrycy cementowej. Najkorzystniejsze parametry technologiczne uzyskano w przypadku próbek zawierających nano-SiO<sub>2</sub> (nanokrzemionkę), a optymalny współczynnik wodno-cementowy dla takich zaczynów kształtował się na poziomie około 0,46–0,48 – w zależności od rodzaju zastosowanego cementu. Najniższe wartości przenikalności dla wodoru zanotowano dla receptur zawierających nanokrzemionkę (nano-SiO<sub>2</sub>). Receptury o najlepszych parametrach technologicznych, zawierające nanokomponenty (po wykonaniu szczegółowych testów), będą mogły znaleźć zastosowanie podczas uszczelniania rur okładzinowych w otworach wierconych w celu magazynowania wodoru.

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

**ABSTRACT:** The article presents issues related to the technology of cement slurries for sealing casing pipes in underground hydrogen storage facilities in depleted hydrocarbon reservoirs. Ten recipes of slurries containing various ingredients (including nanomaterials, i.e. nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, latexes, high-molecular polymers) were selected for laboratory tests. The tests were carried out at a temperature of 60°C and a pressure of 25 MPa, using defoaming, fluidizing, antifiltration admixtures and setting time retardant in the slurry compositions. The tests were carried out on two types of cement: Portland CEM I 42.5 and class G drilling cement. Technological parameters of fresh and hardened cement slurries were determined by examining the following: density, water retention (free water), rheology, thickening times as well as compressive strength, porosity and hydrogen tightness of cement cores. The liquid cement slurries had the correct technological parameters (they were well pumpable under HPHT conditions and their densities ranged from 1.80–1.91 g/cm<sup>3</sup>). The compressive strength of cement stones in the period from 2 days to 28 days of hydration, especially for samples with the addition of nanocomponents, was very high (after 28 days exceeding 40 MPa). The samples of cement stones had a very low content of capillary pores, which limits the possibility of forming channels in the cement sheath of the borehole. For most samples, the smallest pores (below 100 nm) accounted for the vast majority (over 95–97%) of the total number of pores in the cement matrix. The most favorable technological parameters were obtained for samples containing nano-SiO<sub>2</sub> (nanosilica) and the optimal water-cement ratio for such

---

Autor do korespondencji: M. Rzepka, e-mail: [marcin.rzepka@inig.pl](mailto:marcin.rzepka@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 04.01.2023 r. Zatwierdzono do druku: 07.04.2023 r.

slurries was around 0.46–0.48, depending on the type of cement used. The lowest hydrogen permeability values were obtained for formulations containing nanosilica (nano-SiO<sub>2</sub>). Recipes offering the best technological parameters, containing nanocomponents (after detailed tests), may be used when sealing casing pipes in holes drilled for hydrogen storage.

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

## Wprowadzenie

W najbliższych latach podziemne magazynowanie wodoru może stanowić jeden z ważniejszych elementów w polityce energetycznej w Europie i na świecie. Dotyczy to szczególnie planów, według których do około połowy XXI wieku powinna zostać zapewniona neutralność klimatyczna krajów zrzeszonych w Unii Europejskiej. Wytwarzanie wodoru przeznaczonego do magazynowania może się odbywać dzięki wykorzystaniu odnawialnych źródeł energii, jak również poprzez zastosowanie źródeł konwencjonalnych. Zmagazynowany wodór może być następnie używany m.in. do napędzania ekologicznych samochodów nowej generacji bądź też jako domieszka do gazu ziemnego w sieciach przesyłowych.

Podziemne magazynowanie wodoru stanowi zatem innowacyjną opcję zagospodarowania energii wytworzonej w okresie nadwyżki produkcji nad zapotrzebowaniem (Such, 2020). W celu bezpiecznego zmagazynowania wodoru należy zapewnić jak najwyższą szczelność całej infrastruktury magazynowej. Wiąże się to z koniecznością m.in. opracowania i doboru odpowiednich receptur zaczynów cementowych (o jak najniższej przepuszczalności), które po związaniu wytworzą szczelny płaszcz cementowy pomiędzy kolumną rur okładzinowych a ścianą otworu wiertniczego (Kędziński i Rzepka, 2022).

Jednym ze sposobów podziemnego magazynowania wodoru może być jego zatłaczanie do szcerpanych złóż ropy i gazu (Miziołek et al., 2022). Warstwy geologiczne przeznaczone do składowania wodoru muszą mieć odpowiednią porowatość i przepuszczalność, a skały nadkładu powinny zapewnić szczelność przed wyciekami gazu na powierzchnię. Zaletą takiego rozwiązania jest m.in. to, że właściwości geologiczne szcerpanych złóż są dobrze znane, a istniejące otwory i wyposażenie napowierzchniowe mogą być (przynajmniej w pewnym stopniu) ponownie wykorzystane.

Głównym wyznacznikiem szczelności stwardniałego zaczynu cementowego względem wodoru w warunkach otworowych jest ocena objętościowego natężenia przepływu wodoru przenikającego przez rdzeń związanego zaczynu cementowego. Im mniejsza jest wartość strumienia objętości, tym bardziej szczelny jest kamień cementowy wypełniający przestrzeń pierścieniową otworu wiertniczego.

W literaturze światowej (Lord et al., 2014) rozważanych jest kilka opcji geologicznego składowania wodoru, w tym

kawerny solne, warstwy wodonośne czy szcerpane złoża węglowodorów. Autorzy rozważają te możliwości, zwracając uwagę na aspekty techniczne i koszty tych przedsięwzięć. W innej publikacji (Flesch et al., 2018) autorzy analizują procesy zatłaczania wodoru do skały zbiornikowej (zwłaszcza piaskowca). Po wykonaniu analiz mikroskopowych, petrofizycznych i tomografii komputerowej stwierdzili możliwość magazynowania wodoru w skałach porowatych.

W opisie patentu US 2015/0152314 A1 *Cement Composition Comprising Nano-Platelets* z 2015 roku przedstawiono receptury zaczynów o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie, zmniejszonej przepuszczalności oraz ograniczonej penetracji gazu (w omawianym przypadku dwutlenku węgla) przez matrycę cementową. Receptury o polepszonych parametrach wykonano na bazie dodatku nanopłytek grafenowych. W publikacji Lysy'ego et al. (2021) autorzy przedstawiają symulacje numeryczne z sezonowania wodoru w podziemnych magazynach na złożu węglowodorów Norne na morzu w Norwegii. Omawiane są trzy różne miejsca do zatłaczania i przechowywania wodoru, tj. w strefie gazowej, ropnej oraz wodnej. Autorzy omawiają różne warianty pracy magazynu (wtłaczania i zatłaczania wodoru). W strefie gazowej podczas magazynowania wodoru uzyskano końcowy współczynnik odzysku na poziomie 87%. Autorzy nie zalecają deponowania wodoru w strefie wodonośnej ze względu na niższy końcowy współczynnik odzysku, wynoszący jedynie 49%. W europejskim patencie EP 1 939 264 B1 *Low permeability cement systems for steam injection application* z dnia 27.12.2006 omówiono receptury zaczynów cementowych o obniżonej przepuszczalności. Autorzy patentu podkreślają, że ilość porów kapilarnych decyduje w znacznym stopniu o trwałości matrycy cementowej. Pory kapilarne to puste przestrzenie niewypełnione przez stałe produkty hydratacji cementu, znajdujące się w utwardzonej matrycy cementowej. Aby zapobiec komunikacji między poszczególnymi porami, przepuszczalność matrycy nie powinna przekraczać 0,1 mD. Dlatego w INiG – PIB opracowywano receptury cementowe zawierające cząstki stałe, które wypełnią makropory, aby zmniejszyć ich wzajemne połączenia i zredukować przepuszczalność związanego zaczynu cementowego.

Brak jest w literaturze informacji z praktyki przemysłowej dotyczących rodzajów zaczynów cementowych, jakie mogą być stosowane do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru. Standardowe zaczyny

cementowe oprócz cementu i wody zawierają zwykle domieszki: upłynniające, gaszące pianę, przeciwfiltracyjne, regulujące czas wiązania czy też spęczniające. Typowe rozwiązania mogą jednak nie zapewnić odpowiedniej szczelności płaszcza cementowego (przez związany zaczyn cementowy może następować przenikanie wodoru, którego rozmiary cząsteczek są niewielkie). Wiąże się to z istnieniem ryzyka wystąpienia niekontrolowanych migracji wodoru z magazynu na powierzchnię ziemi. Dlatego też w artykule omówiono zaczyny cementowe opracowywane w latach wcześniejszych w INiG – PIB i zbadano je pod kątem możliwości zastosowania podczas uszczelniania rur okładzinowych w otworach wierconych w celu magazynowania wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów.

W literaturze światowej po roku 2010 opublikowano dość znaczną liczbę artykułów naukowych, w których opisano możliwości wykorzystania różnego rodzaju nanomateriałów w przemyśle naftowym i wydobywczym. Najczęściej wykorzystywanym materiałem w nanotechnologii jest nanokrzemionka – nano-SiO<sub>2</sub> (Patil i Deshpande, 2012; Li et al., 2013; Biricik i Sarier, 2014; Bayanak et al., 2020). Stwardniały zaczyn cementowy wzbogacony o dodatek nano-SiO<sub>2</sub> cechuje się gęściej upakowaną strukturą oraz równomiernym rozproszeniem cząsteczek nanokrzemionki na powierzchni produktów hydratacji (Dębińska et al., 2016, Rzepka i Kędziński, 2019). Ponadto zawartość portlandytu jest mniejsza niż w przypadku czystego cementu (co wpływa na poprawę trwałości matrycy i zwiększa jej odporność korozyjną). Ostatnio pojawiły się publikacje dotyczące możliwości zastosowania w recepturach cementowych nanotlenku glinu (nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Hadi i Ameer (2017) po przeprowadzaniu analiz laboratoryjnych podkreślali wysokie zalety takich zaczynów, zwracając szczególnie uwagę na poprawę wytrzymałości mechanicznej (Rzepka i Kędziński, 2020). Zwiększenie wytrzymałości kamienia cementowego po zastosowaniu nanomateriałów może mieć następujący przebieg:

- nanocząsteczki działają jako jądra/nukleony mocno wiążące się z hydratami cementu, sprzyjając hydratacji cementu;
- nanocząsteczki mogą zapobiegać wzrastaniu dużych kryształków, takich jak Ca(OH)<sub>2</sub>;
- nanocząsteczki i małe aglomeraty mogą wypełnić pory w stwardniałym zaczynie cementowym (podobnie jak pył krzemionkowy), zwiększając tym samym jego wytrzymałość.

Kamień cementowy wzbogacony o dodatek nanomateriałów cechuje się zatem gęściej upakowaną strukturą ziaren w porównaniu z kamieniem powstałym z zaczynu konwencjonalnego. Koncentracja nanomateriałów w zależności od ich rodzaju może wynosić od kilku dziesiątych procenta do około 3% w stosunku do masy cementu.

Do blokowania migracji mediów płynnych (zwłaszcza gazu) stosuje się również wprowadzanie do receptury cementowej

różnego rodzaju dodatków polimerowych (Tavares et al., 2013; Velayati et al., 2015). Przykładowo użycie dodatku polimerowego w postaci lateksu blokuje powstawanie kanałów gazowych w czasie wiązania poprzez spajanie (łączenie) mikropęknięć w stwardniejącym zaczynie cementowym. Lateks, który jest wodną dyspersją kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących, stosuje się jako mleczną zawiesinę w postaci bardzo małych sferycznych cząsteczek polimerowych. Wpływa on na zmniejszenie przepuszczalności, redukuje kurczliwość oraz zwiększa elastyczność stwardniałego zaczynu cementowego. W systemach cementowych modyfikowanych za pomocą lateksu jego cząsteczki tworzą rodzaj plastycznej błony, otaczającej i okrywającej fazę CSH. Dodatkowymi korzystnymi cechami zaczynów modyfikowanych lateksem jest ich bardzo niska filtracja, wyjątkowo korzystne parametry reologiczne oraz niska porowatość i przepuszczalność dla gazu. Lateks stosuje się w zaczynach w zależności od potrzeb w ilości od około 10% do 18% w stosunku do masy cementu. Innym dodatkiem polimerowym zapobiegającym powstawaniu kanałów gazowych w czasie wiązania zaczynu cementowego jest polimer wielkocząsteczkowy o symbolu GS. Polimer ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, może być używany z cementem portlandzkim, żuźlowym i pucolanowym, również w zaczynie cementowym zarabianym solanką. Według danych literaturowych zalecana koncentracja tego polimeru w zaczynach zapobiegających migracji gazu wynosi od 4% do 10% w stosunku do masy cementu.

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

Badania laboratoryjne zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów były prowadzone w INiG – PIB w Zakładzie Technologii Wiercenia.

Pomiary wykonywano zgodnie z normami: PN-EN ISO 10426-1:2010 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 1: Specyfikacja* oraz PN-EN ISO 10426-2:2006 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych*.

W badaniach laboratoryjnych wykonano testy w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 25 MPa dla dziesięciu receptur zaczynów cementowych (tabela 1). Badane receptury zawierały między innymi dodatki polimeru wielkocząsteczkowego o symbolu GS, lateksu wiertniczego oraz nanotlenków glinu i krzemu. Wykonano również badania tzw. czystych zaczynów

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

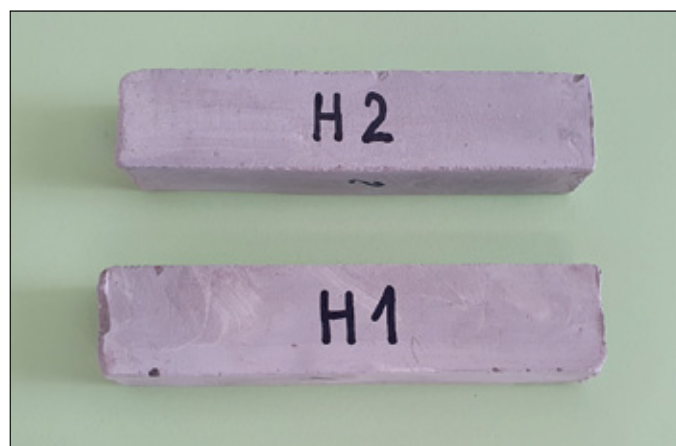
Oznaczenie składu	Główne składniki zaczynu cementowego w % w stosunku do masy cementu							
	woda	nano-SiO <sub>2</sub>	nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lateks	polimer GS	mikro CEM	CEM I 42,5	CEM G
H01	0,50	–	–	–	7	5	100	–
H02	0,48	–	0,5	–	–	5	100	–
H03	0,47	–	–	LW – 10	–	10	100	–
H04	0,49	–	–	LZ – 10	–	20	–	100
H05	0,48	–	–	–	7	5	–	100
H06	0,46	–	0,5	–	–	5	–	100
H07	0,48	0,3	–	–	–	5	100	–
H08	0,44	–	–	–	–	–	100	–
H09	0,44	–	–	–	–	–	–	100
H10	0,46	0,3	–	–	–	5	–	100

Oznaczenia: LW – lateks wiertniczy krajowy, LZ – lateks wiertniczy zagraniczny, polimer GS – polimer wielocząsteczkowy, mikro CEM – mikroce-ment (mielony cement portlandzki), CEM I 42,5 – cement portlandzki CEM I 42,5, CEM G – cement wiertniczy G. Ponadto do wszystkich zaczynów wprowadzano KCl w ilości 3% w stosunku do masy wody zarobowej. Do zaczynów wprowadzano również domieszkę odpieniającą (w ilości około 0,3–0,5%), upłynniacz (około 0,2–0,5%), domieszkę antyfiltracyjną (około 0,1–0,2%) oraz opóźniacz wiązania (około 0,15%).

cementowych (bez dodatków polimerów czy nanokomponentów). Receptury sporządzano na bazie cementów: wiertniczego klasy G i portlandzkiego CEM I 42,5.

Do zaczynów o symbolach H01 oraz H05 wprowadzano polimer wielkocząsteczkowy GS w ilości 7% dodawany wagowo w stosunku do masy cementu. Zaczyn H01 (o gęstości 1,82 g/cm<sup>3</sup>) sporządzony był na bazie cementu portlandzkiego, natomiast zaczyn H05 (o gęstości 1,88 g/cm<sup>3</sup>) – na bazie cementu wiertniczego G. W obydwu zaczynach zastosowano również po 5% mikrocementu (wagowo w stosunku do masy cementu). Czasy, po których uzyskano konsystencję 30 Bc, w przypadku obydwu zaczynów przekraczały 3 h, a czasy, po których uzyskano 100 Bc, były dłuższe niż 4 h. Zaczyny oznaczone symbolami H03 i H04 posiadały w swych składach lateksy (do zaczynu H03, na bazie cementu CEM I 42,5, użyto lateksu krajowego, natomiast do zaczynu H04, na bazie cementu G, wprowadzono lateks zagraniczny). W zaczynach występował też mikroce-ment. Gęstość zaczynu H03 wynosiła 1,80 g/cm<sup>3</sup>, konsystencję 30 Bc zaczyn uzyskał po około 3 h, a 100 Bc – po 3 h 40 min. Zaczyn H04 posiadał nieco wyższą gęstość (1,85 g/cm<sup>3</sup>), jego konsystencja po około 3½ h wynosiła 30 Bc, a po 4 h 21 min – 100 Bc. Kolejne zaczyny, o symbolach H02 i H06, sporządzano, stosując nanotlenek glinu (nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w ilości 0,5% (wagowo w stosunku do masy cementu). Do zaczynów wprowadzano również 5% mikrocementu (wagowo w stosunku do masy cementu). W zaczynie H02, na bazie cementu CEM I 42,5, odnotowano gęstość zaczynu wynoszącą 1,85 g/cm<sup>3</sup>, a czas gęstnienia 30 Bc i 100 Bc wynosił odpowiednio 3 h 18 min i 4 h 22 min. Zaczyn H06, na bazie cementu G, posiadał gęstość 1,90 g/cm<sup>3</sup>, a receptura uzyskała konsystencję 30 Bc po 3 h 32 min i 100 Bc po około 4 h 49 min. W zaczynach

H07 i H10 zastosowano nanomateriały w postaci 0,3% nano-krzemionki (nano-SiO<sub>2</sub>). Zaczyny dodatkowo zawierały po 5% mikrocementu. W przypadku zaczynu H07, na bazie cementu portlandzkiego, uzyskano ciężar wynoszący 1,86 g/cm<sup>3</sup> (czas gęstnienia wynosił 2 h 50 min – 30 Bc oraz 3 h 53 min – 100 Bc). Zaczyn H10, na bazie cementu wiertniczego, posiadał gęstość 1,91 g/cm<sup>3</sup>. Konsystencję 30 Bc zaczyn osiągnął po około 3 h, a 100 Bc – po około 4 h. Ostatnią serię badawczą przeprowadzono dla receptur H08 i H09, czyli tzw. czystych zaczynów cementowych. Zaczyn H08, na bazie cementu CEM I 42,5, posiadał gęstość 1,86 g/cm<sup>3</sup>, a jego czas gęstnienia wynosił: 30 Bc – około 3 h i 100 Bc – około 3½ h. W przypadku receptury H09, na bazie cementu wiertniczego, otrzymano gęstość 1,91 g/cm<sup>3</sup> i czas gęstnienia odpowiednio: 30 Bc – 3 h 9 min oraz 100 Bc – 3 h 35 min.

**Rysunek 1.** Przykładowe próbki stwardniałych zaczynów cementowych przeznaczone do badań wytrzymałościowych**Figure 1.** Samples of hardened cement slurries for strength tests



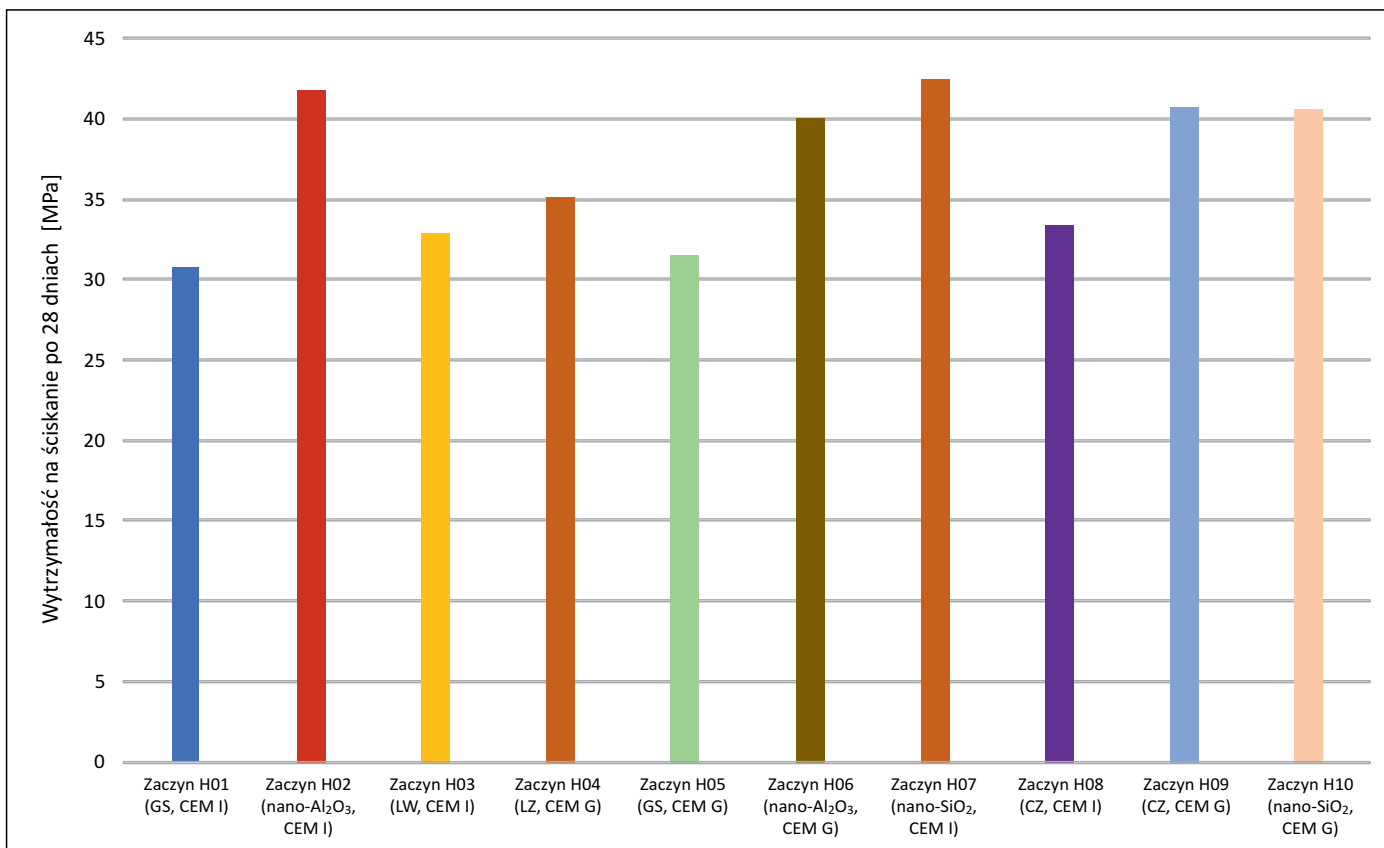
**Rysunek 2.** Przykładowe próbki (rdzenie) stwardniałych zaczynów cementowych przeznaczonych do badań szczelności względem wodoru

**Figure 2.** Samples (cores) of hardened cement slurries for hydrogen permeability tests

Po utwardzeniu próbek płynnych zaczynów cementowych w temperaturze 60°C wykonano próbki kamieni o symbolach od H01 do H10 (do badań wytrzymałości na ściskanie i szczelności dla wodoru). Na okruskach kamieni cementowych przeprowadzono także pomiary porowatości. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono uzyskane próbki stwardniałych zaczynów cementowych (belki i rdzenie cementowe).

Wytrzymałość na ściskanie badano po okresie 28 dni hydratacji. Wyniki zestawiono w końcowych kolumnach tabeli 2 i na rysunku 3. W ostatnim okresie badawczym (tj. po 28 dniach) najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla próbek zawierających nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz dla czystego zaczynu na bazie cementu G. W przypadku wszystkich tych próbek po 28 dniach wytrzymałość na ściskanie przekraczała 40 MPa. Nieco niższe wartości zanotowano dla zaczynów zawierających lateks wiertniczy (po 28 dniach wynosiły one około 33–35 MPa). Podobną wartość wytrzymałości na ściskanie (około 33 MPa po 28 dniach) uzyskała próbka tzw. czystego zaczynu na bazie cementu portlandzkiego. Najniższe wytrzymałości na ściskanie stwierdzono w przypadku próbek z dodatkiem polimeru GS (wynosiły one około 30–31 MPa po 28 dniach hydratacji).

Badania porowatości wykonano po okresie 28 dni hydratacji (tabela 3). Wartości porowatości ogólnej dla testowanych kamieni cementowych w zdecydowanej większości przypadków zawierały się w przedziale od około 26% do 32% (jedynie dla dwóch próbek, H01 i H05, z dodatkiem polimeru GS zanotowano wyższą porowatość, wynoszącą odpowiednio około 34% i 37%). Najniższą porowatość otrzymano w przypadku próbek zawierających nanododatki (H07 i H10 z nano-SiO<sub>2</sub> oraz H02 i H06 z nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a także próbki H04, zawierającej lateks.



**Rysunek 3.** Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po 28 dniach hydratacji dla testowanych próbek kamieni cementowych

**Figure 3.** Compressive strength [MPa] after 28 days of hydration for the tested cement stone samples

**Tabela 2.** Parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych określone w temperaturze 60°C**Table 2.** Parameters of cement slurries and stones tested at 60°C

Oznaczenie składu	Główne parametry zaczynu i kamienia cementowego								
	gęstość	odstój wody	lepkość plastyczna	granica płynięcia	konsystencja 30 Bc	konsystencja 100 Bc	WS <sub>2</sub>	WS <sub>7</sub>	WS <sub>28</sub>
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]	[mPa·s]	[Pa]	[h-min]	[h-min]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
H01	1,82	0,0	135,0	18,2	3-03	4-27	25,0	27,1	30,8
H02	1,85	0,0	85,5	21,8	3-18	4-22	29,5	37,7	41,8
H03	1,80	0,0	76,5	5,0	2-59	3-40	22,5	27,0	32,9
H04	1,85	0,0	73,5	5,0	3-35	4-21	27,6	30,6	35,1
H05	1,88	0,0	184,5	31,0	3-11	4-19	19,9	25,1	31,5
H06	1,90	0,0	177,0	28,8	3-32	4-49	29,6	31,2	40,1
H07	1,86	0,0	69,0	15,4	2-50	3-53	30,1	37,2	42,5
H08	1,86	0,0	118,5	15,1	3-02	3-28	22,5	25,1	33,4
H09	1,91	0,0	102,0	18,7	3-09	3-35	26,8	32,3	40,8
H10	1,91	0,0	70,5	6,5	3-07	3-59	32,5	34,9	40,6

**Tabela 3.** Wyniki badań porowatości dla testowanych próbek kamieni cementowych**Table 3.** Results of porosity tests for the tested samples of cement stones

Oznaczenie składu	Porowatość ogólna po 28 dniach [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów [%]		
		>10000 nm	10000–100 nm	<100 nm
H01	37,02	2,8	2,5	94,7
H02	28,46	2,1	2,1	95,8
H03	31,19	1,8	0,5	97,7
H04	29,15	2,0	2,5	95,5
H05	34,68	1,6	0,4	98,0
H06	26,97	3,3	2,6	94,1
H07	27,83	2,2	1,6	96,2
H08	30,02	2,0	1,1	96,9
H09	32,29	2,3	2,4	95,3
H10	26,11	2,4	1,2	96,4

**Tabela 4.** Wyniki badań objętościowego natężenia przepływu wodoru przez rdzenie cementowe**Table 4.** Results of research on hydrogen volumetric flow rate through cement cores

Oznaczenie składu (numer rdzenia)	Długość rdzenia	Wydatek przepływu, $q$	Objętościowe natężenie przepływu w stosunku do powierzchni, $Q$
	[mm]	[m <sup>3</sup> /h]	[m <sup>3</sup> /h/m <sup>2</sup> ]
H01	59,35	0,00846	17,73
H02	59,00	0,00348	7,29
H03	58,55	0,00468	9,81
H04	57,85	0,00546	11,44
H05	61,35	0,00438	9,18
H06	61,35	0,00420	8,80
H07	58,40	0,00186	3,90
H08	58,25	0,00414	8,68
H09	59,20	0,00282	5,91
H10	56,65	0,00192	4,02

Porowatości ogólne próbek dla tych receptur były niższe od 30% (zaznaczono je w tabeli kolorem zielonym).

Na uwagę zasługują także niezwykle korzystne parametry mikrostruktury powstałej z testowanych zaczynów cementowych. W analizowanych próbkach w większości przypadków udział największych porów, o średnicy powyżej 10 000 nm, w całej matrycy kamienia cementowego wynosił zaledwie około 2%, natomiast udział porów najmniejszych, o średnicy poniżej 100 nm, aż około 95–98%. Można zatem powiedzieć, że matryce cementowe powstałe po utwardzeniu zdecydowanej większości testowanych zaczynów cementowych są wyjątkowo szczelne.

### Badania szczelności względem wodoru dla rdzeni cementowych

Badania szczelności względem wodoru dla rdzeni cementowych prowadzono w INiG – PIB w Zakładzie Badań Złóż Ropy i Gazu. Wyniki badań próbek zamieszczono w tabeli 4. Testy wykonywano na rdzeniach o wysokości około 58–61 mm i średnicy 2,54 mm. Dla testowanych próbek podano wydatek przepływu  $q$  [ $\text{m}^3/\text{h}$ ], a także wydatek przepływu  $Q$  wyrażony w stosunku do powierzchni [ $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ ]. Najniższe wydatki przepływu (nieprzekraczające  $0,002 \text{ m}^3/\text{h}$ ) uzyskano dla rdzeni zawierających w swym składzie nano-SiO<sub>2</sub> (nanokrzemionkę), tj. H07 i H10.

### Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych zaczynów i kamieni cementowych można podsumować w sposób następujący:

1. Testowane zaczyny cementowe posiadały gęstość w przedziale od  $1,80 \text{ g}/\text{cm}^3$  do  $1,91 \text{ g}/\text{cm}^3$ .
2. Odstój wody z zaczynów był zerowy (zaczyny nie wykazywały wolnej wody).
3. Czasy gęstnienia zaczynów można było regulować powszechnie dostępnym środkiem opóźniającym. Podczas badań używano opóźniacza wiązania w postaci modyfikowanych związków lignosulfonianów. Czasy gęstnienia regulowano w zależności od potrzeb od wartości około 3½ godziny do około 4½ godziny.
4. Najkorzystniejsze parametry technologiczne uzyskano dla próbek zawierających 0,3% nano-SiO<sub>2</sub> (nanokrzemionki). Optymalny współczynnik wodno-cementowy dla takich zaczynów kształtował się na poziomie około 0,46–0,48 w zależności od rodzaju zastosowanego cementu.
5. Wytrzymałości na ścislenie kamieni cementowych w okresie od 2 dni do 28 dni hydratacji, zwłaszcza w przypadku

próbek z dodatkiem nanokomponentów, przyjmowały bardzo wysokie wartości (często w końcowym okresie badawczym przekraczając 40 MPa).

6. Próbkami kamieni cementowych posiadały bardzo niską (około 2%) zawartość porów kapilarnych, mogących tworzyć kanaliki dla przepływu przez płaszcz cementowy w otworze wiertniczym. Pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm) stanowiły zdecydowaną większość (powyżej 95–97%) ogólnej ilości porów występujących w matrycy cementowej. Najniższą porowatość ogólną mają próbki zawierające nanoglin, nanokrzemionkę i lateks. Świadczy to o bardzo zbitej mikrostrukturze testowanych receptur.
7. Objętościowe natężenia przepływu wodoru przez badane próbki kamieni cementowych były niskie (w granicach  $0,005$ – $0,002 \text{ m}^3/\text{h}$ ). Najniższe wartości strumienia objętości (poniżej  $0,002 \text{ m}^3/\text{h}$ ) zanotowano w przypadku receptur zawierających nanokrzemionkę (nano-SiO<sub>2</sub>).

Najlepsze parametry technologiczne płynnych i stwardniałych zaczynów cementowych uzyskano dla receptur zawierających nanokrzemionkę (nano-SiO<sub>2</sub>). Receptury te (po wykonaniu szczegółowych testów) będą mogły znaleźć zastosowanie podczas uszczelniania rur okładzinowych w otworach wierconych w celu magazynowania wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur okładzinowych w podziemnych magazynach wodoru w szcerpanych złożach węglowodorów*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0028/KW/2022, nr archiwalny: DK-4100-0016/2022.

### Literatura

- Bayanak M., Zarinabadi S., Shahbazi K., Azimi A., 2020. Reduction of fluid migration in well cement slurry using nanoparticles. *Oil Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 75(67): 15. 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: 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.
- Flesch S., Pudlo D., Albrecht D., Jacob A., Enzmann F., 2018. Hydrogen underground storage – Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45): 20822–20835. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.112.
- 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.
- Kędzierski M., Rzepka M., 2022. Wstępne badania nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego

- magazynowania wodoru w kawernach solnych. *Nafta-Gaz*, 78(2): 120–127. DOI: 10.18668/NG.2022.02.04.
- Li L., Yuan X., Sun J., Xu X., Li S., Wang L., 2013. Vital role of nanotechnology and nanomaterials in the field of oilfield chemistry. *International Petroleum Technology Conference, Beijing, China*. DOI: 10.2523/IPTC-16401-MS.
- 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.
- Lysy M., Fernø M., Ersland G., 2021. Seasonal hydrogen storage in a depleted oil and gas field. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(49): 25160–25174. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.030.
- Miziołek M., Filar B., Kwiloz 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.
- 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. *OTC Brasil, Rio de Janeiro, Brazil*. DOI: 10.4043/24420-MS.
- Velayati A., Kazemzadeh E., Soltanian H., Tokhmechi B., 2015. Gas migration through cement slurries analysis: A comparative laboratory study. *Internal Journal of Mining and Geo-Engineering*, 49(2): 281–288. DOI: 10.22059/ijmge.2015.56113.

### Akty prawne i dokumenty normatywne

- Patent EP 1 939 264 B1 Low permeability cement systems for steam injection application z dnia 27.12.2006.
- Patent US 2015/0152314 A1 Cement Composition Comprising Nano-Platelets z dnia 4.06.2015.
- PN-EN ISO 10426-1:2010 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 1: Specyfikacja.
- PN-EN ISO 10426-2:2006 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych.



Dr inż. Marcin RZEPKA  
Kierownik Laboratorium Zaczynów Uszczelniających  
Zakład 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

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU PODZIEMNEGO MAGAZYNOWANIA GAZU

- analiza struktur geologicznych złóż gazu ziemnego, ropy naftowej oraz obiektów zawodniczych, pod kątem możliwości ich przekształcenia w PMG;
- szczegółowa analiza warunków geologiczno-złożowych, ocena dotychczasowej eksploatacji złoża, warunków hydrodynamicznych, zdolności wydobywczych odwiertów;
- ocena stanu technicznego istniejącej infrastruktury w aspekcie jej wykorzystania w pracy PMG;
- wykonywanie cyfrowych modeli geologicznych PMG, złóż gazu ziemnego i ropy naftowej;
- wykonywanie projektów budowy PMG;
- analiza dotychczasowej pracy istniejących PMG w celu optymalizacji parametrów dalszej eksploatacji magazynów na bazie symulacji komputerowej;
- opracowanie projektów prac geologicznych, dotyczących poszukiwania i rozpoznawania złóż gazu ziemnego i ropy naftowej;
- opracowanie dokumentacji geologicznych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego;
- opracowanie programu optymalnej eksploatacji złoża, wydajności poszczególnych odwiertów, tempa szcerpywania itp.

