

## Badania nad opracowaniem zacinów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych

### Research on the development of cement slurries for underground hydrogen storage in salt caverns

Miłosz Kędzierski, Marcin Rzepka

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Artykuł przedstawia wyniki badań nad opracowaniem zacinów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. Receptury cementowe opracowane zostały w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Laboratorium Zacinów Uszczelniających. Badania przeprowadzono dla temperatury 45°C i ciśnienia 10 MPa. W badanych zacinach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1,2 g/cm<sup>3</sup> ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki: mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. W przypadku każdego zacinu cementowego wykonywano badania parametrów technologicznych, takich jak: właściwości reologiczne, gęstość, rozlewność, odstój wody oraz czas gęstnienia zacinu. Przeprowadzono również badania wytrzymałości na ścislenie po 2 dniach oraz po 3, 5 i 8 miesiącach, a także pomiar porowatości stwardniałych zacinów cementowych po 8 miesiącach deponowania we w pełni nasyconej solance. Na opracowanych zacinach wykonano również badanie szczelności stwardniałego zacinu cementowego dla wodoru. Opracowane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstojem wody. Gęstości zacinów cementowych wahały się w przedziale od 1900 kg/m<sup>3</sup> do 1910 kg/m<sup>3</sup>. Wszystkie zbadane stwardniałe zaczyny cementowe charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm wyniósł od 1,9% do 2,5% ilości wszystkich porów. Natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zacinu cementowego wyniósł od 95,9% do 96,9%. Średni strumień objętości przepływu wodoru przez stwardniały zacin cementowy miał wartość od 0,686 cm<sup>3</sup>/min do 6,85 cm<sup>3</sup>/min. Dla ustabilizowanych wartości strumienia objętości przepływu obliczono współczynniki przepuszczalności. Średnie wartości współczynnika przepuszczalności dla stwardniałego zacinu cementowego wynosiły od 0,0000281 mD do 0,000284 mD, co świadczy o dobrej szczelności uzyskanych stwardniałych zacinów cementowych.

**Słowa kluczowe:** kawerny solne, zacin cementowy, podziemny magazyn wodoru, energia odnawialna, szczelność stwardniałych kamieni cementowych.

**ABSTRACT:** The article presents the results of research on the development of cement slurries intended for the underground storage of hydrogen in salt caverns. Laboratory tests of cement slurries were carried out at the Oil and Gas Institute – National Research Institute. The tests were carried out at a temperature of 45°C and a pressure range of 10 MPa. Cement slurries were prepared on the basis of class G drilling cement. The cement slurries were prepared on fully saturated brine with a density of 1.2 g/cm<sup>3</sup> due to the direct presence of salt in the well. The following agents were added to the brine: defoamers, liquefying agents and fluid loss control. The remaining ingredients – microcement, model gypsum and cement – were mixed together and then added to the mixing water. The cement slurries were tested for rheological parameters, density, free water, fluidity, filtration and thickening time. Compressive strength tests were carried out after 2 days and 3, 5 and 8 months as well as measurement of porosity of hardened cement slurry after 8 months of depositing fully saturated brine. For 3 compositions, a test of the tightness of the cement stone for hydrogen was also carried out. The developed cement slurries were characterised by good rheological parameters and no free water. The densities of tested slurries ranged from 1900 kg/m<sup>3</sup> to 1910 kg/m<sup>3</sup>. All tested hardened cement slurries featured a compact microstructure with a low content of macropores. The share of pores with a diameter above 10 000 nm ranged from 1.9 to 2.5% of all pores. On the other hand, pores with a diameter below 100 nm in the entire cement stone matrix ranged from 95.9 to 96.9%. The average hydrogen volumetric flow rate

through the cement stone ranged from  $0.686 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $6.85 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Permeability coefficients were calculated for stabilised values of flow rate. The average value of the permeability coefficient for cement stone ranged from  $0.0000281 \text{ mD}$  to  $0.000284 \text{ mD}$ , which proves that the obtained hardened cement slurries are sufficiently tight.

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

## Wprowadzenie

Podziemne magazynowanie wodoru jest jedną z opcji magazynowania energii i może w przyszłości odegrać istotną rolę w drodze do jej bezemisyjnej produkcji. W celu wykorzystania w pełni tego potencjału wodór powinien stać się integralną częścią systemu energetycznego jako uniwersalny nośnik energii (obok energii elektrycznej), z dodatkową możliwością jej magazynowania. Jego konkurencyjność będzie zależała w dużym stopniu od pomyślnego wdrażania polityki niskiej emisji  $\text{CO}_2$  dla nośników energii w innych sektorach gospodarki, od obniżenia kosztów procesu elektrolizy wodoru czy też od korzystnej polityki wsparcia ze strony państwa. Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że opcja ta może stać się w przyszłości (w perspektywie kilkunastu lat) korzystnym rozwiązaniem dla magazynowania nadmiaru energii elektrycznej związanej z nieregularnością dostaw ze źródeł odnawialnych, a struktury geologiczne mogą zapewnić możliwości magazynowania energii w średnio- i długoterminowej skali czasowej (Kijęński, 2005; Sobieściak-Jeczeń i Skonieczny, 2005; Marzec, 2007; Zarębska i Pernak-Miśko, 2007; Tomczyk, 2009; Kochański et al., 2013; Kruck et al., 2013; Audigane et al., 2014; Lord et al., 2014; Bai et al., 2014; Iordache et al., 2014; Hagemann et al., 2015; Bünger et al., 2016; Delmastro et al., 2016; Panfilov, 2016; Zhang et al., 2016).

Jedną z najbardziej obiecujących metod wielkoskalowego magazynowania energii elektrycznej jest jej przechowywanie w postaci sprężonego wodoru w strukturach geologicznych. Bezpieczne i ekonomiczne długoterminowe magazynowanie nośników energii w podziemnych strukturach geologicznych jest praktykowane na dużą skalę od dziesięcioleci (Carden i Paterson, 1979; Skjei et al., 1980; Chen et al., 2003; Hexeberg i Hagen, 2005; Li, 2005; Ullah i Bukhari, 2008; Basniev et al., 2010). W poszukiwaniu lokalizacji do tego typu przedsięwzięć przydatna będzie wiedza w zakresie rozpoznania budowy geologicznej kraju, jak również ta dotycząca podziemnego magazynowania gazów oraz składowania dwutlenku węgla. Polska ma korzystne uwarunkowania geologiczne do podziemnego magazynowania wodoru, tj. kawerny solne, szzerpane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego oraz głębokie poziomy wodonośne (Such, 2020).

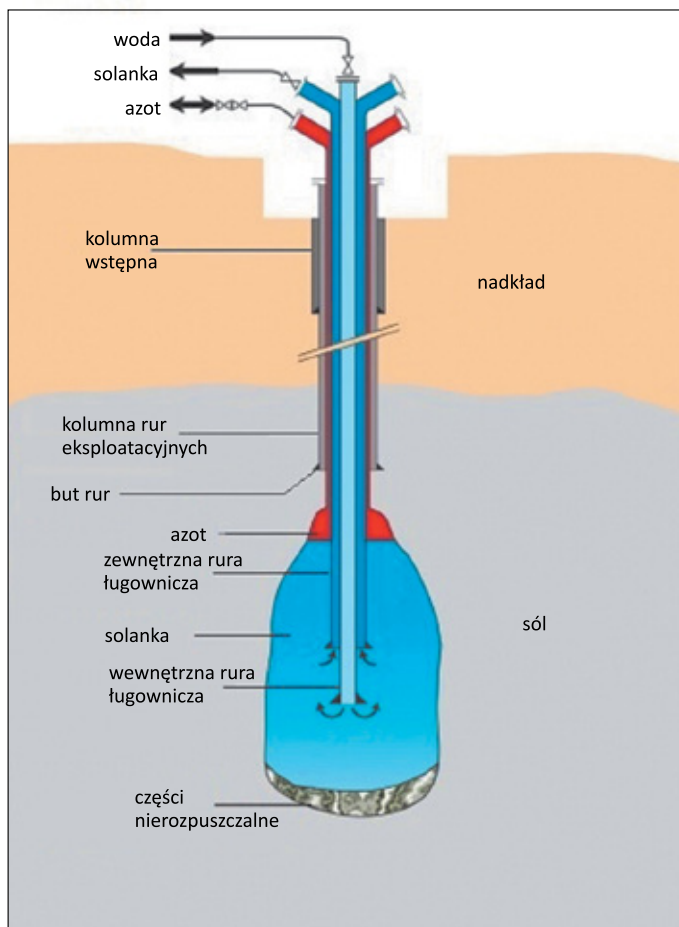
Zastosowanie kawern solnych do magazynowania wodoru niesie za sobą wiele cech pozytywnych. Głównymi zaletami magazynów w kawernach solnych są np. możliwości użycia

wysokich mocy zatłaczania i odbioru wodoru w stosunku do ich pojemności. Magazyny w kawernach zajmują również dużo mniejsze powierzchnie niż pozostałe rodzaje magazynów oraz istnieje w nich możliwość wykonania wielu cykli zatłaczania i odbioru wodoru w ciągu roku.

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

Proces tworzenia komory polega na wtlaczaniu wody do otworu, stopniowym rozpuszczaniu soli i odbiorze solanki. Strop otworu chroniony jest przez zastosowanie medium izolującego. Proces ługowania prowadzi się od dołu ku górze, przy stopniowym podnoszeniu kolumny rur ługowniczych oraz jednoczesnej izolacji stropu (rysunek 1).

Uszczelnienie otworów wiertniczych wykonywanych w warstwach solnych wymaga zastosowania specjalnych zaczynów cementowych. Jednym z podstawowych wymagań koniecznych do sporządzenia odpowiednich receptur jest użycie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej oraz wykorzystanie jej jako środowiska do sezonowania próbek stwardniałych zaczynów cementowych (obecność soli w otworze wiertniczym). Stwardniałe zaczyny cementowe powinny charakteryzować się między innymi niską przepuszczalnością jak również podwyższoną odpornością na destrukcyjne oddziaływanie soli w jak najdłuższym okresie (Kędzierski i Rzepka, 2022).



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

### Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne mające na celu opracowanie receptur zaczynów cementowych, które mogą znaleźć zastosowanie podczas uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych przeznaczonych do zatłaczania i magazynowania wodoru w kawernach solnych, były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB Oddział Krosno w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających. Prowadzono je zgodnie z normami API Spec 10: *Specification for Materials and Testing for Well Cements, Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja* (PN-EN ISO 10426-1:2009) oraz *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych* (PN-EN ISO 10426-2:2003).

Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu o gęstości 1,2 g/cm<sup>3</sup> ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Podczas badań wykorzystano następujące środki: dodatek upłynniający, dodatek odpinający, dodatek antyfiltracyjny,

dodatek spęczniający oraz mikrocement i gips modelowy. Ilość poszczególnych składników zaczynu dodawano w stosunku do cementu. Współczynnik w/c wynosił 0,59. Do solanki dodawano kolejno środki: odpinający, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki: mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Badania przeprowadzono w temperaturze 45°C.

W trakcie prac badawczych wykonano oznaczanie szeregu parametrów technologicznych zaczynów cementowych, takich jak: gęstość zaczynu, właściwości reologiczne, czas gęstnienia, odstój wody, wytrzymałość na ściskanie, porowatość oraz badanie szczelności stwardniałego zaczynu cementowego dla wodoru.

### Wyniki badań

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

W tabeli 1 zamieszczono trzy receptury zaczynów cementowych, oznaczonych symbolami 1, 2 i 3. Wszystkie zaczyny przygotowywano na bazie solanki o pełnym nasyceniu o gęstości 1,2 g/cm<sup>3</sup>. W swym składzie zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpinający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek spęczniający oraz mikrocement i gips modelowy. Zaczyny sporządzane były na osnowie cementu wiertniczego G.

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

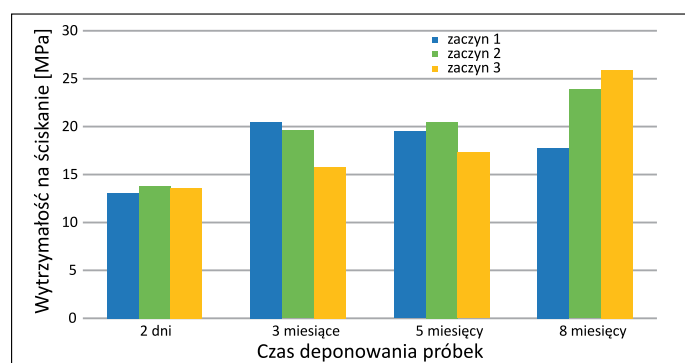
| Składniki w % bwoc*                           | Symbol zaczynu |      |      |
|---|----------------|------|------|
|   | 1              | 2    | 3    |
| Solanka NaCl o gęstości 1,2 g/cm <sup>3</sup> | 59             | 59   | 59   |
| Dodatek odpinający                            | 0,5            | 0,5  | 0,5  |
| Dodatek upłynniający                          | 0,4            | 0,3  | 0,3  |
| Dodatek antyfiltracyjny                       | 0,1            | 0,1  | 0,5  |
| Mikrocement                                   | 5,0            | 5,0  | 10,0 |
| Cement wiertniczy klasy G                     | 100            | 100  | 100  |
| Dodatek spęczniający                          | 0,15           | 0,15 | 0,15 |
| Gips modelowy                                 | 5,0            | 5,0  | 5,0  |

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

W tabeli 2 przedstawiono parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyn nr 1 z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego charakteryzował się gęstością wynoszącą 1900 kg/m<sup>3</sup>. Zaczyn miał odpowiednie właściwości reologiczne oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wynosiła 230 mm.

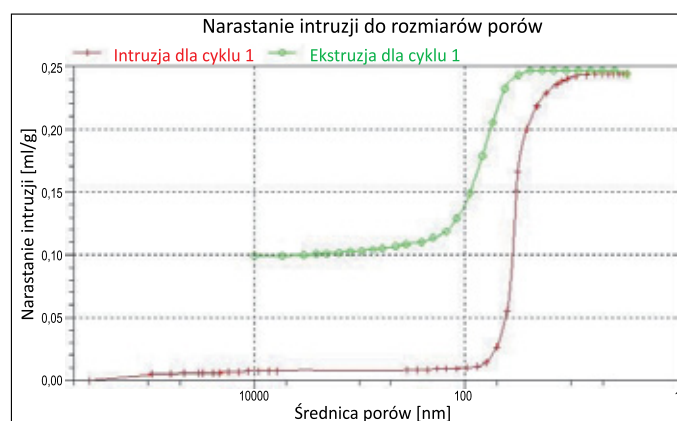
**Tabela 2.** Parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zacinów cementowych**Table 2.** Parameters of slurries and cement stones

| Oznaczany parametr   | Zaczyn 1<br>(45°C / 10 MPa) | Zaczyn 2<br>(45°C / 10 MPa) | Zaczyn 3<br>(45°C / 10 MPa) |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Gęstość zaczynu cementowego [kg/m <sup>3</sup> ]   | 1900                        | 1900                        | 1910                        |
| Rozlewność [mm]  | 230                         | 220                         | 230                         |
| Odstój wody z zaczynu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]                                  | 0,0                         | 0,0                         | 0,0                         |
| Lepkość plastyczna zaczynu [Pa·s]  | 0,058                       | 0,069                       | 0,081                       |
| Granica płynięcia zaczynu [Pa]   | 5,0                         | 5,3                         | 3,8                         |
| Filtracja [ml/30 min]  | >600                        | >600                        | >600                        |
| Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach hydratacji [MPa]   | 17,8                        | 23,9                        | 25,9                        |
| Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach hydratacji [%]                    | 35,6                        | 34,7                        | 33,8                        |
| Udział porów o średnicy powyżej 10000 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%] | 2,5                         | 2,2                         | 1,9                         |
| Udział porów o średnicy 100–10000 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]     | 1,3                         | 1,9                         | 1,2                         |
| Udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego [%]   | 96,2                        | 95,9                        | 96,9                        |

**Rysunek 2.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek nr 1, 2 i 3 po 2 dniach oraz po 3, 5 i 8 miesiącach hydratacji**Figure 2.** Changes in the compressive strength of samples 1, 2 and 3 after 2 days and 3, 5 and 8 months of hydration

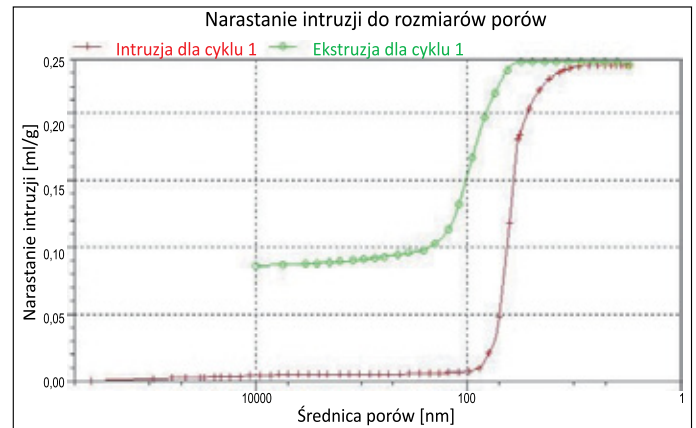
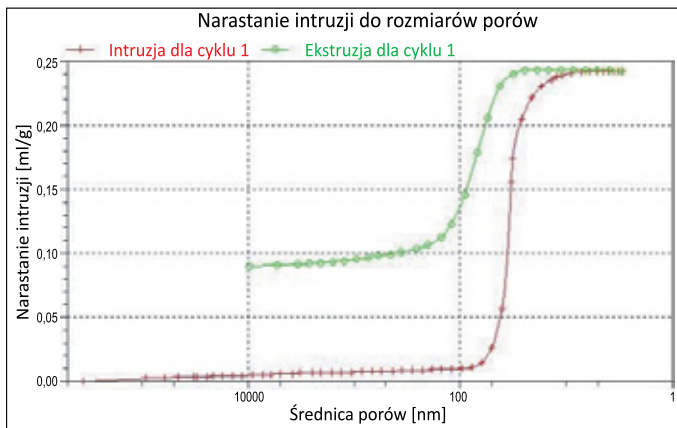
Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 17,8 MPa (rysunek 2). Filtracja zaczynu miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach hydratacji wynosiła 35,6%. Pory największe (o średnicy powyżej 10000 nm) stanowiły około 2,5% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10000 nm do 100 nm zajmowały około 1,3% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,2% całości porów (rysunek 3).

Zaczyn cementowy nr 2, z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, miał gęstość 1,90 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z zaczynem nr 1 w zaczynie tym zmniejszono o 0,1 p.p. ilość dodatku upłynniającego. Zaczyn miał odpowiednie

**Rysunek 3.** Rozkład wielkości porów próbki nr 1**Figure 3.** Pore size distribution of sample 1

właściwości reologiczne oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wynosiła 220 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach wynosiła 13,8 MPa, a po 8 miesiącach wzrosła do 23,9 MPa (rysunek 2). Filtracja zaczynu miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach hydratacji wynosiła 34,7%. Pory największe (o średnicy powyżej 10000 nm) stanowiły około 2,2% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10000 nm do 100 nm zajmowały około 1,9% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 95,9% całości porów (rysunek 4).

Zaczyn nr 3, z dodatkiem 10,0% mikrocementu i 5,0% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m<sup>3</sup>. Zaczyn miał odpowiednie właściwości



**Rysunek 4.** Rozkład wielkości porów próbki nr 2  
**Figure 4.** Pore size distribution of sample 2

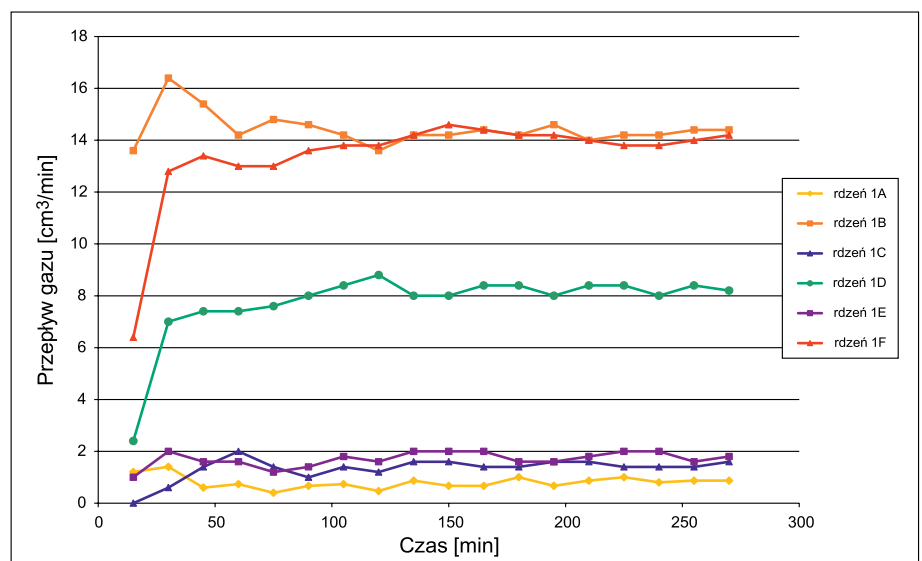
**Rysunek 5.** Rozkład wielkości porów próbki nr 3  
**Figure 5.** Pore size distribution of sample 3

reologiczne oraz zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wynosiła 230 mm. Po 7 godzinach badań w konsystometrze zaczyn był płynny. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach sezonowania próbek w nasyconej solance wynosiła 25,9 MPa (rysunek 2). Filtracja zaczynu miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Porowatość stwardniałego zaczynu cementowego po 8 miesiącach hydratacji wynosiła 33,8%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1,9% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 1,2% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 96,9% całości porów (rysunek 5).

Po przeprowadzeniu szeregu badań przystąpiono do badania szczelności stwardniałego zaczynu cementowego dla wodoru. Dla każdego z trzech zaczynów przygotowano po sześć rdzeni. Badanie szczelności stwardniałego zaczynu cementowego dla wodoru wykonano za pomocą aparatury do badań PVT firmy Chandler Engineering – Model 2370-3000-G PVT System. Badanie wykonywano w Zakładzie Badań Złóż Ropy i Gazu. Użyte w trakcie badania próbki stwardniałego zaczynu cementowego zostały wycięte w kształcie walca o średnicy zewnętrznej 25 mm i długości 50 mm. Próbkę uszczelniono za pomocą specjalnej gumy umieszczono w komorze grzewczej aparatury do badań PVT. Wodór do badania przepuszczalności został sprężony do wartości 1000 bar przy użyciu pojemnika ciśnieniowego. Podczas badania próbkę utrzymywano w temperaturze 45°C pod ciśnieniem 100 bar. Dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranych metalowych rdzeni przepływ odbywał się na całej powierzchni badanej próbki.

Parametry ciśnienia i temperatury monitorowano na bieżąco za pomocą oprogramowania. Strumień objętości przepływu wodoru rejestrowano gazomierzem w 15-minutowych odstępach czasu. Badania prowadzono do czasu ustabilizowania się strumienia objętości przepływu wodoru.

W tabeli 3 zamieszczono wyniki z badań szczelności stwardniałego zaczynu cementowego nr 1 dla wodoru przed deponowaniem próbek w solance nasyconej wodorem. Dla każdego rdzenia przepływ wodoru przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego zaobserwowano po około 15 minutach od rozpoczęcia badania (rysunek 6). Najmniejszy strumień objętości przepływu wodoru przez rdzeń odnotowano w przypadku rdzenia 1A – strumień objętości przepływu gazu ustabilizował się na poziomie 0,9 cm<sup>3</sup>/min. Dla rdzeni 1C oraz 1E strumień objętości przepływu ustabilizował się również na bardzo niskim poziomie, odpowiednio: 1,6 cm<sup>3</sup>/min i 1,8 cm<sup>3</sup>/min. Średni



**Rysunek 6.** Strumień objętości przepływu wodoru w czasie przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego nr 1

**Figure 6.** The rate of hydrogen flow over time through a sample of cement stone nr 1

**Tabela 3.** Strumień objętości przepływu wodoru w czasie przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego nr 1**Table 3.** The rate of hydrogen flow over time through a sample of cement stone 1

| Czas [min] | Strumień objętości przepływu [cm <sup>3</sup> /min] |          |          |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
|            | rdzeń 1A  | rdzeń 1B | rdzeń 1C | rdzeń 1D | rdzeń 1E | rdzeń 1F |
| 0          | 0   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| 15         | 1,2   | 13,6     | 0        | 2,4      | 1,0      | 6,4      |
| 30         | 1,4   | 16,4     | 0,6      | 7,0      | 2,0      | 12,8     |
| 45         | 0,6   | 15,4     | 1,4      | 7,4      | 1,6      | 13,4     |
| 60         | 0,7   | 14,2     | 2,0      | 7,4      | 1,6      | 13,0     |
| 75         | 0,4   | 14,8     | 1,4      | 7,6      | 1,2      | 13,0     |
| 90         | 0,7   | 14,6     | 1,0      | 8,0      | 1,4      | 13,6     |
| 105        | 0,7   | 14,2     | 1,4      | 8,4      | 1,8      | 13,8     |
| 120        | 0,5   | 13,6     | 1,2      | 8,8      | 1,6      | 13,8     |
| 135        | 0,9   | 14,2     | 1,6      | 8,0      | 2,0      | 14,2     |
| 150        | 0,7   | 14,2     | 1,6      | 8,0      | 2,0      | 14,6     |
| 165        | 0,7   | 14,4     | 1,4      | 8,4      | 2,0      | 14,4     |
| 180        | 1,0   | 14,2     | 1,4      | 8,4      | 1,6      | 14,2     |
| 195        | 0,7   | 14,6     | 1,6      | 8,0      | 1,6      | 14,2     |
| 210        | 0,9   | 14,0     | 1,6      | 8,4      | 1,8      | 14,0     |
| 225        | 1,0   | 14,2     | 1,4      | 8,4      | 2,0      | 13,8     |
| 240        | 0,8   | 14,2     | 1,4      | 8,0      | 2,0      | 13,8     |
| 255        | 0,9   | 14,4     | 1,4      | 8,4      | 1,6      | 14,0     |
| 270        | 0,9   | 14,4     | 1,6      | 8,2      | 1,8      | 14,2     |

**Tabela 4.** Strumień objętości przepływu wodoru w czasie przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego nr 2**Table 4.** The rate of hydrogen flow over time through a sample of cement stone 2

| Czas [min] | Strumień objętości przepływu [cm <sup>3</sup> /min] |          |          |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
|            | rdzeń 2A  | rdzeń 2B | rdzeń 2C | rdzeń 2D | rdzeń 2E | rdzeń 2F |
| 0          | 0   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| 15         | 0   | 0,1      | 0,04     | 0,1      | 0,1      | 0,06     |
| 30         | 0   | 0,1      | 0,04     | 0,3      | 0,5      | 0,14     |
| 45         | 0,1   | 0,1      | 0,06     | 0,8      | 0,6      | 0,40     |
| 60         | 0,1   | 0,2      | 0,04     | 0,6      | 0,8      | 0,40     |
| 75         | 0,1   | 0,5      | 0,06     | 0,8      | 0,8      | 0,60     |
| 90         | 0,1   | 0,6      | 0,04     | 0,8      | 0,6      | 0,60     |
| 105        | 0,2   | 1,0      | 0,04     | 0,8      | 0,8      | 0,60     |
| 120        | 0,2   | 0,8      | 0,06     | 1,2      | 0,8      | 0,80     |
| 135        | 0,2   | 0,6      | 0,06     | 1,2      | 0,8      | 0,80     |
| 150        | 0,2   | 1,0      | 0,06     | 1,2      | 0,8      | 0,80     |
| 165        | 0,2   | 0,6      | 0,04     | 1,2      | 1,0      | 1,00     |
| 180        | 0,2   | 0,8      | 0,04     | 1,2      | 1,2      | 1,00     |
| 195        | 0,2   | 0,8      | 0,04     | 1,0      | 1,0      | 1,00     |
| 210        | 0,2   | 1,0      | 0,04     | 1,0      | 0,8      | 1,20     |
| 225        | 0,2   | 1,0      | 0,06     | 1,2      | 0,8      | 1,40     |
| 240        | 0,2   | 0,8      | 0,06     | 1,2      | 1,0      | 1,40     |
| 255        | 0,9   | 14,4     | 1,40     | 8,4      | 1,6      | 14,00    |
| 270        | 0,9   | 14,4     | 1,60     | 8,2      | 1,8      | 14,20    |

**Tabela 5.** Strumień objętości przepływu wodoru w czasie przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego nr 3  
**Table 5.** The rate of hydrogen flow over time through a sample of cement stone 3

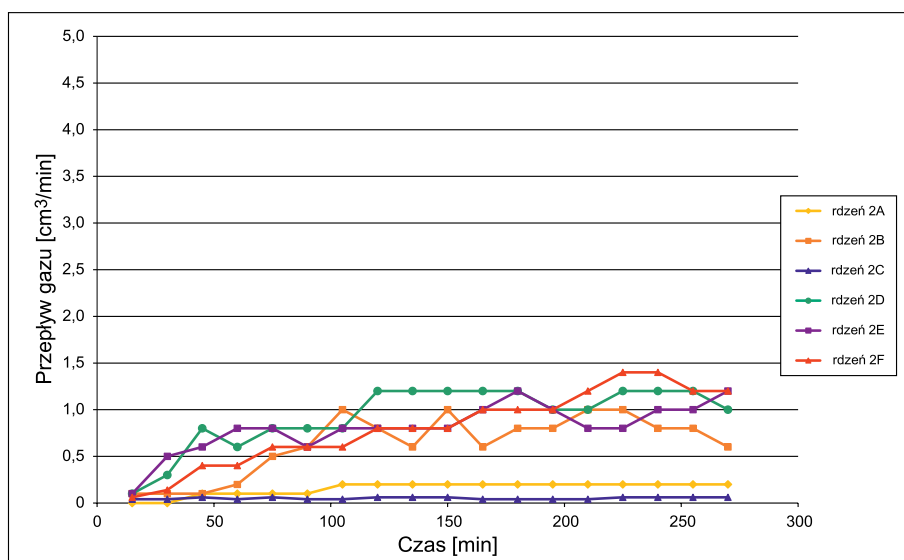
| Czas [min] | Strumień objętości przepływu [cm <sup>3</sup> /min] |          |          |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
|            | rdzeń 3A  | rdzeń 3B | rdzeń 3C | rdzeń 3D | rdzeń 3E | rdzeń 3F |
| 0          | 0   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| 15         | 1,0   | 0        | 0,1      | 0,04     | 0        | 0        |
| 30         | 1,8   | 0        | 0,8      | 0,02     | 0        | 0        |
| 45         | 1,8   | 0        | 0,8      | 0,02     | 0,020    | 0        |
| 60         | 1,8   | 0        | 1,0      | 0,04     | 0,020    | 0        |
| 75         | 2,2   | 0        | 1,2      | 0,04     | 0,020    | 0,04     |
| 90         | 2,4   | 0,08     | 1,0      | 0,02     | 0,020    | 0,04     |
| 105        | 2,2   | 0,10     | 1,0      | 0,02     | 0,020    | 0,06     |
| 120        | 2,2   | 0,06     | 1,0      | 0,02     | 0,020    | 0,08     |
| 135        | 2,4   | 0,10     | 1,2      | 0,02     | 0,020    | 0,10     |
| 150        | 2,4   | 0,02     | 1,2      | 0,02     | 0,020    | 0,12     |
| 165        | 2,4   | 0,02     | 1,2      | 0,04     | 0,040    | 0,14     |
| 180        | 2,4   | 0,04     | 1,0      | 0,10     | 0,040    | 0,20     |
| 195        | 2,4   | 0,04     | 1,0      | 0,20     | 0,040    | 0,20     |
| 210        | 2,4   | 0,02     | 1,4      | 0,40     | 0,040    | 0,40     |
| 225        | 2,4   | 0,02     | 1,2      | 0,40     | 0,060    | 0,30     |
| 240        | 2,4   | 0,02     | 1,2      | 0,20     | 0,800    | 0,20     |
| 255        | 2,4   | 0,04     | 1,2      | 0,30     | 0,094    | 0,20     |
| 270        | 2,4   | 0,02     | 1,2      | 0,20     | 0,094    | 0,20     |

strumień objętości przepływu wodoru przez stwardniały zaczyn cementowy nr 1 miał wartość 6,85 cm<sup>3</sup>/min.

W tabeli 4 zamieszczono wyniki z badań szczelności stwardniałego zaczynu cementowego nr 2 dla wodoru przed deponowaniem próbek w solance nasyconej wodorem. Najmniejszy strumień objętości przepływu wodoru przez rdzeń odnotowano w przypadku rdzenia 2C (rysunek 7). Strumień objętości przepływu gazu ustabilizował się na poziomie 0,06 cm<sup>3</sup>/min. Strumień objętości przepływu wodoru dla pozostałych rdzeni ustabilizował się w przedziale 0,2–1,2 cm<sup>3</sup>/min. Średni strumień objętości przepływu wodoru przez stwardniały zaczyn cementowy nr 2 miał wartość 0,71 cm<sup>3</sup>/min.

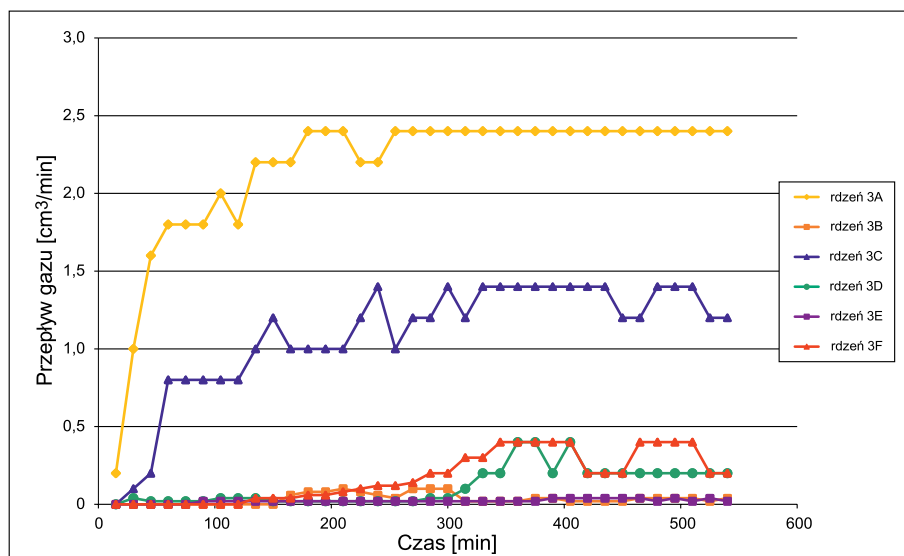
W tabeli 5 zamieszczono wyniki z badań szczelności stwardniałego zaczynu cementowego nr 3 dla wodoru przed deponowaniem próbek w solance nasyconej wodorem. Badanie prowadzono do czasu ustabilizowania się strumienia objętości przepływu wodoru (około 540 minut). Najmniejszy strumień objętości

przepływu wodoru przez rdzeń odnotowano w przypadku rdzenia 3B. Strumień objętości przepływu gazu ustabilizował się na poziomie 0,02 cm<sup>3</sup>/min. Dla rdzeni 3D, 3E oraz 3F strumień objętości przepływu ustabilizował się również na bardzo niskim poziomie, odpowiednio: 0,2 cm<sup>3</sup>/min,



**Rysunek 7.** Strumień objętości przepływu wodoru w czasie przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego nr 2

**Figure 7.** The rate of hydrogen flow over time through a sample of cement stone 2



**Rysunek 8.** Strumień objętości przepływu wodoru w czasie przez próbkę stwardniałego zaczynu cementowego nr 3

**Figure 8.** The rate of hydrogen flow over time through a sample of cement stone 3

0,094 cm<sup>3</sup>/min i 0,2 cm<sup>3</sup>/min (rysunek 8). Średni strumień objętości przepływu wodoru przez stwardniały zaczyn cementowy nr 7 miał wartość 0,686 cm<sup>3</sup>/min.

Dla ustabilizowanych wartości strumienia objętości przepływu obliczono współczynniki przepuszczalności za pomocą wzoru:

$$k = 742,308 \cdot \mu \cdot T_{sr} \cdot \frac{L \cdot V_N}{F \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \quad [\text{m}^2] \quad (1)$$

gdzie:

$\mu$  – współczynnik lepkości dynamicznej cieczy [N·s/m<sup>2</sup>],

$T_{sr}$  – średnia temperatura przepływającego gazu [K],

$L$  – długość próbki [m],

$V_N$  – strumień objętości przepływu [Nm<sup>3</sup>/s],

$F$  – powierzchnia przekroju poprzecznego próbki [m<sup>2</sup>],

$P_1, P_2$  – ciśnienie przed i za próbką [N/m<sup>2</sup>].

Lepkość dynamiczna wodoru dla 45°C i 10 MPa wyniosła

9,45 μPa·s,

$T_{sr}$  – 45°C,

$L$  – 0,055 m,

$F$  – 0,000506707 m<sup>2</sup>,

$P_1$  – 100 bar,

$P_2$  – 1,015 bar.

Do określenia współczynnika przepuszczalności z wykorzystaniem przedstawionego równania konieczne jest zachowanie ustalonego przepływu lepkościowego. Wodór, jako gaz o najmniejszej cząsteczce i największej drodze swobodnej, ma największe powinowactwo do zjawiska prześlizgiwania się gazu, powodującego odchyłkę od przepuszczalności właściwej. Kolejnym warunkiem jest zachowanie przepływu

jednofazowego i całkowitego nasycenia ośrodka porowatego nasyconym medium. Założenie to jest spełnione w przypadku suchych rdzeni. Jak widać, odejście od warunków stosowalności równania Darcy'ego jest istotne, dlatego też wyznaczona przepuszczalność ma charakter przepuszczalności pozornej i może być wykorzystana jedynie do celów porównania próbek badanych w podobnych warunkach.

W tabeli 6 zestawiono obliczone wartości współczynników przepuszczalności dla stwardniałych zaczynów cementowych nr 1, 2 i 3. W przypadku stwardniałego zaczynu cementowego nr 1 najmniejszą wartość współczynnika przepuszczalności otrzymano dla rdzenia 1A – i wyniosła ona 0,000037 mD. Średnia wartość

współczynnika przepuszczalności dla stwardniałego zaczynu cementowego nr 1 była równa 0,000284 mD. W przypadku stwardniałego zaczynu cementowego nr 2 najmniejszą wartość współczynnika przepuszczalności otrzymano dla rdzenia 2C – i wyniosła ona 0,0000024 mD. Średnia wartość współczynnika przepuszczalności dla stwardniałego zaczynu cementowego nr 2 była równa 0,0000291 mD. Najmniejszą wartością współczynnika przepuszczalności w przypadku stwardniałego zaczynu cementowego nr 3 charakteryzował się rdzeń 3B – i wyniosła ona 0,0000008 mD. Średnia wartość współczynnika przepuszczalności dla stwardniałego zaczynu cementowego nr 3 była równa 0,0000281 mD.

## Wnioski

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. Na podstawie wykonanych testów można wysnuć następujące wnioski:

- 1) badane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstożem wody;
- 2) gęstości zaczynów cementowych wahały się w przedziale od 1,90 g/cm<sup>3</sup> do 1,91 g/cm<sup>3</sup>;
- 3) wszystkie opracowane receptury posiadały wysoką filtrację, przekraczającą 600,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Zastosowanie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej neutralizowało działanie środka antyfiltracyjnego;
- 4) zaczyny cementowe po czasie 7 h min były płynne i nie osiągały początku gęstnienia, dzięki czemu mogą być



**Tabela 6.** Obliczone wartości współczynników przepuszczalności dla stwardniałych zaczynów cementowych nr 1, 2 i 3  
**Table 6.** Calculated values of permeability coefficients for hardened cement slurry 1, 2 and 3

| Nr próbki | $V_N$                  | $k$      | Nr próbki | $V_N$                  | $k$       | Nr próbki | $V_N$                  | $k$       |
|-----------|------------------------|----------|-----------|------------------------|-----------|-----------|------------------------|-----------|
|           | [cm <sup>3</sup> /min] | [mD]     |           | [cm <sup>3</sup> /min] | [mD]      |           | [cm <sup>3</sup> /min] | [mD]      |
| 1A        | 0,90                   | 0,000037 | 2A        | 0,20                   | 0,0000082 | 3A        | 2,400                  | 0,0000980 |
| 1B        | 14,40                  | 0,000589 | 2B        | 0,60                   | 0,0000245 | 3B        | 0,020                  | 0,0000008 |
| 1C        | 1,60                   | 0,000065 | 2C        | 0,06                   | 0,0000024 | 3C        | 1,200                  | 0,0000491 |
| 1D        | 8,20                   | 0,000335 | 2D        | 1,20                   | 0,0000491 | 3D        | 0,200                  | 0,0000082 |
| 1E        | 1,80                   | 0,000074 | 2E        | 1,00                   | 0,0000409 | 3E        | 0,094                  | 0,0000038 |
| 1F        | 14,20                  | 0,000581 | 2F        | 1,20                   | 0,0000491 | 3F        | 0,200                  | 0,0000082 |
| Średnia   | 6,85                   | 0,000284 | Średnia   | 0,71                   | 0,0000291 | Średnia   | 0,686                  | 0,0000281 |

bezpiecznie zatłaczane podczas cementowania kolumny rur okładzinowych;

- 5) wszystkie badane zaczyny cementowe osiągnęły koniec wiązania w czasie do 20 godzin;
- 6) badane próbki stwardniałych zaczynów cementowych odznaczały się dobrymi wartościami wytrzymałości na ściskanie po 8 miesiącach deponowania stwardniałych zaczynów cementowych w nasyconej solance;
- 7) porowatości stwardniałych zaczynów cementowych otrzymanych z wytypowanych receptur po 8 miesiącach wynosiły od 33,8% (nr 3) do 35,6% (nr 1);
- 8) wszystkie zbadane stwardniałe zaczyny cementowe charakteryzowały się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm wyniósł od 1,9% do 2,5% ilości wszystkich porów. Natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm w całej matrycy stwardniałego zaczynu cementowego wyniósł od 95,9% do 96,9%;
- 9) próbki stwardniałych zaczynów cementowych posiadały bardzo niską zawartość porów kapilarnych, co ogranicza możliwość tworzenia się kanalików w płaszczu cementowym otworu wiertniczego;
- 10) najmniejszym strumieniem objętości przepływu dla wodoru cechował się stwardniały zaczyn cementowy nr 3. Średni strumień objętości przepływu wodoru w jego przypadku miał wartość 0,686 cm<sup>3</sup>/min;
- 11) spośród 3 zbadanych próbek stwardniałych zaczynów cementowych przed deponowaniem najmniejszą wartością współczynnika przepuszczalności charakteryzował się rdzeń 3B. Jego przepuszczalność wyniosła 0,0000008 mD. Średnia wartość współczynnika przepuszczalności dla stwardniałego zaczynu cementowego nr 3 wyniosła 0,0000281 mD;
- 12) można zauważyć, że dodatek większej ilości mikroceментu pozytywnie wpływa na spadek przepływu wodoru przez próbki stwardniałych zaczynów cementowych oraz zwiększa ich szczelność.

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

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania nad opracowaniem zaczynów cementowych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0029/KW/2022, nr archiwalny: DK-4100-0017/2022.

**Literatura**

Audigane P., Bader A.G., Gentier S., Beccaletto L., Bellenfant G., 2014. The role of the underground for massive storage of energy: a preliminary glance of the French case. *EGU General Assembly, Vienne, Austria*.

Bai M., Song K., Sun Y., He M., Li Y., Sun J., 2014. An overview of hydrogen underground storage technology and prospects in China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124: 132–136. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.09.037.

Basniev K.S., Omelchenko R.J., Adzynova F.A., 2010. Underground hydrogen storage problems in Russia. *Schriften des Forschungszentrums Jülich / Energy & Environment*, 78(4): 47–49.

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., Nejat Veziroğlu T. (eds.). *Compendium of Hydrogen Energy. Volume 4: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy*: 133–163. DOI: 10.1016/B978-1-78242-364-5.00007-5.

Carden P., Paterson L., 1979. Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4(6): 559–569. DOI: 10.1016/0360-3199(79)90083-1.

Chen Y., Chen Q., Han X., 2003. Fuel Cell Vehicles Using Hydrogen Source Development Trend of Fuel Cell. *The Second of International Youth Hydrogen Forum, Beijing*: 202–206.

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.

Hagemann B., Rasoulzadeh M., Panfilov M., Ganzer L., Reitenbach V., 2015. Mathematical modeling of unstable transport in underground

- hydrogen storage. *Environmental Earth Sciences*, 73: 6891–6898. DOI: 10.1007/s12665-015-4414-7.
- Hexeberg I., Hagen E.F., 2005. Renewable hydrogen energy systems. *18<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Johannesburg, South Africa*.
- Iordache I., Schitea D., Gheorghe A.V., Iordache M., 2014. Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21): 11071–11081. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.067.
- Kędziński 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.
- Kijeński J., 2005. Dlaczego wodór. *Przemysł Chemiczny*, 84(11): 799–807.
- Kochański I.M., Korczak K., Dybiński O., Kwas M., Osipowicz K., Patejuk A., Sawsika A., Swoczyna B., 2013. Techniczne i ekonomiczne perspektywy produkcji i magazynowania wodoru w Polsce. *Acta Innovations*, 8: 51–65.
- Kruck O., Crotogino F., Prelicz R., Rudolph T., 2013. Assessment of the potential, the actors and relevant business cases for large scale and seasonal storage of renewable electricity by hydrogen underground storage in Europe. Overview on all Known Underground Storage Technologies for Hydrogen. <[http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1\\_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf](http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf)> (dostęp: 12.10.2021).
- Li J., 2005. Underground gas storage in the Beijing-Tianjin region balanced the role of natural gas supply and demand. *Int. Pet. Econ.*, 13(6): 37–38.
- Lord A.S., Kobos P.H., Borns D.J., 2014. Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28): 15570–15582. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.121.
- Marzec A., 2007. Energetyka wodorowa – co to oznacza dla roli węgla? *Karbo*, 2: 109–111.
- Panfilov M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage. [W:] Gupta R.B., Basile A., Nejat Veziroğlu T. (eds.). *Compendium of Hydrogen Energy. Volume 2: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*: 91–115. DOI: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.
- Skjei R.E., King M.J., Stewart D.H., 1980. Energy storage in aquifers. *International Society for Rock Mechanics, Presented at ISRM International Symposium, Rockstore 80, Stockholm, Sweden*.
- Sobieściak-Jeczeń M., Skonieczny O., 2005. Przyszłość wodoru w polskiej energetyce zawodowej. *Nowe Technologie*: 17–22.
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Tomczyk P., 2009. Szanse i bariery rozwoju energetyki wodorowej. *Polityka Energetyczna*, 12(2/2): 593–607.
- Ullah S.Z., Bukhari S.R.S., 2008. Geothermal reservoirs: arenewable source of energy and an extension of petroleum engineering. *CIPC/SPE Gas Technology Symposium 2008 Joint Conference, 16–19 June, Calgary, Alberta, Canada*. DOI: 10.2118/114718-MS.
- Zarębska K., Pernak-Miśko K., 2007. Zgazowanie węgla – perspektywa dla gospodarki wodorowej. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23(3): 243–255.
- Zhang F., Zhao P., Niu M., Maddy J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33): 14535–14552. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.

### Akty prawne i dokumenty normatywne

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



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



Dr inż. Marcin RZEPKA  
Kierownik Laboratorium Zaczynów Uszczelniających  
w Zakładzie Technologii Wiercenia  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marcin.rzepka@inig.pl](mailto:marcin.rzepka@inig.pl)