

Wstępne badania nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych

Preliminary 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 wstępnych badań nad opracowaniem zaczynów cementowych nadających się do uszczelniania rur oładowinowych w odwiertach udostępniających kawerny solne przeznaczone do podziemnego magazynowania wodoru. Receptury cementowe opracowane zostały w INiG – PIB, w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających. Badania przeprowadzono dla temperatur w zakresie 25–60°C i ciśnień 10–30 MPa. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Zaczyny cementowe sporządzano na solance o pełnym nasyceniu, o gęstości 1,2 g/cm³, ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający, przyspieszający wiązanie i obniżający filtrację. Pozostałe składniki: mikrocement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Dla każdego zaczynu cementowego wykonywano badania parametrów reologicznych, określano gęstość i rozlewność. Mierzono odstój wody i czas gęstnienia zaczynu. Wykonywano również badania wytrzymałości na ściskanie po 2, 7, 14 i 28 dniach oraz pomiar porowatości kamieni cementowych po 28 dniach. Po przeanalizowaniu wyników badań porowatości kamieni cementowych oraz pozostałych parametrów zaczynów i kamieni cementowych, do badania przepuszczalności kamienia cementowego dla wodoru wytypowano 1 próbkę mającą najkorzystniejsze parametry. Opracowane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstojem wody. Gęstości zaczynów cementowych wahały się w przedziale od 1,91 g/cm³ do 1,93 g/cm³. Wszystkie badane próbki kamieni cementowych wraz z upływem czasu odznaczały się wzrostem parametrów mechanicznych. Rozkład porów kamieni cementowych charakteryzował się niewielką ilością porów o średnicy powyżej 100 nm, co świadczy o ich zwartej strukturze. Przedstawione badania pozwolą zdobyć wiedzę na temat zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur w warunkach podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych. Wykonane testy stanowią wstęp do dalszych badań nad opracowaniem optymalnych rodzajów zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych.

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

ABSTRACT: The article presents the results of preliminary 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 in the temperature range of 25–60°C and the pressure range of 10–30 MPa. Cement slurries were prepared on the basis of class G drilling cement. Cement slurries were prepared using fully saturated brine with a density of 1.2 g/cm³ due to the direct presence of salt in the wellbore. The following agents were added to the brine: defoamers, liquefying agents, accelerating setting 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 density, free water, fluidity, rheological parameters, filtration and thickening time. Compressive strength tests were carried out after 2, 7, 14 and 28 days, while porosity after 28 days. The developed cement slurries were characterized by good rheological parameters and no free water. The densities of tested slurries ranged from 1.91 g/cm³ to 1.93 g/cm³. All the tested samples of cement stones showed an increase in mechanical parameters with time. The pore distribution of cement stones was characterized by a small number of pores with diameters greater than 100 nm, which proves their compact structure. This research will provide knowledge on cement slurries intended for underground hydrogen storage in salt caverns and constitute initial research in this direction.

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

Autor do korespondencji: M. Kędzierski, e-mail: miłosz.kedzierski@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 06.12.2021 r. Zatwierdzono do druku: 26.01.2022 r.

Wprowadzenie

Energia odnawialna odgrywa na świecie coraz ważniejszą rolę, zaś wodór może w przyszłości mieć kluczowe znaczenie w bezemisyjnej produkcji energii. Wydaje się, że energia produkowana z wodoru stanowi obiecujące rozwiązanie, ponieważ jest bezpieczna dla środowiska i nie powoduje jego zanieczyszczenia, a jednocześnie jest niewyczerpalna, podobnie jak energia ze źródeł odnawialnych. Energia odnawialna obejmuje wiele rodzajów, np. energię słoneczną, energię wiatrową, energię geotermalną itp. Rozwój technologii magazynowania energii pozwoli na zarządzanie energią elektryczną poprzez buforowanie energii z odnawialnych źródeł energii (OZE) i dostarczanie jej do systemu wtedy, kiedy wystąpi taka potrzeba. Wodór wytworzony w procesie elektrolizy, a następnie magazynowany w podziemnych magazynach energii może w dalszej kolejności być wykorzystywany jako paliwo w transporcie i energetyce oraz w innych gałęziach przemysłu.

Jedną z najbardziej obiecujących metod wielkoskalowego magazynowania energii elektrycznej jest jej przechowywanie w postaci sprężonego wodoru w strukturach geologicznych (Such, 2020). 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). Najczęściej wykorzystuje się wyeksploatowane złoża gazu ziemnego lub ropy naftowej, struktury wodonośne (tzw. aquifery) oraz wyrobiska pokopalniane lub kawerny solne (Kaliski et al., 2010). Wielkoskalowe magazyny energii w wyeksploatowanych złożach ropy naftowej i gazu ziemnego są najszerzej stosowanymi tego typu rozwiązaniami na świecie; wykorzystuje się w nich istniejące odwierty wydobywcze, a w razie potrzeby uzupełnia się o kilka nowo odwierconych w celu zatłaczania gazu do złóż lub wydobywania gazu. Takie magazyny muszą charakteryzować się odpowiednią porowatością i przepuszczalnością, a skały nadkładu muszą zapewnić szczelność przed wyciekami gazu na powierzchnię (Bent, 2007). Zaletą jest to, że właściwości geologiczne są już dobrze znane, istniejące odwierty i wyposażenie powierzchniowe wykorzystywane do wydobywania ropy i gazu mogą być ponownie użyte, zapotrzebowanie na gaz buforowy jest mniejsze, a koszty inwestycyjne i operacyjne są niższe. Szczelność otworów wiertniczych odgrywa bardzo ważną rolę; muszą być one w stanie wytrzymać ekstremalne warunki i różne obciążenia w okresie użytkowania, a także zapobiegać potencjalnym wyciekom i korozji (Yang et al., 2008; Zhao, 2009). Utrata szczelności odwiertu może skutkować wyciekami i wybuchem wodoru, co prowadzi do strat ekonomicznych, a nawet zagraża zdrowiu i życiu ludzi.

Kontrolowanie migracji wodoru, usprawnienie procesów zakończeniowych (zagłowiczenie odwiertu) i uszczelnienia, np. zaczynu cementowego, jest ważnym warunkiem wdrożenia podziemnego magazynowania wodoru (Bai i Qiao, 2012; Bai i Reinicke, 2013). Biorąc pod uwagę dużą przenikalność wodoru, należy dokładnie zbadać przepuszczalność i porowatość cementu po zabiegu cementowania, aby określić, czy wodór przeniknie przez płaszcz cementowy, czy nie. Kawerny solne są od dawna z powodzeniem wykorzystywane do przechowywania gazów pod wysokim ciśnieniem. Zaletami kawern solnych są wyjątkowo wysoka szczelność górotworu solnego, niskie jednostkowe koszty budowy oraz niewielka powierzchnia zabudowy. Kawerny solne stanowią najlepszą opcję przechowywania wodoru, ponieważ sól jest obojętna w stosunku do wodoru podobnie jak w przypadku gazu ziemnego. Kawerny solne są jedynym rodzajem magazynu, którego przydatność do magazynowania czystego wodoru lub mieszaniny wodoru i gazu ziemnego została już udowodniona (Foh et al., 1979; Lin i Wei, 2010; Wu, 2010; An, 2012; Gao, 2012; Ge i Liu, 2012; Ma, 2012; Ren et al., 2012; Bai et al., 2013; Bai, 2014). Początkowo wodór był mieszany z metanem w proporcji 50–60%, a następnie zatłaczany do podziemnych warstw wodonośnych lub kawern solnych w celu przechowywania. Na przykład we Francji (Beynes) w latach 1956–1972 firma Gaz de France w celu regulowania wahań produkcji i popytu przechowywała wyprodukowany gaz, zawierający 50% wodoru, w solankowych warstwach wodonośnych. W ciągu 18 lat działalności magazynu nie stwierdzono problemów z bezpieczeństwem, zaobserwowano jednak intensywną aktywność bakteryjną i transformację składu gazu. W Czechach (Lobodice) gaz miejski składający się z 50% H₂ i 25% CH₄ jest przechowywany w poziomie wodonośnym (Panfilov, 2016; Tarkowski, 2019). Obecnie na świecie eksploatowanych jest sześć kawern solnych wypełnionych wodorem (Wielka Brytania, USA). W Teesside w Wielkiej Brytanii od 1972 roku magazynowanie wodoru prowadzi się w trzech kawernach solnych. W USA funkcjonują również trzy kawerny solne do magazynowania wodoru, zlokalizowane w miejscowościach: Clemens Dome, Spindletop oraz Moss Bluff Praxair. Wszystkie wymienione wyżej kawerny solne magazynują wodór o dużej czystości (95%) do celów petrochemicznych, który jest produkowany z gazu ziemnego (Zhang, 2000; Riis i Hagen, 2004; Chang et al., 2009; Basniev et al., 2010). Parametry wymienionych kawern przedstawiono w tabeli 1. Magazynowanie wielkoskalowe wodoru w kawernach solnych w USA i Wielkiej Brytanii pokazuje, że podziemne przechowywanie wodoru jest technicznie wykonalne. Magazynowanie wodoru w kawernach solnych nie będzie znacząco różniło się od magazynowania gazu ziemnego. Różnice we własnościach fizykochemicznych między

Tabela 1. Parametry istniejących kawern solnych do magazynowania (na podstawie Kruck et al., 2013)

Table 1. Parameters of the existing hydrogen storage caverns (based on Kruck et al., 2013)

Lokalizacja/parametry	Teesside, Wielka Brytania	Clemens Dome, USA	Spindletop, USA	Moss Bluff Praxair, USA
Geologia	pokład solny	wysad solny	wysad solny	wysad solny
Objętość geometryczna [m ³]	3 × 70 000	580 000	906 000	566 000
Głębokość [m p.p.t.]	350–380	850–1150	1158–1524	>820
Zakres ciśnień [MPa]	~4,5	7–13,5	6,8–20	5,5–15,2
Zgromadzona energia [GWh]	25	83,3 (ok. 2500 ton H ₂)	b.d.	80

wodorem a gazem ziemnym muszą być jednak wzięte pod uwagę przy projektowaniu komór wodorowych (m.in. wybór odpowiedniego złoża soli kamiennej czy dobór właściwych materiałów eksploatacyjnych czy zaczynów cementowych) (Bai et al., 2014).

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne, mające na celu wstępne 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 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/cm³, ze względu na bezpośrednią obecność soli w otworze. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy G. Podczas badań zastosowano następujące środki: dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek przyspieszający wiązanie, dodatek spęczniający oraz mikro-cement i gips modelowy. Ilość poszczególnych składników zaczynu dodawano w stosunku do cementu. Stosunek w/c wynosił 0,60. Do solanki dodawano kolejno środki: odpieniający, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki: mikro-cement, gips modelowy oraz cement mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 25–60°C.

W trakcie realizacji prac badawczych wykonano oznaczenie szeregu parametrów zaczynów cementowych, przedstawionych dalej.

Gęstość zaczynu

Oznaczenie gęstości zaczynu cementowego wykonywano przy użyciu wagi Baroid w temperaturze 22°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Zaczyn cementowy wlewano do naczynia wagi, przykrywano przykrywką, a nadmiar zaczynu, który wypłynął przez otwór, splukiwano i naczynie wycierano do sucha. Dokonywano odczytu gęstości przy położeniu poziomym ramienia wagi.

Filtracja

Pomiar filtracji przeprowadzano przy użyciu prasy filtracyjnej. Zaczyn cementowy wlewano do naczynia, w którym poddawany był mieszanii podczas wzrastającego ciśnienia i temperatury. Po zakończeniu cyklu mieszania i podgrzewania naczynie odwracano bez przenoszenia zaczynu. W czasie badania zaczyn poddawany był działaniu różnicy ciśnień wielkości 7 MPa. Filtrat gromadzono w cylindrze pomiarowym przez 30 minut, z jego objętości obliczano filtrację zaczynu.

Właściwości reologiczne

Pomiaru parametrów reologicznych dokonywano za pomocą wiskozymetru. Wiskozymetr służy do bezpośredniego określania zależności pomiędzy prędkością ścinania cieczy a występującym naprężeniem stycznym, umożliwiając obliczenie lepkości plastycznej, lepkości pozornej i granicy płynięcia oraz pomiar wytrzymałości strukturalnej. Badaną próbkę zaczynu cementowego po wymieszaniu wlewano do naczynia pomiarowego, a następnie zanurzano cylinder obrotowy i dokonywano odczytów przy określonych prędkościach obrotowych. Z wzorów podanych w normie PN-EN 10426-2 obliczano lepkość plastyczną, granicę płynięcia i wytrzymałość strukturalną.

Czas gęstnienia

Do określenia czasu gęstnienia zastosowano konsystometr ciśnieniowy. Sporządzony zaczyn cementowy umieszczano w komorze konsystometru zgodnie z instrukcją obsługi aparatu. Rejestrowano wykres przebiegu zmian temperatury i konsystencji zaczynu cementowego. Czas początku gęstnienia ustalano w momencie osiągnięcia przez zaczyn konsystencji 30 Bc.

Czas końca gęstnienia (czas gęstnienia) określano w chwili osiągnięcia przez zaczyn konsystencji 100 Bc.

Odstój wody

Oznaczenie odstępu wody – polegało na pomiarze objętości roztworu wodnego gromadzącego się nad powierzchnią zaczynu. Pomiar wykonywano w temperaturze 22°C. Do cylindra pomiarowego wlewano 500 cm³ zaczynu cementowego i pozostawiano na 2 h. Po tym czasie mierzono objętość cieczy wydzielonej z zaczynu i obliczano odstęp wody.

Wytrzymałość na ściskanie

Próbki do badań wytrzymałości na ściskanie metodą niszczącą przygotowywano przy użyciu specjalnie wykonanych form (belki o wymiarach 2 cm × 2 cm × 10 cm) i przechowywano w autoklawach w odpowiedniej temperaturze. Po 2, 7, 14 i 28 dniach przeprowadzano pomiar wytrzymałości na ściskanie za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy Chandler – Model 4207 (rysunek 1).

Porowatość

Pomiar rozkładu porów w zaczynie wykonywano przy użyciu porozymetru rtęciowego AutoPore IV Model 9500 (rysunek 2). W portach aparatu umieszczano szklane penetrometry z próbkami, które podczas badania napełniane są rtęcią. Przed badaniem próbki były dokładnie wysuszone w cieplarni (czas suszenia: 24 godziny, temperatura: 105°C).

Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań wytypowanych do nich zaczynów cementowych o najkorzystniejszych parametrach dla temperatur w zakresie 25–60°C.

W tabeli 2 zamieszczono cztery składy zaczynów cementowych oznaczonych symbolami 1, 2, 3, 4. Zaczyn nr 1 przeznaczony jest do temperatury 25°C i ciśnienia 10 MPa, zaczyn nr 2 wytypowano do temperatury 40°C i ciśnienia 20 MPa, zaś zaczyn nr 3 i zaczyn nr 4 – do temperatury 60°C i ciśnienia 30 MPa.

Wszystkie zaczyny sporządzano na bazie solanki o pełnym nasyceniu, o gęstości 1,2 g/cm³. W swym składzie zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek przyspieszający wiązanie (CaCl₂), dodatek spęczniający oraz mikrocement i gips modelowy. Zaczyny powstały na bazie cementu wiertniczego G.

W tabeli 3 przedstawiono uzyskane wyniki badań laboratoryjnych. Zaczyn nr 1, z dodatkiem 5,0% mikrocementu i 10% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz



Rysunek 1. Maszyna wytrzymałościowa Model 4207 firmy Chandler

Figure 1. Model 4207 Compressive Strength Tester



Rysunek 2. Porozymetr rtęciowy AutoPore IV Model 9500

Figure 2. Autopore Model IV Series 9500 Mercury Intrusion Porosimeter

zerowy odstęp wody. Rozlewność zaczynu wynosiła 220 mm. Po czasie 6 h 30 min konsystencja zaczynu osiągnęła 22 Bc. Wytrzymałość kamienia cementowego wzrosła podczas sezonowania próbek w nasyconej solance i po 28 dniach hydratacji

Tabela 2. Składy testowanych zaczynów cementowych

Table 2. Compositions of tested cement slurries

Symbol zaczynu / składniki w [%] bwoc*	Zaczyn 1	Zaczyn 2	Zaczyn 3	Zaczyn 4
Solanka NaCl o gęstości 1,2 g/cm ³	60	60	60	60
Dodatek odpieniający	0,50	0,50	1,0	0,5
Dodatek upłynniający	0,40	0,40	0,4	0,4
Dodatek antyfiltracyjny	0,10	0,10	0,5	0,1
Mikrocement	5,00	10,00	5,0	10,0
Dodatek przyspieszający wiązanie	–	0,50	–	–
Cement wiertniczy klasy G	100	100	100	100
Dodatek spęczniający	0,15	0,20	0,2	0,2
Gips modelowy	10,00	5,00	5,0	10,0

* bwoc – tj. w stosunku do masy suchego cementu

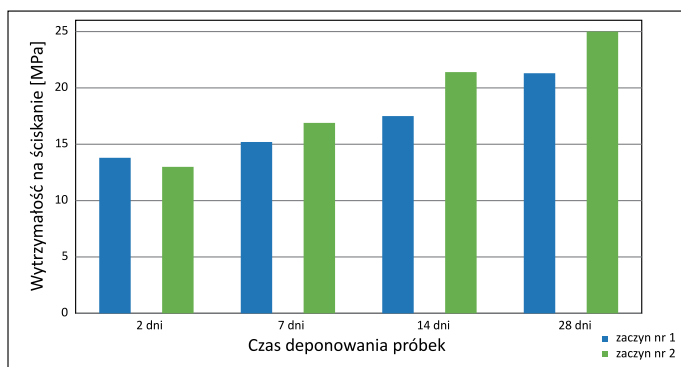
Tabela 3. Parametry zaczynów i kamieni cementowych

Table 3. Parameters of slurries and cement stones

Symbol zaczynu, temperatura i ciśnienie / oznaczany parametr	Zaczyn 1 (25°C/10 MPa)	Zaczyn 2 (40°C/20 MPa)	Zaczyn 3 (60°C/30 MPa)	Zaczyn 4 (60°C/30 MPa)
Gęstość zaczynu cementowego [kg/m ³]	1910	1930	1910	1930
Rozlewność [mm]	220	210	220	190
Odstój wody z zaczynu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zaczynu [Pa · s]	0,090	0,105	0,265	0,108
Granica płynięcia zaczynu [Pa]	5,3	9,6	26,3	13,9
Konsystencja zaczynu po czasie 6 h 30 min [Bc]	22	13	15	19
Filtracja [ml/30 min]	>600	>600	>600	>600
Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji [MPa]	21,3	25,0	23,2	24,9
Współczynnik porowatości kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji [%]	34,1	36,2	34,6	33,2

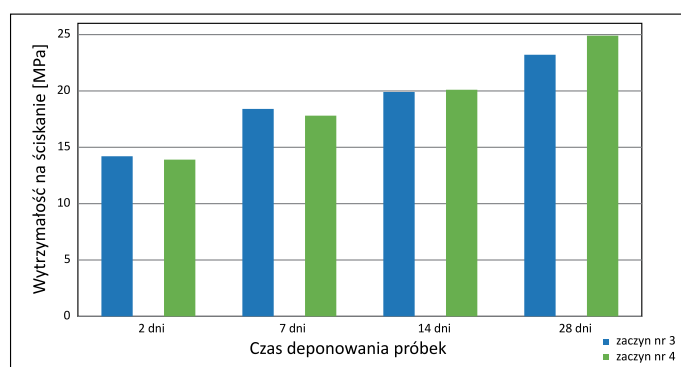
wynosiła 21,3 MPa (rysunek 3). Filtracja zaczynu miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Współczynnik porowatości kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji wynosił 34,1%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 3,1% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 5,5% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 91,4% całości porów (rysunek 5). Zaczyn nr 2, z dodatkiem 10,0% mikro-cementu i 5% gipsu modelowego, cechował się gęstością wynoszącą 1930 kg/m³. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wynosiła 210 mm. Po czasie 6 h 30 min konsystencja zaczynu osiągnęła 13 Bc. Wytrzymałość kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji wynosiła 25,0 MPa (rysunek 3). Filtracja zaczynu miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Współczynnik porowatości kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji wynosił 36,2%. 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 3,1% całości. Najmniejsze pory,

o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 94,2% całości porów (rysunek 6). Zaczyn nr 3, z dodatkiem 5,0% mikro-cementu i 5% gipsu modelowego, charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. Zaczyn miał odpowiednią reologię oraz zerowy odstój wody. Rozlewność zaczynu wynosiła 220 mm. Po czasie 6 h 30 min konsystencja zaczynu osiągnęła 15 Bc. Wytrzymałość kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji wynosiła 23,2 MPa (rysunek 4). Filtracja zaczynu miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Współczynnik porowatości kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji wynosił 34,6%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1,3% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 7,6% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 91,1% całości porów (rysunek 7). Zaczyn cementowy nr 4 posiadał w swoim składzie dodatek mikro-cementu i gipsu modelowego w ilości 10%. Gęstość zaczynu cementowego wynosiła 1,93 g/cm³, a rozlewność: 190 mm. Zaczyn po czasie 6 h 30 min utrzymywał konsystencję 19 Bc. Zaczyn cechował się zerowym odstojem



Rysunek 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 1 i 2 po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji

Figure 3. Changes in the compressive strength of samples 1 and 2 after 2, 7, 14 and 28 days of hydration



Rysunek 4. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 3 i 4 po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji

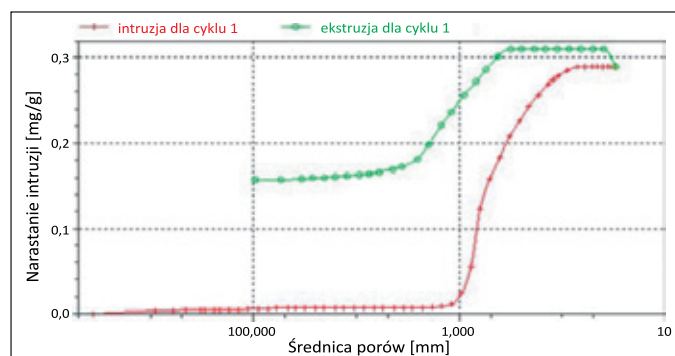
Figure 4. Changes in the compressive strength of samples 3 and 4 after 2, 7, 14 and 28 days of hydration

wody oraz dobrymi właściwościami reologicznymi. Filtracja miała wartość powyżej 600 ml/30 min. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach hydratacji wynosiła 24,9 MPa (rysunek 4). Współczynnik porowatości kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji miał wartość 33,2%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 0,9% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały około 4,7% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły około 94,4% całości porów (rysunek 8).

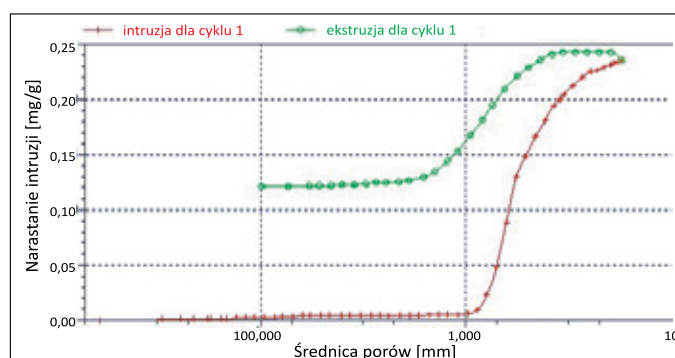
Na rysunkach 5–8 przedstawiono rozkład porów próbek kamieni cementowych w zależności od ich rozmiarów (uzależnionych od ciśnienia wypełniającej je rtęci).

Wnioski końcowe

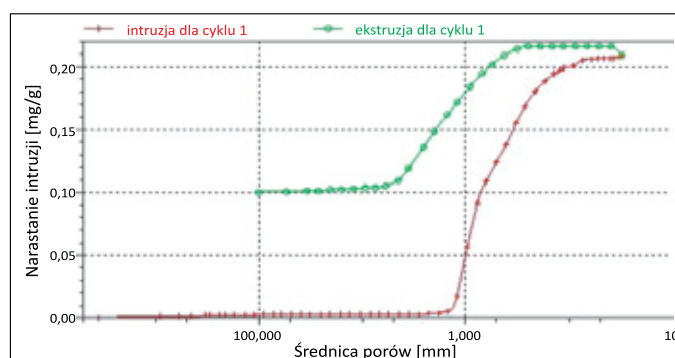
W niniejszym artykule podjęto badania nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania odwiertów udostępniających kawerny solne do podziemnego magazynowania wodoru.



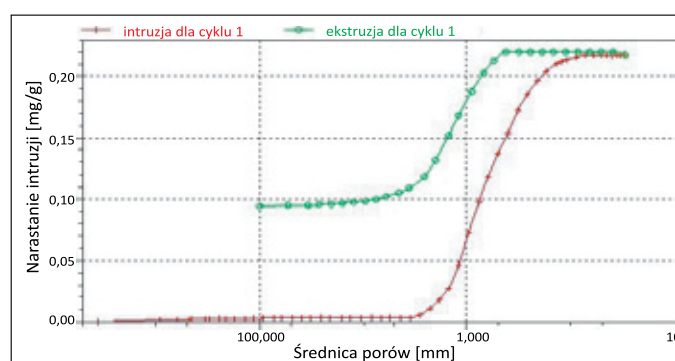
Rysunek 5. Rozkład wielkości porów próbki nr 1
Figure 5. Pore size distribution of sample 1



Rysunek 6. Rozkład wielkości porów próbki nr 2
Figure 6. Pore size distribution of sample 2



Rysunek 7. Rozkład wielkości porów próbki nr 3
Figure 7. Pore size distribution of sample 3



Rysunek 8. Rozkład wielkości porów próbki nr 4
Figure 8. Pore size distribution of sample 4

Na podstawie wykonanych testów można wysnuć następujące wnioski:

- badane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstożem wody;
- gęstości zaczynów cementowych wahały się w przedziale od 1,91 g/cm³ do 1,93 g/cm³;
- wszystkie opracowane receptury posiadały wysoką filtrację, przekraczającą 600,0 cm³/30 min. Zastosowanie solanki o pełnym nasyceniu jako wody zarobowej neutralizowało działanie środka antyfiltracyjnego;
- zaczyny cementowe po czasie 6 h 30 min nie osiągały początku gęstnienia;
- wszystkie parametry opracowanych składów zaczynów uszczelniających w razie potrzeby można z powodzeniem regulować, zmieniając ilości procentowe zastosowanych dodatków;
- wszystkie badane próbki kamieni cementowych wraz z upływem czasu odznaczały się wzrostem parametrów mechanicznych;
- współczynniki porowatości kamieni cementowych otrzymanych z wytypowanych składów po 2 dniach wynosiły od 33,2% (nr 4) do 36,2% (nr 2);
- próbki kamieni cementowych miały bardzo niską zawartość porów kapilarnych, mogących tworzyć kanaliki dla przepływu mediów złożowych przez płaszcz cementowy w otworze wiertniczym. Pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm) stanowiły zdecydowaną większość (powyżej 90%) ogólnej ilości porów występujących w matrycy cementowej.

Niniejsza publikacja pozwala zdobyć wiedzę na temat zaczynów cementowych przeznaczonych do zastosowania w podziemnym magazynowaniu wodoru w kawernach solnych. Przeprowadzone testy są wstępem do dalszych badań nad opracowaniem optymalnych rodzajów takich zaczynów.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wstępne badania nad opracowaniem zaczynów cementowych przeznaczonych do podziemnego magazynowania wodoru w kawernach solnych* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0017/KW/2021, nr archiwalny: DK-4100-0005/2021.

Literatura

An J., 2012. The hydrogen utilization in our country development present situation analysis. *Gas Sep.*, 2: 29–30.

Bai M., 2014. Risk Assessment for CO₂ Leakage Along Abandoned Wells Using a Monte Carlo Simulation in a CO₂ Sequestration Site. *Petroleum Science and Technology*, 32(10): 1191–1200. DOI: 10.1080/10916466.2011.648042.

Bai M., Qiao Z., 2012. Well Integrity analysis of injection wells during CO₂ sequestration. *Oil Drilling Prod. Technol.*, 34(4): 85–88.

Bai M., Reinicke K.M., 2013. Numerical simulation of CO₂ leakage through abandoned well during CO₂ underground storage. *Third Sino-German Conference & Excursions, Goslar, Germany*.

Bai M., Reinicke K.M., Ai C., Feng F., 2013. A quantitative analysis of CO₂ leakage along abandoned well during CO₂ sequestration. *Geol. Rev.*, 59(1): 107–112.

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.

Bent S., 2007. Underground hydrogen storage in geological formations and comparison with other storage solutions. [W:] Sørensen B. *Hydrogen Power Theoretical and Engineering Int. Symp. Merida Technical University, Denmark*: 1-9.

Carden P., Paterson L., 1979. Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 4: 4–8. DOI: 10.1016/0360-3199(79)90083-1.

Chang X., Yang L., Liang J., 2009. The research progress of hydrate hydrogen storage technology. *Stanford Mater.*, 23(10): 83.

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.

Foh S., Novil M., Rockar E. Randolph P., 1979. Underground hydrogen storage. Final report. [Salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields]. *Brookhaven National Lab., Upton, NY, United States*. DOI: 10.2172/6536941.

Gao P., 2012. The research and application of hydrogen energy in modern industry. *Sci. Technol. Wizard*, 35: 188.

Ge C., Liu J., 2012. Hydrogen energy economy study abroad briefly. *East Chin. Electric Power*, 40(12): 21–42.

Hexeberg I., Hagen E.F., 2005. Renewable hydrogen energy systems. *18th World Petroleum Congress, Johannesburg, South Africa*.

Kaliski M., Janusz P., Szurlej A., 2010. Podziemne magazyny gazu jako element krajowego system gazowego. *Nafta-Gaz*, 66(5): 325–332.

Kruck O., Crotagino F., Prelicz R., Rudolph T., 2013. Assessment of the potential, the actors and relevant business cases for large scale and seasonal storage of renewable electricity by hydrogen underground storage in Europe. Overview on all Known Underground Storage Technologies for Hydrogen. <http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf> (dostęp: 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.

Lin C., Wei H., 2010. Hydrogen and hydrogen production, the current situation of hydrogen storage. *Energy Saving Environ. Prot.*, 2: 42–43.

Ma M., 2012. Ten years later, the hydrogen can be competitive with fossil fuels. *Chin. Pet. News*, 7: 1–2.

Panfilov M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage. *Compendium of Hydrogen Energy*: 91–115. DOI: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.

Ren T., Jiang D., Cao L., 2012. The feasibility of the construction of underground salt cavity gas storage and key technology. *Gas Heat*, 32(9): 35–37.

Riis T., Hagen E.F., 2004. Hydrogen Production – Gaps and Priorities. *IEA Hydrogen Coordination Group*.

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*.

- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Tarkowski R., 2019. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 105(C): 86–94. DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.051.
- Ullah S.Z., Bukhari S.R.S., 2008. Geothermal reservoirs: a renewable source of energy and an extension of petroleum engineering. *CIPC/SPE Gas Technology Symposium 2008 Joint Conference, Calgary, Alberta, Canada*. DOI: 10.2118/114718-MS.
- Wu D., 2010. The security analyze of oil and natural gas underground salt cavity storage. *Saf. Health Environ.*, 10(2): 22–24.
- Yang Z., Zhang X., Deng D., 2008. Underground gas storage injection-production well completion process. *Well Testing*, 2: 63–68.
- Zhang X., 2000. New transportation of renewable hydrogen energy and hydrogen storage. *Sci. Technol. Hangyang*, 4: 55–56.
- Zhao K., 2009. Injection Wells. The Formation Underground Gas Storage in the Process of the Usability Research. *Ph.D. Thesis of Chinese Academy of Sciences*: 1–5.

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: 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

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU BADANIA ZŁOŻ ROPY I GAZU

- pobór wgłębných i powierzchniowych próbek płynów złożowych;
- kompleksowe badania i analizy zmian fazowych próbek płynów złożowych na zestawie aparatów PVT firmy Vinci, Chandler i Ruska;
- modelowanie procesu wypierania ropy gazem na fizycznym modelu złoża tzw. „cienka rurka”;
- pomiar lepkości ropy wiskozymetrem kulkowym lub kapilarnym w warunkach PT;
- optymalizacja procesów powierzchniowej separacji ropy naftowej;
- laboratoryjne i symulacyjne badania warunków wytrącania się parafin, asfaltenów w ropie oraz tworzenia się hydratów w gazie;
- badanie skuteczności działania chemicznych środków zapobiegających tworzeniu się hydratów;
- laboratoryjne modelowanie procesów wypierania ropy gazem w warunkach zmieszania faz;
- badanie procesów sekwestracji CO₂ w solankowych poziomach wodonośnych, nasyconych gazem ziemnym;
- badania na długich rdzeniach wiertniczych dla oceny efektywności metod zwiększenia stopnia odzysku ropy – Enhanced Oil Recovery (EOR).

