

Jadwiga Holewa, Jerzy Rachwalski

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Kontrola szczelności podziemnych struktur przeznaczonych do magazynowania paliw gazowych, metodą znacznikową i powierzchniowego monitoringu gazu glebowego

Węglowodory mogą być magazynowane w podziemnych lub naziemnych magazynach gazu, jednak podziemne magazyny są dużo bezpieczniejsze i bardziej przyjazne dla środowiska. Węglowodory są w nich odseparowane od tlenu zawartego w powietrzu skałami, które stanowią naturalną barierę dla ognia. Bezpieczeństwo podziemnych magazynów gazu zależy głównie od ich szczelności. Najważniejszym aspektem przeprowadzonych badań było znalezienie dobrego znacznika, który mógłby służyć do wykrywania nieszczelności. Idealny znacznik nie może naturalnie występować w gazie ziemnym, ale musi mieć zbliżone do gazu właściwości fizyczne.

Investigation of gas tightness of underground geological structures for gasoues fuels storage by indicator and surface monitoring of soil gas methods

Hydrocarbons can be stored in underground storage facilities, or in steel and concrete tank farms at the ground surface. Underground storage facilities are much safer in terms of safety and environmental protection. Hydrocarbons are separated from the oxygen in the air by several hundred meters of rock; this same natural barrier protects them from fire. Underground storage is also economical in terms of land area. The safety of the underground storage is depending mainly on the airtightness. The most important aspect of research was finding a good tracer. Ideal tracer does not exist naturally in the gas, and it has physical properties similar to the gas components.

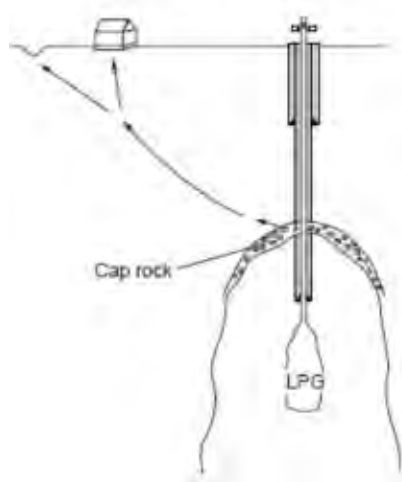
Charakterystyczną cechą polskiego systemu gazowego są fluktuacje zapotrzebowania na gaz w ciągu roku. Powoduje to, że w okresie wiosenno-letnim system gazowniczy dysponuje nadwyżką gazu, zaś w okresie jesienno-zimowym występują jego niedobory. Sytuacja ta będzie się pogarszać ze względu na coraz większy udział zużycia gazu w energetyce i ciepłownictwie. Podziemne magazyny gazu mają także szczególne znaczenie w czasie odcięcia lub zmniejszenia dostaw gazu. Taka sytuacja miała miejsce w dniach 19 i 20 lutego 2004 r. w czasie odcięcia dostaw gazu przez Gazprom od strony Białorusi. Już przy tak krótkotrwałym kryzysie niewystarczająca pojemność magazynowa spowodowała ograniczenia w dostawie gazu do niektórych odbiorców. Rozwiązaniem tego problemu może być rozbudowa PMG.

Gaz ziemny posiada dużą zdolność migracji; zarówno ze złóż, jak i podziemnych magazynów gazu, dlatego szczelność podziemnych struktur przeznaczonych do magazynowania gazu jest podstawowym warunkiem, który musi zostać spełniony, aby w danym miejscu mógł powstać bezpieczny magazyn. Nieszczelności występujące w PMG mogą być przyczyną trudnych do

ugaszenia pożarów, a nawet wybuchów. Niebezpieczeństwo związane z migracją gazu z podziemnych magazynów zostało opisane między innymi przez P. Berest i B. Brouard [1]. Opisali oni wypadek jaki miał miejsce w Mont Belvieu w stanie Teksas na początku lat 80. XX w. Powodem tego wypadku była nieszczelność otworów eksploatacyjnych, przez które gaz mógł migrować bezpośrednio do warstwy skalnej znajdującej się nad kawerną solną, a dalej na powierzchnię ziemi, co przedstawiono schematycznie na rysunku 1.

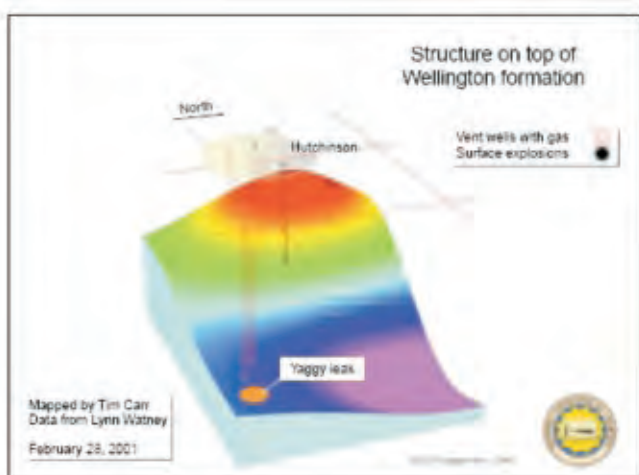
Jak widać na tym rysunku, gdyby dwa zewnętrzne cementowe zabezpieczenia były zakotwiczone w warstwie solnej, gaz prawdopodobnie wydostawałby się na powierzchnię pomiędzy dwiema warstwami zabezpieczeń, co zmniejszyłoby strefę zagrożenia do niewielkiej powierzchni wokół otworu. Brak takiego rozwiązania spowodował, że migrujący gaz akumulował się w piwnicach domów i obniżeniach terenu oddalonych nawet kilkaset metrów od magazynu, co stało się powodem do ewakuacji około 50 rodzin z zagrożonych terenów [1].

Podobny wypadek miał miejsce w Hutchinson w lutym 2001 r. w magazynie, którego szczelność była



Rys. 1. Schemat migracji gazu z magazynu Mont Belvieu, Teksas [1]

sprawdzana przed oddaniem go do użytku. Przyczyną wypadku była nieszczelność, która jak się szacuje powstała około 8 lat wcześniej w betonowej części zbiornika. Przez tę nieszczelność gaz mógł dyfundować do poziomu geologicznego zbudowanego z dolomitów, a dalej ku powierzchni – wieloma niezależnymi kanałami, o czym mogą świadczyć tuziny powstałych w miejscach akumulacji gazowych gejzerów, które pojawiały się w ciągu 24 godzin poprzedzających erupcję gazu. W wyniku tego wypadku zmienione zostały przepisy prawne w stanie Kansas, dotyczące podziemnych magazynów gazu, zobowiązujące właściciela do badania szczelności magazynu co 5 lat [1].



Rys. 2. Migracja gazu ku górze od Yaggy do Hutchinson, gdzie gaz znalazł łatwe ujście przez nieużywane otwory eksploatacyjne

Jak widać w obu opisanych zdarzeniach do wypadku doszło w miejscach oddalonych od PMG. Ponieważ najlepszą lokalizacją dla tego typu inwestycji jest

lokalizacja niedaleko dużych aglomeracji miejskich, będących odbiorcą gazu, dlatego trzeba szczególnie zadbać o szczelność magazynu na każdym etapie eksploatacji, gdyż brak odpowiedniej kontroli zbiorników może zagrażać ludności mieszkającej nawet w promieniu kilkuset metrów. Dlatego ważnym aspektem zapewniającym bezpieczeństwo magazynu jest stałe monitorowanie jego szczelności.

System monitoringu podziemnych magazynów gazu ma na celu wczesne wykrycie wzrostu stężenia metanu lub innych gazów palnych na terenie magazynu. Jednym ze sposobów prowadzenia monitoringu szczelności PMG jest stosowanie metody znacznikowej. Substancja, która ma pełnić rolę znacznika musi spełniać dwa podstawowe wymagania:

- powinna być reprezentatywna dla danego medium, czyli posiadać takie same (lub podobne) właściwości fizykochemiczne jakie posiada śledzona substancja,
- powinna posiadać pewne cechy indywidualne – takie, które w sposób jednoznaczny i łatwo zauważalny odróżniałyby ją od badanej substancji (nawet przy śladowych ilościach) tak, aby dało się ją wykrywać oraz określać jej udział ilościowy.

Dodatkowo dobry znacznik powinien posiadać następujące cechy:

- mieć niską granicą wykrywalności w znakowanym medium,
- nie powinien występować w badanym otoczeniu,
- nie powinien adsorbować się na elementach badanego układu,
- mieć niską temperaturę wrzenia,
- być bezpieczny dla otoczenia, bez zapachu oraz stabilny termicznie i chemicznie [8].

Takie cechy posiadają znaczniki radioaktywne, substancje elektroujemne oraz lekkie alkeny.

Często wykorzystywanymi znacznikami do badania szczelności obiektów o małej objętości są radioizotopy, jednak w przypadku PMG wykorzystanie radioizotopów do znakowania nie jest już takie proste. W PMG praktycznie nie można zastosować metody polegającej na znakowaniu całej objętości zbiornika, gdyż groziłoby to skażeniem radioaktywnym. Można więc jedynie zastosować do wykrywania nieszczelności impulsowe wprowadzanie znacznika w centralnej części magazynu lub w kilku jego punktach. Detekcję promieniowania przeprowadza się wtedy za pomocą wielu sond, rozmieszczonych w określonych odstępach od punktów dozowania znacznika. Wykorzystując ten

sposób detekcji można określić kierunek ruchu znacznika, unoszonego ku miejscom wycieków. Znacznikiem promieniotwórczym, stosowanym często w takich badaniach, jest gazowy bromek metylu ($\text{CH}_3^{82}\text{Br}$), który można wygodnie wytwarzać w przenośnym reaktorze chemicznym [6].

Kolejną grupą znaczników, które można stosować do badania szczelności PMG, są znaczniki elektroujemne. Znaczniki te są konkurencyjne w stosunku do znaczników promieniotwórczych z dwóch zasadniczych powodów: nie stwarzają zagrożenia radiologicznego oraz są łatwe do oznaczenia przy zastosowaniu chromatografii gazowej.

Jednym ze związków elektroujemnych, który może być stosowany jako znacznik – zarówno dla medium ciekłego, jak i gazowego – jest heksafluorek siarki. Cechami charakterystycznymi tego związku, które powodują, że jest on chętnie wykorzystywany jako znacznik, są:

- niska temperatura wrzenia ($-63,8^\circ\text{C}$), dzięki czemu związek ten w temperaturze pokojowej jest gazem, jednak magazynowany może być zarówno jako ciecz, jak i gaz,
- niska zawartość SF_6 w powietrzu, najczęściej około 2 ppt,
- niski próg wykrywalności, który przy zastosowaniu detektora ECD może wynosić nawet 1 ppt,
- dodatkowo związek ten jest niepalny, mało aktywny chemicznie oraz w warunkach normalnych jest nietoksyczny [7].

Dzięki wymienionym wyżej właściwościom, heksafluorek siarki można wykorzystać do wykrywania nieszczelności w podziemnych magazynach gazu.

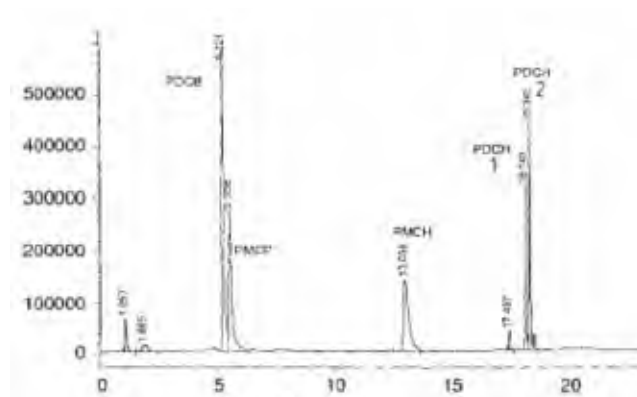
Innym typem związków elektroujemnych, które można stosować jako znaczniki dla gazu ziemnego, są perfluorowęglowodory. Jest to grupa związków organicznych, pochodnych węglowodorów alifatycznych lub alicyklicznych, w których atomy wodoru zastąpiono atomami fluoru. Wzór ogólny tych substancji to C_xF_y , w związku z czym posiadają one taką samą strukturę jak alkany lub cykloalkany.

Perfluorowęglowodory są idealnymi znacznikami, ponieważ są bierne chemicznie, nietoksyczne oraz stabilne chemicznie i termicznie. Występują one w niskim stężeniu w atmosferze, co związane jest z ograniczeniami w ich stosowaniu [5]. Jako znacznik można użyć następujących perfluorowęglowodorów:

- perfluorodimetylocyklobutanu (PDCB),
- perfluorometylocyklopentan (PMCP),

- perfluorometylocykloheksan (PMCH),
- perfluoro-1, 3, -dimetylocykloheksan (PDCH).

Chromatogram pochodzący z analizy tych związków przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Chromatogram mieszaniny zawierającej po 50 pg każdego z wymienionych wyżej perfluorowęglowodorów; PDCH1 to trans-PDCH, a PDCH2 to cis-PDCH

Zaletą perfluorowęglowodorów jako znaczników jest to, że analiza chromatograficzna tych związków w porównaniu z innymi lotnymi związkami organicznymi jest krótka – trwa około 20 min. Dodatkową zaletą jest niska granica wykrywalności, która dla cyklicznych perfluorowęglowodorów jest niższa od 1,0 ppt [3]. Wadą tych związków jako znaczników jest to, że po przedostaniu się do atmosfery ziemskiej powodują efekt cieplarniany. Szacuje się, że perfluorowęglowodory są o 6500-9200 razy bardziej niebezpieczne w tworzeniu efektu cieplarnianego niż tlenek węgla.

Kolejnym dobrym znacznikiem dla gazu ziemnego może być eten, ze względu na podobną do metanu zdolność do migracji oraz dzięki temu, że jest łatwy do oznaczenia w metanie. Dlatego czysty eten byłby idealnym znacznikiem do wykrywania nieszczelności w podziemnych magazynach gazu. Jednak ze względu na rozmiary PMG, a co za tym idzie ilość potrzebnego znacznika, wykorzystanie etenu wydaje się zbyt kosztownym rozwiązaniem. Obniżenia kosztów związanych z wykorzystaniem etenu jako znacznika podjęli się amerykańscy naukowcy: Coleman, Ruch, Chen, Rostam-Abadi Massoud, którzy opracowali metodę wytwarzania etenu bezpośrednio z gazu ziemnego. Opisany przez nich generator posiada możliwość otrzymywania etanu trzema różnymi sposobami. Pierwszym sposobem było otrzymywanie etenu z dwóch cząsteczek metanu oraz tlenu – produktami tego procesu są eten i woda. Potrzebny do tej reakcji metan znajduje się w gazie ziemnym, natomiast tlen może pochodzić z powietrza

atmosferycznego. Takie rozwiązanie nie generuje dodatkowych kosztów [2]. Proces otrzymywania etenu, choć wydawać się może bardzo dobrym rozwiązaniem, nie jest jednak pozbawiony wad. Wadą tego procesu jest zbyt niskie stężenie otrzymywanego etenu w strumieniu produktów. Konieczne jest zatem oddzielenie etenu od wody, a to znacząco podnosi koszty eksploatacji generatora. Innym rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie katalizatora manganowo-sodowego. Zastosowanie katalizatora spowodowało przeszło 2% wzrost stężenia etenu w stosunku do jego ilości otrzymanej bez użycia katalizatora.

Innym sposobem otrzymywania etenu, podanym przez autorów patentu, jest otrzymywanie go na drodze pirolizy etanu pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze około 900°C. W procesie tym około 70% etanu zostało przekształcone w eten, powstały też niewielkie ilości acetylenu, który również może być stosowany jako znacznik.

Ostatnim sposobem otrzymywania etenu, jaki podali autorzy patentu, jest piroliza etanu prowadzona pod ciśnieniem 5,9 MPa. Podwyższone ciśnienie zastosowano ze względu na warunki panujące zarówno w gazociągach przesyłowych, jak i podziemnych magazynach gazu. Stężenie etenu w strumieniu produktów otrzymanych przy takim ciśnieniu było niższe niż etenu otrzymanego pod ciśnieniem atmosferycznym. Konwersja etanu do etenu wynosiła tylko 30%, a najwyższe stężenie etenu jakie udało się osiągnąć wynosiło 1,2%, ale jest to stężenie wystarczające do zastosowania etenu jako znacznika.

Zastosowanie generatorów do produkcji znaczników ma wiele pozytywnych aspektów. Jednym z nich jest to, że do otrzymania znacznika potrzebna jest głównie energia, a czasem też dodatkowo tlen, który może być pobierany z atmosfery. Takie rozwiązanie sprawia, że niepotrzebny jest transport poszczególnych reagentów lub gotowych produktów do PMG, którego szczelność ma być sprawdzana. Dodatkową zaletą jest to, że eten, który znajduje się w gazie jako znacznik, ulega wraz z nim spaleni, nie powodując powstania nowych, niebezpiecznych produktów i sam nie jest szkodliwy.

Poza wyborem odpowiedniego znacznika, przy badaniu szczelności podziemnych magazynów gazu konieczne jest opracowanie odpowiedniego programu monitoringu PMG. Opracowanie właściwego sposobu monitorowania szczelności to przede wszystkim wybór miejsc poboru oraz częstotliwości poboru próbek. Powinien się on opierać na następujących założeniach:

- w przypadku braku jasnych przesłanek odnośnie źródła zagrożenia emisją, monitoring należy prowadzić na całym obszarze magazynu,
- jeśli istnieją podstawy do typowania źródła emisji należy zwiększyć częstotliwość pobierania próbek na obszarze wokół źródła,
- przy podejrzeniu o nieszczelności należy rozważyć trzy podstawowe źródła:
 - a) nieszczelność struktury magazynowej – kawerny lub struktury geologicznej, w której jest magazynowany gaz,
 - b) nieszczelność otworów eksploracyjnych, spowodowana naruszeniem warstwy cementowej lub rur,
 - c) nieszczelność gazociągów transportujących gaz do magazynu.

Należy wziąć również pod uwagę fakt, że pojawienie się gazu na obszarze magazynu nie musi następować w pobliżu spodziewanej nieszczelności struktury podziemnej, co spowodowane jest migracją gazu.

Najkorzystniejszym rozwiązaniem wydaje się być prowadzenie monitoringu w sposób ciągły, poprzez regularne prowadzenie analizy składu gazu pod kątem sprawdzenia zawartości metanu w warstwie przypowierzchniowej. W tym celu należy wyznaczyć na terenie magazynu sieć otworów kontrolnych, które będą służyć do poboru próbek. Sieć otworów kontrolnych powinna pokryć całą powierzchnię PMG. Znacznik może być stosowany doraźnie, gdy stwierdzony zostanie wzrost stężenia metanu w jednym z otworów kontrolnych. W takiej sytuacji należy podać do komory znacznik, którego stężenie w gazie ziemnym powinno być odpowiednio dobrane. Przykładowo dla perfluorowęglowodorów korzystny zakres to od 50 ppb do 100 ppb. Znacznik należy podawać do komory w sposób równomierny, w całym okresie jej zatłaczania.

Podsumowanie

Generalnie podziemne magazynowanie gazu oceniane jest jako bezpieczne, jednak zdarzające się z niewielką częstotliwością wypadki, związane z nieszczelnością PMG, mogą nieść ze sobą poważne

konsekwencje: śmierć ludzi, zniszczenie mienia, czy skażenie środowiska. Obawy przed takimi zdarzeniami spowodowały rozwój metod badania szczelności przy pomocy znaczników. Substancje, które mogą być

stosowane jako znaczniki, to np.: heksafluorek siarki, perfluoroalkany oraz perfluorocykloalkany, niższe alkeny oraz radioizotopy.

Do znakowania dużych objętości gazu, a taka sytuacja ma miejsce w przypadku znakowania gazu w podziemnych magazynach, ważną cechą znacznika jest jego niski próg wykrywalności – na poziomie jednego ppb. Inną pożądaną cechą znaczników jest ich stosunkowo

łatwa analiza, możliwa także przy zastosowaniu analizatorów przenośnych.

Dobór odpowiedniego znacznika jest dopiero jednym z kroków przy prowadzeniu monitoringu szczelności podziemnych magazynów gazu. Równie istotny jest dobór odpowiednich miejsc poboru próbki i dobór odpowiedniej częstotliwości prowadzenia badań w ramach monitoringu.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński

Literatura

- [1] Berest P., Brouard B.: *Safety of salt caverns used for underground storage*. Oil & Gas Science and technology, 58, 2003.
- [2] *Continuous tracer generation method*, United States Patent 20040072355.
- [3] Dietz N.R., Cote E.A.: *Air infiltration measurements in a home using a convenient perfluorocarbon tracer technique*. Environ. Internatl., 8, 1982.
- [4] Dietz N.R.: *Perfluorocarbon tracer technology*. In *Regional and Long-Range Transport of Air Pollution*. Lectures of a course held at the Joint Research Centre, Ispra, Italy, September 15-19, 1986.
- [5] Hassoun S., McBride T., Russell D.A.: *Development of perfluorocarbon tracer technology for underground leak location*. The Royal Society of Chemistry, 2000.
- [6] Iller E., Thyn J.: *Metody radioznacznikowe w praktyce przemysłowej*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1994.
- [7] Kao Kung J.: *Use of Sulfur hexafluoride and Perfluorocarbon Tracers in Plutonium Storage Containers for Leak Detection*. May 1998.
- [8] Lasa J., Śliwka I., Drozdowicz B., Piotrowski J.: *Metodyka Stosowania znaczników elektroujemnych w badaniach szczelności obiektów przemysłowych i krotności wymiany powietrza w pomieszczeniach mieszkalnych*. Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 1993.

Mgr Jadwiga HOLEWA – absolwentka Wydziału Chemii UJ, kierunek – ochrona środowiska. Pracownik Zakładu Ochrony Środowiska INiG od 2006 r. Bierze udział w pracach na rzecz oceny stanu środowiska i ograniczenia negatywnego wpływu działalności górnictwa naftowego i gazownictwa na środowisko naturalne.



Mgr Jerzy RACHWALSKI – kierownik Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych Instytutu Nafty i Gazu. Specjalista w zakresie analityki paliw gazowych, gospodarki gazem wysypiskowym oraz emisji metanu z systemu gazowniczego. Reprezentuje Polskę w pracach Komitetów Technicznych ISO. Bierze udział w projektach Unii Europejskiej.