

Interakcja wodoru ze skałą zbiornikową

Interaction of hydrogen with reservoir rock

Renata Cicha-Szot, Grzegorz Leśniak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Istnieje szereg metod magazynowania wodoru, do których zaliczyć można stosowanie zbiorników napowierzchniowych, wiązanie w wodorkach metali, nanorurkach węglowych, sieciach metaloorganicznych, ciekłych organicznych nośnikach wodoru czy adsorbentach. Jednak to podziemne magazynowanie wodoru w strukturach geologicznych (PMW) wydaje się kluczowe dla rozwiązania problemu długoterminowego magazynowania dużych ilości energii oraz zwiększenia stabilności sieci energetycznej i poprawy wydajności systemów energetycznych. Kryteria wyboru struktury do magazynowania wodoru obejmują szereg czynników technicznych, ekonomicznych, ekologicznych i społecznych. Jednym z najmniej rozpoznanych obszarów badawczych dotyczących PMW jest utrata wodoru *in situ* wywołana reakcjami geochemicznymi, które mogą wpływać na parametry petrofizyczne oraz wytrzymałość skał uszczelniających. W artykule przeanalizowano reakcje, jakie mogą wystąpić podczas magazynowania wodoru w strukturach geologicznych. Na podstawie studium literaturowego wskazano grupy minerałów, które mogą wpływać na zmiany pojemności magazynowej oraz na czystość gazu. Należą do nich w szczególności węglany, anhydryt, ankeryt i piryt, które stanowią skład matrycy skalnej lub cementu, mogą znacząco wpływać na potencjał magazynowy analizowanej struktury. Podczas kontaktu z wodorem minerały te ulegają rozpuczeniu, w wyniku czego uwalniane są m.in. jony Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- . Jony te wchodzą nie tylko w skład minerałów wtórnych, ale również na skutek dalszych reakcji z wodorem zanieczyszczają magazynowany nośnik energii domieszkami CH_4 , H_2S i CO_2 , co ogranicza możliwości dalszego wykorzystania wodoru. Zwrócono również uwagę na możliwość wystąpienia rozpuszczania kwarcu, którego szybkość zależy od stężenia jonów Na^+ w solance złożowej oraz pH. Ponadto pH wpływa na reaktywność wodoru i zależy w dużej mierze od temperatury i ciśnienia, które w trakcie pracy magazynu będzie podlegało częstym cyklicznym zmianom. W artykule omówiono wpływ warunków termobarycznych na analizowany proces, co powinno stanowić podstawę do szczegółowej analizy oddziaływania skała–wodór–solanka dla potencjalnej podziemnej struktury magazynowej.

Słowa kluczowe: magazynowanie wodoru, interakcje skała–solanka–wodór, rozpuszczanie minerałów.

ABSTRACT: There are several hydrogen storage methods, including surface tanks, metal hydrides, carbon nanotubes, organometallic networks, liquid organic hydrogen carriers, or adsorbents. However, underground hydrogen storage (UHS) appears to be crucial in solving the problem of long-term storage of large amounts of energy, increasing the power grid's stability and improving energy systems' efficiency. The criteria for selecting a hydrogen storage structure include a number of technical, economic, ecological, and social factors. One of the least recognized research areas concerning UHS is the *in situ* loss of hydrogen caused by geochemical reactions that may affect sealing rocks' petrophysical parameters and strength. The article presents the reactions that may occur during hydrogen storage in geological structures. Based on a literature study, groups of minerals that may affect changes in storage capacity and gas purity have been indicated. These include, in particular, carbonates, anhydrite, ankerite, and pyrite in both the rock matrix and the cement. Upon contact with hydrogen, these minerals dissolve, releasing, among others, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- ions. These ions are not only components of secondary minerals but also, as a result of further reactions with hydrogen, pollute the stored energy carrier with admixtures of CH_4 , H_2S and CO_2 , which limits the possibilities of further hydrogen use. The possibility of quartz dissolution, the rate of which depends on the concentration of Na^+ ions in the reservoir brine and the pH, was also noted. Moreover, pH influences the reactivity of hydrogen and depends mainly on temperature and pressure, which will be subject to frequent cyclical changes during the operation of the storage. This review paper discusses the influence of thermobaric conditions on the analyzed process, what should be a base for detailed analysis of the rock-hydrogen-brine interaction for the potential underground storage structure.

Key words: hydrogen storage, rock-brine-hydrogen interactions, dissolution of minerals.

Wprowadzenie

Wodór uważany jest za czyste paliwo przyszłości, które pozwoli bezpiecznie przejść przez ścieżkę transformacji energetycznej i osiągnąć główny cel Europejskiego Zielonego Ładu, jakim jest neutralność klimatyczna do roku 2050 (Ciechanowska, 2020; Such, 2020). Nie każdy wodór może być jednak nazwany „zielonym paliwem”, a jego czystość zależy głównie od sposobu wytworzenia. Istnieje kilka metod, jednak wciąż 95% z nich dostarcza tzw. niebieski, szary, czarny lub brązowy wodór, który powstaje przy przetwarzaniu paliw kopalnych, głównie w procesie reformingu parowo-metano-owego. Podczas tej reakcji do atmosfery uwalniane są tlenek węgla, dwutlenek węgla i inne gazy przyczyniające się do efektu cieplarnianego. Wodór może być produkowany również poprzez proces elektrolizy z odnawialnych źródeł energii, takich jak słońce czy wiatr. Produkcja takiego wodoru jest bezemisyjna i wodór ten nazywany jest wodorem „zielonym” (Berdechowski, 2019). Z bogatej gamy barw wodoru należy wyróżnić jeszcze tzw. wodór biały, występujący w naturalnych akumulacjach. Odkrytych złóż wodoru jest jednak niewiele, ich rozmieszczenie na świecie nie jest powszechne i często występuje on w mieszaninie z innymi gazami (Prinzhofer et al., 2018).

Wodór może być wykorzystywany w sposób zbliżony do gazu ziemnego. Zasadniczą różnicą jest jednak skład produktów ubocznych powstałych na skutek produkcji energii i ciepła (ogniwa paliwowe, turbiny gazowe). W przypadku spalania wodoru jedynym produktem jest woda / para wodna, co sprawia, że paliwo wodorowe jest przyjazne dla środowiska. Ma ono jeszcze jedną istotną zaletę, a mianowicie ponad trzykrotnie wyższą gęstość energii w jednostce masy ($\sim 120 \text{ MJkg}^{-1}$) niż metan lub benzyna (Tarkowski, 2017; Jaworski et al., 2019; Budak i Szpunar, 2020; Heinemann et al., 2021).

Wadami paliwa wodorowego są niewątpliwie duża zdolność penetrowania metali, wynikająca z niewielkich rozmiarów cząsteczki, niska energia zapłonu i wysoka energia spalania oraz niska temperatura wrzenia (20,268 K), co w znacznym stopniu utrudnia zarówno transport, magazynowanie, jak i wykorzystanie tego paliwa w pojazdach silnikowych (Graff, 2020).

Magazynowanie wodoru

Wodór może być magazynowany w zbiornikach naporowych w temperaturze niższej niż -235°C , w której to zgodnie z wykresem fazowym H_2 występuje w postaci płynnej (Berstad et al., 2022). Zbiorniki takie są powszechnie stosowane od roku 1987 jako magazyny paliwa raketowego, jednak magazynowanie w nich olbrzymich ilości energii,

pozwalających na zaspokojenie nawet części krajowego zapotrzebowania, byłoby niemożliwe ze względów ekonomicznych (m.in. wysokie koszty konwersji, duża powierzchnia). Dalsze możliwości magazynowania dają wodorki metali, nanorurki węglowe, sieci metaloorganiczne (ang. *metal-organic frameworks*, MOF), ciekłe organiczne nośniki wodoru (ang. *liquid organic hydrogen carriers*, LOHC) (Berstad et al., 2022) czy adsorbenty. Wszystkie z tych metod mają swoje wady, jak i zalety, jednak żadna nie umożliwiła dotychczas osiągnięcia gęstości energii rzędu 1000 kWh/m^3 oraz ceny 10 USD/kWh (333 USD/kg pojemności magazynowej), co było celem wyznaczonym przez DOE (United States Department of Energy) na rok 2020 zwiększającym w znacznym stopniu opłacalność inwestycji (Abdalla et al., 2018; Andersson i Gronkvist, 2019; Bo et al., 2021; Elberry et al., 2021).

W tym kontekście większego znaczenia nabierają prace nad wielkoskalowym magazynowaniem wodoru w strukturach podziemnych, które stanowią będą kluczowy element nowoczesnego łańcucha dostaw energii oraz przyczynią się do zwiększenia stabilności sieci energetycznej i poprawy wydajności systemów energetycznych (Tarkowski, 2017, 2019).

Kryteria wyboru struktury geologicznej

Kryteria wyboru struktury do magazynowania wodoru obejmują szereg czynników technicznych, ekonomicznych, ekologicznych i społecznych. Zestawienie kryteriów technicznych zostało przedstawione w tabeli 1 (Lewandowska-Śmierzchalska et al., 2018; Bouteldja et al., 2021).

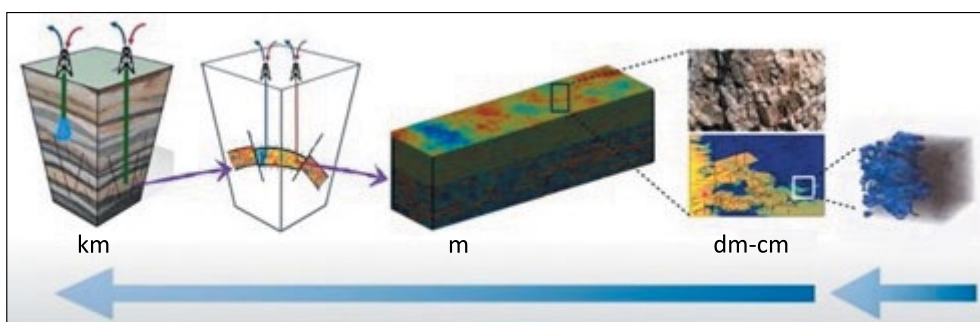
By móc rozważyć szczerpane złożo jako potencjalny magazyn wodoru, należy mieć na uwadze, że cząsteczka wodoru jest znacznie mniejsza niż cząsteczka CH_4 , CO_2 czy N_2 , a zatem dyfuzja wodoru zachodzi szybciej. Ponadto gaz ten może wchodzić w reakcję z niektórymi minerałami, co prowadzi nie tylko do zanieczyszczenia wodoru, które z kolei implikuje dodatkowe koszty związane z oczyszczaniem gazu przed procesem konwersji (Demusiak, 2012), ale również może prowadzić do zmian wytrzymałości skał uszczelniających. Ostatni parametr jest szczególnie istotny z uwagi na charakter pracy magazynu, w którym to zbiorniki poddawane będą częstym cyklicznym zmianom naprężeń zachodzącym podczas zatłaczania i odbierania gazu (Szott i Miłek, 2022). Wszystkie te potencjalne zmiany są skutkiem interakcji pomiędzy skałą złożową, solanką i wodorem, dlatego też konieczne jest przeanalizowanie ścieżek reakcji i ich wpływu na kryteria techniczne wybranego złoża.

Carden i Paterson (1979) już w 1979 r. wskazywali, że utrata wodoru może wynikać ze zmiany geometrii chmury gazu, dyfuzji molekularnej wodoru, rozpuszczania wodoru w wodzie (ok. 1–2%) oraz reakcji geochemicznych. Zmiana geometrii

Tabela 1. Kryteria techniczne doboru struktury geologicznej (Lewandowska-Śmierchalska et al., 2018; Bouteldja et al., 2021)
Table 1. Technical criteria for selecting a geological structure (Lewandowska-Śmierchalska et al., 2018; Bouteldja et al., 2021)

Kryterium	Opis
Geologia	bardzo dobre rozpoznanie
Głębokość	minimum 500 m, maksimum 2500 m*
Powierzchnia	minimum 0,3 km ²
Miąższość	udokumentowana na całym obszarze magazynu
Miąższość warstwy uszczelniającej	minimum 20 m
Parametry petrofizyczne	porowatość: węglany 5%; piaskowce 10% przepuszczalność: węglany minimum 10 mD; piaskowce 50 mD
Pojemność złoża	odpowiednia do wymaganej ilości magazynowanej energii
Reaktywność minerałów	homogeniczne piaskowce i węglany; wymagane dobre rozpoznanie mineralogii; unikanie warstw zawierających piryty

* Ograniczenie związane z wydatkami kapitałowymi (CAPEX, np. koszty wiercenia) i operacyjnymi (OPEX, np. koszty sprężania)



Rysunek 1. Up-scaling badań. Zrozumienie zjawisk w skali nano i mikro pozwala na dokładniejsze symulacje procesów w skali metrów, kilometrów i lat

Figure 1. Research up-scaling. Understanding phenomena on the nano and micro scale allows for more accurate simulations of processes on the meters, kilometres and years scale

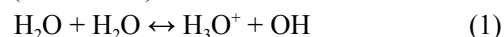
rozpływania się chmury gazu w złożu związana jest z blokowaniem cząsteczek wodoru w skali porowej siłami kapilarnymi, ze zwilżalnością porów, jak również z cyklami produkcyjnymi oraz powstaniem preferencyjnych ścieżek przepływu w skali złożowej (Carden i Paterson, 1979; Paterson, 1983; Hemme i Van Berk, 2018; Luboń i Tarkowski, 2020; Bo et al., 2021).

Ze względu na odmienne właściwości wodoru w stosunku do dotychczas magazynowanych gazów (CO₂, CH₄) konieczne jest prowadzenie badań w różnych skalach (rysunek 1), by lepiej zrozumieć zjawiska występujące podczas podziemnego magazynowania wodoru na przestrzeni lat.

Reaktywność wodoru

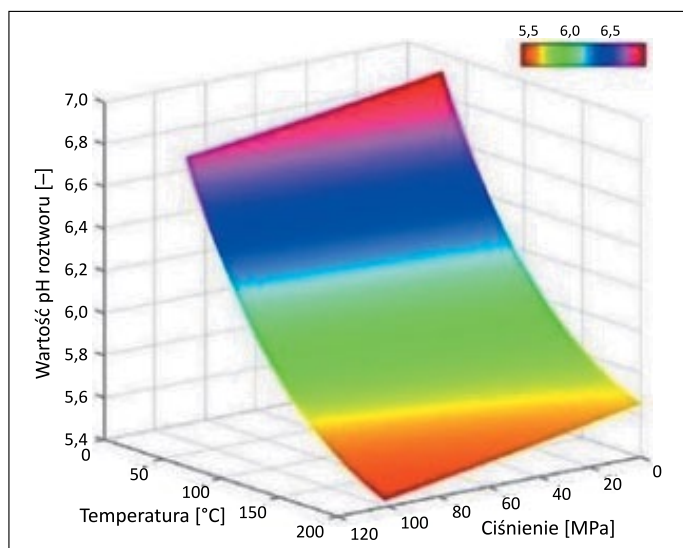
Reaktywność wodoru znacznie się zwiększa, gdy występuje on w postaci jonowej. Dostępne prace wskazują, że nawet niewielka zawartość, rzędu kilku milimoli, wodoru rozpuszczonego w wodzie może prowadzić do zmiany składu chemicznego wody w odniesieniu do stężenia jonów siarczanów, wapnia i wodoru, co związane jest bezpośrednio z interakcją

skała–solanka–wodór (Berta et al., 2018). Parametrem, który znacząco wpływa na przebieg reakcji geochemicznych, jest ciśnienie, ponieważ od niego wprost zależy rozpuszczalność wodoru w wodzie złożowej (De Lucia et al., 2015). A zatem wartość pH płynów nasyconych wodorem spada wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury, zakwaszając roztwór. Jak wykazały symulacje (rysunek 2), najniższa wartość pH, wynosząca 5,4, została otrzymana w temperaturze 200°C i przy ciśnieniu 101 MPa (Bo et al., 2021). Spadek pH związany jest z dysocjacją wody (równanie 1) oraz dysocjacją wodoru cząsteczkowego (równanie 2):



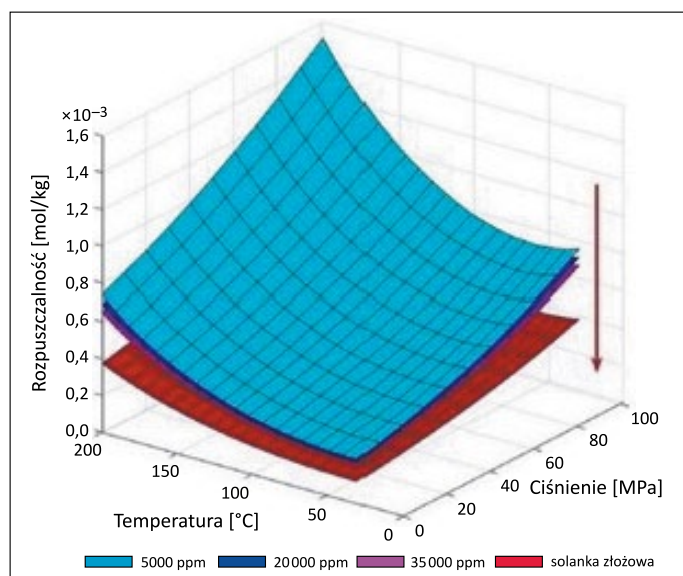
Wyniki badań sugerują, że dominująca jest reakcja dysocjacji wody do jonów hydroniowych [H₃O⁺] oraz hydroksylowych [OH⁻], której szybkość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (Bandura i Lvov, 2006; Bo et al., 2021), prowadząc do zmiany pH roztworu. Dzieje się tak, ponieważ dysocjacja jest reakcją endotermiczną, która wymaga dostarczenia do układu energii rzędu 118,8 kcal na 1 mol wody. Spadek pH ułatwia proces dysocjacji wody, który preferuje środowisko słabego kwasu

i blokuje dysocjację wodoru cząsteczkowego ($\log K_{298K} = -3,15$, entalpia = $-1,759$ kJ/mol).



Rysunek 2. Zmiana pH roztworu nasyconego wodorem w funkcji ciśnienia i temperatury (Bo et al., 2021)

Figure 2. Change of pH of a solution saturated with hydrogen as a function of pressure and temperature (Bo et al., 2021)



Rysunek 3. Rozpuszczalność wodoru w funkcji temperatury i ciśnienia dla solanek o różnym zasoleniu; przyjęta solanka złożowa (K^+ – 1152 ppm, Na^+ – 47 520 ppm, Mg^{++} – 5840 ppm, Cl^- – 86 500 ppm, HCO_3^- – 586,7 ppm, SO_4^- – 61,5 ppm) (Bo et al., 2021)

Figure 3. Hydrogen solubility as a function of temperature and pressure for brines of different salinity; adopted reservoir brine (K^+ 1152 ppm, Na^+ 47 520 ppm, Mg^{++} 5840 ppm, Cl^- 86 500 ppm, HCO_3^- 586,7 ppm, SO_4^- 61,5 ppm) (Bo et al., 2021)

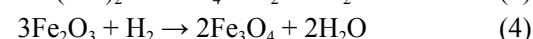
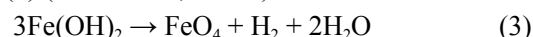
Badania wykazały również, że wzrost zasolenia nieznacznie obniża rozpuszczalność wodoru w solance (rysunek 3) (Bo et al., 2021). Zaprezentowany trend jest zgodny z innymi pracami (Wiesenburg i Guinasso, 1979), które wskazują,

że nawet przy bardzo niskim zasoleniu, rzędu 0–40 ppm, i w temperaturze otoczenia rozpuszczalność zmniejsza się wraz ze wzrostem zasolenia. A zatem w przypadku zatłaczania wodoru do formacji, która nie wchodzi w reakcję z wodorem (np. piaskowce kwarcytowe), utrata gazu związana z dysocjacją wodoru w solance powinna stanowić wartość zanedbywalną.

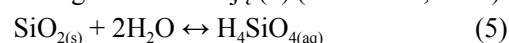
Kwarc i wodorotlenki żelaza

Piaskowiec Berea, niezawierający w składzie mineralnym węglanów, w eksperymentach statycznych wodór–solanka–skała wykazuje stabilność chemiczną w skali roku. Modelowania geochemiczne wskazały jednak, że podczas długiego kontaktu skały z wodorem (10 lat) zarówno kwarc, jak i skałen potasowy mogą ulegać rozpuszczeniu (Yekta et al., 2018a). Jednakże by doszło do reakcji, konieczna jest obecność jonów żelaza w wodzie złożowej, a ilość rozpuszczonego kwarcu i skałen jest niewielka. Przeprowadzone prace eksperymentalne i symulacje pokazały również, że wodór w znacznym stopniu zwiększa szybkość reakcji rozpuszczania hematytu, która wzrasta wraz z pojawiającym się w układzie magnetytem, będącym produktem reakcji. Zmiany te zauważone zostały już po trzech miesiącach kontaktu wodór–solanka–skała.

Obserwowany proces można wyjaśnić reakcją Schikorra (3), która opisuje konwersję wodorotlenku żelaza do magnetytu, wodoru i wody. Jednak w analizowanym przypadku w analizie XRD nie rozpoznano $Fe(OH)_2$, a jedynie hematyt, stąd wnioskowano, że magnetyt powstaje prawdopodobnie zgodnie z równaniem (4) (Yekta et al., 2018a).

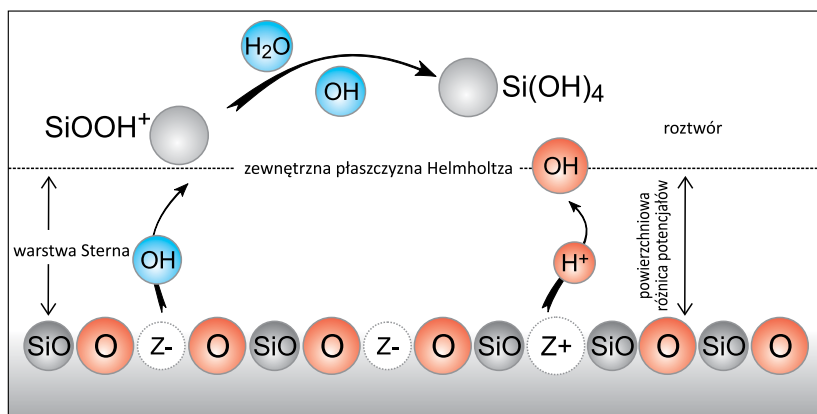


Istnieją jednak prace mówiące, że możliwe jest rozpuszczanie/wytrawianie kwarcu zgodnie z reakcją (5) (Crundwell, 2017):

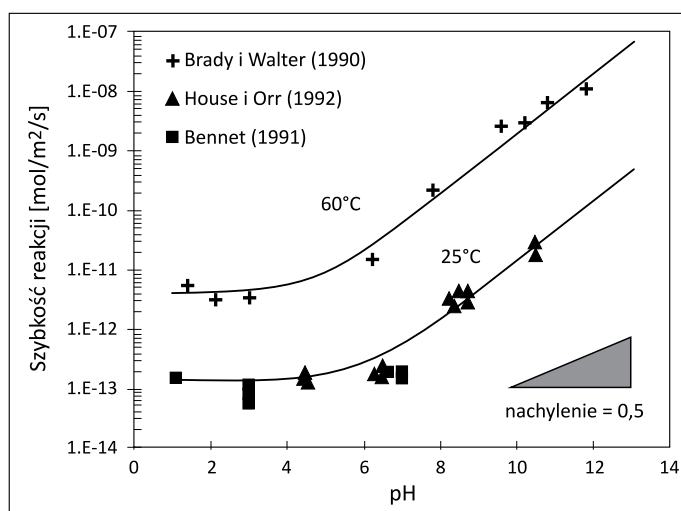


Zgodnie z teorią rozpuszczania i krystalizacji zaproponowaną przez Crundwella (2017) w kwarcu następuje usuwanie materiału z powierzchni, w wyniku czego do roztworu przedostają się jony $SiOOH^+$ pozostawiając naładowany wakat na powierzchni. Te wakaty tworzą potencjalną różnicę w warstwie Sterna, która przyspiesza lub opóźnia usuwanie jonów. Innymi słowy – wytworzona różnica potencjałów powierzchniowych na kontakcie woda–kwarc wpływa na szybkość usuwania jonów (rysunek 4).

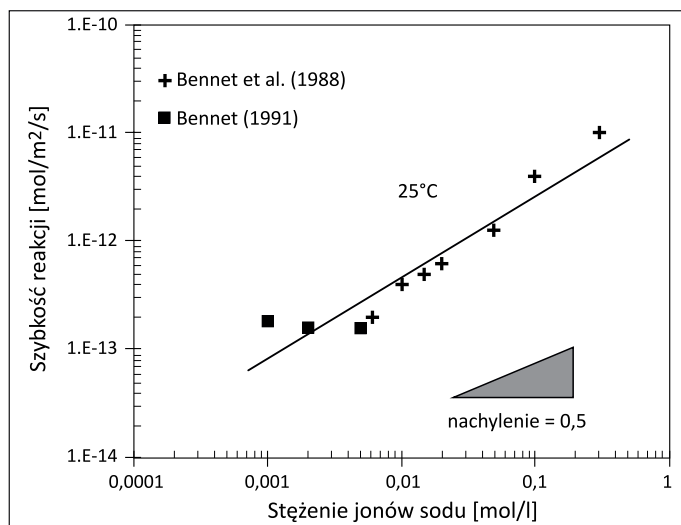
Rysunek 5 przedstawia ogólną charakterystykę rozpuszczania kwarcu w funkcji pH. Przy niskich wartościach pH szybkość ta jest niewielka i niezależna od pH. Wraz ze wzrostem pH wzrasta również tempo reakcji. Wykazano również, że zawartość jonów Na^+ wpływa na tempo reakcji niezależnie od pH (rysunek 6).



Rysunek 4. Teoria rozpuszczania powierzchni kwarcu (Crundwell, 2017)
Figure 4. The theory of dissolution of the quartz surface (Crundwell, 2017)



Rysunek 5. Szybkość rozpuszczania kwarcu w 60°C i 25°C w funkcji pH (Crundwell, 2017)
Figure 5. Quartz dissolution rate at 60 and 25°C as a function of pH (Crundwell, 2017)



Rysunek 6. Szybkość rozpuszczania kwarcu w zależności od obecności jonów Na⁺ (Crundwell, 2017)
Figure 6. Quartz dissolution rate depending on the presence of Na⁺ ions (Crundwell, 2017)

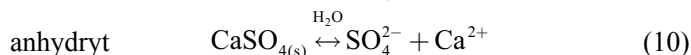
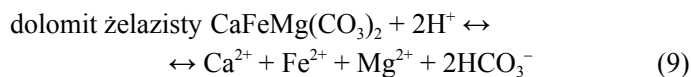
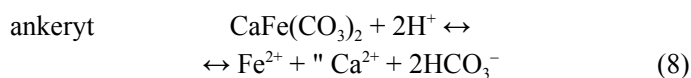
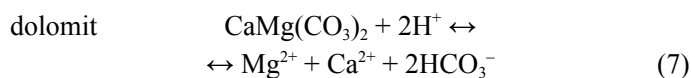
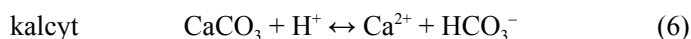
Z kolei Ali et al. (2021) wykazali, że pod ciśnieniem 25 MPa i w temperaturze 50°C kwarc po kontakcie z H₂ zmienia zwilżalność. Z silnie wodozwilżalnego minerału {kąt zwilżania napływu (*advancing*) $\theta_a = 40,8^\circ$ i kąt zwilżania cofania (*receding*) $\theta_r = 35,1^\circ$ } staje się bliski neutralnej zwilżalności {kąt zwilżania napływu (*advancing*) $\theta_a = 91,3^\circ$ i kąt zwilżania cofania (*receding*) $\theta_r = 82,7^\circ$ }.

Zmiana zwilżalności, przy zachowaniu stałych warunków ciśnieniowo-temperaturowych, może sugerować zmianę chropowatości minerału na skutek interakcji minerału z gazem, spowodowanej np. wytrawianiem powierzchni. Jednak definitywne

stwierdzenie takich zmian wymaga dalszych badań. Należy jednak mieć na uwadze, że zależność ta nie jest generalna i nie dotyczy wszystkich piaskowców, a w szczególności piaskowców Bentheimer czy Berea, które po kontakcie z H₂ pozostają silnie wodozwilżalne (Hashemi et al., 2021).

Węglany i anhydryt

Opublikowane prace wykazały, że minerały takie jak węglany i anhydryt reagują z wodorem rozpuszczonym w wodzie zgodnie z równaniami (6)–(10). Proces ten wpływa na zmianę przestrzeni porowej, co uwiadcza się zmianą przepuszczalności podczas podziemnego magazynowania wodoru (Boersheim et al., 2019; Shi et al., 2020; Bo et al., 2021).



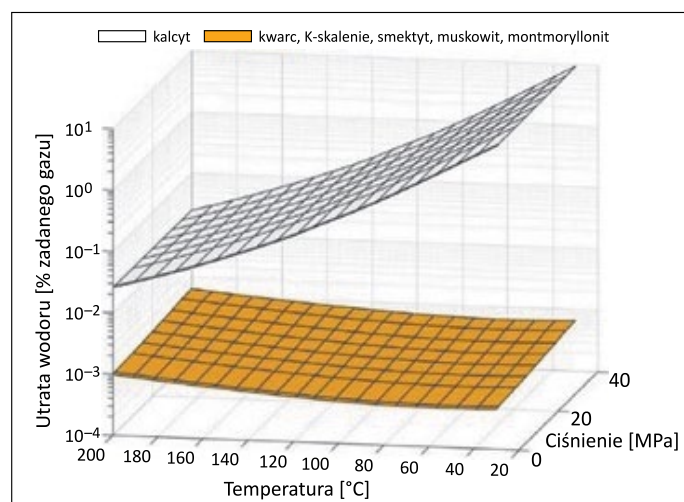
Podobne obserwacje zostały przedstawione przez Flescha et al. (2018), którzy wskazali, że nasycone wodorem roztwory powodują nie tylko zmiany w strukturze węglanów i anhydrytu, ale również całkowite rozpuszczenie cementu. Proces ten prowadzi do wzrostu porowatości i przepuszczalności lub tylko wzrostu porowatości (Shi et al., 2020), co zostało udowodnione za pomocą mikrotomografii (Flesch et al., 2018). Nie we wszystkich próbkach zmiany w parametrach petrofizycznych zostały uchwycone. Wynika to ze specyficznych właściwości analizowanego materiału, heterogeniczności skał,

która występuje również w skali milimetrów czy centymetrów (tj. zmienna zawartość cementów, zmiany w wielkości ziaren). Wynika to również z wypełnienia porów płynami, wytrącania soli i węglanów z powodu selektywnego przesylenia, na które wpływa wyższe stężenie jonów podczas przemian mineralnych, co implikuje lokalne zmiany równowagi termodynamicznej i/lub kinetycznej w skali porów (Flesch et al., 2018). Procesy te prowadzą prawdopodobnie do lokalnego zablokowania przestrzeni porowej.

Należy mieć również na uwadze, że opisane zjawiska zachodzą będą jedynie w strefie mieszania oraz w ograniczonym stopniu na kontakcie w miejscach występowania wody związanej siłami kapilarnymi i/lub siłami van der Waalsa. Trzeba również pamiętać, że strefa ta nie będzie stała i będzie zmieniała się w zależności od cyklu pracy magazynu: zatłaczania H_2 lub produkcji energii.

Oprócz prac eksperymentalnych zostały przeprowadzone również analizy numeryczne, polegające na wyznaczeniu niepewności wynikających z magazynowania wodoru w strukturach posiadających kalcyt w składzie mineralnym. Prace te wskazały, że temperatura i ciśnienie będą miały wpływ na zmianę porowatości oraz metanogenezę (Amid et al., 2016; Hemme i Van Berk, 2018).

Na wykresie (rysunek 7) przedstawiono symulację utraty wodoru w zmiennych warunkach ciśnieniowo-temperaturowych podczas kontaktu z solanką i wyszczególnionymi minerałami. W przypadku kwarcu i minerałów ilastych reaktywność wodoru z solanką i minerałami nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia. Wzrost ten jest porównywalny z układem bez minerałów. Jednak analizując te wyniki, należy mieć na uwadze, że do symulacji wykorzystana była solanka niezawierająca jonów Na^+ , K^+ i Ca^{++} , co ograniczało możliwość



Rysunek 7. Utrata wodoru podczas symulowanych statycznych warunków kontaktu minerał–solanka–wodor (Bo et al., 2021)

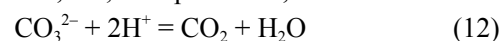
Figure 7. Loss of hydrogen during simulated static contact conditions of the mineral – brine – hydrogen system (Bo et al., 2021)

wymiany jonowej między minerałami ilastymi a nasyconym roztworem. Ponadto nie mogła również zajść hydroliza minerałów krzemianowych, które wymagają dostarczenia do układu wtórnych jonów żelaza (Yekta et al., 2018b).

Odmienny trend można zauważyć w przypadku kalcytu, kiedy to utrata wodoru sięga 9,5% i jest znacznie wyższa niż rozpuszczalność wodoru w solance w takich samych warunkach ciśnieniowo-temperaturowych. Co zaskakujące, reaktywność wzrasta wraz ze spadkiem temperatury i ciśnienia. Ma to związek z dysocjacją cząsteczek wodoru i procesem rozpuszczania kalcytu. W układzie wodor–solanka–kalcyt rozpuszczenie kalcytu w solance jest wynikiem zakwaszenia solanki poprzez dysocjację wody. Produkty rozpuszczania – jony CO_3^{2-} – będą reagowały z jonami wodoru, tworząc metan i dwutlenek węgla, zgodnie z reakcjami (11) i (12) (Bo et al., 2021):



$$\log K_{298K} = 41,071; \text{entalpia} = -61,036 \text{ kJ/mol}$$

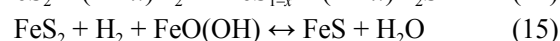
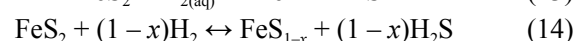
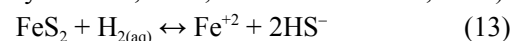


$$\log K_{298K} = 16,681; \text{entalpia} = -5,738 \text{ kJ/mol}$$

Ponieważ obie reakcje są egzotermiczne, niższa temperatura będzie sprzyjała reagowaniu jonów wodorowych, prowadząc do wzrostu pH. Jak zostało już wspomniane, stan równowagi dysocjacji wodoru jest bliższy niskim wartościom pH. A zatem wzrost pH będzie powodował wzrost dysocjacji wodoru, który uwidacznia się stratami gazu w omawianym układzie (Bo et al., 2021).

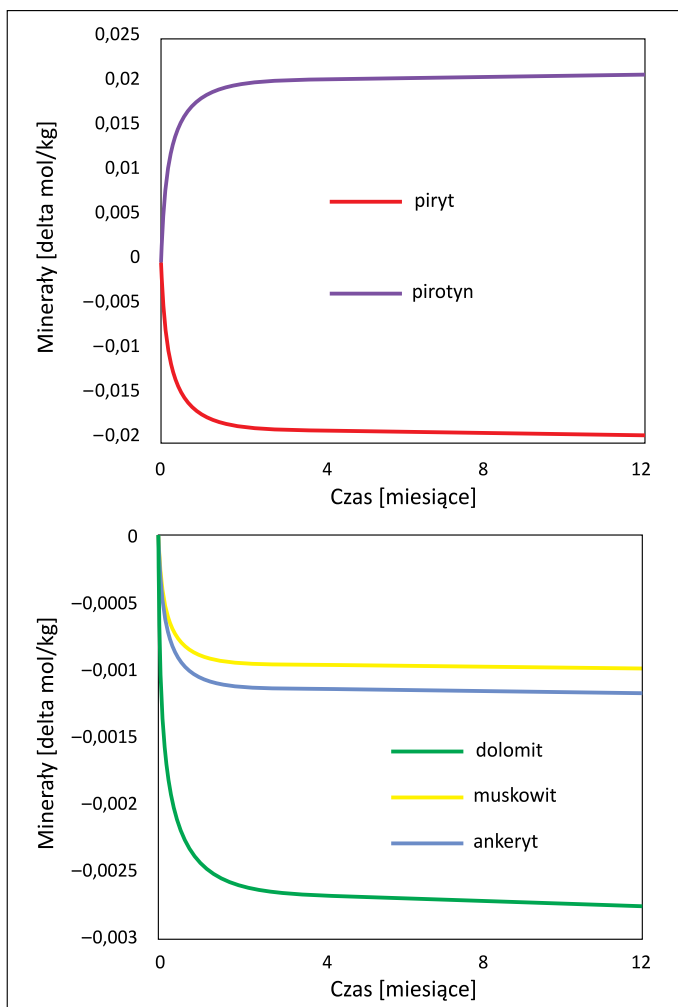
Piryt

Przeprowadzone modelowania na danych otrzymanych z pracy pilotowego magazynu wodoru w Austrii wskazują na rozkład węglanów skutkujący wzrostem pH. Modele wskazały również dominujące reakcje pary redoks: $CH_4 - HCO_3^-$, $HS^- - SO_4^{2-}$ i $CH_4^- - H_3COO^-$, które powodują pochłanianie wodoru z układu. Ponadto obecność wodoru wpływa na stabilność termodynamiczną pirytu, w wyniku czego zachodzi reakcja redoks, w której piryt redukowany jest do pirotynu (rysunek 8). Reakcja ta przebiega również w niskich temperaturach (Hassannayebi et al., 2019; Labus i Tarkowski, 2022).



Wnioski

Na podstawie opublikowanych dotychczas eksperymentów i modelowań geochemicznych można wstępnie założyć typy reakcji, jakie mogą zachodzić podczas kontaktu wodoru ze



Rysunek 8. Zmiana zawartości poszczególnych minerałów w okresie 12 miesięcy zatłaczania wodoru pod ciśnieniem cząstkowym 7,5 bara oraz przy założeniu stanu równowagi pomiędzy pirytem i pirotytem (wykres górny: krzywa czerwona – piryt, krzywa fioletowa – pirotyt; wykres dolny: krzywa zielona – dolomit, krzywa żółta – muskowit, krzywa niebieska – ankeryt (Hassannayebi et al., 2019))

Figure 8. Change in the composition of individual minerals over a 12 month period of hydrogen injection at a partial pressure of 7.5 bar and the assumption of equilibrium state between pyrite and pyrrhotite (upper graph: red curve – pyrite, purple curve – pyrrhotite; bottom graph: green curve – dolomite, yellow curve – muscovite, blue curve – ankerite) (Hassannayebi et al., 2019)

skąłą złożową. Wymagają one jednak sprawdzenia i potwierdzenia dla konkretnych warunków geologicznych. Szczególną uwagę należy zwrócić na interakcje skała–solanka–wodór, gdy w spoiwie lub matrycy skalnej występują węglany, piryt lub ankeryt, które mogą w znaczący sposób wpływać na pH, skład gazu, jak również parametry filtracyjne.

Przy projektowaniu miejsc na potencjalne podziemne magazyny wodoru podstawą jest bardzo dobra znajomość składu mineralnego i petrograficznego potencjalnych skał zbiornikowych i uszczelniających oraz składu chemicznego solanek podścielających lub też wypełniających strukturę.

W ocenie zmian zachodzących w składzie mineralnym w wyniku reakcji pomiędzy skałą, solanką i wodorem nie należy opierać się wyłącznie na teoretycznych przebiegach reakcji i wynikach modelowań geochemicznych. Większość modelowań jest wykonywana dla poszczególnych minerałów lub zestawu podobnych chemicznie minerałów. Każda skała zbiornikowa stanowi niepowtarzalny zbiór złożony z różnych minerałów budujących szkielet ziarnowy i z cementu, który go spaja, zbudowanego również z minerałów o zróżnicowanym składzie chemicznym.

Podstawą modelowania geochemicznego powinny być analizy zmian mineralnych w skale bazujące na eksperymentach w autoklawach, wykonywanych w warunkach złożowych (ciśnienie, temperatura) na oryginalnych skałach i solankach. Reakcje chemiczne zachodzące w układzie skała–solanka–wodór prowadzą do rozpuszczania i/lub wytrącania nowych faz mineralnych. Procesy te wpływają na zmiany przestrzeni porowej skały, czyli na zmianę jej parametrów zbiornikowych i filtracyjnych. Dlatego też niezbędne wydaje się rozszerzenie eksperymentów w autoklawach o pomiary zmian parametrów petrofizycznych.

Badania zmian mineralnych spowodowanych przez reakcje w układzie skała–solanka–wodór powinny być wykonywane na skałach zbiornikowych, jak i na skałach uszczelniających potencjalne magazyny wodoru.

Zestaw badań obejmujący eksperymenty w autoklawach, analizę zmian mineralogicznych, analizę zmian petrofizycznych, modelowania geochemiczne powinien być podstawowym zbiorem analiz dla każdego obiektu typowanego na potencjalny magazyn wodoru.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Interakcja skały zbiornikowej z wodorem*, praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0070/SI-SG/2021; nr archiwalny: DK-4100-0058/2021.

Literatura

- Abdalla A.M., Hossain S., Nisfindy O.B., Azad A.T., Dawood M., Azad A.K., 2018. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with application. A review. *Energy Conversion and Management*, 165: 602–627. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- Ali M., Jha N.K., Al-Yaseri A., Zhang Y., Iglauer S., Sarmadivaleh M., 2021. Hydrogen wettability of quartz substrates exposed to organic acids. Implications for hydrogen geo-storage in sandstone reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207: 109081. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109081.
- Amid A., Mignard D., Wilkinson M., 2016. Seasonal storage of hydrogen in depleted natural gas reservoir. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 5549–5558. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.036.
- Andersson J., Gronkvist S., 2019. Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23): 11901–11919. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.

- Bandura A.V., Lvov S.N., 2006. The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(15). DOI: 10.1063/1.1928231.
- Berdechowski K., 2019. Analiza metod produkcji biowodoru pod kątem wielkości emisji GHG. *Nafta-Gaz*, 75(4): 230–235. DOI: 10.18668/NG.2019.04.05.
- Berstad D., Gardarsdottir S., Roussanaly S., Voldsund M., Ishimoto Y., Neksa P., 2022. Liquid hydrogen as prospective energy carrier: A brief review and discussion of underlying assumptions applied in value chain analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154: 111772. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111772.
- Berta M., Dethlefsen F., Ebert M., Schafer D., Dahmke A., 2018. Geochemical effects of millimolar hydrogen concentrations in groundwater: An experimental study in the context of subsurface hydrogen storage. *Environmental Science and Technology*, 52(8): 4937–4949. DOI: 10.1021/acs.est.7b05467.
- Bo Z., Zeng L., Chen Y., Xie Q., 2021. Geochemical reactions-induced hydrogen loss during underground hydrogen storage in sandstone reservoirs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 19998–20009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.116.
- Boersheim E.C., Reitenbach V., Albrecht D., 2019. Experimental investigation of integrity issues of UGS containing hydrogen. *SPE Europec featured at 81st EAGE Conference and Exhibition, London, England, UK, June 2019*. DOI: 10.2118/195555-MS.
- Bouteldja M., Acosta T., Carlier B., Reveillere A., Jannel H., Fournier C., 2021. Definition of Selection Criteria for a Hydrogen Storage Site in Depleted Fields or Aquifers. *Hystories – Hydrogen Storage in European Subsurface. European Union*.
- Budak P., Szpunar T., 2020. Zmiany parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w trakcie eksploatacji komory magazynowej w kawernie solnej. *Nafta-Gaz*, 76(11): 799–806. DOI: 10.18668/NG.2020.11.05.
- Carden P.O., 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.
- Ciechanowska M., 2020. Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu. *Nafta-Gaz*, 76(12): 951–954. DOI: 10.18668/NG.2020.12.09.
- Crundwell F.K., 2017. On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions. *ASC Omega*, 2(3): 1116–1127. DOI: 10.1021/acsomega.7b00019.
- De Lucia M., Pilz P., Liebscher A., Kuhn M., 2015. Measurements of H₂ solubility in saline solutions under reservoir conditions: preliminary results from project H2STORE. *Energy Procedia*, 76: 487–494. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.892.
- Demusiak G., 2012. Otrzymywanie paliwa wodorowego metodą reformowania gazu ziemnego dla ogniw paliwowych małej mocy. *Nafta-Gaz*, 68(10): 661–673.
- Elberry A.M., Thakur J., Veys J., 2021. Seasonal hydrogen storage for sustainable renewable energy integration in the electricity sector: A case study of Finland. *Journal of Energy Storage*, 44: 103474. DOI: 10.1016/j.est.2021.103474.
- Flesch S., Pudlo D., Albrecht D., Jacob A., Enzmann F., 2018. Hydrogen underground storage – Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43: 20822–20835. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.112.
- Graff M., 2020. Wodór jako paliwo – zalety i wady. *Technika Transportu Szybnowego*, 27(5–6): 16–28.
- Hashemi L., Glerum W., Farajzadeh R., Hajibeygi H., 2021. Contact angle measurement for hydrogen/brine/sandstone system using captive-bubble method relevant for underground hydrogen storage. *Advances in Water Resources*, 154: 103964. DOI: 10.1016/j.advwatres.2021.103964.
- Hassannayebi N., Azizmohammadi S., De Lucia M., Ott H., 2019. Underground hydrogen storage: application of geochemical modelling in a case study in the Molasse Basin, Upper Austria. *Environmental Earth Sciences*, 78: 177. DOI: 10.1007/s12665-019-8184-5.
- Heinemann N., Alcalde J., Miocic J.M., Hangx S., Kallmeyer J., Ostertag-Henning C., Hassanpouryouzband A., Thaysen E., Strobel G., Schmidt-Hattenberger C., Eldmann K., Wilkinson M., Bentham M., Haszeldine S., Carbonell R., Rudloff A., 2021. Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges. *Energy and Environmental Science*, 14: 853–864. DOI: 10.1039/d0ee03536j.
- Hemme C., Van Berk W., 2018. Hydrogeochemical Modeling to Identify Potential Risks of Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields. *Applied Sciences*, 8(11): 2282. DOI: 10.3390/app8112282.
- Jaworski J., Kukulska-Zajac E., Kułaga P., 2019. Wybrane zagadnienia dotyczące wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na elementy systemu gazowniczego. *Nafta-Gaz*, 75(10): 625–632. DOI: 10.18668/NG.2019.10.04.
- Labus K., Tarkowski R., 2022. Modeling hydrogen – rock – brine interactions for the Jurassic reservoir and cap rocks from Polish Lowlands. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(20): 10947–10962. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.134.
- Lewandowska-Śmierczalska J., Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., 2018. Screening and ranking framework for underground hydrogen storage site selection in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9): 4401–4414. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.089.
- Luboń K., Tarkowski R., 2020. Numerical simulation of hydrogen injection and withdrawal to and from a deep aquifer in NW Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3): 2068–2083. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.055.
- Paterson L., 1983. The implications of fingering in underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8(1): 53–59. DOI: 10.1016/0360-3199(83)90035-6.
- Prinzhofer A., Tahara Cisse C.S., Boubacar Diallo A., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43: 19315–19326. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.
- Shi Z., Jessen K., Tsotsis T.T., 2020. Impacts of the subsurface storage of natural gas and hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 8757–8773. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.044.
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Szot W., Miłek K., 2022. Numeryczne symulacje procesu magazynowania wodoru w częściowo wyeksploatowanym złożu gazowym. *Nafta-Gaz*, 78(1): 41–55. DOI: 10.18668/NG.2022.01.05.
- Tarkowski R., 2017. Wybrane aspekty podziemnego magazynowania wodoru. *Przegląd Geologiczny*, 65(5): 282–291.
- Tarkowski R., 2019. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105: 86–94. DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.051.
- Wiesenburg D.A., Guinasso N.L., 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4): 356–360. DOI: 10.1021/je60083a006.
- Yekta A.E., Manceau J.-C., Pichavant M., Audigane P., 2018a. Determination of Hydrogen–Water Relative Permeability and

Capillary Pressure in Sandstone: Application to Underground Hydrogen Injection in Sedimentary Formations. *Transport in Porous Media*, 122(10): 333–356. DOI: 10.1007/s11242-018-1004-7.

Yekta A.E., Pichavant M., Audigane P., 2018b. Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: application to geological storage. *Applied Geochemistry*, 95: 182–194. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.05.021.



Dr inż. Renata CICHA-SZOT
 Adiunkt w Zakładzie Inżynierii Naftowej
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: renata.cicha-szot@inig.pl



Dr inż. Grzegorz LEŚNIAK
 Adiunkt; kierownik Zakładu Geologii i Geochemii
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU MIKROBIOLOGII

- badania procesów mikrobiologicznych w środowisku złożowym podziemnych magazynów gazu ziemnego (PMG);
- działania prewencyjne – zastosowanie biocydów, środków typu neutralizatory H_2S oraz inhibitorów bakterii redukujących siarczanę (SRB), generowanie biogenego H_2S ;
- bioremediacja gruntów skażonych związkami ropopochodnymi;
- biodegradacja związków polimerowych wchodzących w skład płynów wiertniczych;
- mikrobiologiczne technologie stymulacji eksploatacji złóż węglowodorów;
- mikrobiologiczne metody poszukiwawcze: metodą powierzchniową oraz mikrobiologicznego profilowania odwiertów;
- badania testowe preparatów antybakteryjnych (biocydów);
- badania bakteriologiczne wody pitnej;
- analizy mikrobiologiczne wód termalnych.



Kierownik: dr Piotr Kapusta Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
 Telefon: 12 617 76 90 Faks: 12 430 38 85 E-mail: piotr.kapusta@inig.pl

 INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy