



Monitoring ekologiczny zagrożeń gazowych dla obszarów objętych działalnością związaną z magazynowaniem mieszaniny gazu ziemnego, wodoru i biometanu oraz czystego wodoru

Ecological monitoring of gas hazards on the areas of mining activities related to the storage of the mixtures of natural gas, hydrogen, and biomethane, or of pure hydrogen

Małgorzata GIEREK^{1,2}, Andrzej GARDEŁA¹, Aleksandra BASIURA¹, Paulina CYRAN¹

¹ Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP” Sp. z o.o., ul. Józefa Wybickiego 7, 31-261 Kraków, e-mail: aleksandra.basiura@chemkop.pl, paulina.cyran@chemkop.pl, andrzej.gardela@chemkop.pl, malgorzata.gierek@chemkop.pl

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: gierek@agh.edu.pl

¹ The Research and Development Centre for Mining of Chemical Raw Materials “CHEMKOP” Ltd., Jozefa Wybickiego 7, 31-261 Cracow; e-mail: aleksandra.basiura@chemkop.pl, paulina.cyran@chemkop.pl, andrzej.gardela@chemkop.pl, malgorzata.gierek@chemkop.pl

² AGH University of Science and Technology, Faculty of Drilling, Oil and Gas, Av. Mickiewicza 30, 30-059 Cracow; e-mail: gierek@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Jednym z ważniejszych problemów występujących w procesie podziemnego magazynowania gazu ziemnego jest zapewnienie bezpiecznej eksploatacji tych obiektów. Praktyka światowa wykazuje, że podziemne magazynowanie węglowodorów w kawernach solnych należy do najbezpieczniejszych i jednocześnie najtańszych. Stosowane aktualnie technologie budowy podziemnych magazynów na czysty wodór, gaz ziemny i ciekłe węglowodory gwarantują ich długotrwałą szczelność. Nie można jednak z całkowitą pewnością wykluczyć okoliczności, które mogą prowadzić do powstania chociażby nieznacznych nieszczelności podziemnego magazynu w czasie jego eksploatacji i związanej z tym migracji magazynowanych gazów do geosfery. Okresowe badania geochemiczne mają na celu odpowiednio wczesne zasygnalizowanie anomalii wskazujących na możliwość wystąpienia tego rodzaju awarii oraz podjęcie działań w celu wyjaśnienia jej przyczyn i likwidacji zagrożeń.

Słowa kluczowe: Gazy glebowe, gaz ziemny, biometan, wodór, paliwa, monitoring środowiska, ochrona środowiska

ABSTRACT

One of the most important problems in the process of underground natural gas storage is ensuring a safe operation of storage facilities. World practice shows that the underground storage of hydrocarbons in salt caverns is one of the safest methods and, at the same time, it is the cheapest one. The current technologies used in the construction of pure hydrogen, natural gas, and liquid hydrocarbon storage facilities guarantee long-term tightness of the facilities. However, it is not possible to exclude, with 100% certainty, the occurrence of the circumstances that may lead to even slight leaks in underground storage facilities during their operation followed by the migration of stored gases to the geosphere. Periodic geochemical tests are intended to signal early anomalies indicating the possibility of failure. They are followed by taking action to explain failure causes and eliminating threats.

Key words: Soil gases, natural gas, biomethane, hydrogen, fuels, environmental monitoring, environmental protection

1. WPROWADZENIE

Jednym z ważniejszych problemów występujących w procesie podziemnego magazynowania gazu ziemnego jest zapewnienie bezpiecznej eksploatacji tych obiektów (Górowska, 2014). Praktyka światowa wykazuje, że podziemne magazynowanie węglowodorów w kawernach solnych należy do najbezpieczniejszych i jednocześnie najtańszych (Gaska i in., 2012). Stosowane aktualnie technologie budowy podziemnych magazynów na wodór, gaz ziemny i ciekłe węglowodory gwarantują ich długotrwałą szczelność (np. Chromik, 2015; Uliasz-Misiak i in., 2016). Nie można jednak z całkowitą pewnością wykluczyć okoliczności, które mogą prowadzić do powstania chociażby nieznacznych nieszczelności podziemnego magazynu w czasie jego eksploatacji i związanej z tym migracji magazynowanych węglowodorów do geosfery. Na powstanie nieszczelności mogą mieć wpływ między innymi takie czynniki jak struktura geologiczna terenu (dyslokacje, strefy szczelinowe), wady uszczelnienia orurowania otworu, korozja rur czy odkształcenia geomechaniczne w strefie stropów komór magazynowych (np. Laskowska i in., 2009; Ślizowski i in., 2011).

Okresowe badania geochemiczne mają na celu odpowiednio wczesne zasygnalizowanie anomalii wskazujących na możliwość wystąpienia tego rodzaju awarii oraz podjęcie działań w celu wyjaśnienia jej przyczyn i likwidacji zagrożeń. W celu określenia zawartości lekkich węglowodorów, wodoru czy biometanu w glebie na kontrolowanym obszarze należy przewidzieć pobór próbek powietrza glebowego zarówno z podstawowej sieci punktów pomiarowych obejmującej powierzchnię obszaru magazynowania gazu, jak i zagęszczonej sieci punktów pomiarowych w strefie cementacji głowic oraz miejscach potencjalnych skażeń gleby ropopochodnymi materiałami eksploatacyjnymi.

Migracja wodoru, gazu ziemnego, czy biometanu z magazynu do geosfery powinna zostać w pierwszym rzędzie zauważona w cyklicznych badaniach składu chemicznego próbek gazu pobranych z wyznaczonych punktów pomiarowych. Wykonanie badania tła geochemicznego polegające na określeniu zawartości węglowodorów lekkich w tzw. „gazie wolnym” w przypowierzchniowych warstwach gleby pozwala jednoznacznie oznaczyć i zlokalizować często występujące anomalie. Umożliwia to wyznaczenie oraz podział obszarów o wzmożonej migracji gazów pochodzenia złożowego oraz obszarów, w których występujące anomalie stężenia lekkich węglowodorów związane są z długotrwałymi procesami rozkładu materiałów pochodzenia organicznego.

Wyniki analiz próbek pobranych z miejsc wyznaczonych zgodnie z przyjętą „siatką” stanowiąc będą podstawę do porównania z wynikami uzyskanymi zarówno w przeszłości, jak i w toku dalszych regularnych badań próbek powietrza glebowego.

1. INTRODUCTION

One of the most important problems in the process of underground natural gas storage is ensuring a safe operation of storage facilities (Górowska 2014). World practice shows that the underground storage of hydrocarbons in salt caverns is one of the safest methods and, at the same time, it is the cheapest one (Gaska et al. 2012). The current technologies used in the construction of pure hydrogen, natural gas, and liquid hydrocarbon storage facilities guarantee their long-term tightness of the facilities (e.g. Chromik 2015; Uliasz-Misiak et al. 2016). However, it is not possible to exclude, with 100% certainty, the occurrence of circumstances that may lead to even slight leaks in the underground storage facilities during their operation followed by the migration of stored gases to the geosphere. Leaks can be caused by such factors as the geological structure (dislocation or fault zones), borehole lining tightness defects, pipe corrosion, or geomechanical deformations in the chamber storage ceilings (e.g. Laskowska et al. 2009; Ślizowski et al. 2011).

Periodic geochemical tests are intended to signal early anomalies indicating the possibility of failure. They are followed by taking action to explain failure causes and eliminating threats. It is necessary to implement soil air sampling, within the basic measurement point network covering the gas storage facility surface area and the dense measurement point network around the borehole head's cementation area and the locations of potential soil pollution with substances of petroleum origin, in order to determine the light hydrocarbon, hydrogen, or biomethane contents in the soil on the site being monitored.

The migrations of hydrogen, natural gas, or biomethane from the underground storage facility to geosphere should be noticed primarily by regular testing of the chemical composition of the gas samples collected from the specific measurement points. Establishment of the geochemical background profile, consisting in the determination of the light hydrocarbon contents in the so-called “free gas” contained in the surface layers of soil, allows for clear determination and identification of anomalies. Consequently, it will be possible to delineate and subdivide the areas of increased gas migrations from the deposit, as well as the areas of anomalous concentrations of light hydrocarbons, associated with the long-term processes of organic matter decomposition.

The results of the analysis of the samples collected from the locations identified within the measurement-point grid will constitute the basis for comparisons with both historical results and those obtained during further regular soil air sample tests.

2. PIERWOTNE TŁO GAZOWE - ISTOTA I CEL BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

Jednym z ważniejszych problemów występujących w procesie wydobywania gazu ze złóż niezależnie od źródła pochodzenia i stosowanej metody, jest zapewnienie bezpiecznej eksploatacji obszarów i obiektów, na których prowadzone jest wydobycie lub magazynowanie (Pieńkowski, 2009).

W tym celu w pierwszej kolejności wykonuje się oznaczenie pierwotnego tzw. naturalnego, tła gazowego terenu, na którym przewidywane jest magazynowanie gazu. Wyznaczone pierwotne tło gazowe stanowi poziom odniesienia, w oparciu o który, można będzie w przyszłości oceniać czy prowadzona na danym obszarze działalność magazynowa jest bezpieczna i czy nie przyczynia się do skażenia środowiska.

Metoda oznaczania tzw. gazu glebowego (wolnego, międzyziarnowego) określa dynamikę transportu węglowodorów gazowych migrujących na skutek dyfuzji i efuzy od źródła pochodzenia w kierunku powierzchniowych warstw gleby. Badania te polegają na określeniu zawartości węglowodorów lekkich w gazie międzyziarnowym znajdującym się w przypowierzchniowych warstwach gleby. Gazy te z reguły odzwierciedlają skład ich źródła wglębnego. Gaz glebowy wypełnia wolne przestrzenie – pory, pustki i szczeliny gruntu.

3. METODA OZNACZENIA GAZU GLEBOWEGO Z POBRANYCH PRÓBEK GLEBY

Polega ona na określeniu zawartości węglowodorów lekkich w gazie glebowym pochodzącym z próbek gleby pobranych z warstw przypowierzchniowych. Próbkę gleby w postaci jednolitego walca, pobierane są przy użyciu penetrometru, z interwału głębokościowego 1,2 – 1,5 m. Próbkę gleby o ściśle ustalonej wadze zamykane są w hermetycznych wialkach o określonej objętości.

Analizę gazu glebowego prowadzi się przy użyciu chromatografu gazowego (GC) wyposażonego w przystawkę Headspace, w której w wyniku desorpcji termicznej następuje uwolnienie gazu międzyziarnowego. Zaletami przedstawionej metody jest zdecydowanie mniejsza ilość pobieranej próbki gleby (ok. 5 - 10 g). Ma to zasadniczy wpływ na szybkość poboru próbek, niższe koszty poboru i transportu oraz możliwość bezpośredniego magazynowania próbki w hermetycznych wialkach analitycznych, które całkowicie zabezpieczają próbkę przed zmiennymi warunkami atmosferycznymi.

Metoda ta cechuje się identycznymi warunkami analitycznymi dla wszystkich oznaczanych próbek, które umożliwiają autosampler wraz z termostatem zainstalowany w przystawce Headspace oraz wysoką precyzję oznaczeń badanych składników.

2. ORIGINAL GAS BACKGROUND: THE ESSENCE AND PURPOSE OF GEOCHEMICAL TESTS

One of the most important issues occurring in the process of gas extraction from deposits, regardless of the type of source or methods applied, involves ensuring safe management of the sites and facilities designed for substance extraction or storage (Pieńkowski, 2009).

For that reason, the first step requires to determine the original or the so-called natural gas background of the site designated for gas storage facilities. The original gas background will become a reference level and the basis of future evaluations whether the storage operation is safe on the site or possibly causes environmental pollution.

The determination method of soil air or gas (free gas or intergranular gas) intends to show the transportation dynamics of gaseous hydrocarbons migrating from the source to the soil's surface layers, as a result of diffusion and effusion. The soil air tests are designed to determine the light hydrocarbon contents in intergranular gas contained in the soil's surface layers. Such a gas usually reflects the content of the deep gaseous source. Soil gas penetrates free spaces: pores, voids, or fractures in earth.

3. THE METHOD OF DETERMINING SOIL GAS IN SOIL SAMPLES

The method consists in the determination of the light hydrocarbon content in the soil air contained in the soil samples collected from the soil's surface layers. Soil samples are collected in the form of solid cylinders from the depth range of 1.2–1.5 m, with the use of a penetrometer. Soil samples, with a strictly determined weight, are sealed in airtight vials of specific volumes.

Soil gas analysis is conducted with a gas chromatograph (GC), equipped with a headspace piece where intergranular gas is released as a result of thermal desorption. Small quantities of the required soil samples (ca. 5–10 g) are the advantage of that method. This feature allows for fast sampling, low costs of sample collection and transportation, and possibilities of direct sample storage in airtight vials that completely isolate samples from changing weather conditions.

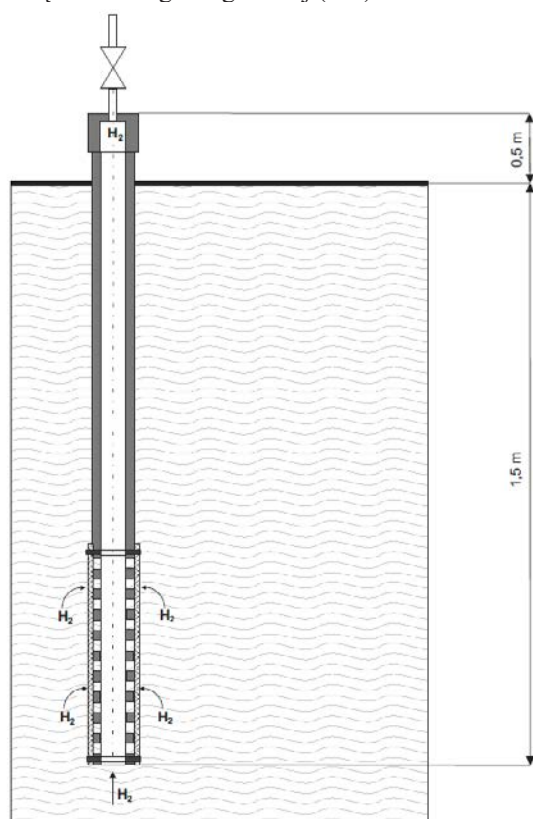
The method is characterised by identical analytical conditions for all samples, owing to the use of an autosampler, with a thermostat installed in the headspace piece, as well as high precision of the component determination.

4. COLLECTION OF SAMPLES FROM GAS TRAPS (HYDROGEN TRAPS)

The method consists in soil air sample collection from special hydrogen traps (Figs. 1 and 2). It is necessary to dig

4. POBÓR PRÓB Z PUŁAPEK GAZOWYCH (PUŁAPEK WODOROWYCH)

Metoda polega na poborze prób powietrza glebowego ze specjalnie do tego celu wykonanych pułapek wodorowych (Rys. 1, 2). Do ich zainstalowania potrzebne jest wykonanie otworów umożliwiających posadowienie pułapki na odpowiedniej głębokości. Pułapki w dolnej części posiadają perforacje w górnej zaś zagłowiczenie umożliwiające pobieranie próbek badanego medium gazowego. Gaz pobierany jest z pułapek do worków tedlarowych za pomocą aspiratora, zapewniającego pełną izolację gazów z opróbowywanego punktu od wpływów zewnętrznych. Pobór próbek odbywa się w odpowiednich cyklach godzinowych. Próbkę gazu analizuje się metodą chromatografii gazowej (GC).

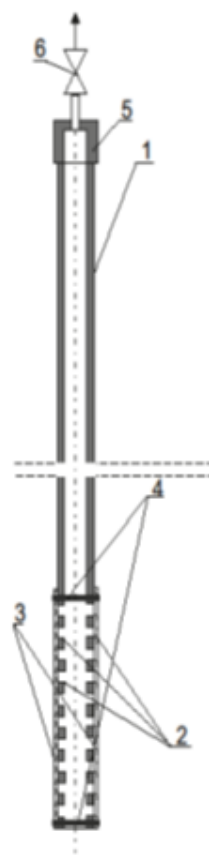


Ryc. 1. Piezometr (pułapka wodorowa) – posadowienie w glebie.
Fig. 1. Mounting of a piezometer (hydrogen trap) in soil.

5. ANALIZA GAZU GLEBOWEGO DLA OBSZARÓW Z KAWERNOWYMI MAGAZYNAMI CZYSTEGO WODORU LUB MIESZANIN GAZU ZIEMNEGO, WODORU CZY BIOMETANU

Dotychczasowe metody badania szczelności podziemnych magazynów gazu ziemnego i paliw stosowane przez operatorów nie są wystarczające w przypadku magazynowania mieszaniny gazu ziemnego z wodorem, mieszaniny gazu ziemnego z biometanem i wodorem oraz czystego wodoru. Zachodzi tutaj konieczność opracowania nowej metodyki adekwatnej do właściwości magazynowanego medium.

out holes to install such traps at the specific selected depth. A perforated tube is located in the lower section of the trap and a head designed for the collection of the gas medium from the trap on top. Gas is extracted from traps to Tedlar bags, using an aspirator, to ensure complete isolation of sampled gas from external influences. Sampling is conducted in hourly cycles. Gas samples are analysed by the gas chromatography method (GC).



- 1 - rura z tworzywa np. PP
- 2 - część perforowana
- 3 - siatka osłonowa
- 4 - opaski mocujące
- 5 - kołpak
- 6 - zawór gazowy

- 1 - plastic pipe, e.g. made of PP
- 2 - perforated section
- 3 - cover mesh
- 4 - fastening bands
- 5 - hubcap
- 6 - gas valve

Ryc. 2. Piezometr (pułapka wodorowa) – przekrój.
Fig. 2. Cross-section of the piezometer (hydrogen trap).

5. SOIL GAS ANALYSIS ON THE SITES WITH CAVERN STORAGE FACILITIES FOR PURE HYDROGEN, OR THE MIXTURES OF NATURAL GAS WITH HYDROGEN OR BIOMETHANE

The previously used methods of testing the tightness of underground storage facilities for natural gas or fuels, applied by the facility operators, are found to be inadequate in the storage facilities for the mixtures of natural gas with hydrogen, or natural gas with biomethane and hydrogen, or pure hydrogen. In such cases, it is necessary to design a new method that would comply with the properties of the media being stored.

Owing to the fact that gas mixtures, pure hydrogen or biomethane can be stored in underground caverns, facility tightness is of special importance. There is a high probability that in case of a leak, especially of hydrogen, gas will

Z uwagi na fakt, iż w kawernach magazynowane mogą być mieszaniny gazów, czysty wodór lub biometan, zadanie to nabiera szczególnego znaczenia. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że w przypadku ewentualnej ucieczki z magazynu gazu, w szczególności wodoru, będzie on migrował wskutek efuzji i dyfuzji bezpośrednio do atmosfery nie wzbogacając powietrza glebowego. Wynika to z braku właściwości sorpcyjnych wodoru oraz wysokiej przenikalności (Urbańczyk, 2016). Fakt ten w przypadku prowadzenia monitoringu obszarów związanych z magazynowaniem mieszanin gazu ziemnego z wodorem jak i czystego wodoru eliminuje z użycia powszechnie wykorzystywane metody poboru próbek gazu przy użyciu sondy próżniowej a także metody oparte na poborze próbek gleby.

migrate directly to atmosphere, without enriching soil, as a result of effusion and diffusion. That is related to missing sorption properties in hydrogen and high permeability of gas (Urbańczyk 2016). That fact disqualifies the generally used methods of gas sampling, using a vacuum probe, or the methods based on soil sample collection when monitoring the storage sites of the mixtures of natural gas with hydrogen, or pure hydrogen.

LITERATURA/REFERENCES

- CHROMIK M. 2015. Możliwości magazynowania energii elektrycznej w soli kamiennej w postaci wodoru w regionie nadbałtyckim. *Przegląd Solny*, 11: 44–50.
- GĄSKA K., HOSZOWSKI A., GMIŃSKI Z., KUREK A. 2012. Monografia podziemnych magazynów gazu w Polsce. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Naftowego i Gazowniczego Oddział Warszawa II, Warszawa.
- GÓROWSKA K. 2014. Kawerna dla wodoru. *Chemia Przemysłowa*, 6: 36–40.
- LASKOWSKA T., SZCZEBYŁO J., GĄSKA K., WILKOSZ P. 2009. Polskie magazyny gazu ziemnego – od Mogilna do Kosakowa. *Przegląd Geologiczny*, 57 (9): 755–756.
- PIEŃKOWSKI G. 2009. Podziemne magazynowanie węglowodorów w kawernach solnych w Polsce – wymiar strategiczny i możliwości poprawy stanu środowiska naturalnego. *Przegląd Geologiczny*, 57 (9): 769–797.
- ŚLIZOWSKI J., URBAŃCZYK K. (red.) 2011. Możliwości magazynowania gazu ziemnego w polskich złożach soli kamiennej w zależności od warunków geologiczno-górnicych. Wyd. IGSMiE PAN. Kraków.
- ULIASZ-MISIAK B., PRZYBYCIN A. 2016. Present and future status of the underground space use in Poland. *Environmental Earth Sciences* 75 (22): 1–15.
- URBAŃCZYK K. 2016. Wybrane aspekty termodynamiczne magazynowania wodoru w kawernach solnych. *Przegląd Solny*, 12: 92–97.