



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA Nauki inżynierjno-techniczne
DYSCYPLINA Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie metody oznaczania gazu glebowego i wodoru

Autor Małgorzata Bogusława Gierek

Promotor rozprawy prof. dr hab. Janusz Gołaś
Promotor pomocniczy dr inż. Katarzyna Szramowiat-Sala

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Energetyki i Paliw

Kraków, 2025



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

FIELD OF SCIENCE Engineering and Technical Sciences
SCIENTIFIC DISCIPLINE Environmental Engineering, Mining, and Power Engineering

DOCTORAL DISSERTATION

*Development of a method for the determination
of soil gas and hydrogen*

Author Małgorzata Bogusława Gierek

Supervisor Professor Janusz Gołaś
Auxiliary supervisor Dr Eng. Katarzyna Szramowiat-Sala

AGH University of Krakow,
Faculty of Energy and Fuels

Kraków, 2025

Praca przygotowana w ramach programu
„Doktorat wdrożeniowy”

Finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Współpraca:

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Energetyki i Paliw

Al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

oraz

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych

„CHEMKOP” Sp. z o.o.

Ul. Józefa Wybickiego 7, 31-261 Kraków

Opiekun: dr inż. Andrzej Gardeła



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Podziękowania

Niniejszy doktorat to nie tylko wynik wielu godzin badań, wykonywanych analiz i pisanie, ale także efekt wsparcia, cierpliwości i życzliwości wielu wspaniałych osób.

Panu Profesorowi Januszowi Gołasiowi, mojemu promotorowi, dziękuję za ogromne wsparcie oraz cenne wskazówki. Promotorowi pomocniczemu Pani dr inż. Katarzynie Szramowiat-Sali za cierpliwe odpowiadanie na dziesiątki pytań.

Dziękuję mojemu opiekunowi po stronie Spółki, Panu dr inż. Andrzejowi Gardele za to, że łączył świat nauki i biznesu w sposób inspirujący i pokazujący, że teoria może pięknie spotykać się z praktyką.

Szczególne podziękowania kieruję do Pana Profesora Buczyńskiego z Katedry Energetyki i Paliw AGH, za wykonane prace w zakresie modelowania oraz gotowość dzielenia się wiedzą, co w istotny sposób przyczyniło się do jakości tej pracy.

Rodzicom, za fundamenty, na których zbudowałam wszystko: pracowitość, wytrwałość i ciekawość świata. Mojemu mężowi, za niezmienną wiarę we mnie. Moim córeczkom, za radosne „mamo!” o każdej porze dnia.. i nocy, które przywracało mnie do rzeczywistości i dodawało sił.

Kolegom z pracy oraz dr inż. Wiktorowi Pacurze, za rozmowy przy kawie oraz śmiech w trudniejszych chwilach, których nie brakowało.

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	10
Cel pracy	11
I. CZEŚĆ TEORETYCZNA	13
1. PODZIEMNE MAGAZYNOWANIE GAZÓW	13
1.1 Historia podziemnego magazynowania gazów	14
1.2 Rodzaje podziemnych magazynów gazu	15
1.3 Uwarunkowania geologiczne wysadów solnych oraz ich wpływ na budowę podziemnych kawernowych magazynów gazu	17
2. MAGAZYNOWANIE MIESZANINY GAZÓW	20
2.1 Magazynowanie gazu ziemnego i biometanu	20
2.2 Magazynowanie gazu ziemnego z dodatkiem wodoru lub czystego wodoru	21
3. ZAGROŻENIA ŚRODOWISKOWE	23
4. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SOLI	25
4.1 Przenikalność wodoru przez złoża skał	25
5. GAZY PODGLEBOWE – CHARAKTERYSTYKA I ZNACZENIE	27
5.1 Gazy podglebowe w badaniach środowiskowych w rejonie podziemnych magazynów gazu w złożach soli	28
5.2 Identyfikacja pochodzenia metanu w gazach glebowych – rozróżnienie źródeł biogennych i termogenicznych	29
6. CHARAKTERYSTYKA WODORU I JEGO ROLA W PRZEMYSŁE ORAZ TRANSFORMACJI ENERGETYCZNEJ	32
6.1 Historia wykorzystania wodoru	33
6.2 Wodór – od atomu do cząsteczki	35
6.3 Wodór jako nośnik energii oraz jego wpływ na środowisko	37
II. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	39
7. BADANIA PRZEPUSZCZALNOŚCI SOLI DLA WODORU	41
7.1 Określenie współczynnika przepuszczalności względem helu metodą stacjonarną na próbkach skał	41
7.1.1 Charakterystyka strukturalna soli i anhydrytu na potrzeby magazynowania gazów – analiza sorpcji azotu	49

7.2	Analiza mikrostruktury anhydrytu i soli metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.....	58
7.3	Analiza ilościowa soli	73
7.3.1	Oznaczanie wybranych metali ciężkich i pierwiastków śladowych techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie.....	75
8.	PUŁAPKA GAZOWA	79
8.1	Konstrukcja	79
8.1.1	Testy konstrukcyjne	84
8.2	Rozkład temperatury oraz wilgotności w pułapce gazowej.....	86
8.3	Wniosek patentowy.....	91
9.	MODELOWANIE MATEMATYCZNE ORAZ WERYFIKACJA LABORATORYJNA PROCESÓW MIESZANIA SIĘ GAZÓW W PUŁAPCE	110
9.1	Testy laboratoryjne rozkładu gazów w pułapce gazowej	110
9.2	Modelowania komputerowe dyfuzji i akumulacji wodoru w układzie pułapkowym.....	115
10.	SIATKA POBORU PRÓB DO BADAŃ OKRESOWYCH MONITORINGU ŚRODOWISKOWEGO	125
10.1	Tło gazowe.....	127
11.	ANALIZA PRÓBEK GAZU METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ 131	
11.1	Chromatografia gazowa – podstawy metody i zastosowań analitycznych	131
11.1.1	Mieszanki gazów specjalnych.....	135
12.	WSTĘPNE REKOMENDACJE DLA SYSTEMOWEGO MONITORINGU GAZÓW PODGLEBOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM ROLI PUŁAPKI GAZOWEJ JAKO STANDARDU DLA WODORU I GAZÓW NIEADSORBUJĄCYCH	153
13.	WNIOSKI.....	155
14.	LITERATURA	157
15.	SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ.....	162
16.	SPIS RYSUNKÓW	163
17.	SPIS TABEL.....	166

18.	WYJAZDY STUDYJNE	168
18.1	Konsultacje naukowo-przemysłowe w obiekcie KPMG Mogilno – Zapoznanie z wymogami monitoringu środowiskowego	168
18.2	Wizyta studyjna - Holandia "Wodór w transformacji energetycznej"	170
19.	DOROBEK NAUKOWY AUTORKI	172

Streszczenie

Na podstawie badań eksperymentalnych, modelowych i terenowych opracowano nowatorską pułapkę gazową stanowiącą skuteczne narzędzie do monitoringu gazów glebowych, w szczególności wodoru. Jej konstrukcja zapewnia kontrolowaną i powtarzalną akumulację gazów, umożliwiając precyzyjny pobór próbek w warunkach przypowierzchniowych. System charakteryzuje się wysoką czułością na wodór, gaz wyjątkowo trudny do detekcji ze względu na niski ciężar cząsteczkowy, dużą przenikalność i brak właściwości adsorpcyjnych. Analizy z wykorzystaniem chromatografii gazowej potwierdziły stabilność pracy pułapki oraz powtarzalność wyników, nawet przy bardzo niskich stężeniach badanych gazów. W porównaniu z klasycznymi sondami glebowymi, pułapka eliminuje problem nieokreślonej strefy poboru i rozpraszania gazu. Metoda ta ma szczególne znaczenie w ocenie szczelności kawernowych magazynów gazu w przypadku magazynowania paliw z domieszką wodoru lub czystego wodoru. Dzięki modułowej budowie i odporności na zmienne warunki terenowe, system może być stosowany w długoterminowym monitoringu środowiskowym, również w otoczeniu infrastruktury energetycznej. Zaprojektowana pułapka wypełnia lukę technologiczną w zakresie monitoringu środowiskowego dla migracji wodoru, odpowiada na kluczowe potrzeby transformacji energetycznej i stanowi krok w kierunku standaryzacji metod badawczych.

Abstract

Based on experimental, modelling, and field studies, an innovative gas trap was developed as an effective tool for monitoring soil gases, particularly hydrogen. Its design ensures controlled and reproducible gas accumulation, enabling precise sampling under near-surface conditions. The system is highly sensitive to hydrogen, a gas particularly difficult to detect due to its low molecular weight, high diffusivity, and lack of adsorptive properties. Analyses using gas chromatography confirmed the stability of the trap's operation and the repeatability of results, even at very low concentrations of the investigated gases. Compared with conventional soil probes, the trap eliminates the problem of undefined sampling zones and gas dispersion. This method is especially important for assessing the tightness of cavern gas storage facilities when storing fuels with hydrogen admixture or pure hydrogen. Thanks to its modular design and resistance to variable field conditions, the system can be applied in long-term environmental monitoring, including in the vicinity of energy infrastructure. The developed gas trap fills a technological gap in environmental monitoring of hydrogen migration, addresses key needs of the energy transition, and represents a step toward the standardization of research methods.

WPROWADZENIE

W dobie globalnych przemian energetycznych, wodór zyskuje na znaczeniu jako perspektywiczny nośnik energii [1]. Jego zastosowanie obejmuje zarówno energetykę odnawialną, jak i przemysł ciężki, a także sektor transportowy. Szczególną uwagę poświęca się technologiom jego magazynowania, w tym podziemnym magazynom gazu, takim jak kawerny solne, które oferują korzystne właściwości geomechaniczne i izolacyjne. Bezpieczeństwo tego typu obiektów, jak również ocena ich wpływu na środowisko naturalne, wymagają wdrażania zaawansowanych metod monitoringu [2], [3]. Jednym z kluczowych elementów prowadzonych działań jest szczegółowa analiza składu gazów podglebowych, ze szczególnym uwzględnieniem wodoru, który ze względu na zdolność do migracji przez warstwy geologiczne, może stanowić istotne zagrożenie dla środowiska w przypadku braku skutecznej kontroli.

W niniejszej pracy podjęto się rozpoznania i opracowania metody oznaczania wodoru oraz gazów towarzyszących (podglebowych) w próbkach gazowych pozyskiwanych za pomocą specjalnie zaprojektowanych i opatentowanych pułapek gazowych, opartych na konstrukcji piezometrów. Analizy przeprowadzono z wykorzystaniem technik chromatografii gazowej oraz dedykowanych metod poboru próbek, dostosowanych do warunków terenowych. W badaniach uwzględniono pierwotne tło zerowe, czyli skład gazowy naturalnie występujący w miejscu planowanego lub istniejącego magazynowania, co pozwala na precyzyjną identyfikację zmian wynikających z procesów technologicznych lub powstałych nieszczelności. Ponadto, analizie poddano właściwości przepuszczalności soli i anhydrytu jako głównych formacji geologicznych wykorzystywanych do budowy kawernowych podziemnych magazynów gazu (KPMG).

Połączenie badań terenowych, laboratoryjnych oraz numerycznego modelowania procesu dyfuzji gazów stanowi kompleksowe podejście do tematu i ma na celu zwiększenie bezpieczeństwa eksploatacji przyszłych magazynów wodoru.

Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie, wykonanie oraz wdrożenie innowacyjnego systemu monitoringu gazów podglebowych, ze szczególnym uwzględnieniem wodoru, na potrzeby oceny szczelności kawernowych podziemnych magazynów gazu oraz monitorowania potencjalnych zagrożeń środowiskowych. Kluczowym elementem projektu jest zaprojektowanie i przetestowanie prototypu pułapki gazowej umożliwiającej cykliczny, precyzyjny pobór próbek gazów z warstw przypowierzchniowych gruntu (na głębokości 1,2–1,5 m), a także opracowanie kompleksowej metodyki analitycznej opartej na chromatografii gazowej.

W ramach pracy przeprowadzono szczegółową analizę właściwości fizykochemicznych wodoru, ze szczególnym uwzględnieniem jego zachowania w środowisku glebowym oraz trudności związanych z detekcją tego nieadsorbującego gazu przy użyciu konwencjonalnych metod wykorzystujących sondy glebowe. Oceniono ograniczenia istniejących technik poboru gazów podglebowych oraz zaproponowano rozwiązanie umożliwiające zwiększenie czułości i powtarzalności analiz. Proces ten obejmował zaprojektowanie oraz dobór materiałów konstrukcyjnych dla pułapki gazowej, zasady instalacji pułapki w gruncie, procedurę badawczą określającą czas akumulacji gazów, metodę ich poboru oraz zabezpieczenie próbek do analizy laboratoryjnej.

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano zalecenia dotyczące systemowego monitoringu gazów glebowych w otoczeniu kawernowych podziemnych magazynów gazu, z potencjałem rozszerzenia zastosowania rozwiązania w sektorze energetyki wodorowej. Efektem końcowym pracy jest gotowa do wdrożenia technologia, będąca elementem doktoratu wdrożeniowego, przewidziana również do promocji naukowej oraz komercyjnego wykorzystania.

HIPOTEZY BADAWCZE

Poprzez kompleksową analizę fizykochemicznych właściwości wodoru, ocenę skuteczności konwencjonalnych metod poboru gazów glebowych oraz analizę wyników uzyskanych przy użyciu zaprojektowanego systemu pułapki gazowej, możliwe jest wiarygodne potwierdzenie zasadności wdrożenia innowacyjnego podejścia do detekcji i monitoringu gazów w warunkach in situ. Zintegrowane podejście badawcze umożliwia sformułowanie

wniosków nie tylko o charakterze technologicznym, ale również środowiskowym i aplikacyjnym, odnoszących się do szeroko pojętego bezpieczeństwa energetycznego.

W ramach weryfikacji założeń sformułowano następujące hipotezy badawcze:

H1: Wodór, z uwagi na swoje szczególne właściwości fizykochemiczne, takie jak niska masa cząsteczkowa, wysoka przenikalność oraz brak zdolności do adsorpcji, nie może być skutecznie wykrywany przy użyciu klasycznych metod sondowania gazów podglebowych.

H2: Stosowanie konwencjonalnych sond glebowych, charakteryzujących się niekontrolowaną objętością próbkowania i nieokreśloną strefą poboru, prowadzi do dużej niepewności pomiarowej i niskiej powtarzalności wyników, co ogranicza ich przydatność w precyzyjnych badaniach gazów tym gazów o właściwościach nieadsorbujących.

H3: Zastosowanie pułapki gazowej jako szczelnego, zdefiniowanego objętościowo zbiornika umożliwia wiarygodny, powtarzalny i kontrolowany pobór próbek gazowych, w tym oznaczenie stężeń wodoru w przypowierzchniowych warstwach gleby.

H4: Wprowadzenie cyklicznego systemu akumulacji gazów w zamkniętej przestrzeni pułapki pozwala na detekcję nawet śladowych ilości wodoru, które pozostają niewykrywalne przy zastosowaniu tradycyjnych sond.

H5: Opracowana pułapka gazowa, wsparta wynikami modelowania komputerowego oraz analizą przepuszczalności soli, stanowi skuteczne i praktyczne narzędzie do monitorowania szczelności kawernowych podziemnych magazynów gazu, z uwzględnieniem specyfiki magazynowania wodoru jako paliwa przyszłości.

TEZA PRACY

Opracowana metoda detekcji gazów glebowych, w tym wodoru, z wykorzystaniem autorskiej pułapki gazowej stanowi nowatorskie, skuteczne i powtarzalne narzędzie badawcze, które przewyższa konwencjonalne techniki sondowania na przykład stalowe rurki, pod względem dokładności i czułości oznaczeń, zwłaszcza dla gazów nieadsorbujących, takich jak wodór. Zaproponowane rozwiązanie umożliwia nie tylko wiarygodną ocenę migracji wodoru w środowisku glebowym, ale również znajduje zastosowanie w monitoringu szczelności kawernowych podziemnych magazynów gazu, wspierając rozwój bezpiecznej energetyki wodorowej.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Część teoretyczna niniejszego opracowania stanowi wprowadzenie do zagadnień związanych z monitoringiem gazów podglebowych, ze szczególnym uwzględnieniem wodoru oraz jego domieszek w gazie ziemnym, w kontekście dynamicznie rozwijającej się transformacji energetycznej. Kluczowym elementem tego procesu jest rozwój technologii związanych z odnawialnymi źródłami energii [4] oraz ich bezpiecznym magazynowaniem [5] w strukturach geologicznych takich jak kawerny solne [6].

Przedstawione zostały uwarunkowania geologiczne determinujące przydatność naturalnych struktur do celów magazynowych, jak i historia oraz rozwój technologii magazynowania gazów w takich formacjach. Zidentyfikowano również potencjalne zagrożenia środowiskowe związane z nieszczelnością tego typu obiektów, co rodzi konieczność prowadzenia precyzyjnego i skutecznego monitoringu obecności oraz migracji gazów w środowisku naturalnym.

1. PODZIEMNE MAGAZYNOWANIE GAZÓW

Zapewnienie ciągłości dostaw gazu ziemnego wymaga stosowania odpowiednich technologii jego magazynowania, które pozwalają na bilansowanie sezonowych i dobowych wahań zapotrzebowania, a także zwiększają bezpieczeństwo energetyczne państwa [7]. Z uwagi na charakter paliwa oraz skalę jego wykorzystania, magazynowanie gazu ziemnego nie ogranicza się do prostych zbiorników powierzchniowych, lecz odbywa się przede wszystkim w wyspecjalizowanych instalacjach o dużych pojemnościach. W praktyce wyróżnia się kilka podstawowych metod, w tym magazynowanie w podziemnych strukturach geologicznych, takich jak wyeksploatowane złoża gazu i ropy, warstwy wodonośne, tak zwane akwifery, oraz kawerny solne [8]. Uzupełnieniem tych rozwiązań są instalacje naziemne do przechowywania gazu w postaci skroplonej (LNG, z ang. liquefied natural gas), umożliwiające elastyczne zarządzanie zasobami i transport paliwa [9] w miejscach pozbawionych rozwiniętej infrastruktury przesyłowej. Współcześnie systemy

magazynowania gazu stanowią kluczowy element infrastruktury energetycznej [10], zapewniając stabilność dostaw oraz możliwość reagowania na dynamiczne zmiany rynku paliw.

1.1 Historia podziemnego magazynowania gazów

Podziemne magazynowanie gazów stanowi kluczowy element infrastruktury energetycznej, zapewniając elastyczność systemów gazowych oraz bezpieczeństwo energetyczne państw. Historia tej technologii sięga początków XX wieku, kiedy to w 1915 roku w Kanadzie oraz rok później w Stanach Zjednoczonych rozpoczęto wykorzystywanie wyeksploatowanych złóż gazu ziemnego do celów magazynowych [11]. Rozwiązanie to szybko zyskało na znaczeniu, umożliwiając sezonowe bilansowanie popytu i podaży oraz stabilizację pracy sieci przesyłowych. Z biegiem czasu wykształciły się trzy podstawowe typy podziemnych magazynów: wyeksploatowane złoża gazu, formacje wodonośne oraz kawerny solne.

Rozwój tej technologii w Europie miał miejsce od połowy XX wieku. W 1965 roku we Francji powstała firma Geostock, która rozpoczęła budowę i eksploatację kawern solnych do magazynowania gazu ziemnego i LPG (z ang. liquefied petroleum gas), między innymi w kompleksie Géosel w Manosque. W Wielkiej Brytanii, w latach 70. XX wieku uruchomiono pierwsze kawerny solne dedykowane magazynowaniu wodoru w regionie Teesside a obiekty te, wciąż funkcjonujące, należą do najstarszych tego typu instalacji na świecie. W kolejnych dekadach podziemne magazyny powstawały także w innych krajach europejskich, na przykład w Austrii w miejscowości Haidach, znajduje się jeden z największych magazynów gazu w Europie Środkowej, zlokalizowany w wyeksploatowanym złożu porowatym, czy w Turcji Lake Tuz, gdzie znajduje się kompleks kawern solnych.

W ostatnich latach rosnące znaczenie zyskuje podziemne magazynowanie wodoru, będące istotnym elementem transformacji energetycznej i integracji odnawialnych źródeł energii. W tym procesie szczególną rolę odgrywają kawerny solne, ze względu na wysoką szczelność i możliwość pracy w cyklach o dużej częstotliwości [12], [13]. Przykładem nowoczesnego podejścia jest projekt Advanced Clean Energy Storage (ACES) realizowany w Stanach Zjednoczonych, w ramach którego powstaje instalacja o planowanej pojemności ponad 300 GWh do magazynowania zielonego wodoru [14]. Magazyn ten, oparty na dwóch

dużych kawernach solnych, będzie pełnić funkcję stabilizującą w systemie elektroenergetycznym, wykorzystującym znaczne zasoby źródeł odnawialnych. Choć kawerny charakteryzują się mniejszą pojemnością jednostkową niż złoża porowate czy formacje wodonośne, należy podkreślić ich unikalne właściwości operacyjne takie jak wysoka szybkość zatłaczania i odbioru, niskie zapotrzebowanie na gaz buforowy oraz możliwość wielokrotnego cyklicznego użytkowania [12], co czyni je preferowanym wyborem dla nowoczesnych i niskoemisyjnych systemów energetycznych.

1.2 Rodzaje podziemnych magazynów gazu

Podziemne magazynowanie gazu w kawernach solnych stanowi jedno z najnowocześniejszych i najbardziej elastycznych rozwiązań w zakresie bilansowania systemów energetycznych [15]. Zgodnie z klasyfikacją (Tabela 1) stosowaną w przemyśle gazowym, gaz ziemny może być magazynowany w różnych strukturach geologicznych, takich jak: złoża wyeksploatowane o charakterze porowo-szczelinowym, warstwy wodonośne o strukturze porowej, kawerny solne tworzące zbiorniki kawernowe, a także wyrobiska poeksploatacyjne, w tym dawne kopalnie węgla oraz jaskinie skalne.

Tabela 1. Porównanie typów podziemnych magazynów [11]

Typ magazynu	Pojemność	Czas zatłaczania /odbioru	Wymagany gaz poduszki	Koszty inwestycyjne	Szczelność	Uwagi
Wyeksploatowane złoża	Wysoka	Średni	Średni (ok. 50%)	Niskie	Dobra	Istniejąca infrastruktura
Akweny wodonośne	Wysoka	Długi	Wysoki (do 80%)	Wysokie	Zmienna	Ryzyko migracji gazu
Kawerny solne	Średnia	Krótki	Niski (20–30%)	Średnie	Bardzo dobra	Szybkie cykle, wysoka szczelność

Magazynowanie w wyeksploatowanych złożach gazu i ropy

Wyeksploatowane złoża gazu ziemnego i ropy naftowej stanowią najczęściej wykorzystywane struktury geologiczne do magazynowania gazów. Ich naturalna porowatość i szczelność zapewniają odpowiednie warunki do przechowywania gazu pod ciśnieniem [11], [16]. Zaletą tych struktur jest ich duża pojemność oraz istniejąca infrastruktura wiertnicza, co obniża koszty inwestycyjne. Jednakże, ze względu na złożoną geometrię i heterogeniczność skał rezerwuarowych, procesy zatłaczania i odbioru gazu są wolniejsze w porównaniu do innych typów magazynów. Ponadto, konieczność utrzymania

odpowiedniego ciśnienia wymaga pozostawienia znacznej ilości gazu jako tak zwany gazu poduszki, co zmniejsza efektywną pojemność magazynu.

Magazynowanie w akwenach wodonośnych

Akweny wodonośne, czyli formacje skalne nasycone wodą, mogą być adaptowane do magazynowania gazów poprzez wypieranie wody gazem pod ciśnieniem. Choć oferują one potencjalnie dużą pojemność, ich wykorzystanie wiąże się z wyższymi kosztami inwestycyjnymi i operacyjnymi [11]. Wymagają one większej ilości gazu poduszki, nawet do 80% całkowitej pojemności oraz charakteryzują się niższą efektywnością cyklu zatłaczania i odbioru. Dodatkowo, ryzyko migracji gazu oraz interakcji chemicznych z wodą formacyjną stanowi istotne wyzwanie technologiczne.

Magazynowanie w kawernach solnych

Kawerny solne, tworzone poprzez ługowanie soli kamiennej, stanowią jedne z najbardziej efektywnych i bezpiecznych struktur do magazynowania gazów, w tym wodoru [17]. Charakteryzują się one wysoką szczelnością, niską przepuszczalnością oraz zdolnością do samouszczelniania mikroszczelin pod wpływem ciśnienia [18]. Dzięki tym właściwościom, kawerny solne umożliwiają szybkie cykle zatłaczania i odbioru gazu, co jest szczególnie istotne w kontekście integracji z odnawialnych źródeł energii (OZE). Ponadto, wymagają one mniejszej ilości gazu poduszki, około 20–30% pojemności, w porównaniu do innych typów magazynów [19].

Spośród wymienionych struktur to właśnie kawerny solne oferują najlepsze parametry eksploatacyjne takie jak: wysoka szczelność, krótki czas zatłaczania/odbioru, małe zapotrzebowanie na gaz poduszkowy i możliwość pracy wielocyklowej w skali rocznej. W Polsce eksploatuje się obecnie siedem podziemnych magazynów gazu, z czego dwa to magazyny kawernowe: KPMG Mogilno i KPMG Kosakowo. Oba zlokalizowane są w złożach soli kamiennej, odpowiednio wysadowym i pokładowym [17], [20].

PMG Mogilno: uruchomiony w 1997 roku, zlokalizowany w wysadzie solnym w województwie kujawsko-pomorskim. Magazyn ten obejmuje 14 kawern o całkowitej pojemności 821 mln m³, w tym pojemności czynnej wynoszącej 585,4 mln m³. Głębokość kawern sięga zakresu 600 do 1600 m p.p.t., co pozwala na utrzymanie wysokiego ciśnienia operacyjnego.

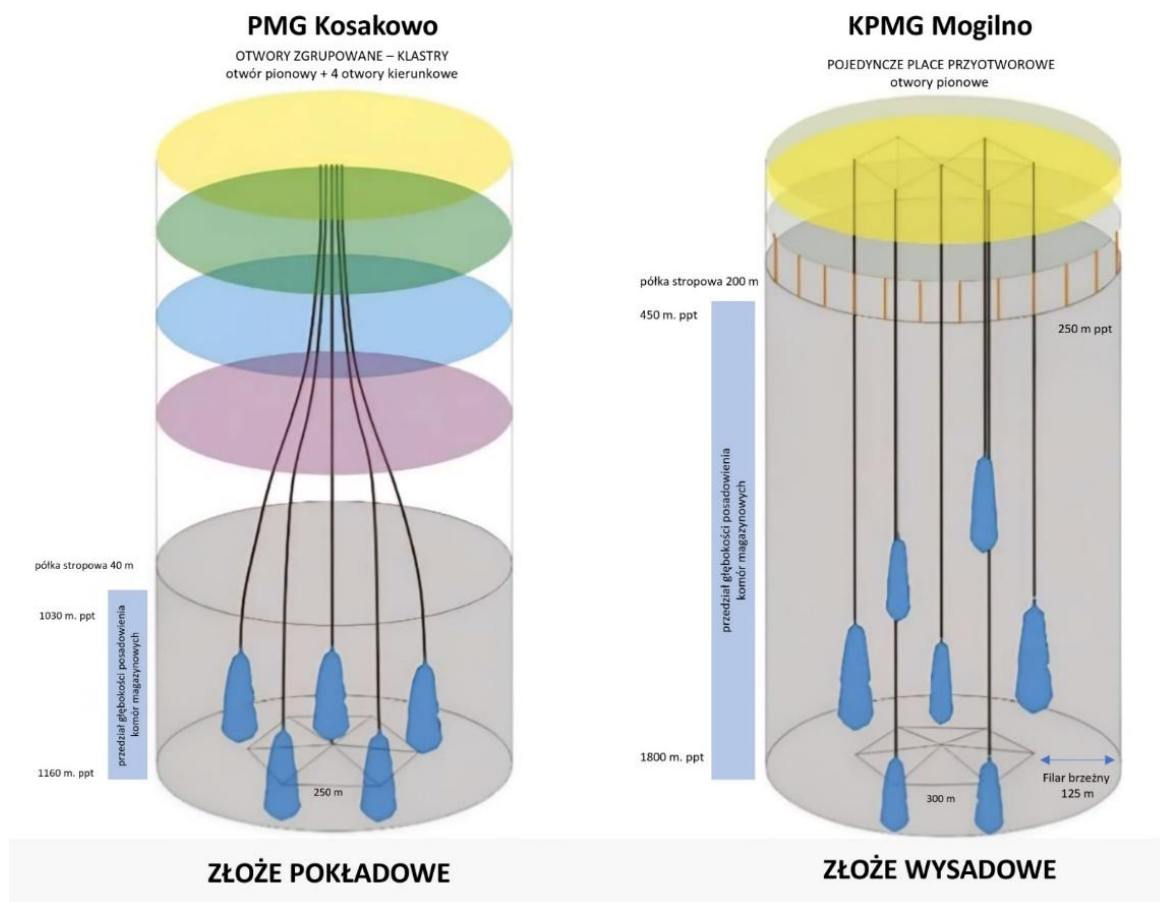
PMG Kosakowo: budowę rozpoczęto w 2010 roku w rejonie Mechelinki nad Zatoką Pucką. Kawerny w tym złożu powstały w strukturze pokładowej, co wymusiło zastosowanie

bardziej zaawansowanych technologii. Każda z 10 kawern powstała dzięki odwiertowi pionowemu i czterem kierunkowym (S-kształtnym). Obiekt osiąga pojemność 290 mln m³ gazu, z możliwością szybkiego odbioru na poziomie 9,6 mln m³/dobę [21].

1.3 Uwarunkowania geologiczne wysadów solnych oraz ich wpływ na budowę podziemnych kawernowych magazynów gazu

Podziemne magazyny gazu w kawernach solnych w Polsce reprezentują dwa różne typy geologiczne złóż, pokładowe i wysadowe [17]. Oba typy posiadają swoją odmienną technologię do zagospodarowania ich do celów magazynowania gazu ziemnego. Parametry złóż soli w tym geologia, głębokość i sposób eksploatacji stanowią istotny punkt odniesienia dla planowanego w najbliższych latach magazynowania wodoru [22].

Typ geologiczny złoża wpływa bezpośrednio na parametry pracy magazynu: głębokość, wytrzymałość mechaniczna solnych komór, szybkość zatłaczania i odbioru gazu, jak również na potencjalne straty objętościowe [23]. W złożach pokładowych, takich jak Mechelinki, płytsze położenie wymaga większej staranności w kontroli ciśnień roboczych, lecz ułatwia budowę i eksploatację. Złoża wysadowe, jak Mogilno, oferują z kolei wyższą szczelność, większą objętość kawern i lepsze warunki do długoterminowego magazynowania gazów o małych cząsteczkach, jak wodór. Typ geologiczny złoża solnego ma istotny wpływ nie tylko na parametry pracy podziemnego magazynu gazu, ale również na możliwą wielkość komór i ich rozmieszczenie w strukturze geologicznej (Rysunek 1) [24]. W złożach pokładowych, gdzie warstwy soli są bardziej poziome i często cieńsze, możliwe jest tworzenie kawern o ograniczonej objętości, co zwykle wymaga ich gęstszego rozmieszczenia i większej precyzji w projektowaniu, by uniknąć interferencji między komorami. Przykładem takiego rozwiązania jest podziemny magazyn gazu (PMG) Kosakowo, gdzie kawerny rozmieszczone są w górnopermskich pokładach soli o umiarkowanej miąższości [18]. Z kolei w złożach wysadowych, jak w przypadku KPMG Mogilno, wysady solne mają formę masywnych, pionowych struktur o znacznej miąższości, co pozwala na budowę kawern o większej objętości, znacznej głębokości i z większym odstępem między komorami [21].



Rysunek 1. Podziemne magazyny gazu w kawernach solnych- schemat posadowienia w złożach pokładowych oraz wysadowych [25]

Oba przykłady, PMG Kosakowo oraz KPMG Mogilno potwierdzają, że Polska posiada zarówno potencjał geologiczny, jak i technologiczny do rozwoju kawernowego magazynowania wodoru. Różnice w budowie geologicznej wpływają na projektowanie i eksploatację [26], ale niezależnie od typu złoża, sól kamienna pozostaje materiałem o najwyższych właściwościach szczelności, sprzyjającym bezpiecznemu i efektywnemu przechowywaniu wodoru pod wysokim ciśnieniem w zbiornikach o tak wielkiej pojemności.

Infrastruktura kawernowa: od budowy po cykle zatłaczania i odbioru medium

Budowa kawerny solnej (model rzeczywisty w mikroskali przedstawiono na rysunku 2) obejmuje wiercenie otworu, ługowanie, czyli rozpuszczanie soli i wypompowanie solanki, uzbrojenie odwiertu oraz w końcowym etapie testy szczelności [27]. Kończącą operacją jest zatłoczenie gazu oraz przygotowanie infrastruktury powierzchniowej: instalacji gazowniczej i ługowniczej. Proces ługowania może trwać od kilku miesięcy do roku i wiąże się z powstaniem dużych ilości solanki, które muszą być

zagospodarowane zgodnie z wymogami środowiskowymi. Kawerny solne pozwalają na prowadzenie nawet 10–20 cykli w ciągu roku, co czyni je znacznie bardziej elastycznymi niż złoża porowe (maks. 1–2 cykle) [28]. Dzięki wysokiemu ciśnieniu robocznemu możliwe jest szybkie zatłaczanie i odbieranie gazu, co jest szczególnie istotne w warunkach szczytowego zapotrzebowania. Zbiorniki tego typu nie wymagają dużej ilości gazu poduszki ok. 20–30% objętości, co poprawia ich efektywność ekonomiczną.



Rysunek 2. Model poglądowy przekroju kawerny solnej wylugowanej w bloku solnym. Autor zdjęcia: Małgorzata Gierek

Z uwagi na szczelność i odporność chemiczną, kawerny solne uznaje się za doskonałe środowisko do magazynowania wodoru. Wodór może być w nich przechowywany pod wysokim ciśnieniem, powyżej 200 bar, a cykliczność pracy pozwala integrować takie magazyny z odnawialnymi źródłami energii w systemie power-to-gas. PMG Kosakowo i Mogilno są obecnie analizowane pod kątem konwersji na potrzeby magazynowania wodoru [22]. Polska posiada odpowiednie warunki geologiczne oraz rozpoznane zasoby na przykład Mogilno II, co czyni ten kierunek realnym elementem transformacji energetycznej [22], [29], [30].

2. MAGAZYNOWANIE MIESZANINY GAZÓW

2.1 Magazynowanie gazu ziemnego i biometanu

Magazynowanie gazu ziemnego z dodatkiem biometanu stanowi jeden z kluczowych kierunków rozwoju krajowej infrastruktury gazowej w dobie transformacji energetycznej. Biometan, powstający w procesie oczyszczania biogazu, cechuje się składem chemicznym zbliżonym do gazu ziemnego [31], dzięki czemu może być wtłaczany do istniejącej sieci przesyłowej i dystrybucyjnej, jak również do podziemnych magazynów gazu, przy spełnieniu określonych norm jakościowych [32].

W Polsce biometan traktuje się jako paliwo odnawialne o strategicznym znaczeniu, umożliwiające redukcję emisji dwutlenku węgla oraz zwiększenie niezależności od importu gazu ziemnego. Potencjał produkcyjny jest znaczący, według szacunków, roczna produkcja biometanu mogłaby osiągnąć 4 mld m³, co odpowiada ok. 25% krajowego zużycia gazu [33]. Deklaracje inwestycyjne spółek strategicznych, takich jak PGNiG oraz Orlen S.A., przewidyują uruchomienie pierwszych zakładów i włączenie biometanu do sieci w najbliższych latach, zarówno jako komponent gazu sieciowego, jak i paliwo transportowe. Wprowadzenie biometanu do systemu magazynowania i przesyłu wymaga jednak zaawansowanego oczyszczania z siarkowodoru, amoniaku i dwutlenku węgla, osuszania oraz podniesienia ciśnienia gazu do poziomu zgodnego z parametrami sieci [33], [34].

Z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych, dodatek biometanu prowadzi do nieznacznego obniżenia wartości opałowej mieszaniny oraz zmiany wskaźnika Wobbego, co wymaga uwzględnienia w procesach spalania i przesyłu [35]. Mimo tych różnic, magazynowanie mieszaniny gazu ziemnego i biometanu jest technicznie wykonalne, a jego znaczenie rośnie ze względu na możliwość sezonowego bilansowania popytu na energię z odnawialnych źródeł oraz integrację biogazu rolniczego i odpadowego z krajowym systemem gazowym. W dłuższej perspektywie rozwój sektora biometanu w Polsce pozwoli na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, efektywne wykorzystanie zasobów rolniczych i odpadowych oraz zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego kraju.

2.2 Magazynowanie gazu ziemnego z dodatkiem wodoru lub czystego wodoru

Wodór wykazuje szereg właściwości fizykochemicznych, które znacząco utrudniają proces jego magazynowania w warunkach przemysłowych [36]. Jednym z głównych wyzwań jest niska gęstość w stanie gazowym. Przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze pokojowej wodór ma najniższą gęstość spośród wszystkich pierwiastków, a to oznacza, że do przechowania nawet niewielkich ilości masy gazu konieczne są bardzo duże objętości zbiorników lub znaczne zwiększenie ciśnienia roboczego [37]. W praktyce prowadzi to do konieczności magazynowania wodoru pod wysokim ciśnieniem, co generuje dodatkowe wymagania w zakresie wytrzymałości mechanicznej zbiorników, zastosowanych materiałów konstrukcyjnych oraz zabezpieczeń przeciwwybuchowych [37], [38].

Drugim istotnym problemem jest wysoka przenikalność dyfuzyjna wodoru, wynikająca z jego niewielkiej masy cząsteczkowej oraz małych rozmiarów molekuł. Wodór z łatwością dyfunduje przez wiele materiałów powszechnie stosowanych w technice, takich jak stal, aluminium, niektóre tworzywa sztuczne czy elastomery. Proces ten, znany jako „przenikanie wodoru”, prowadzi do strat magazynowanego gazu, może również powodować degradację strukturalną materiałów poprzez zjawiska takie jak kruchość wodorowa. Dlatego konstrukcja systemów magazynowania wymaga użycia materiałów odpornych na dyfuzję wodoru, często kosztownych i trudnych w obróbce, oraz stosowania dodatkowych barier ochronnych lub powłok kompozytowych.

Kolejną przeszkodą w efektywnym magazynowaniu wodoru jest jego bardzo niska zdolność do adsorpcji w środowisku naturalnym. Wodór praktycznie nie wiąże się z cząstkami mineralnymi, organicznymi ani z powierzchniami porowatymi gleby czy skał, co oznacza, że nie podlega naturalnemu uwięzieniu w strukturze gruntu. Z tego powodu, w razie wycieku, gaz ten migruje bardzo szybko w kierunku atmosfery, nie pozostawiając istotnych śladów ani rezerwuarów możliwych do wtórnego odzysku [37], [38]. Dla systemów podziemnego magazynowania wodoru, na przykład w kawernach solnych, brak adsorpcji oznacza potrzebę bardzo precyzyjnej kontroli szczelności warstw nadkładowych oraz systemów monitorowania migracji gazu w ośrodku skalnym. Dodatkowym aspektem utrudniającym magazynowanie jest szeroki zakres wybuchowości wodoru w mieszaninie z powietrzem. Stężenie wybuchowe wodoru rozciąga się w wyjątkowo szerokim przedziale, co oznacza, że nawet stosunkowo niewielkie nieszczelności mogą prowadzić do powstania atmosfery

wybuchowej. W połączeniu z jego bardzo niską energią inicjacji zapłonu oraz tendencją do szybkiego unoszenia się i gromadzenia w przestrzeniach zamkniętych na przykład pod stropami, w kanałach; stanowi to poważne zagrożenie dla instalacji przemysłowych, magazynów i systemów transportowych. Z tego względu projektowanie infrastruktury wodorowej wymaga zastosowania specjalnych systemów wentylacyjnych, czujników wykrywania wodoru, zabezpieczeń przeciwybuchowych oraz rygorystycznych procedur bezpieczeństwa.

Z powodu wymienionych właściwości wodór stwarza szczególne wyzwania w zakresie detekcji, zwłaszcza w środowisku naturalnym, takim jak gleba. Gaz ten bardzo szybko przemieszcza się przez porowate struktury i ulatnia do atmosfery, nie pozostawiając śladów adsorpcyjnych [12], [13], [39]. W efekcie jego wykrycie standardowymi metodami sondowania glebowego jest ograniczone, a wyniki obarczone wysoką niepewnością pomiarową. Właśnie z tego względu w niniejszej pracy szczególną uwagę poświęcono opracowaniu precyzyjnej, objętościowej metody detekcji wodoru, umożliwiającej ocenę jego obecności na podstawie skumulowanej próbki w zamkniętej pułapce gazowej, osadzonej w stałej głębokości, umożliwiającej jego oznaczenie nawet w śladowych ilościach.

Na świecie obserwuje się rosnące zainteresowanie podziemnym magazynowaniem wodoru w kawernach solnych jako jedną z najbezpieczniejszych i najbardziej opłacalnych metod gromadzenia tego nośnika energii na dużą skalę [3], [40]. Kawerny zapewniają bardzo dobrą szczelność i wysoką odporność na ciśnienie, co czyni je idealnym miejscem do magazynowania wodoru pod wysokim ciśnieniem [7], [41]. Rozwój tej technologii wspierany jest przez strategie narodowe oraz fundusze europejskie jako element zapewniający sezonowe magazynowanie energii odnawialnej i zwiększanie elastyczności systemu elektroenergetycznego [41].

Ze względu na korzystne warunki geologiczne dla magazynowania wodoru w kawernach solnych w Polsce [7], gdzie działają już podziemne magazyny gazu ziemnego w złożach soli, perspektywie najbliższych lat Polska może dołączyć do grona państw wykorzystujących naturalne uwarunkowania geologiczne do budowy strategicznych rezerw wodorowych [42].

3. ZAGROŻENIA ŚRODOWISKOWE

Podziemne kawerny solne są powszechnie wykorzystywane jako miejsca magazynowania różnych paliw energetycznych, od metanu głównego składnika gazu ziemnego, przez LPG tak zwany propan-butan, ropę naftową [43], aż po wodór, który w przyszłości ma stać się jednym z filarów gospodarki niskoemisyjnej [44]. Mimo wielu zalet tej technologii magazynowania, takich jak szczelność geologiczna, elastyczność eksploatacyjna i odporność na zmienne warunki eksploatacji [8], istnieją realne zagrożenia środowiskowe.

W przypadku metanu, głównym zagrożeniem pozostaje emisja tego gazu do atmosfery na skutek nieszczelności kawerny lub infrastruktury [45]. Jako silny gaz cieplarniany, metan przyczynia się do globalnego ocieplenia, a jego emisje są trudne do kontrolowania, gdyż często pozostają niezauważone przez długi czas. Wycieki mogą prowadzić do tak zwanego „zielonego uschnięcia”, zjawiska polegającego na obumieraniu roślinności, spowodowanym niedotlenieniem strefy korzeniowej, co jest wynikiem wypierania tlenu przez migrujący gaz [46]. W przypadku znacznych wycieków możliwe jest również skażenie wód gruntowych a także wybuch w strefie nawierzchniowej.

Ropa naftowa, magazynowana głównie w kawernach w złożach solnych w celach strategicznych, tak zwany strategic petroleum reserves, niesie inne zagrożenia. Wyciek ropy do środowiska, choć zwykle wolniejszy niż gazu, powoduje długotrwałe i trudne do usunięcia skażenie gruntu oraz wód. Ropa zawiera szereg toksycznych związków organicznych, w tym związki aromatyczne, które kumulują się w ekosystemach i wykazują działanie rakotwórcze. Nieszczelności kawern mogą prowadzić do migracji cieczy w głąb formacji geologicznych, co skutkuje nie tylko zanieczyszczeniem wód gruntowych, ale także destabilizacją chemiczną otaczającej struktury solnej na przykład poprzez częściowe rozpuszczenie soli i wtórną deformację kawerny. W przeciwieństwie do metanu, ropa nie ulatnia się łatwo, jej oddziaływanie ma charakter bardziej lokalny, ale długotrwały i trudny do rekultywacji.

Skroplony gaz naftowy to mieszanina gazów skroplonych pod ciśnieniem, magazynowana w kawernach głównie ze względu na ich szczelność i odporność na zmiany temperatury. Jednak LPG jest wysoce łatwopalny i cięższy od powietrza, co sprawia, że w przypadku wycieku gromadzi się przy powierzchni ziemi, zwiększając ryzyko eksplozji

i pożarów. W odróżnieniu od metanu, który ucieka pionowo w górę, propan i butan mogą przemieszczać się poziomo, gromadząc się w niżej położonych miejscach terenu [47]. Ponadto LPG może powodować lokalne zatrucia powietrza oraz skutki zdrowotne dla ludzi i zwierząt, zwłaszcza w sytuacjach niekontrolowanego uwolnienia dużych ilości gazu.

W przypadku magazynowania wodoru, jest on w stanie dyfundować przez wiele materiałów, w tym metale, co zwiększa ryzyko nieszczelności i awarii technicznych [48]. Dodatkowo wodór w kontakcie z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe w bardzo szerokim zakresie stężeń (4–75%), co znacząco podnosi ryzyko eksplozji przy niewielkich wyciekach. Długoterminowe magazynowanie wodoru wymaga więc nie tylko doskonałej kontroli technicznej systemu odwiertów, ale także nowych materiałów odpornych na zjawisko kruchości wodorowej, która może prowadzić do nagłych uszkodzeń elementów metalowych.

Zarówno ropa, LPG, jak i wodór stwarzają też dodatkowe ryzyko geomechaniczne [18]. Zmiany ciśnień związane z cyklicznym włączaniem i odbieraniem paliwa mogą prowadzić do deformacji kawerny, mikrosejsmiczności oraz nieprzewidywalnych zmian w układzie ciśnień dla formacji geologicznej [13]. W przypadku błędów projektowych lub eksploatacyjnych możliwe są również wtórne pęknięcia i rozwój ścieżek migracyjnych dla płynów, co zwiększa ryzyko skażenia środowiska.

Podsumowując, magazynowanie paliw w kawernach solnych, choć technologicznie zaawansowane, wiąże się z szeregiem zagrożeń środowiskowych, których charakter zależy od rodzaju przechowywanego medium. Cały proces wymaga to nie tylko starannego zaprojektowania kawern i infrastruktury, ale także ciągłego monitoringu, testów szczelności oraz wdrażania nowoczesnych technologii zabezpieczających. Rozwój magazynowania wodoru jako paliwa przyszłości powinien iść w parze z rozwojem nowych standardów bezpieczeństwa oraz materiałów, które stworzą warunki do bezpiecznego magazynowania. Tylko wówczas kawerny solne będą mogły stać się realnym filarem zrównoważonej transformacji energetycznej.

4. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SOLI

Halit (NaCl), jako główny składnik złóż solnych, wyróżnia się specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi, które czynią go atrakcyjnym materiałem w kontekście ługowania podziemnych magazynów paliw [8]. Jego izometryczna struktura krystaliczna, wynikająca z równowagi elektrostatycznej pomiędzy jonami Na^+ i Cl^- , przekłada się na bardzo niską przepuszczalność dla gazów i cieczy, wysoką odporność chemiczną oraz zdolność do samouszczelniania [49]. Cecha ta ma szczególne znaczenie przy długoterminowym składowaniu paliw w tym wodoru.

Oceniając czystość chemiczną soli, a tym samym jej przydatność jako skały uszczelniającej, istotne znaczenie ma bilans jonowy. W idealnym przypadku halit zawiera wyłącznie jony Na^+ i Cl^- , jednakże obecność dodatkowych jonów takich jak K^+ , Mg^{2+} czy SO_4^{2-} może świadczyć o procesach diagenety lub zanieczyszczeniach wtórnych [50]. Analiza bilansu jonowego, uzupełniona dodatkowo metodami instrumentalnymi, umożliwia szczegółową charakterystykę chemiczną próbek celem ich oceny. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono analizę struktury porowatej oraz przepuszczalności soli i anhydrytu, z zastosowaniem metod sorpcji azotu oraz analizy struktur z wykorzystaniem metody skaningowej mikroskopii elektronowej.

4.1 Przenikalność wodoru przez złoża skał

Naturalne złoża gazów często rozwijają się w szczelinowych i porowatych strukturach skalnych, gdzie ich obecność utrzymywana jest przez nadkłady o bardzo ograniczonej zdolności do przepuszczania. Najważniejszym parametrem decydującym o przydatności złoża solnego do magazynowania gazów jest właśnie ta cecha skały. Określa ona możliwość migracji medium, w tym gazów lub cieczy, na zewnątrz zbiorników w kierunku atmosfery. W przypadku magazynów energii, nawet minimalna przepuszczalność może prowadzić do utraty surowca, spadku ciśnienia, zagrożeń środowiskowych oraz wysokich kosztów eksploatacyjnych. Dla kavern solnych pożądana jest zatem niemal zerowa przepuszczalność, a każda anomalia w strukturze geologicznej, taka jak obecność szczelin, warstw ilastych czy wkładek anhydrytowych może skutkować

znacznym pogorszeniem szczelność magazynu.

Sól kamienna charakteryzuje się bardzo niską porowatością i przepuszczalnością, co wynika z jej krystalicznej, zwartej struktury. Jednak na skutek procesów mechanicznych, takich jak pęcznienie, rekryształizacja czy mikropęknięcie, a także pod wpływem wilgoci, w skale mogą powstawać mikro- i nanoszczeliny, które umożliwiają ograniczony przepływ gazów [51].

Ocena przepuszczalności soli kamiennej odbywa się zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w ramach badań *in situ*. Parametr ten zależy od wielu czynników, między innymi mineralogii, ciśnienia okólnego czy temperatury. Dlatego jego rzetelna ocena stanowi jeden z najważniejszych etapów projektowania i eksploatacji kavern jako magazynów energii. W warunkach naturalnych złoża soli kamiennej występują w górotworze na znacznych głębokościach, gdzie obciążone są one ciśnieniem geostatycznym, zależnym od gęstości skał nadkładu i głębokości zalegania:

$$p_{conf} = p_0 + g \cdot \int_0^z \rho(z) dz \quad (1)$$

gdzie:

p_{conf} – ciśnienie okólne;

p_0 – ciśnienie na powierzchni;

z – głębokość pod powierzchnią ziemi;

ρ – gęstość warstw nadkładu powyżej głębokości z ;

g - przyspieszenie grawitacyjne.

Ciśnienie geostatyczne znacznie ogranicza przepuszczalność skał względem gazów i cieczy. Przepuszczalność może ulec kilkukrotnemu, a nawet kilkudziesięciokrotnemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem ciśnienia okólnego. Na skutek naprężeń kanały przepływowe ulegają zwężeniu lub nawet całkowitemu zamknięciu, co w znacznym stopniu redukuje przepuszczalność skał. Obniżenie przepuszczalności pod wpływem ciśnienia okólnego jest różne dla różnych typów skał, które mają różną porowatość, właściwości strukturalne, fizyczne i wytrzymałościowe.

5. GAZY PODGLEBOWE – CHARAKTERYSTYKA I ZNACZENIE

Gazy podglebowe stanowią mieszaninę gazów obecnych w przestrzeniach porowych gleby, zlokalizowanych pomiędzy cząstkami mineralnymi, organicznymi oraz wodą glebową [52]. Ich skład i stężenie są zmienne i zależą od wielu czynników, takich jak typ gleby, jej wilgotność, aktywność mikroorganizmów, warunki tlenowe oraz obecność źródeł antropogenicznych. W warunkach naturalnych skład gazów glebowych przypomina skład powietrza atmosferycznego, jednak z istotnymi różnicami ilościowymi. Przede wszystkim zawartość tlenu w glebie jest niższa niż w atmosferze, gdzie wynosi ok. 21% i zazwyczaj mieści się w przedziale 10–20%, w zależności od stopnia napowietrzenia. Jednocześnie obserwuje się wyraźny wzrost stężenia dwutlenku węgla, który może osiągać poziomy rzędu 1–3%, czyli znacznie powyżej wartości atmosferycznych [53]. Główne składniki gazów podglebowych to azot, stanowiący około 78% objętości, tlen, dwutlenek węgla, a także w mniejszych ilościach: metan, amoniak, siarkowodór oraz radon.

Procesy biologiczne, takie jak oddychanie korzeni i mikroorganizmów, rozkład materii organicznej oraz fermentacja beztlenowa, mają bezpośredni wpływ na zmiany składu atmosfery glebowej [54]. Gazy te odgrywają istotną rolę w funkcjonowaniu ekosystemu glebowego, wpływając na aktywność biologiczną i chemiczną gleby oraz warunki wzrostu roślin. Szczególnie istotne jest utrzymanie odpowiedniego poziomu tlenu, jego deficyt może prowadzić do zaburzeń oddychania korzeni i gnilnych procesów anaerobowych, które obniżają żyzność gleby i kondycję roślin.

Badanie gazów podglebowych prowadzi się z wykorzystaniem sond gazowych oraz metod analitycznych, takich jak chromatografia gazowa, spektrometria mas czy bezpośrednie pomiary gazomierzami. Monitoring składu gazowego gleby znajduje zastosowanie między innymi w geologii inżynierskiej, rolnictwie, ochronie środowiska, budownictwie oraz przy ocenie zagrożeń związanych z emisją gazów szkodliwych lub wybuchowych. Gazy podglebowe stanowią integralny element środowiska glebowego i pełnią istotną funkcję zarówno w procesach biologicznych, jak i w kontekście potencjalnych zagrożeń środowiskowych i zdrowotnych. Ich analiza stanowi ważny element oceny jakości gleby oraz bezpieczeństwa użytkowania terenu.

5.1 Gazy podglebowe w badaniach środowiskowych w rejonie podziemnych magazynów gazu w złożach soli

Podziemne magazyny gazu w kawernach solnych stanowią istotny element infrastruktury energetycznej, wykorzystywany do sezonowego lub awaryjnego magazynowania węglowodorów [55]. W związku z ich dużą pojemnością, dobrymi warunkami izolacyjnymi oraz relatywną szczelnością, są powszechnie wykorzystywane jako obiekty magazynowe. Mimo naturalnej bariery, jaką stanowią pokłady soli, zagrożenie emisją gazów do środowiska nie jest całkowicie wykluczone, szczególnie w przypadku uszkodzeń technicznych, mikroszczelin w strefie uszczelnienia czy nieszczelności rurociągów. W tym kontekście szczególnego znaczenia nabiera monitoring gazów podglebowych jako element oceny stanu środowiska w otoczeniu obiektów magazynowych. Gazy te mogą stanowić wczesny wskaźnik nieszczelności instalacji lub migracji gazów magazynowanych z kawern do otaczającego górotworu i strefy przypowierzchniowej.

W warunkach naturalnych skład gazów glebowych jest dobrze poznany i stosunkowo stabilny. Ich głównymi składnikami są azot, tlen oraz dwutlenek węgla, a w niższych stężeniach również inne gazy, w tym metan, amoniak i siarkowodor [56]. W rejonach infrastruktury gazowej, w tym podziemnych magazynów w złożach soli, możliwe są jednak zakłócenia tego składu, szczególnie w postaci podwyższonych stężeń węglowodorów alifatycznych, takich jak metan, etan, propan czy butan.

Z punktu widzenia badań środowiskowych kluczowe jest wykrywanie anomalii metanowych w profilu glebowym, szczególnie w warstwach przypowierzchniowych oraz w strefach rozszczelnienia gruntu na przykład wzdłuż starych odwiertów technologicznych, uszczelnień cementowych, stref kontaktowych soli i nadkładu. Detekcja nawet niewielkich ilości gazu węglowodorowego w glebach może świadczyć o migracji gazu z głębszych warstw geologicznych lub wskazywać na nieszczelność technologiczną systemu magazynowania. Badania gazów glebowych prowadzi się za pomocą specjalistycznych sond, umożliwiających pobór próbek na różnych głębokościach, najczęściej 0,5–1,5 m [52], [57]. Następnie próbki analizowane są metodami chromatografii gazowej, z detektorami płomieniowo-jonizacyjnymi co pozwala na dokładne określenie składu jakościowego i ilościowego gazów.

W ramach oceny ryzyka środowiskowego prowadzi się również ciągły monitoring emisji gazów do atmosfery oraz modelowanie możliwych dróg migracji. Szczególnie istotne

są badania w okresach intensywnego zatłaczania lub odbioru gazu z kawerny, kiedy wzrost ciśnienia może sprzyjać powstawaniu mikroszczelin lub lokalnych przecieków [57]. Monitoring gazów glebowych jest także pomocny przy weryfikacji skuteczności barier uszczelniających takich jak strefy cementowe i kolumny rur osłonowych, a także w trakcie prac rekultywacyjnych lub likwidacyjnych po zakończeniu eksploatacji magazynu [53]. Obecność trwałych zanieczyszczeń gazowych może bowiem stanowić przeszkodę w zagospodarowaniu terenu na inne cele.

Podsumowując, analiza gazów podglebowych w rejonach podziemnych magazynów węglowodorów w kawernach solnych jest kluczowym narzędziem w systemie wczesnego ostrzegania i kontroli stanu środowiska gruntowo-wodnego. Wczesne wykrycie nieprawidłowości w składzie gazowym pozwala na szybką interwencję techniczną i minimalizację ryzyka skażenia środowiska, a tym samym zwiększa bezpieczeństwo eksploatacji strategicznej infrastruktury energetycznej.

5.2 Identyfikacja pochodzenia metanu w gazach glebowych – różniczenie źródeł biogenicznych i termogenicznych

W kontekście oceny oddziaływania podziemnych magazynów węglowodorów na środowisko gruntowo-powietrzne kluczowe znaczenie ma umiejętność precyzyjnego określenia pochodzenia wykrywanego metanu w gazach podglebowych. Metan może mieć bowiem różne źródła, zarówno naturalne tak zwane biogeniczne, związane z aktywnością mikroorganizmów w glebie, jak i antropogeniczne, czyli termogeniczne lub techniczne, pochodzące na przykład z migracji gazu ziemnego z instalacji technologicznych lub kawern solnych. Niezbędne staje się zatem zastosowanie metod analitycznych pozwalających na rozróżnienie tych dwóch typów metanu [52]. Najbardziej precyzyjną metodą identyfikacji pochodzenia metanu jest analiza jego składu izotopowego, w szczególności izotopów węgla ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) i wodoru ($^2\text{H}/^1\text{H}$). Stosuje się tutaj oznaczenia $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ oraz $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ wyrażane w promilach względem wzorców międzynarodowych PDB (z ang. Pee Dee Belemnite) dla węgla i SMOW (z ang. Standard Mean Ocean Water) dla wodoru.

Metan biogeniczny, zwany również mikrobiologicznym, powstaje w warunkach beztlenowych w wyniku aktywności mikroorganizmów metanogennych. Jego geneza związana jest głównie z fermentacją acetoklastyczną lub z redukcją dwutlenku węgla przez archeony metanogenne. Procesy te zachodzą naturalnie w środowiskach o niskiej

dostępności tlenu, takich jak osady denne, torfowiska, wysypiska śmieci czy złoża biogazu. Metan biogeniczny charakteryzuje się specyficznymi sygnaturami izotopowymi: wartość $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ jest niższa niż -55‰ , natomiast $\delta\text{D-CH}_4$ wynosi poniżej -250‰ . Takie wartości izotopowe stanowią istotne kryterium identyfikacji jego pochodzenia i pozwalają na odróżnienie metanu biogenicznego od metanu termogenicznego czy abiogenicznego.

Metan termogeniczny to gaz pochodzenia głębokiego, powstający w wyniku rozkładu termicznego materii organicznej pod wpływem wysokiej temperatury i ciśnienia, typowych dla warunków panujących w strefach głębokiej diagenety i katagenety. Jest to dominujący składnik gazu ziemnego oraz gazów występujących w kawernach solnych wykorzystywanych do podziemnego magazynowania paliw. Cechą charakterystyczną metanu termogenicznego są jego sygnatury izotopowe, gdzie wartość $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ mieści się zazwyczaj w zakresie od -55‰ do -30‰ , natomiast $\delta\text{D-CH}_4$ przekracza -250‰ . W przypadku gazów o mieszanym pochodzeniu na przykład wskutek migracji i zmieszania metanu biogenicznego z termogenicznym; obserwuje się wartości pośrednie obu parametrów izotopowych, co utrudnia jednoznaczną identyfikację źródła metanu wyłącznie na podstawie analizy izotopowej.

Uzupełnieniem analizy izotopowej jest podejście oparte na stosunkach stężeń między metanem a gazami towarzyszącymi, takimi jak dwutlenek węgla oraz wyższe węglowodory [54]. W przypadku stosunku CH_4/CO_2 , wartości charakterystyczne dla metanu biogenicznego przekraczają 1, często osiągając bardzo wysokie poziomy (nawet >10), co wynika z dominacji metanu i ograniczonej obecności CO_2 . Z kolei dla metanu termogenicznego stosunek ten wynosi <1 lub jest zbliżony do 1, z uwagi na znaczną zawartość CO_2 pochodzenia geotermalnego. Innym istotnym wskaźnikiem jest stosunek $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$, czyli relacja stężenia metanu do sumy etanu i propanu. Dla metanu biogenicznego wartość tego wskaźnika zwykle przekracza 1000, co świadczy o niemal całkowitym braku wyższych węglowodorów [58]. W przypadku metanu termogenicznego stosunek ten jest znacznie niższy, zazwyczaj <100 , wskazując na istotną obecność wyższych homologów. Dla gazów pochodzących z instalacji przemysłowych lub magazynowanych w kawernach na przykład gazu wysokometanowego z sieci, wartości tego wskaźnika mieszczą się zazwyczaj w przedziale 10–100, zależy to od rodzaju magazynowanego paliwa. Obecność wyższych węglowodorów ($\text{C}_2\text{--C}_4$), takich jak etan, propan czy butan, stanowi dodatkowy wskaźnik diagnostyczny, w warunkach naturalnych na przykład w glebie, występują one jedynie w śladowych ilościach, natomiast w gazach pochodzenia

termogenicznego lub przemysłowego ich stężenia są istotne i mierzalne.

Profil głębokościowy stężeń

Dodatkowym narzędziem interpretacyjnym jest analiza profilu stężenia metanu względem głębokości. W przypadku emisji z głębokich źródeł na przykład migracja z kawerny, obserwuje się wzrost stężeń wraz z głębokością sondowania. Dla metanu biogenego najwyższe stężenia występują zwykle w warstwach przypowierzchniowych (0,5–1 m) i szybko maleją poniżej strefy aktywnej mikrobiologicznie.

Zastosowanie analizy izotopowej, wskaźników gazowych oraz profili stężeniowych pozwala na skuteczne rozróżnienie źródeł metanu w badaniach środowiskowych wokół podziemnych magazynów gazu w złożach soli [53]. Połączenie kilku metod jednocześnie zapewnia większą wiarygodność oceny i umożliwia wczesne wykrycie potencjalnych nieszczelności lub niekontrolowanych emisji węglowodorów do środowiska gruntowego.

6. CHARAKTERYSTYKA WODORU I JEGO ROLA W PRZEMYŚLE ORAZ TRANSFORMACJI ENERGETYCZNEJ

Wodór jest najprostszym i najlżejszym pierwiastkiem chemicznym występującym we Wszechświecie. Jego unikalne właściwości fizykochemiczne sprawiają, że stanowi on obiecujący nośnik energii oraz ważny surowiec przemysłowy [59]. Jako gaz bezbarwny oraz bezwonny, o bardzo niskiej gęstości i wysokiej przenikalności, wodór posiada niezwykle wysoki stosunek energii do masy, niemal trzykrotnie wyższy niż benzyna, co czyni go potencjalnie paliwem przyszłości. W aspekcie energetycznym wodór uznawany jest za kluczowy element transformacji energetycznej [60]. W procesach takich jak spalanie w ogniwach paliwowych, nie generuje emisji dwutlenku węgla do atmosfery, jego spalanie prowadzi jedynie do powstania pary wodnej [61]. Dzięki temu, wodór postrzegany jest jako paliwo zeroemisyjne, szczególnie przydatne w dekarbonizacji sektorów trudno redukowalnych, takich jak transport ciężki, lotnictwo czy przemysł chemiczny [3]. Wodór może być również wykorzystywany jako środek magazynowania energii, szczególnie w systemach opartych na odnawialnych źródłach energii, w których pełni funkcję stabilizacyjną tak zwany power-to-gas [61].

W przemyśle wodór znajduje szerokie zastosowanie, przede wszystkim jako substrat chemiczny. W produkcji amoniaku w procesie Habera-Boscha, wodór jest kluczowym składnikiem, podobnie jak w procesach rafinacji ropy naftowej, uwodornienia oraz produkcji metanolu [59]. Znaczące ilości wodoru wykorzystywane są również w przemyśle petrochemicznym, spożywczym na przykład przy utwardzaniu tłuszczów, szklarskim, elektrochemicznym oraz metalurgicznym w redukcji rud metali.

Obecnie produkcja wodoru opiera się głównie na metodach wysokoemisyjnych, takich jak reforming parowy metanu (SMR z ang. steam methane reforming), jednak coraz większe znaczenie zyskują niskoemisyjne lub bezemisyjne technologie, takie jak elektroliza wody z wykorzystaniem energii odnawialnej [22]. Transformacja sposobu pozyskiwania wodoru oraz rozwój infrastruktury jego transportu, magazynowania i wykorzystania, to

kluczowe wyzwania współczesnej polityki energetyczno-klimatycznej Unii Europejskiej i świata.

Rosnące zainteresowanie magazynowaniem wodoru w strukturach geologicznych na przykład w kawernach solnych [11], wiąże się bezpośrednio z jego fizycznymi właściwościami między innymi dużą lotnością, małą cząsteczką i brakiem zdolności adsorpcyjnych [62], [63]. Te cechy wpływają również na trudności związane z jego detekcją i monitoringiem, co wymaga opracowania specjalistycznych metod badawczych, które będą stanowić przedmiot dalszych rozdziałów niniejszej pracy.

6.1 Historia wykorzystania wodoru

Wodór jako pierwiastek chemiczny, był znany od XVIII wieku, jednak jego droga do roli strategicznego nośnika energii trwała ponad dwa stulecia. Jako najprostszy i najlżejszy pierwiastek chemiczny, wodór od samego początku fascynował naukowców i inżynierów, zarówno ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, jak i szerokie możliwości jego zastosowania [64].

W 1766 roku Henry Cavendish jako pierwszy zidentyfikował wodór jako osobny gaz, powstający podczas reakcji metali z kwasami. Opisał go jako „palny gaz”, który w połączeniu z powietrzem ulega zapłonowi. Nazwa „wodór” została nadana przez Antoine’a Lavoisiera w 1783 roku, od łacińskiego hydrogenium, czyli „tworzący wodę” [65]. To odkrycie zapoczątkowało badania nad reakcjami spalania i mechanizmami powstawania wody, co miało fundamentalne znaczenie dla dalszego rozwoju chemii. Pod koniec XVIII wieku wodór został wykorzystany w pierwszych balonach wypełnianych gazem. Już w 1783 roku Jacques Charles i bracia Robert wzniesli się balonem napełnionym wodorem, rozpoczynając erę lotnictwa gazowego. Balony obserwacyjne i sterowce wypełniane wodorem odegrały istotną rolę w XIX wieku, zarówno w badaniach naukowych, jak i działaniach wojskowych. Wodór był preferowany ze względu na swoją lekkość i dostępność, mimo ryzyka wybuchu, które ostatecznie doprowadziło do rezygnacji z jego stosowania w lotnictwie po katastrofie sterowca Hindenburg w 1937 roku.

Już w XIX wieku wodór znalazł zastosowanie jako reduktor w procesach chemicznych, zwłaszcza w metalurgii, gdzie wykorzystywano go do redukcji tlenków metali. Jego przemysłowe znaczenie wzrosło znacząco wraz z rozwojem syntezy amoniaku. Przełom nastąpił w 1909 roku, gdy Fritz Haber opracował metodę syntezy amoniaku z azotu

i wodoru [65], która została następnie skomercjalizowana przez Carla Boscha. Proces Habera-Boscha do dziś stanowi podstawę produkcji nawozów azotowych, odgrywając kluczową rolę w rolnictwie. W kolejnych dekadach XX wieku wodór stał się nieodzownym surowcem w rafineriach ropy naftowej. W procesach hydrokrakingu i uwodornienia był wykorzystywany do rozkładu ciężkich frakcji ropy naftowej, poprawy właściwości paliw oraz usuwania związków siarki. Równocześnie rozwijała się jego rola w przemyśle chemicznym do produkcji metanolu, tłuszczów utwardzonych czy elektronicznym jako atmosfery ochronne.

Początek drugiej połowy XX wieku przyniósł intensywny rozwój zastosowań wodoru w technologiach kosmicznych. Ciekły wodór, w połączeniu z tlenem, stał się kluczowym paliwem w raketach nośnych, takich jak Saturn V czy wahadłowce kosmiczne Space Shuttle. Jego wysoka wartość opałowa i niska masa cząsteczkowa pozwalały osiągać dużą efektywność ciągu przy minimalnej masie paliwa. Równolegle rozwijały się technologie konwersji energii z wykorzystaniem ogniw paliwowych. Ogniwa te przekształcają energię chemiczną wodoru bezpośrednio w energię elektryczną, bez emisji dwutlenku węgla, co czyni je niezwykle atrakcyjnymi w kontekście zrównoważonego rozwoju. Początkowo stosowane były w lotnictwie i astronautyce, jednak od lat 90. XX wieku zaczęto badać ich zastosowanie w transporcie lądowym i energetyce.

Lata 70. XX wieku, zdominowane przez kryzysy energetyczne, przyniosły pierwsze poważne rozważania nad koncepcją gospodarki wodorowej, czyli systemu opartego na wodorze jako głównym nośniku energii. Pomimo licznych inicjatyw badawczych i projektów demonstracyjnych, szerokie wdrożenia nie były możliwe z powodu wysokich kosztów produkcji wodoru, braku infrastruktury przesyłowej oraz niedojrzałości technologii magazynowania. Wodór jednak nie zniknął z agendy energetycznej. Wręcz przeciwnie, w XXI wieku, wobec pilnej potrzeby redukcji emisji gazów cieplarnianych, wodór powrócił do centrum uwagi jako kluczowy element transformacji energetycznej. Obecnie wiele krajów, w tym członkowie Unii Europejskiej, Japonia, Korea Południowa i Australia, realizują krajowe strategie wodorowe zakładające rozwój produkcji tak zwany zielonego wodoru, czyli otrzymywanego w procesie elektrolizy z udziałem energii odnawialnej [66].

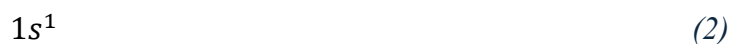
Współczesna rola wodoru nie ogranicza się jedynie do przemysłu chemicznego. Stał się on ważnym ogniwem w tak zwanych inteligentnych systemach energetycznych, gdzie pełni funkcję magazynu energii nadmiarowej z OZE [67], umożliwiając jej ponowne wykorzystanie w systemie power-to-gas. W transporcie rozwijane są pojazdy napędzane

ogniwami paliwowymi, a w przemyśle ciężkim, zwłaszcza hutniczym, trwają badania nad zastąpieniem koksu w produkcji stali wodorem. Pomimo ogromnego potencjału, wodór nadal wymaga intensywnych badań nad technologiami jego pozyskania. Kluczowymi barierami są między innymi wysoki koszt zielonego wodoru [14], [67], trudności z jego magazynowaniem, brak odpowiednich sieci przesyłowych oraz konieczność zapewnienia bezpieczeństwa użytkownika. Jednocześnie prowadzone są prace nad jego efektywną detekcją w środowisku naturalnym, co stanowi przedmiot badań niniejszej rozprawy, w szczególności w kontekście szczelności podziemnych magazynów wodoru.

6.2 Wodór – od atomu do cząsteczki

Wodór jest najprostszym i najpowszechniej występującym pierwiastkiem chemicznym we Wszechświecie. Ze względu na swoją elementarną budowę odgrywa kluczową rolę zarówno w teorii budowy materii, jak i w praktycznych zastosowaniach przemysłowych i energetycznych. W niniejszym rozdziale przedstawiono krótką charakterystykę atomu wodoru oraz cząsteczki dwuatomowej wodoru, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości fizykochemicznych, struktury elektronowej i znaczenia naukowego.

Atom wodoru składa się z jednego protonu tworzącego jądro oraz jednego elektronu znajdującego się na orbicie wokół jądrowej. W stanie podstawowym jego konfiguracja elektronowa jest najprostsza spośród wszystkich pierwiastków:



Cząsteczka wodoru powstaje w wyniku kowalencyjnego połączenia dwóch atomów wodoru:



Każdy atom dostarcza jeden elektron do wspólnej pary, tworząc wiązanie pojedyncze typu sigma (σ), powstałe w wyniku nakładania się orbitali $1s$. W wyniku tej interakcji oba atomy osiągają konfigurację elektronową przypominającą hel, czyli dublet elektronowy. Odległość między jądrami atomów w cząsteczce H_2 , zwana długością wiązania, wynosi około 0,074 nm, natomiast energia wiązania, inaczej energia dysocjacji, to około 436 kJ/mol.

Wodór cząsteczkowy w warunkach normalnych (0°C, 1 atm) jest bezbarwnym, bezwonny i bardzo lekkim gazem, o gęstości około 0,0899 g/L. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie ze względu na niepolarny charakter cząsteczki:

- Temperatura topnienia: – 259,16 °C
- Temperatura wrzenia: – 252,87 °C

Cząsteczka H₂ jest niepolarna, co wynika z identycznej elektroujemności obu atomów oraz symetrii przestrzennej układu.

Mimo że wodór cząsteczkowy jest stosunkowo trwały, może ulegać reakcjom chemicznym, zwłaszcza w obecności katalizatorów lub pod wpływem energii na przykład cieplnej lub świetlnej. Typowymi reakcjami są:

Spalanie:



Redukcja metali:



Wodór charakteryzuje się jedną z najwyższych wartości opałowych spośród paliw dostępnych na rynku [68]. Jego wartość opałowa, czyli ilość energii uzyskiwanej bez uwzględnienia skraplania pary wodnej powstającej podczas spalania, wynosi około 120 MJ/kg dla czystego wodoru tak zwany dolna wartość opałowa. Z kolei energia spalania tak zwany górna wartość opałowa, która uwzględnia odzysk ciepła kondensacji pary wodnej, sięga około 142 MJ/kg.

Dla porównania wartość opałowa benzyny wynosi około 44 MJ/kg, a metanu około 50 MJ/kg [69], [70], co oznacza, że wodór jest trzykrotnie bardziej energetyczny w przeliczeniu na jednostkę masy. Jednak ze względu na bardzo niską gęstość energii objętościowej, szczególnie w stanie gazowym, wodór wymaga specjalnych warunków przechowywania i transportu na przykład sprężania lub skraplania, co wpływa na efektywność jego wykorzystania. Podsumowując, wodór ma wyjątkowo wysoką wydajność energetyczną na jednostkę masy, ale jego praktyczna wydajność objętościowa i logistyka energetyczna stanowią techniczne wyzwania.

Naturalny wodór występuje głównie jako prot (^1H), zawierający jeden proton i brak neutronów, stanowiąc ponad 99,98% wodoru w przyrodzie. Oprócz tego istnieją jego izotopy: deuter (^2H), który ma jeden neutron i występuje w śladowych ilościach ok. 0,015%, oraz tryt (^3H), radioaktywny izotop z dwoma neutronami, powstający naturalnie w atmosferze lub w reaktorach jądrowych. Cząsteczki dwuatomowego wodoru mogą występować w dwóch odmianach izomerycznych ze względu na wzajemne ustawienie spinów jąder (protonów). Orto-wodór ma spiny protonów ustawione równoległe w tak zwany stan tripletowy i jest energetycznie wyższy. Para-wodór ma spiny przeciwnie skierowane jest to stan singletowy, co czyni go energetycznie niższym.

W temperaturze pokojowej wodór występuje w stanie równowagi, gdzie orto-wodór stanowi około 75%, a para-wodór wynosi 25%. Jednak przy ochładzaniu wodoru, szczególnie poniżej $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ciekłego azotu) i w pobliżu temperatury ciekłego wodoru ($-253,15\text{ }^\circ\text{C}$), proporcje zmieniają się na korzyść para-wodoru, który staje się dominujący. Przejście z orto- do para-wodoru wiąże się z wydzielaniem ciepła, co ma duże znaczenie w kriogenice i przy przechowywaniu ciekłego wodoru, gdzie brak kontroli nad tą konwersją może prowadzić do niepożądanego utraty chłodzenia. Zarówno izotopy wodoru, jak i różnice między orto- a para-wodorem, mogą być wykorzystywane w badaniach spektroskopowych, chemii jądrowej, technologii wodorowej oraz w zaawansowanych metodach analitycznych, na przykład chromatografii, gdzie różnice mas czy właściwości energetycznych wpływają na sposób detekcji i rozdzielania gazów.

6.3 Wodór jako nośnik energii oraz jego wpływ na środowisko

W obliczu globalnych wyzwań związanych ze zmianami klimatycznymi, degradacją środowiska oraz wyczerpywaniem się zasobów paliw kopalnych, poszukiwanie czystych i zrównoważonych źródeł energii staje się priorytetem współczesnej nauki i technologii. W tym kontekście wodór coraz częściej wskazywany jest jako jeden z kluczowych nośników energii przyszłości [71].

Dzięki możliwości magazynowania i transportu oraz wysokiej wartości energetycznej w przeliczeniu na jednostkę masy, wodór może odegrać istotną rolę w transformacji energetycznej i dekarbonizacji sektorów gospodarki trudnych do elektryfikacji, takich jak przemysł ciężki, transport dalekobieżny czy energetyka przemysłowa [29]. Jednak rzeczywiste wdrożenie technologii wodorowych na dużą skalę

wymaga przezwyciężenia szeregu barier technologicznych, ekonomicznych i środowiskowych, w szczególności związanych z jego niskoemisyjną produkcją, efektywnym magazynowaniem, bezpieczną dystrybucją oraz integracją z istniejącą infrastrukturą energetyczną.

II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Część eksperymentalna pracy została zaplanowana jako spójny ciąg działań mających na celu zaprojektowanie, wdrożenie i walidację autorskiej metody detekcji wodoru z wykorzystaniem pułapki gazowej. Zakres analiz obejmował zarówno aspekty techniczne konstrukcji i działania pułapki, modelowanie procesów zachodzących w układzie pomiarowym jak i charakterystykę środowiskową. Badania podzielono na cztery główne obszary (Rysunek 3).

Badanie przepuszczalności soli dla wodoru

W celu oceny przydatności złóż solnych do podziemnego magazynowania gazów, w szczególności wodoru, przeprowadzono badania nad przepuszczalnością halitu. Analiza ta miała na celu określenie zdolności wodoru do migracji w ośrodku skalnym oraz ocenę szczelności naturalnych barier solnych. Uwzględnienie zmienności właściwości fizykochemicznych halitu, takich jak skład mineralny, struktura krystaliczna czy obecność domieszek, pozwoliło na realistyczne odwzorowanie warunków panujących w różnych środowiskach geologicznych. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do oceny potencjału halitu jako medium do budowy kawernowych podziemnych magazynach gazu w złożach solnych.

Projekt i wykonanie pułapki gazowej oraz walidacja metody laboratoryjnej

Pierwszym krokiem było zaprojektowanie i wykonanie pułapki gazowej zdolnej do pasywnego poboru próbki gazu w terenie. Oceniono skuteczność działania urządzenia poprzez testy walidacyjne, obejmujące cały proces od poboru próbki po analizę chromatograficzną (GC) w warunkach laboratoryjnych a także na polu badawczym in situ. Kluczowe było zapewnienie powtarzalności i czułości metody w kontekście bardzo niskich stężeń wodoru.

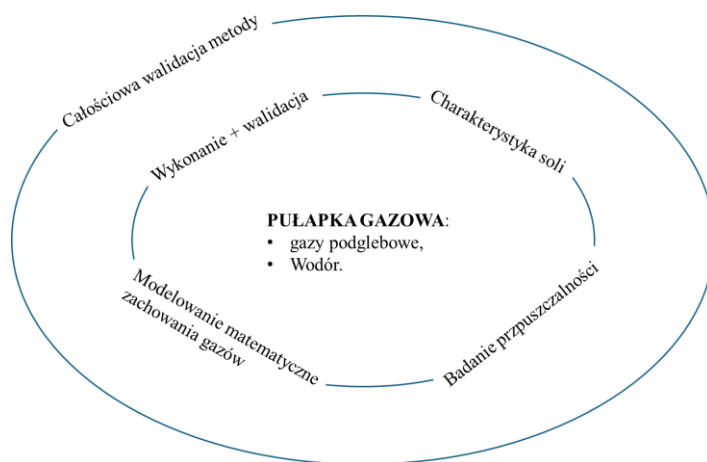
Model matematyczny zachowania gazów w pułapce

Istotnym etapem było opracowanie modelu matematycznego opisującego zachowanie wodoru i mieszanin gazowych wodoru z gazem ziemnym w pułapce gazowej. Model pozwolił na symulację transportu gazu oraz ocenę efektywności pułapki w funkcji stężenia, czasu ekspozycji i warunków zewnętrznych. Wyniki modelowania potwierdziły

skuteczność działania metody nawet przy bardzo niskich stężeniach wodoru oraz przy standardowym czasie poboru próbek.

Analiza składu soli – charakterystyka środowiska geochemicznego

W celu określenia warunków środowiskowych, w jakich możliwe będzie posadowienie pułapki gazowej, przeprowadzono szczegółowe badania składu chemicznego soli. Zastosowano między innymi metody klasyczne, spektrometrię ICP oraz mikroskopową analizę skaningową SEM. Pozyskane dane umożliwiły identyfikację potencjalnych zanieczyszczeń oraz ocenę struktury matrycy, o potencjalnym wpływie na transport gazów.



Rysunek 3. Zakres obszarów zrealizowanych w projekcie dotyczącym opracowania metody detekcji i oceny migracji gazów podglebowych i/lub wodoru z zastosowaniem autorskiej pułapki gazowej w warunkach rzeczywistych

Całość eksperymentu opiera się na koncepcji walidacji metodyki detekcji wodoru w warunkach rzeczywistych, z uwzględnieniem wpływu środowiska geochemicznego oraz złożoności procesu migracji gazów. Poszczególne etapy ściśle się ze sobą łączą, tworząc zamknięty cykl testowania i potwierdzania skuteczności zastosowanego rozwiązania.

7. BADANIA PRZEPUSZCZALNOŚCI SOLI DLA WODORU

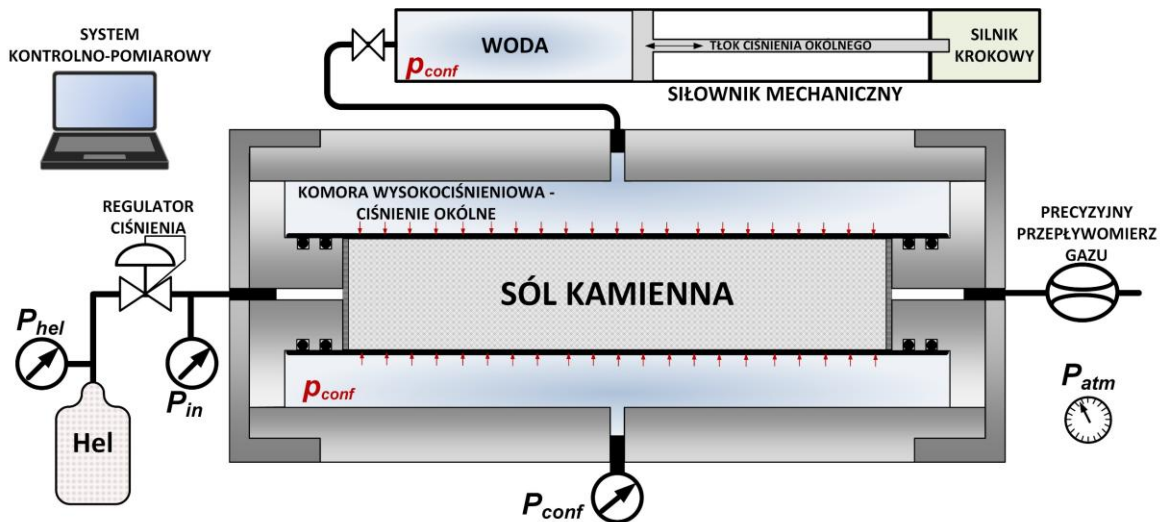
7.1 Określenie współczynnika przepuszczalności względem helu metodą stacjonarną na próbkach skał

Badania współczynnika przepuszczalności wodoru względem helu zostały przeprowadzone metodą stacjonarną na wybranych próbkach skał (Rysunek 4), z wykorzystaniem stanowiska pomiarowego opracowanego w Pracowni Mikromerytyki Instytutu Mechaniki Górotworu PAN. Stanowisko to (numer prawa wyłącznego: Pat.241074; [72]) umożliwia prowadzenie pomiarów w warunkach laboratoryjnych odwzorowujących rzeczywiste warunki geologiczne (ciśnienie–temperatura–obciążenie), charakterystyczne dla środowiska *in situ* [73]. Rozwiązanie to pozwala na precyzyjne odwzorowanie naturalnych warunków zalegania skał zbiornikowych i ocenę ich właściwości filtracyjnych w kontekście transportu gazów.



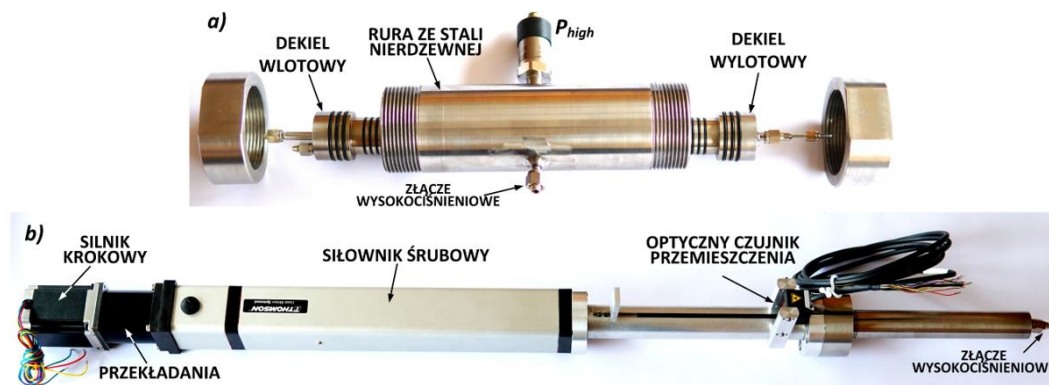
Rysunek 4. Próbki wytypowane do badań na współczynnik przepuszczalności względem helu

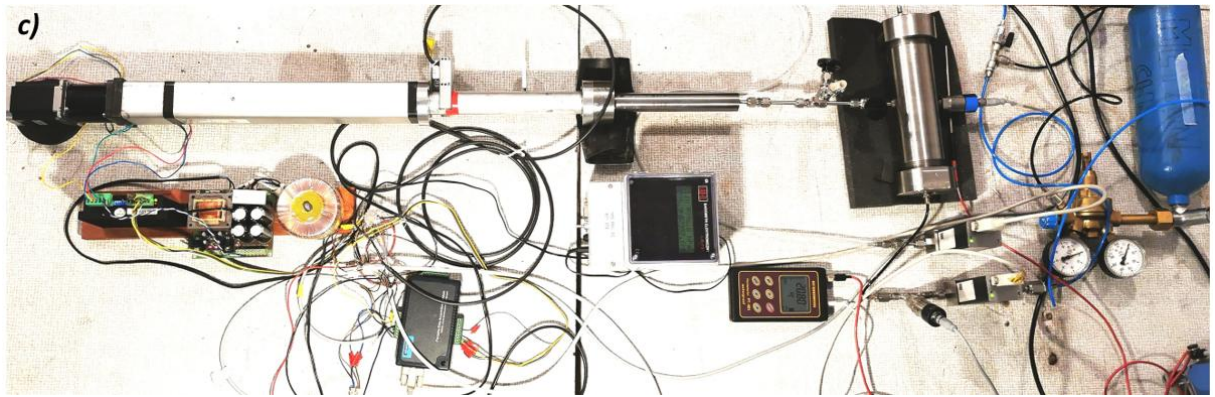
Badania przepuszczalności skał zostały przeprowadzone z wykorzystaniem autorskiego stanowiska pomiarowego, którego schemat przedstawiono na Rysunek 5.



Rysunek 5. Stanowisko pomiarowe do badań przepuszczalności próbek soli kamiennnej względem helu w warunkach obciążenia okólnego [Autor: Pracownia Mikromerytyki, Instytut Mechaniki Górotworu PAN]

Badaną próbkę umieszczano w komorze wysokociśnieniowej wypełnionej wodą, gdzie poddawana była kontrolowanemu obciążeniu okólnemu w zakresie 0–40 MPa. Uszczelnienie próbki zapewniał elastyczny płaszcz gumowy, chroniący przed przeciekami medium roboczego. Stałe ciśnienie okólne (p_{conf}) generowane było przez siłownik mechaniczny, sterowany precyzyjnym silnikiem krokowym z przekładnią. Hel, będący gazem roboczym, włączano na wlot próbki przy pomocy precyzyjnego regulatora ciśnienia. Na wylocie próbki mierzono wydatek przepływu, w zależności od wartości przepuszczalności, za pomocą przepływomierza lub pipety miarowej o objętości 0,1 cm³, co umożliwiało dokładne pomiary nawet przy bardzo niskim strumieniu objętościowym. Gaz kierowany był na zewnątrz układu, do atmosfery, a równocześnie rejestrowano aktualne ciśnienie atmosferyczne za pomocą barometru (p_{conf}). Cały proces pomiarowy był sterowany i rejestrowany przez dedykowany system kontrolno-pomiarowy, zapewniający ciągły nadzór nad parametrami eksperymentu. Zdjęcia stanowiska badawczego oraz szczegółowe widoki jego kluczowych podzespołów przedstawiono na rysunku 6.





Rysunek 6. Zdjęcia autorskiej aparatury pomiarowej do badań przepuszczalności skał w warunkach obciążenia okólnego; a) komora wysokociśnieniowa; b) silownik mechaniczny; c) złożenie aparatury pomiarowej [Autor: Pracownia Mikromerytyki, Instytut Mechaniki Górotworu PAN]

Próbka skały, uszczelniona zewnętrznie elastycznym płaszczem gumowym oraz zamknięta dekielkami na obu końcach (Rysunek 7), umieszczana jest w komorze wysokociśnieniowej wypełnionej wodą, która pełni rolę medium transmitującego ciśnienie okólne. Obciążenie to działa równomiernie na całą powierzchnię boczną próbki, umożliwiając odtworzenie warunków zbliżonych do rzeczywistych warunków geologicznych in situ. Standardowa średnica zewnętrzna próbki wynosi 22 mm, natomiast jej długość może być dostosowana w zakresie od 10 mm do 70 mm, w zależności od specyfiki badanego materiału oraz wymagań metodyki pomiarowej.



Rysunek 7. Zdjęcia przykładowej próbki przed i po jej uszczelnieniu [Autor: Pracownia Mikromerytyki, Instytut Mechaniki Górotworu PAN]

Zjawisko filtracji płynu w przestrzeni porowej skał zachodzi głównie w szczelinach, pęknięciach, a także w systemie makro- i mezoporów, stanowiących główne kanały przepływu. Proces ten jest napędzany przez gradient ciśnienia, który stanowi podstawową siłę wymuszającą ruch medium w ośrodku porowatym. Filtrację można ilościowo opisać za pomocą prawa Darcy'ego, stosowanego do przepływu płynów nieściśliwych, które w warunkach stacjonarnych przyjmuje postać liniowej zależności między strumieniem objętościowym a gradientem ciśnienia w próbce zgodnie z poniższym wzorem:

$$v = -k \cdot \frac{dp}{dx} \quad (6)$$

gdzie:

$v \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$ – prędkość filtracji;

$k = \frac{k_g}{\mu} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{Pa} \cdot \text{s}} \right]$ – współczynnik filtracji;

$k_g \left[\text{m}^2 \right]$ – współczynnik przepuszczalności;

$\mu \left[\text{Pa} \cdot \text{s} \right]$ – lepkość dynamiczna płynu;

$p \left[\text{Pa} \right]$ – ciśnienie.

Przepuszczalność mediów porowatych względem płynów można wyznaczyć z równania Darcy'ego:

$$k_g = \frac{2 \cdot Q \cdot p_{atm} \cdot \mu \cdot l}{A \cdot (p_{inlet}^2 - p_{outlet}^2)} \quad (7)$$

gdzie:

$Q \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$ – wydatek płynu;

$A \left[\text{m}^2 \right], l \left[\text{m} \right]$ – powierzchnia przekroju i długość próbki;

$p_{outlet}, p_{inlet} \left[\text{Pa} \right]$ – ciśnienie płynu na wlocie i wylocie próbki;

$p_{atm} \left[\text{Pa} \right]$ – ciśnienie atmosferyczne.

Podczas przepływu gazu przez najmniejsze pory ośrodka skalnego, cząsteczki gazu ulegają zderzeniom zarówno między sobą, jak i ze ściankami porów. W miarę zmniejszania się rozmiaru porów, rośnie częstotliwość tych zderzeń, co jest bezpośrednio związane ze skróceniem średniej drogi swobodnej cząsteczek. W przypadku przepływu helu, lekkiego gazu o stosunkowo dużej średniej drodze swobodnej, przez mikroszczeliny w materiałach takich jak sól, może pojawić się zjawisko poślizgu molekularnego na ściankach porów, znane jako efekt Klinkenberga. Prowadzi ono do pozornego wzrostu przepuszczalności próbki przy niskich ciśnieniach, kiedy długość drogi swobodnej cząsteczek staje się porównywalna z rozmiarem porów. W takich warunkach obserwowany przepływ odbiega od klasycznego modelu opisanego równaniem Darcy'ego i wymaga zastosowania korekty Klinkenberga (1941), która uwzględnia dodatkowy składnik przepływu związany z efektem

poślizgu, powodującym wzrost natężenia przepływu gazu w porach mikro- i mezoskali zgodnie ze wzorem:

$$k_g = k_\infty \left(1 + \frac{b}{p_{avg}} \right) \quad (8)$$

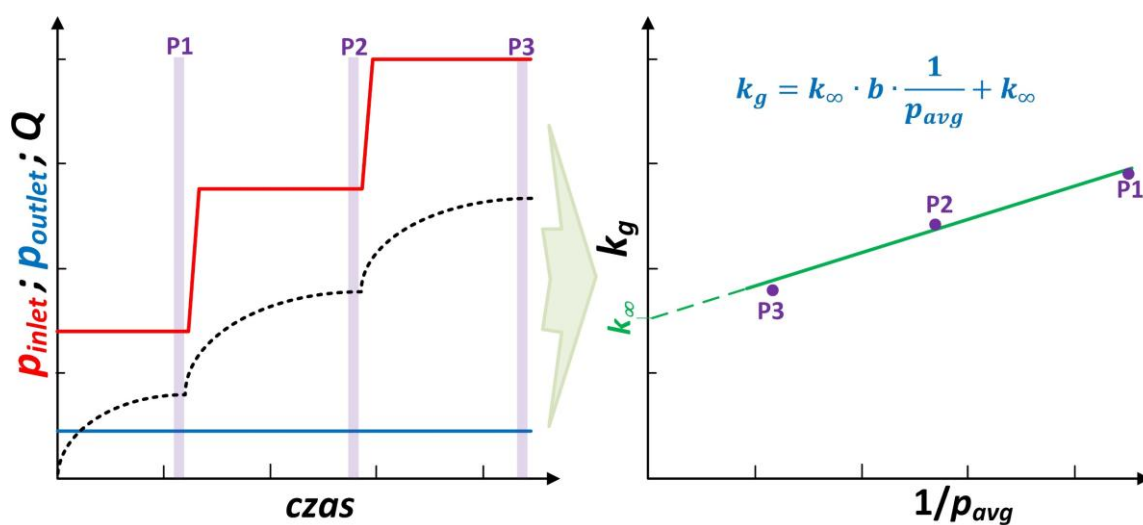
gdzie:

p_{avg} [Pa] = $\frac{p_{inlet} + p_{outlet}}{2}$ – średnie ciśnienie gazu przepływającego przez próbkę;

k_∞ [mD] – współczynnik przepuszczalności absolutnej Klinkenberga przy $p_{avg} \rightarrow \infty$;

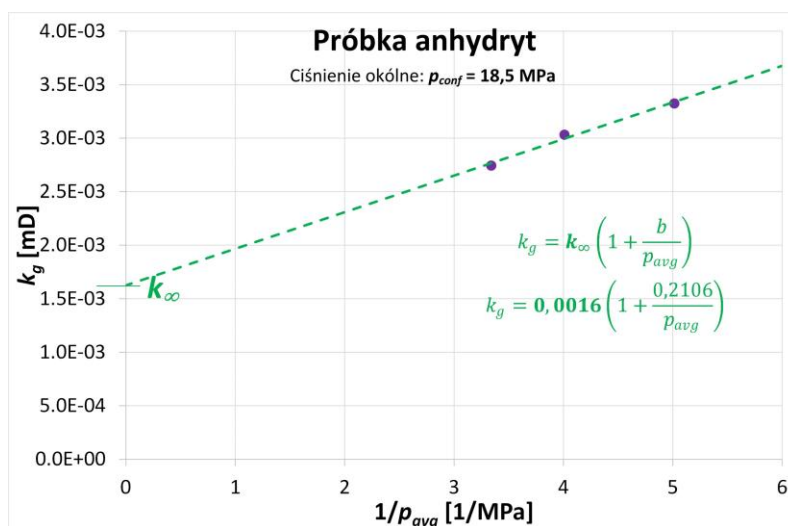
b [Pa] – współczynnik poślizgu Klinkenberga, zależny od struktury porów ośrodka i średniej drogi swobodnej cząstek gazu, a także ciśnienia gazu, jego temperatury i masy molowej.

Metoda wyznaczania współczynników przepuszczalności Klinkenberga k_∞ polegała na pomiarze wydatku przepływu gazu Q na wylocie próbki, przy różnych wartościach ciśnienia wlotowego p_{inlet} , przy założeniu, że ciśnienie na wylocie próbki jest równe ciśnieniu atmosferycznemu p_{atm} [73], [74], [75]. Uzyskane wartości parametrów p_{inlet} , $p_{outlet} = p_{atm}$ oraz Q podstawiono do równania (7), co umożliwiło wyznaczenie współczynników przepuszczalności Darcy'ego. Na rysunku 8 przedstawiono schematyczne wykresy zależności pomiędzy tymi parametrami oraz sposób, w jaki na ich podstawie określono wartość absolutnego współczynnika przepuszczalności Klinkenberga k_∞ . Wartość ta została wyznaczona z ekstrapolacji wyników pomiarów wykonanych w różnych warunkach stacjonarnych oznaczonych jako P1, P2 i P3.



Rysunek 8. Schemat ideowy wyznaczania współczynników przepuszczalności absolutnej Klinkenberga k_∞
 [Autor: Pracownia Mikromerytyki Instytutu Mechaniki Górotworu PAN]

Badania przepuszczalności przeprowadzono dla pięciu próbek soli kamiennej oraz jednej próbki anhydrytu, pochodzących z różnych głębokości górotworu. Eksperymenty wykonano w warunkach laboratoryjnych, przy czym ciśnienie okólne zostało dostosowane indywidualnie do każdej próbki w taki sposób, aby odwzorować warunki in situ, to jest rzeczywiste ciśnienie panujące w miejscu pobrania materiału. Do wyznaczenia współczynników przepuszczalności zastosowano prawo Darcy'ego (7), opisujące przepływ cieczy lub gazu przez ośrodek porowaty w warunkach laminarnych. Z uwagi na wykorzystanie helu jako medium roboczego, uwzględniono również poprawkę Klinkenberga (8), która koryguje wyniki w warunkach przepływu gazowego w porach o małych rozmiarach, gdzie istotne stają się efekty poślizgu molekularnego na powierzchniach porów. Przykładowe wyniki pomiarów współczynnika przepuszczalności Klinkenberga, uzyskane dla próbki anhydrytu, przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Przykładowe wyniki pomiarów przepuszczalności Klinkenberga uzyskane na próbce anhydrytu w ciśnieniu ogólnym 18,5 MPa

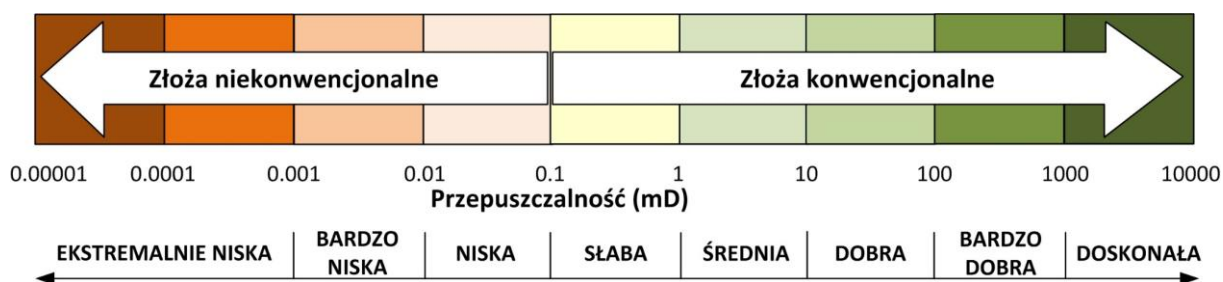
Ciśnienie helu na wlocie próbki (p_{inlet}) było regulowane w zakresie od 1,0 do 3,0 MPa. Przy założeniu ciśnienia atmosferycznego na wylocie próbki ($p_{outlet} = p_{atm}$), umożliwiło to uzyskanie średniego ciśnienia w próbce (p_{avg}) mieszczącego się w przedziale od 0,55 do 1,55 MPa. Dla próbki anhydrytu, charakteryzującej się wyższą przepuszczalnością w porównaniu do próbek soli kamiennej, zakres ciśnienia wlotowego został odpowiednio zmniejszony i wynosił od 0,3 do 0,5 MPa. Wyniki badań, obejmujące wyznaczone wartości współczynnika przepuszczalności, a także wybrane parametry fizyczne próbek, takie jak porowatość i gęstość, zestawiono w Tabeli 1. Wartości gęstości szkieletowej oraz porowatości zostały określone metodami densymetrycznymi, w warunkach wolnych od obciążeń mechanicznych.

Wartości współczynnika przepuszczalności Klinkenberga [76], wyznaczone dla próbek soli kamiennej, były niższe niż $2,35 \cdot 10^{-6}$ mD. Zgodnie z klasyfikacją stosowaną w hydrogeologii [77] (Rysunek 10), pozwala to zakwalifikować je jako skały nieprzepuszczalne. Tak niskie poziomy przepuszczalności są charakterystyczne dla soli kamiennej i wynikają z jej bardzo słabo rozwiniętej porowatości efektywnej oraz zdolności do samouszczelniania mikropęknięć pod wpływem obciążenia.

Tabela 2. Wyniki badań przepuszczalności próbek skał względem helu w warunkach ciśnienia okólnego odpowiadającego *in situ*

Symbol próbki	Gęstość szkieletowa [g/cm ³]	Porowatość [%]	Ciśnienie okólnie [MPa]	Współczynnik przepuszczalności Klinkenberga k_{∞} [mD]	Klasyfikacja skały ze względu na przepuszczalność
Z-7 550-561	2,176	2,93	13,5	$1,16 \cdot 10^{-9}$	Nieprzepuszczalna
Z-7 586-596	2,181	0,54	14,7	$<10^{-9}$	Nieprzepuszczalna
Z-7 832-843	2,186	0,98	20,4	$<10^{-9}$	Nieprzepuszczalna
SK 708 pion	2,179	3,61	17,4	$6,76 \cdot 10^{-9}$	Nieprzepuszczalna
SK 708 poziom	2,216	2,20	17,4	$2,35 \cdot 10^{-6}$	Nieprzepuszczalna
Anhydryt	2,976	5,55	18,5	$1,62 \cdot 10^{-3}$	Bardzo niska

W przypadku próbki anhydrytu, przepuszczalność względem helu wyniosła $1,62 \cdot 10^{-3}$ mD, co pozwala zaklasyfikować ją jako skałę o bardzo niskiej przepuszczalności. Taka wartość wskazuje na ograniczoną zdolność anhydrytu do transportu gazów, co może mieć istotne znaczenie przy ocenie jego właściwości jako potencjalnej warstwy uszczelniającej. Niska przepuszczalność tego typu może wspierać funkcję izolacyjną skały w systemach podziemnego składowania lub migracji gazów, w tym wodoru.

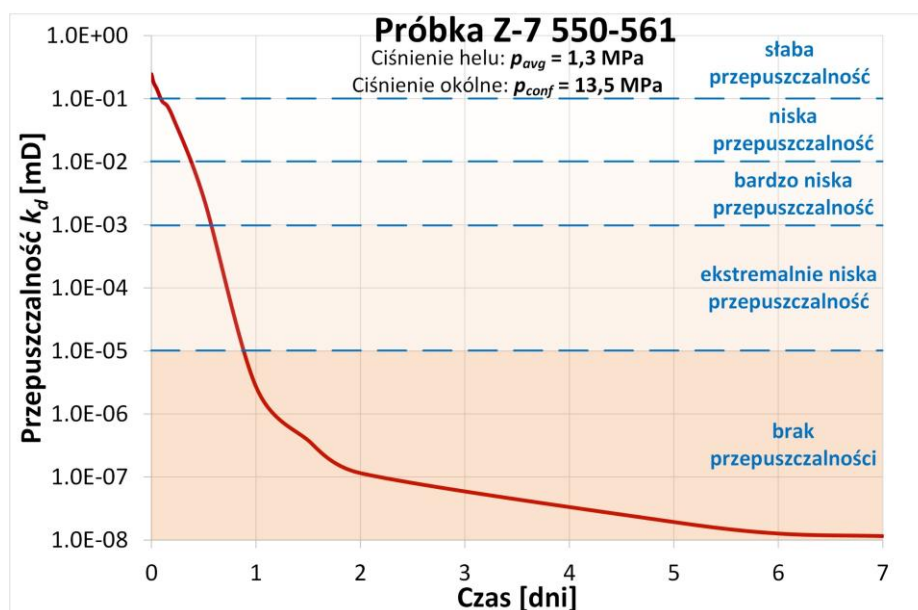


Rysunek 10. Klasyfikacja przepuszczalności skał

[Autor: Pracownia Mikromerytyki, Instytut Mechaniki Górotworu PAN]

Próbki soli kamiennej, poddane działaniu ciśnienia okólnego odpowiadającego warunkom in situ, wykazywały stopniowe odkształcenie wynikające z działania zewnętrznych naprężeń mechanicznych. Zaobserwowano zjawisko pełzania reologicznego, definiowanego jako powolna, trwała deformacja materiału skalnego w czasie, typowa dla soli kamiennej. Proces ten trwał około 7 dni, podczas których rejestrowano systematyczny spadek współczynnika przepuszczalności. Redukcja przepuszczalności była na tyle znacząca, że w końcowej fazie eksperymentu próbki osiągały stan nieprzepuszczalności. Zjawisko to interpretowane jest jako wynik dynamicznego zamykania mikroszczelin oraz uszczelniania mikrostruktur porowych pod wpływem długotrwałego działania obciążeń. Obserwacje te potwierdzają zdolność soli kamiennej do samouszczelniania, co stanowi istotną cechę w kontekście jej potencjalnego wykorzystania jako medium uszczelniającego w podziemnych magazynach gazów.

Przykładowy przebieg zmian współczynnika przepuszczalności próbki Z-7 550–561, wynikających z reologicznego płynięcia pod wpływem ciśnienia okólnego o wartości 13,5 MPa, przedstawiono na rysunku 11. Krzywa ta odzwierciedla nieliniowy charakter zmian przepuszczalności w funkcji czasu, z wyraźnie zaznaczonym trendem spadkowym, obserwowanym w miarę postępującej deformacji materiału skalnego. W przypadku pozostałych próbek, poddanych analogicznemu obciążeniu, zarejestrowano podobny charakter zmian przepuszczalności, potwierdzający ogólną tendencję do uszczelniania się materiału pod wpływem długotrwałego działania naprężeń.



Rysunek 11. Przykładowy przebieg zmian przepuszczalności próbki Z-7 550–561, wywołanych reologicznym płynięciem pod wpływem ciśnienia okólnego 13,5 MPa odpowiadającego głębokości około 550-561 m

Na podstawie przeprowadzonych badań pięciu próbek soli kamiennej, pobranych z głębokości od 550 do 843 m, odpowiadających zakresowi ciśnień okólnych od 13,5 MPa do 20,4 MPa, stwierdzono, że wszystkie próbki wykazują brak przepuszczalności i mogą zostać sklasyfikowane jako nieprzepuszczalne. Na wspomnianych głębokościach, naturalne ciśnienie nadkładu działające na złożę prowadzi do samoczynnego uszczelniania się soli kamiennej, co zostało potwierdzone w ramach badań eksperymentalnych, w których obserwowano zmiany współczynnika przepuszczalności w funkcji czasu pod wpływem zastosowanego ciśnienia okólnego.

Zaobserwowane zjawisko samouszczelniania wynika z charakterystycznych właściwości reologicznych soli kamiennej. Jako skała plastyczna, sól podlega powolnemu, trwałemu odkształceniu w warunkach długotrwałego działania naprężeń. W warunkach podwyższonego ciśnienia okólnego dochodzi do zagęszczania porów i zamykania mikroszczelin w strukturze próbki w wyniku przemieszczeń ziaren oraz lokalnej rekrytalizacji. Efektem tego procesu jest istotne ograniczenie, a nawet całkowite zablokowanie przepływu płynów przez ośrodek skalny. Zjawisko to ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia szczelności formacji solnych, zwłaszcza w kontekście ich potencjalnego wykorzystania jako struktury uszczelniające w podziemnych magazynach gazów.

7.1.1 Charakterystyka strukturalna soli i anhydrytu na potrzeby magazynowania gazów – analiza sorpcji azotu

Pojemność sorpcyjna oraz powierzchnia właściwa stanowią dwa kluczowe parametry opisujące zdolności adsorpcyjne analizowanego materiału. Pojemność sorpcyjna określa ilość gazu, jaką materiał jest zdolny zaadsorbować w określonych warunkach środowiskowych, uwzględniając właściwości zarówno adsorbentu, jak i adsorbentu oraz charakter ich wzajemnych oddziaływań. Parametr ten stanowi istotny składnik modeli adsorpcji, takich jak izoterma Langmuira czy model BET, powszechnie wykorzystywanych do opisu przebiegu procesów adsorpcyjnych [78]. Drugim fundamentalnym parametrem jest powierzchnia właściwa, definiowana jako całkowita rzeczywista powierzchnia zewnętrzna materiału przypadająca na jednostkę jego masy. Pojęcie „powierzchni zewnętrznej” odnosi się nie tylko do powierzchni widocznej, ale także do powierzchni wewnętrznej tworzonej przez dostępne pory, w tym mikropory niewidoczne gołym okiem [79]. Szczególne znaczenie ma tu stopień dostępności porów, mechaniczne rozdrobnienie próbki może

prowadzić do odsłonięcia wcześniej zamkniętych przestrzeni, zwiększając efektywną powierzchnię dostępną dla adsorpcji. Wartość powierzchni właściwej zależy również od rodzaju zastosowanego gazu pomiarowego, ponieważ proces dotyczy adsorpcji fizycznej, a każdy gaz charakteryzuje się odmienną średnicą cząsteczek i właściwościami adsorpcyjnymi. Czynniki te wpływają na obliczoną wartość powierzchni właściwej, zgodnie z równaniem (10).

Parametry strukturalne, takie jak powierzchnia właściwa oraz rozkład objętości porów badanych próbek soli kamiennej, anhydrytu oraz anhydrytu z przerostem soli, wyznaczono metodą niskociśnieniowej adsorpcji azotu przy użyciu wolumetrycznego analizatora ASAP 2020. Jako adsorbat zastosowano azot, a pomiary prowadzono w warunkach izotermicznych, w temperaturze 77 K. Zakres ciśnienia absolutnego mieścił się w przedziale od 0 do 100 kPa, natomiast ciśnienie względne, definiowane jako stosunek ciśnienia absolutnego do ciśnienia pary nasyconej azotu (p/p_0), zawierało się w zakresie $0 < p/p_0 < 1$. Przed przystąpieniem do pomiarów próbki zostały odgazowane przez 12 godzin w warunkach ultrawysokiej próżni w temperaturze 378 K. Proces adsorpcji zachodził w wyniku oddziaływań fizycznych pomiędzy cząsteczkami gazu a powierzchnią ciała stałego w warunkach podciśnienia. Urządzenie rejestrowało objętość gazu zaadsorbowanego w przestrzeni porowej próbki, co pozwoliło uzyskać punkty równowagowe w różnych warunkach ciśnienia.

Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono parametry strukturalne materiału, takie jak objętość porów oraz powierzchnię właściwą. Do interpretacji wyników zastosowano model Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) [80], który opisuje proces adsorpcji wielowarstwowej. Model ten zakłada, że każda kolejna warstwa cząsteczek gazu może adsorbować się na warstwie poprzedniej, a nie tylko bezpośrednio na powierzchni adsorbentu [81]. Obliczenia wykonano w zakresie ciśnienia względnego $0,05 < p/p_0 < 0,3$, przy czym pojemność adsorpcyjna została określona na podstawie równania (9), natomiast powierzchnia właściwa, zgodnie z równaniem (10):

$$a_{BET} = \frac{a_{mBET} C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (9)$$

gdzie:

$a_{BET} [\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \text{STP}]$ – pojemność sorpcyjna w ciśnieniu p określona zgodnie z modelem BET,

$a_{mBET} [\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \text{STP}]$ – całkowita pojemność sorpcyjna w ciśnieniu $p \rightarrow \infty$ określona zgodnie z modelem BET,

$\frac{p}{p_0} [-]$ – ciśnienie względne, stosunek ciśnienia absolutnego do ciśnienia krytycznego gazu dla doświadczalnie wyznaczonej izotermy adsorpcji,

$C [-]$ – stała równowagi adsorpcji zależna od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy a ciepłem kondensacji,

$$SSA = a_m \omega N_A \quad (10)$$

gdzie:

$SSA [\text{m}^2/\text{g}]$ – powierzchnia właściwa,

$\omega [\text{nm}^2]$ – powierzchnia jaką zajmuje przez pojedyncza cząsteczka adsorbentu w warstwie monomolekularnej, zwana powierzchnią siadania,

$N_A [\text{mol}^{-1}]$ to liczba Avogadro.

Oprócz modelu Brunauera, Emmetta i Tellera (BET), do interpretacji wyników zastosowano również model adsorpcji jednowarstwowej Langmuira. Teoria Langmuira opiera się na kilku fundamentalnych założeniach. Zakłada się, że na powierzchni adsorbentu istnieje skończona liczba jednorodnych centrów adsorpcyjnych, z których każde może zaadsorbować tylko jedną cząsteczkę adsorbentu. Cząsteczki zaadsorbowane nie oddziałują ze sobą nawzajem, a energia adsorpcji (oraz desorpcji) jest jednakowa dla wszystkich centrów i niezależna od stopnia pokrycia powierzchni. W stanie równowagi dynamicznej liczba cząsteczek adsorbowanych w jednostce czasu jest równa liczbie cząsteczek desorbowanych. Na podstawie tych założeń Langmuir sformułował izotermę adsorpcji, która opisuje zależność ilości adsorbowanego gazu od jego ciśnienia, zgodnie z równaniem:

$$a_L = a_{mL} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (11)$$

gdzie:

$a_L [\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \text{STP}]$ – pojemność sorpcyjna w ciśnieniu p określona zgodnie z modelem Langmuira,

$a_{mL} [\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \text{STP}]$ – całkowita pojemność sorpcyjna w ciśnieniu $p \rightarrow \infty$ określoną zgodnie z modelem Langmuira,

$K [1/\text{kPa}]$ – stała równowagi adsorpcji,

$p [\text{kPa}]$ – ciśnienie adsorbatu.

W celu opisu mezoporowatej struktury analizowanych próbek zastosowano teorię Barretta, Joynera i Halendy (BJH), która opiera się na równaniu Kelvina [82], wykorzystywanym do opisu zjawiska kondensacji kapilarnej w porach. Analizę przeprowadzono w zakresie ciśnienia względnego $0 < p/p_0 < 1.$, co pozwoliło na określenie całkowitej objętości porów, w których zachodzi kondensacja kapilarna, oraz średniej średnicy porów. Metoda BJH umożliwia szczegółową charakterystykę rozkładu objętości i wymiarów porów w zakresie mezoporów, istotnych z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych i transportowych badanych materiałów.

$$\ln \left(\frac{p_{kr}}{p_s} \right) = - \left(\frac{2\gamma\vartheta \cos \theta}{RT r_m} \right) \quad (12)$$

gdzie:

$p_{kr} [\text{Pa}]$ – krytyczne ciśnienie kondensacji,

$p_s [\text{Pa}]$ – prężność pary nasyconej adsorbowanego gazu,

$\vartheta [\text{m}^3/\text{mol}]$ – molowa objętość skondensowanego adsorbatu,

$R [\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}]$ – stała gazowa,

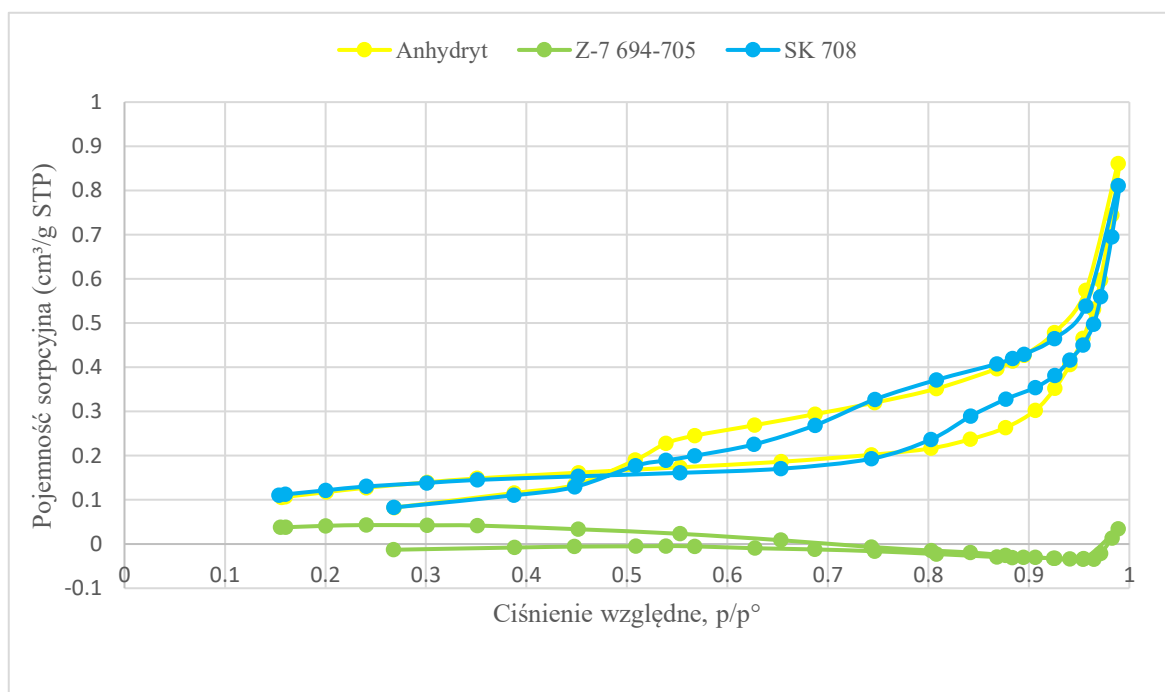
$T [\text{K}]$ – temperatura,

$r_m [\text{m}]$ – średni promień krzywizny menisku.

Do opisu właściwości materiałów o strukturze mikro- i mezoporowatej zastosowano teorię funkcjonału gęstości (DFT, ang. Density Functional Theory), umożliwiającą precyzyjne wyznaczenie rozkładu objętości porów. Obliczenia przeprowadzono w oparciu o model DFT dedykowany dla porów szczelinowych, charakterystycznych dla materiałów skalnych i węglowych [83]. Analizy wykonano przy użyciu specjalistycznego oprogramowania MicroActive firmy Micromeritics,

umożliwiającego zaawansowaną interpretację danych z izoterm adsorpcji.

W ramach badań niskociśnieniowej adsorpcji gazowej azotu wykonano izoterm adsorpcji dla próbek oznaczonych jako ANHYDRYT, Z-7 694–705 oraz SK 708 (Rysunek 12). Przed pomiarem każdą z próbek poddano procesowi odgazowania w temperaturze 378 K przez 6 godzin, w warunkach próżniowych. Otrzymane izotermy zaklasyfikowano jako izoterm typu II z pętlą histerezy typu H3, zgodnie z klasyfikacją IUPAC [79]. Tego rodzaju izoterm oraz odpowiadające im pętle histerezy są charakterystyczne dla materiałów słaboporowatych oraz mezoporowatych, wskazując na obecność układów porów o nieregularnej geometrii i ograniczonym dostępie do wnętrza struktury porowatej.



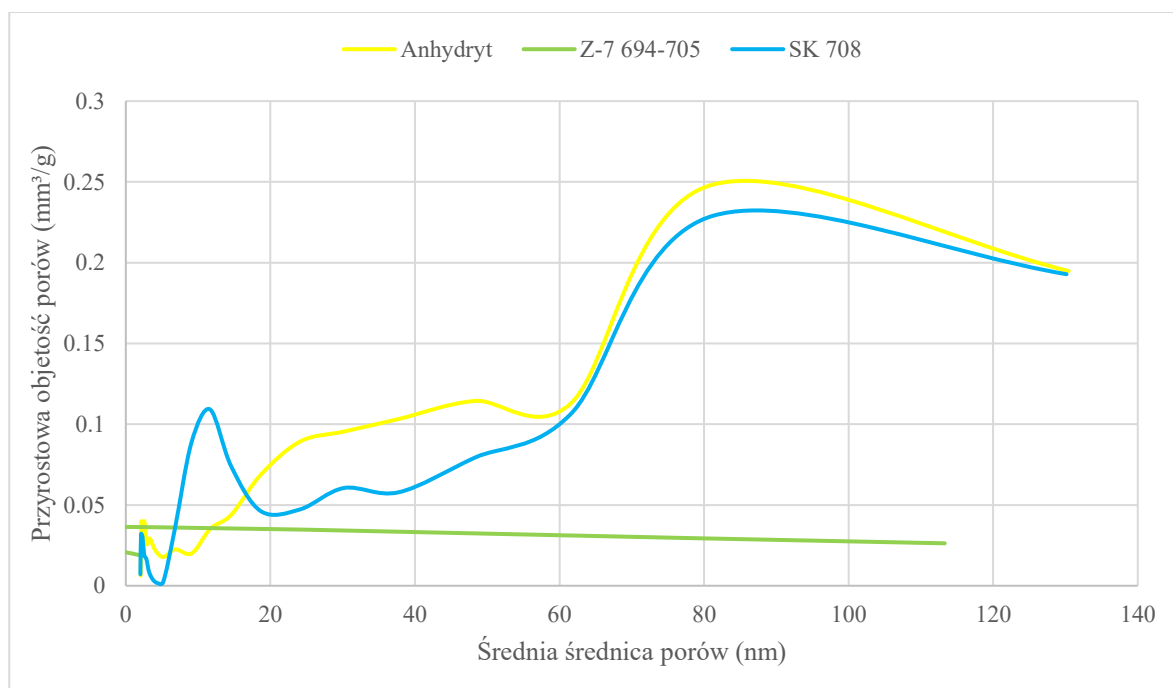
Rysunek 12. Izoterm adsorpcji azotu na soli oraz anhydrycie

Na podstawie uzyskanych punktów sorpcyjnych w funkcji ciśnienia dopasowano modele adsorpcji. W tabeli 3 przedstawiono wartości parametrów modeli izoterm oraz innych wyznaczonych parametrów strukturalnych. Obliczono powierzchnię właściwą dla monowarstwy zgodnie z teorią Langmuira i powierzchnię właściwą dla wielowarstwy zgodnie z modelem BET. W obliczeniach przyjęta została wartość powierzchni siadania molekuł N₂ ω=0.162 nm². Wyznaczono także maksymalną objętość porów oraz średnią średnicę porów zgodnie z modelami BJH oraz DFT.

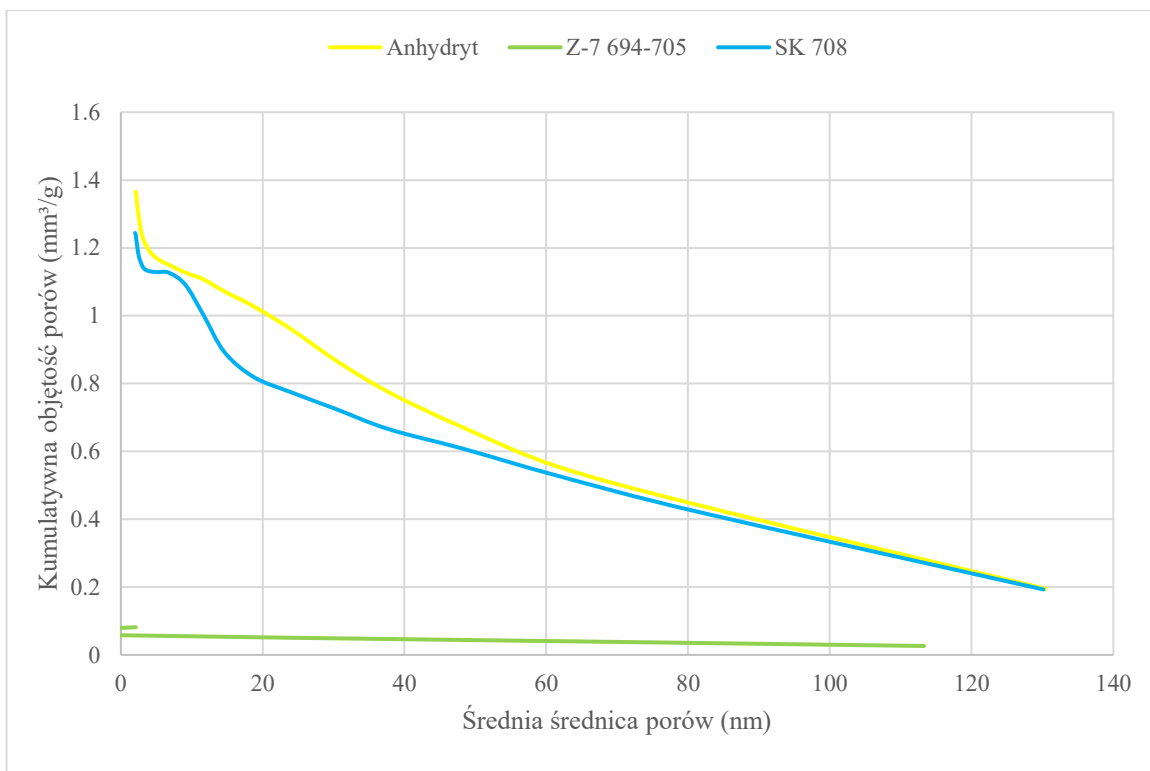
Tabela 3. Parametry strukturalne soli oraz anhydrytu

Niskociśnieniowa adsorpcja azotu, 77K	Symbol	Anhydryt	Z-7 694-705	SK-708
Langmuira całkowita pojemność sorpcyjna, cm ³ /g STP	a _{mL}	0,24	0,01	0,20
Langmuira współczynnik, 1/kPa	K	0,05	0,00	0,08
Langmuira powierzchnia właściwa, m ² /g	SSA _L	1,05	0,04	0,88
BET całkowita pojemność sorpcyjna, cm ³ /g STP	a _{mBET}	0,11	0,03	0,10
BET powierzchnia właściwa, m ² /g	SSA _{BET}	0,46	0,15	0,44
BJH całkowita objętość porów, mm ³ /g	V _{BJH}	1,34	0,08	1,24
BJH średnia średnica porów, nm	D _{BJH}	12,18	13,35	13,30
DFT całkowita objętość porów, mm ³ /g	V _{DFT}	0,16	0,04	0,39

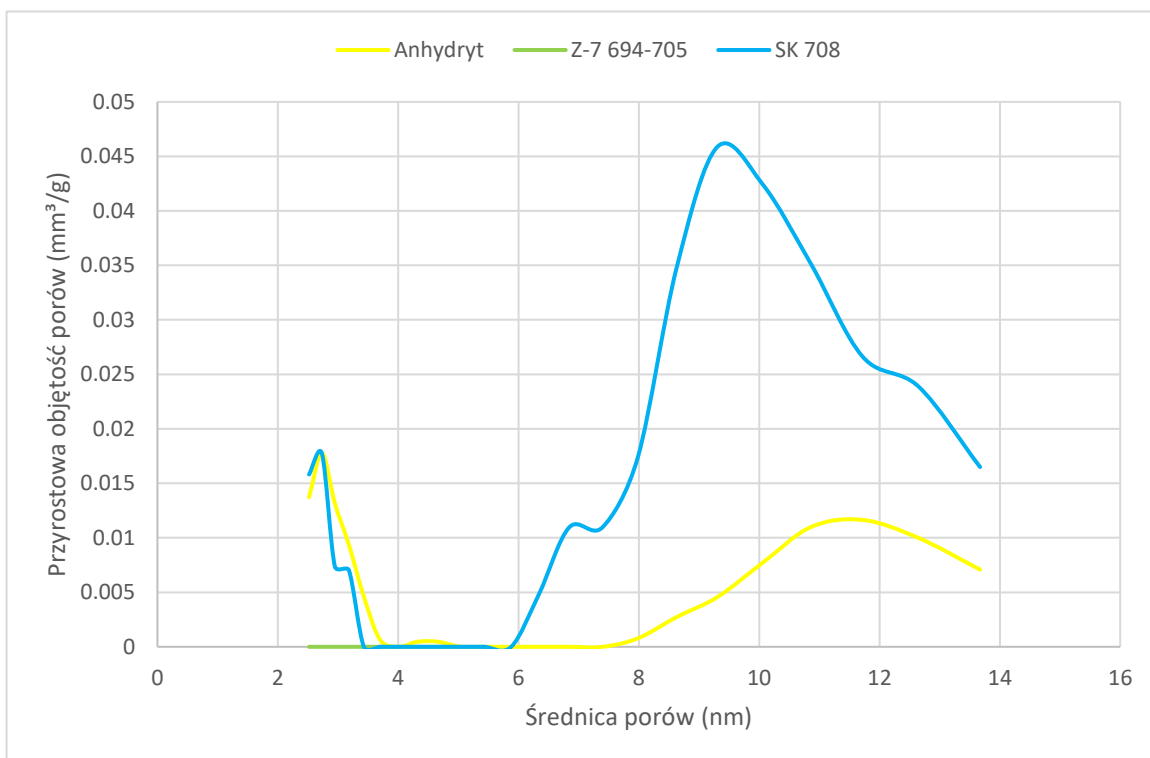
Na rysunku 13 przedstawiono rozkład objętości porów w próbkach w funkcji ich średnic zgodnie z modelem BJH. Na rysunku 14 przedstawiono zależność kumulatywnej objętości porów w zależności od średnicy. Na rysunku 15 oraz rysunku 16 zaprezentowano te same zależności, tylko z zastosowaniem modelu DFT.



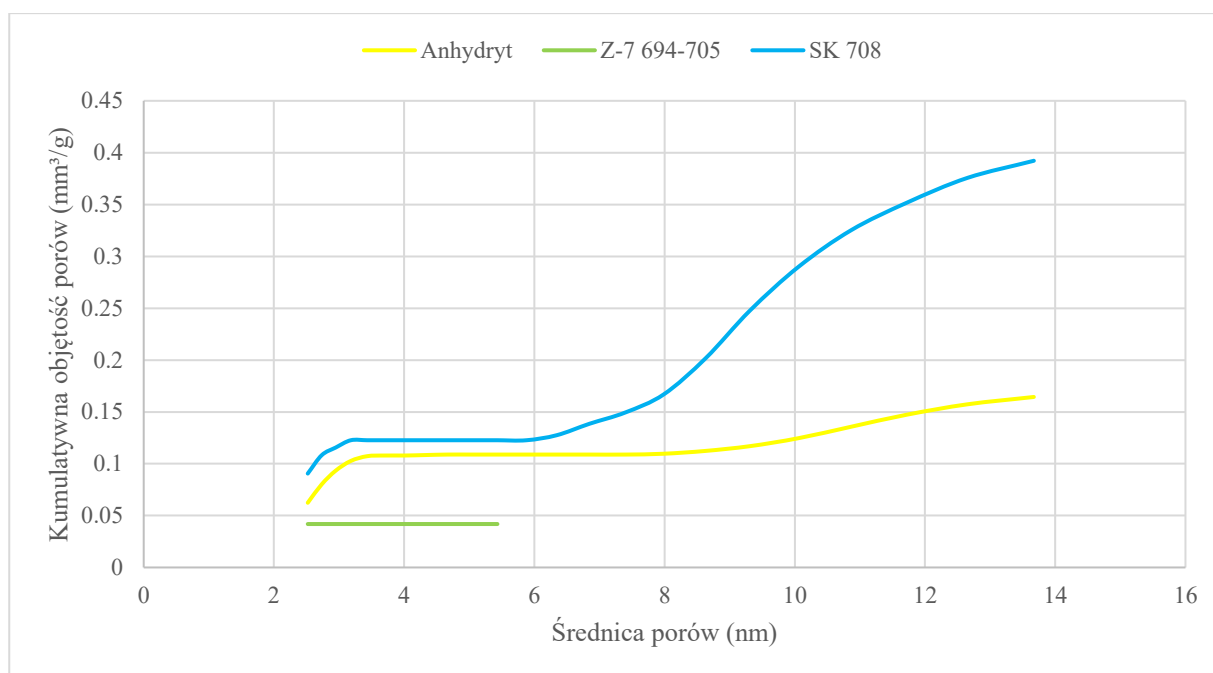
Rysunek 13. Dystrybucja porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią BJH



Rysunek 14. Kumulatywna objętość porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią BJH



Rysunek 15. Dystrybucja porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią DFT



Rysunek 16. Kumulatywna objętość porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią DFT

Dla próbek ANHYDRYTU oraz SK 708 uzyskano niemal identyczne izotermy sorpcji. Dla próbki Z-7 694-705 izoterma znalazła się poniżej zakresu, co świadczy o ultraniskiej porowatości próbki w zakresie mikroporów i dolnych mezoporów, na których to analizę pozwala sama metodyka. Zgodnie z Tabelą 2 parametry dla próbek ANHYDRYTU oraz SK 708 osiągnęły bardzo podobne wartości. Dla próbki SK 708 pojemności sorpcyjne zgodnie z modelami Langmuira oraz BET wyniosły odpowiednio: $a_{mL} = 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $a_{mBET} = 0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, a wartości powierzchni właściwej Langmuira i BET odpowiednio: $SSA_L = 0,88 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz $SSA_{BET} = 0,44 \text{ m}^2/\text{g}$. W porównaniu do próbki ANHYDRYTU są to niewielkie różnice, bowiem uzyskano dla niej następujące wartości: $a_{mL} = 0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $a_{mBET} = 0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $SSA_L = 1,05 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz $SSA_{BET} = 0,46 \text{ m}^2/\text{g}$. Zgodnie z modelem DFT dla próbki ANHYDRYTU największa objętość porów przypadła na pory o średnicach 2,7 nm oraz 11,7 nm, natomiast dla próbki SK 708 średnice, na które przypadła największa objętość porów wyniosły 2,7 nm oraz 9,3 nm, dla obydwu próbek wartości te mieszczą się w zakresie mezoporów. Średnia średnica porów D_{BJH} dla ANHYDRYTU, Z-7 694-705, SK 708 wyniosła odpowiednio 12,18; 13,35 oraz 13,30 nm. Wykorzystana metodyka pozwala na charakterystykę mikroporów oraz dolnego zakresu mezoporów. Uzyskane wartości parametrów pozwoliły na scharakteryzowanie badanych materiałów jako substancji o mezoporowatej strukturze z tendencją do makroporowatości. Tendencja ta jest szczególnie zauważalna w przypadku próbki Z-7 694-705, a uzyskane parametry można uznać za

niemiarodajne ze względu na konstrukcję izotermy. Wyniki badań strukturalnych próbek będących przedmiotem zlecenia wskazują na ich niskie zdolności sorpcyjne, co jest typowe dla materiałów skalnych.

Zgodnie z danymi przedstawionymi na rysunku 13, dla próbek ANHYDRYTU oraz SK 708 uzyskano niemal identyczne izotermy adsorpcji, co wskazuje na zbliżone właściwości sorpcyjne tych materiałów. W przypadku próbki Z-7 694–705 izoterma adsorpcji znalazła się istotnie poniżej zakresu pozostałych, co świadczy o ultraniskiej porowatości w zakresie mikroporów i dolnego zakresu mezoporów czyli obszarze, na który bezpośrednio odpowiada zastosowana metodyka pomiarowa. Jak pokazano w tabeli 3, parametry strukturalne próbek ANHYDRYTU oraz SK 708 osiągnęły bardzo zbliżone wartości. Dla próbki SK 708 pojemności sorpcyjne wyznaczone zgodnie z modelami Langmuira i BET wyniosły odpowiednio: $a_{mL} = 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $a_{mBET} = 0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ natomiast powierzchnie właściwe Langmuira i BET określono jako $SSA_L = 0,88 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz $SSA_{BET} = 0,44 \text{ m}^2/\text{g}$. Dla próbki ANHYDRYTU uzyskano nieco wyższe wartości: $a_{mL} = 0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $a_{mBET} = 0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $SSA_L = 1,05 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz $SSA_{BET} = 0,46 \text{ m}^2/\text{g}$. Różnice te są jednak niewielkie i wskazują na podobny stopień rozwinięcia powierzchni sorpcyjnej obu próbek. Na podstawie analizy rozkładu porów zgodnie z modelem DFT, największa objętość porów dla próbki ANHYDRYTU przypadła na pory o średnicach 2,7 nm oraz 11,7 nm, natomiast dla próbki SK 708 – na pory o średnicach 2,7 nm oraz 9,3 nm. W obu przypadkach są to wartości mieszczące się w zakresie mezoporów. Średnie średnice porów wyznaczone metodą BJH (D_{BJH}) dla próbek ANHYDRYTU, Z-7 694–705 oraz SK 708 wyniosły odpowiednio: 12,18 nm; 13,35 nm i 13,30 nm. Zastosowana metodyka badawcza pozwala zatem na precyzyjną charakterystykę struktury porowatej w zakresie mikroporów oraz dolnych mezoporów. Otrzymane wartości parametrów sorpcyjnych i strukturalnych pozwalają sklasyfikować badane materiały jako wykazujące strukturę mezoporowatą, z wyraźną tendencją do makroporowatości, szczególnie zauważalną w przypadku próbki Z-7 694–705. W jej przypadku jednak, ze względu na ograniczony rozwój izotermy, uzyskane parametry należy traktować jako orientacyjne. Ogółem, wyniki analiz strukturalnych wskazują na niskie zdolności sorpcyjne badanych próbek, co jest typowe dla materiałów skalnych o zwartej budowie.

Podsumowując, przeprowadzone badania wykazały, że sól kamienna i anhydryt, materiały otaczające przestrzeń kawern magazynowych, charakteryzują się niską powierzchnią właściwą oraz ograniczoną porowatością, co z punktu widzenia podziemnego

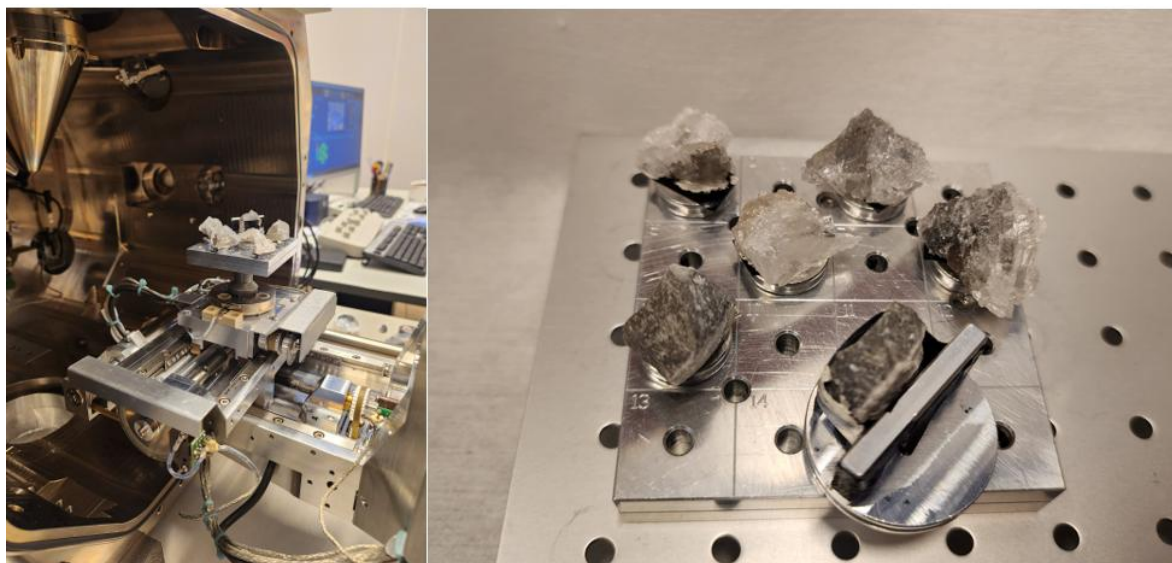
magazynowania gazów jest cechą wysoce pożądaną. Szczelność tych skał oraz ich niewielka aktywność powierzchniowa ograniczają ryzyko strat gazu, jak również ewentualnych reakcji chemicznych z magazynowanym medium. Oznacza to, że struktury solne w rejonach Polski, gdzie zlokalizowane są kawernowe podziemne magazyny gazu, wykazują korzystne właściwości geotechniczne i mogą być bezpiecznie wykorzystywane jako zbiorniki do magazynowania gazu ziemnego lub wodoru. Z technicznego punktu widzenia, dominacja mezoporów o średnicach przekraczających 10 nm oraz relatywnie niska pojemność sorpcyjna potwierdzają, że sól i anhydryt z tego rejonu nie będą istotnie wpływać na parametry operacyjne związane z procesami zatłaczania i odbioru wodoru, co ma kluczowe znaczenie dla cyklicznej eksploatacji kawern. Jednocześnie, próbka Z-7 694–705, charakteryzująca się niemal zerową pojemnością sorpcyjną, może świadczyć o lokalnym zróżnicowaniu właściwości skał, co wskazuje na potrzebę selektywnego podejścia przy projektowaniu geometrii i rozmieszczenia przestrzeni kawernowych.

7.2 Analiza mikrostruktury anhydrytu i soli metodą skaningowej mikroskopii elektronowej

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, z ang. Scanning Electron Microscopy) to technika mikroskopowa umożliwiająca szczegółowe obrazowanie powierzchni materiałów z bardzo dużym, nawet ponad 100 000-krotnym powiększeniem, przy użyciu wiązki elektronów zamiast światła.

Analiza obrazów uzyskanych metodą SEM umożliwiła szczegółową identyfikację mikrostruktury halitu, która charakteryzuje się obecnością izometrycznych kryształów o wyraźnie zaznaczonych, ostrych granicach ziarn. W wielu przypadkach zarejestrowano typową dla halitu teksturę sześcienną, wynikającą z jego budowy krystalograficznej. Na powierzchni niektórych ziarn obserwowano występowanie mikrospeknań oraz inkluzji płynnych, które są charakterystyczne dla partii głębszych wysadów solnych i stanowią potencjalne strefy osłabienia materiału. Stwierdzona morfologia wskazuje na zwartą i stosunkowo jednorodną strukturę, przy jednoczesnym występowaniu lokalnych defektów mikrostrukturalnych, istotnych z punktu widzenia oceny właściwości transportowych i reologicznych halitu. Obrazy SEM próbek anhydrytu pokazały odmienną morfologię w stosunku do halitu, z dominacją struktur płytkowych i włóknistych oraz widoczną niejednorodnością tekstury. Na powierzchni zidentyfikowano liczne mikrospeknięcia oraz

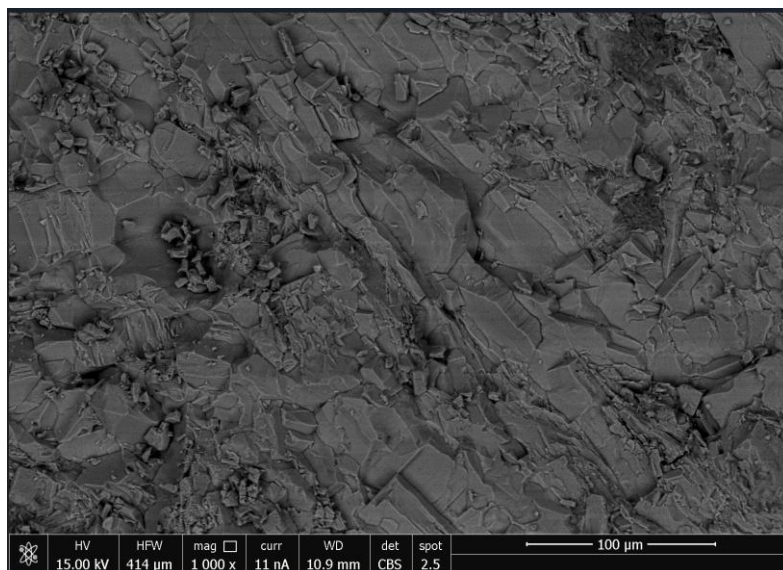
niewielkie pory o nieregularnym kształcie, co pokrywa się z wcześniejszymi wynikami analiz uzyskanych metodą niskociśnieniowej adsorpcji azotu.



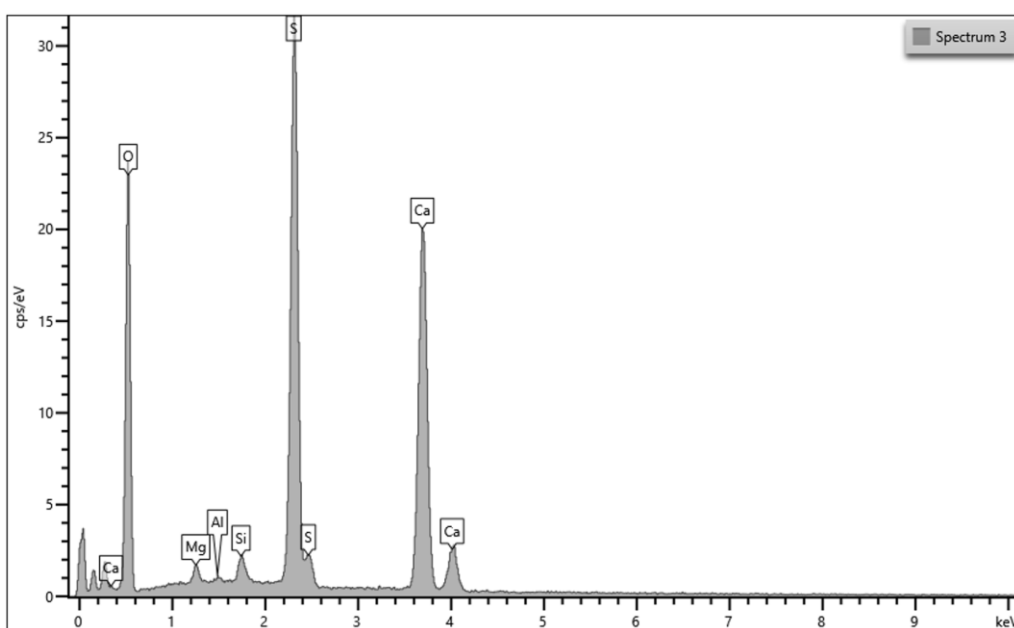
Rysunek 17. Przygotowanie próbek do analizy metodą skaningowej mikroskopii elektronowej

W ramach przeprowadzonych badań wykonano analizę SEM próbek pochodzących z różnych głębokości wysadu solnego z obszaru istniejących podziemnych kawernowych magazynów gazu. Zbadano zarówno próbki soli kamiennej (halitu), jak i anhydrytu. Przygotowane próbki zostały osadzone na taśmie węglowej, a następnie ich brzegi pokryte zostały cienką warstwą przewodzącą kleju z dodatkiem srebra (Rysunek 17), co umożliwiło wykonanie badań w próżni przy wysokim napięciu przyspieszającym. Poniżej przedstawiono szczegółowe wyniki badań obrazów SEM, obejmujące zarówno analizę struktury badanych minerałów, jak i identyfikację występujących w nich domieszek pierwiastkowych.

Anhydryt jako minerał o prostej budowie chemicznej i wysokim stopniu jednorodności krystalicznej, stanowi dobry materiał do badań mikrostrukturalnych SEM (Rysunek 18). Obrazy i analizy składu pierwiastkowego (Rysunek 19) wykazały równomierne rozmieszczenie wapnia, siarki i tlenu w obrębie matrycy mineralnej, przy jednoczesnej obecności śladowych domieszek Mg, Al i Si, które mogą wpływać na lokalne właściwości fizykochemiczne materiału.



Rysunek 18. Mikrostruktura czystego anhydrytu z głębokości 1070 m, bez obecności wtrąceń mineralnych



Rysunek 19. Analiza widmowa anhydrytu z głębokości 1070 m – uśredniony skład próbki referencyjnej

Skład analizowanej próbki anhydrytu (Tabela 4) zdominowany jest przez tlen (O), siarkę (S) i wapń (Ca), co pokrywa się z oczekiwaniami co do składu stechiometrycznego minerału anhydrytu (CaSO_4). Średnie wartości masowe tych pierwiastków (Tabela 5) wynoszą odpowiednio: tlen 47,88%, siarka 21,99% oraz wapń 28,80%. Niska wartość odchylenia standardowego dla siarki (0,65%) i wapnia (1,32%) świadczy o dobrej jednorodności próbki i potwierdza stabilność składu głównych komponentów mineralnych. Oprócz tego w próbkach odnotowano obecność śladowych ilości zanieczyszczeń

i domieszek, takich jak krzem (średnio 0,70%), magnez (0,53%) oraz glin (0,16%), które mogą wskazywać na niewielki udział minerałów ilastych, kwarcu lub wtórnych domieszek w strukturze skały. W zakresach zmienności (Tabela 5) największe różnice między pomiarami występują dla zawartości tlenu (od 46,34% do 49,69%) i wapnia (od 27,29% do 29,72%), jednak wszystkie wartości mieszczą się w typowym zakresie naturalnych wahań składu skał osadowych.

Analizowany anhydryt, pod kątem oceny geologicznej, charakteryzuje się wysoką czystością mineralną oraz niewielkim udziałem obcych domieszek, co sugeruje korzystne warunki sedymentacyjne i brak istotnych przekształceń wtórnych.

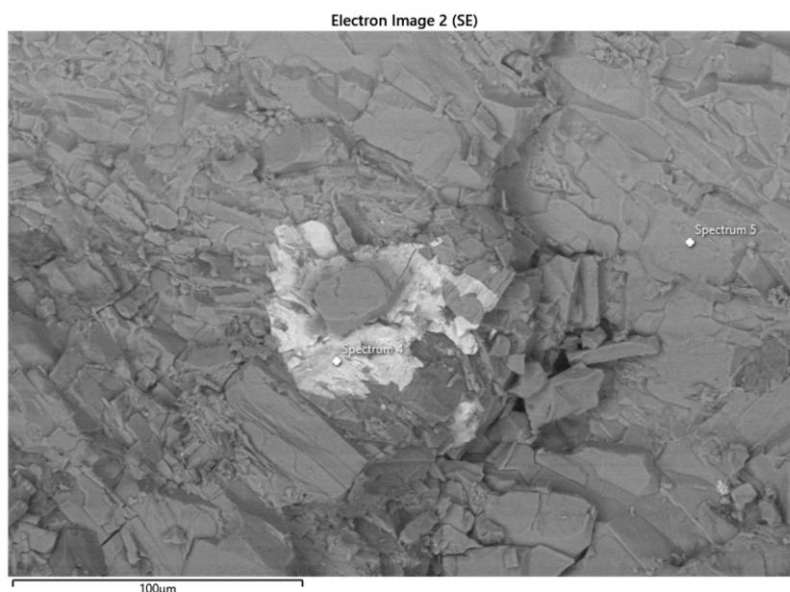
Tabela 4. Skład pierwiastkowy dla czystego anhydrytu z głębokości 1070 m

Oznaczenie	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Total
Widmo 1	47.61	0.30	---	0.40	22.30	29.38	100.00
Widmo 2	49.69	0.69	0.18	0.92	21.24	27.29	100.00
Widmo 3	46.34	0.58	0.14	0.79	22.43	29.72	100.00

Tabela 5. Wartości statystyczne dla wyników oznaczeń składu pierwiastkowego anhydrytu dla próbki bez wtrąceń

Statystyka	O	Mg	Al	Si	S	Ca
Wartość Max	49.69	0.69	0.18	0.92	22.43	29.72
Wartość Min	46.34	0.30	0.14	0.40	21.24	27.29
Średnia	47.88	0.53	0.16	0.70	21.99	28.80
Odchylenie standardowe	1.69	0.20	0.02	0.27	0.65	1.32

W kolejnej analizowanej próbce anhydrytu (Rysunek 20) zidentyfikowano także obecność wtrąceń zawierających stront i bar, co wskazuje na możliwe domieszki wtórnych minerałów siarczanowych, takich jak celestyn (SrSO_4) czy barolit (BaSO_4) (Tabela 6). Takie wtrącenia mogą świadczyć o lokalnych zmianach warunków sedymentacji lub późniejszych procesach diagenety. Ich obecność może wpływać na właściwości uszczelniające skały, modyfikując jej lokalną strukturę i przepuszczalność.



Rysunek 20. Anhydryt z głębokości 1070 m – widma 4 i 5 obrazujące obecność wtrąceń mineralnych

Tabela 6. Anhydryt z głębokości 1070 m – analiza składu pierwiastkowego wtrącenia mineralnego

Oznaczenie	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Sr	Ba	Total
Widmo 4	30.71	0.58	0.28	0.92	19.60	10.96	29.12	7.83	100.00
Widmo 5	40.04	0.32	---	0.42	25.75	33.46	---	---	100.00

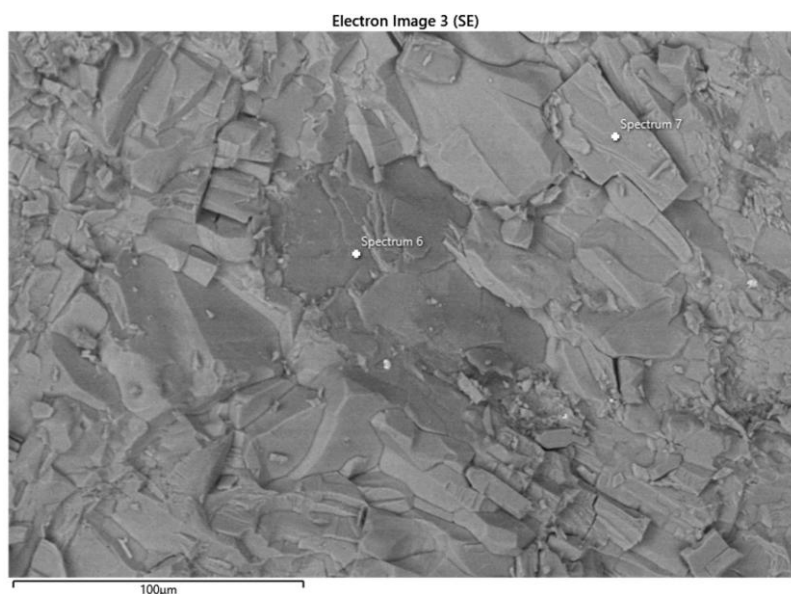
Tabela 7. Dane statystyczne dotyczące wartości wyników dla wtrąceń w anhydrycie z głębokości 1070 m

Statystyka	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Sr	Ba
Wartość Max	40.04	0.58	0.28	0.92	25.75	33.46	29.12	7.83
Wartość Min	30.71	0.32	0.28	0.42	19.60	10.96	29.12	7.83
Średnia	35.38	0.45	0.28	0.67	22.68	22.21	29.12	7.83
Odchylenie standardowe	6.60	0.19	0.00	0.35	4.35	15.92	0.00	0.00

W porównaniu do wcześniej analizowanego, jednorodnego składu anhydrytu (średnie wartości: Ca ~28,80%, S ~21,99%, O ~47,88%), próbka zawierająca wtrącenie mineralne wykazuje znacznie większą zmienność składu oraz obecność pierwiastków obcych wskazujących na mineralne niejednorodności. Możemy zaobserwować zanik jednorodności wapniowo-siarkowej. W jednej z analizowanych stref (Spektrum 4) zawartość wapnia (Tabela 6) spadła drastycznie do 10,96%, a siarki do 19,60%, co może świadczyć o obecności innych faz mineralnych niż czysty anhydryt. W strefie oznaczonej Spektrum 4, wykryto wysoką zawartość strontu (29,12%) i baru (7,83%), które nie

występowały w poprzedniej analizie. Może to wskazywać na obecność wtórnych minerałów siarczanowych, na przykład celestynu (SrSO_4) lub barolitu (BaSO_4), jako wtrącenia w strukturze anhydrytu. Średnia zawartość tlenu spadła z 47,88% do 35,38%, a wapnia z 28,80% do 22,21%, co odzwierciedla zaburzenie stechiometrii CaSO_4 i obecność dodatkowych faz mineralnych o innym stosunku składników. Oprócz Sr i Ba pojawia się ponownie Al (0,28%) i Si (0,67%), jednak ich poziomy są zbliżone do wcześniejszych pomiarów, co sugeruje, że są to stałe domieszki ilaste lub krzemianowe. Odchylenie standardowe dla Ca wynosi aż 15,92% (Tabela 7), co jednoznacznie wskazuje na obecność lokalnych wtrąceń o odmiennym składzie chemicznym w stosunku do macierzystej masy anhydrytu. Nowa analiza wskazuje, że badana próbka anhydrytu zawiera lokalne wtrącenia wtórnych minerałów zawierających Sr i Ba, co zakłóca pierwotny, jednorodny charakter materiału. Może to mieć znaczenie przy ocenie szczelności skały, obecność tych domieszek może zmieniać lokalne właściwości fizykochemiczne na przykład rozpuszczalność, odporność na migrację gazów.

W obrębie badanego anhydrytu zaobserwowano obecność lokalnych wtrąceń mineralnych o wyraźnie odmiennym składzie chemicznym w stosunku do jednorodnej matrycy siarczanowej (Rysunek 21), wykazano wzbogacenie tych stref w pierwiastki obce, takie jak glin, krzem, magnez, żelazo czy potas, co sugeruje obecność domieszek ilastych lub innych wtórnych faz mineralnych. Obecność takich wtrąceń może wpływać na lokalne właściwości fizykochemiczne skały, w tym jej szczelność i podatność na migrację gazów.



Rysunek 21. Widma 6 i 7 dla anhydrytu z głębokości 1070 m – dalsza charakterystyka występujących wtrąceń mineralnych

W badanym materiale stwierdzono znaczące obniżenie zawartości wapnia i siarki, podstawowych składników anhydrytu (Tabela 8). Średnia zawartość Ca spadła z ok. 28,80% do 20,33%, natomiast S zmniejszyła się z ok. 21,99% do 15,83%, co jednoznacznie wskazuje na rozcieńczenie fazy anhydrytowej przez inne minerały. Jednocześnie zaobserwowano wzrost udziału tlenu z 47,88% do 51,30% w jednym z pomiarów, co może świadczyć o obecności dodatkowych tlenków, takich jak związki żelaza, glinu czy tytanu. W składzie pojawiły się również liczne domieszki nieobecne w pierwotnym anhydrycie: aluminium (do 9,32%), sugerujące obecność glinokrzemianów i minerałów ilastych, oraz krzem (do 14,25%), typowy dla domieszek ilastych i kwarcowych. Zarejestrowano także magnez (do 3,53%), który może wskazywać na udział minerałów dolomitowych lub chlorkowych, a ponadto sód, potas, tytan i żelazo, pierwiastki całkowicie nieobecne w składzie wyjściowym, a obecne tu w zauważalnych ilościach, co sugeruje udział wtórnych minerałów ilastych, tlenków bądź wtrąceń hydrotermalnych.

Zmienność składu i bardzo wysokie odchylenia standardowe, zawarte w tabeli 9, na przykład Ca \pm 18,7%, Al \pm 6,47%, sugerują, że badana próbka nie reprezentuje czystego anhydrytu, lecz obszar wtrącenia mineralnego o złożonej strukturze i mieszanym charakterze.

Tabela 8. Anhydryt 1070 m skład wtrącenia

Oznaczenie	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Total
Widmo 6	51.30	0.24	3.53	9.32	14.25	5.90	4.31	7.11	0.37	3.68	100.00
Widmo 7	39.80		0.28	0.16	0.45	25.76	---	33.55	---	---	100.00

Tabela 9. Dane statystyczne wartości poszczególnych pierwiastków w próbce Anhydryt 1070 m - wtrącenia

Statystyka	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
Wartość Max	51.30	0.24	3.53	9.32	14.25	25.76	4.31	33.55	0.37	3.68
Wartość Min	39.80	0.24	0.28	0.16	0.45	5.90	4.31	7.11	0.37	3.68
Średnia	45.55	0.24	1.91	4.74	7.35	15.83	4.31	20.33	0.37	3.68
Odchylenie standardowe	8.13	0.00	2.30	6.47	9.76	14.04	0.00	18.70	0.00	0.00

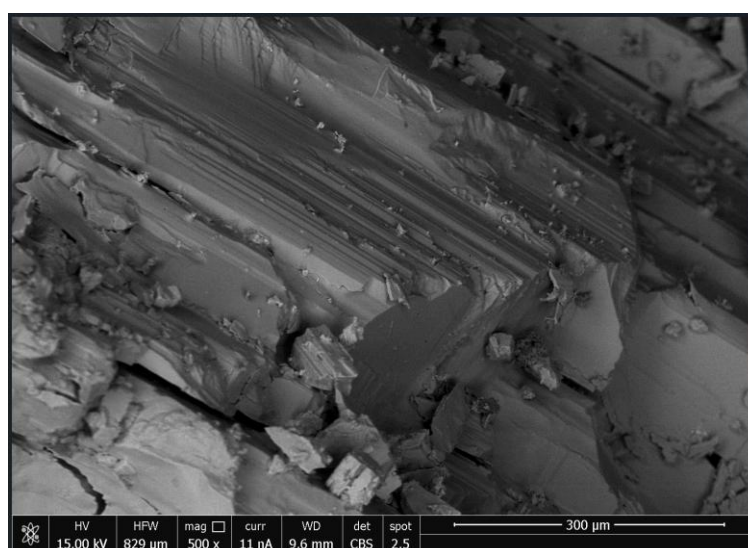
W porównaniu do składu wyjściowego dla czystego anhydrytu przebadane wtrącenia wskazują na obecność licznych pierwiastków obcych takich jak Fe, Ti, Al, K, Na, Mg, Si oraz znaczne spadki zawartości Ca i S. Taki skład mineralny, wynika prawdopodobnie z zawartości wtrąceń ilastych lub innych wtórnych minerałów. Tego typu wtrącenia mogą

istotnie wpływać na właściwości uszczelniające skały i powinny być brane pod uwagę przy ocenie integralności geologicznych barier gazoszczelnych.

Na rysunku 22 oraz 23 przedstawiono mikrostrukturę próbki halitu (NaCl) z głębokości ok. 708 m. Widoczne są charakterystyczne płaskie i równoległe powierzchnie łupliwości, typowe dla halitu, który krystalizuje w układzie regularnym. Dominują wyraźne, prostopadłe krawędzie i rozłupy, co potwierdza izometryczną naturę kryształu oraz jego zdolność do łupliwości wzdłuż płaszczyzn sieci krystalicznej. Powierzchnie są gładkie, z lokalnymi strukturami wtórnymi lub resztkami osadów na powierzchni, mogą one pochodzić z domieszek, ewentualnej korozji lub pozostałości po preparatyce próbki.



Rysunek 22. Halit z głębokości 1708 m – obraz SEM przedstawiający przekrój charakterystycznych płaszczyzn krystalicznych

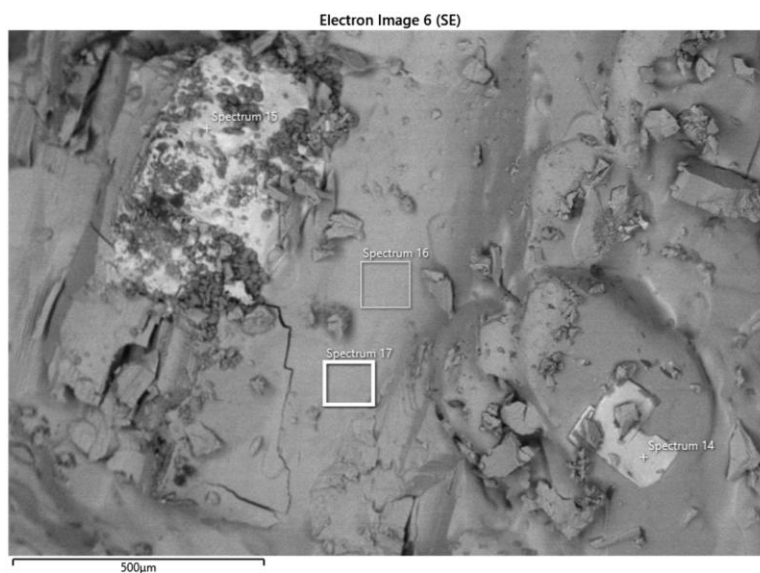


Rysunek 23. Halit z głębokości 1708 m – obraz SEM przedstawiający charakterystyczną łupliwość oraz zarys płaszczyzn krystalicznych

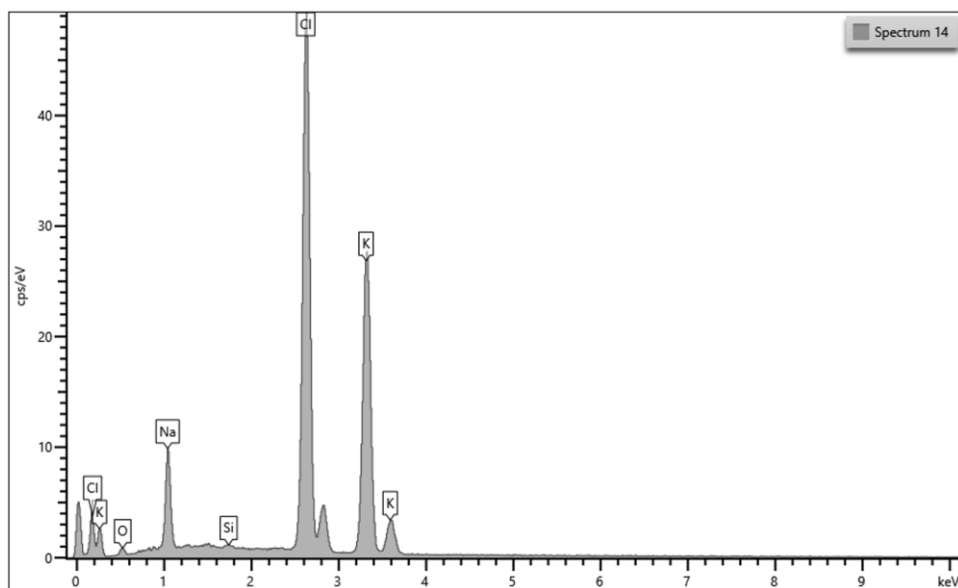
Powyższy obraz SEM (Rysunek 23) przedstawia typową mikrostrukturę krystaliczną halitu (NaCl), obserwowaną w trybie detektora elektronów wstecznie rozproszonych (CBS), przy powiększeniu 500-krotnym.

Widoczna jest dobrze rozwinięta forma regularnych kryształów o wyraźnych, płaskich powierzchniach i ostrych, prostopadłych krawędziach, charakterystycznych dla układu regularnego, w jakim krystalizuje halit. Uwagę zwracają płaszczyzny łupliwości przecinające się pod kątem prostym, wskazujące na preferencje łupliwości w kierunkach. W obrębie powierzchni krystalicznych widoczne są także subtelne rowki, schodki i uskoki, będące efektem wzrostu krystalicznego lub delikatnych uszkodzeń mechanicznych.

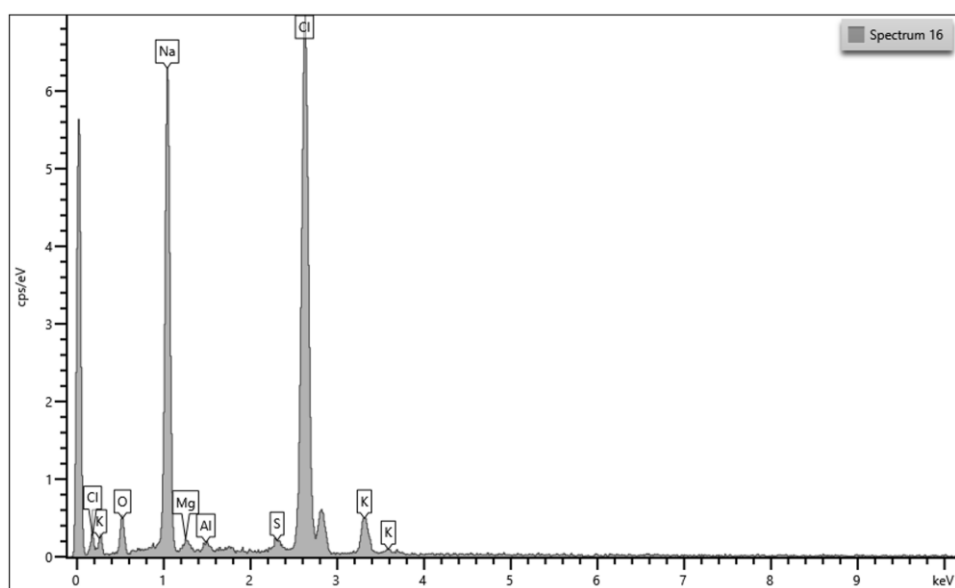
Na powierzchniach kryształów obecne są także wtórne nanostruktury i drobne cząstki, które mogą pochodzić z domieszek mineralnych na przykład ilów, siarczanów lub być wynikiem procesów powierzchniowego ługowania i rekrystalizacji. Obraz uzyskany przy stosunkowo niskim powiększeniu umożliwia ogólną ocenę rozmiaru i morfologii kryształów, które w tym przypadku osiągają długość powyżej 300 μm , co świadczy o spokojnych warunkach ich wzrostu, typowych dla środowisk ewaporacyjnych.



Rysunek 24. Halit 1_708 m widmo 14, 15, 16 oraz 17 – zaobserwowane wtrącenia



Rysunek 25. Halit 1_708 m sygnał pierwiastków dla widma 14



Rysunek 26. Halit 1_708 m sygnał pierwiastków dla widma 16

Tabela 10. Średnie wartości poszczególnych składników wtrąceń występujących w halicie 1_708 m

Oznaczenie	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Total
Widmo 14	2.29	6.78	---	---	0.18	---	46.70	44.05	100.00
Widmo 15	7.20	2.66	0.58	0.11	0.12	0.77	44.70	43.87	100.00
Widmo 16	8.76	30.21	0.73	0.69	---	0.84	52.98	5.80	100.00
Widmo 17	7.26	31.33	0.79	0.46	---	0.89	54.12	5.14	100.00

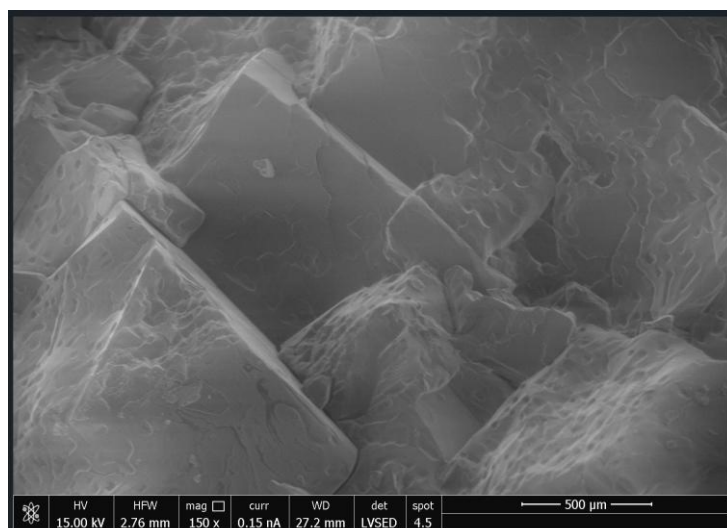
Tabela 11. Dane statystyczne dla oznaczeń wtrąceń w próbce Halit 1_708 m

Statystyka	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K
Wartość Max	8.76	31.33	0.79	0.69	0.18	0.89	54.12	44.05
Wartość Min	2.29	2.66	0.58	0.11	0.12	0.77	44.70	5.14
Średnia	6.38	17.74	0.70	0.42	0.15	0.83	49.63	24.71
Odchylenie standardowe	2.82	15.14	0.11	0.29	0.04	0.06	4.63	22.22

Czysty halit składa się wyłącznie z sodu (Na) i chloru (Cl) w proporcjach wagowych Na \approx 39,34% oraz Cl \approx 60,66%. W analizowanej próbce skład znacząco odbiega od wartości teoretycznych, średnia zawartość sodu wynosi jedynie 17,74%, a chloru 49,63%, co wskazuje na wyraźnie zubożony udział sodu i niepełne nasycenie chlorem. Jednocześnie wykryto obecność licznych domieszek, w tym tlenu (średnio 6,38%), świadczącego o znacznym udziale tlenków, a także potasu (24,71%), który może występować w postaci sylwinitu (KCl) lub jako domieszki w strukturze halitu. Dodatkowo w próbce odnotowano śladowe ilości magnezu, glinu, krzemu i siarki, pochodzące najprawdopodobniej z wtórnych minerałów ilastych lub siarczanowych (Tabela 11).

Widoczna w obrazie struktura o regularnych płaszczyznach i stopniowym rozwarstwieniu wskazuje na laminarny wzrost krystaliczny, zakłócony miejscowo obecnością wtrąceń mineralnych. Domieszki potasu (K) oraz obecność tlenu i innych pierwiastków mogą świadczyć o występowaniu laminatów halitowo-sylwinitowych, zachodzących procesach diagenety, w których pierwiastki obce zostały wprowadzone do matrycy NaCl. Zaobserwowane widmo reprezentuje zaburzony skład halitu, gdyż widzimy materiał o wyraźnie zróżnicowanym składzie chemicznym i obecności licznych domieszek. Struktura widoczna na obrazie SEM koreluje z obecnością laminarnych pasm mineralnych, co może mieć wpływ na właściwości fizykochemiczne takie jak rozpuszczalność, szczelność czy reaktywność chemiczną analizowanej skały solnej.

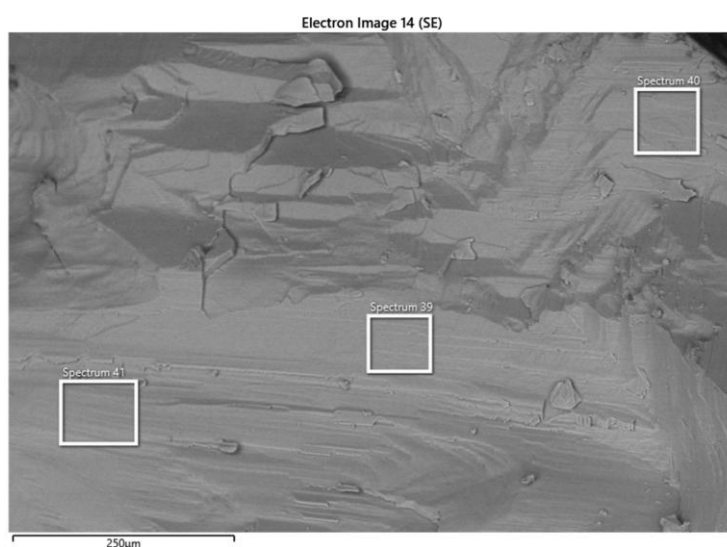
Na rysunku 27 widoczna jest próbka halit 2 z głębokości 550 [m]. Widoczne są płaskie, gładkie powierzchnie krystaliczne, przecinające się pod kątem prostym, co jest charakterystyczne dla kubicznego układu krystalograficznego halitu. Struktura ta odzwierciedla dobrze wykształcone płaszczyzny łupliwości, typowe dla tego minerału. W wielu miejscach można zaobserwować uskoki, szczeliny oraz mikropęknięcia, które mogą być wynikiem naturalnych naprężeń tektonicznych lub procesów przygotowania próbki na przykład łamania, cięcia.



Rysunek 27. Halit 2 z głębokości 550 m – widmo SEM próbki

Obecność delikatnych mikrochropowatości na powierzchni wskazuje na ograniczoną obecność wtórnych nanostruktur lub produktów powierzchniowego ługowania. Brak istotnych struktur wtórnych potwierdza wysoką czystość próbki, zgodnie z wynikami analizy zawartość Na \approx 37%, Cl \approx 62% oraz śladowe Si i O. Obraz SEM potwierdza, że badany halit charakteryzuje się dobrze zachowaną krystalicznością i łupliwością, brakiem widocznych domieszek mineralnych lub wtórnych faz, oraz niskim stopniem powierzchniowego zniszczenia.

Jest to materiał geologicznie jednorodny, o strukturze sprzyjającej wysokiej szczelności, co może mieć znaczenie przy rozważaniu go jako naturalnej bariery w kontekście magazynowania gazów.



Rysunek 28. Halit 2_550 m – widmo 39, 40 oraz 41- potwierdzenie jednorodnej struktury badanych prób soli z głębokości ok 550 m

Widma 39, 40 oraz 41 (Rysunek 28) uzyskane dla próbek soli z głębokości około 550 metrów, potwierdzają jednorodną strukturę analizowanego materiału. Przedstawione spektra nie wykazują obecności domieszek pierwiastkowych, co wskazuje na wysoką czystość i skład niemal wyłącznie zbudowany z halitu (NaCl).

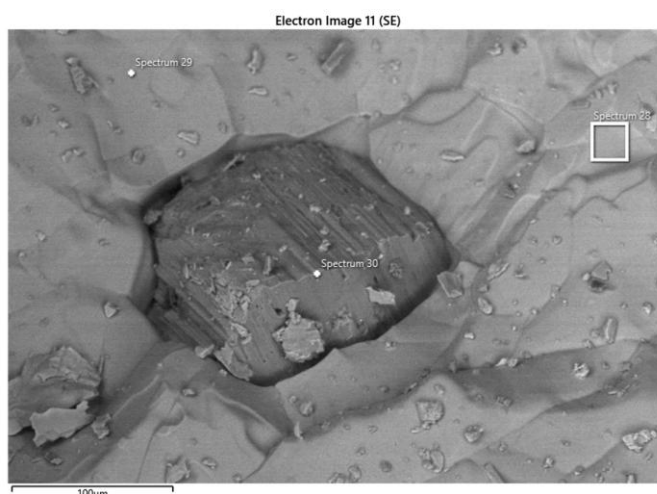
Tabela 12. Halit 2_550 m - zawartości poszczególnych składników w próbce

Oznaczenie	O	Na	Si	Cl	Total
Widmo 39	0.57	36.77	---	62.66	100.00
Widmo 40	0.70	35.35	0.15	63.80	100.00
Widmo 41	0.65	38.36	---	60.99	100.00

Tabela 13. Halit 2_550 m - dane statystyczne otrzymanych wartości

Statystyka	O	Na	Si	Cl
Wartość Max	0.70	38.36	0.15	63.80
Wartość Min	0.57	35.35	0.15	60.99
Średnia	0.64	36.83	0.15	62.48
Odchylenie standardowe	0.06	1.51	0.00	1.41

Próbka pobrana z głębokości 694 metrów (Rysunek 29) wykazuje miejscowo złożoną i wyraźnie niejednorodną strukturę chemiczną, co potwierdzają znaczne różnice w składzie pierwiastkowym pomiędzy analizowanymi widmami (spectrum 28–30). Zawartość głównych składników, przede wszystkim sodu (Na), chloru (Cl) oraz tlenu (O); wskazuje na dominację struktur mineralnych typowych dla silnie zasolonych środowisk sedymentacyjnych, takich jak halit (NaCl) oraz potencjalne wtórne formy wapniowe (na przykład gips w formie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



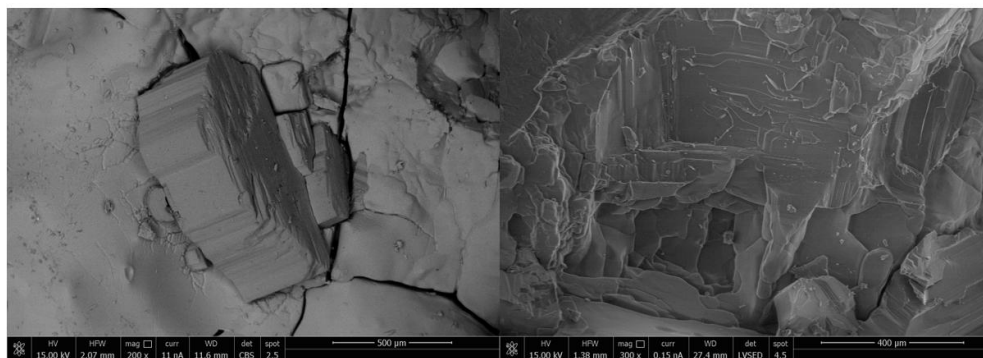
Rysunek 29. Wtrącenia mineralne w halicie z głębokości 2697 m

Skład chemiczny w badanych spektrach 28, 29 oraz 30 wykazuje dużą niejednorodność, która jest szczególnie widoczna w Spectrum 30, które znacząco różni się od pozostałych ze względu na zaistniałe wtrącenie w strukturę halitu. W tym punkcie zawartość tlenu wzrosła do 25,23%, a sodu spadła do 15,99%, przy jednoczesnym wzroście siarki (17,60%) i wapnia (22,83%). Dwa pozostałe pomiary - 28 i 29, wykazują skład typowy dla halitu z domieszkami, z sodem na poziomie ~40% i chlorem ~56%.

Wysoka zawartość wapnia i siarki w punkcie 30 może wskazywać na obecność gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lub anhydrytu (CaSO_4). Obecność tlenu, glinu i krzemu, choć na niskim poziomie, sugeruje również możliwe wtrącenia ilaste lub krzemianowe. Zmienność tych wartości wskazuje, że próbka zawiera lokalne wtrącenia innych minerałów w obrębie matrycy halitowej. Duże odchylenia standardowe, zwłaszcza dla tlenu ($\pm 13,15\%$), sodu ($\pm 14,02\%$) i chloru ($\pm 21,98\%$), potwierdzają, że analizowany fragment skały nie jest jednorodny chemicznie.

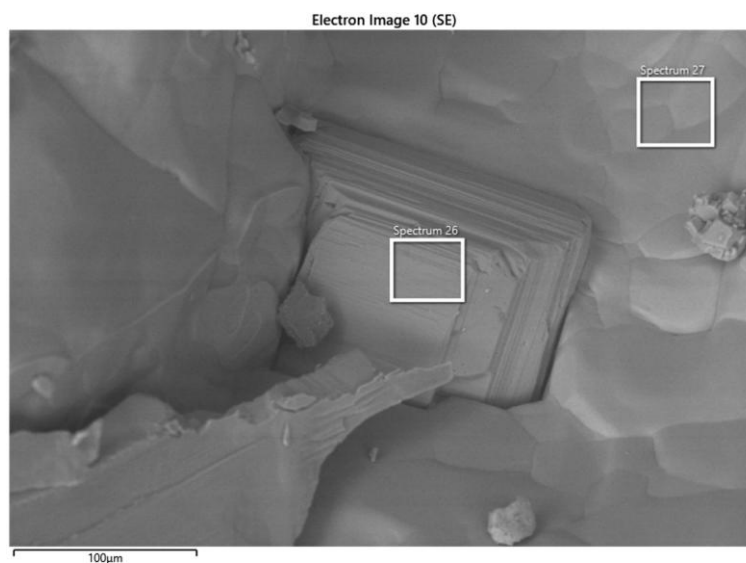
Próbka z głębokości 694 m wykazuje skład mineralny charakterystyczny dla halitu z pojedynczymi, miejscowymi wtrąceniami wapnia i siarki a w jednym z pomiarów wskazuje na współwystępowanie siarczanów wapnia. Obecność domieszek krzemionkowych i ilastych dodatkowo świadczy o złożonym środowisku sedymentacyjnym i potencjalnych przemianach wtórnych. Taka zmienność może mieć znaczenie przy ocenie właściwości szczelnych i filtracyjnych tych skał.

Próbka z głębokości 832 m (Rysunek 30) wykazuje silnie kontrastujące strefy składu chemicznego, co świadczy o niejednorodności strukturalnej i zmiennym środowisku sedymentacji. Największe różnice odnotowano w zawartości chloru (Cl) i tlenu (O), które w poszczególnych widmach wahały się odpowiednio od 15,50% do aż 60,21% (Cl) oraz od 2,34% do 32,25% (O). Tak silne zróżnicowanie sugeruje obecność przynajmniej dwóch dominujących faz mineralnych o zupełnie odmiennym charakterze.



Rysunek 30. Charakterystyczna struktura halitu z pojedynczymi wtrąceniami

Widmo 27 wskazuje na klasyczny, silnie zasolony skład dominowany przez NaCl (sód – 36,43%, chlor – 60,21%), przy niemal śladowych ilościach innych pierwiastków. Taka struktura odpowiada typowej halitowej strefie ewaporatowej, wykazującej niską porowatość i wysoką spoistość krystaliczną. Natomiast widmo 26, bogate w tlen (32,25%), siarkę (16,95%) i wapń (21,10%), sugeruje obecność wtórnych struktur siarczanowo-wapniowych, takich jak gips lub anhydryt, mogących powstawać w wyniku procesów mineralizacji wtórnej lub reakcji z płynami podziemnymi.



Rysunek 31. Halit 2_832 m – widmo 26 oraz 27- potwierdzenie jednorodnej struktury badanych prób soli z głębokości ok 832 m

Strukturalnie próbka halitu z głębokości 832 metrów prezentuje mozaikową budowę o przemiennych strefach związków chlorkowych i siarczanowych (Rysunek 31). Wysoka zmienność składu pierwiastkowego, szczególnie chloru i tlenu o różnicach ponad 40%, wskazuje na warunki geochemicznie niestabilne lub zaburzenia tektoniczne umożliwiające lokalny przepływ płynów mineralnych. Taka struktura może wpływać na właściwości mikroprzepuszczalne i sorpcyjne warstwy, co czyni ją potencjalnie istotną w kontekście oceny izolacyjności geologicznej lub wykorzystania jako bariery gazowej.

Wyniki analizy SEM stanowią istotne uzupełnienie klasycznych badań sorpcyjnych oraz geomechanicznych, umożliwiając szczegółową ocenę mikrostruktury materiału solnego. Obserwacje powierzchni ujawniają wysoki stopień jednorodności teksturalnej, brak rozwiniętej porowatości oraz dominację zbitych, dobrze wykształconych kryształów halitu,

co wskazuje na niską przepuszczalność wewnętrzną i ograniczoną dyfuzję gazów. Ponadto, obecność zwartych partii anhydrytu oraz brak wyraźnych lokalnych nieciągłości strukturalnych sugerują, że formacja ta charakteryzuje się wysoką szczelnością i stabilnością mechaniczną w skali mikro. Tego typu właściwości są szczególnie pożądane w kontekście podziemnych instalacji do składowania lub magazynowania gazów, gdzie priorytetem jest długoterminowe utrzymanie szczelności i kontrola migracji substancji.

7.3 Analiza ilościowa soli

Analiza jakościowa halitów oraz obliczenie bilansu jonowego stanowią podstawowe narzędzie w ocenie jakości złoża soli. Dokładne poznanie składu pierwiastkowego i mineralnego pozwala określić stopień czystości halitu a obecność w jego strukturze domieszek na przykład K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ma istotny wpływ na jego właściwości, nie pod kątem magazynowania, ale prowadzenia i doboru odpowiednich parametrów procesu ługowania pod magazyny paliw.

Do analizy jakościowej halitów wykorzystano spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES, z ang. inductively coupled plasma – optical emission spectrometry), metody klasyczne w tym strąceniową oraz fotometrię płomieniową. Metody te umożliwiają precyzyjne oznaczenie stężeń głównych kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) i anionów (Cl^- , SO_4^{2-}) w próbkach solnych. W ramach bilansu jonowego zanalizowana została suma ładunków kationowych i anionowych, co pozwoliło na weryfikację zgodności wyników i zidentyfikowanie ewentualnych braków lub nadmiarów wynikających z obecności niezidentyfikowanych składników lub błędów analitycznych. Bilans jonowy wyraża się najczęściej w postaci:

$$\text{Błąd bilansu jonowego [\%]} = \frac{\sum z_k - \sum z_a}{\sum z_k + \sum z_a} \times 100 \quad (13)$$

gdzie:

$\sum z_k$ – suma ekwiwalentów molowych kationów,

$\sum z_a$ – suma ekwiwalentów molowych anionów.

Wartość błędu bilansu mniejsza niż $\pm 5\%$ uznawana jest za dopuszczalną i świadczy o poprawności analizy.

Dla próbek soli wytypowanych do oznaczeń reprezentatywnego składu halitu

materiał analityczny przygotowano w kilku etapach obejmujących: rozkruszenie rdzeni w łamaczu szczękowym, uśrednienie w aparacie Jones'a oraz zmielenie w młynku agatowym (Rysunek 32). Tak opracowany materiał poddano suszeniu i przygotowaniu naważek analitycznych.



Rysunek 32 Etapy przygotowania prób soli do analizy składu: kruszarka szczękowa, aparat Jones'a, młynek agatowy, suszarka laboratoryjna

Przeprowadzone analizy obejmowały zarówno część rozpuszczalną w wodzie, jak i nierozpuszczalną, wymagającą mineralizacji w środowisku kwaśnym (Tabela 14). W części wodnej oznaczono główne jony: Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , natomiast zawartość Na^+ wyliczono z bilansu stężeń. W części nierozpuszczalnej określono zawartość Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} oraz udział części ilastych. Dodatkowo wykonano oznaczenie wilgoci z wykorzystaniem suszarki halogenowej.

Tabela 14. Oznaczenie składu wytypowanych prób halitu

Skład % analizy		SÓL 1	SÓL 2	SÓL 3	SÓL 4
		Z-7 550-561	Z-7 586-596	Z-7 832-843	SK 708
Roztwór wodny	Ca	0,34	0,61	0,54	0,16
	Mg	0,00	0,00	0,00	1,24
	K	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na	38,85	37,53	37,21	37,00
	Cl	59,82	57,69	57,21	53,04
	SO ₄	0,94	1,70	1,52	5,71
	Części nierozpuszczalne w H ₂ O	0,21	0,36	0,36	1,11
Części nierozpuszczalne w H ₂ O	Ca	0,00	0,03	0,05	0,01
	Mg	0,00	0,00	0,00	0,19
	SO ₄	0,25	0,20	0,20	0,56
	cz. ilaste	0,01	0,02	0,02	0,19
wilgotność		0,03	0,02	0,02	0,20

Tak przeprowadzony zakres analiz pozwolił na kompleksową ocenę chemicznego składu halitu z uwzględnieniem zarówno jego frakcji rozpuszczalnych, jak i mineralnych domieszek nierozpuszczalnych, wyniki zestawiono w tabeli 14.

7.3.1 Oznaczanie wybranych metali ciężkich i pierwiastków śladowych techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie

Do oznaczania zawartości wapnia oraz wybranych pierwiastków towarzyszących w próbkach wykorzystano spektrometr ICP-OES Shimadzu ICPE-9820. Analizator wyposażony jest w układ detekcji z możliwością obserwacji promieniowania emisyjnego w dwóch trybach: radialnym (RADIAL) oraz osiowym (AXIAL), co umożliwia elastyczne dostosowanie metodyki do zakresu stężeń pierwiastków w badanym materiale. Do analiz wybrano cztery próbki soli kamiennej (oznaczone jako SÓL 1, SÓL 2, SÓL 3, SÓL 4 - Tabela 14) oraz jedną próbkę anhydrytu (oznaczone jako ANHYDRYT). Każda próbka została poddana mineralizacji w ilości 0,2500 g, po czym roztwór pochodzący z procesu mineralizacji został uzupełniony do objętości 100 ml. Roztwory soli kamiennej przed analizą rozcieńczano 20-krotnie, natomiast roztworu anhydrytu nie rozcieńczano. Dla próbek halitów przygotowano wzorce w matrycy NaCl (0,12 g/L), podczas gdy wzorce dla anhydrytu nie zawierały matrycy. Oznaczenia wapnia w próbkach halitów przeprowadzono w trybie RADIAL, natomiast pozostałe pierwiastki oznaczano w trybie AXIAL.

Tabela 15. Wyniki oznaczeń dla wytypowanych próbek soli oraz mineralów oznaczonych na ICP-OES

linia [nm]	pierwiastek	zawartość [mg/kg]			
		SÓL 1	SÓL 2	SÓL 3	SÓL 4
393,366	Ca	3162,83	6069,30	6204,44	967,12
285,213	Mg	<2,92	<2,92	13,47	14932,30
769,896	K	2420,93	553,56	2278,13	23017,41
455,403	Ba	<4,93	<4,93	<4,93	<4,93
421,552	Sr	4,69	20,71	19,02	1,55
214,438	Cd	<4,12	<4,12	<4,12	<4,12
228,616	Co	<31,80	<31,80	<31,80	<31,80
267,716	Cr	<2,86	<2,86	<2,86	<2,86
324,754	Cu	<10,59	<10,59	<10,59	<10,59
238,204	Fe	<13,38	<13,38	<13,38	<13,38
417,206	Ga	<40,51	<40,51	<40,51	<40,51
670,784	Li	<2,74	<2,74	<2,74	<2,74

325,609	In	<86,06	<86,06	<86,06	<86,06
257,61	Mn	<1,64	<1,64	<1,64	<1,64
221,647	Ni	<8,56	<8,56	<8,56	<8,56
220,353	Pb	<179,79	<179,79	<179,79	<179,79
213,856	Zn	<19,59	<19,59	<19,59	<19,59

Wyniki oznaczeń wykazały znaczne zróżnicowanie zawartości wapnia między poszczególnymi próbkami. Najwyższe stężenie Ca oznaczono w próbce SÓL 3 (6204,44 mg/kg), a najniższe w próbce SÓL 4 (967,12 mg/kg). Różnica między tymi wartościami wskazuje na ponad sześciokrotną zmienność stężenia wapnia w badanym materiale halitowym. W przeliczeniu na zawartość procentową, odpowiadające wartości wynosiły odpowiednio 0,62% dla SÓL 3 i 0,10% dla SÓL 4. Warto podkreślić, że próbka SÓL 4 charakteryzowała się jednocześnie najwyższą zawartością magnezu i potasu spośród wszystkich badanych próbek. Zawartość magnezu oznaczona metodą ICP-OES wyniosła 1,49%, a potasu 2,30%, co wskazuje na znaczne wzbogacenie tej próbki w pierwiastki towarzyszące, prawdopodobnie związane z obecnością minerałów takich jak karnalit czy sylwinit.

Tabela 16. Zestawienie wybranych parametrów z oznaczeń ICP-OES do porównania z metodą klasyczną oznaczeń tożsamych pierwiastków

Pierwiastek		Ca	Mg	K
	SÓL 1	0,32	0,00	0,24
Zawartość w próbce [%]	SÓL 2	0,61	0,00	0,06
	SÓL 3	0,62	0,00	0,23
	SÓL 4	0,10	1,49	2,30
	ANHYDRYT	-	0,11	-

Porównując uzyskane wyniki z oznaczeniami wykonanymi metodą klasyczną (Tabela 14 oraz Tabela 16), można zauważyć ogólną zgodność trendów stężeń. Dla wapnia w próbce SÓL 3 oznaczenie klasyczne wykazało 0,54% w części rozpuszczalnej i 0,05% w części nierozpuszczalnej, co łącznie daje 0,59% – wartość bliską wynikowi z ICP-OES (0,62%). W przypadku SÓL 4 zawartość Ca metodą klasyczną wynosiła odpowiednio 0,16% (rozpuszczalna) i 0,01% (nierozpuszczalna), czyli łącznie 0,17%, co również potwierdza niską zawartość wapnia w tej próbce, choć wynik ICP był nieco niższy (0,10%).

Dla magnezu w próbce SÓL 4 wynik analizy klasycznej wyniósł 1,24%, a więc nieco

mniej niż 1,49% oznaczone metodą ICP-OES. Potas oznaczony klasycznie w tej samej próbce osiągnął wartość 2,30%, zgodną z wynikiem ICP (również 2,30%). Z kolei w pozostałych próbkach (SÓL 1–3) zawartości magnezu były poniżej granicy oznaczalności metodą klasyczną i ICP-OES, natomiast zawartość potasu mieściła się w zakresie 0,06–0,24% i wykazywała zbieżność pomiędzy obiema metodami.

Porównanie danych z ICP-OES i analizy klasycznej potwierdza rzetelność wyników instrumentalnych oraz możliwość wykorzystania metody ICP-OES do szybkiej i precyzyjnej oceny składu pierwiastkowego minerałów solnych, przy jednoczesnym uwzględnieniu zmienności mineralogicznej próbek.

Tabela 17. Skład poszczególnych pierwiastków w próbce wzorcowej anhydrytu

linia [nm]	Pierwiastek zawartość [mg/kg]	ANHYDRYT
285,213	Mg	1088,74
455,403	Ba	12,61
216,596	Sr	1844,70
226,502	Cd	<0,37
228,616	Co	<0,91
267,716	Cr	<0,40
213,598	Cu	<0,96
238,204	Fe	152,01
670,784	Li	7,52
257,61	Mn	6,08
231,604	Ni	<1,18
220,353	Pb	<4,35
213,856	Zn	5,30

W przypadku próbki anhydrytu (ANHYDRYT - Tabela 16) analiza ICP-OES również wykazała wyraźne występowanie określonych pierwiastków, przy czym skład chemiczny znacząco różnił się od próbek halitowych. Najwyższe stężenie oznaczono dla wapnia, jednak z uwagi na brak jego pomiaru w tej serii (brak linii Ca w zestawieniu dla anhydrytu), uwagę zwraca wysoka zawartość magnezu, wynosząca 1088,74 mg/kg (czyli 0,11%). W porównaniu do halitów, gdzie Mg w większości próbek był poniżej granicy oznaczalności (<2,92 mg/kg), jedynie SÓL 4 wykazywała znacząco wyższe stężenie (14932,30 mg/kg), co wskazuje na dużą zmienność zawartości tego pierwiastka między typami próbek.

W przypadku anhydrytu wykazano także obecność strontu na poziomie 1844,70 mg/kg oraz baru 12,61 mg/kg. Charakterystyczna jest także zawartość żelaza (152,01 mg/kg), litu (7,52 mg/kg), manganu (6,08 mg/kg) i cynku (5,30 mg/kg). Dla innych pierwiastków (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb) ich zawartości znajdowały się poniżej granicy oznaczalności (<0,4–<4,35 mg/kg), co również odróżnia tę próbkę od pozostałych. Wyniki te wskazują na odmienny charakter geochemiczny anhydrytu w stosunku do halitów, a także potwierdzają przydatność metody ICP-OES w wykrywaniu różnic jakościowych i ilościowych w składzie pierwiastkowym nawet przy niskich stężeniach analitów.



Rysunek 33. ICP-OES do oznaczeń metali ciężkich i pierwiastków śladowych [Autor zdjęcia: Małgorzata Gierek]

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że halit i anhydryt, mimo współwystępowania w złożach solnych, znacząco różnią się pod względem składu chemicznego i potencjalnych właściwości technologicznych.

8. PUŁAPKA GAZOWA

Niniejsza część rozprawy opisuje autorską koncepcję pułapki gazowej zaprojektowanej do celów środowiskowego monitoringu gazów podglebowych, w szczególności lekkich i nieadsorbujących gazów, takich jak wodór. Opracowanie to powstało w odpowiedzi na potrzebę wykonywania precyzyjnych, powtarzalnych i standaryzowanych pomiarów detekcji gazów w strefie przypowierzchniowej, gdzie tradycyjne metody wykorzystujące sondy często nie znajdują zastosowania ze względu na dużą zmienność parametrów środowiskowych w tym podnoszenie się zwierciadła wód gruntowych, oraz wysoką lotność niektórych z badanych analitów.

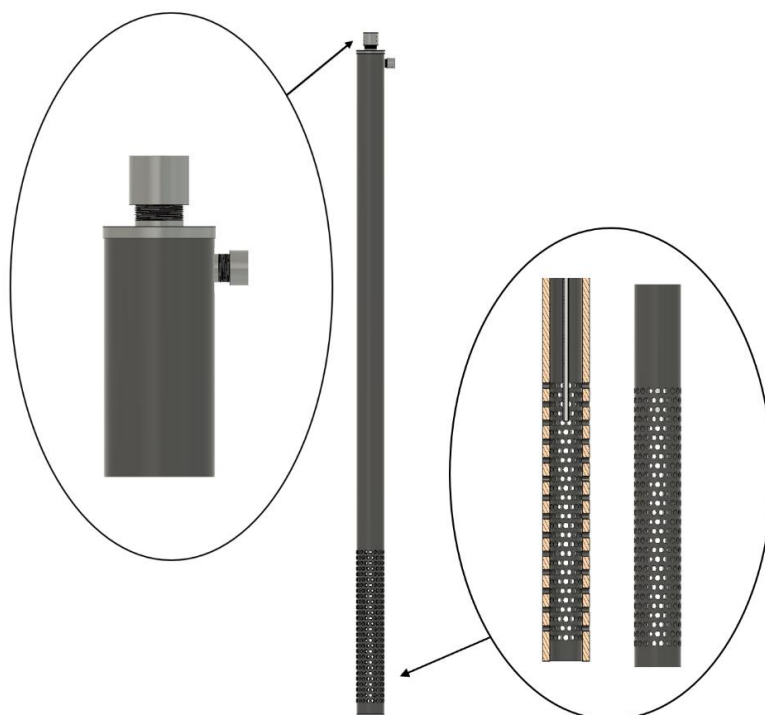
Zaprojektowana pułapka gazowa stanowi wynik własnych prac badawczo-rozwojowych, opartych na analizie potrzeb terenowych, ograniczeń dotychczas stosowanych rozwiązań oraz specyfiki fizykochemicznej gazów śladowych. Zaproponowana konstrukcja umożliwia skuteczną akumulację, stabilizację oraz pobór próbek gazów w sposób kontrolowany i powtarzalny, eliminując ryzyko interferencji z powietrzem atmosferycznym. Kluczowym założeniem projektowym było zapewnienie szczelności układu, powtarzalności poboru z wykorzystaniem aspiratorów akumulatorowych oraz możliwości pracy w zróżnicowanych warunkach terenowych. W kolejnych częściach omówione zostaną szczegóły konstrukcyjne urządzenia, zastosowane materiały i komponenty, a także argumentację technologiczną stojącą za wyborem poszczególnych rozwiązań.

8.1 Konstrukcja

Przedmiotem wynalazku jest pułapka gazowa (Rysunek 34) przeznaczona do poboru gazów podglebowych, w tym wodoru. Urządzenie ma postać walca o średnicy 50 mm oraz wysokości 2 m, wykonanego z polipropylenu (PPV) wzmocnionego włóknem szklanym, co zapewnia wysoką odporność chemiczną, niską przepuszczalność gazową, szczególnie względem wodoru, oraz odporność mechaniczną i środowiskową w warunkach pracy w zawilgoconej glebie.

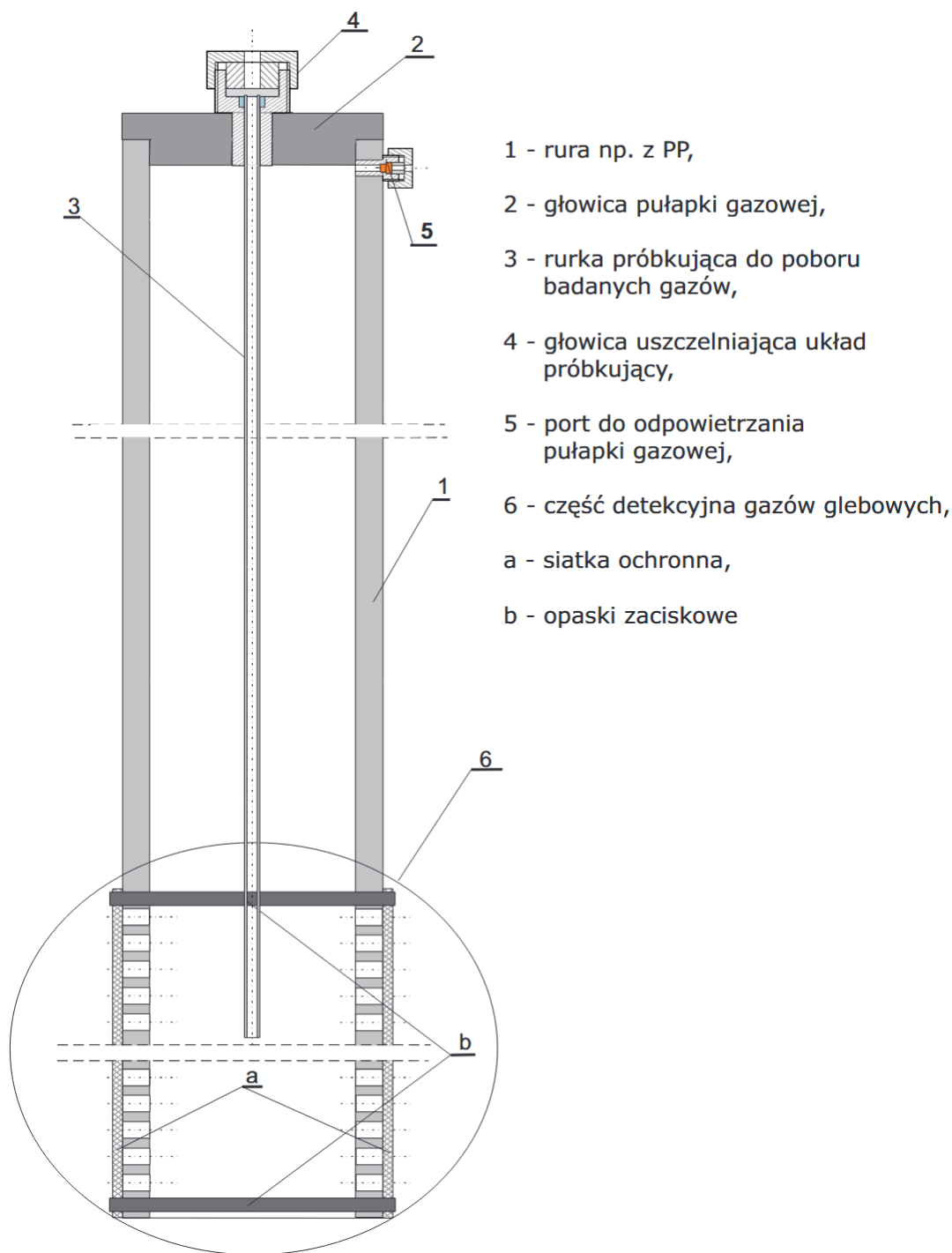
Walec jest posadowiony pionowo w gruncie na głębokości około 1,5 m, a jego górna część wystaje ponad powierzchnię terenu, tworząc tak zwaną głowicę. Głowica

stanowi integralny element konstrukcji i pełni funkcję komory poboru gazów, dodatkowo doszczelnionej klejem metakrylowym dedykowanym do łączy trudnych, w tym PP.



Rysunek 34. Pułapka gazowa do detekcji gazów ze strefy podglebowej

Centralnym elementem systemu (Rysunek 35) jest rura (1) z materiału obojętnego chemicznie, zakończona głowicą pułapki gazowej (2) i wyposażona w rurkę próbkującą (3) oraz szczelną głowicę próbnika (4). Taki system umożliwia pobór próbki gazu bez konieczności otwierania całego układu. Istotnym detalem konstrukcyjnym jest również port odpowietrzający (5), który zapewnia kontrolę ciśnienia i zapobiega niekontrolowanemu napływowi powietrza atmosferycznego działając wyrównawczo w trakcie poboru próbki. Dla dodatkowego wzmocnienia procesu przedostawania się gazów z warstw podglebowych do wnętrza pułapki jest perforowana część detekcyjna (Rysunek 38, Rysunek 39) (6), osłonięta siatką ochronną (a) celem uniknięcia zanieczyszczeń i zabezpieczona opaskami (b). Przedstawiona powyżej wersja pułapki gazowej stanowi efekt wielu modyfikacji, mających na celu optymalizację szczelności, reaktywności materiałów a przede wszystkim ergonomii obsługi w terenie. W szerszym kontekście, pułapka może stanowić podstawę dla okresowego monitoringu gazów śladowych w środowisku glebowym, z uwzględnieniem dynamicznych procesów mikrobiologicznych, redoksowych i migracyjnych. Pułapka pełni funkcję nie tylko narzędzia pomiarowego, ale także wiarygodnego standardu, umożliwiającego ujednolicenie danych w badaniach porównawczych i długoterminowych.

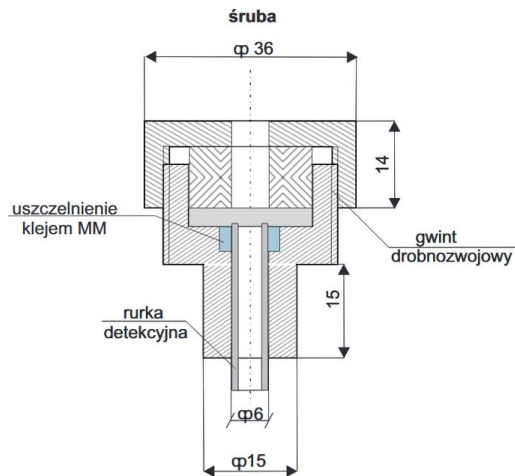


Rysunek 35. Schemat ideowy pułapki gazowej do oznaczania gazów podglebowych w tym wodoru, w badaniach geochemicznych

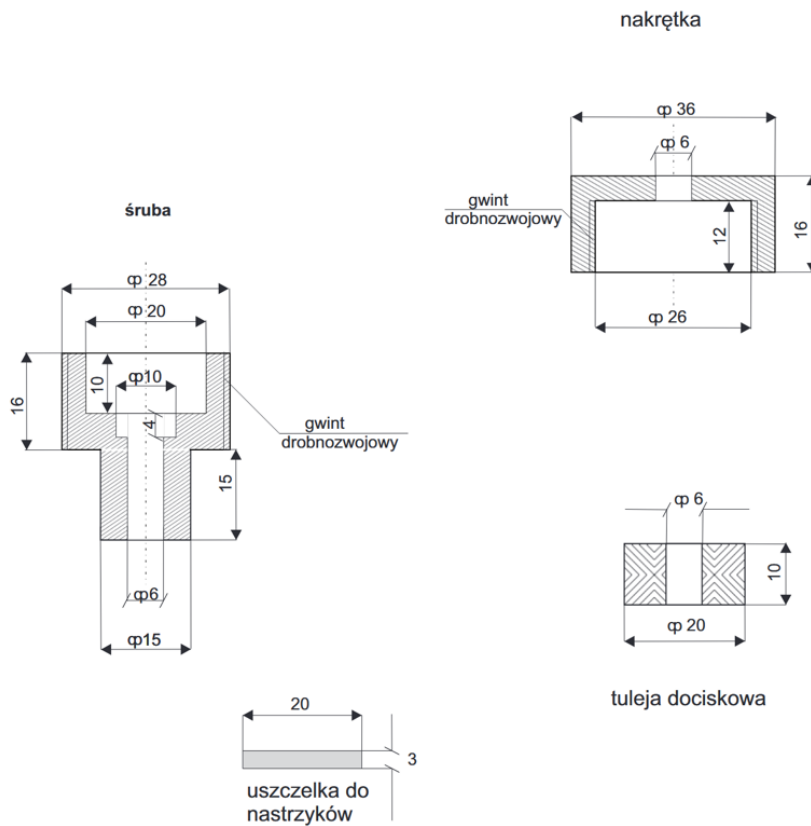
W głowicy znajdują się dwa elementy funkcyjne:

Port centralny do poboru próbek gazu (Rysunek 36) — zakończony septą gazoszczelną, przez którą możliwe jest wprowadzenie igły próbki, strzykawki lub przewodu aparatury analitycznej bez narażenia na rozszczelnienie układu i utratę próbki. Port ten utrzymuje także rurkę próbkującą.

Port boczny, odpowietrzający (Rysunek 37) — służący do odpowietrzenia pułapki (przepłukanie pułapki na 24 godziny przed poborem próbki powietrzem lub gazem obojętnym) oraz wyrównania ciśnienia w trakcie właściwego poboru próbki, w celu zapobiegnięcia powstania podciśnienia i możliwym do wystąpienia zakłóceniom objętościowym.

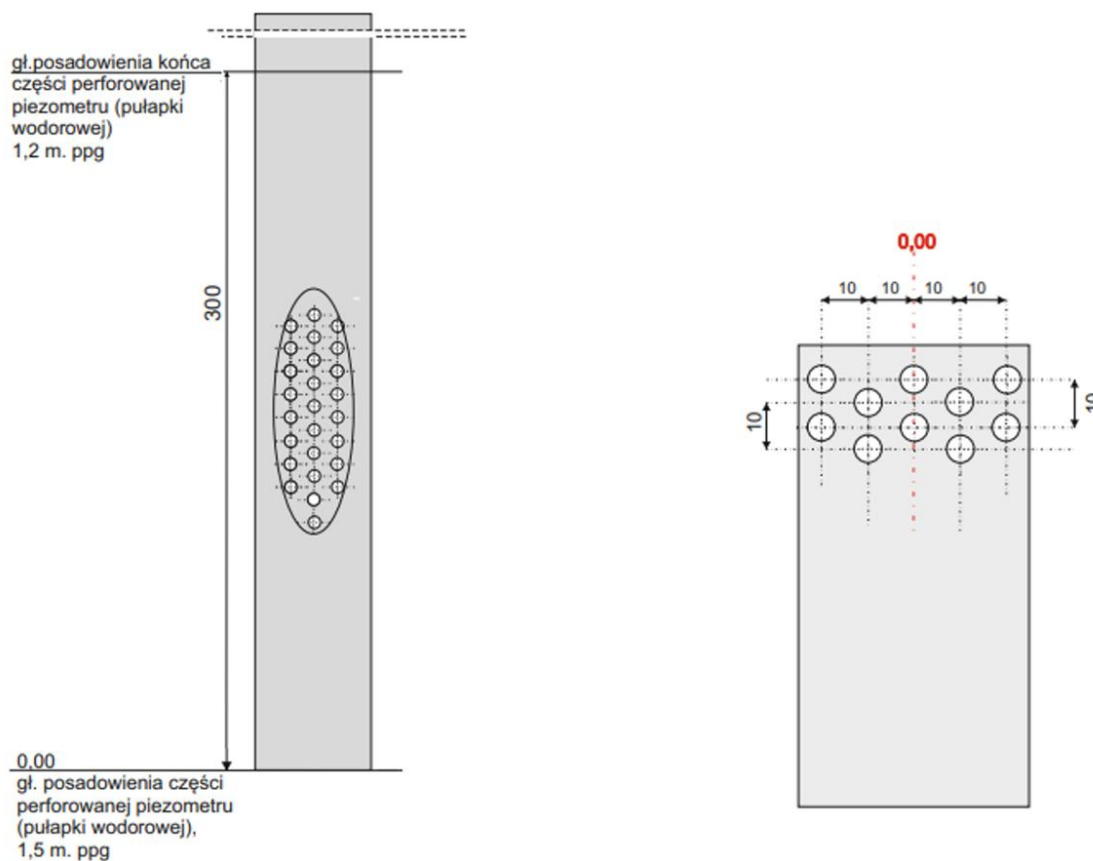


Rysunek 36. Port centralny do poboru próbek



Rysunek 37. Port odpowietrzający

Kluczowym elementem konstrukcyjnym pułapki jest strefa detekcyjna (Rysunek 38) zlokalizowana w dolnej części walca o długości około 30 cm (to jest odcinek 0–0,3 m licząc od podstawy). Strefa ta jest perforowana na całym obwodzie, co umożliwia swobodny dopływ gazów glebowych do wnętrza pułapki. Perforacje zabezpieczone są od zewnątrz siatką ochronną, która zapobiega zatykaniu otworów przez cząstki gruntu oraz chroni wnętrze przed zanieczyszczeniami mechanicznymi.



Rysunek 38. Perforacja dolnej części pułapki a) dolna perforowana część głowicy b) rozkład perforacji



Rysunek 39. Elementy do budowy pułapki gazowej

Konstrukcja pułapki umożliwia pasywną akumulację gazów w całej strefie, zapewniając reprezentatywne próbki do analiz chemicznych ze stałej głębokości nawet przy niskich stężeniach. Rozdzielność portów- próbkującego oraz odpowietrzającego a także brak zaworów minimalizują ryzyko zakłóceń mechanicznych i upraszcza konstrukcję, czyniąc urządzenie trwałym i odpornym w długookresowym monitoringu gazowym środowisk gruntowych.

8.1.1 Testy konstrukcyjne

Połączenia klejone, zwłaszcza przy łączeniu materiałów niejednorodnych na przykład metal – tworzywo, zostały poddane nie tylko standardowym badaniom wytrzymałościowym, ale także testom konstrukcyjnym w warunkach zbliżonych do rzeczywistej eksploatacji. Obejmują one między innymi ocenę odporności na obciążenia mechaniczne, termiczne i środowiskowe, a także próby szczelności, które są kluczowe w aplikacjach wymagających izolacji gazowej lub cieczowej.

W niniejszych badaniach testowano spójność elementów i szczelność połączeń klejonych, powstałych przy złożeniu pułapki z elementów konstrukcyjnych. Próby obejmowały testy ciśnieniowe z użyciem sprężonego powietrza do oceny granicznych parametrów wytrzymałości połączeń.

Badania wytrzymałościowe połączeń klejonych z wykorzystaniem kleju metakrylowego dwuskładnikowego do łączenia metalu z tworzywem PPV

Połączenia klejone znajdują szerokie zastosowanie w inżynierii, szczególnie tam, gdzie konieczne jest trwałe połączenie materiałów o różnych właściwościach. W przeprowadzonym badaniu oceniano wytrzymałość połączeń klejonych zarówno w układzie metal - tworzywo PPV oraz elementów polipropylenowych wzmocnionych włóknem szklanym, przy użyciu dwuskładnikowego kleju metakrylowego.

Kleje metakrylowe wykazują bardzo dobrą przyczepność do trudnych podłoży oraz wysoką odporność na uderzenia i zmienne warunki atmosferyczne. Ich zdolność do kompensowania różnic rozszerzalności cieplnej między łączonymi materiałami sprawia, że są idealnym rozwiązaniem w zastosowaniach wymagających trwałości i elastyczności. Acralock PP 1-02 NAT to dwuskładnikowy klej metakrylowy przeznaczony do trwałego łączenia trudnych w klejeniu materiałów, takich jak poliolefiny w tym polipropylen czy polietylen, metale oraz różne tworzywa sztuczne. Charakteryzuje się proporcją mieszania

1:1, co ułatwia aplikację i zapewnia równomierne utwardzanie. Dzięki swojej chemicznej formule nie wymaga stosowania primerów ani specjalnej aktywacji powierzchni, co czyni go wyjątkowo wygodnym w użyciu przy łączeniu niskoenergetycznych podłoży w perspektywie przygotowywania większej ilości pułapek w celach komercyjnych. Klej tworzy elastyczne, a jednocześnie wytrzymałe połączenia odporne na drgania, uderzenia oraz działanie czynników atmosferycznych i chemicznych. Posiada właściwości tiksotropowe (nie spływa z powierzchni), co pozwala na aplikację w różnych pozycjach. Oznaczenia na etykiecie wskazują również na łatwopalność produktu i potencjalne działanie drażniące, dlatego należy stosować odpowiednie środki ochrony.



Rysunek 40. Testy łączenia metal-PPV

Powierzchnie elementów przed klejeniem zostały zmatowione, a następnie odtuszczone alkoholem izopropylowym. Połączenia zostały również ocenione po czteroletnim okresie eksploatacji pułapek gazowych posadowionych w terenie, nie stwierdzono degradacji struktury kleju ani pogorszenia jakości połączeń, co potwierdza ich trwałość i odporność na warunki środowiskowe.

Badania odporności na ciśnienie i szczelność konstrukcji



Rysunek 41. Pompa próżniowa do badania szczelności przygotowanych pułapek gazowych

W celu oceny odporności konstrukcji pułapki na obciążenia ciśnienia oraz potwierdzenia szczelności zastosowanych połączeń klejonych, przeprowadzono testy laboratoryjne z wykorzystaniem pompy próżniowej. Skonstruowany układ składał się z pułapki (bez dolnej perforacji), z jednej strony zakończonej zaworem kulowym i wyposażonej w króciec do odprowadzania powietrza

a z drugiej strony szczelnym korkiem.

Ciśnienie w układzie zmniejszono stopniowo w kierunku od 1,00 do 0,00. Na każdym etapie kontrolowano szczelność, nie stwierdzając żadnych nieszczelności aż do najniższego poziomu testowego (Tabela 18). Ponieważ pułapki w warunkach rzeczywistych pracują pod ciśnieniem atmosferycznym, test ten miał na celu głównie sprawdzenie wytrzymałości połączeń przed ich planowanym posadowieniem w gruncie. Każda z przygotowanych pułapek została indywidualnie zweryfikowana pod kątem szczelności, co stanowiło potwierdzenie ich gotowości do eksploatacji na polu badawczym.

Tabela 18. Pomiar gradientu ciśnienia w pułapce na szczelność połączeń klejonych

	Wartość zadana ciśnienia [bar]	Ocena szczelności układu
Pomiar 1	0,5	Układ szczelny
Pomiar 2	0,4	Układ szczelny
Pomiar 3	0,3	Układ szczelny
Pomiar 4	0,2	Układ szczelny
Pomiar 5	0,1	Układ szczelny

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na poprawność doboru materiałów i technologii klejenia, a także potwierdzają funkcjonalność oraz prawidłowe zestawienie elementów konstrukcji.

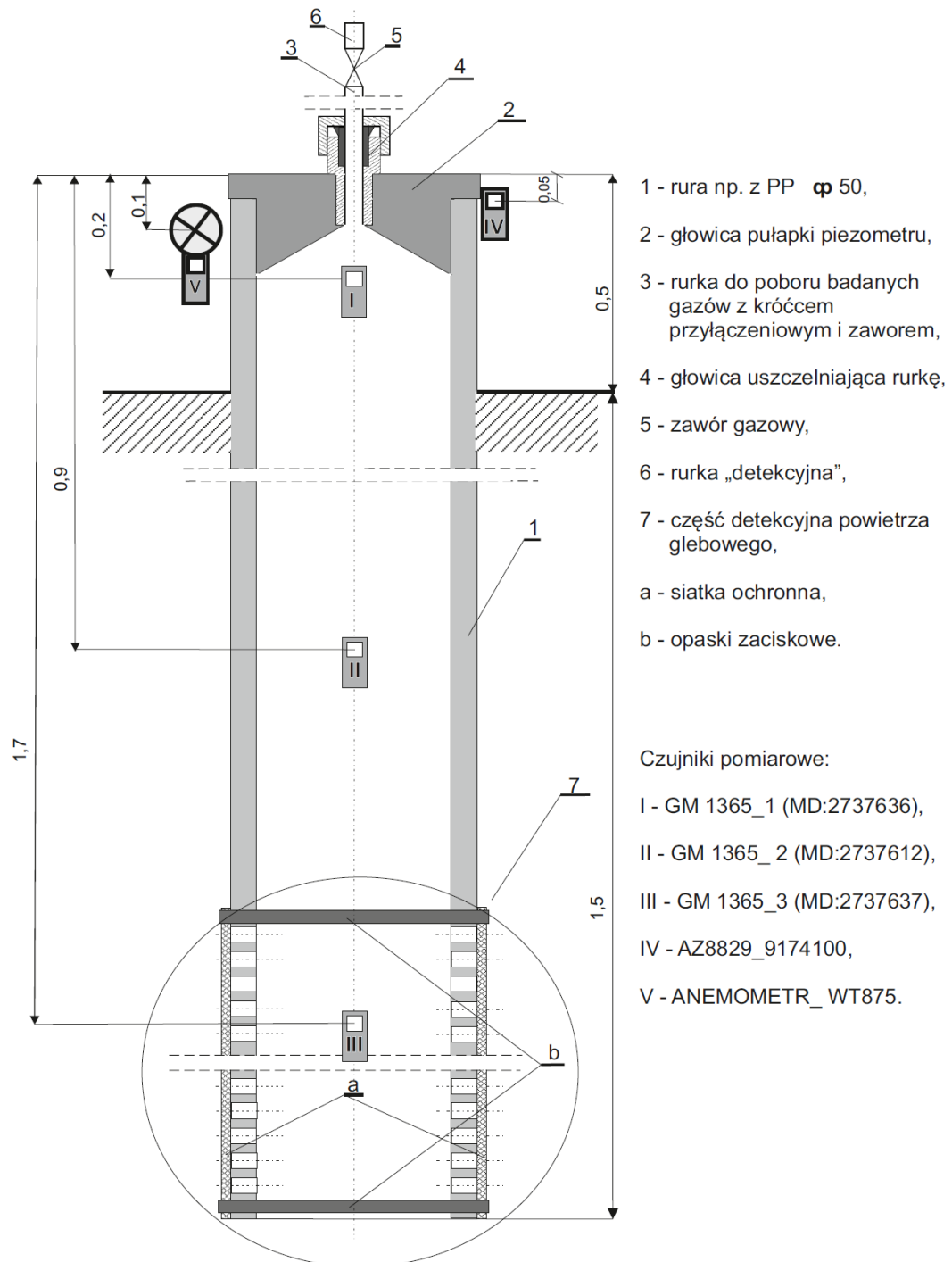
8.2 Rozkład temperatury oraz wilgotności w pułapce gazowej

W ramach oceny warunków środowiskowych wewnątrz pułapki detekcyjnej przeprowadzono pomiary temperatury i wilgotności względnej powietrza w różnych strefach przestrzeni roboczej urządzenia (Rysunek 42). Konstrukcja pułapki, zgodnie z dokumentacją techniczną, obejmuje rurę wykonaną z polipropylenu (PP) o średnicy 50 mm i długości całkowitej 2 metry, z czego 1,5 metra jest trwale wkopane w grunt, a 0,5 metra pozostaje wyniesione ponad poziom terenu.

W pomiarach uwzględniono trzy kluczowe poziomy wysokościowe wewnątrz pułapki:

- górny odcinek – część wystająca nad powierzchnię gruntu (czujnik I),
- strefa pośrednia, ok. 0,9 m poniżej głowicy (czujnik II),
- dolny fragment pułapki w strefie detekcyjnej, znajdującej się 1,5 m poniżej głowicy, czyli całkowicie pod powierzchnią gruntu (czujnik III).

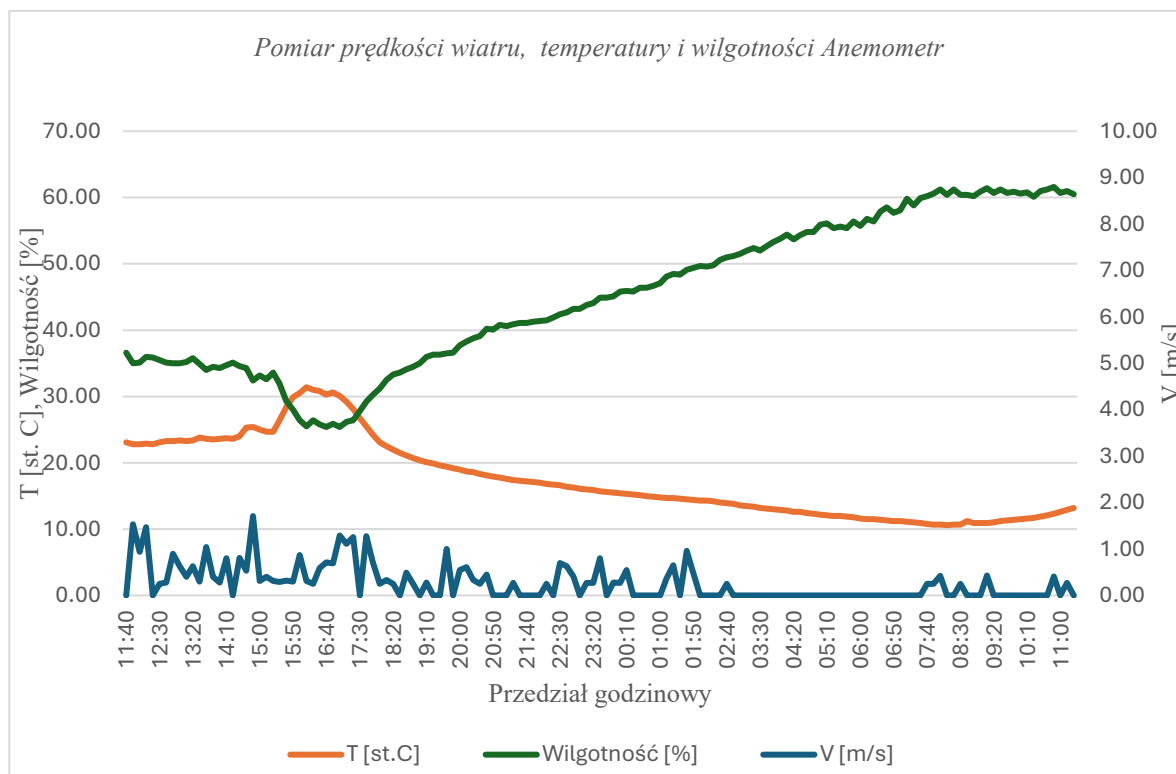
Pomiarów dokonano za pomocą czujników GM 1365 (oznaczenia I–III), rejestrujących jednocześnie temperaturę oraz wilgotność względną, ich dokładne położenie zostało przedstawione na Rysunek 42. Dodatkowo, w pobliżu pułapki monitorowano temperaturę i wilgotność powietrza (czujnik IV, V), aby porównać parametry otoczenia z warunkami wewnętrznymi pułapki.



Rysunek 42. Schemat ideowy pułapki wodorowej (piezometru) do oznaczania wodoru i/lun powietrza glebowego – rozmieszczenie czujników pomiarowych do modelowania oceny zachowania mieszaniny gazów wewnątrz pułapki

W konfiguracji rejestratora danych (data loggera) ustawiono monitorowanie temperatury i wilgotności. Okres próbkowania został ustawiony na 500 sekund, co oznacza, że urządzenie dokonywało pomiaru co 500 sekund a interwał zapisu wynosił 6. Zakres temperatury został określony od $-22,2^{\circ}\text{C}$ jako dolna granica do 50°C jako górna granica. Dla wilgotności względnej przyjęto zakres od 0%RH do 99,9%RH. Taka konfiguracja umożliwia systematyczne i precyzyjne zbieranie danych środowiskowych w wybranym przedziale czasowym i temperaturowo-wilgotnościowym.

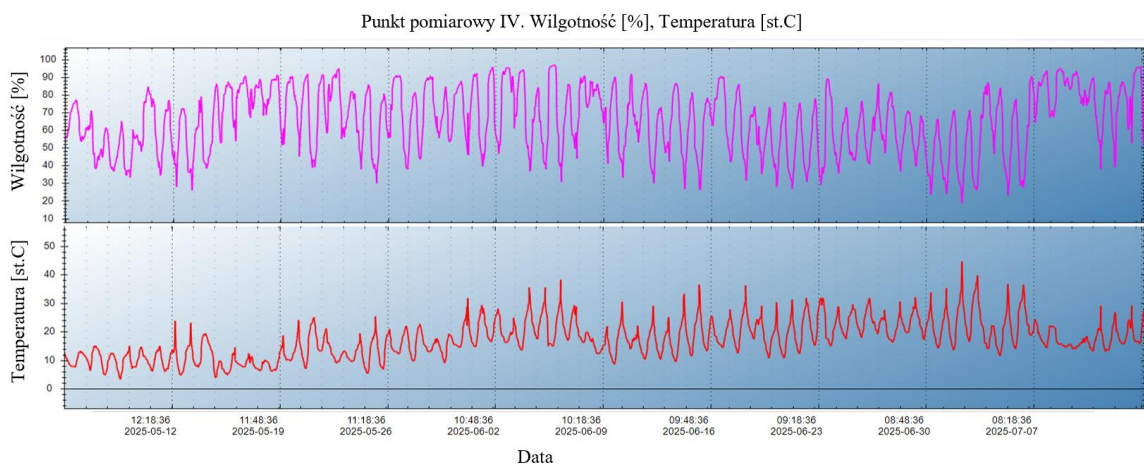
W ramach pomiarów (Rysunek 43) wykonano monitoring parametrów mikroklimatycznych z wykorzystaniem czterech punktów pomiarowych. Dodatkowo zastosowano anemometr w celu rejestracji prędkości wiatru oraz obserwacji jego wpływu na rozkład temperatury i wilgotności. Wstępna analiza wykazała wyraźną zależność między temperaturą a wilgotnością powietrza, natomiast nie zaobserwowano wpływu prędkości wiatru na warunki wewnętrzne pułapki. Mimo że część konstrukcji pułapki bazowej wystaje na zewnątrz (ok. 0,5 metra ponad poziom gruntu), wiatr nie powodował jej wychładzania ani nie zakłócał rozkładu temperatury wewnątrz systemu. Wyniki te wskazują na stabilność warunków panujących w pułapce niezależnie od zmiennych czynników atmosferycznych.

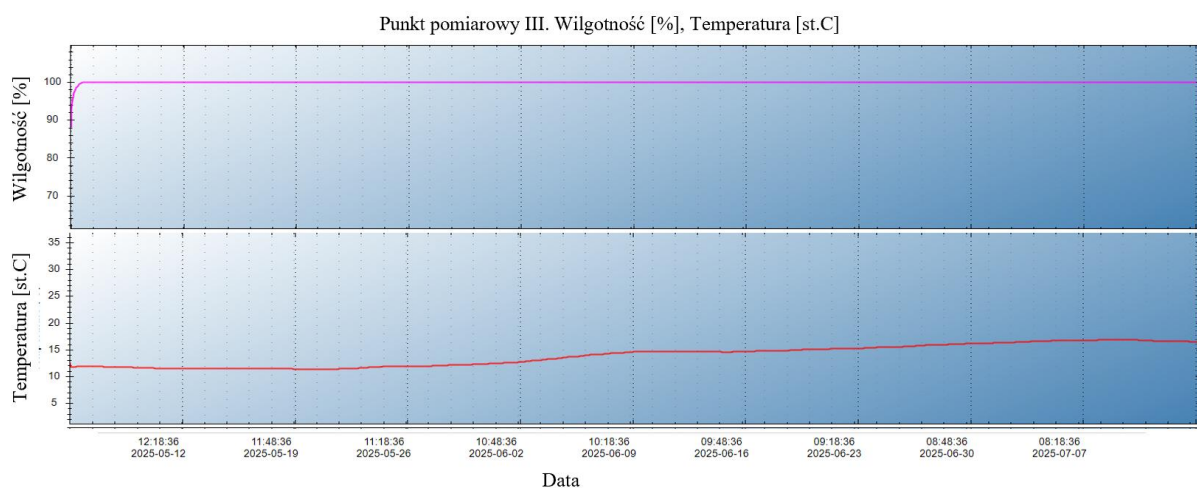
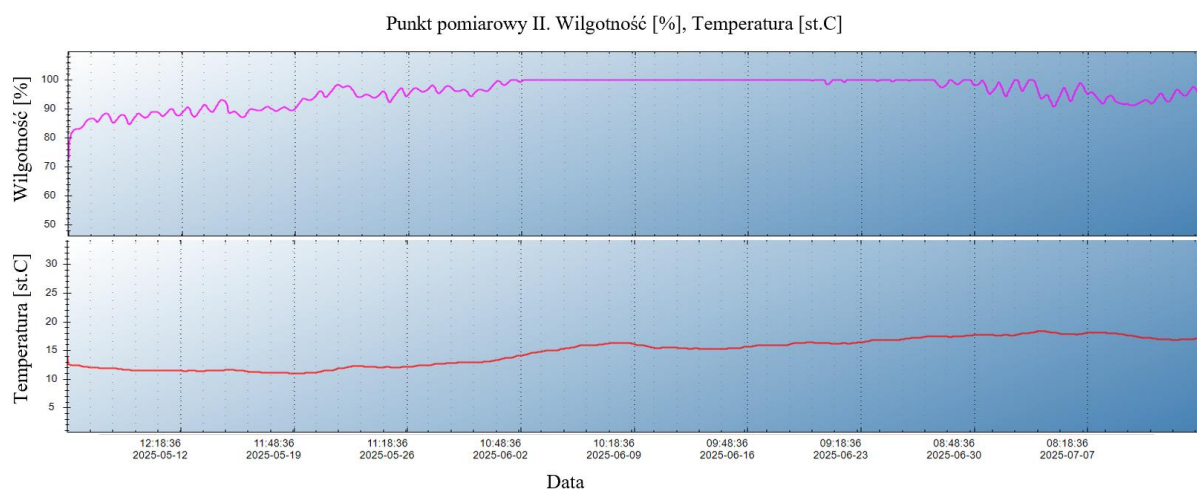
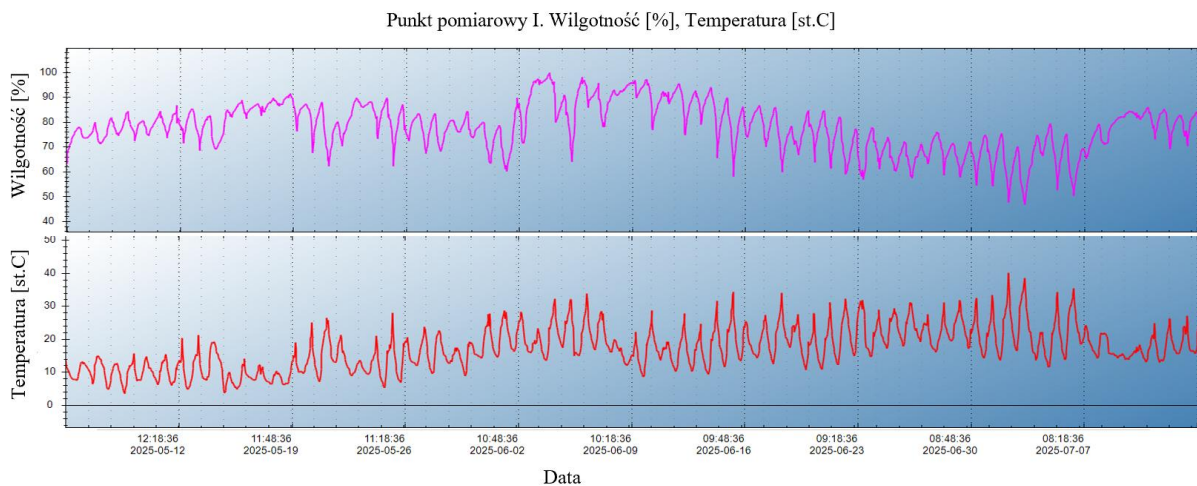


Rysunek 43. Wykres zależności oddziaływania wiatru na stabilność atmosferyczną pułapki gazowej

Analiza wykresów dla czterech punktów pomiarowych pozwala na zaobserwowanie wyraźnych zależności pomiędzy lokalizacją punktu a zmiennością warunków mikroklimatycznych wewnątrz i na zewnątrz pułapki gazowej. Punkt pomiarowy IV (umieszczony na zewnątrz) charakteryzował się dużą zmiennością zarówno temperatury, jak i wilgotności, co jednoznacznie wskazuje na bezpośredni wpływ warunków atmosferycznych. W punktach I II (wewnątrz pułapki, ale bliżej powierzchni) zmienność nadal występowała, jednak była znacznie mniejsza, tłumiona przez strukturę obudowy pułapki oraz izolację termiczną gruntu. Natomiast w punkcie III, zlokalizowanym najgłębiej (na poziomie ok. 1,5 m), zaobserwowano niemal całkowitą stabilizację warunków, wilgotność utrzymywała się na poziomie blisko 100%, a temperatura zmieniała się bardzo powoli i w niewielkim zakresie.

Stabilne warunki w głębszych partiach pułapki mają istotne znaczenie z punktu widzenia dyfuzji gazów. Wysoka wilgotność oraz brak istotnych wahań temperatury ograniczają konwekcyjne przemieszczanie się powietrza, co sprzyja dominacji procesów dyfuzyjnych. Oznacza to, że transport gazów, na przykład metanu, odbywa się głównie w sposób pasywny, zależny od różnic stężeń, a nie warunków termicznych czy ciśnienia wynikającego z wymiany powietrza z otoczeniem. Taka stabilizacja jest korzystna w kontekście wiarygodnych pomiarów stężeń gazów w dłuższych przedziałach czasowych.





Rysunek 44. Zestawienie wykresów dla punktów pomiarowych: IV- czujnik warunków zewnętrznych, I- czujnik górnej części pułapki, II- środkowej części pułapki oraz III- dolna część pułapki

Wyniki potwierdzają prawidłowe działanie konstrukcji jako narzędzia pomiarowego dla warunków środowiskowych.

8.3 Wniosek patentowy

W trakcie realizacji badań został złożony wniosek patentowy dotyczący konstrukcji oraz metody działania pułapki gazowej przeznaczonej do poboru gazów glebowych oraz wodoru. Rozdzielenie procedury poboru próbek wynikało z odmiennych właściwości fizykochemicznych tych gazów oraz konieczności zastosowania zróżnicowanych warunków analitycznych. Pierwsza część koncepcji koncentrowała się na detekcji i poborze próbek gazów glebowych, natomiast druga została opracowana pod kątem precyzyjnego oznaczania wodoru. Końcowy produkt różni się zatem od wstępnej koncepcji, odzwierciedlając doświadczenia zebrane w toku badań oraz dostosowanie konstrukcji do praktycznych warunków pracy w terenie.

Najważniejszą modyfikacją było zastosowanie portów próbkujących z septami w miejscu zaworów, co w znacznym stopniu zwiększyło szczelność i trwałość układu. Rozwiązanie to zapewnia stabilne warunki poboru próbek z przestrzeni detekcyjnej pułapki. Elementy eksploatacyjne ograniczono do okresowej wymiany sept, co uprościło obsługę i obniżyło koszty użytkowania. Dodatkowo, rurka próbkująca została zamontowana na stałe w przestrzeni perforowanej pułapki. Całość konstrukcji, oparta na analizie laboratoryjnej oraz testach modelowych, pozwoliła na stworzenie narzędzia o wyższej niezawodności i funkcjonalności, dostosowanego zarówno do badań gazów glebowych, jak i wodoru.

Zgłoszony wniosek patentowy

1

Sposób poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby oraz próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby.

Przedmiotem wynalazku jest sposób poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby oraz próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby.

Jednym z ważniejszych problemów występujących w procesie podziemnego magazynowania gazu ziemnego, wodoru oraz mieszaniny wymienionych gazów 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 gaz ziemny, i ciekłe węglowodory gwarantują ich długotrwałą szczelność. Nie można jednak ze 100% pewnością wykluczyć okoliczności, które mogą prowadzić do powstania chociażby nieznaczących nieszczelności podziemnego magazynu w czasie jego eksploatacji i związanej z tym migracji magazynowanych węglowodorów do geosfery.

Na powstanie nieszczelności mogą mieć wpływ takie czynniki jak: struktura geologiczna terenu (dyslokacje, strefy szczelinowe), wady uszczelnienia zarurowania otworu, korozja rur, odkształcenia geomechaniczne w strefie stropów komór magazynowych i inne.

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 zagrożenia. W tym celu w pierwszej kolejności wykonuje się oznaczenie pierwotnego (naturalnego) tła gazowego terenu, na którym prowadzi się wydobycie gazu. Wyznaczone pierwotne tło gazowe stanowi poziom odniesienia, w oparciu o który można w przyszłości oceniać czy prowadzona na danym obszarze działalność górnicza jest bezpieczna i czy przyczynia się do skażenia środowiska, czy też nie.

Metoda oznaczania tzw. gazu glebowego (wolnego, międzyziarnowego) i/lub wodoru, określa dynamikę transportu ww. gazów migrujących na skutek dyfuzji i efuzji od źródła pochodzenia w kierunku powierzchniowych warstw gleby. Badania te polegają na określeniu zawartości węglowodorów lekkich (metan, etan, propan, butan i jego izomeru) i/lub wodoru w gazie międzyziarnowym znajdującym się w przypowierzchniowych warstwach gleby. Gaz glebowy wypełnia wolne przestrzenie – pory, pustki i szczeliny gruntu. Do badań opróbowuje się interwał głębokościowy około 1,2 – 1,0 m. Głębokość ta w świetle badań regionalnych (Górecki W. i inni 1992-1995, Pirkol R. 1986) i eksperymentalnych (Dzieniewicz M., Kuśnierek J., Rusta T. 1978) oraz danych z literatury światowej jest najbardziej adekwatna do odtworzenia powierzchniowego obrazu rozkładu węglowodorów gazowych migrujących od źródła do powierzchniowych warstw gleby. Wg innych autorów pobieranie prób z tej głębokości może spowodować znaczne trudności interpretacyjne związane z: intensywnością procesów wymiany gazowej z atmosferą,

możliwością występowania metanu biogenego, procesami biochemicznego utleniania migrującego metanu [3].

W tej sytuacji wydają się, że do celów monitoringu bardziej uzasadnione jest pobór prób z większej głębokości, przy której aktywność biologiczna jest znikoma. Dla spełnienia celów monitoringu mieszaniny gazu ziemnego optymalną głębokością jest pobór próbek gleby z głębokości $1,5 \div 1,2$ m.

Metoda powierzchniowego zdjęcia geochemicznego jest szczególnie przydatna do wykrywania lokalnych „wycieków” wodoru i/lub węglowodorów nad wypełnionymi podziemnymi magazynami gazów. Monitoring geochemiczny może dotyczyć pojedynczych otworów wiertniczych jak i całej strefy nad magazynem podziemnym. W trakcie ich eksploatacji konieczne jest badanie metanu lub sumy węglowodorów nasyconych C_1 do C_4 oraz wodoru. Gaz magazynowany w kawernie solnej, bez względu na jego skład, będzie gazem wysokometanowym, oczyszczonym i osuszonym. Zawartość wyższych od metanu alifatycznych węglowodorów nasyconych w takiej mieszaninie gazów jest niewielka. Metan (poza wodorem) charakteryzuje się najwyższym współczynnikiem dyfuzji, znikomą rozpuszczalnością w wodzie i słabą absorbowalnością przez materiały skalne. W związku z tym zagrożenia spowodowane nieszczelnością magazynu są związane wyłącznie z migracją wodoru i metanu. W fazie wykonywania zdjęcia geochemicznego dla określenia tła wskazane jest badanie zawartości alkanów C_1 do C_4 , natomiast nie ma racjonalnego uzasadnienia dla oznaczania węglowodorów nienasyconych.

Powyższe wartości składników gazowych przedstawia się w postaci wykresów, przekrojów i map anomalii. kolejny krok to korelacja anomalii geochemicznych z czasowymi przekrojami sejsmicznymi, na których przedstawione zostaje interpretacja pod kątem określenia stref dyfuzji gazów (strefy obniżonych prędkości sejsmicznych wywołanych intensywną migracją gazu). Powiązanie anomalii geochemicznych ze strefami „kominów” dyfuzji gazów na czasowych przekrojach sejsmicznych oraz szczegółowymi danymi sejsmiczno-geologicznymi pozwala na prognozowanie i ocenę następujących procesów i zjawisk: określenie aktywnych dróg „wycieków” węglowodorów i/lub wodoru z podziemnego magazynu ku powierzchni oraz identyfikację dyslokacji i stref szczelinowych.

Zgodnie z obowiązującymi przepisami szczególnymi Prawa Geologicznego i Górniczego z dnia 9 czerwca 2011r. istnieje obowiązek dokonania pomiaru pierwotnego tła gazowego w powietrzu glebowym na obszarze, na którym prowadzone jest wydobywanie kopalin palnych (§ 273 ust. 2. Rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych).

Istnieje szereg metod poboru próbek i analizy składu gazu glebowego. Jedną z nich jest metoda analizy gazu glebowego pobranego sondą próżniową. W metodzie tej gaz glebowy pobierany jest przy użyciu sondy, której głowica umieszczona na odpowiedniej głębokości zasysa powietrze glebowe poprzez wytworzenie odpowiedniego podciśnienia. Poważnym mankamentem tej metody jest brak odniesienia pobranej próbki

gazu do masy lub objętości gruntu, z której ją pobrano. Uniemożliwia to podanie wyników oznaczeń w jednostkach wyrażających stężenia masowe lub objętościowe. Ponadto ze względu na płytkie zaleganie wód gruntowych w niektórych rejonach badanego terenu mogą wystąpić trudności przy pobraniu powietrza glebowego. Metodę tę wykorzystuje się głównie do szybkich oznaczeń jakościowych.

Kolejną z nich jest metoda oznaczenia gazu glebowego z pobranych próbek gleby. Metoda została opracowana przez amerykańskich badaczy na uniwersytecie w Dallas i szczegółowo opisana przez W.B.Heroy'a w „Unconventional Methods In Exploration for Petroleum and Natural Gas” t.1. Polega ona na określeniu zawartości węglowodorów lekkich (metan, etan, propan, butan i jego izomeru) w gazie glebowym pochodzącym z próbek gleby pobranych z warstw przypowierzchniowych.

Z interwału głębokościowego 1,5 – 1,2 m pobierane są przy użyciu penetrometru próbki gleby w postaci jednolitego walca. Próbki gleby o ściśle ustalonej objętości magazynowane są w hermetycznym pojemniku wypełnionym wodą o określonej objętości. Gaz glebowy do oznaczeń chromatograficznych uzyskuje się w trakcie przygotowywania próbek do badań (tj. wytrząsaniu na wytrząsarce). Gaz międzyziarnowy jest wypierany z porów próbki gleby przez wodę gromadząc się w górnej części pojemnika. Próbka gazu do badań chromatograficznych pobierana jest z wolnej przestrzeni nad roztworem.

W odniesieniu do metody z użyciem sondy (podciśnienia) charakteryzuje się ona następującymi zaletami: możliwością precyzyjnego określenia stężenia węglowodorów lekkich (metoda

umożliwia odniesienie zawartości poszczególnych węglowodorów do jednostki masy lub objętości gleby co ma szczególne znaczenie w przypadku prowadzenia monitoringu szczelności magazynów gazu) oraz możliwością wykonania pomiaru geotermicznego w otworze po pobraniu próbki.

Pewną modyfikacją ww. systemów poboru próbek jest opracowana przez badaczy niemieckich i rosyjskich metoda analizy gazu glebowego pobranego z piezometrów. Polega ona na oznaczeniu pierwotnego tła gazowego metodą poboru próbek gazu z piezometrów (z perforacją umiejscowioną w dolnej ich części) posadowionych na głębokości 1,5 – 1,2 m.

Przed pobraniem próbek gazu z takich otworów wypompowuje się powietrze i po odczekaniu 24-48 godzin pobiera się próbkę gazu glebowego do badań. Powietrze glebowe pobierane jest z piezometrów do pipet gazowych za pomocą specjalnego zestawu pomiarowego, zapewniającego pełną izolację opróbowywanego punktu od wpływów zewnętrznych. Próbki gazu analizuje się na chromatografie gazowym.

Dotychczasowe metody badania szczelności magazynów gazu ziemnego i paliw stosowane przez operatorów nie są wystarczające w przypadku magazynowania mieszaniny gazu ziemnego z wodorem lub samego wodoru. Zachodzi tutaj konieczność opracowania nowej metodyki adekwatnej do magazynowanego medium. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że wodór w przypadku jego ewentualnej ucieczki z magazynu, na skutek braku przez niego zdolności sorpcyjnych oraz wysokiej przenikalności, będzie migrował wskutek efuzji i dyfuzji bezpośrednio do atmosfery nie wzbogacając powietrza glebowego.

Wodór może gromadzić się jedynie w miejscach, które stanowić będą dla niego tzw. pułapki (lite twory geologiczne o dużej gęstości powierzchniowej uniemożliwiającej mu przedostawanie się do wyższych porowatych warstw), czyli miejsca uniemożliwiające mu przedostanie się na zewnątrz tj. do atmosfery.

Fakt ten w przypadku monitoringu obszarów z magazynem wodoru lub mieszaniny gazu ziemnego i wodoru eliminuje z użycia istniejące metody tj.: poboru próbek gazu przy użyciu sondy próżniowej, poboru próbek gleby oraz stosowanie istniejących konstrukcji piezometrów.

Celem wynalazku jest stworzenie możliwości poboru próbek gazu z gleby, który umożliwi oznaczanie wodoru i/lub jego mieszaniny z powietrzem glebowym dla prowadzenia monitoringu powierzchni obejmującej podziemne magazyny wodoru i/lub jego mieszaniny z gazem ziemnym.

Istotą sposobu poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby polegającego na poborze próbek gazów z próbnika do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby, mającego postać walca posadowionego na głębokości 1,5 – 1,2 m, który w górnej części umieszczonej nad powierzchnią gleby posiada zagłowiczenie wyposażone w zawór gazowy z króćcem umożliwiającym pobór próbek gazów, jest to, że pobór próbek gazów przeprowadza się dwuetapowo. W pierwszym etapie wykonuje się pobór próbek powietrza glebowego, w trakcie którego najpierw dolny koniec rurki próbkującej umieszcza się w środkowej części strefy detekcyjnej powietrza glebowego próbnika. Następnie do króćca podłącza się zestaw aparatury aspiracyjnej do poboru próbek gazu, po czym otwiera się zawór

gazowy i do odpowiednio dobranego pojemnika na próbki gazu pobiera się ustaloną objętość badanego gazu odpowiadającą objętości strefy detekcyjnej powietrza glebowego próbnika. Po przeprowadzonym poborze próbek gazu glebowego, zamyka się zawór gazowy. W następnej kolejności wykonuje się drugi etap poboru próbek gazów będący poborem próbek gazu do oznaczania wodoru. W trakcie trwania tego etapu dolny koniec rurki próbkującej umieszcza się w górnej części głowicy próbnika, po czym do króćca podłącza się zestaw aparatury do poboru próbek gazu. Następnie otwiera się zawór gazowy i do odpowiednio przygotowanej fiolki gazowej lub torebki próżniowej pobiera się ustaloną objętość badanego gazu. Po wykonaniu tej czynności zawór gazowy (5) zamyka się.

Istotą próbnika do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby stanowiącego walec posadowiony na głębokości 1,5 – 1,2 m, który w górnej części wydostającej się nad powierzchnię gleby posiada zagłowiczenie wyposażone w zawór gazowy z króćcem umożliwiającym pobór próbek gazów, jest to, że posiada strefę detekcyjną powietrza glebowego, którą stanowi dolny odcinek walca o długości 0-0,3 metra sytuujący się na wysokości 0-0,3 metra walca. Odcinek ten posiada na całym swoim obwodzie wykonaną perforację zabezpieczoną z zewnątrz siatką ochronną. Ponadto walec posiada głowicę która stanowi górną powierzchnię płaską walca. Głowica wyposażona jest w umieszczony na niej uszczelniacz, w którym zamocowana jest przesuwana rurka próbkująca do poboru próbek gazu, o długości 2-3 m. Rurka ta w swojej górnej części wyposażona jest w zawór gazowy wyposażony w króciec do poboru próbek gazów.

Korzystnie, średnica walca zawiera się w granicach 10 - 150mm.

Korzystnie, średnica walca wynosi 50 mm.

Korzystnie, zawór gazowy, jest zaworem kulowym.

Korzystnie, walec wykonany jest z tworzywa sztucznego.

Korzystnie, walec wykonany jest z polipropylenu wzmocnionego włóknem szklanym.

Korzystnie, walec wykonany jest z metali nieżelaznych.

Korzystnie, walec wykonany jest ze stali nierdzewnej.

Korzystnie, głowica wykonana jest z tworzywa sztucznego.

Korzystnie, głowica wykonana jest z polipropylenu.

Korzystnie, głowica wykonana jest z metalu nieżelaznego.

Korzystnie, głowica wykonana jest z stali nierdzewnej.

Korzystnie, uszczelniacz jest uszczelniaczem dławikowym.

Przedmiot wynalazku uwidoczono na rysunku na którym Fig. 1 przedstawia próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru w trakcie pierwszego etapu poboru próbek gazów, natomiast Fig. 2 przedstawia próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru w trakcie drugiego etapu poboru próbek gazów.

Sposób poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby polega na poborze próbek gazów z próbnika do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby, mającego postać walca 1 posadowionego na głębokości 1,5 m, który w górnej części umieszczonej nad powierzchnią gleby posiada zagłowiczenie wyposażone w zawór gazowy z króćcem umożliwiającym pobór

próbek gazów. Pobór próbek gazów przeprowadza się dwuetapowo, w pierwszym etapie wykonuje się pobór próbek powietrza glebowego, w trakcie którego najpierw dolny koniec rurki próbkującej 3 umieszcza się w środkowej części strefy detekcyjnej powietrza glebowego 7 próbnika. Następnie do króćca 6 podłącza się zestaw aparatury aspiracyjnej do poboru próbek gazu, po czym otwiera się zawór gazowy 5 i do odpowiednio dobranego pojemnika na próbki gazu pobiera się ustaloną objętość badanego gazu odpowiadającą objętości strefy detekcyjnej powietrza glebowego 7 próbnika, po czym, po przeprowadzonym poborze próbek gazu glebowego, zamyka się zawór gazowy 5. W następnej kolejności wykonuje się drugi etap poboru próbek gazów będący poborem próbek gazu do oznaczania wodoru. W trakcie tego etapu dolny koniec rurki próbkującej 3 umieszcza się w górnej części głowicy próbnika 2, po czym do króćca 6 podłącza się zestaw aparatury do poboru próbek gazu. Następnie otwiera się zawór gazowy 5 i do odpowiednio przygotowanej fiołki gazowej pobiera się ustaloną objętość badanego gazu, po czym zawór gazowy 5 zamyka się. W trakcie przeprowadzania badania strefa detekcyjna powietrza glebowego 7 opasana jest opaskami zaciskowymi 9, w celu zapobieżenia uszkodzeniom próbnika.

Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby stanowiący walec 1 posadowiony na głębokości 1,5 m. Walec 1 w górnej części wydostającej się nad powierzchnię gleby posiada zagłowiczenie wyposażone w zawór gazowy z króćcem umożliwiającym pobór próbek gazów. Walec 1 wykonany jest z polipropylenu wzmocnionego włóknem szklanym, a jego średnica wynosi 50 mm. Walec 1 posiada również strefę detekcyjną powietrza

glebowego 7, którą stanowi dolny odcinek walca o długości 0,3 metra sytuujący się na wysokości 0-0,3 metra walca 1. Odcinek ten posiada na całym swoim obwodzie wykonaną perforację zabezpieczoną z zewnątrz siatką ochronną 8. Ponadto walec 1 posiada głowicę 2 która stanowi górną powierzchnię płaską walca 1. Głowica 2, wykonana z polipropylenu, wyposażona jest w umieszczony na niej uszczelniacz dławikowy 4. W uszczelniaczu dławikowym 4 zamocowana jest przesuwna rurka próbkująca 3 do poboru próbek gazu, o długości 2 m. Rurka próbkująca 3 w swojej górnej części wyposażona jest w zawór gazowy 5 wyposażony w króciec 6 do poboru próbek gazów. Zawór gazowy 5, jest zaworem dławikowym.

Materiał z którego wykonane są pułapki wodorowe (piezometry) powinien charakteryzować się niską przenikalnością dla wodoru, wysoką odpornością antykorozyjną na warunki panujące w zawilgoconej glebie, odpornością na promieniowanie UV oraz wysoką udurowalnością np. rury z polipropylenu zbrojone włóknem szklanym lub węglowym.

W sposobie według wynalazku pobór próbek gazu do badań dokonuje się rozdzielnie dla analizowanych gazów. W pierwszej kolejności wykonuje się pobór próbek powietrza glebowego, a następnie próbek wodoru.

Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

PEŁNOMOCNIK

Maciej Magoński

Rzecznik Patentowy



Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby polegający na poborze próbek gazów z próbnika do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby, mającego postać walca (1) posadowionego na głębokości 1,5 – 1,2 m, który w górnej części umieszczonej nad powierzchnią gleby posiada zagłowiczenie wyposażone w zawór gazowy z króćcem umożliwiającym pobór próbek gazów, znamienny tym, że pobór próbek gazów przeprowadza się dwuetapowo, w pierwszym etapie wykonuje się pobór próbek powietrza glebowego, w trakcie którego najpierw dolny koniec rurki próbkującej (3) umieszcza się w środkowej części strefy detekcyjnej powietrza glebowego (7) próbnika, następnie do króćca (6) podłącza się zestaw aparatury aspiracyjnej do poboru próbek gazu, po czym otwiera się zawór gazowy (5) i do odpowiednio dobranego pojemnika na próbki gazu pobiera się ustaloną objętość badanego gazu odpowiadającą objętości strefy detekcyjnej powietrza glebowego (7) próbnika, po czym, po przeprowadzonym poborze próbek gazu glebowego, zamyka się zawór gazowy (5), w następnej kolejności wykonuje się drugi etap poboru próbek gazów będący poborem próbek gazu do oznaczania wodoru; w trakcie którego dolny koniec rurki próbkującej (3) umieszcza się w górnej części głowicy próbnika (2), po czym do króćca (6) podłącza się zestaw aparatury do poboru próbek gazu; następnie otwiera się zawór gazowy (5) i do odpowiednio przygotowanej fiolki gazowej lub torebki próżniowej pobiera się ustaloną objętość badanego gazu, po czym zawór gazowy (5) zamyka się.

2. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby stanowiący walec posadowiony na głębokości 1,5 – 1,2 m, który w górnej części wydostającej się nad powierzchnię gleby posiada zagłowiczenie wyposażone w zawór gazowy z króćcem umożliwiającym pobór próbek gazów, znanymi tym że posiada strefę detekcyjną powietrza glebowego (7), którą stanowi dolny odcinek walca o długości 0-0,3 metra sytuujący się na wysokości 0-0,3 metra walca (1), który posiada na całym swoim obwodzie wykonaną perforację zabezpieczoną z zewnątrz siatką ochronną (8), ponadto walec (1) posiada głowicę (2) która stanowi górną powierzchnię płaską walca (1), przy czym głowica (2) wyposażona jest w umieszczony na niej uszczelniacz (4), w którym zamocowana jest przesuwana rurka próbkująca (3) do poboru próbek gazu, o długości 2-3 m, która w swojej górnej części wyposażona jest w zawór gazowy (5) wyposażony w króciec (6) do poboru próbek gazów.

3. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znanymi tym, że średnica walca (1) zawiera się w granicach 10 - 150mm.

4. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 3 znanymi tym, że średnica walca (1) wynosi 50 mm.

5. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znanymi tym, że zawór gazowy (5), jest zaworem kulowym.

6. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znanymi tym, że walec (1) wykonany jest z tworzywa sztucznego.

7. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 5 znamienny tym, że walec (1) wykonany jest z polipropylenu wzmocnionego włóknem szklanym.

8. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znamienny tym, że walec (1) wykonany jest z metali nieżelaznych.

9. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znamienny tym, że walec (1) wykonany jest ze stali nierdzewnej.

10. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znamienny tym, że głowica (2) wykonana jest z tworzywa sztucznego.

11. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 9 znamienny tym, że głowica (2) wykonana jest z polipropylenu.

12. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znamienny tym, że głowica (2) wykonana jest z metalu nieżelaznego.

13. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znamienny tym, że głowica (2) wykonana jest z stali nierdzewnej.

14. Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru według zastrz. 1 znamienny tym, że uszczelniacz (4) jest uszczelniaczem dławikowym.

Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

PEŁNOMOCNIK

Maciej Magoński

Rzecznik Patentowy



Skrót opisu

Sposób poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby charakteryzuje się tym, że pobór próbek gazów przeprowadza się dwuetapowo. W pierwszym etapie wykonuje się pobór próbek powietrza glebowego, w trakcie którego do odpowiednio dobranego pojemnika na próbki gazu pobiera się ustaloną objętość badanego gazu odpowiadającą objętości strefy detekcyjnej powietrza glebowego (7) próbnika, po czym, po przeprowadzonym poborze próbek gazu glebowego, zamyka się zawór gazowy (5). W następnej kolejności wykonuje się drugi etap poboru próbek gazów będący poborem próbek gazu do oznaczania wodoru; i do odpowiednio przygotowanej fiolki gazowej lub torebki próżniowej pobiera się ustaloną objętość badanego gazu, po czym zawór gazowy (5) zamyka się.

Próbnik do poboru próbek gazu glebowego oraz wodoru z przypowierzchniowych warstw gleby charakteryzuje się tym, że posiada strefę detekcyjną powietrza glebowego (7). Stanowi ją dolny odcinek walca o długości 0-0,3 metra sytuujący się na wysokości 0-0,3 metra walca (1), który posiada na całym swoim obwodzie wykonaną perforację zabezpieczoną z zewnątrz siatką ochronną (8). Ponadto walec (1) posiada głowicę (2) która stanowi górną powierzchnię płaską walca (1), przy czym na głowica (2) wyposażona jest w umieszczony na niej uszczelniacz (4), w którym zamocowana jest przesuwana rurka próbkująca (3) do poboru próbek gazu, o długości 2-3 m, która w swojej górnej części wyposażona jest w zawór gazowy (5) wyposażony w króciec (6) do poboru próbek gazów.

Fig 1.

(14 zastrzeżeń)

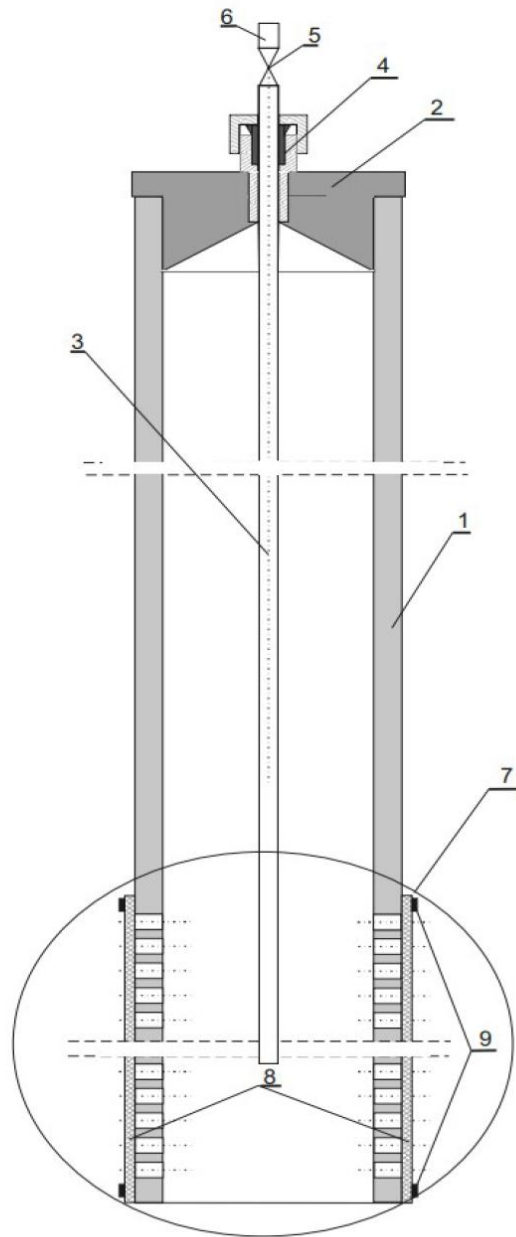


Fig.1

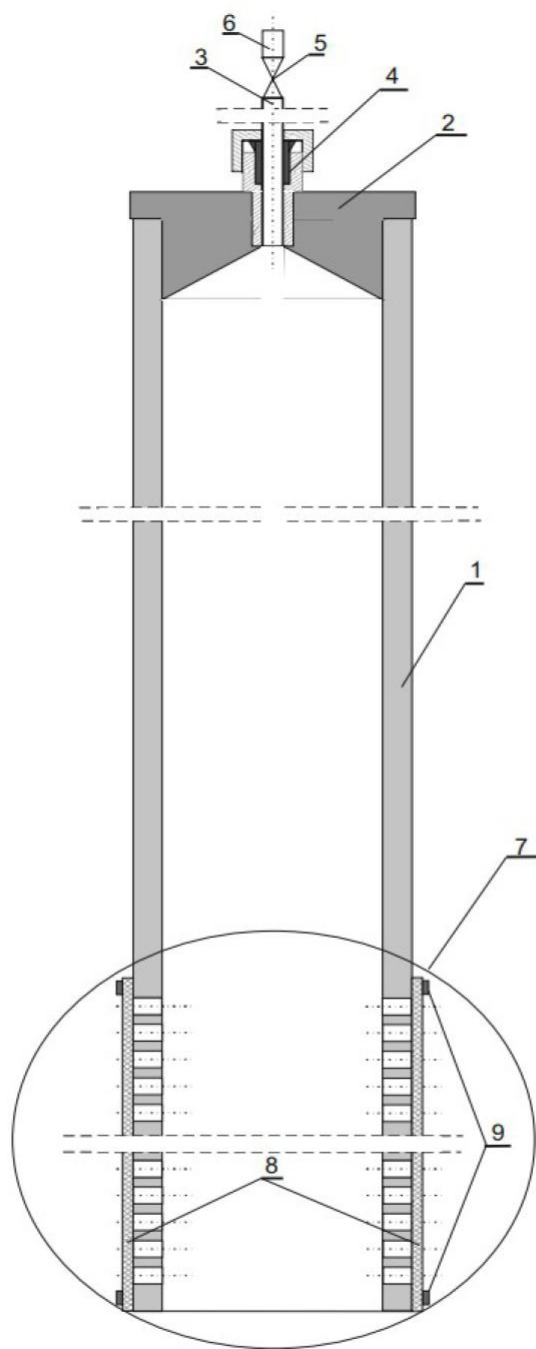


Fig.2

Wykaz oznaczeń

- 1 – Walec (próbnik)
- 2 – głowica (próbnika)
- 3 – rurka próbkująca
- 4 – uszczelniacz dławikowy
- 5 – zawór gazowy
- 6 – króciec do poboru próbek gazów
- 7 – strefa detekcyjna powietrza glebowego
- 8 – siatka ochronna
- 9 – opaski zaciskowe

Autorzy wniosku patentowego

- Małgorzata Gierek
- Andrzej Gardela
- Janusz Gołaś
- Aleksandra Basiura
- Paulina Cyran

9. MODELOWANIE MATEMATYCZNE ORAZ WERYFIKACJA LABORATORYJNA PROCESÓW MIESZANIA SIĘ GAZÓW W PUŁAPCE

9.1 Testy laboratoryjne rozkładu gazów w pułapce gazowej

W celu oceny zachowania się wodoru w kontrolowanych warunkach oraz walidacji efektywności działania pułapki gazowej przeprowadzono serię testów laboratoryjnych. Badania obejmowały analizę stabilności gazu w zamkniętej przestrzeni odwzorowującej warunki przypowierzchniowe oraz dynamiki jego dyfuzji w czasie. Badania wykonano na trzech modelach o początkowych stężeniach wodoru:

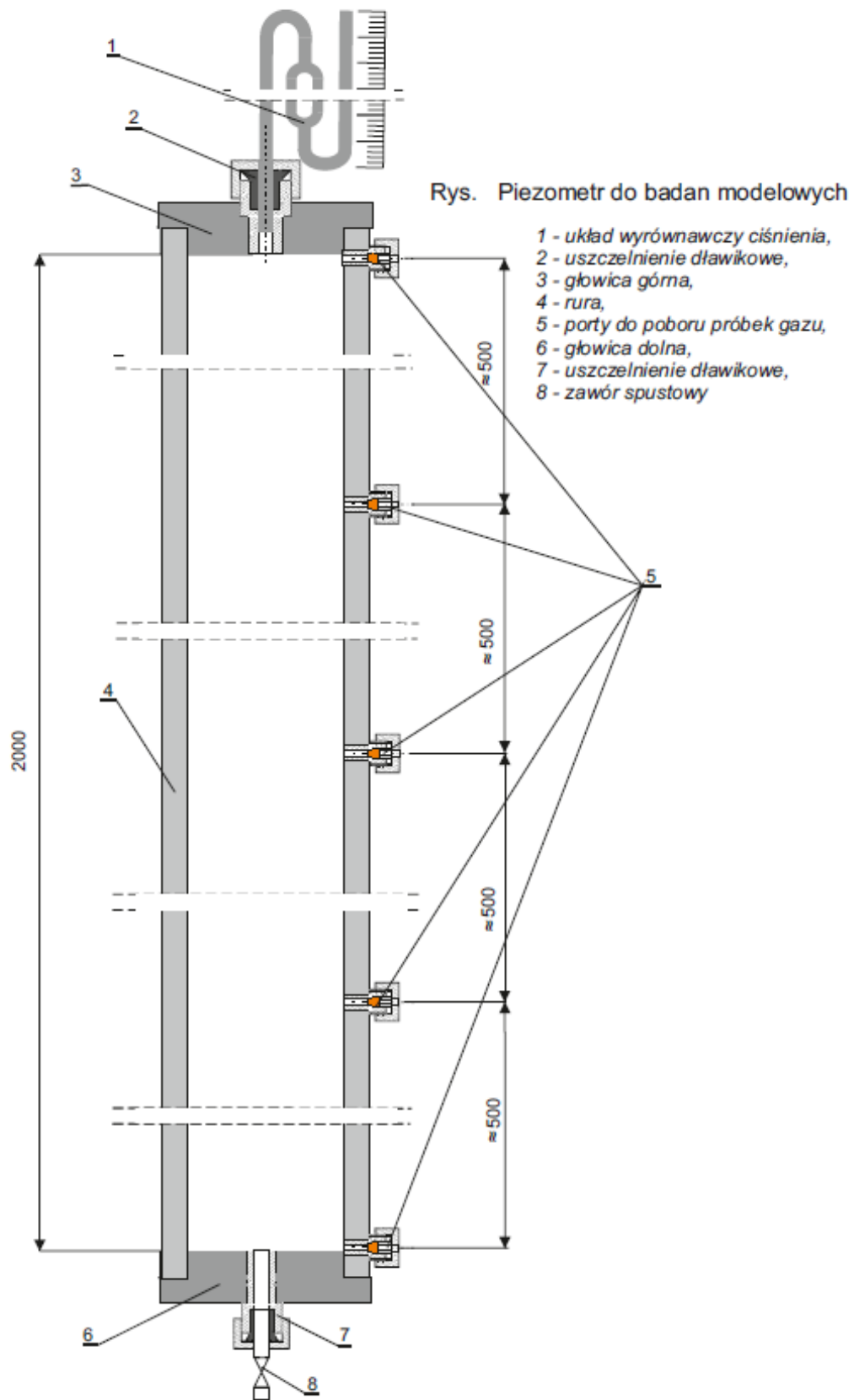
- model I – 1500 ppm (Tabela 19),
- model II – 7500 ppm (Tabela 20),
- model III – 15 000 ppm (Tabela 21).

Takie podejście umożliwiło określenie:

- wpływu koncentracji wodoru na tempo jego rozprzestrzeniania się,
- ocenę potencjalnych strat w trakcie akumulacji i poboru prób
- weryfikację szczelności i efektywności samego systemu pomiarowego,
- ubytku.

Pułapka gazowa została zmodyfikowana na potrzeby testów laboratoryjnych (Rysunek 45). Wewnątrz pułapki znajdowało się powietrze atmosferyczne oraz wprowadzony wzorzec gazowy. Nie stosowano żadnych sorbentów, a ciśnienie wewnętrzne było równe ciśnieniu otoczenia. Wszystkie połączenia zostały uszczelnione w celu wyeliminowania niekontrolowanych wycieków wodoru.

Podczas eksperymentu w laboratorium panowały standardowe (średnie) warunki środowiskowe. Temperatura otoczenia wynosiła $22,3^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,5^{\circ}\text{C}$), a ciśnienie atmosferyczne było zgodne z warunkami lokalnymi. Wilgotność powietrza nie była spisywana. Do badań wykorzystano wzorcową mieszaninę gazową składającą się z azotu oraz 10% wodoru celem uzyskania wymaganego poziomu stężeń.



Rysunek 45. Pulapka gazowa do badań modelowych rozkładu gradientu stężeń

Pułapka została zamontowana pionowo na stojaku i wyposażona w pięć portów pomiarowych, rozmieszczonych równomiernie na całej jej długości. Port 0 (dolny) pełnił funkcję dozującą i służył do nastrzyku wzorca gazowego, natomiast porty 1, 2, 3 i 4 były przeznaczone do poboru próbek do analizy instrumentalnej. Górna część pułapki została wyposażona w system wyrównywania ciśnienia, który umożliwiał kontrolowany i stabilny pobór prób gazowych.

Doświadczenie przeprowadzono zgodnie z następującym schematem:

- I. Nastrzyk wzorca: o godzinie 9:00 ($\pm 1h$) do pułapki wprowadzono wzorzec gazowy o składzie 10% H₂ w N₂, co pozwoliło na uzyskanie odpowiednich stężeń w założonych modelach.
- II. Pobór próbek: Próbki gazowe pobierano w objętości 5 ml z każdego portu 1, 2, 3 i 4, do wialki objętości 21 cm³ w odstępach czasowych:
 - od 9:00 do 14:00 ($\pm 1h$) – pobór próbek co godzinę,
 - o 19:00 i/lub 20:00 ($\pm 1h$) – kolejny pomiar,
 - o 9:00 ($\pm 1h$) następnego dnia – zamknięcie pełnego 24-godzinnego cyklu.

Zestawienie otrzymanych wyników:

Tabela 19. Wyniki pomiarów stężeń wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazu w czasie – Model I: 1 500 ppm

MODEL I: 1 500 ppm						
Godzina poboru próbki	Czas w godzinach	Port 1	Port 2	Port 3	Port 4	Jednostka
09:00	1	750	520	190	0	ppm
10:00	2	360	420	470	430	ppm
11:00	3	350	360	380	380	ppm
14:00	6	430	520	370	390	ppm
16:00	7	470	460	380	360	ppm
20:00	21	350	390	420	400	ppm
08:00 (24h)	24	400	410	410	420	ppm

Początkowo stężenia wykazywały wyraźną gradację, najwyższe w porcie 1, a zerowe przy porcie 4. W ciągu pierwszych kilku godzin wartości szybko uległy wyrównaniu, osiągając w granicach 350–470 ppm. Po 24 godzinach stężenia były praktycznie jednorodne, wynosiły około 41 ppm we wszystkich portach, co wskazuje na pełne wymieszanie gazu w układzie.

Tabela 20. Wyniki pomiarów stężeń wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazu w czasie – Model II: 7 500 ppm

MODEL II: 7 500 ppm						
Godzina poboru próbki	Czas w godzinach	Port 1	Port 2	Port 3	Port 4	Jednostka
09:00	1	2481	1757	893	658	ppm
10:00	2	2020	2580	1349	1109	ppm
11:00	3	1770	1453	1387	1137	ppm
14:00	6	1577	1407	1552	1530	ppm
16:00	7	1429	1441	1558	1567	ppm
20:00	21	1547	1508	1362	1067	ppm
08:00 (24h)	24	1617	1552	1558	1427	ppm

Na początku obserwowano bardzo silne zróżnicowanie stężeń. Już po godzinie nastąpił gwałtowny spadek i wyrównywanie wartości pomiędzy portami w wartości około 1 000–2 500 ppm. Po 6–7 godzinach osiągnięto względną równowagę na poziomie 1 400–1 600 ppm, utrzymującą się do końca 24 godzinnego cyklu badań.

Tabela 21. Wyniki pomiarów stężeń wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazu w czasie – Model III: 15 000 ppm

MODEL III: 15 000 ppm						
Godzina poboru próbki	Czas w godzinach	Port 1	Port 2	Port 3	Port 4	Jednostka
09:00	1	5059	2997	1432	712	ppm
10:00	2	3874	3178	2274	1682	ppm
11:00	3	3416	2988	2833	2385	ppm
14:00	6	3025	2914	2813	2893	ppm
16:00	7	2753	3027	2916	2684	ppm
20:00	21	3066	3047	3066	2772	ppm
08:00 (24h)	24	3017	2902	2777	2777	ppm

Również w tym wariancie na początku wystąpiło silne zróżnicowanie - port 1 – 5059 ppm, port 4 – 712 ppm. W ciągu 2–3 godzin stężenia szybko ulegały spłaszczeniu, a po 6 godzinach były już dość zbliżone do wartości na poziomie około 2800–3000 ppm. Po 24 h wszystkie porty wskazywały bardzo podobne wartości około 2900–3000 ppm, co dowodzi, że przy wyższym stężeniu proces dyfuzji prowadzi do stosunkowo szybkiego i równomiernego rozprzestrzenienia wodoru w całej pułapce.

W trzech modelach (1 500, 7 500 i 15 000 ppm) zaobserwowano początkowo duże zróżnicowanie stężeń wodoru pomiędzy portami, szczególnie wyraźne przy wyższych stężeniach, jednak w miarę upływu czasu następowało stopniowe wyrównywanie rozkładu gazu w pułapce – w Modelu I proces homogenizacji przebiegł szybko i niemal całkowicie

już w ciągu kilku godzin. W Modelach II i III wyrównanie następowało wolniej, ale po 24 godzinach również osiągnięto stan zbliżonej równowagi, co wskazuje na skuteczną dyfuzję wodoru w układzie i potwierdza, że czas potrzebny do pełnego ujednorodnienia rośnie wraz z początkowym stężeniem gazu.

W celu określenia zachowania lekkich węglowodorów w przestrzeni pułapki gazowej przeprowadzono testy modelowe z wykorzystaniem mieszaniny gazu wzorcowego DERE1, zawierającej po 1% wodoru, metanu, etanu, propanu i n-butanu.

Tabela 22. Wyniki pomiarów stężeń węglowodorów i wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazów w czasie

ROZKŁAD STĘŻENIA MIESZANINY WĘGLOWODORÓW I WODODU W PRZESTRZENI PUŁAPKI GAZOWEJ						
Gaz wzorcowy DERE1 (wodór – 1%, metan – 1%, etan – 1%, propan – 1%, n-butan – 1%)						
Godzina poboru próbki	Czas w godzinach od nastrzyku wzorca		Port 1	Port 2	Port 3	Port 4
10:00	1	etan	678	366	183	150
		metan	677	367	187	155
		propan	656	366	191	163
		butan	649	365	187	155
		wodór	392	204	119	70
11:00	2	etan	593	373	250	190
		metan	581	377	252	195
		propan	582	358	248	194
		butan	583	349	249	190
		wodór	334	255	182	127
12:00	3	etan	521	375	271	230
		metan	497	377	279	241
		propan	506	363	271	232
		butan	500	351	256	219
		wodór	418	385	327	281
13:00	4	etan	474	379	293	256
		metan	460	381	299	266
		propan	455	368	290	246
		butan	432	346	279	236
		wodór	258	243	225	170
14:00	5	etan	207	238	196	187
		metan	401	377	332	287
		propan	398	373	315	273
		butan	377	356	309	252
		wodór	188	170	170	173
19:00	10	etan	398	377	364	364
		metan	396	376	361	364
		propan	378	363	353	344
		butan	360	340	320	318

		wodór	215	222	186	214
		etan	387	391	393	382
		metan	378	389	388	385
9:00(24h)	24	propan	362	364	376	362
		butan	346	349	345	334
		wodór	189	234	219	244

Uzyskane wyniki wskazują, że w początkowej fazie eksperymentu (1–3 godziny od nastrzyku wzorca) stężenia węglowodorów wykazują wyraźny gradient w różnicy stężenia. Wraz z upływem czasu obserwuje się stopniowe wyrównywanie stężeń pomiędzy poszczególnymi portami, co świadczy o dyfuzji i mieszaniu się gazów w przestrzeni pułapki. Po 24 godzinach uzyskano niemal całkowite wyrównanie stężeń w całym układzie, co potwierdza homogenizację mieszaniny.

Całość rezultatów jednoznacznie pokazuje, że zarówno węglowodory od C1 do C4, jak i wodór, podlegają podobnemu procesowi redystrybucji w przestrzeni pułapki, przy czym tempo wyrównywania stężeń zależne jest od właściwości fizykochemicznych poszczególnych składników.

9.2 Modelowania komputerowe dyfuzji i akumulacji wodoru w układzie pułapkowym

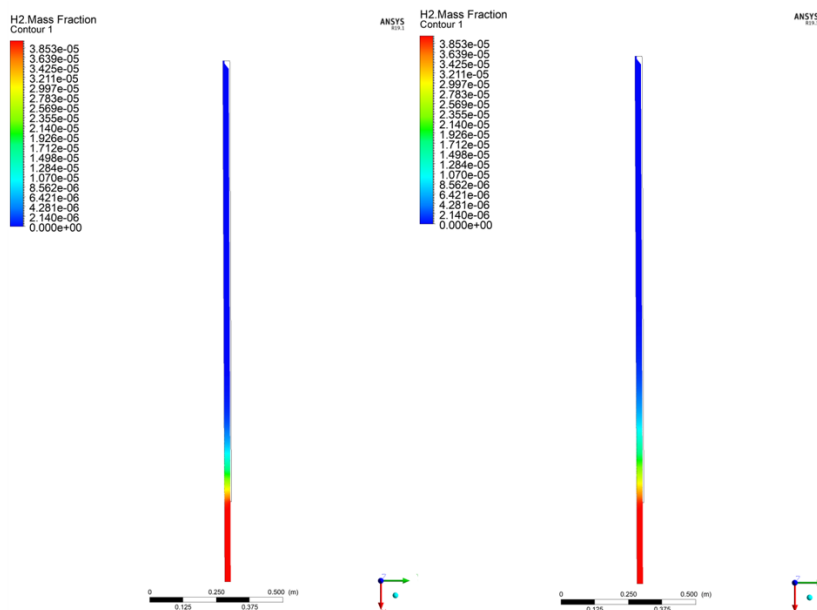
W celu szczegółowego zrozumienia dynamiki migracji i akumulacji wodoru w pułapce gazowej, przeprowadzono zaawansowane modelowanie komputerowe z wykorzystaniem oprogramowania ANSYS Fluent, bazującego na metodach obliczeniowej mechaniki płynów (CFD z ang. Computational fluid dynamics) na AGH na Wydziale Energetyki i Paliw w Katedrze Technologii Paliw – Zespół Modelowania i Optymalizacji Komputerowej. Symulacje objęły zachowanie mieszaniny wodoru i gazów glebowych w warunkach odpowiadających rzeczywistej pracy pułapki zainstalowanej w warstwie przypowierzchniowej. Model oparty został na analizie symetrycznego przekroju cylindrycznego pułapki, co umożliwiło optymalizację zasobów obliczeniowych przy zachowaniu precyzji odwzorowania procesów transportowych.

Przyjęto, że układ gazowy zachowuje się jak nieściśliwy gaz idealny, a gęstość wyznaczana jest równaniem stanu. Uwzględniono transport masy, pędu i energii, wykorzystując równania Naviera-Stokesa oraz równania przewodnictwa ciepła i dyfuzji

składników. Parametry termiczne, takie jak ciepło właściwe i przewodność cieplna, modelowano zgodnie z zasadami mieszania gazów idealnych, natomiast dyfuzyjność masowa oparta była na teorii kinetycznej. Mieszanina gazowa zawierała między innymi wodór, metan, etan, propan, butan, pentan, tlen, azot, dwutlenek węgla i parę wodną.

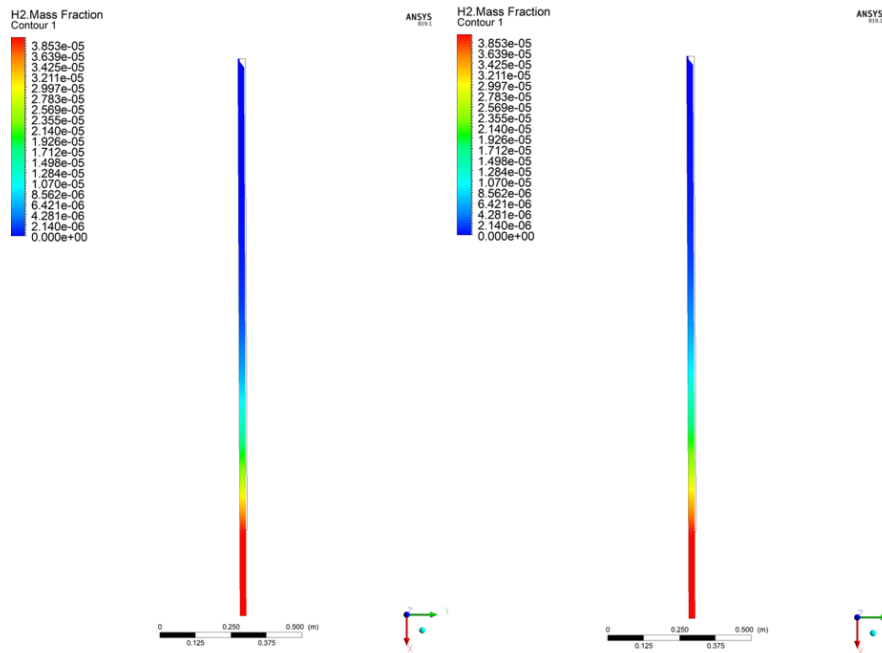
Na dolnej granicy geometrycznej pułapki zadano frakcje masowe wybranych gazów: propan (3×10^{-5}), etan (2×10^{-5}), metan (1.5×10^{-4}), wodór (4×10^{-5}) i butan (2×10^{-5}), co odzwierciedlało typowy skład gazów w strefie migracji. Górna granica modelu została przyjęta jako otwarta (warunek swobodnego wylotu), a oś symetrii pozwoliła na uproszczenie domeny obliczeniowej. Siatka numeryczna objęła pułapkę o długości 2 m (1,5 m w gruncie, 0,5 m nad powierzchnią) i średnicy wewnętrznej 34 mm. Poniższe modelowania obejmują zakresy czasowe (odpowiednio): 8 min, 30 min, 2 h, 4 h, 8 h oraz 10 h potwierdzając migrację analizowanych gazów w czasie względem wysokości pułapki gazowej.

Na podstawie analizy rozkładu ułamka masowego wodoru w przestrzeni pułapkowej (Rysunek 46) po 8 minutach (lewy panel) i po 30 minutach (prawy panel) obserwuje się wyraźną różnicę w zasięgu pionowego transportu gazu. W początkowej fazie (8 minut) podwyższone stężenia ograniczają się głównie do dolnej części pułapki, co wskazuje na intensywny, lecz jeszcze lokalny charakter dyfuzji. Obszar o największym nasyceniu wodorem pozostaje blisko granicy źródłowej, z wyraźnym gradientem spadku w kierunku górnej części.



Rysunek 46. Zmiana stężenia gazów w pułapce gazowej dla 8 oraz 30 minut [opracowano na: AGH Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw]

Po 30 minutach rozkład ułamków masowych wodoru wykazuje większą jednorodność, a strefa podwyższonego stężenia rozciąga się wyraźnie wyżej. Oznacza to, że proces dyfuzji zachodzi w sposób stabilny i postępujący, sukcesywnie nasycając kolejne warstwy objętości pomiarowej. Mimo to, wyraźne zróżnicowanie barw wskazuje, że pełna homogenizacja w pionie nie została jeszcze osiągnięta, co potwierdza obecność ograniczeń w pionowym transporcie wodoru, związanych zarówno z geometrią układu, jak i charakterem czynnika gazowego.

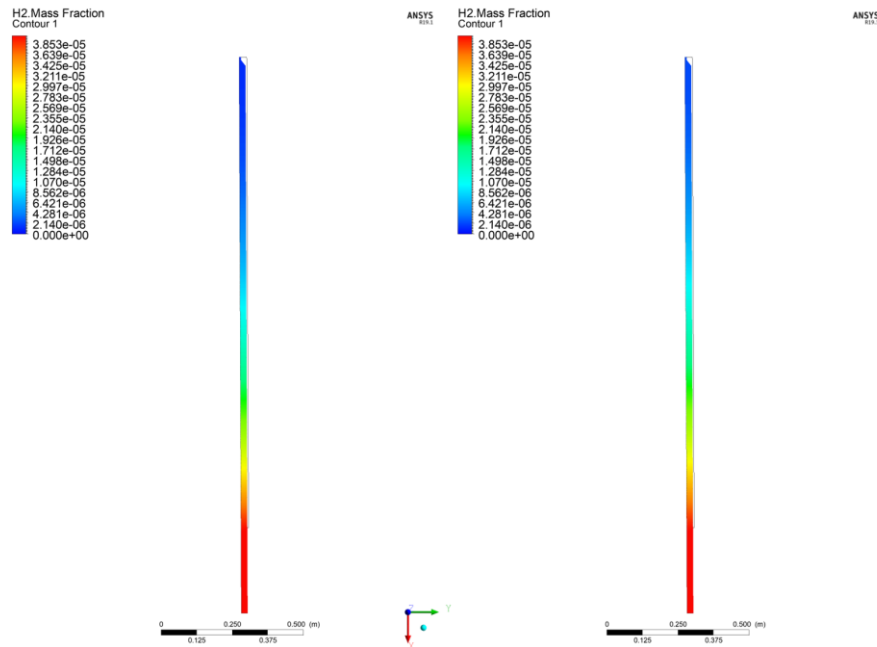


Rysunek 47. Zmiana stężenia gazów w pułapce gazowej dla 2 oraz 4 godzin
[opracowano na: AGH Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw]

Po dwóch godzinach symulacji (Rysunek 47- lewa strona) rozkład wodoru w przestrzeni pułapkowej staje się wyraźnie bardziej rozwinięty niż w poprzednich etapach czasowych. Obserwuje się dalszy wzrost stężenia w środkowej części pułapki oraz rozszerzenie strefy podwyższonych wartości ku górze. Obszar o wysokim nasyceniu wodorem osiąga większą wysokość, choć nadal zachowany jest stopniowy gradient stężeń, wskazujący na dominujący charakter dyfuzji.

Po czterech godzinach (Rysunek 47- prawa strona) proces nasycania pułapki wodorem wykazuje postępującą homogenizację w kierunku osi pionowej. Widoczny jest dalszy rozrost strefy zabarwionej na zielono-żółto, co oznacza osiągnięcie wyższych ułamków masowych także w górnych partiach układu. Mimo że najwyższe wartości nadal koncentrują się w dolnej i środkowej części modelu, to obecność wodoru na całej długości wskazuje na

systematyczne wyrównywanie gradientu i poprawę skuteczności transportu gazu w warunkach stacjonarnych. Wskazuje to na stabilne warunki rozprzestrzeniania się wodoru w czasie oraz potwierdza skuteczność przyjętych założeń modelowych.



Rysunek 48. Zmiana stężenia gazów w pułapce gazowej dla 8 oraz 10 godzin [opracowano na: AGH Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw]

Po ośmiu godzinach (Rysunek 48- lewa strona) od początku symulacji stężenie wodoru w przestrzeni pułapkowej wykazuje dalsze przesunięcie w górę układu, z jednoczesnym wyrównywaniem wartości w środkowej części modelu. Obszar nasycony wodorem ulega wyraźnemu rozszerzeniu, a zasięg stref o wysokim ułamku masowym obejmuje już niemal całą długość pułapki. Nadal jednak obserwowany jest istotny gradient pionowy, najwyższe wartości skupione są w dolnej części, zaś w górnej obecne są jeszcze obszary o niższym nasyceniu.

Po dziesięciu godzinach (Rysunek 48- prawa strona) rozkład wodoru staje się coraz bardziej jednorodny. W porównaniu z wcześniejszym etapem czasowym widoczne jest dalsze wyrównywanie stężenia w górnej partii, a wartości ułamka masowego osiągają tam poziomy zbliżone do centralnych i dolnych obszarów. Uzyskany rozkład wskazuje na zbliżanie się do stanu quasi-stacjonarnego, w którym tempo zmian stężenia maleje, a system zbliża się do pełnej dyfuzji wodoru w całym przekroju pułapki. Świadczy to o długoterminowej skuteczności procesu transportu gazu przy zachowaniu stabilnych warunków brzegowych.

W przeprowadzonym modelowaniu matematycznym uwzględniono pełen zestaw równań opisujących zachowanie ośrodka gazowego w przestrzeni pułapkowej, w tym równania bilansu masy, pędu (Naviera-Stokesa), energii oraz transportu składników. W analizie przyjęto, że medium przepływowe stanowi gaz doskonały, którego gęstość zmienia się zgodnie z równaniem stanu, niezależnie od ciśnienia. Właściwości fizyczne mieszaniny gazowej, takie jak przewodnictwo cieplne, lepkość dynamiczna oraz ciepło właściwe, obliczano na podstawie zasad obowiązujących dla idealnej mieszaniny gazów. Transport składników w układzie opisano za pomocą modelu dyfuzji molekularnej opartego na założeniach teorii kinetyczno-molekularnej. Powyższe podejście zapewnia realistyczne odwzorowanie procesów zachodzących w objętości pułapki, z uwzględnieniem sprzężenia termicznego, hydrodynamicznego oraz koncentracyjnego.

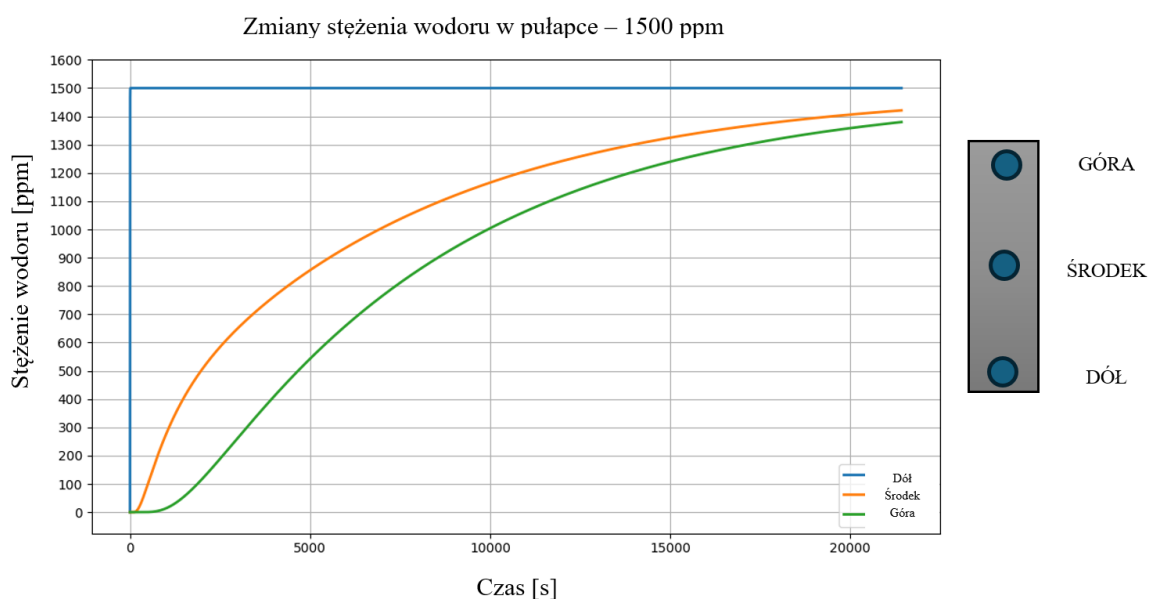
Zdefiniowano skład mieszaniny gazowej jako: wodór, metan, etan, propan, butan, pentan, dwutlenek węgla, azot, tlen oraz para wodna. W modelu przyjęto zróżnicowane warunki brzegowe, odzwierciedlające rzeczywiste uwarunkowania przestrzeni pułapkowej. Na dolnej granicy układu zadano ułamki masowe poszczególnych składników mieszaniny gazowej, między innymi wodoru (H_2 : 4×10^{-5}), metanu (CH_4 : $1,5 \times 10^{-4}$) oraz propanu (C_3H_8 : 3×10^{-5}), co odpowiada zdefiniowanemu źródłu emisji gazów z przypowierzchniowej strefy glebowej. Górna granica objętości obliczeniowej została opisana za pomocą warunku swobodnego wypływu, umożliwiającego niezakłócony transport gazów poza układ. Ściany boczne traktowano jako adiabatyczne, co oznacza brak wymiany ciepła z otoczeniem. Dodatkowo, ze względu na symetrię geometryczną modelowanej przestrzeni, wzdłuż osi pionowej przyjęto warunek symetrii, co pozwoliło na uproszczenie obliczeń przy zachowaniu istotnych cech przepływu.

Obliczenia numeryczne przeprowadzono z zastosowaniem metody objętości skończonych, co pozwoliło na stabilne i dokładne odwzorowanie rozkładu wielkości fizycznych w przestrzeni pułapkowej. W celu rozwiązania zagadnienia przepływu gazu nieściśliwego wykorzystano solver ciśnieniowy, zapewniający poprawną dystrybucję pola prędkości. Zastosowano sprzężenie równań transportu składników gazowych z równaniem energii, co umożliwiło uwzględnienie efektów sprzężonych, takich jak termodyfuzja i przewodnictwo cieplne. Dyskretyzacja drugiego rzędu, zastosowana zarówno dla składników mieszaniny, jak i dla pola temperatury, zapewniła wysoką dokładność odwzorowania gradientów, co było kluczowe dla prawidłowego uchwycenia zjawisk zachodzących wewnątrz układu.

MODEL I: 1 500 ppm

W ramach symulacji numerycznej przeanalizowano migrację wodoru w pułapce przy stężeniu domieszki wynoszącym 1500 ppm. Celem było określenie dynamiki pionowego transportu gazu nieadsorbującego w warunkach zbliżonych do środowiska geologicznego, z uwzględnieniem wpływu dyfuzji molekularnej oraz geometrii układu.

Z obserwacji wynika wyraźne zróżnicowanie przebiegu rozkładu stężeń wodoru w zależności od wysokości punktu pomiarowego w przestrzeni pułapkowej. Dolny punkt osiąga natychmiastowo maksymalne stężenie wodoru na poziomie 1500 ppm, co pozostaje w pełnej zgodności z przypisanymi uławkami masowymi na dolnej granicy modelu. Jednoznaczne nasycenie tej strefy potwierdza poprawność narzuconego warunku brzegowego oraz wskazuje na stabilne zachowanie się dolnej części pułapki jako kontrolowanego źródła gazu.



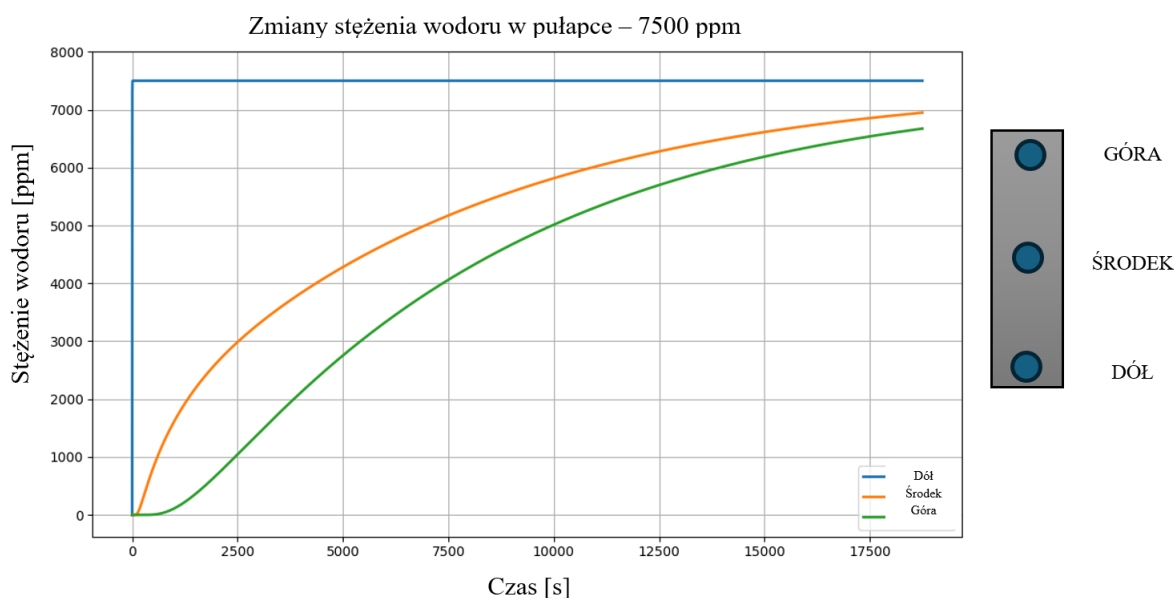
Rysunek 49 Modelowanie pionowego transportu wodoru w pułapce okresowej – stężenie 1500 ppm
[opracowano na: AGH Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw]

W przypadku punktu środkowego obserwuje się szybki wzrost stężenia wodoru w początkowej fazie symulacji (0–5000 s), po czym krzywa wyraźnie się wypłaszcza, zbliżając asymptotycznie do wartości granicznej. Przebieg ten jest charakterystyczny dla układów, w których dominuje dyfuzja molekularna, choć nie można wykluczyć udziału dodatkowych zjawisk, takich jak dyfuzja termiczna czy wpływ grawitacyjnego gradientu stężeń przy niskim przepływie masowym.

W punkcie górnym stwierdzono wyraźnie opóźnioną odpowiedź systemu oraz niższe końcowe stężenie wodoru, co sugeruje obecność skutecznej bariery transportowej w tej strefie. Może to wynikać z geometrii pułapki, kierunku transportu dyfuzyjnego oraz warunków brzegowych ograniczających swobodny przepływ gazu do górnej części przestrzeni pomiarowej.

MODEL II: 7 500 ppm

W tym wariantcie modelu okresowa pułapka została zasilona mieszaniną gazów z domieszką wodoru o stężeniu 7500 ppm. Układ geometryczny, warunki brzegowe i zastosowane równania pozostają zgodne z poprzednim modelem.



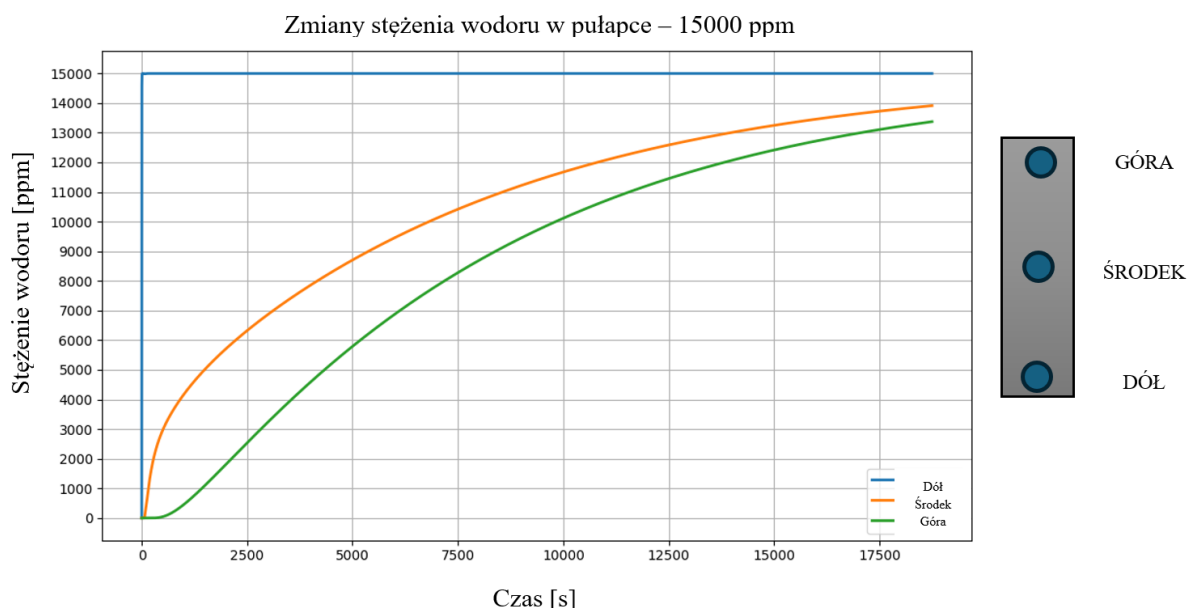
Rysunek 50. Modelowanie pionowego transportu wodoru w pułapce okresowej – stężenie 7500 ppm
[opracowano na: AGH Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw]

W dolnej części pułapki wodór osiąga natychmiastowo maksymalne stężenie na poziomie 7500 ppm, co potwierdza skuteczność przyjętego warunku brzegowego oraz funkcjonowanie tej strefy jako stabilnego źródła gazu. W części środkowej obserwuje się dynamiczny przyrost stężenia w początkowej fazie, który z czasem stopniowo wyhamowuje, zbliżając się do wartości zadanej. Przebieg ten sugeruje dominujący udział dyfuzji molekularnej w procesie transportu wodoru ku górze. Z kolei w górnej części pułapki widoczne jest wyraźne opóźnienie w pojawieniu się wodoru oraz łagodniejszy przyrost jego stężenia w czasie. Ostateczna wartość nie osiąga poziomu obserwowanego u źródła, co może świadczyć o utrzymującej się barierze transportowej i niedostatecznym wyrównaniu

gradientów stężenia na całej wysokości układu.

MODEL III: 15 000 ppm

Trzeci przypadek zakłada dwukrotnie wyższe stężenie wodoru w mieszaninie (15000 ppm). Pomimo identycznych warunków geometrycznych i numerycznych, tempo dyfuzji i rozkład gazu ulegają zauważalnej zmianie.



Rysunek 51. Modelowanie pionowego transportu wodoru w pułapce okresowej – stężenie 15000 ppm
[opracowano na: AGH Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw]

W modelu z wyższym stężeniem początkowym (15000 ppm) ponownie zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie dynamiki rozkładu wodoru w przestrzeni pułapkowej. W dolnej części układu stężenie wodoru ustala się natychmiastowo na poziomie 15000 ppm, co jest zgodne z przyjętym warunkiem brzegowym i potwierdza poprawność jego założenia. W części środkowej krzywa wzrostu stężenia wodoru wykazuje wyraźnie bardziej dynamiczny przebieg niż w przypadku modelu o niższym stężeniu początkowym (7500 ppm), co świadczy o silniejszym gradiencie stężeń i szybszym dążeniu układu do nasycenia. W górnej części pułapki, mimo wciąż widocznego opóźnienia w odpowiedzi, krzywa wzrostu staje się znacznie bardziej stroma. Po około 18000 sekundach stężenie wodoru w tej strefie osiąga poziom zbliżony do 13500 ppm, co jednoznacznie wskazuje na poprawioną skuteczność transportu pionowego oraz lepsze wyrównywanie gradientów w całej objętości pułapki.

Transport wodoru w pułapce okresowej zachodzi zgodnie z mechanizmem dyfuzji molekularnej, przy czym istotną rolę odgrywa gradient stężeń – im wyższe stężenie wejściowe, tym intensywniejszy i szybszy przepływ gazu ku górnym partiom pułapki. W przypadku wyższych stężeń domieszki (7500 i 15000 ppm) (Tabela 23) zaobserwowano wyraźnie szybsze nasycanie strefy środkowej i górnej, co przekłada się na zwiększoną czułość diagnostyczną systemu.

Tabela 23. Porównanie wyników otrzymanych w modelowaniu komputerowym dla modeli: 1 500 ppm, 7 500 ppm oraz 15 000 ppm

Parametr / Poziom	1 500 [ppm]	7 500 [ppm]	15 000 [ppm]
Stężenie dolne	1500 (stałe)	7500 (stałe)	15000 (stałe)
Tempo wzrostu – środek	szybkie → stabilne	szybsze	najszybsze
Tempo wzrostu – góra	opóźnione, wolne	opóźnione, ale szybsze	wyraźnie przyspieszone
Stężenie końcowe	ok. 1350 ppm	ok. 6700 ppm	ok. 13500 ppm
Czas osiągnięcia połowy stężenia	~2500 s	~2000 s	~1500 s

Szczególnie górna część pułapki okazała się najbardziej reaktywnym wskaźnikiem zmian, jej opóźniona, lecz jednoznaczna odpowiedź pozwala wiarygodnie ocenić obecność lub brak pionowej migracji gazu przez cały przekrój instalacji. Z przemysłowego punktu widzenia pułapki okresowe stanowią użyteczne narzędzie monitoringu migracji gazów nieadsorbujących, takich jak wodór, w środowiskach geoinżynierskich między innymi wokół kawern solnych, podziemnych magazynów gazu, barier geologicznych oraz instalacji CCS i systemów magazynowania wodoru w formacjach podziemnych. Zaletą systemu jest możliwość kalibracji poprzez dobór stężenia domieszki: wyższe poziomy pozwalają na szybkie wykrycie ewentualnych przecieków, natomiast niższe umożliwiają długoterminowe testy bez istotnej ingerencji w środowisko.

Symulacje modelowe pozwoliły na analizę wpływu warunków atmosferycznych (temperatura, wilgotność, ciśnienie) na dyfuzję wodoru i pozostałych składników mieszaniny, a także umożliwił ocenę efektywności konstrukcji pułapki w ograniczaniu strat gazu. Szczególną uwagę poświęcono analizie warstw przyściennych, gradientów temperatury oraz interakcji pomiędzy lekkimi i ciężkimi frakcjami gazowymi. Model posłużył również jako narzędzie do optymalizacji geometrii pułapki i doboru materiałów, wspierając dalszy rozwój systemów monitoringu środowiskowego dla podziemnych

magazynów wodoru.

Przeprowadzone symulacje potwierdziły stabilność temperaturową i wilgotnościową wewnątrz pułapki wynikającą z izolacyjnych właściwości PP oraz zakotwiczenia konstrukcji w glebie na odpowiednią głębokość, co sprzyja precyzyjnemu monitorowaniu gazów. Wyniki symulacji pozwoliły na wstępną ocenę efektywności pomiarowej próbek gazu z prototypu.

10. SIATKA POBORU PRÓB DO BADAŃ OKRESOWYCH MONITORINGU ŚRODOWISKOWEGO

W ramach kompleksowego monitoringu środowiskowego kawernowych podziemnych magazynów gazu, kluczowe znaczenie ma właściwe zaprojektowanie i wdrożenie siatki piezometrycznej. Siatka ta stanowi zbiór przestrzennie rozmieszczonych punktów pomiarowych, służących do okresowego poboru próbek gazów glebowych i oznaczania ich składu chemicznego, w tym przede wszystkim obecności wodoru, metanu oraz innych związków lotnych.

Celem funkcjonowania siatki poboru prób jest nie tylko bieżący nadzór nad możliwymi emisjami gazu do warstw przypowierzchniowych i atmosfery, ale przede wszystkim umożliwienie identyfikacji kierunków i intensywności migracji gazowej, w tym wskazanie miejsc wzmożonego wydzielania gazów związanych z nieuszczelnnością kawern, odwiertów lub infrastruktury przesyłowej. Dodatkowo siatka pozwala na ocenę wpływu prowadzonej działalności magazynowej na środowisko gruntowe w strefie buforowej obiektu.

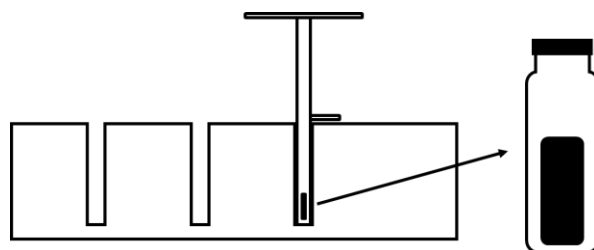
Wyznaczenie pierwotnego tła zerowego

W każdym obiekcie objętym monitoringiem kawernowym niezbędne jest wyznaczenie tła pierwotnego, również zwanego zerowym, czyli określenie wartości stanu wyjściowego składu gazowego przypowierzchniowych warstw gleby przed rozpoczęciem napełniania kawern gazem. Tło pierwotne stanowi punkt odniesienia dla wszystkich późniejszych analiz porównawczych i jest nieodzownym elementem umożliwiającym odróżnienie emisji naturalnych na przykład metanu biogenego od emisji technologicznych mogących wynikać z ewentualnych nieuszczelnności instalacji. Wyznaczenie tła pierwotnego realizowane jest poprzez pobór próbek gleby bezpośrednio do szklanych fiolek, pobranych z rozmieszczonych w regularnej siatce punktów pomiarowych z możliwością zagęszczenia tych punktów w okolicach głowic otworów.

Pobieranie próbek gruntu

W celu analizy składu gazowego warstw przypowierzchniowych próbki gruntu pobierane są z głębokości około 1,5 m (Rysunek 52). Materiał badawczy przyjmuje postać cylindrycznych rdzeni o wysokości 3–4 cm, które umieszczane są w szklanych fiolkach o całkowitej objętości około 21 cm³. W celu zachowania pierwotnego składu gazowego

próbki są hermetycznie kapslowane, co minimalizuje ryzyko zanieczyszczenia oraz zapobiega wymianie gazów z otoczeniem.



Rysunek 52. Idea poboru próbki gleby do analizy tła pierwotnego w celu posadowienia pułapek gazowych

Transport i analiza laboratoryjna

Zabezpieczone próbki transportowane są do laboratorium w warunkach eliminujących wpływ czynników zewnętrznych na ich skład chemiczny. Następnie materiał poddawany jest desorpcji termicznej na chromatografie gazowym z dedykowaną przystawką typu Headspace, podczas której, w kontrolowanych warunkach temperaturowych, następuje uwolnienie zawartych w nich gazów. Skład chemiczny uwolnionych gazów określany jest metodami analitycznymi, co pozwala na ilościową i jakościową charakterystykę gazów obecnych w próbce. Wyniki tej analizy wykorzystywane są do wyznaczenia wartości pierwotnego tła gazowego, stanowiącej punkt odniesienia w dalszych badaniach monitoringowych.

Instalacja pułapek gazowych i monitoring okresowy

W miejscu poboru próbek instalowane są pułapki gazowe, umożliwiające długoterminowy monitoring zmian składu gazowego w gruncie. Próbki gazów pozyskiwane z pułapek poddawane są cyklicznym analizom laboratoryjnym, co pozwala na określenie dynamiki emisji gazów oraz identyfikację potencjalnych zagrożeń środowiskowych związanych z procesami magazynowania wodoru w podziemnych strukturach geologicznych.

Wykrywanie stref migracji gazu i adaptacja siatki pomiarowej

Na podstawie danych uzyskanych z siatki piezometrycznej możliwa jest identyfikacja stref o podwyższonej intensywności migracji gazów w przypowierzchniowych warstwach gleby. Szczególnym nadzorem należy objąć obszary potencjalnie newralgiczne, to jest okolice głowic otworów wiertniczych i eksploatacyjnych, miejsca kontaktu kawerny

z systemem rurociągów, obszary zidentyfikowanych anomalii geologicznych (uskoki, pęknięcia strukturalne), oraz rejon, gdzie w przeszłości stwierdzono podwyższone stężenia gazów lub ciśnienia porowego.

W przypadku wykrycia znaczących odchyłeń od tła pierwotnego lub pojawienia się nowych źródeł emisji, należy zagęścić siatkę pomiarową, zwiększając liczbę punktów poboru próbek w rejonach objętych nieprawidłowościami. Taka adaptacyjna strategia pozwala na szybką lokalizację źródła nieszczelności oraz skuteczne podjęcie działań korygujących.

Znaczenie dla bezpieczeństwa eksploatacyjnego i środowiskowego

Siatka piezometryczna pełni rolę nie tylko narzędzia badawczego, ale również elementu systemu wczesnego ostrzegania, umożliwiającego bieżące śledzenie zmian w składzie gazowym warstw przypowierzchniowych. Umożliwia to precyzyjne zarządzanie ryzykiem związanym z eksploatacją kawern, wykrywaniem nieszczelności oraz oceną skuteczności działań uszczelniających i naprawczych.

Z technicznego punktu widzenia, pułapka gazowa powinna być wykonana z materiałów o niskiej przenikalności dla wodoru i wysokiej odporności chemicznej, takich jak polipropylen zbrojony włóknem szklanym lub węglowym, ewentualnie stal nierdzewna. Kluczowe elementy konstrukcyjne, jak głowice pomiarowe z portami septowymi i odpowietrzającymi, muszą umożliwiać precyzyjny, szczelny pobór prób gazowych oraz zachowanie stabilnych warunków ciśnieniowych w trakcie analizy.

Wnioskiem z prowadzonych badań jest konieczność każdorazowego projektowania siatki piezometrycznej w sposób elastyczny i dostosowany do specyfiki danego obiektu kawernowego, z uwzględnieniem zarówno warunków geologicznych, jak i historycznych danych eksploatacyjnych. Tylko takie podejście gwarantuje pełną kontrolę nad procesami migracyjnymi gazów oraz spełnienie wymogów środowiskowych i bezpieczeństwa eksploatacji.

10.1 Tło gazowe

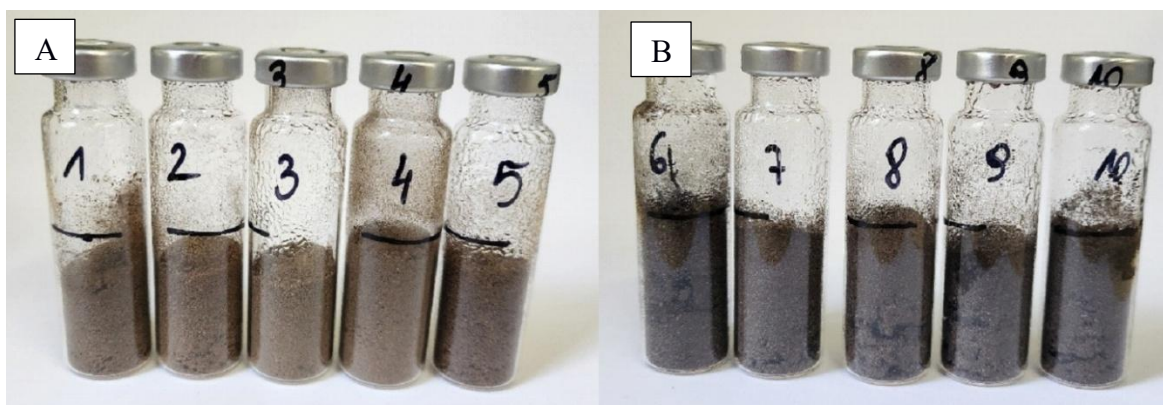
Badanie tła gazowego pobranej gleby z miejsc planowanego posadowienia pułapek gazowych do monitoringu środowiskowego, w przypadków magazynów na paliwa takie jak LPG, ropa naftowa czy paliwa z domieszką wodoru, stanowi kluczowy etap

przygotowawczy, mający na celu określenie naturalnego stanu środowiska gruntowego przed rozpoczęciem eksploatacji. Analizie poddaje się próbki gleby w zakresie obecności lotnych związków organicznych oraz gazów takich jak metan, który może występować naturalnie jako efekt rozkładu materii organicznej, jak również być wynikiem wcześniejszej działalności antropogenicznej. Uzyskane wyniki stanowią istotny punkt odniesienia tak zwany tło środowiskowe, dla późniejszych badań okresowych, pozwalając na ocenę, czy i w jakim stopniu działalność magazynowa wpływa na stan środowiska gruntowego. Dzięki temu możliwe jest rozróżnienie ewentualnych przyszłych zanieczyszczeń pochodzących z instalacji od tych, które miały charakter naturalny lub istniały w danym miejscu już wcześniej. Badanie tła gazowego stanowi zatem nie tylko element oceny środowiskowej, ale również ważne narzędzie kontrolne i diagnostyczne w kontekście bezpieczeństwa ekologicznego i eksploatacyjnego instalacji.

Analiza próbek gruntu

Podczas analizy próbek gruntu pod kątem składu gazowego, istotnym wyzwaniem analitycznym okazuje się obecność wilgoci w próbkach. Gleba, nawet po pobraniu i odpowiednim przechowywaniu, często zawiera znaczną ilość wody, która może wpływać na jakość i powtarzalność wyników. W przypadku zastosowania techniki analizy z użyciem przystawki typu headspace (HS) sprzężonej z chromatografem gazowym, próbki są podgrzewane do temperatury 70 w komorze termostatowanej, w linii transferowej temperatura ta wzrasta do 150°C. W takich warunkach wilgoć obecna w glebie oraz kondensująca się na ściankach fiolek analitycznych może zaburzać równowagę fazową w układzie próbka–gaz nośny. Może to skutkować zarówno obniżeniem czułości detekcji niektórych składników lotnych, jak i interferencjami sygnałów analitycznych w wyniku wprowadzania pary wodnej do układu chromatograficznego. Z tego względu istotne jest odpowiednie przygotowanie próbek, a także rozważenie wpływu wilgotności jako potencjalnego czynnika zakłócającego wyniki analizy tła gazowego.

W ramach optymalizacji warunków analizy tła gazowego gleby, przeprowadzono badania mające na celu redukcję wpływu wilgoci obecnej w próbkach (Rysunek 53). W tym celu wykorzystano dwa rodzaje środków osuszających: sita molekularne oraz chlorek wapnia (CaCl₂). Przed dodaniem do próbek, oba sorbenty zostały wyprażone w temperaturze 250°C przez 2 godziny w celu usunięcia zaadsorbowanej wcześniej wilgoci i aktywacji ich powierzchni sorpcyjnej.



Rysunek 53. Analiza zróżnicowanych typów gleb z wybranych obszarów: A) tereny piaszczyste od 1-5, B) tereny z występowaniem czarnoziemu od 6-10

Do każdej z próbek gleby dodawano naważki sorbentów w trzech różnych poziomach: 0,5 g, 1,0 g oraz 1,5 g (Rysunek 54). Dla każdego poziomu przygotowano osobne próbki z dodatkiem chlorku wapnia oraz osobne z dodatkiem sit molekularnych. Dodatkowo przygotowano próbę ślepą (kontrolną) bez dodatku środka osuszającego. Wszystkie próbki poddano suszeniu w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez 1 godzinę, co odpowiada warunkom temperaturowym zastosowanym później w przystawce headspace chromatografu gazowego.



Rysunek 54. Testy laboratoryjne usuwania wilgoci z próbek z wykorzystaniem sit molekularnych i chlorku wapnia w różnych proporcjach

Analiza wyników wykazała, że chlorek wapnia skutecznie redukował zawartość wilgoci w próbkach na wszystkich trzech poziomach dodatku. Działanie sit molekularnych okazało się mniej efektywne, mimo zastosowania wyprażania, w próbkach z ich dodatkiem nadal obserwowano obecność wilgoci



Rysunek 55. Wyniki testów próbek gleby oraz potwierdzenie skuteczności odwilgacania z wykorzystaniem chlorku wapnia (wizualna ocena)

(Rysunek 55). Dane uzyskane z pomiarów jednoznacznie wskazują na wyższą efektywność chlorku wapnia w eliminowaniu wilgoci z prób gruntowych w warunkach badania. Wyniki te zostały zestawione w tabeli porównawczej, ilustrującej wpływ rodzaju i ilości sorbentu na zawartość wody w analizowanych próbkach.

11. ANALIZA PRÓBEK GAZU METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Chromatografia została zapoczątkowana na początku XX wieku przez Michała Cwietta jako metoda rozdzielania barwników roślinnych, jednak jej znaczenie szybko wykraczało poza laboratoria biologiczne. W latach 50. i 60. XX wieku technika ta, dzięki opracowaniu chromatografii gazowej (GC, z ang. gas chromatography) i cieczowej (HPLC), zyskała kluczowe znaczenie w analizie chemicznej procesów przemysłowych, szczególnie w sektorze petrochemicznym i farmaceutycznym[84]. Wraz z rozwojem detektorów, takich jak TCD, FID czy MS, chromatografia stała się niezastąpionym narzędziem do precyzyjnej kontroli jakości produktów oraz monitorowania emisji gazów i zanieczyszczeń w środowisku. Obecnie stanowi podstawowy element systemów nadzoru w zakładach chemicznych, oczyszczalniach ścieków oraz instalacjach wodorowych, gdzie wymagana jest analiza składu i czystości gazów na poziomie śladowym. Jej rozwój odzwierciedla wzrost wymagań wobec bezpieczeństwa procesowego i ochrony środowiska.

11.1 Chromatografia gazowa – podstawy metody i zastosowań analitycznych

Chromatografia gazowa od wielu lat znajduje zastosowanie w monitoringu środowiskowym. W kontekście analizy gazów glebowych, technika ta pozwala na oznaczanie lotnych związków organicznych (VOC, z ang. volatile organic compounds), węglowodorów nasyconych i nienasyconych na przykład metanu, etanu, propanu, butenu, a także gazów nieorganicznych – takich jak wodór, azot, tlen czy dwutlenek węgla [85], [86]. W przypadku analiz prowadzonych in situ lub w warunkach terenowych, próbki są zazwyczaj pobierane do specjalnych pojemników lub worków gazowych, a następnie wprowadzane do chromatografu gazowego w laboratorium. Istotną rolę odgrywa tu detekcja wodoru, który ze względu na swoje właściwości (niska masa, wysoka lotność, brak adsorpcji) stanowi szczególne wyzwanie. Detektory TCD mogą być wykorzystywane do oznaczania wodoru, jednak wymagają stabilnych warunków i odpowiedniego kalibrowania.

Zastosowanie chromatografii gazowej do monitoringu gazów w glebie odgrywa istotną rolę w ocenie stanu środowiska oraz bezpieczeństwa instalacji przemysłowych.

Technika ta umożliwia skuteczne wykrywanie wycieków z instalacji gazowych i przemysłowych, co ma kluczowe znaczenie dla zapobiegania zagrożeniom ekologicznym i wybuchowym. Chromatografia gazowa znajduje również zastosowanie w analizie emisji gazów pochodzących z obszarów składowania odpadów lub magazynowania gazów, umożliwiając kontrolę potencjalnych źródeł zanieczyszczeń. Dodatkowo służy do monitorowania tła gazowego w celach środowiskowych i geologicznych, co wspomaga badania dotyczące dynamiki gazów w glebie oraz ich wpływu na jakość środowiska [87].

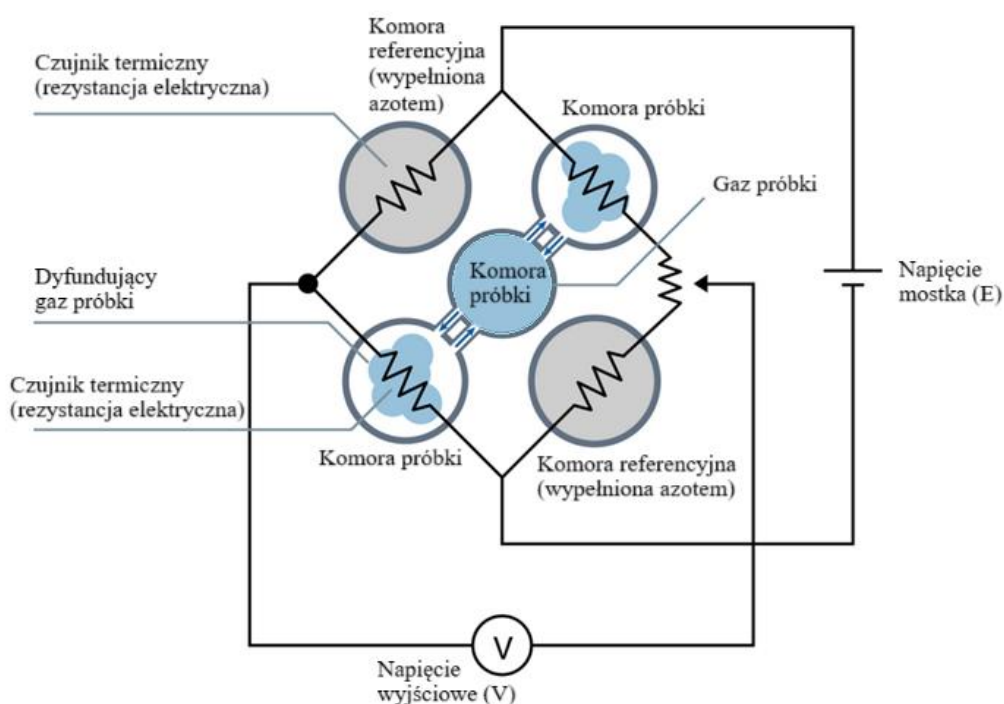
W ramach niniejszej pracy doktorskiej chromatografia gazowa stanowi podstawową metodę analityczną umożliwiającą ilościowe i jakościowe oznaczanie gazów pobieranych z gleby przy pomocy autorskiej pułapki gazowej. Głównym celem tych analiz jest identyfikacja obecności i stężenia wodoru oraz węglowodorów, mogących świadczyć o nie szczelności kawernowych podziemnych magazynów gazu lub procesach migracji gazów w środowisku przypowierzchniowym. W szczególności chromatografia gazowa umożliwia wykrywanie śladowych ilości wodoru, które zostały zebrane w pułapce w ramach kontrolowanego cyklu akumulacyjnego, co pozwala na bardzo precyzyjne analizy nawet przy bardzo niskich stężeniach. Dzięki wysokiej rozdzielczości metody możliwe jest skuteczne rozdzielanie wodoru od innych składników atmosfery glebowej, takich jak metan czy tlen, co ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wiarygodnych wyników [88]. Chromatografia gazowa pozwala również na prowadzenie analiz porównawczych pomiędzy różnymi lokalizacjami i typami gleby, umożliwiając identyfikację przestrzennych różnicowań w składzie gazowym. Dodatkowo technika ta znajduje zastosowanie w ocenie zmian składu gazowego w czasie poprzez monitoring cykliczny, co pozwala śledzić dynamikę procesów zachodzących w glebie. Jej zastosowanie w niniejszej pracy ma charakter zarówno poznawczy dla rozwoju metodyki oznaczeń, jak i praktyczny, dostarczając danych kluczowych dla oceny szczelności podziemnych struktur geologicznych przeznaczonych do magazynowania gazów energetycznych.

W przeprowadzonych badaniach chromatograficznych zastosowano dwa typy detektorów:

- detektor jonizacji płomieniowej,
- detektor przewodnictwa cieplnego.

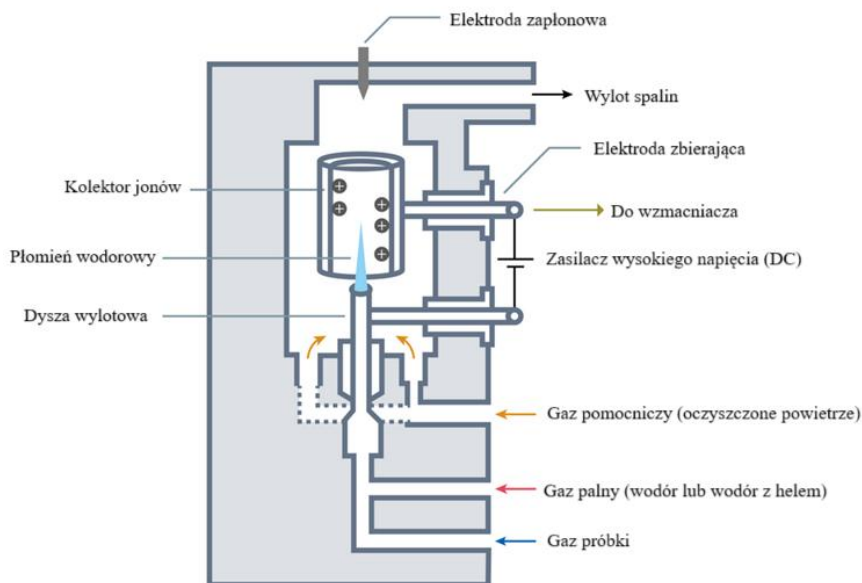
Każdy z nich pełnił odmienną funkcję analityczną, umożliwiając precyzyjne oznaczenie poszczególnych składników mieszanin gazowych występujących w próbkach glebowych.

Detektor TCD (Rysunek 56) działa na zasadzie pomiaru zmian przewodnictwa cieplnego gazów opuszczających kolumnę chromatograficzną. Jako detektor uniwersalny, TCD pozwala na wykrycie zarówno wodoru, jak i azotu, helu czy dwutlenku węgla [85]. Ze względu na wysokie przewodnictwo cieplne wodoru, detektor ten jest szczególnie przydatny w jego oznaczaniu. TCD charakteryzuje się dobrą stabilnością i możliwością pracy bez konieczności stosowania palnych gazów, co czyni go odpowiednim do analizy niskostężeniowych gazów nieorganicznych w próbkach środowiskowych.



Rysunek 56. Podstawowa budowa (układ mostkowy) i zasada działania analizatora gazowego z wykorzystaniem detektora przewodnictwa cieplnego [Źródło: opracowanie własne na podstawie www.horiba.com]

Detektor FID (Rysunek 56), z kolei, wykorzystywany jest przede wszystkim do analizy związków organicznych – głównie węglowodorów. Działa poprzez spalanie próbki w strumieniu wodoru i powietrza, co prowadzi do jonizacji związków zawierających atomy węgla. Powstały sygnał elektryczny jest proporcjonalny do liczby jonów, a tym samym do stężenia związków organicznych w próbce. Detektor FID cechuje się wysoką czułością, niskim poziomem szumu oraz szerokim zakresem liniowości, co czyni go idealnym narzędziem do ilościowej analizy gazów glebowych zawierających metan, etan, propan i inne lekkie węglowodory.



Rysunek 57. Budowa i zasada działania analizatora gazowego z wykorzystaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego
 [Źródło: opracowanie własne na podstawie www.horiba.com]

Zastosowanie obu detektorów w jednym układzie analitycznym umożliwiło kompleksową charakterystykę składu badanych próbek gazów glebowych, obejmując zarówno składniki nieorganiczne, na przykład wodór, jak i organiczne węglowodory nasycone. Takie podejście zwiększa dokładność i wiarygodność otrzymanych wyników oraz pozwala na pełniejszą interpretację procesów mikrobiologicznych i biogeochemicznych zachodzących w środowisku glebowym.

W analizach chromatograficznych zastosowano wysokiej czystości gazy techniczne, niezbędne do prawidłowego działania układu rozdzielczego i detekcyjnego. Gazem nośnym był azot BIP (z ang. Baseline Instrument Purity), charakteryzujący się czystością ($\geq 99,999\%$) oraz śladową zawartością zanieczyszczeń takich jak tlen i wilgoć, dzięki zintegrowanym filtrującym wkładom oczyszczającym w butli. Zapewnia to stabilne tło analityczne oraz minimalizuje ryzyko zakłóceń sygnału w detektorze detektor przewodnictwa cieplnego.

Do zasilania detektora jonizacji płomieniowej wykorzystano wodór ($\geq 99,999\%$) jako gaz palny oraz syntetyczne powietrze jako utleniacz. Wysoka czystość wodoru była kluczowa dla utrzymania stabilnego płomienia oraz uzyskania niskiego poziomu szumu tła, co bezpośrednio przekłada się na czułość detekcji związków organicznych. Odpowiedni dobór i czystość gazów miały istotne znaczenie dla jakości analizy chromatograficznej, zapewniając powtarzalność wyników oraz ochronę kolumny i detektorów przed degradacją.

11.1.1 Mieszanki gazów specjalnych

W celu opracowania i walidacji metody analitycznej chromatografii gazowej zastosowano specjalnie przygotowane mieszaniny gazów wzorcowych o precyzyjnie dobranych stężeniach. Skład ilościowy poszczególnych komponentów został zaprojektowany tak, aby umożliwić ocenę czułości, powtarzalności, selektywności oraz zakresu liniowości metody.

Jedną z podstawowych mieszanin była mieszanina DERE1, zawierająca pięć składników w równych stężeniach- 1% każdy: wodór, metan, etan, propan i n-butan. Taka kompozycja służyła do wstępnej kalibracji oraz oceny rozdzielczości kolumny i skuteczności detekcji poszczególnych gazów. W dalszym etapie zastosowano mieszaniny KAFDU, zawierające składniki o zróżnicowanych stężeniach: wodór (1%), n-butan (2%), propan (2%), etan (5%) oraz metan (10%). Umożliwiło to dokładne odwzorowanie warunków analitycznych, w których występują zarówno śladowe, jak i główne składniki próbki. Dla oceny dokładności i powtarzalności oznaczeń zastosowano również mieszaninę KAFD6, zawierającą wodór i metan w równych stężeniach 5%, co pozwalało na porównanie odpowiedzi sygnału dla gazów o podobnych właściwościach fizykochemicznych, oraz potwierdzenie poszczególnych czasów retencji.

Stosowanie gazów specjalnych o certyfikowanej czystości i znanych stężeniach (Tabela 24) w różnych układach ilościowych pozwoliło na kompleksowe opracowanie metody analitycznej. Mieszaniny te umożliwiły również testowanie działania systemu chromatograficznego w różnych trybach pracy, w tym przy zastosowaniu różnych ustawień splitu czyli podziału próbki poprzez rozcieńczenie jej strumienia i parametrów przepływu.

Tabela 24. Skład mieszanin wzorcowych użytych w badaniach

DERE1	wodór – 1%, metan – 1%, etan – 1%, propan – 1%, n-butan – 1%
KAFDU	wodór – 1%, metan – 10%, etan – 5%, propan – 2%, n-butan – 2%
KAFD6	wodór – 5%, metan – 5%
DE69W	wodór – 10%

Próbka zostaje poddana analizie poprzez automatyczny pobór w przystawce typu Headspace, a następnie za pomocą linii transferowej skierowana zostaje na system kolumn (Tabela 25) wejściem (IN). Na początku kierowana jest na kolumnę z sitami molekularnymi (SM), gdzie lekkie gazy, takie jak wodór przechodzą szybko i są wykrywane przez detektor przewodnictwa cieplnego. Następnie, po przełączeniu układu, pozostała część próbki,

zawierająca głównie węglowodory, trafia na kolumnę Q-Plot (PR). Następuje ich rozdział oraz analiza przy użyciu detektora jonizacji płomieniowej.

Tabela 25. Ścieżka przepływu próbki przez układ kolumn

Etap	Ścieżka przepływu	Co się dzieje
1. Wejście próbki	IN → Sita Molekularne (SM)	Cała próbka przechodzi na SM
2. Lekkie składniki	SM → TCD	Wodór wykrywany przez TCD
3. Przełączenie	SM → Q-Plot (PR) → FID	Węglowodory kierowane do FID

11.2 Przygotowanie sprzętu i materiałów

W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy Shimadzu GC-2010 Plus (Rysunek 58) sterowanym za pomocą oprogramowania LabSolutions GC, które zapewnia pełną kontrolę nad parametrami pracy urządzenia, jak również automatyczne zbieranie, przetwarzanie i archiwizację danych chromatograficznych.

Oprogramowanie LabSolutions GC umożliwiło między innymi tworzenie sekwencji pomiarowych, kalibrację na podstawie wzorców, automatyczną integrację pików oraz obliczanie stężeń analitów. Dzięki zaawansowanym funkcjom obróbki danych oraz przejrzystemu interfejsowi użytkownika możliwe było uzyskanie wysokiej powtarzalności i wiarygodności wyników. System wspierał również dokumentację zgodną z wymaganiami jakościowymi (GMP), co jest istotne w kontekście badań laboratoryjnych o charakterze naukowym i przemysłowym.

Wykorzystanie aparatury Shimadzu wraz z dedykowanym oprogramowaniem pozwoliło na skuteczną analizę próbek, zapewniając wysoką czułość detekcji, dokładność rozdziału składników oraz pełną kontrolę nad przebiegiem procesu chromatograficznego

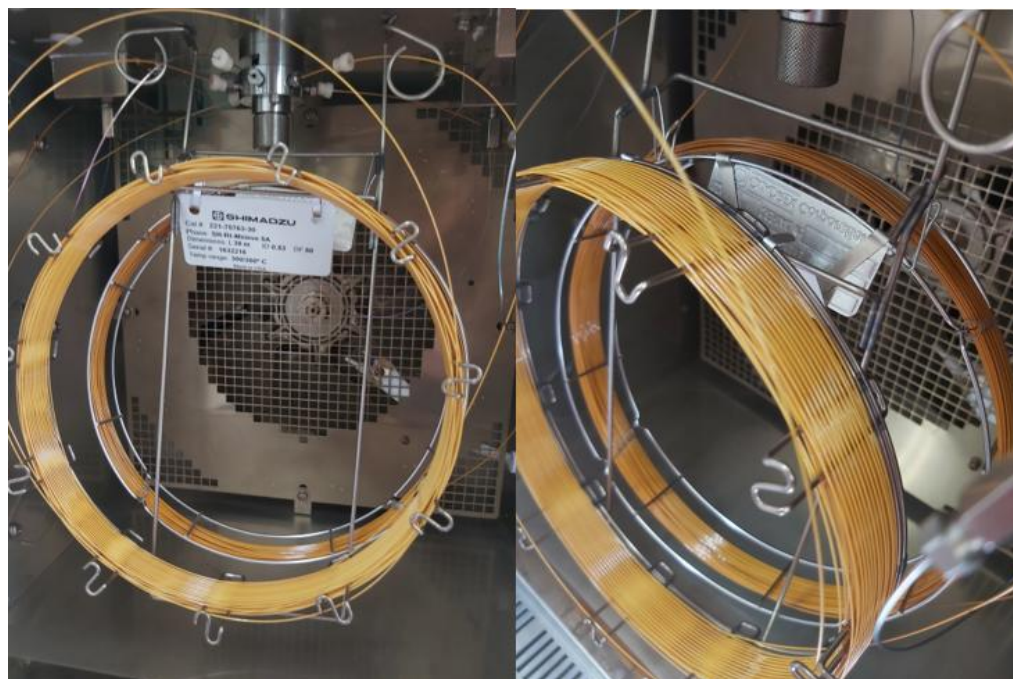


Rysunek 58. Układ chromatograficzny z detektorami typu FID i TCD oraz przystawką Headspace

Kolumna HaySep Q (Tabela 26) wypełniona jest polimerową fazą stacjonarną, która jest często wykorzystywana do rozdzielania trwałych gazów, takich jak dwutlenek węgla (CO₂), podtlenek azotu (N₂O), acetylen (C₂H₂) oraz siarkowodór (H₂S), a także lekkich węglowodorów z zakresu C1–C5. Kolumny typu PLOT (z ang. Porous Layer Open Tubular) wykorzystywane są w analizie gazów, szczególnie tam, gdzie próbki mają postać gazową i wymagają uzyskania dobrej rozdzielczości dla małych cząsteczek. Typowymi zastosowaniami tego typu kolumn są analizy przemysłowe, środowiskowe, a także badania biogazu, gazów fermentacyjnych i paliwowych.

Tabela 26. Kapilarna kolumna z krzemionki zespolonej - wybrane parametry

Parametr	Wartość / Opis
Typ kolumny	Kapilarna kolumna z krzemionki zespolonej (Fused Silica Capillary Column)
Powłoka stacjonarna	HaySep Q PLOT
Długość kolumny	30 metrów
Średnica wewnętrzna (I.D.)	0,53 mm
Grubość warstwy fazy stacjonarnej	30 μm
Typ fazy stacjonarnej	PLOT (Porous Layer Open Tubular) z HaySep Q (polimer porowaty, typowo do analiz lekkich gazów i węglowodorów C1–C5)
Numer katalogowy	PLT-Q-30V



Rysunek 59. Kapilarna kolumna z krzemionki zespolonej oraz Porowata kolumna kapilarna PLOT w układzie równoległym

Tabela 27. Sita molekularne - wybrane parametry

Parametr	Wartość / Opis
Producent	Shimadzu
Model	SH-Rt-MSieve 5A
Typ kolumny	Porowata kolumna kapilarna PLOT (Porous Layer Open Tubular)
Faza stacjonarna	Sito molekularne 5A (Molecular Sieve 5A)
Długość kolumny	30 metrów
Średnica wewnętrzna (I.D.)	0,53 mm
Grubość warstwy fazy stacjonarnej	50 µm (df – film thickness)
Zakres temperatur roboczych	Maks. 300 °C (stała i chwilowa)

Tabela 28. Parametry autosamplera typu Headspace – wybrane parametry

Parametr w programie	Wartość	Znaczenie
HSS Oven Te	70 °C	Temperatura pieca
HSS Sample	150 °C	Temperatura próbki
HSS Transfer	150 °C	Temperatura przewodu transferowego

Tabela 29. Parametry nastrzyku próbki

Parametr w programie	Wartość	Znaczenie
SPL1 Temper	150 °C	Temperatura splittera/iniektora
SPL1 Pressur	62.1 kPa	Ciśnienie w iniektorze
Total Flow	13.7 mL/min	Całkowity przepływ gazu nośnego
Purge Flow	1.0 mL/min	Przepływ do oczyszczania splittera
Primary Press	517 kPa	Główne ciśnienie gazu nośnego

Tabela 30. Detektor płomieniowo-jonizacyjny

Parametr w programie	Wartość	Znaczenie
FID1 Temper	250 °C	Temperatura detektora
FID1 Makeup	22.0 mL/min	Gaz pomocniczy (zwykle azot)
FID1 H2 Flow	40.0 mL/min	Przepływ wodoru do płomienia
FID1 Air Flow	399.8 mL/min	Przepływ powietrza do płomienia

Tabela 31. Drugi detektor termo konduktometryczny

Parametr w programie	Wartość	Znaczenie
TCD1 Temper	250 °C	Temperatura detektora
TCD1 Makeup	8.0 mL/min	Gaz nośny

Tabela 32. Kontrolery ciśnienia (APC, z ang. *Advanced Pressure Control*)

Parametr	Wartość	Ustawienie	Jednostka	Status
APC1 Pressur	170.0	170.0	kPa	On

Pobór wzorców bezpośrednio z worka do fiolki poddanej badaniu – wpływ ciśnienia oraz cząsteczek gazów

W analizie gazów metodą chromatografii gazowej, precyzyjne przygotowanie próbek ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wiarygodnych i powtarzalnych wyników. W przypadku pobierania gazów wzorcowych do hermetycznych fiolek z użyciem strzykawki dozującej, istotne stają się prawa opisujące zachowanie gazów, w szczególności równanie Clapeyrona:

$$pV = nRT \quad (14)$$

Podczas przygotowywania próbek gazowych do analizy GC kluczowe jest uwzględnienie zmniejszenia ciśnienia zachodzącego na każdym etapie pobierania i transferu gazu przy użyciu strzykawki. Proces ten obejmuje trzy istotne fazy. W pierwszym kroku pobierana jest określona objętość gazu (na przykład V_s) ze szczelnie zamkniętej fiolki o objętości V . Z uwagi na to, że układ jest zamknięty, zaciągnięcie tłoka strzykawki powoduje wzrost całkowitej objętości gazu w układzie (z V do $V + V_s$) co skutkuje spadkiem ciśnienia zgodnie z równaniem Clapeyrona. W drugim etapie ta sama objętość V_s jest pobierana z litrowego worka zawierającego gaz wzorcowy pod ciśnieniem atmosferycznym. W przeciwieństwie do fiolki, worek może się odkształcać, a zatem ciśnienie nie pozostaje stałe – przy wzroście objętości (przez zaciągnięcie tłoka) maleje do wartości $p_1 < p_{atm}$, co należy uwzględnić przy obliczaniu liczby moli pobranego gazu. W trzecim etapie zawartość strzykawki (gaz wzorcowy) wprowadza się do wcześniej rozrzedzonej fiolki, w której ze względu na wcześniejsze odessanie części gazu, panuje podciśnienie $p_2 < p_{atm}$. Wprowadzenie wzorca z niższym ciśnieniem częściowo kompensuje podciśnienie w wialce, prowadząc do wyrównania ciśnień i ustalenia nowego stężenia składników gazowych w końcowej mieszaninie.

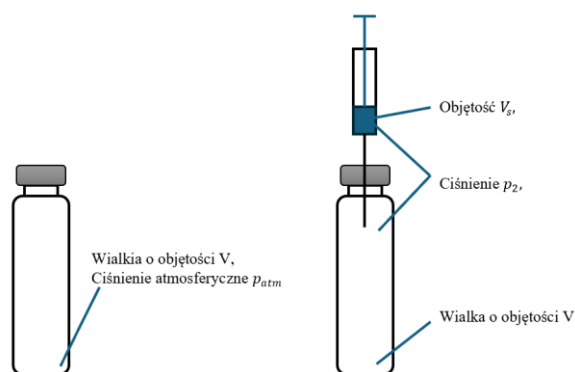
Uwzględnienie zmian ciśnienia na każdym z tych etapów jest niezbędne do prawidłowego wyznaczenia końcowego stężenia analitu w przygotowanej próbce i do uzyskania rzetelnych wyników analizy chromatograficznej zgodnie z poniższym schematem:

a) *Pobranie gazu z zamkniętej fiolki (wstępne rozrzedzenie):*

Do szczelnie zamkniętej fiolki o objętości V wprowadza się igłę strzykawki, po czym zaciąga się tłok na objętość V_s . Ponieważ układ jest zamknięty i nieelastyczny, pobranie określonej objętości strzykawką powoduje spadek ciśnienia z wartości atmosferycznej do:

$$p_2 = \frac{V}{V_s + V} \cdot p_{at} \quad (15)$$

Tym samym w wialce powstaje podciśnienie, które zostanie wykorzystane w kolejnych etapach.



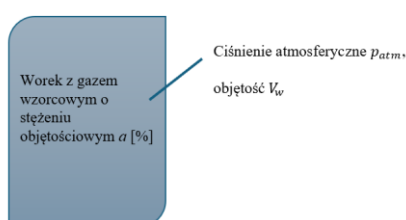
Rysunek 60. Pobranie gazu (powietrza) z zamkniętej fiolki

b) *Pobór gazu wzorcowego z worka o objętości V_w :*

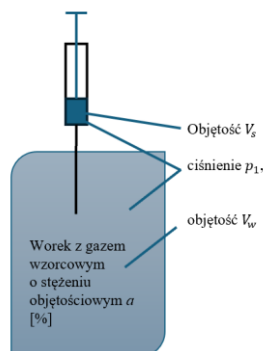
Z litrowego worka z gazem wzorcowym, znajdującego się początkowo pod ciśnieniem atmosferycznym, pobiera się tę samą objętość V_s gazu. W wyniku zaciągnięcia tłoka wzrasta objętość układu (worek + strzykawka), co przy szczelnym worku skutkuje spadkiem ciśnienia wewnętrznego do:

$$p_1 = \frac{V_w}{V_s + V_w} \cdot p_{at} \quad (16)$$

Wartość ta decyduje o liczbie moli gazu pobranego do strzykawki, a tym samym o ilości gazu wzorcowego wprowadzanego do fiolki.



Wprowadzając strzykawkę i zaciągając ją na objętość V_s zmniejszamy ciśnienie w układzie w wyniku wzrostu objętości.

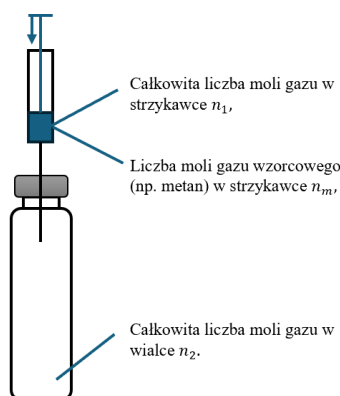


Objętość wzrosła $\frac{V_s+V_w}{V_w}$ razy. Zgodnie z równaniem Claperyona (stałe R , T oraz n , gdyż wszystko szczelne), tyle samo razy musi zmniejszyć się ciśnienie.

c) Nastrzyk zawartości strzykawki do fiolki (wyrównanie ciśnienia):

W kolejnym kroku zawartość strzykawki (o ciśnieniu $p_1 < p_{atm}$) zostaje wprowadzona do wcześniej rozrzedzonej fiolki (gdzie $p_2 < p_{atm}$). Choć ciśnienia początkowo są niższe niż atmosferyczne, ich względna różnica oraz fakt domknięcia układu prowadzą do częściowego wyrównania ciśnienia w mieszaninie. Ostateczne ciśnienie i stężenie molowe analitu w wialce można oszacować na podstawie liczby moli wprowadzonych gazów, z wykorzystaniem równania Clapeyrona.

Zawartość strzykawki (z worka) wprowadzamy do fiolki (rozrzedzonej).



Rysunek 61. Nastrzyk zawartości strzykawki do fiolki (wyrównanie ciśnienia)

Całkowita liczba moli gazu w strzykawce n_1 :

$$n_1 = \frac{p_1 \cdot V_s}{RT} \quad (17)$$

$$n_1 = \frac{V_w}{V_s + V_w} \cdot p_{at} \cdot \frac{V_s}{RT} \quad (18)$$

% objętościowy gazu wzorcowego, na przykład metanu, w mieszaninie gazów jest równoznaczny z % molowym, więc liczba moli gazu wzorcowego (metanu) w strzykawce n_m wynosi:

$$n_m = \frac{V_w}{V_s + V_w} \cdot p_{at} \cdot \frac{V_s}{RT} \cdot \frac{a}{100} \quad (19)$$

Całkowita liczba moli gazu w wialce n_2 :

$$n_2 = \frac{p_2 \cdot V}{RT} \quad (20)$$

$$n_2 = \frac{V}{V_s + V} \cdot p_{at} \cdot \frac{V}{RT} \quad (21)$$

Całkowita liczba moli gazów n_c w tak przygotowanej wialce (po wprowadzeniu wzorców) do pomiaru GC wynosi:

$$n_c = n_1 + n_2 \quad (22)$$

$$n_c = \frac{V_w}{V_s + V_w} \cdot p_{at} \cdot \frac{V_s}{RT} + \frac{V}{V_s + V} \cdot p_{at} \cdot \frac{V}{RT} \quad (23)$$

$$n_c = \frac{p_{at}}{RT} \left(\frac{V_w V_s}{V_s + V_w} + \frac{V^2}{V_s + V} \right) \quad (24)$$

% objętościowy (molowy) metanu w wialce wynosi:

$$\% = \frac{n_m}{n_c} \cdot 100\% \quad (25)$$

$$\% = \frac{\frac{V_w}{V_s + V_w} \cdot p_{at} \cdot \frac{V_s}{RT} \cdot a}{\frac{p_{at}}{RT} \left(\frac{V_w V_s}{V_s + V_w} + \frac{V^2}{V_s + V} \right)} \cdot 100\% \quad (26)$$

$$\% = \frac{V_w \cdot V_s \cdot a}{V_w \cdot V_s + \frac{V_w + V_s}{V + V_s} \cdot V^2} [\%] \quad (27)$$

Badanie stabilności próbek w wialce (0, 24h, 48h oraz 120h)

Badania miały na celu ocenę stabilności próbek gazowych przechowywanych w szklanych wialkach przy różnych poziomach stężeń: 1500 ppm, 7500 ppm oraz 15000 ppm. Stabilność jest kluczowa w analizach chromatograficznych, ponieważ zmiany w składzie chemicznym próbek podczas magazynowania mogą wpływać na dokładność wyników.

Analizie poddano próbki przechowywane przez 0, 24, 48 oraz 120 godzin. Chromatografia gazowa została wykorzystana do monitorowania ewentualnych zmian w składzie oraz możliwych reakcji chemicznych zachodzących w zamkniętej przestrzeni.

Tabela 33. Analiza zmiany stężenia wodoru w fiolkach szklanych w okresach 24h, 48h oraz 120h

STABILNOŚĆ FIOLEK DO PRZECHOWYWANIA PRÓB GLEBY/GAZU							
DE69W: wodór 10%							
Pomiar początkowy		Pomiar po 24 godzinach		Pomiar po 48 godzinach		Pomiar po 120 godzinach	
Objętość wzorca w fiołce	Stężenie [ppm]	Objętość wzorca w fiołce	Stężenie [ppm]	Objętość wzorca w fiołce	Stężenie [ppm]	Objętość wzorca w fiołce	Stężenie [ppm]
0,1 ml	1764	0,1 ml	1437	0,1 ml	1312	0,1 ml	823
0,1 ml	1824	0,1 ml	1606	0,1 ml	1090	0,1 ml	978
0,1 ml	1913	0,1 ml	1437	0,1 ml	1228	0,1 ml	990
0,5 ml	6504	0,5 ml	4282	0,5 ml	2137	0,5 ml	1862
0,5 ml	7267	0,5 ml	4192	0,5 ml	4154	0,5 ml	1459
0,5 ml	6795	0,5 ml	5498	0,5 ml	3137	0,5 ml	1778
1,0 ml	12005	1,0 ml	9332	1,0 ml	5414	1,0 ml	3787
1,0 ml	12279	1,0 ml	8301	1,0 ml	7505	1,0 ml	1281
1,0 ml	12346	1,0 ml	9985	1,0 ml	8034	1,0 ml	2125

Analiza danych (Tabela 33) pokazuje, że niezależnie od objętości początkowej następuje systematyczny spadek stężenia wodoru w czasie, co wskazuje na jego migrację i częściową utratę z układu. Najsilniejsze obniżenie obserwuje się dla najmniejszej objętości, gdzie po 120 godzinach stężenie spadło nawet o połowę względem wartości początkowych. Dla średnich objętości zmienność była większa, część próbek wykazała szybki spadek do ok. 1459 ppm, inne utrzymywały się dłużej na wyższym poziomie, co może świadczyć o niejednorodnej szczelności fiolek. Przy największej objętości początkowe stężenia były najwyższe, jednak również tutaj widoczny jest istotny ubytek, po 120 godzinach wartości spadły średnio o 60–80%. Wyniki jednoznacznie potwierdzają, że wodór nie jest stabilny w fiolkach szklanych przez dłuższy czas, a jego migracja powoduje znaczne obniżenie stężenia już w ciągu pierwszych dwóch dób, co należy uwzględnić przy planowaniu doświadczeń i przechowywaniu próbek. Dlatego kluczowe jest, aby próbki pobrane in situ były analizowane możliwie szybko, najlepiej w ciągu pierwszych 24–48 godzin od momentu pobrania.

Znaczenie głębokości poboru prób gazu podglebowego w badaniach geochemicznych

Aby zminimalizować wpływ tych czynników zakłócających, rekomenduje się prowadzenie poboru próbki z głębokości położonych poniżej strefy aktywnej wymiany [55], [58], przy czym badania wykazują, że optymalny zakres głębokości mieści się zwykle w przedziale od 1,2 m do 1,3 m [53], [57]. Głębokość ta zapewnia dostateczną izolację od wpływów atmosferycznych i umożliwia rejestrację sygnału pochodzącego z migracji węglowodorów z głębokich źródeł, takich jak złoża ropy naftowej czy gazu ziemnego. W praktyce geochemicznej dobór głębokości poboru próbek zależy również od rodzaju stosowanej metodyki analitycznej oraz budowy geologicznej badanego obszaru. Metody wykorzystujące analizę tak zwany „gazu wolnego”, czyli gazu zgromadzonego w porach przypowierzchniowych utworów glebowych, wymagają szczególnej ostrożności i zachowania sterylnych warunków podczas poboru. Pobieranie próbki z głębokości ok. 1,2 m umożliwia eliminację tak zwany efektu atmosferycznego oraz ograniczenie wpływu mikrobiologicznej degradacji metanu, co jest szczególnie istotne w kontekście jakości sygnału geochemicznego.

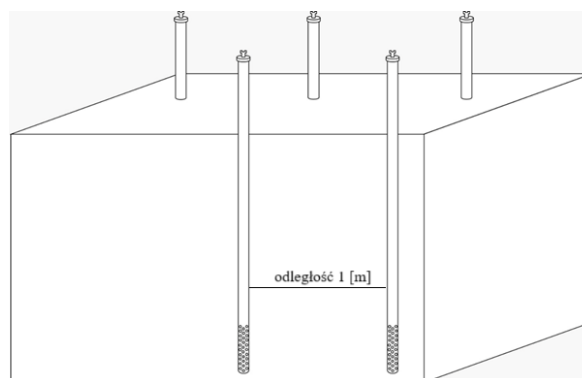
Z drugiej strony, zbyt głęboki pobór prób na przykład powyżej 2,5–3 m, może nie przynosić proporcjonalnie lepszych wyników analitycznych, a jednocześnie znacząco zwiększa czas i koszt prac terenowych. W dodatku, głębsze poziomy mogą zawierać mniej migrującego gazu wskutek wyższego nasycenia wodą gruntową lub innych barier

litologicznych ograniczających dyfuzję gazów z głębi w kierunku powierzchni. Optymalizacja głębokości opróbowania to zatem kompromis pomiędzy jakością danych a efektywnością metody. Kluczowe znaczenie ma tu również litologia, struktura i skład mineralny przypowierzchniowych warstw geologicznych mogą bowiem znacząco wpływać na zdolność do akumulacji i migracji gazów. Utwory o niskiej przepuszczalności, zawierające wodę kapilarną, mogą tworzyć naturalne bariery zatrzymujące migrujące węglowodory i powodować ich lokalne wzbogacenie w płytkich partiach profilu. To zjawisko może wręcz wzmacniać sygnał geochemiczny w strefie 1,0–1,5 m, czyniąc ten przedział jeszcze bardziej preferowanym. Warto również zaznaczyć, że w przypadku badań porównawczych lub monitoringowych, utrzymywanie stałej, ustandaryzowanej głębokości poboru na przykład właśnie 1,2 m, jest kluczowe dla zachowania spójności i porównywalności wyników. Taka standaryzacja nie tylko ułatwia analizę danych, ale też pozwala budować wiarygodne modele przestrzenne anomalii geochemicznych.

Podsumowując, zgodnie z aktualnym stanem wiedzy i zaleceniami wynikającymi z praktyki badawczej, najbardziej zalecanym przedziałem głębokości dla poboru prób gazu podglebowego w powierzchniowych badaniach geochemicznych jest zakres od 1,2 m do 1,3 m. Głębokość ta pozwala na uzyskanie reprezentatywnego sygnału geochemicznego o możliwie najmniejszym wpływie zakłóceń atmosferycznych, jednocześnie zachowując wysoką efektywność operacyjną metody.

Testy terenowe i analiza próbek (pole badawcze)

Celem badań była ocena stabilności składu gazowego w glebie oraz charakterystyka procesów migracji wodoru w warunkach kontrolowanych. W tym zakresie zastosowano system pułapek gazowych posadowionych w gruncie (Rysunek 62), umożliwiających długoterminowy monitoring atmosfery glebowej i analizę zmian jej składu w



Rysunek 62. Rozmieszczenie pułapek gazowych na polu badawczym

czasie, z uwzględnieniem pułapki kontrolnej określającej warunki tła. Pułapki gazowe zostały zainstalowane na kontrolowanym obszarze badawczym, na tej samej głębokości, aby

zapewnić porównywalność wyników. Każda z nich została przypisana do jednego z wymienionych modeli stężenia wodoru oraz do poziomu zerowego (Rysunek 63). Próbki gazów glebowych pobierane były w regularnych odstępach czasowych – po 1, 2, 3 oraz 4 godzinach, co umożliwiło śledzenie zmian składu chemicznego atmosfery glebowej w czasie oraz ocenę dynamiki gazów. Po pobraniu, próbki zostały przekazane do analizy laboratoryjnej, gdzie poddano je badaniu za pomocą dedykowanej metody na chromatografie gazowym.



Rysunek 63. Pole badawcze 5 pułapek gazowych na terenie spółki CHEMKOP

Tabela 34. Analiza stabilności pomiarów z użyciem pułapki gazowej w terenie

POLE BADAWCZE- Gaz wzorcowy DERE1 (wodór – 1%, metan – 1%, etan – 1%, propan – 1%, n-butan – 1%)											
Nastrzyk wzorca	Dzień pomiarowy 1				Dzień pomiarowy 2				Dzień pomiarowy 3		
	10:00	11:00	12:00	13:00	13:00	13:00	13:00	13:00	13:00	13:00	13:00
	PULAPKA										
	1	2	3	5	1	2	3	4	1	2	3
etan	156	186	217	250	249	237	250	247	248	255	206
metan	155	214	246	275	263	269	288	285	275	267	234
propan	167	172	219	250	239	233	248	243	236	243	184
butan	159	171	201	238	227	222	234	288	224	221	187
wodór	369	391	407	414	416	404	405	392	394	388	386

Analiza wyników z tabeli 34 uzyskanych w polu badawczym dla gazu wzorcowego DERE1 (wodór – 1%, metan – 1%, etan – 1%, propan – 1%, n-butan – 1%) wskazuje na wyraźny narost sygnału poszczególnych składników w pierwszych godzinach po

wstrzyknięciu wzorca. Wzrost ten jest szczególnie dobrze widoczny dla metanu, etanu i propanu, które osiągają stabilne wartości już po kilku godzinach od rozpoczęcia pomiarów. W kolejnych dniach badawczych, prowadzonych w interwałach czterogodzinnych, uzyskane wyniki charakteryzują się wysoką powtarzalnością i niewielkimi odchyleniami, co potwierdza stabilność układu analitycznego. Zarówno w przypadku węglowodorów (C1–C4), jak i wodoru, obserwuje się utrzymanie wartości pomiarowych na zbliżonym poziomie, bez istotnych fluktuacji między poszczególnymi dniami eksperymentu. Uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują na prawidłowość przyjętej procedury analitycznej oraz wiarygodność stosowanego wzorca gazowego.

Tabela 35. Analiza powtarzalności wyników pomiarów z użyciem pułapki gazowej w terenie dla metanu i wodoru

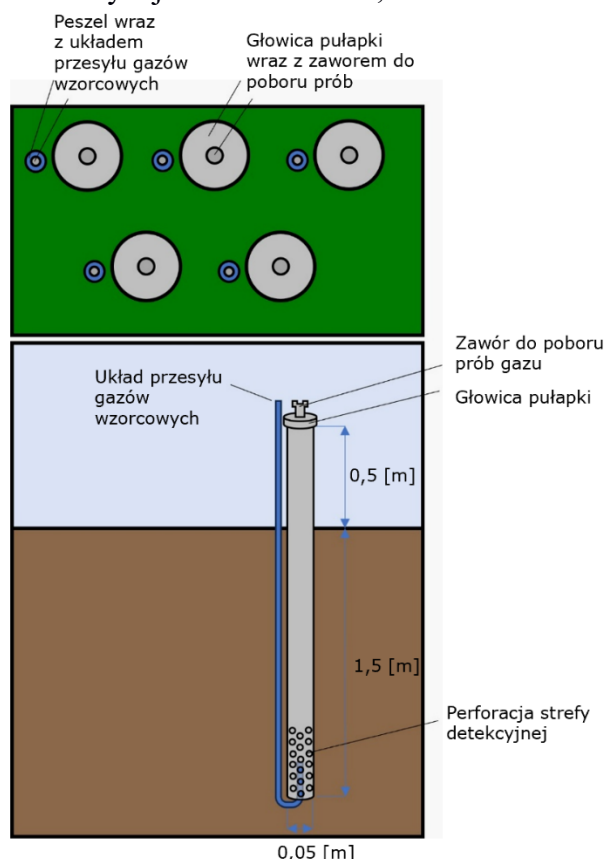
POLE BADAWCZE- Gaz wzorcowy KAFD6 (metan 5%, wodór 5%)										
Nastryk wzorca	Dzień pomiarowy 1				Dzień pomiarowy 2				Dzień pomiarowy 3	
	09:00	10:00	11:00	12:00	13:00	13:00	13:00	13:00	13:00	13:00
	PUŁAPKA									
	1	2	3	5	1	2	3	4	1	2
metan	741	719	790	795	804	803	781	769	809	789
wodór	993	925	956	970	1014	1065	941	949	944	938

Analiza danych uzyskanych dla gazu wzorcowego KAFD6 (5% metanu, 5% wodoru) (Tabela 35) potwierdza obserwowany wcześniej charakter zmian sygnału w czasie. W przypadku metanu widoczny jest systematyczny wzrost wartości w pierwszych godzinach po nastryku wzorca, a następnie stabilizacja na poziomie zbliżonym do wartości maksymalnych. Analogiczny przebieg zaobserwowano dla wodoru, początkowe wahania sygnału w ciągu pierwszej doby pomiarowej ustępują miejsca stabilnym wartościom w kolejnych dniach. Niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi mieszczą się w granicach typowych odchyłeń dla tego typu analiz, co świadczy o wysokiej powtarzalności metody. Uzyskane wyniki potwierdzają zarówno prawidłowość procedury analitycznej, jak i stabilność układu pomiarowego w trakcie trzydniowych badań.

Uzyskane dane pozwoliły na ocenę dokładności i skuteczności zastosowanej metodyki pobierania próbek gazów w warunkach terenowych, a także umożliwiły weryfikację przyjętego podejścia do monitorowania migracji wodoru w glebie.

Ocena wytrzymałości pułapki gazowej po 4 letnim okresie jej posadowienia

Do celów badawczych zastosowano pułapki gazowe wykonane z rur PPV wzmocnionych włóknem szklanym, charakteryzujących się wysoką odpornością chemiczną oraz mechaniczną. W ściankach rur wykonano równomierną perforację umożliwiającą dyfuzję gazów glebowych do wnętrza pułapki. Elementy zamykające układ wyposażono w zawory jednokierunkowe, trwale osadzone za pomocą kleju metakrylowego,



Rysunek 64. Schemat poglądowy rozmieszczenia próbek w terenie wraz ze wskazaniem układu dozującego gazy wzorcowe do badań stabilnościowych pułapki

gwarantującego długotrwałą szczelność połączeń.

Całkowita długość każdej pułapki wynosiła około 2 metrów, z czego ~1,5 m była trwale umieszczona w profilu glebowym, natomiast pozostałe ~0,5 m pozostawało nad powierzchnią gruntu, umożliwiając wygodny dostęp do zaworu próżniowego oraz elementów poboru próbek. Pułapki zostały zainstalowane in situ i pozostawały w glebie przez okres przekraczający cztery lata.

W wyniku przeprowadzonej kontroli technicznej po zakończeniu okresu eksploatacji stwierdzono brak jakichkolwiek uszkodzeń strukturalnych czy deformacji elementów składowych.

Zarówno szczelność układu, jak i funkcjonalność zaworów zostały zachowane na poziomie nieodbiegającym od stanu początkowego. Obserwacje te potwierdzają wysoką trwałość zastosowanych materiałów i technologii montażu w warunkach długoterminowej ekspozycji glebowej.

Opis metodyki pomiarowej z wykorzystaniem pułapki gazowej

Celem metodyki jest precyzyjne pobieranie próbek gazów glebowych, w tym wodoru, lekkich węglowodorów (C1–C4) z przestrzeni przypowierzchniowych warstw gleby w celu monitorowania szczelności kawernowych magazynów gazu zgodnie ze schematem na Rysunek 66. Metoda umożliwia wykrywanie potencjalnych nieszczelności podziemnych

obiektów magazynowych poprzez dokładne oznaczenie składników gazów w atmosferze glebowej.

Do wykonania badań terenowych niezbędne było odpowiednie wyposażenie terenowe i laboratoryjne, które umożliwiło zarówno pobór próbek, jak i ich późniejszą analizę. Podstawowym narzędziem do poboru próbek gleby, szczególnie w celu określenia tła pierwotnego, była laska Egnera, która pozwoliła na precyzyjne pozyskanie materiału glebowego z określonej głębokości. Do zbierania i transportu próbek gazowych wykorzystano fiolki szklane do autosamplera chromatografu gazowego, wyposażone w kapsle i septę, o objętości około 21 cm³, które zapewniły szczelność oraz możliwość łatwego poboru próbki do analizy.

W celu wykonania odwiertów pod instalację pułapek gazowych zastosowano wiertnicę akumulatorową lub ręczny wkrętak do gleby z odpowiednim zestawem świrdrów, co umożliwiło pracę w różnych typach podłoża. Kluczowym elementem systemu monitoringu była pułapka gazowa, opcjonalnie wyposażona w rurkę dolnopróbną, która umożliwiła pobór gazów przy bardzo niskich stężeniach. Pobieranie próbek gazu z pułapek gazowych odbyło się przy użyciu akumulatorowego aspiratora z regulowanym przepływem, który pozwolił na precyzyjne i powtarzalne zasysanie określonej objętości powietrza glebowego.

W celu zapewnienia odpowiedniego oznaczenia próbek i dokumentowania przebiegu prac terenowych przygotowano etykiety do oznaczania fiolek oraz notatnik terenowy do rejestrowania dat, godzin i warunków poboru. Całość wyposażenia umożliwiła sprawne i rzetelne prowadzenie badań zgodnie z założeniami metodycznymi.

Przygotowanie pułapki gazowej rozpoczęto od wyznaczenia lokalizacji zgodnie z wcześniej zaplanowaną siatką pomiarową pola badawczego, która uwzględniała odpowiednie zagęszczenie punktów pomiarowych w obrębie głowicy pułapki. W wybranym miejscu, przed instalacją właściwego urządzenia, pobrano próbkę gleby za pomocą laski Egnera. Uzyskany walec gleby o objętości około 5 cm³ umieszczono w wialce do autosamplera i szczelnie zamknięto, co umożliwiło późniejszą analizę składu atmosfery porowej gleby w warunkach laboratoryjnych.

Po zakończeniu poboru próbki gleby przystąpiono do instalacji pułapki gazowej. W tym celu wykonano odwiert za pomocą ręcznej wiertnicy glebowej o średnicy 5 cm i głębokości 1,5 metra. W przygotowanym otworze umieszczono piezometr detekcyjny, który po zamontowaniu utworzył zamkniętą przestrzeń detekcyjną. Przestrzeń ta umożliwiła akumulację gazów migrujących z gleby, dzięki czemu możliwe stało się ich późniejsze pobranie

i analiza. Tak przygotowana pułapka stanowiła kluczowy element systemu monitorowania migracji wodoru w glebie do badań testowych.

Przygotowanie przestrzeni detekcyjnej pułapki gazowej rozpoczęto od jej wstępnego przepłukania w celu usunięcia zanieczyszczeń, które mogły pozostać po montażu. Przestrzeń wewnętrzną pułapki przepłukano powietrzem atmosferycznym lub gazem inertnym, takim jak azot, z nadmiarem około 10%, co pozwoliło na efektywne usunięcie wszelkich obcych gazów mogących zakłócić wyniki pomiarów, zawsze przed nastrojeniem wzorca pobierane było tło zerowe pułapki, potwierdzające jej czystość gazową. Po zakończeniu przepłukiwania, pułapkę szczelnie zamykano a następnie wykonywano pobór prób w określonych odstępach czasu. Określone na podstawie modelowań matematycznych czasy wskazywały na pobór wzorca do analizy już po 4-6 godzinach. Standardowo czas na pobór próby w terenie w przypadku badań przemysłowych ustalono na cykl 24 godzinny. W tym czasie następuje ustabilizowanie warunków gazowych wewnątrz piezometru, co umożliwia osiągnięcie równowagi dynamicznej pomiędzy gazami migrującymi z gleby a atmosferą wewnętrzną pułapki. Ten etap okazał się kluczowy dla zapewnienia wiarygodności dalszych pomiarów i analiz.

Za pomocą aspiratora z regulowanym przepływem w zakresie 60–80 cm³/min pobrano próbkę gazu, którą umieszczono w fiolce o objętości 21 cm³. Wialka ta była wyposażona w dwa porty z igłami, gdzie jedna służyła do wprowadzenia gazu, natomiast druga umożliwiała wyrównanie ciśnienia podczas poboru. Proces trwał co najmniej 2 minuty, co pozwoliło na całkowite zastąpienie atmosfery wewnątrz fiolki próbką pobraną z pułapki gazowej, zapewniając jej reprezentatywność. W przypadkach, gdy oczekiwano bardzo niskich stężeń gazów, szczególnie wodoru poniżej 50 ppm, zastosowano dodatkowo rurkę próbującą, która umożliwiła selektywny pobór gazu z dolnej części przestrzeni detekcyjnej. W tej strefie, ze względu na wolniejszy przebieg procesów dyfuzji, mogła następować lokalna akumulacja gazów, co zwiększyło skuteczność detekcji przy bardzo niskich stężeniach.

Próbki gazu i gleby przekierowane były do laboratorium, gdzie niezwłocznie wykonywano badania analizą chromatograficzną. Próbki gleby poddano analizie metodą desorpcji termicznej, natomiast próbki gazowe przeanalizowano za pomocą chromatografii gazowej (GC) z wykorzystaniem detektorów FID i TCD, co umożliwiło określenie składu i stężenia gazów.

Proces poboru próbek i instalacji pułapki gazowej został każdorazowo szczegółowo

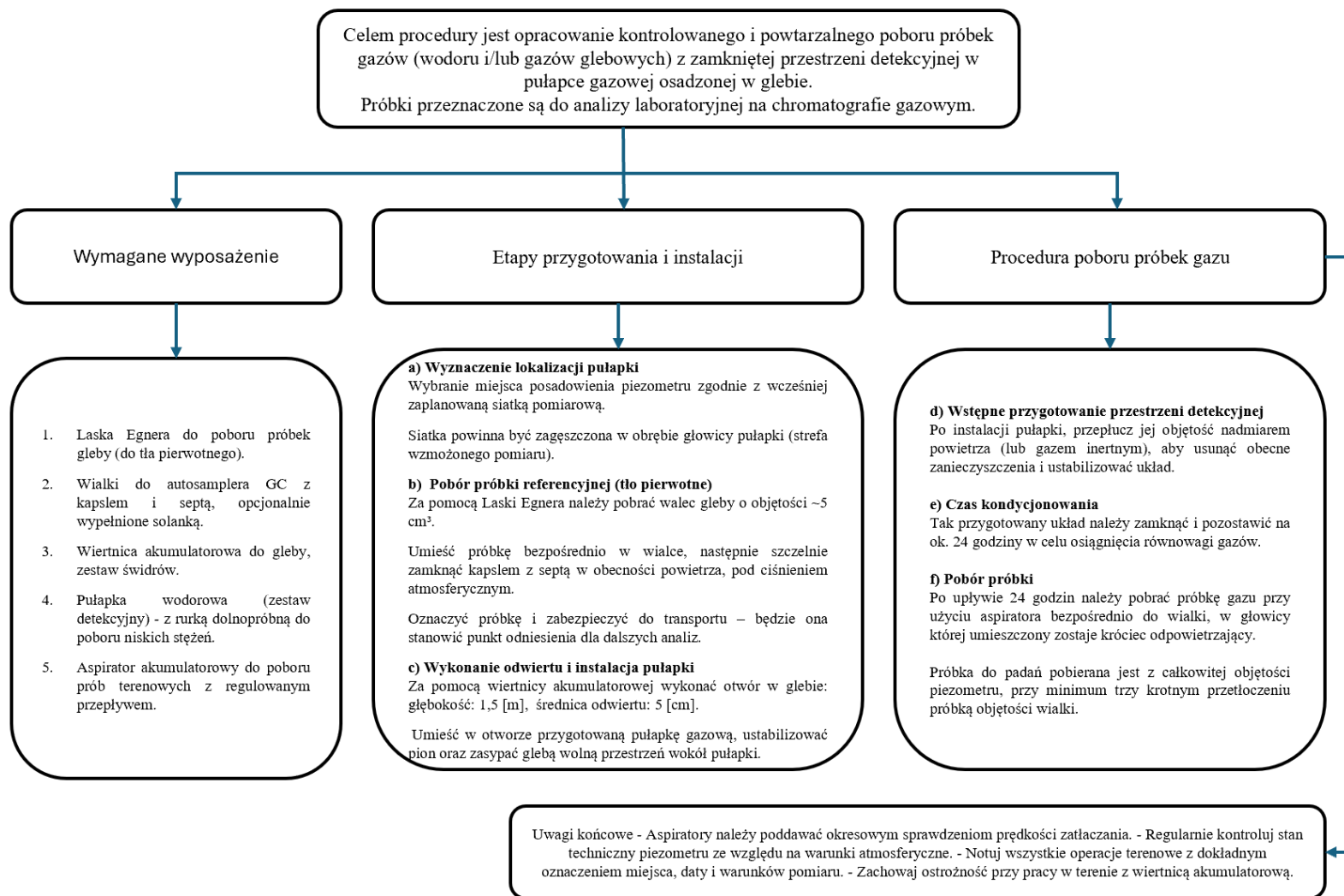
udokumentowany, w tym zapis lokalizacji, daty, godzin pomiaru oraz warunków meteorologicznych. Należy okresowo kontrolować szczelność połączeń, stan techniczny pułapki gazowej oraz piezometru, aby wykluczyć ryzyko zanieczyszczenia próbki lub strat gazu przed analizą.

Na etapie realizacji pomiarów szczególną uwagę należy zwrócić na regularną kontrolę szczelności całego układu oraz stan techniczny piezometru, ponieważ wszelkie nieszczelności mogą prowadzić do zafałszowania wyników. Równie istotne jest precyzyjne oznaczenie lokalizacji pułapki oraz dokładne udokumentowanie warunków pomiaru, co pozwala na zachowanie

powtarzalności wyników i umożliwia ich rzetelną analizę porównawczą w czasie lub między różnymi stanowiskami. Kluczowe znaczenie ma również jakość pobieranych próbek – jedynie starannie zebrane i odpowiednio zabezpieczone próbki gwarantują uzyskanie wiarygodnych wyników w analizie chromatograficznej, co przekłada się na trafność i użyteczność końcowych wniosków badawczych.



Rysunek 65. Zestaw: aspirator terenowy oraz zestaw do kalibracji przepływu



Rysunek 66. Schemat postępowania– przygotowanie, posadwienie oraz obsługa pułapki gazowej

12. WSTĘPNE REKOMENDACJE DLA SYSTEMOWEGO MONITORINGU GAZÓW PODGLEBOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM ROLI PUŁAPKI GAZOWEJ JAKO STANDARDU DLA WODORU I GAZÓW NIEADSORBUJĄCYCH

W ramach rozwoju systemowego podejścia do monitoringu gazów glebowych, w szczególności lekkich, nieadsorbujących gazów takich jak wodór czy gaz glebowy wzbogacony wodorem, kluczową rolę odgrywa standaryzacja metod pomiarowych. Jednym z elementów tej standaryzacji powinna być tak zwany pułapka gazowa, pełniąca funkcję odniesienia i stabilizacji pomiarów.

Rola pułapki gazowej w pomiarach gazów glebowych i wodoru

Pułapka gazowa odgrywa kluczową rolę w pomiarach gazów glebowych szczególnie wzbogaconych w wodór, zapewniając stabilizację gazów poprzez akumulację w zamkniętej przestrzeni, co minimalizuje straty lotnych składników, takich jak wodór, podczas pobierania próbek. Dodatkowo umożliwia odseparowanie składników interferujących, takich jak para wodna, które mogą zakłócać detekcję wodoru i innych lekkich gazów, wpływając na wiarygodność wyników. Dzięki kontrolowanemu środowisku pracy pułapki możliwe jest także zachowanie spójnych warunków pomiarowych, co pozwala na porównywalność danych niezależnie od lokalizacji i czasu prowadzenia pomiarów.

Rekomendacje dla monitoringu środowiskowego na obiektach podziemnych kawernowych magazynów gazu w złożach soli oraz innych, podziemnych magazynów w formacjach geologicznych zostały przedstawione w tabeli 36.

Tabela 36. Wstępne rekomendacje dla obiektów magazynowych celem zapewnienia bezpieczeństwa środowiskowego

Obszar	Rekomendacja
Projektowanie systemu pomiarowego	Uwzględnić objętość pułapki, wykona testy szczelności.
Materiał pułapki	Zastosowanie materiałów niewchodzących w reakcje z wodorem, nieprzepuszczalnych i o niskiej adsorpcji
Lokalizacja	Pułapka powinna znajdować w siatce piezometrycznej, zagęszczonej przy głowicy otworów a także w miejscach, gdzie możliwe są

Kontrola jakości	migracje gazów ze względu na uwarunkowania geologiczne złóż. Regularna kalibracja systemu z użyciem referencyjnych mieszanin gazowych (zawierających H ₂ , CH ₄ , CO ₂ oraz inne), by potwierdzić skuteczność pułapki.
Warunki pracy	Pomiar próbek gazowych z pułapki, ze względu na jej budowę, nie oddziałuje z warunkami atmosferycznymi. Ciśnienie robocze – atmosferyczne.
Utrzymanie i regeneracja	Pułapki powinny być okresowo sprawdzane, w krótkich do poboru prób okresowo wymieniane w zależności od intensywności pracy.

Znaczenie standaryzacji w długoterminowym monitoringu dla obszarów podziemnych magazynów gazu

Stosowanie pułapki jako standardu pomiarowego umożliwia ujednoczenie danych zarówno w skali regionalnej, jak i czasowej, co jest kluczowe dla porównań długoterminowych i przestrzennych. Dzięki temu możliwa jest detekcja anomalii gazowych z większą czułością, co zwiększa wiarygodność i precyzję prowadzonych analiz. Ponadto, wykorzystanie pułapki sprzyja lepszej korelacji uzyskiwanych wyników z innymi parametrami środowiskowymi, takimi jak wilgotność gleby, potencjał redoks czy aktywność mikrobiologiczna, co pozwala na bardziej kompleksową interpretację procesów zachodzących w środowisku.

Podsumowując, wdrożenie standaryzowanej pułapki gazowej jako elementu systemu monitoringu gazów glebowych stanowi istotny krok w kierunku poprawy jakości i porównywalności danych, zwłaszcza w przypadku lekkich, trudno uchwytnych gazów jak wodór. Dzięki jej zastosowaniu możliwe jest ograniczenie strat analitów, eliminacja zakłóceń pomiarowych oraz zapewnienie stabilnych i powtarzalnych warunków analizy. Pułapka pełni nie tylko funkcję techniczną, ale również metodologiczną, umożliwiając prowadzenie wiarygodnego i czułego monitoringu w zróżnicowanych warunkach środowiskowych. Jej rola jest kluczowa dla rozwoju zintegrowanych systemów badawczych i środowiskowych, których celem jest lepsze zrozumienie procesów biogeochemicznych.

13. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych, modelowych oraz terenowych, można jednoznacznie stwierdzić, że zaprojektowana i wdrożona pułapka gazowa stanowi skuteczne narzędzie do monitoringu gazów glebowych, w szczególności wodoru. Opracowana konstrukcja pułapki, zapewniająca kontrolowaną i powtarzalną akumulację gazów, pozwala na precyzyjne pozyskiwanie próbek w warunkach przypowierzchniowych. System ten charakteryzuje się wysoką czułością na obecność wodoru, gazu trudnego do detekcji ze względu na jego niski ciężar cząsteczkowy, dużą przenikalność oraz brak właściwości adsorpcyjnych. Walidacja chromatograficzna wykazała stabilność i wiarygodność wyników analitycznych, nawet dla bardzo niskich stężeń analizowanych gazów.

Zastosowanie pułapki jako standardowego narzędzia do badań środowiskowych pozwala nie tylko na bieżący monitoring gazów glebowych, ale także stanowi podstawę do oceny szczelności kawernowych podziemnych magazynów gazu. W tym kontekście, szczególnie istotne było wykazanie, że klasyczne sondy glebowe nie są wystarczające do detekcji wodoru – zarówno ze względu na nieokreśloną strefę poboru, jak i wysokie ryzyko rozproszenia gazu w glebie przed jego wychwyceniem. Opracowane rozwiązanie eliminuje te niedoskonałości, umożliwiając pomiary o większej powtarzalności i dokładności, co bezpośrednio przekłada się na jakość danych wykorzystywanych do oceny ryzyka środowiskowego.

Dodatkową zaletą zaprojektowanej pułapki jest możliwość działania w mokrych i podmokłych glebach – wbudowana rurka próbkująca, która pozwala na regulację głębokości poboru w zależności od sytuacji terenowej, na przykład przy podniesieniu zwierciadła wody. Takie rozwiązanie umożliwia precyzyjne określenie strefy akumulacji gazu i eliminuje wpływ warunków hydrologicznych na jakość pobranych próbek. Co istotne, metoda ta nie wywołuje efektu podciśnienia, a więc nie prowadzi do niekontrolowanego przepływu gazu z innych głębokości, co mogłoby zakłócić wyniki analiz. Ponadto, pułapka cechuje się wysoką trwałością – może pracować w terenie przez długi czas bez degradacji elementów konstrukcyjnych, wymagając jedynie okresowej kontroli i wymiany septy podczas poborów próbek okresowych.

Badania strukturalne próbek skał (sól kamienna, anhydryt) wykazały ich niską powierzchnię właściwą i ograniczoną porowatość, co sprzyja szczelności geologicznej formacji

wykorzystywanych jako zbiorniki gazów. Uzyskane wartości parametrów porowatości i pojemności sorpcyjnych wskazują, że formacje te nie wpływają negatywnie na proces zatłaczania i odbioru wodoru. Dodatkowo, dominacja mezoporów o średnicach powyżej 10 nm oraz brak obecności mikroporów zwiększa przewidywalność zachowania się wodoru w tych strukturach. Wyniki te potwierdzają zasadność dalszego wykorzystywania kawern solnych jako bezpiecznych i efektywnych magazynów wodoru oraz gazu ziemnego.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika również, że pułapka może zostać z powodzeniem wdrożona jako element długoterminowego monitoringu środowiskowego w otoczeniu infrastruktury energetycznej. Dzięki swojej modułowej budowie i odporności na zmienne warunki terenowe, urządzenie może być stosowane zarówno w fazie eksploatacji magazynów, jak i w okresie ich testów szczelności. Wysoka skuteczność detekcji wodoru, potwierdzona również w testach z użyciem gazów wzorcowych, czyni z pułapki potencjalny standard metodyczny w krajowych i międzynarodowych systemach kontroli środowiskowej.

Podsumowując, zaprojektowana pułapka gazowa nie tylko odpowiada na kluczowe potrzeby związane z transformacją energetyczną i wzrostem znaczenia wodoru jako nośnika energii, ale również wypełnia lukę technologiczną w zakresie monitoringu jego migracji w środowisku glebowym. Przeprowadzone prace dowodzą zasadności wykorzystania nowatorskiego podejścia do monitoringu gazów nieadsorbujących oraz wskazują kierunki przyszłych działań, między innymi w zakresie standaryzacji metod pomiarowych, adaptacji pułapek do innych typów środowisk oraz integracji systemu z cyfrowymi narzędziami analitycznymi. W obliczu dynamicznych zmian klimatycznych i technologicznych, implementacja takich rozwiązań staje się kluczowym elementem zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego i środowiskowego.

14. LITERATURA

- [1] I. Staffell *i in.*, „The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system”, 2019. doi: 10.1039/c8ee01157e.
- [2] T. T. Le *i in.*, „Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 54, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.044.
- [3] M. A. Omid, M. E. Şahin, i Ö. N. Cora, „Challenges and Future Perspectives on Production, Storage Technologies, and Transportation of Hydrogen: A Review”, 2024. doi: 10.1002/ente.202300997.
- [4] Q. Hassan *i in.*, „Hydrogen role in energy transition: A comparative review”, 2024. doi: 10.1016/j.psep.2024.02.030.
- [5] A. Król, E. Kukulska-Zajac, J. Holewa-Rataj, i M. Gajec, „Wodór jako element transformacji energetycznej”, *Nafta-Gaz*, t. 78, nr 7, 2022, doi: 10.18668/ng.2022.07.04.
- [6] A. S. Lord, P. H. Kobos, i D. J. Borns, „Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 39, nr 28, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.121.
- [7] P. H. Karnkowski i G. Czapowski, „Underground hydrocarbons storages in Poland: Actual investments and prospects”, *Przegląd Geologiczny*, t. 55, nr 12 I, 2007.
- [8] B. Hou *i in.*, „Unique properties of rock salt and application of salt caverns on underground energy storage: a mini review”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, t. 46, nr 1, 2024, doi: 10.1080/15567036.2023.2288295.
- [9] T. Howgego i M. Roe, „The use of pipelines for the urban distribution of goods”, *Transp Policy (Oxf)*, t. 5, nr 2, s. 61–72, kwi. 1998, doi: 10.1016/S0967-070X(98)00012-2.
- [10] H. Blanco, W. Nijs, J. Ruf, i A. Faaij, „Potential for hydrogen and Power-to-Liquid in a low-carbon EU energy system using cost optimization”, *Appl Energy*, t. 232, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.216.
- [11] P. Such, „Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych”, *Nafta-Gaz*, t. 76, nr 11, 2020, doi: 10.18668/ng.2020.11.04.
- [12] A. Małachowska, N. Łukasik, J. Mioduska, i J. Gębicki, „Hydrogen Storage in Geological Formations—The Potential of Salt Caverns”, 2022. doi: 10.3390/en15145038.
- [13] „News: In brief: Hydrogen storage potential in salt caverns”, *Fuel Cells Bulletin*, t. 2015, nr 6, 2015.
- [14] D. Franzmann *i in.*, „Green hydrogen cost-potentials for global trade”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 85, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.012.
- [15] H. Hematpur, R. Abdollahi, S. Rostami, M. Haghghi, i M. J. Blunt, „Review of underground hydrogen storage: Concepts and challenges”, 2023. doi: 10.46690/ager.2023.02.05.
- [16] M. Miziołek, B. Filar, i T. Kwilosz, „Magazynowanie wodoru w szcerpanych złożach gazu ziemnego”, *Nafta-Gaz*, t. 78, nr 3, 2022, doi: 10.18668/ng.2022.03.06.
- [17] G. Czapowski, „PERSPEKTYWY LOKOWANIA KAWERN MAGAZYNOWYCH WODORU W POKŁADOWYCH WYSTĄPIENIACH SOLI KAMIENNYCH GÓRNEGO PERMU (CECHSZTYN) W POLSCE – OCENA GEOLOGICZNA”

- Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, t. 477, 2019, doi: 10.7306/bpig.47.
- [18] R. Tarkowski, L. Lankof, K. Luboń, i J. Michalski, „Hydrogen storage capacity of salt caverns and deep aquifers versus demand for hydrogen storage: A case study of Poland”, *Appl Energy*, t. 355, 2024, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.122268.
- [19] T. Peng *i in.*, „Choice of hydrogen energy storage in salt caverns and horizontal cavern construction technology”, 2023. doi: 10.1016/j.est.2022.106489.
- [20] R. Tarkowski i G. Czapowski, „Salt domes in Poland – Potential sites for hydrogen storage in caverns”, 2018. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.212.
- [21] „Gas Storage Poland”, <https://ipi.gasstoragepoland.pl/en/home/>.
- [22] R. Tarkowski, „Wodór jako paliwo przyszłości. Wyzwania dla polskiej geologii”, *Przegląd geologiczny*, t. 69, nr 4, 2021.
- [23] K. Wojtowicz, T. Steliga, i P. Jakubowicz, „Badania interakcji zachodzących w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa w symulowanych warunkach złożowych”, *Nafta-Gaz*, t. 79, nr 5, 2023, doi: 10.18668/ng.2023.05.03.
- [24] J. D. Minougou, R. Gholami, i P. Andersen, „Underground hydrogen storage in caverns: Challenges of impure salt structures”, 2023. doi: 10.1016/j.earscirev.2023.104599.
- [25] T. Laskowska, J. Szczybyło, K. Gęska, i P. Wilkosz, „Polskie magazyny gazu ziemnego - Od mogilna do kosakowa”, *Przegląd Geologiczny*, t. 57, nr 9, 2009.
- [26] B. Uliasz-Misiak, J. Lewandowska-Śmierchalska, R. Matuła, i R. Tarkowski, „Prospects for the Implementation of Underground Hydrogen Storage in the EU”, *Energies (Basel)*, t. 15, nr 24, 2022, doi: 10.3390/en15249535.
- [27] L. Mao, L. Gan, S. Zeng, M. Cai, i W. Li, „Experimental study on vibration characteristics of salt cavern leaching tubing for underground natural gas storage”, *J Fluids Struct*, t. 115, 2022, doi: 10.1016/j.jfluidstructs.2022.103786.
- [28] L. Lankof i R. Tarkowski, „Assessment of the potential for underground hydrogen storage in bedded salt formation”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 45, nr 38, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.024.
- [29] J. Kijeński, „Dlaczego wodór?”, 2005.
- [30] M. Kwaśniewski, „Wodór - paliwo przyszłości”, *GAZ, WODA I TECHNIKA SANITARNA*, t. 1, nr 6, 2022, doi: 10.15199/17.2022.6.1.
- [31] P. Sulewski, W. Ignaciuk, M. Szymańska, i A. Wąs, „Development of the Biomethane Market in Europe”, 2023. doi: 10.3390/en16042001.
- [32] C. Schmid, T. Horschig, A. Pfeiffer, N. Szarka, i D. Thrän, „Biogas upgrading: A review of national biomethane strategies and support policies in selected countries”, 2019. doi: 10.3390/en12193803.
- [33] G. Piechota i B. Igliński, „Biomethane in Poland—Current Status, Potential, Perspective and Development”, *Energies (Basel)*, t. 14, nr 6, 2021, doi: 10.3390/en14061517.
- [34] D. Mignogna, P. Ceci, C. Cafaro, G. Corazzi, i P. Avino, „Production of Biogas and Biomethane as Renewable Energy Sources: A Review”, 2023. doi: 10.3390/app131810219.
- [35] P. Marconi i L. Rosa, „Role of biomethane to offset natural gas”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 187, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113697.
- [36] R. Tarkowski, L. Lankof, K. Luboń, i J. Michalski, „Hydrogen storage capacity of salt caverns and deep aquifers versus demand for hydrogen storage: A case study of Poland”, *Appl Energy*, t. 355, luty 2024, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.122268.
- [37] M. Ball i M. Wietschel, „The future of hydrogen - opportunities and challenges”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 34, nr 2, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.014.
- [38] Q. Hassan, A. Z. Sameen, i H. M. Salman, „Hydrogen energy horizon: balancing

- opportunities and challenges”, *Energy Harvesting and Systems*, t. 11, nr 1, 2024, doi: 10.1515/ehs-2022-0132.
- [39] P. Audigane, A. Ebrahimiyecka, i M. Pichavant, „Evaluation of Hydrogen migration and geochemical reactivity into underground.”, *6th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells*, 2015.
- [40] M. Warnecke i S. Röhling, „Underground hydrogen storage– Status quo”, *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, t. 172, nr 4, 2021, doi: 10.1127/zdgg/2021/0295.
- [41] N. Stetson i M. Wieliczko, „Hydrogen technologies for energy storage: A perspective”, *MRS Energy and Sustainability*, t. 7, nr 1, 2020, doi: 10.1557/mre.2020.43.
- [42] D. G. Caglayan *i in.*, „Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 45, nr 11, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.
- [43] P. Saxena i P. Shukla, „A review on recent developments and advances in environmental gas sensors to monitor toxic gas pollutants”, 2023. doi: 10.1002/ep.14126.
- [44] K. Biernat i I. A. Samson-Bręk, „Wodór - paliwo przyszłości”, *Studia Ecologiae et Bioethicae*, t. 6, nr 1, 2008, doi: 10.21697/seb.2008.6.1.22.
- [45] W. Liu *i in.*, „The role of underground salt caverns for large-scale energy storage: A review and prospects”, 2023. doi: 10.1016/j.ensm.2023.103045.
- [46] A. Twaróg, P. Guzy, i H. Sechman, „Measurement of methane flux in the selected area of the Polish Outer Carpathians – preliminary research [abstract].”, *Geology, Geophysics & Environment*, t. 42, nr 1, 2016, doi: 10.7494/geol.2016.42.1.135.
- [47] S. Brańka, „The role of salt cavern underground natural gas storages in the Polish gas system – the economic aspect”, 2009.
- [48] I. Pietkun-Greber i R. M. Janka, „Oddziaływanie wodoru na metale i stopy”, *Proceedings of ECOpole*, t. 4, nr 2, 2010.
- [49] J. Zong, R. R. Stewart, N. Dyaour, i M. T. Myers, „Elastic properties of rock salt: Laboratory measurements and Gulf of Mexico well-log analysis”, *Geophysics*, t. 82, nr 5, 2017, doi: 10.1190/GEO2016-0527.1.
- [50] K. Cyran, „The influence of impurities and fabrics on mechanical properties of rock salt for underground storage in salt caverns – a review”, 2021. doi: 10.24425/ams.2021.137454.
- [51] J. D. O. Williams *i in.*, „Does the United Kingdom have sufficient geological storage capacity to support a hydrogen economy? Estimating the salt cavern storage potential of bedded halite formations”, *J Energy Storage*, t. 53, 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105109.
- [52] H. Sechman, „Detailed analysis of gaseous components in soil gases around petroleum wells - An effective tool for evaluation of their integrity”, *Applied Geochemistry*, t. 142, 2022, doi: 10.1016/j.apgeochem.2022.105346.
- [53] H. Sechman, W. J. Mościcki, i M. Dzieńiewicz, „Pollution of near-surface zone in the vicinity of gas wells”, *Geoderma*, t. 197–198, 2013, doi: 10.1016/j.geoderma.2013.01.012.
- [54] H. Sechman, M. J. Kotarba, S. Kędzior, M. Dzieńiewicz, T. Romanowski, i A. Góra, „Distribution of methane and carbon dioxide concentrations in the near-surface zone over regional fault zones and their genetic characterization in the Pszczyna-Oświęcim area (SE part of the Upper Silesian Coal Basin, Poland)”, *J Pet Sci Eng*, t. 187, 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106804.
- [55] H. Sechman *i in.*, „Direct and indirect surface geochemical methods in petroleum exploration: a case study from eastern part of the Polish Outer Carpathians”,

- International Journal of Earth Sciences*, t. 109, nr 5, 2020, doi: 10.1007/s00531-020-01876-y.
- [56] H. Sechman, M. J. Kotarba, S. Kędzior, A. Kochman, i A. Twaróg, „Fluctuations in methane and carbon dioxide concentrations in the near-surface zone and their genetic characterization in abandoned and active coal mines in the SW part of the Upper Silesian Coal Basin, Poland”, *Int J Coal Geol*, t. 227, 2020, doi: 10.1016/j.coal.2020.103529.
- [57] M. Dzieniewicz, H. Sechman, i W. Gorecki, „Measurements of Soil Gas Migration Around Gas Wells”, 2015. doi: 10.3997/2214-4609.201408077.
- [58] A. Maślanka, H. Sechman, A. Twaróg, K. Cichostępski, A. Wojas, i M. Durlej, „Integrated surface geochemical and seismic surveys for hydrocarbon exploration - A case study from southern Poland”, *Mar Pet Geol*, t. 158, 2023, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2023.106553.
- [59] S. Griffiths, B. K. Sovacool, J. Kim, M. Bazilian, i J. M. Uratani, „Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options”, 2021. doi: 10.1016/j.erss.2021.102208.
- [60] *Global Hydrogen Review 2023*. 2023. doi: 10.1787/cb2635f6-en.
- [61] R. L. Figueiredo, J. M. da Silva, i C. E. A. Ortiz, „Green hydrogen: Decarbonization in mining - Review”, 2023. doi: 10.1016/j.cles.2023.100075.
- [62] M. Lysyy, T. Føyen, E. B. Johannesen, M. Fernø, i G. Ersland, „Hydrogen Relative Permeability Hysteresis in Underground Storage”, *Geophys Res Lett*, t. 49, nr 17, 2022, doi: 10.1029/2022GL100364.
- [63] J. Miodic, N. Heinemann, K. Edlmann, J. Scafidi, F. Molaei, i J. Alcalde, „Underground hydrogen storage: a review”, *Geol Soc Spec Publ*, t. 528, 2023, doi: 10.1144/SP528-2022-88.
- [64] A. Kamiński, „Wodór”, 2023. doi: 10.15199/62.2023.5.1.
- [65] J. W. Grimaldo-Guerrero, J. De la Hoz Barcelo, D. Rivera-Pacheco, L. Ramos-Barrera, i U. Martinez-Palacio, „A Review of History, Production and Storage of Hydrogen”, 2021. doi: 10.25103/jestr.145.14.
- [66] International Energy Agency, „Global Hydrogen Review 2022 – Analysis - IEA”, *Global Hydrogen Review 2021*, 2022.
- [67] E. Vartiainen *i in.*, „True Cost of Solar Hydrogen”, *Solar RRL*, t. 6, nr 5, 2022, doi: 10.1002/solr.202100487.
- [68] M. Ball i M. Weeda, „The hydrogen economy – Vision or reality? 1 1This paper is also published as Chapter 11 ‘The hydrogen economy – vision or reality?’ in Compendium of Hydrogen Energy Volume 4: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy, Edited by Michael Ball, Angelo Basile and T. Nejat Veziroglu, published by Elsevier in 2015, ISBN: 978-1-78242-364-5. For further details see: <http://www.elsevier.com/books/compendium-of-hydrogen-energy/ball/978-1-78242-364-5>.”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 40, nr 25, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.032.
- [69] J. A. y Ungria, C. A. Rodriguez, i P. Burattini, „Hydrogen patents for a clean energy future”, *Epo*, nr January, 2023.
- [70] G. Glenk i S. Reichelstein, „Economics of converting renewable power to hydrogen”, *Nat Energy*, t. 4, nr 3, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0326-1.
- [71] M. Siekierski, P. Ryś, i A. Wieczorek, „Pozyskiwanie energii – technologie wodorowe Wodór z biomasy i odpadów”, *MAZOWSZE Studia Regionalne*, t. 44, nr 44, 2023, doi: 10.21858/msr.44.03.
- [72] S. N. , P. A. Kudasik M., „Numer prawa wyłącznego Pat.241074: Urządzenie do badań procesów sorpcyjnych w warunkach izobarycznych na sorbencie poddanym obciążeniu

- quasi-hydrostatycznym”
- [73] M. Kudasik, N. Skoczylas, i L. T. P. Braga, „Laboratory Studies on Permeability of Coals Using Briquettes: Understanding Underground Storage of CO₂”, *Energies (Basel)*, t. 15, nr 3, 2022, doi: 10.3390/en15030715.
- [74] M. Kudasik, „Investigating permeability of coal samples of various porosities under stress conditions”, *Energies (Basel)*, t. 12, nr 4, 2019, doi: 10.3390/en12040762.
- [75] L. Teixeira Palla Braga i M. Kudasik, „Permeability measurements of raw and briquette coal of various porosities at different temperatures”, *Mater Res Express*, t. 6, nr 10, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab39fe.
- [76] L. J. Klinkenberg, „The permeability of porous media to liquids and gases”, w *SOCAR Proceedings*, 2012. doi: 10.5510/OGP20120200114.
- [77] B. A. Abuamarah, B. S. Nabawy, A. M. Shehata, O. M. K. Kassem, i H. Ghrefat, „Integrated geological and petrophysical characterization of oligocene deep marine unconventional poor to tight sandstone gas reservoir”, *Mar Pet Geol*, t. 109, 2019, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2019.06.037.
- [78] M. Kudasik, N. Skoczylas, i A. Pajdak, „Innovative apparatus for testing filtration, sorption and CO₂/CH₄ exchange sorption processes under isobaric conditions on sorbent subjected to confining pressure in terms of laboratory tests of CO₂-ECBM technology”, *Sensors (Switzerland)*, t. 20, nr 20, 2020, doi: 10.3390/s20205823.
- [79] M. Thommes *i in.*, „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, t. 87, nr 9–10, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [80] S. Brunauer, P. H. Emmett, i E. Teller, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *J Am Chem Soc*, t. 60, nr 2, 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [81] G. Horváth i K. Kawazoe, „Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, t. 16, nr 6, 1983, doi: 10.1252/jcej.16.470.
- [82] E. P. Barrett, L. G. Joyner, i P. P. Halenda, „The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”, *J Am Chem Soc*, t. 73, nr 1, 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [83] J. T. Duda, L. Jagiełło, J. Jagiełło, i J. Milewska-Duda, „Complementary study of microporous adsorbents with DFT and LBET”, *Appl Surf Sci*, t. 253, nr 13 SPEC. ISS., 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.12.100.
- [84] Z. Witkiewicz i W. Warnecki, „Chromatografia gazowa. Teoria i praktyka”, 2018.
- [85] D. J. Beale, G. Tjandraatmadja, M. Toifl, i N. Goodman, „Headspace gas chromatography with flame ionization detection (HS-GC-FID) for the determination of dissolved methane in wastewater”, *Water Science and Technology*, t. 70, nr 5, 2014, doi: 10.2166/wst.2014.298.
- [86] M. N. Araujo, S. R. Vargas, L. A. Soares, L. F. Trindade, L. T. Fuess, i M. A. T. Adorno, „Rapid method for determination of biogas composition by gas chromatography coupled to a thermal conductivity detector (GC-TCD)”, *Int J Environ Anal Chem*, t. 104, nr 20, 2024, doi: 10.1080/03067319.2023.2210055.
- [87] R. A. Shellie i W. S. Heng, „Gas Chromatography”, w *Encyclopedia of Forensic Sciences: Volume 1-4, Third Edition*, t. 3, 2022. doi: 10.1016/B978-0-12-823677-2.00234-8.
- [88] S. W. Kim, B. A. Trisna, M. Yin, J. Lim, T. K. Ahn, i J. Lee, „Development of a hydrogen impurity analyzer based on mobile-gas chromatography for online hydrogen fuel monitoring”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 35, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.233.

15. SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ

L.p	Symbol/skrót	Tłumaczenie angielskie	Tłumaczenie polskie
1	AXIAL		Widok wzdłuż osi plazmy
2	BET	Brunauer–Emmett–Teller theory	Teoria Brunauera-Emmetta-Tellera
3	BIP	Baseline Instrument Purity	Czystość bazowa przyrządu
4	BJH	Barretta, Joynera i Halendy Theory	Teoria Barretta, Joynera i Halendy
5	CFD	Computational Fluid Dynamics	Obliczeniowej mechaniki płynów
6	DFT	Density Functional Theory	Teoria funkcjonału gęstości
7	FID	Flame Ionization Detector	Detektor Płomieniowo-Ionizacyjny
8	GC	Gas Chromatography	Chromatografia Gazowa
9	HS	Headspace	Przestrzeń nadpróbkowa
10	ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy	Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie
11	IEA	International Energy Agency	Międzynarodowa Agencja Energii
12	KPMG	--	Kawernowe Podziemne Magazyny Gazów
13	LNG	Liquefied Natural Gas	Skroplony gaz ziemny
14	LPG	Liquefied Petroleum Gas	Skroplony gaz naftowy
15	LPG	Liquefied Petroleum Gas fuel	Skroplony gaz ropopochodny
16	NBP	--	Narodowy Bank Polski
17	OZE	--	Odnawialne Źródła Energii
18	PAN	--	Polska Akademia Nauk
19	Pat.	--	Patent
20	PCV	Polyvinyl Chloride	Polichlorek winylu
21	PDB	Pee Dee Belemnite	Belemit z formacji Pee Dee
22	PEM	Proton Exchange Membrane	Membrana Wymiany Protonowej
23	PMG	--	Podziemny magazyn gazu
24	PP	Polypropylene	Polipropylen
25	PPV	Poly(p-phenylene vinylene)	Poli(p-fenylenowinylen)
26	PV	photovoltaic	Fotowoltaika
27	RADIAL	--	Widok z boku plazmy
28	RH	Relative Humidity	Wilgotność względna
29	SEM	Scanning Electron Microscopy	Spektroskopia Elektronowa Mikroanalizy
30	SMOW	Standard Mean Ocean Water	Standardowa Średnia Woda Oceaniczna
31	TCD	Thermal Conductivity Detector	Detektor Termokondukcyjny
32	VOC	volatile organic compounds	Lotne związki organiczne

16. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Podziemne magazyny gazu w kawernach solnych- schemat posadowienia w złożach pokładowych oraz wysadowych [25].....	18
Rysunek 2. Model poglądowy przekroju kawerny solnej wyługowanej w bloku solnym. Autor zdjęcia: Małgorzata Gierek	19
Rysunek 3. Zakres obszarów zrealizowanych w projekcie dotyczącym opracowania metody detekcji i oceny migracji gazów podglebowych i/lub wodoru z zastosowaniem autorskiej pułapki gazowej w warunkach rzeczywistych	40
Rysunek 4. Próbkę wytypowane do badań na współczynnik przepuszczalności względem helu	41
Rysunek 5. Stanowisko pomiarowe do badań przepuszczalności próbek soli kamiennej względem helu w warunkach obciążenia okólnego [Autor: Pracownia Mikromerytyki, Instytut Mechaniki Górniczej PAN].....	42
Rysunek 6. Zdjęcia autorskiej aparatury pomiarowej do badań przepuszczalności skał w warunkach obciążenia okólnego; a) komora wysokociśnieniowa; b) siłownik mechaniczny; c) złożenie aparatury pomiarowej [Autor: Pracownia Mikromerytyki, Instytut Mechaniki Górniczej PAN]	43
Rysunek 7. Zdjęcia przykładowej próbki przed i po jej uszczelnieniu	43
Rysunek 8. Schemat ideowy wyznaczania współczynników przepuszczalności absolutnej Klinkenberga k_{∞}	45
Rysunek 9. Przykładowe wyniki pomiarów przepuszczalności Klinkenberga uzyskane na próbce anhydrytu w ciśnieniu ogólnym 18,5 MPa.....	46
Rysunek 10. Klasyfikacja przepuszczalności skał	47
Rysunek 11. Przykładowy przebieg zmian przepuszczalności próbki Z-7 550–561, wywołanych reologicznym płynięciem pod wpływem ciśnienia okólnego 13,5 MPa odpowiadającego głębokości około 550-561 m	48
Rysunek 12. Izotermy adsorpcji azotu na soli oraz anhydrycie	53
Rysunek 13. Dystrybucja porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią BJH.....	54
Rysunek 14. Kumulatywna objętość porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią BJH	55
Rysunek 15. Dystrybucja porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią DFT	55
Rysunek 16. Kumulatywna objętość porów soli oraz anhydrytu zgodnie z teorią DFT.....	56
Rysunek 17. Przygotowanie próbek do analizy metodą skaningowej mikroskopii elektronowej	59
Rysunek 18. Mikrostruktura czystego anhydrytu z głębokości 1070 m, bez obecności wtrąceń mineralnych	60
Rysunek 19. Analiza widmowa anhydrytu z głębokości 1070 m – uśredniony skład próbki referencyjnej.....	60
Rysunek 20. Anhydryt z głębokości 1070 m – widma 4 i 5 obrazujące obecność wtrąceń mineralnych.....	62
Rysunek 21. Widma 6 i 7 dla anhydrytu z głębokości 1070 m – dalsza charakterystyka występujących wtrąceń mineralnych	63
Rysunek 22. Halit z głębokości 1708 m – obraz SEM przedstawiający przekrój	65
Rysunek 23. Halit z głębokości 1708 m – obraz SEM przedstawiający charakterystyczną łupliwość	65
Rysunek 24. Halit 1_708 m widmo 14, 15, 16 oraz 17 – zaobserwowane wtrącenia.....	66
Rysunek 25. Halit 1_708 m sygnał pierwiastków dla widma 14	67

Rysunek 26. Halit 1_708 m sygnał pierwiastków dla widma 16	67
Rysunek 27. Halit 2 z głębokości 550 m – widmo SEM próbki	69
Rysunek 28. Halit 2_550 m – widmo 39, 40 oraz 41- potwierdzenie jednorodnej.....	69
Rysunek 29. Wtrącenia mineralne w halicie z głębokości 2697 m.....	70
Rysunek 30. Charakterystyczna struktura halitu z pojedynczymi wtrąceniami.....	71
Rysunek 31. Halit 2_832 m – widmo 26 oraz 27- potwierdzenie jednorodnej struktury	72
Rysunek 32 Etapy przygotowania prób soli do analizy składu: kruszarka szczękowa, aparat Jones'a, młynek móżdziejowy, suszarka laboratoryjna	74
Rysunek 33. ICP-OES do oznaczeń metali ciężkich i pierwiastków śladowych [Autor zdjęcia: Małgorzata Gierek]	78
Rysunek 34. Pułapka gazowa do detekcji gazów ze strefy podglebowej	80
Rysunek 35. Schemat ideowy pułapki gazowej do oznaczania gazów podglebowych w tym wodoru, w badaniach geochemicznych.....	81
Rysunek 36. Port centralny do poboru próbek	82
Rysunek 37. Port odpowietrzający	82
Rysunek 38. Perforacja dolnej części pułapki a) dolna perforowana część głowicy b) rozkład perforacji	83
Rysunek 39. Elementy do budowy pułapki gazowej	83
Rysunek 40. Testy łączenia metal-PPV	85
Rysunek 41. Pompa próżniowa do badania szczelności przygotowanych pułapek gazowych	85
Rysunek 42. Schemat ideowy pułapki wodorowej (piezometru) do oznaczania wodoru i/lun powietrza glebowego – rozmieszczenie czujników pomiarowych do modelowania oceny zachowania mieszaniny gazów wewnątrz pułapki.....	87
Rysunek 43. Wykres zależności oddziaływania wiatru na stabilność atmosferyczną pułapki gazowej.....	88
Rysunek 44. Zestawienie wykresów dla punktów pomiarowych: IV- czujnik warunków zewnętrznych, I- czujnik górnej części pułapki, II- środkowej części pułapki oraz III- dolna część pułapki	90
Rysunek 45. Pułapka gazowa do badań modelowych rozkładu gradientu stężeń	111
Rysunek 46. Zmiana stężenia gazów w pułapce gazowej dla 8 oraz 30 minut.....	116
Rysunek 47. Zmiana stężenia gazów w pułapce gazowej dla 2 oraz 4 godzin	117
Rysunek 48. Zmiana stężenia gazów w pułapce gazowej dla 8 oraz 10 godzin	118
Rysunek 49 Modelowanie pionowego transportu wodoru w pułapce okresowej – stężenie 1500 ppm.....	120
Rysunek 50. Modelowanie pionowego transportu wodoru w pułapce okresowej – stężenie 7500 ppm.....	121
Rysunek 51. Modelowanie pionowego transportu wodoru w pułapce okresowej – stężenie 15000 ppm.....	122
Rysunek 52. Idea poboru próbki gleby do analizy tła pierwotnego w celu posadowienia pułapek gazowych	126
Rysunek 53. Analiza zróżnicowanych typów gleb z wybranych obszarów: A) tereny piaszczyste od 1-5, B) tereny z występowaniem czarnoziemiu od 6-10.....	129
Rysunek 54. Testy laboratoryjne usuwania wilgoci z próbki z wykorzystaniem sit molekularnych i chlorku wapnia w różnych proporcjach	129
Rysunek 55. Wyniki testów próbek gleby oraz potwierdzenie skuteczności odwilgacania z wykorzystaniem chlorku wapnia (wizualna ocena.....	129
Rysunek 56. Podstawowa budowa (układ mostkowy) i zasada działania analizatora gazowego z wykorzystaniem detektora przewodnictwa cieplnego [Źródło: opracowanie własne na podstawie www.horiba.com].....	133
Rysunek 57. Budowa i zasada działania analizatora gazowego z wykorzystaniem detektora	

płomieniowo-jonizacyjnego [Źródło: opracowanie własne na podstawie www.horiba.com]	134
Rysunek 58. Układ chromatograficzny z detektorami typu FID i TCD oraz przystawką Headspace.....	136
Rysunek 59. Kapilarna kolumna z krzemionki zespolonej oraz Porowata kolumna kapilarna PLOT w układzie równoległym	137
Rysunek 60. Pobranie gazu (powietrza) z zamkniętej fiołki.....	140
Rysunek 61. Nastryk zawartości strzykawki do fiołki (wyrównanie ciśnienia).....	141
Rysunek 62. Rozmieszczenie pułapek gazowych na polu badawczym	145
Rysunek 63. Pole badawcze 5 pułapek gazowych na terenie spółki CHEMKOP	146
Rysunek 64. Schemat poglądowy rozmieszczenia prób w terenie wraz ze wskazaniem układu dozującego gazy wzorcowe do badań stabilnościowych pułapki	148
Rysunek 65. Zestaw: aspirator terenowy oraz zestaw do kalibracji przepływu.....	151
Rysunek 66. Schemat postępowania– przygotowanie, posadowienie oraz obsługa pułapki gazowej.....	152

17. SPIS TABEL

Tabela 1. Porównanie typów podziemnych magazynów [11]	15
Tabela 2. Wyniki badań przepuszczalności próbek skał względem helu w warunkach ciśnienia okólnego odpowiadającego in situ	47
Tabela 3. Parametry strukturalne soli oraz anhydrytu.....	54
Tabela 4. Skład pierwiastkowy dla czystego anhydrytu z głębokości 1070 m	61
Tabela 5. Wartości statystyczne dla wyników oznaczeń składu pierwiastkowego anhydrytu dla próbki bez wtrąceń	61
Tabela 6. Anhydryt z głębokości 1070 m – analiza składu pierwiastkowego wtrącenia mineralnego	62
Tabela 7. Dane statystyczne dotyczące wartości wyników dla wtrąceń w anhydrycie z głębokości 1070 m	62
Tabela 8. Anhydryt 1070 m skład wtrącenia.....	64
Tabela 9. Dane statystyczne wartości poszczególnych pierwiastków w próbce Anhydryt 1070 m - wtrącenia	64
Tabela 10. Średnie wartości poszczególnych składników wtrąceń występujących w halicie 1_708 m.....	67
Tabela 11. Dane statystyczne dla oznaczeń wtrąceń w próbce Halit 1_708 m.....	68
Tabela 12. Halit 2_550 m - zawartości poszczególnych składników w próbce.....	70
Tabela 13. Halit 2_550 m - dane statystyczne otrzymanych wartości	70
Tabela 14. Oznaczenie składu wytypowanych prób halitu	74
Tabela 15. Wyniki oznaczeń dla wytypowanych próbek soli oraz minerałów oznaczonych na ICP-OES.....	75
Tabela 16. Zestawienie wybranych parametrów z oznaczeń ICP-OES do porównania z metodą klasyczną oznaczeń tożsamy pierwiastków	76
Tabela 17. Skład poszczególnych pierwiastków w próbce wzorcowej anhydrytu	77
Tabela 18. Pomiar gradientu ciśnienia w pułapce na szczelność połączeń klejonych.....	86
Tabela 19. Wyniki pomiarów stężeń wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazu w czasie – Model I: 1 500 ppm	112
Tabela 20. Wyniki pomiarów stężeń wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazu w czasie – Model II: 7 500 ppm.....	113
Tabela 21. Wyniki pomiarów stężeń wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazu w czasie – Model III: 15 000 ppm .	113
Tabela 22. Wyniki pomiarów stężeń węglowodorów i wodoru w pułapce modelowej, z czterech portów próbkujących celem określenia prędkości dyfuzji gazów w czasie.....	114
Tabela 23. Porównanie wyników otrzymanych w modelowaniu komputerowym dla modeli: 1 500 ppm, 7 500 ppm oraz 15 000 ppm.....	123
Tabela 24. Skład mieszanin wzorcowych użytych w badaniach	135
Tabela 25. Ścieżka przepływu próbki przez układ kolumn	136
Tabela 26. Kapilarna kolumna z krzemionki zespolonej - wybrane parametry.....	137
Tabela 27. Sita molekularne - wybrane parametry	138
Tabela 28. Parametry autosamplera typu Headspace – wybrane parametry	138
Tabela 29. Parametry nastrzyku próbki.....	138
Tabela 30. Detektor płomieniowo-jonizacyjny	138
Tabela 31. Drugi detektor termo konduktometryczny	138
Tabela 32. Kontrolery ciśnienia (APC, z ang. Advanced Pressure Control)	139

Tabela 33. Analiza zmiany stężenia wodoru w fiolkach szklanych w okresach 24h, 48h oraz 120h.....	143
Tabela 34. Analiza stabilności pomiarów z użyciem pułapki gazowej w terenie.....	146
Tabela 35. Analiza powtarzalności wyników pomiarów z użyciem pułapki gazowej w terenie dla metanu i wodoru.....	147
Tabela 36. Wstępne rekomendacje dla obiektów magazynowych celem zapewnienia bezpieczeństwa środowiskowego.....	153

18. WYJAZDY STUDYJNE

18.1 Konsultacje naukowo-przemysłowe w obiekcie KPMG Mogilno – Zapoznanie z wymogami monitoringu środowiskowego

Data wyjazdu: 17.05.2023

Cel wyjazdu: Zapoznanie się z technologią funkcjonowania obiektu oraz aktualnie stosowanymi rozwiązaniami w zakresie monitoringu gazów glebowych.

Opis wizyty

W dniu 17 maja 2023 roku, w ramach realizacji doktoratu wdrożeniowego, odbyła się wizyta w obiekcie KPMG Mogilno, który należy do Gas Storage Poland Sp. z o.o. Celem wyjazdu było zapoznanie się z funkcjonowaniem podziemnego magazynu gazu oraz aktualnymi metodami monitoringu gazów glebowych stosowanymi w tym obiekcie. Wizyta miała ogromne znaczenie dla dalszego rozwoju badań naukowych, szczególnie w kontekście oceny szczelności formacji solnych wykorzystywanych do magazynowania gazu, w tym wodoru.

Spotkanie rozpoczęło się w siedzibie Gas Storage Poland Sp. z o.o., gdzie przeprowadzona została rozmowa z Panem Jakubem Szmańdą, Kierownikiem Działu Geologii (Departament Geologii i Utrzymania Ruchu). Podczas spotkania omówiono potencjał geologiczny złóż soli w Mogilnie i Kosakowie, a także możliwości wykorzystania tych struktur do budowy nowych oraz rozszerzania istniejących kawernowych podziemnych magazynów gazu. Szczególną uwagę poświęcono zagadnieniom związanym z geologią wysadów solnych, ich właściwościami w kontekście magazynowania gazów oraz ich przydatnością do długoterminowego przechowywania gazów energetycznych, w tym wodoru.

Geologia wysadów solnych

W ramach wizyty zapoznano się szczegółowo z geologią wysadów solnych, które stanowią kluczowy element w budowie kawernowych podziemnych magazynów gazu. Wysady solne w rejonie Kosakowa i Mogilna posiadają unikalne właściwości geomechaniczne, takie jak wysoka szczelność i odporność na ciśnienie, co czyni je idealnymi do wykorzystania w przechowywaniu gazu. Geologia tych formacji obejmuje nie tylko sól kamienną, ale także obecność przekładek anhydrytowych, które mogą wpływać na stabilność i efektywność

magazynowania gazów. Omówiono również możliwości przyszłego rozwoju podziemnego magazynowania, w tym dalszą eksploatację kawern oraz możliwość rozszerzania istniejących struktur w celu zwiększenia pojemności magazynów gazu a także wykorzystania go do przechowywania wodoru.

Wytyczne i regulacje środowiskowe

Spotkanie dotyczyło również wytycznych i regulacji środowiskowych, którym podlegają obiekty takie jak KPMG Mogilno oraz Kosakowo. Przedstawiono obowiązujące przepisy dotyczące bezpieczeństwa środowiskowego w kontekście magazynowania gazu, w tym kontrolowanie potencjalnych wycieków oraz monitorowanie wpływu działalności na otaczające środowisko. Zostały omówione standardy dotyczące monitoringu gazów glebowych, w tym procedury analizy składu gazu w przypowierzchniowych warstwach gruntu, które są integralną częścią oceny szczelności struktur magazynowych.

Zapoznanie ze sterownią obiektu i wizja lokalna na otworze eksploatacyjnym

Po rozmowach teoretycznych, wizytę zakończono zapoznaniem się ze sterownią obiektu KPMG Mogilno. W sterowni zaprezentowano systemy monitoringu i zarządzania eksploatacją magazynu gazu, które umożliwiają ciągłą kontrolę nad procesami magazynowania i zapewniają bezpieczeństwo operacji. Na koniec odbyła się wizja lokalna na jednym z otworów eksploatacyjnych, gdzie osobiście zapoznano się z warunkami pracy i specyfiką przeprowadzanych tam procesów.

Znaczenie wizyty

Wizyta w obiekcie KPMG Mogilno miała kluczowe znaczenie dla dalszego rozwoju doktoratu wdrożeniowego. Bezpośrednia obserwacja technologii poboru próbek gazowych oraz zapoznanie się z metodami monitoringu środowiskowego pozwoliły na weryfikację oraz doprecyzowanie założeń badawczych, szczególnie w zakresie oceny szczelności formacji solnych oraz ich przydatności do długoterminowego magazynowania gazów, w tym wodoru. Spotkanie z ekspertami z branży oraz zapoznanie się z technologią wykorzystywaną w jednym z najbardziej zaawansowanych obiektów magazynowania gazów w Polsce przyczyniły się do poszerzenia wiedzy na temat praktycznych aspektów monitoringu gazów glebowych oraz bezpieczeństwa środowiskowego.

18.2 Wizyta studyjna - Holandia "Wodór w transformacji energetycznej"

Data wyjazdu: 21-23.10.2024

Cel wyjazdu: Wizyta studyjna Izby Gospodarczej Gazownictwa pt.: „Wodór w transformacji energetycznej”.

Wyjazd studyjny w dniach 21-23 października 2024 roku, zorganizowany przez Izbę Gospodarczą Gazownictwa, koncentrował się na temacie „Wodór w transformacji energetycznej” i obejmował wizyty w firmach XINTC oraz Resato w Holandii, które specjalizują się w produkcji wodoru oraz technologii z nim związanych.

Podczas wizyty w XINTC, dr Wilko van Kampen, CEO firmy, przywitał uczestników i zaprezentował nowoczesne rozwiązania w zakresie produkcji zielonego wodoru. Firma XINTC oferuje modułowe elektrolizery alkaliczne, które charakteryzują się skalowalnością, wysoką efektywnością energetyczną oraz niskimi kosztami eksploatacji i konserwacji. Podkreślono innowacyjne podejście do projektowania systemów, które nie wykorzystują krytycznych materiałów takich jak platyna czy iryd, oraz elastyczność w doborze źródeł energii (w tym energii solarnej i wiatrowej). Zostały zaprezentowane korzyści związane z tymi rozwiązaniami, takie jak obniżenie kosztów CAPEX i OPEX, a także poprawa efektywności operacyjnej przy minimalizacji cykli konserwacyjnych.

W trakcie wizyty przedstawiono również różne modele elektrolizerów, w tym te działające na zasadzie alkalicznych ogniw membranowych (AEM), które oferują korzystną alternatywę w porównaniu z technologią PEM (proton exchange membrane). Zajęto się również analizą cyklu życia tych urządzeń oraz ich dopasowaniem do różnych aplikacji przemysłowych i energetycznych, w tym produkcji wodoru w oparciu o odnawialne źródła energii.

Kolejnym punktem programu była wizyta w firmie Resato, która specjalizuje się w technologii wysokociśnieniowego tankowania wodoru. Resato zaprezentowało swoje rozwiązania w zakresie stacji tankowania wodoru (HRS) oraz urządzeń do napełniania przyczep (TTFS), które służą jako ważne elementy infrastruktury w ekosystemie mobilności wodorowej. Firma skupiła się na swoich zaawansowanych rozwiązaniach do tankowania wodoru o wysokim ciśnieniu (350-700 bar), podkreślając innowacyjność swoich produktów

oraz ich przyszłą skalowalność.

W ramach podsumowania wizyty, uczestnicy zapoznali się z rozwiązaniami, które przyczyniają się do rozwoju gospodarki wodorowej, a także z wyzwaniami związanymi z integracją wodoru w systemach energetycznych oraz transportowych, zwracając uwagę na rosnące inwestycje w Europie w technologie wodorowe.

19. DOROBEK NAUKOWY AUTORKI

Wykaz wybranych publikacji BaDAP:

1. Analiza chemiczna solanki ze zjawiska wodnego w kopalni soli / Mateusz Zając, Piotr Skubisz, Karol Jońca, Paulina CYRAN, Małgorzata GIEREK // W: Quo vadis sal: rola soli w Polsce i Europie w dobie kryzysu geopolitycznego: XXVIII międzynarodowe sympozjum solne: Wieliczka, 16.10-18.10.2024: [streszczenia]. — [Kraków: Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego], [2024]. — S. 62

BaDAP id:# 156344

2. Cordierite modification with transition metals for reduction of PAHS in laboratory scale / W. PACURA, J. GÓRECKI, E. M. Vanhaecke, K. SZRAMOWIAT-SALA, M. GIEREK, J. GOŁAŚ // W: 2nd AP SDEWES conference [Dokument elektroniczny]: 2nd Asia Pacific conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems: April 2-5, 2024, Gold Coast, Australia: book of abstracts. — Zagreb: Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, [2024]. — S. 26

BaDAP id:# 152916

3. Impact of underground fuel storage facilities on the natural environment / M. GIEREK, K. SZRAMOWIAT-SALA, W. PACURA, J. GOŁAŚ, A. Gardela // W: 2nd AP SDEWES conference [Dokument elektroniczny]: 2nd Asia Pacific conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems: April 2-5, 2024, Gold Coast, Australia: book of abstracts. — Zagreb: Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, [2024]. — S. 66

BaDAP id:# 152919

4. Modeling of the gas mixture process: hydrogen and soil gases, in a hydrogen trap prototype used to monitor environmental threats caused by the penetration of the above-mentioned gases through salt deposits and soil layers / M. GIEREK, K. SZRAMOWIAT-SALA, R. BUCZYŃSKI // W: 19th SDEWES conference [Dokument elektroniczny]: 19th conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems: September 8–12, 2024, Rome, Italy: book of abstracts. — Zagreb: Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, [2024]. — S. 448

BaDAP id:# 155395

5. Monitoring of environmental threats resulting from the storage of hydrogen in underground gas caverns (Ugs) – a trap method developed for capturing hydrogen from the ground’s subsurface layers / M. GIEREK, K. SZRAMOWIAT-SALA, J. GOŁAŚ, A. Gardęła // W: 19th SDEWES conference [Dokument elektroniczny]: 19th conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems : September 8–12, 2024, Rome, Italy : book of abstracts. — Zagreb: Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, [2024]. — S. 447

BaDAP id:# 155390

6. Sole kłodawskie: skład pierwiastkowy barwnych minerałów / Paulina CYRAN, Małgorzata GIEREK, Karol Jońca, Aleksandra PIKOR, Piotr Skubisz, Mateusz Zając // W: Quo vadis sal: rola soli w Polsce i Europie w dobie kryzysu geopolitycznego: XXVIII międzynarodowe sympozjum solne: Wieliczka, 16.10-18.10.2024: [streszczenia]. — [Kraków: Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego], [2024]. — S. 108–110

BaDAP id:# 156348

7. Use of green energy for hydrogen production – electrolysis process, storage in underground gas caverns (UGS) and monitoring of environmental threats / Paulina CYRAN, Andrzej Gardęła, Małgorzata Gierek, Karol Jońca, Piotr Skubisz, Mateusz Zając // W: 5th international conference Strategies toward Green Deal implementation [Dokument elektroniczny] : water, raw materials & energy in green transition : November 27–29, 2024, [Krakow] : abstract book. — Cracow: Publishing House Mineral and Energy Economy Research Institute Polish Academy of Sciences, 2024. — S. 170

BaDAP id:# 157585

8. Magazynowanie zielonych paliw w kawernowych podziemnych magazynach gazu (KPMG) – możliwości oraz zagrożenia / Małgorzata GIEREK, Andrzej Gardęła, Janusz GOŁAŚ // W: XXXVI konferencja z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej pod tytułem Bezpieczeństwo energetyczne Polski i UE w świetle obecnej sytuacji gospodarczej świata: 15-18 października 2023 r., Zakopane: streszczenia. — [Kraków: Pracownia Ekonomiki i Badań Rynku Paliwowo-Energetycznego. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk], [2023]. — S. 15

BaDAP id:# 150285

9. Wykorzystanie podziemnych kawernowych magazynów gazu (KPMG) w Polsce do składowania alternatywnej formy paliwa – wodoru: ocena wybranych możliwości technologicznych, ekonomicznych i środowiskowych / Małgorzata GIEREK, Katarzyna SZRAMOWIAT-SALA, Janusz GOŁAŚ, Andrzej Gardeła // W: KNER [Dokument elektroniczny]: I Konferencja Naukowa Energetyki Rozproszonej KNER'2023: Kraków, 26 września 2023: streszczenia. — [Kraków: AGH], [2023]. — S. [25–27]

BaDAP id:# 149631

10. Zagraniczne projekty badawcze zrealizowane przez Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP” Sp. z o. o. / Aleksandra BASIURA, Stanisław Brańka, Mariusz Chromik, Paulina CYRAN, Andrzej Gardeła, Małgorzata GIEREK, Tomasz Nowak // W: Quo vadis sal: wysadowe złoża soli – ich rola w polityce energetycznej: XXVII międzynarodowe sympozjum solne: Kłodawa-Uniejów, 11.10 13.10.2023. — [Poland: s. n.], [2023]. — S. 95–104

BaDAP id:# 149917

11. Monitoring ekologiczny zagrożeń gazowych dla obszarów objętych działalnością związaną z magazynowaniem mieszaniny gazu ziemnego, wodoru i biometanu oraz czystego wodoru / Małgorzata GIEREK, Andrzej Gardeła, Aleksandra Basiura, Paulina Cyran // Przegląd Solny: rocznik Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego. — 2021/2022 — t. 16, s. 148–152

BaDAP id:# 142761

12. Storage of hydrogen and/or biogas with hydrogen in Underground Gas Storages (UGS) - benefits and threats, periodic monitoring using the developed trap method / Małgorzata GIEREK, Katarzyna SZRAMOWIAT-SALA, Janusz GOŁAŚ // W: SEED conference [Dokument elektroniczny]: 4th international conference on the Sustainable Energy and Environmental Development: October 13-15, 2021, Krakow, Poland: book of abstracts. — Krakow : Institute of Sustainable Energy, 2021. — S. 12

BaDAP id:# 137231

13. Analiza rtęci w gazach procesowych / Małgorzata NOWAK // W: IV sesja naukowa doktorantów Wydziału Energetyki i Paliw: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie: 14 czerwca 2016 r.: zeszyt streszczeń. — [Kraków: Wydział Energetyki i Paliw AGH], [2016]. — S. 26

BaDAP id:# 98750

14. Mobilny układ do specjacji rtęci w spalinach / Jerzy GÓRECKI, Anna ŁOŚ, Małgorzata NOWAK, Mariusz MACHERZYŃSKI, Janusz GOŁAŚ // W: Rtęć w środowisku – identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka [Dokument elektroniczny]: IV ogólnopolska konferencja: Gdynia, 11–13.05.2016: abstrakty. — [Gdańsk: s. n.], [2016]. — S. 49

BaDAP id:# 97953

15. Chemical species in atmospheric aerosols from Krakow and Białka, South Poland / Katarzyna STYSZKO, Magdalena Kistler, Matthias Gerhardus, Katarzyna SZRAMOWIAT, Małgorzata Nowak, Anna Gurgul, Anne Kasper-Giebl // W: XVII euroANALYSIS [Dokument elektroniczny] : analytical chemistry for human well-being and sustainable development : Warsaw, 25–29 August 2013: book of abstracts. — Warsaw : Polish Chemical Society, cop. 2013. — S. 428–429

BaDAP id:# 75391