



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

MODELE INTERAKCJI W SYSTEMIE WODÓR – SKAŁA – SOLANKA DLA JURAJSKICH POZIOMÓW WODONOŚNYCH NIŻU POLSKIEGO

Krzysztof Labus - Politechnika Śląska

Treść

01

Wstęp

02

Motywacja

03

Metodyka

04

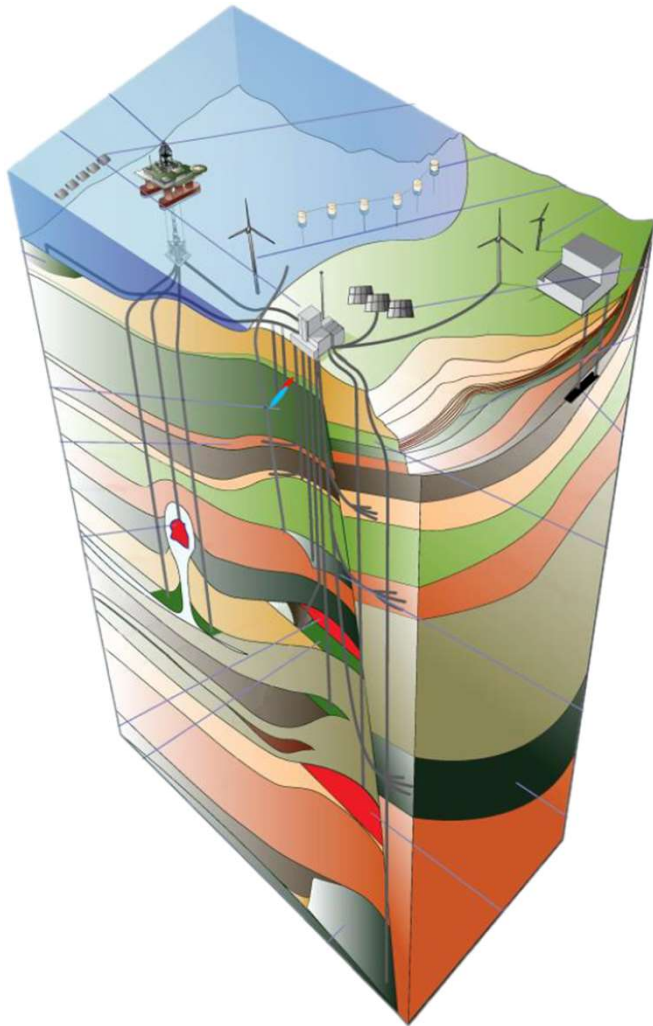
Wyniki

05

Wnioski



Wstęp



Wykorzystanie wodoru daje możliwość odejścia od paliw kopalnych; charakteryzuje się możliwością elastycznej konwersji energii oraz potencjalnie wydajnym magazynowaniem. Może ono złagodzić niedogodności okresowego wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych, ale z drugiej strony niesie ze sobą poważne wyzwania technologiczne.

Przeprowadzone symulacje oddziaływań wodór-skała-solanka dla piaskowców, mułowców i łowców ze struktur geologicznych Niżu Polskiego pozwoliły określić wpływ iniekcji wodoru na skład mineralny matrycy skalnej oraz na zmiany porowatości analizowanych skał w trzech etapach składowania.



Motywacja

MOTYWACJA



Do podziemnego magazynowania wodoru rozważa się wykorzystanie struktur geologicznych w skałach porowatych (głębokie solankowe poziomy wodonośne lub szcerpane złoża ropy i gazu) oraz kawerny wyługowane w soli kamiennej. Geochemiczne oddziaływania wodoru z matrycą skalną i wodami złożowymi muszą być uwzględnione przy wyborze miejsca magazynowania. Mogą one mieć pozytywne, jak i negatywne skutki, poprawiając lub pogarszając właściwości zbiornikowe zarówno skał podziemnego magazynu, jak i warstw izolujących.



Wyniki eksperymentalnych badań laboratoryjnych wskazują na żelazo, ważnego uczestnika reakcji z wodorem w podziemnym środowisku. Głównym zaburzeniem geochemicznym wywoływanym przez wodór wprowadzany do łożowców z domieszką piryty jest jego destabilizacja, prowadząca do wytrącania pirotytynu, a odczyn środowiska jest krytycznym parametrem kontrolującym zakres reakcji. .



Utrata wodoru w podziemnym magazynie wywołana reakcjami geochemicznymi może być istotnym problemem. Na ubytek wodoru może wpływać obecność kalcytu lub wychwytywanie go przez minerały ilaste, np. illit, chloryt czy kaolinit.

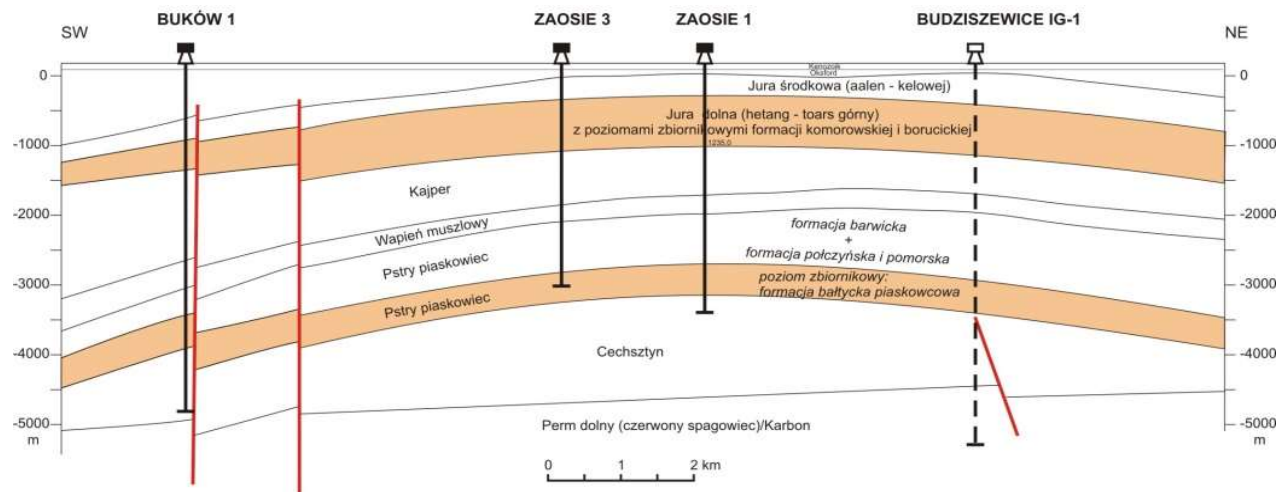


Celem prac było określenie efektów oddziaływania wodoru na zmiany składu mineralnego i parametry petrofizyczne matrycy skalnej, w przykładowych poziomach wodonośnych oraz określenie ich przydatności do magazynowania tego nośnika energii.



Metodyka

M A T E R I A Ł B A D A W C Z Y



Materiał do badań stanowiły wyniki analiz mineralogiczno-petrograficznych próbek skał oraz analiz chemicznych solanek z dwóch struktur jurajskich Niżu Polskiego, rozpoznanych wcześniej dla składowania CO₂: antyklina Zaosia, zlokalizowana na obszarze wału pomorsko-kujawskiego oraz antyklina Chabowa położona na obszarze niecki szczecińsko-mogileńsko-uniejowskiej.



Metodyka

METODY BADAŃ

• analiza planimetryczna i analiza XRD – **ocena ilościowa faz mineralnych**

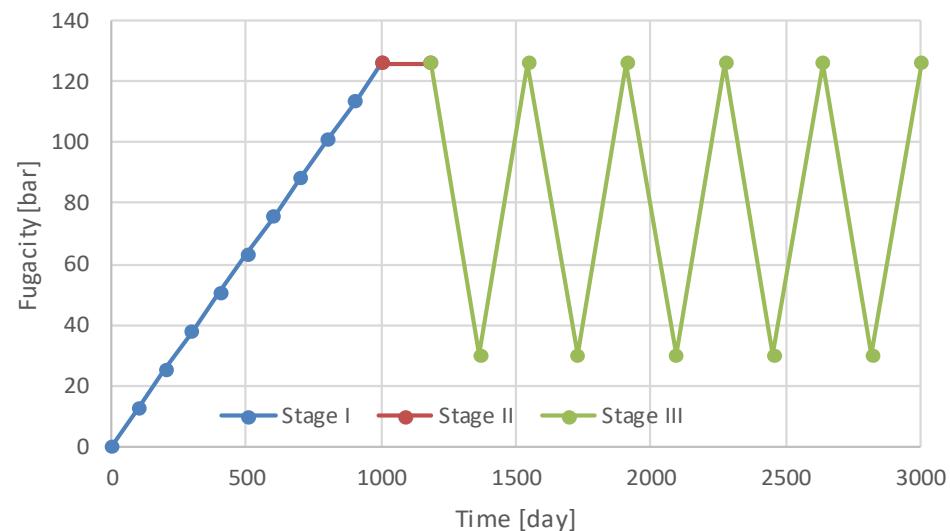
• SEM-EDS (analiza wielkości i morfologii ziaren) - **powierzchnia właściwa** ziaren minerałów obliczona na podstawie modelu sferycznego

porozymetra rtęciowa - **parametry przestrzeni porowej**

• chromatografia i ICP-MS – **skład chemiczny wód** podziemnych

• dane literaturowe – **tempo reakcji, temperatura złożowa, ciśnienie** składowania wg reżimu hydrostatycznego

• symulator geochemiczny The Geochemist's Workbench 11.0 (GWB) - **modelowanie geochemiczne** - kinetyka

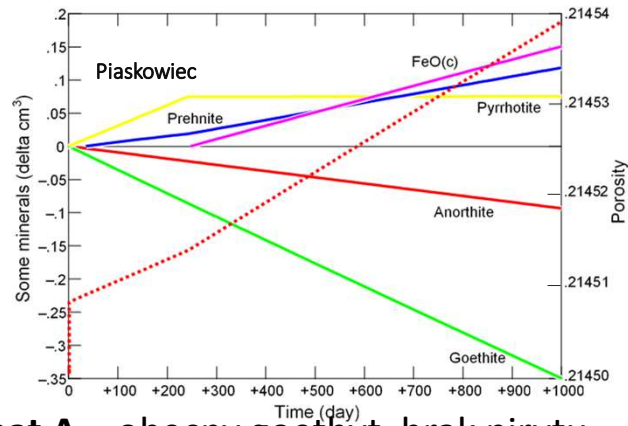


- Etap I - 1000 dni - analiza zmian w skałach wodonośnych i izolujących (porowatość i skład mineralogiczny), od rozpoczęcia iniekcji H₂ do zbudowania ciśnienia składowania.
- Etap II – 182 dni – prześledzenie wstępnych efektów magazynowania gazu
- Etap III – 1820 dni - 5 cykli opróżniania i 5 cykli napełniania zbiornika

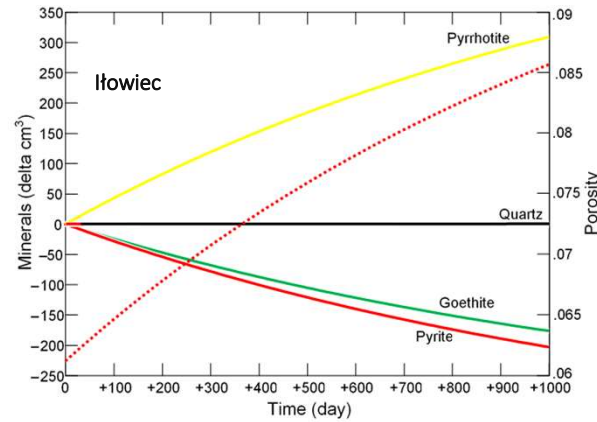


WYNIKI

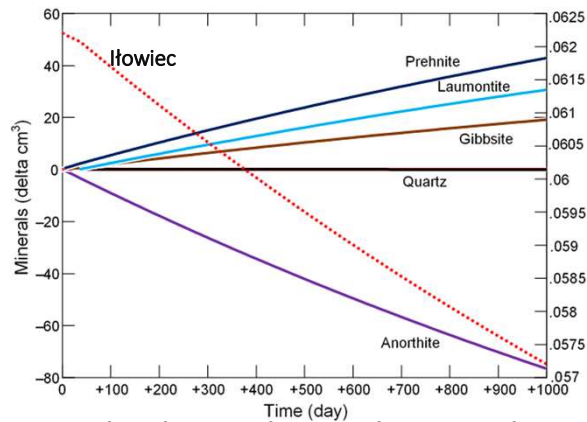
ETAP I – SCHEMATY REAKCJI



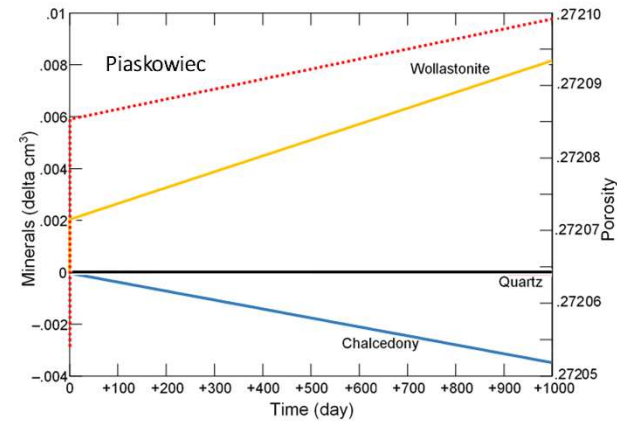
schemat A – obecny goethyt, brak pirytu



schemat B – obecne piryt i goethyt



schemat C – brak goethytu obecne plagioklazy



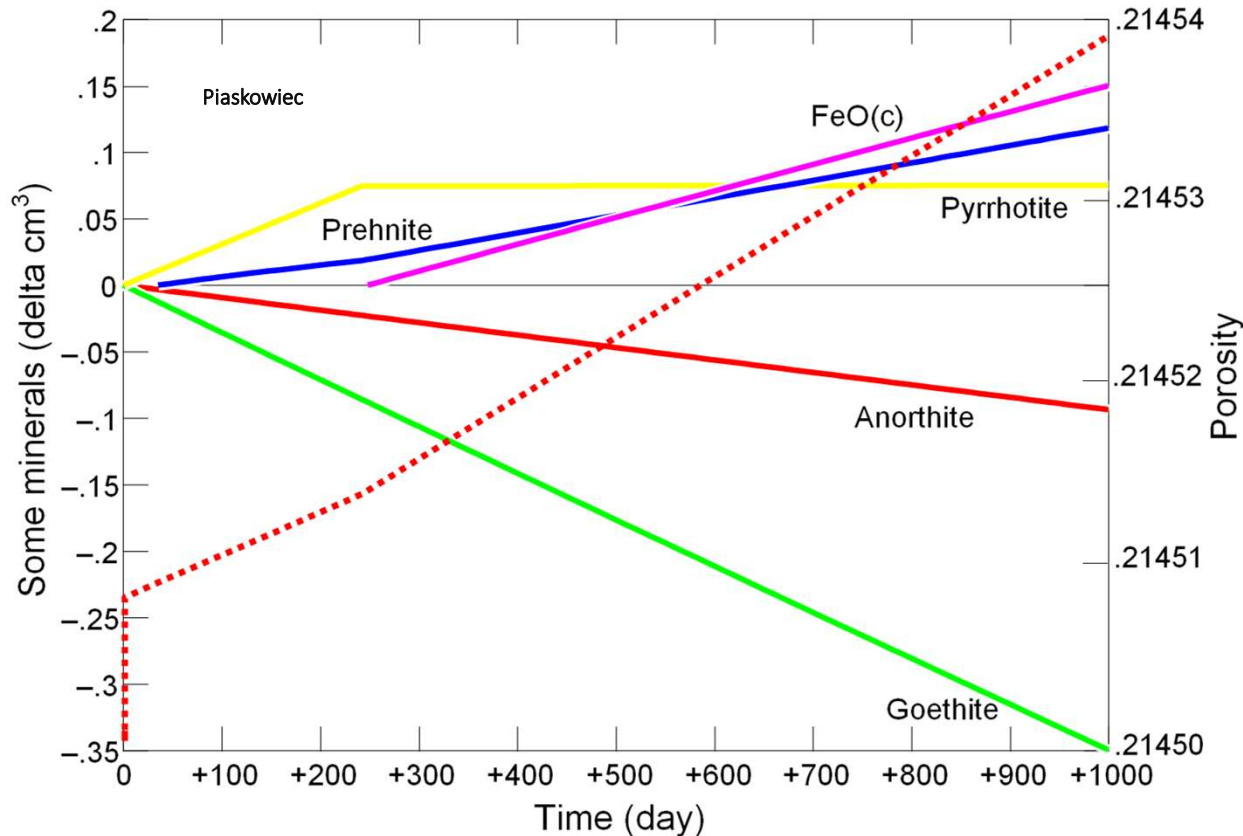
schemat D – brak pirytu, goethytu i plagioklazów



WYNIKI

ETAP I - SCHEMAT

A



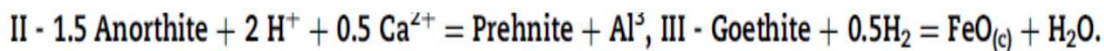
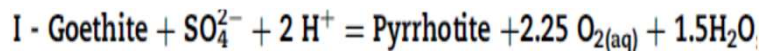
Rozkład goethytu i krystalizacja FeO i pirotynu

W pierwszy etap zmian angażuje się goethyt – obecny w matrycy skalnej, który reaguje z wodorem i zawartymi w wodzie porowej jonami SO_4^{2-} . Efektem reakcji jest pirotyn, którego krystalizacja wygasa wraz z wyczerpaniem jonów siarczanowych.

Od tego momentu rozkład goethytu generuje kolejną wtórną fazę – tlenek żelaza II.

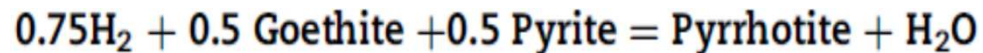
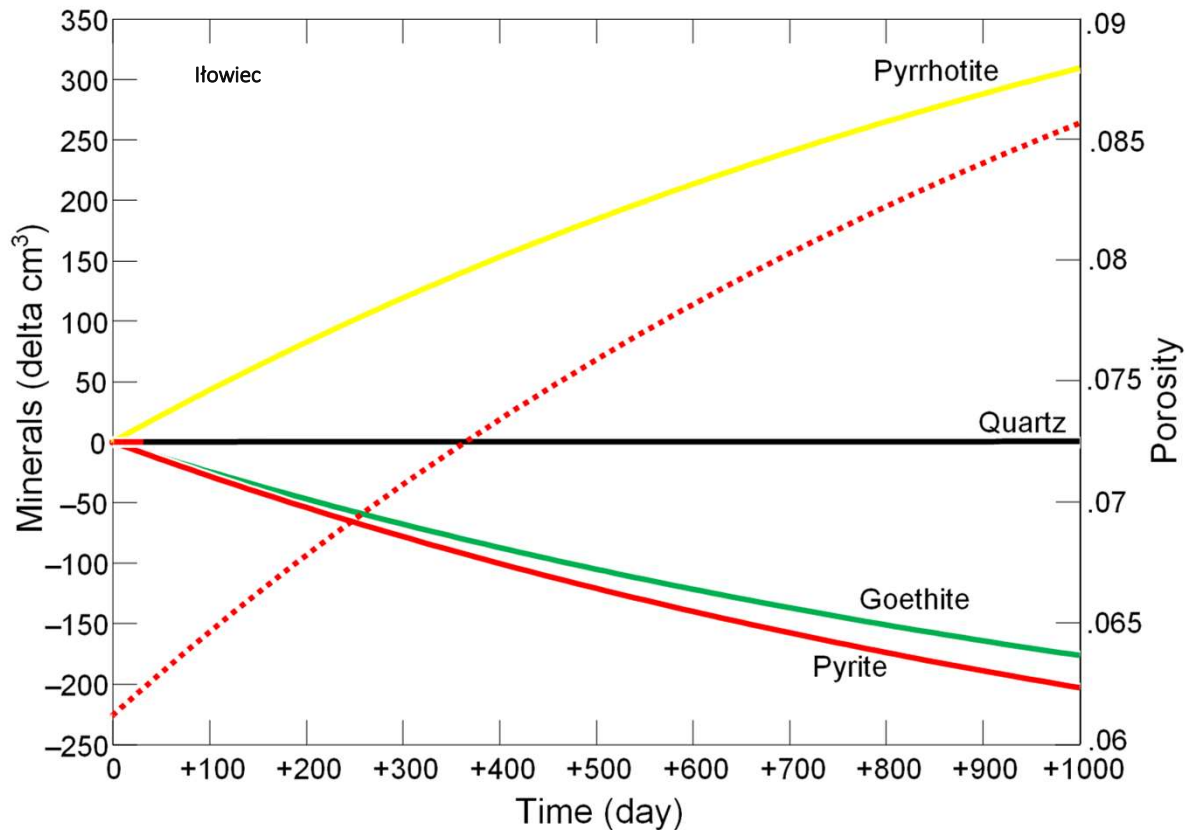
Ponadto rozkład anortytu powoduje krystalizację prehnitu.

W rezultacie wzrasta porowatość matrycy skalnej, gdyż objętość faz ulegających rozkładowi jest większa niż faz nowopowstałych.



WYNIKI

ETAP I - SCHEMAT B



Rozkład goethytu oraz pirytu i krystalizacja pirotynu

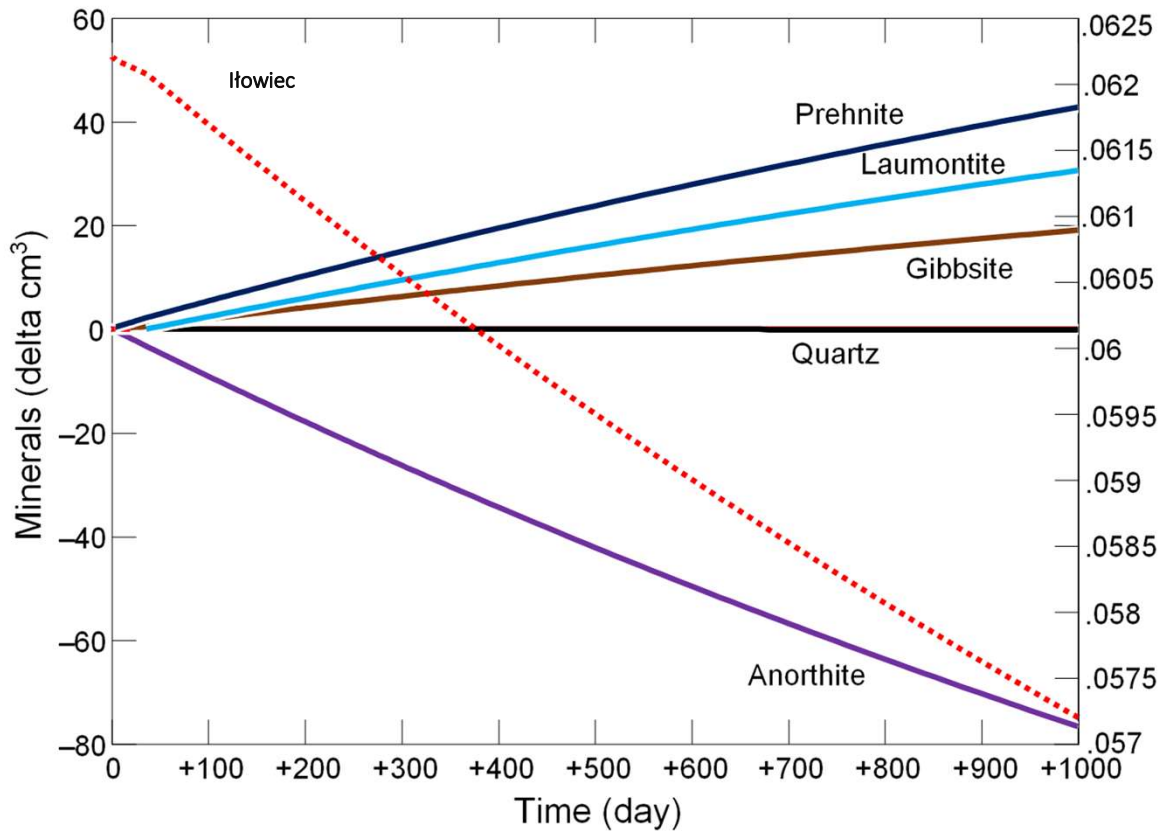
Zmiana wartości pH związana z iniekcją wodoru powoduje także rozkład pirytu i powstanie pirotynu.

Przykład łowca dowodzi, że objętość wtórnych faz mineralnych jest mniejsza niż fazy pierwotnej, czego efektem jest wzrost porowatości skały.



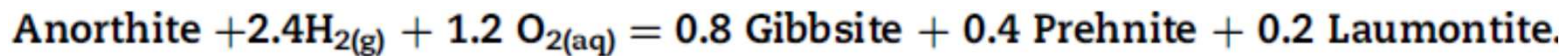
WYNIKI

ETAP I - SCHEMAT C



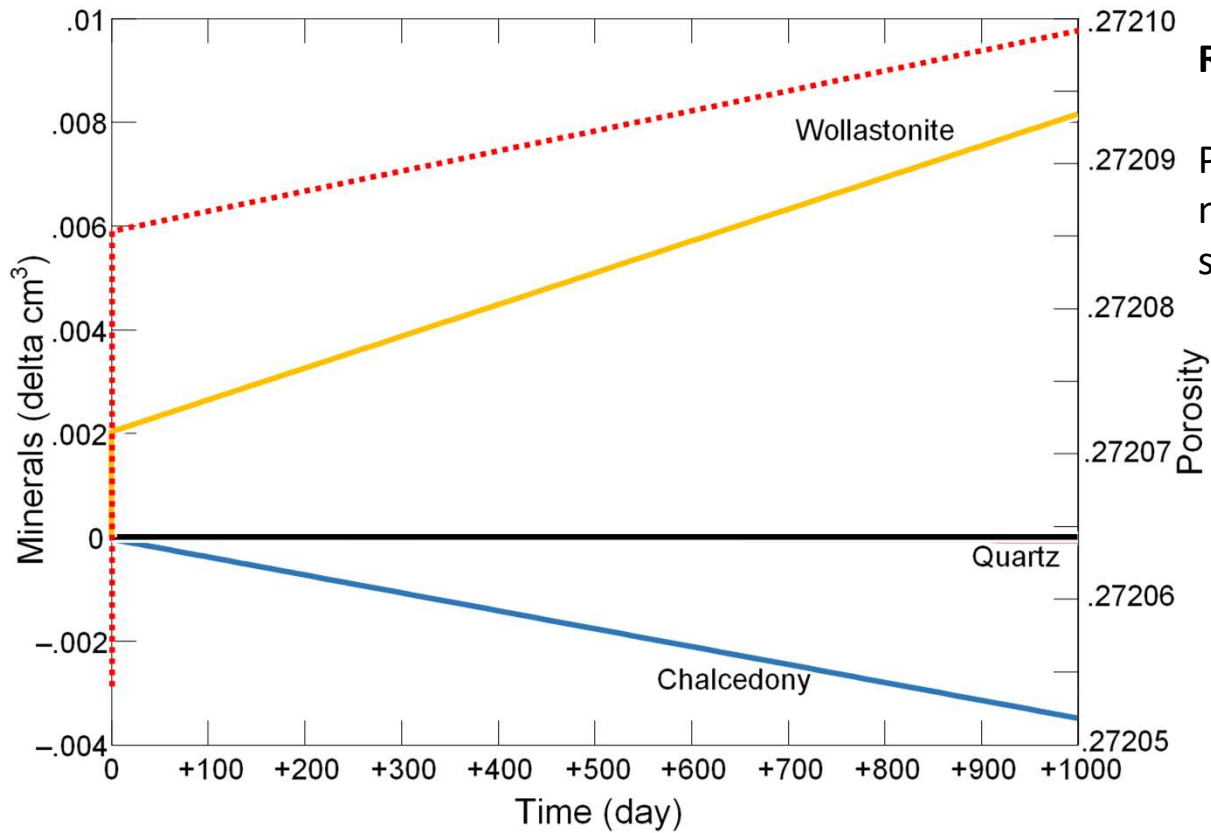
Rozkład anortytu i krystalizacja prehnitu, gibbsytu i laumontytu

Suma objętości nowopowstałych faz mineralnych jest wyższa niż rozłożonego anortytu, co powoduje spadek porowatości skały.



WYNIKI

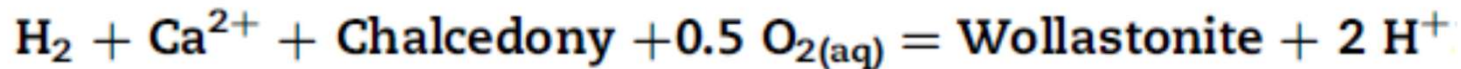
ETAP I - SCHEMAT D



Rozkład chalcedonu i krystalizacja wollastonitu

Przewaga objętości wollastonitu – fazy wtórnej nad rozkładającym się chalcedonem powoduje spadek porowatości

Piaskowiec



Politechnika
Śląska

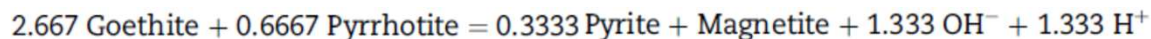
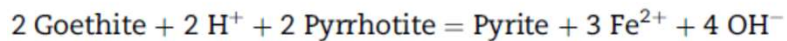
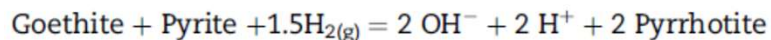
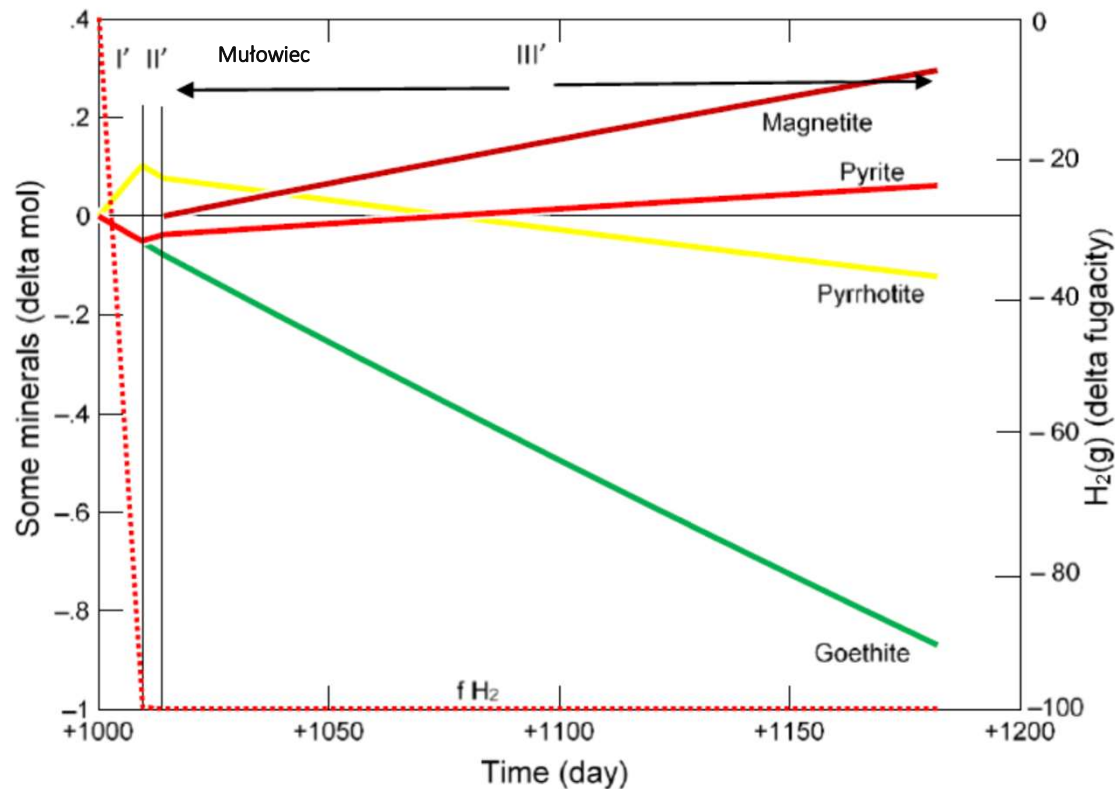


UCZELNIA
BADAWCZA

INICJATYWA DOSKONALISZ

WYNIKI

ETAP II



Na etapie magazynowania gazu zmiany f_{H_2} zależą od obecności goethytu w matrycy skały zbiornikowej:

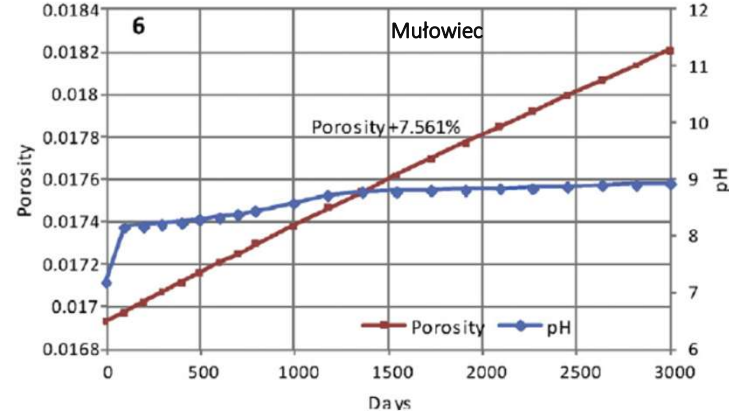
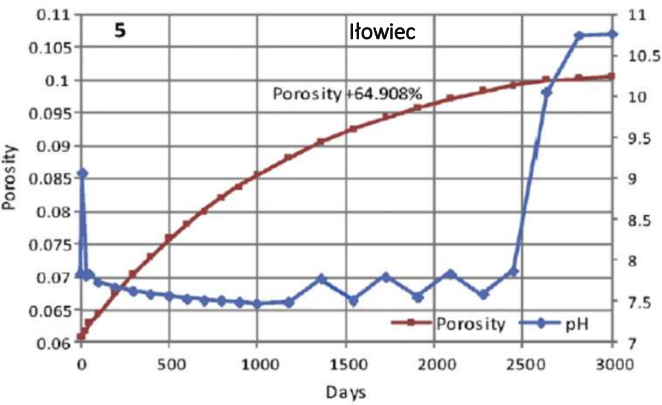
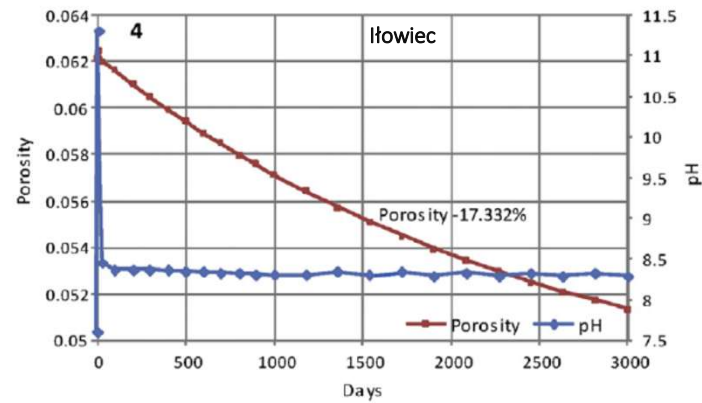
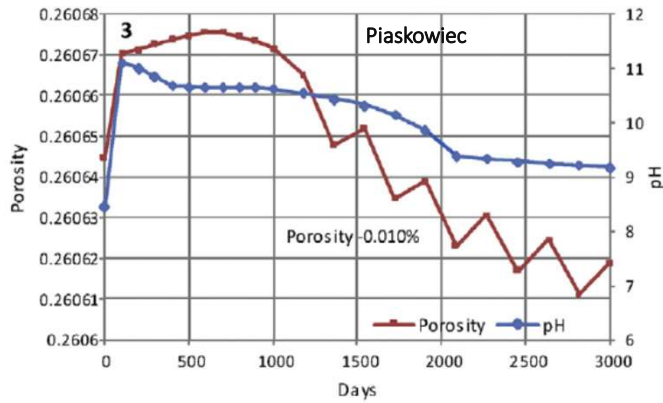
w przypadku piaskowców Zaosie i Buków (do 0,1% obj. Goethytu) zmiany aktywności ciśnieniowej – f_{H_2} są nieznaczne (do 2%), a dominujące reakcje przebiegają analogicznie jak w etapie I.

Inaczej jest w przypadku piaskowców Chabowo (powyżej 0,9% FeOOH), mułowców i iłowców, gdzie następuje spadek f_{H_2} w stosunku do wartości początkowej - przykład.



WYNIKI

ETAP III



Symulacje etapu eksploatacji magazynu prowadzono dla:

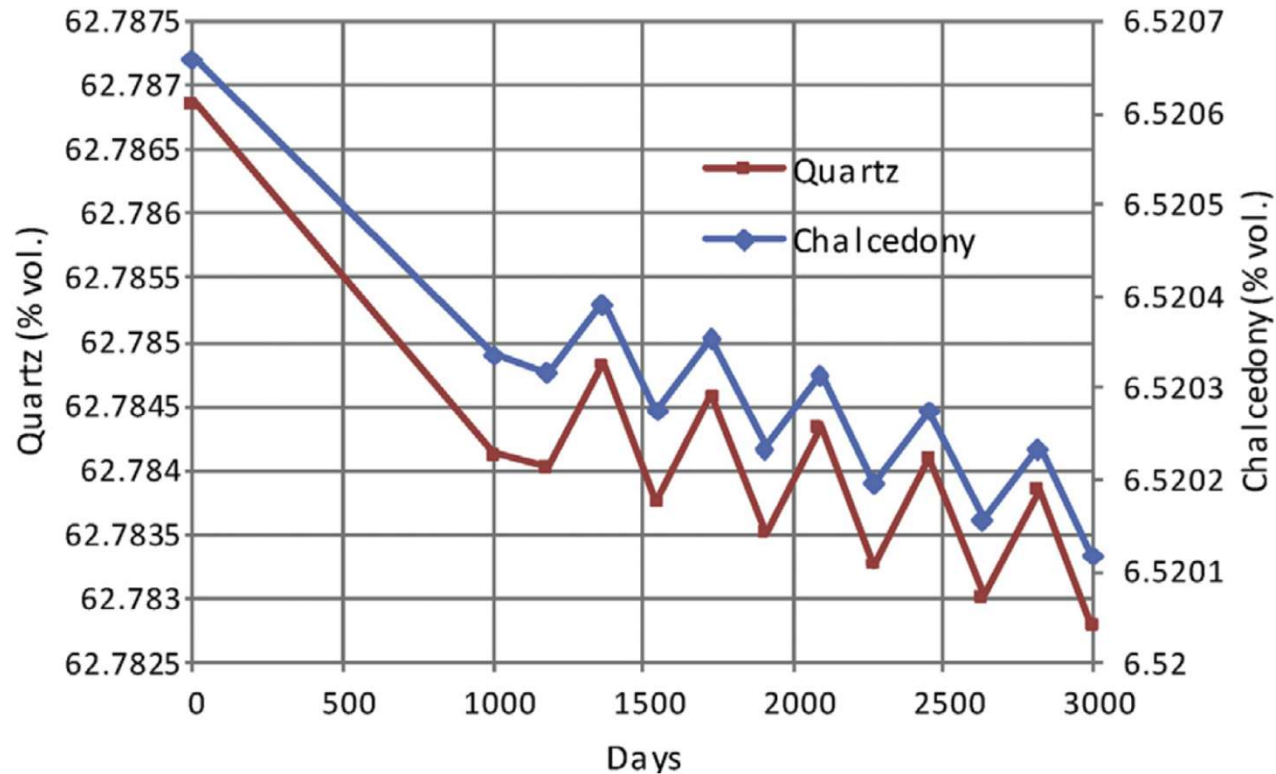
- piaskowców skał zbiornikowych, dla których, na etapie II zmiany – f_{H_2} , nie przekraczały 2%,
- skał izolujących, przyjąwszy, że – f_{H_2} , jest utrzymywana (fixed fugacity) dzięki kontaktowi z odpowiednią serią zbiornikową, w której gaz znajduje się pod ciśnieniem składowania.

Dla piaskowców Chabowo nie wykonywano symulacji III etapu, ze względu na zanik f_{H_2} w trakcie etapu składowania (II). Nie są one perspektywnym kolektorem dla wodoru.



WYNIKI

ETAP III



Generalnie w przypadku większości skał reakcje podczas etapu eksploatacji (III) są podobne jak na etapie I.

Wahania porowatości, podczas cykli napełniania i poboru związane są z naprzemiennym rozpuszczaniem i rekrytalizacją niewielkich ilości kwarcu i chalcedonu, a poza tym: illitu i muskowitu lub kaolinitu, oraz – piryty, paragonitu i pirotynu.



WYNIKI

PODSUMOWANIE

Sample no.	Rock type	Well	Original porosity [-]	Porosity / Relative change in porosity (RCP) [-] / [%]			Final relative change in porosity (RCP) [%] (1 – 3002 days)	Reaction type
				after injection I (1 – 1000 days)	after storage II (1000 – 1182 days)	after operation III (1182 – 3002 days)		
1	sandstone	Zaosie 2	27.06	27.21 / +0.017	27.21 / <+0.001	27.21 / <+0.001	+ 0.017	D
2	sandstone	Zaosie 2	27.11	27.12 / +0.014	27.12 / -0.002	27.11 / -0.017	-0.005	C
3	sandstone	Zaosie 2	26.06	26.07 / +0.011	26.07 / -0.003	26.06 / -0.018	-0.010	C
4	claystone	Zaosie 2	6.21	5.71 / -8.044	5.64 / -1.176	5.13 / -8.101	- 17.322	C
5	claystone	Zaosie 2	6.10	8.55 / +40.100	8.82 / +4.415	10.06 / +20.354	+ 64.908	B
6	mudstone	Zaosie 2	1.69	1.74 / +2.680	1.75 / +0.470	1.82 / +4.412	+7.561	A
7	sandstone	Buków 2	21.45	21.45 / +0.020	21.45 / +0.002	21.45 / +0.017	+ 0.039	A
8	mudstone	Buków 2	6.46	6.81 / +5.280	6.86 / +0.746	7.18 / +5.017	+11.045	A
9	sandstone	Chabowo 1	23.86	24.13 / +1.150	–	–	–	A
10	sandstone	Chabowo 3	17.06	17.57 / +3.070	–	–	–	B

Zmiany porowatości (wzrost lub spadek) są bardziej intensywne w skałach mułowcowych i iłowcowych, charakteryzujących się większą powierzchnią właściwą i zawierających mniej kwarcu.



PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- 01** Zaletą pracy było wykorzystanie wiarygodnych danych wejściowych pochodzących z badań materiału rdzeniowego. Zastosowana w symulacjach baza danych LLNL „thermo”, umożliwiła modelowanie szerokiej gamy pierwotnych i wtórnych faz mineralnych, rozpuszczanych i wytrączanych podczas cykli UHS. Ponadto wartości f_{h_2} uwzględnione w modelowaniu kinetycznym odpowiadają realistycznym wartościom ciśnienia w rozpatrywanych lokalizacjach składowania.

Należy mieć na uwadze fakt, że wyniki nie były poddane eksperymentalnej weryfikacji. Ponadto w modelowaniu nie uwzględniano przepływu wielofazowego, aktywności mikrobiologicznej, obecności metanu lub H_2S , możliwego nasycenia wodą nieredukowalną oraz zwilżalności skał.
- 02** Reakcje związane ze zmianami składu mineralnego matrycy skalnej na skutek oddziaływań z wodorem związane są głównie z różnymi formami występowania żelaza. W przypadku analizowanych skał zbiornikowych zużycie zmagazynowanego wodoru wynika głównie z obecności goethytu, który uczestniczy w kilku stopniowych reakcjach, połączonych ze spadkiem f_{h_2} . W łowcach głównym zaburzeniem geochemicznym wywołanym przez kontakt z wodorem jest destabilizacja pirytu, która prowadzi do produkcji pirotynu.
- 03** Ze względu na charakterystykę matrycy skał piaskowce z Zaosia są bardziej odpowiednie do podziemnego magazynowania wodoru niż piaskowce z Chabowa, w których zachodzi silny ubytek wodoru.
- 04** Zmiany porowatości są intensywniejsze w łowcach i mułowcach niż w piaskowcach, co jest potencjalnie niekorzystne dla integralności skał izolujących przyszłego magazynu.



DZIĘKUJĘ
ZA UWAGĘ



+48 22 2372290



Krzysztof.labus@polsl.pl



<https://orcid.org/0000-0001-9854-154X>



ID: 6505920871

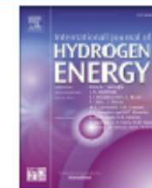


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Modeling hydrogen – rock – brine interactions for the Jurassic reservoir and cap rocks from Polish Lowlands



Krzysztof Labus^a, Radosław Tarkowski^{b,*}

^a Silesian University of Technology, 2 Akademicka St., 44-100, Gliwice, Poland

^b Mineral and Energy Economy Research Institute of the Polish Academy of Sciences, 7A J. Wybickiego, 31-261, Kraków, Poland



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI