

The impact of hydrogen on the phase behavior of gas condensate in the context of large-scale storage

Wpływ wodoru na przemiany fazowe gazu kondensatowego w kontekście wielkoskalowego magazynowania

DOI: 10.15199/62.2024.1.6

Condensate gas contg. 75 mole % of MeH and subsequent hydrocarbon fractions were modeled. The gas mixing process was carried out using PVTsim software. The simulations were performed based on the Soave-Redlich-Kwong gas equation of state. The phase diagram, dew points and condensation curves of hydrocarbon fractions were analyzed. This research contributes to understanding the impact of H₂ on hydrocarbon gas parameters and will help in developing effective solns. for storing renewable energy.

Keywords: underground hydrogen storage (UHS), condensate gas reservoir, phase diagram, dew point, condensation curve, hydrogen

Wskazuje się, że wodór szybko stanie się kluczowym nośnikiem energii w energetyce, ciepłownictwie, transporcie i przemyśle. Zielony wodór będzie przyszłością energetyki, umożliwiając skuteczne magazynowanie energii odnawialnej. Wdrażanie rozwiązań związanych z produkcją, magazynowaniem, transportem i wykorzystaniem wodoru jest integralną częścią Europejskiego Zielonego Ładu. Wodór wspomogłby rozwój energii ze źródeł odnawialnych, umożliwiając gromadzenie nadwyżek.

Obecny rynek wodoru zdominowany jest przez przemysł amoniakalny i rafineryjny, a H₂ produkowany głównie

Polska jako trzeci (po Niemczech i Niderlandach) producent szarego wodoru w Europie ma kompetencje do ambitnej transformacji energetycznej z wykorzystaniem zielonego wodoru. Zielony wodór może wspierać elastyczność sieci elektroenergetycznych poprzez magazynowanie nadwyżki energii elektrycznej z OZE. Istotne jest zbadanie krajowych możliwości wielkoskalowego magazynowania wodoru w podziemnych strukturach geologicznych. Przedstawiono wyniki badań termodynamicznych nad zjawiskami zachodzącymi w dojrzałym złożu gazu kondensatowego podczas wprowadzania doń wodoru w celu magazynowania. Analizowano diagram fazowy, punkty rosy oraz krzywe kondensacji frakcji węglowodorowych. Badania te przyczyniają się do zrozumienia wpływu wodoru na parametry gazów węglowodorowych w złożu i pomogą w rozwijaniu efektywnych rozwiązań w zakresie magazynowania energii odnawialnej.

Słowa kluczowe: podziemne magazynowanie wodoru, złożo gazu kondensatowego, diagram fazowy, punkt rosy, krzywa kondensacji, wodór

przez reforming parowy gazu ziemnego. Produkcja czystego wodoru jest ograniczona, stanowiąc na rynku mniej niż 1% wodoru niebieskiego i mniej niż 0,1% wodoru zielonego. Kluczowym celem rozwoju przemysłu zielonego wodoru w Polsce jest zbadanie potencjału jego wielkoskalowego magazynowania i w tym kontekście rozważa się wykorzystanie obiektów geologicznych, takich jak kawermy solne¹⁾, solankowe poziomy wodonośne i wyeksploatowane złoża ropy i gazu^{2, 3)}. Zatlaczanie zielonego wodoru do wyeksploatowanych złóż węglowodorów uważane jest za korzystną opcję magazynowania ze względu na mniej-



Dr inż. Marcin WARNECKI (ORCID: 0000-0002-1200-7678) w roku 2000 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2016 r. uzyskał stopień doktora nauk o ziemi w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Jest adiunktem w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie O/Krosno, gdzie kieruje Zakładem Badania Złóż Ropy i Gazu. Specjalność – inżynieria złożowa, eksploatacja, badania właściwości fazowych płynów złożowych (PVT), wspomaganie wydobycia ropy (EOR), sekwestracja CO₂ (CCS/CCUS), symulacje procesów złożowych na symulatorze komputerowym oraz na fizycznych modelach złoża.



Dr inż. Mirosław WOJNICKI (ORCID: 0000-0001-7505-7560) w roku 2013 ukończył studia geologiczne na Uniwersytecie Jagiellońskim, a w 2015 r. studia górniczo-geologiczne na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2021 r. uzyskał stopień doktora nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka na Politechnice Śląskiej. Od 2016 r. jest związany z Instytutem Nafty i Gazu – Państwowym Instytutem Badawczym, gdzie do 2022 r. pracował w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu, a obecnie jest adiunktem w Zakładzie Inżynierii Naftowej. Specjalność – inżynieria złożowa, w szczególności zagadnienia związane z zatlaczaniem CO₂ do górotworu (CCS/CO₂-EOR).

*** Adres do korespondencji:**

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy O/Krosno, ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno, tel.: (13) 434-96-41, e-mail: marcin.warnecki@inig.pl

sze początkowe nakłady inwestycyjne oraz potencjalnie niższe koszty operacyjne. Ponadto z punktu widzenia właściwego zarządzania eksploatacją złoża i uzyskania jak największego współczynnika szczyrpania, pojawia się dodatkowy, ciekawy aspekt wprowadzenia wodoru do złoża. Mianowicie wskutek postępującej eksploatacji złoża gazu kondensatowego i wiążącego się z tym spadku ciśnienia złożowego, w złożu zachodzą niekorzystne zjawiska fazowe utrudniające wydobywanie węglowodorów i w konsekwencji zmniejszające stopień szczyrpania zasobów geologicznych. Gdy ciśnienie złożowe zmniejszy się poniżej ciśnienia punktu rosy płynu złożowego P_{dp} (*dew point pressure*), następuje nieuchronne wykraplanie się średnich i cięższych frakcji węglowodorowych już w złożu. Omawiane zjawisko zachodzi w obszarze kondensacji wstecznej⁴⁾. Wykroplone frakcje (np. C_5+) są tracone, pozostają niemobilne w ośrodku porowatym i nie mogą być wydobyte z wykorzystaniem konwencjonalnych metod eksploatacji. Ponadto wykroplona ciecz blokuje przepływ w porach skały zbiornikowej, mocno ograniczając przepuszczalność ośrodka. Niekorzystne zjawiska kondensacji zachodzą w pierwszej kolejności wokół odwiertów wydobywczych, czyli w strefach depresji ciśnienia spowodowanej eksploatacją złoża. Reasumując, zjawiska kondensacji zachodzące w złożu gazu kondensatowego niekorzystnie wpływają na proces wydobywania. Pogorszą przepuszczalność ośrodka zbiornikowego, w tym przede wszystkim stref przyodwiertowych, powodują utratę najbardziej kalorycznych składników węglowodorowych i spadek ostatecznego współczynnika szczyrpania zasobów geologicznych. Badania nad ograniczeniem zjawisk kondensacji wstecznej towarzyszących eksploatacji złóż gazo-kondensatowych prowadzone były m.in. w Ukraińskim Instytucie Geologicznym we Lwowie⁵⁾. Wykorzystywano do tego celu freony, chlorofluorowęglowodory (CFC). W latach 90. XX w. uznano je powszechnie za szkodliwe dla środowiska, a ich produkcja i wykorzystanie zostały znacząco zredukowane. W tym kontekście oraz wobec obecnych uwarunkowań Europejskiego Zielonego Ładu rozpoznanie możliwości zastąpienia freonów np. zielonym wodorem wydaje się zasadne i dające szerokie możliwości wykorzystania wyników badań w praktyce przemysłowej, w tym uruchomienie projektów pilotażowych poprzedzających pełne zastosowania omawianej technologii na rzeczywistych krajowych złożach gazu kondensatowego.

Rozważana powszechnie koncepcja zakłada, że mieszanie gazu ziemnego z wodorem odbywa się na powierzchni, a następnie taka jednorodna mieszanina zatłaczana jest do podziemnego magazynu gazu⁶⁾. W pracy analizowano przypadek szczególny – „czysty” wodór zatłaczany jest bezpośrednio do złoża i dopiero tam następuje stopniowe mieszanie. Przy wykorzystaniu szczyrpanego złoża gazu jako magazynu wodoru taka konwersja odbywa się stopniowo. W złożu wciąż pozostają węglowodory, choć ich udział w każdym cyklu opróżniania magazynu będzie się zmniejszał. W złożu-magazynie następuje kontakt i mieszanie wodoru z węglowodorami, a wybrane parametry nowo powstałych mieszanin stanowią temat badań. Konwersja złoża na magazyn odbywa się stopniowo, w sensie takim, że musi odbyć się wiele cykli (zatłaczanie-odbieranie), żeby to wodór stanowił główny składnik strumienia odbieranego z magazynu gazu.

Część badawcza

Oprogramowanie

Symulacje komputerowe prowadzono za pomocą specjalistycznego oprogramowania PVTsim duńskiej firmy Calsep, która jest wiodącym dostawcą usług symulacyjnych PVT dla przemysłu naftowego i gazowniczego na całym świecie. Oprogramowanie to umożliwia modelowanie równań stanu EoS (*equation of state*) wszystkich rodzajów płynów złożowych, w tym gazu ziemnego, gazu kondensatowego, płynów blisko krytycznych, ropy naftowej, w tym ropy ciężkiej. PVTsim, jako główny produkt firmy Calsep, to wszechstronny program do symulacji PVT dla inżynierów złożowych, specjalistów ds. zapewnienia przepływu, inżynierów laboratoryjnych PVT i inżynierów procesowych.

Badane płyny złożowe

Modelowaniu poddano gaz kondensatowy, którego głównym składnikiem był metan (75% mol). Pozostałe składniki to kolejne frakcje węglowodorowe, których skład na potrzeby modelowania uproszczono poprzez zastosowanie grupy pseudoskładników C_7+ . Analizowana mieszanina pozbawiona była składników niewęglowodorowych, w tym siarkowodoru i azotu. Proces mieszania gazów prowadzono za pomocą oprogramowania PVTsim, łączono odpowiednie proporcje H_2 i gazu kondensatowego (GK) (1:10, 2:10, 3:10, 4:10), stopniowo zwiększając udział wodoru w gazie. Skład gazu



Mgr inż. Jerzy KUŚNIERCZYK (ORCID: 0000-0002-6579-605X) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. Obecnie jest starszym specjalistą badawczo-technicznym w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – inżynieria złożowa, eksploatacja, badania właściwości fazowych płynów złożowych (PVT) oraz symulacje procesów złożowych.



Mgr inż. Sławomir SZUFLITA (ORCID: 0000-0001-7776-4656) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu i na Wydziale Paliw i Energii AGH w Krakowie. Obecnie jest asystentem w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – inżynieria złożowa, eksploatacja, badania właściwości fazowych płynów złożowych (PVT), symulacje procesów złożowych oraz problematyka depozycji stałej fazy parafinowej.

Table. Chemical composition of the analyzed condensate gas/hydrogen mixtures, mole %

Tabela. Skład chemiczny badanych mieszanin gazu kondensatowego z wodorem, % mol

Składnik	Gaz kondensatowy, GK	MIX-1	MIX-2	MIX-3	MIX-4
		H ₂ /GK = 1/10	H ₂ /GK = 2/10	H ₂ /GK = 3/10	H ₂ /GK = 4/10
H ₂	0,0	9,1	16,7	23,1	28,6
C ₁	75,0	68,2	62,5	57,7	53,6
C ₂	5,0	4,5	4,2	3,8	3,6
C ₃	6,0	5,5	5,0	4,6	4,3
iC ₄	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4
nC ₄	4,0	3,6	3,3	3,1	2,9
iC ₅	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4
nC ₅	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4
C ₆	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
C ₇₊	3,0	2,7	2,5	2,3	2,1

kondensatowego oraz kolejnych mieszanin (H₂/GK) powstałych wskutek dotłaczania wodoru (H₂) zestawiono w tabeli.

Metodyka badań

Symulacje wykonano na podstawie równania stanu gazu wg Soave'a, Redlicha i Kwonga⁷⁾ z tzw. poprawką temperaturową Peneloux⁸⁾ – SRK-P(*T*). Jest ono kolejną modyfikacją oryginalnego równania EoS autorstwa Redlicha i Kwonga z 1949 r.⁹⁾. Ma postać wielomianu trzeciego stopnia i znajduje powszechne zastosowanie w wielu obszarach inżynierii naftowej i chemicznej. Oprócz ww. równania stanu oprogramowanie PVTsim oferuje możliwość skorzystania z kilku innych, takich jak SRK, PR, PR Peneloux(*T*), PR(78)-*T*i kolejne pokrewne odmiany. Na podstawie wieloletniej praktyki wybrano SRK-P(*T*), oczekując najlepszego oddania rzeczywistych zjawisk fazowych.

Istotną informacją dotyczącą płynu złożowego jest jego diagram fazowy⁵⁾. Dla oryginalnego płynu złożowego (GK) oraz kolejnych mieszanin charakteryzujących się narastającym udziałem wodoru wygenerowano indywidualne diagramy fazowe (rys. 1). Zaznaczono początkowe warunki złożowe oraz potencjalną, izotermiczną linię spadku ciśnienia złożowego, wynikającą z postępującej eksploatacji rozpatrywanego złoża gazu kondensatowego. Na diagramy naniesiono punkty krytyczne (PK), które oddzielają krzywą punktów pęcherzyków (po lewej stronie PK) od krzywej punktów rosy (po prawej)¹⁰⁾. Jako że warunki krytyczne dla czystego wodoru wynoszą: $T_{kr} = -240^{\circ}\text{C}$; $P_{kr} = 13$ bar, dla mieszanin z największą zawartością wodoru (H₂/GK = 3/10 i 4/10), odpowiednie PK znalazły się już

poza prezentowanym obszarem wykresu. Kształt diagramów fazowych wieloskładnikowych mieszanin węglowodorowych mocno zależy od ich składu chemicznego. Jak wspomniano, krzywe punktów pęcherzyków i punktów rosy łączą się w punkcie krytycznym, tworząc krzywą nasycenia. Rozdziela ona od siebie obszary występowania jednej i dwóch faz. Wewnątrz obszaru ograniczonego przez krzywą nasycenia plyn występuje jednocześnie w fazie gazowej i ciekłej, powyżej krzywej punktów pęcherzyków jedynie w fazie ciekłej, natomiast poniżej krzywej punktów rosy (na zewnątrz obszaru) tylko w fazie gazowej¹¹⁾.

Wyniki badań i ich omówienie

Diagram fazowy

Parametry termodynamiczne wodoru i typowych płynów węglowodorowych znacznie się różnią, dlatego już niewielkie ilości wodoru wpływają m.in. na zjawiska fazowe nowo powstałej mieszaniny. Zmianie ulega kształt i położenie (w układzie *PT*) diagramu fazowego takiego płynu. Obniża się punkt krytyczny (T_{kr}), czyli maksymalna temperatura wyznaczona przez krzywą nasycenia. Powyżej temperatury T_{kr} faza ciekła nie wystąpi w układzie, a skroplenie (nawet najmniejszej ilości) płynu będzie niemożliwe niezależnie od wielkości ciśnienia. Diagram „przesuwa”

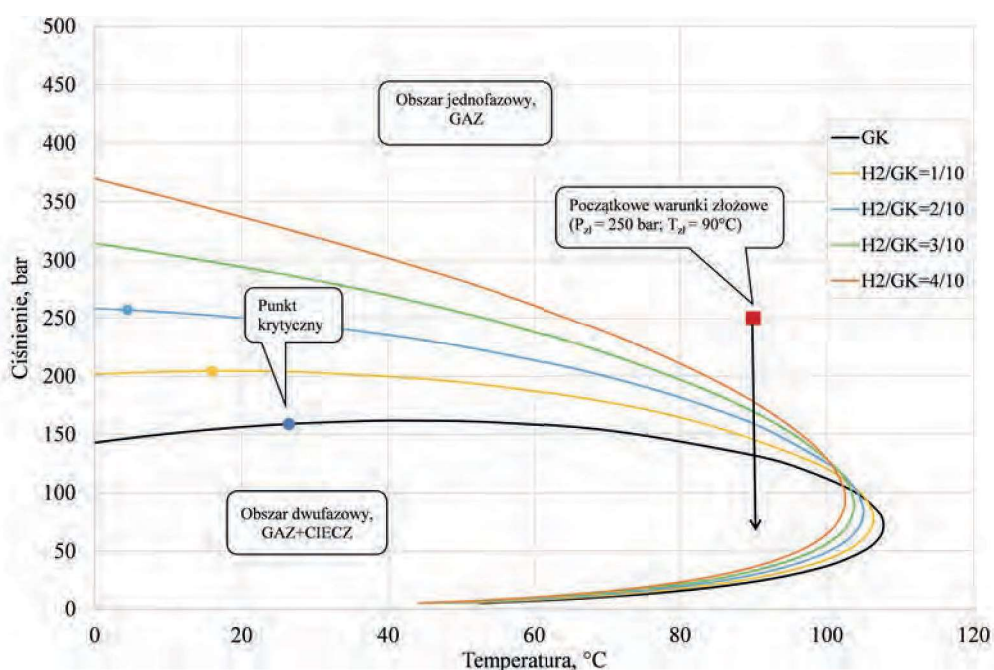


Fig. 1. Phase diagram of gas condensate and hydrogen mixtures

Rys. 1. Diagram fazowy mieszanin gazu kondensatowego z wodorem

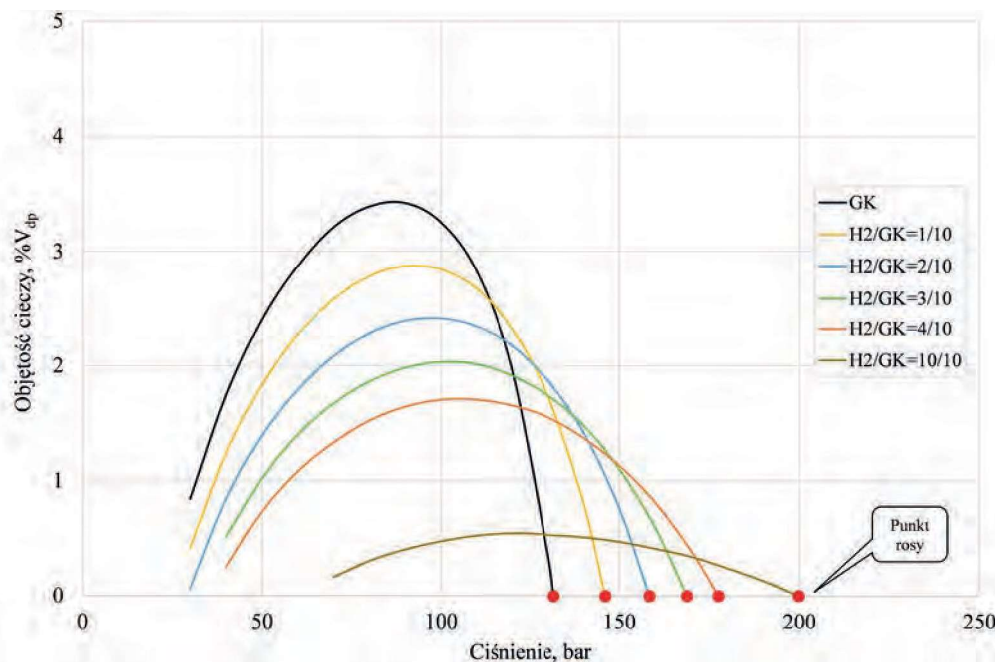


Fig. 2. Condensation curves of analyzed mixtures

Rys. 2. Krzywe kondensacji badanych mieszanin

się w lewo, w stronę niższych temperatur (rys. 1) i jest to zjawisko korzystne z punktu widzenia eksploatacji złoża gazu kondensatowego oraz jego stopniowej konwersji na podziemny magazyn wodoru. Z drugiej jednak strony krzywa punktów rosy „podnosi się” – kondensacja rozpoczyna się przy wyższym ciśnieniu i należy uznać to za zjawisko niekorzystne, aczkolwiek wykraplanie cieczy ma stosunkowo ograniczoną intensywność.

Dynamika kondensacji

Na rys. 2 przedstawiono wygenerowane symulatorem PVTsim krzywe kondensacji dla sześciu badanych mieszanin. Zauważyć można, że oryginalna mieszanina złożowa GK charakteryzuje się najniższym ciśnieniem punktu rosy P_{dp} wynoszącym 131 bar, natomiast narastający udział wodoru wyraźnie zwiększa ciśnienie punktu rosy kolejnych mieszanin. Dla przykładowej mieszaniny $H_2/GK = 10/10$ z udziałem wodoru na poziomie 50% mol, P_{dp} wzrasta aż do 200 bar. Jednocześnie widać, że dynamika kondensacji i ilość samego kondensatu (fazy ciekłej) jest bardzo mocno ograniczona i wynosi maksymalnie ok. 0,5% V_{dp} (V_{dp} – objętość odpowiadająca ciśnieniu punktu rosy P_{dp}). Podsumowując tę część rozważań, można stwierdzić, że dodatek wodoru do gazu kondensatowego zmniejsza intensywność kondensacji frakcji węglowodorowych, co jest pożądane z punktu widzenia eksploatacji złoża i jego stopniowej konwersji na magazyn wodoru.

Podsumowanie

Spośród czterech rodzajów geologicznego magazynowania wodoru (szczerpane złoża węglowodorów, warstwy wodonośne, kawerny solne i kawerny skalne) to tzw. dojrzałe

złoża ropy/gazu wydają się mieć nieoceniony potencjał i liczne korzyści. Ich główne zalety to szczelność (potwierdzona w czasie geologicznym), zadowalające rozpoznanie struktury czy istniejąca infrastruktura, którą po części można dostosować na potrzeby wodoru.

Wodór jest raczej rzadkim składnikiem węglowodorowych płynów złożowych w Polsce, z udziałem znacznie poniżej 1%. Zatlóczenie do złoża gazu kondensatowego wodoru powoduje stopniowe mieszanie się obu płynów i zmianę parametrów nowo powstałej mieszaniny. Badania wykazały zmiany w diagramie fazowym, które

generalnie korzystnie wpływają na eksploatację złoża gazu kondensatowego, a także na jego konwersję na podziemny magazyn wodoru. Wprowadzenie wodoru podnosi ciśnienie punktu rosy (zjawisko niekorzystne), lecz jednocześnie obniża temperaturę punktu krytycznego oraz zmniejsza dynamikę kondensacji frakcji węglowodorowych, a to jest pożądane.

Należy zaznaczyć, że użyte w badaniach oprogramowanie PVTsim firmy Calsep dostosowane jest do pracy z typowymi płynami węglowodorowymi (złoża ropy i gazu głównie rejonu Morza Północnego). Jego wykorzystanie przy płynach o nienaturalnie zwiększonym stężeniu wodoru w mieszaninie może być obciążone błędem. Dlatego planowane jest wykonanie badań eksperymentalnych w laboratorium PVT, wyposażonym w komory wizualne umożliwiające realne obserwacje i pomiary przemian fazowych.

Praca wykonana w ramach konkursowej pracy statutowej pt. „Wpływ wodoru na zmianę parametrów gazu kondensatowego w kontekście wielkoskalowego magazynowania”, praca INiG – PIB na zlecenie MNiS; nr zlecenia 0016/KB, nr archiwalny: DK-4100-0016/2022.

Otrzymano: 07-11-2023

LITERATURA

- [1] R. Tarkowski, G. Czapowski, *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, **43**, nr 46, 21414.
- [2] R. Tarkowski, *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, **42**, nr 1, 347.
- [3] R. Tarkowski, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019, **105**, 86.
- [4] M. Wojnicki, M. Warnecki, J. Kuśnierczyk, S. Szuflika, *Nafta-Gaz* 2018, **74**, nr 12, 919.
- [5] M. Bagnyuk, A. Philip, W. Sencyuk, W. Fedyszyn, *Oil Gas J.* 2012, **2**, 41.
- [6] Z. Shi, K. Jessen, T. Tsotsis, *Int. J. Hydrog. Energy* 2020, **45**, nr 15, 8757.
- [7] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 1972, **27**, 1197.
- [8] A. Péneloux, E. Rauzy, R. Fréze, *Fluid Phase Equilib.* 1982, **23**, 8.
- [9] O. Redlich, J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.* 1949, **44**, 233.
- [10] M. Wojnicki, M. Warnecki, J. Kuśnierczyk, S. Szuflika, *Nafta-Gaz* 2018, **74**, nr 7, 535.
- [11] M. Warnecki, M. Wojnicki, J. Kuśnierczyk, S. Szuflika, *Nafta-Gaz* 2021, **76**, nr 11, 784.