

## Zmiany parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w trakcie eksploatacji komory magazynowej w kawernie solnej

How does the composition of natural gas/hydrogen mixture fluctuates during exploitation of a gas cavern

Paweł Budak, Tadeusz Szpunar

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Podziemne magazyny gazu ziemnego budowane są w wyeksploatowanych złożach gazu lub w kawernach solnych wykonanych metodą ługowania soli ze złóż pokładowych lub wysadów solnych. Magazyny gazu ziemnego wykonane w masywie solnym umożliwiają bardzo szybkie dostarczenie do sieci dystrybucyjnej dużych ilości gazu oraz pozwalają na szybkie wprowadzenie do komory magazynowej nadmiaru gazu ziemnego obecnego na rynku. Gaz do komór magazynowych wprowadzany jest w razie jego nadmiaru na rynku oraz pobierany w przypadku potrzeby pokrycia zapotrzebowań szczytowych. Magazynowanie gazu ziemnego pozwala więc na zniwelowanie fluktuacji zapotrzebowania na gaz, które są szczególnie wyraźne w okresie zimowym. Gaz ziemny pobierany z komory magazynowej musi spełniać odpowiednie wymagania dotyczące jego parametrów energetycznych przed wprowadzeniem go do sieci dystrybucyjnej – musi on mieć odpowiednie ciepło spalania i wartość opałową, a dodatek wodoru do gazu obniża te parametry, tak więc znajomość parametrów gazu aktualnie obecnego w komorze magazynowej ma znaczenie zasadnicze. Oprócz dodatku wodoru na parametry energetyczne mieszaniny gazów aktualnie zmagazynowanej w komorze wpływają również skład i parametry wprowadzanej do komory porcji gazu zmieszanego z wodorem, gdyż dostarczany do magazynu gaz ziemny może pochodzić z różnych źródeł. Zawartość poszczególnych składników gazu zatłaczanego do podziemnych magazynów gazu musi być utrzymywana w granicach ustalonych przez operatora. W artykule przedstawiono algorytm i program do obliczeń ciepła spalania, wartości opałowej oraz liczby Wobbego, jak również procentowej zawartości wodoru w gazie w komorze magazynowej oraz gazie pobieranym w dowolnym momencie z komory. Uwzględniono możliwość obecności składników niepalnych w mieszaninie oraz ich wpływ na ciepło spalania / wartość opałową. Podano przykład obliczeniowy.

**Słowa kluczowe:** komora magazynowa, mieszanina gazu ziemnego z wodorem, gaz ziemny, wodór, ciepło spalania, wartość opałowa, liczba Wobbego.

**ABSTRACT:** Underground gas stores are built in depleted gas reservoirs or in salt domes or salt caverns. In the case of salt caverns, the store space for gas is created by leaching the salt using water. Gas stores in salt caverns are capable to provide the distribution network with large volumes of gas in a short time and cover the peak demand for gas. The salt caverns are also capable to store large volumes of gas in case when there is too much gas on a market. Generally, the salt caverns are used to mitigate the fluctuation of gas demand, specifically during winter. The gas provided to the distribution network must satisfy the requirements regarding its heating value, calorific value, volumetric content of hydrogen and the Wobbe number. Large hydrogen content reduces the calorific value as well as the heating value of gas and thus its content must be regulated to keep these values at the acceptable level. One should also remember that every portion of gas which was used to create the gas/hydrogen mixture may have different parameters (heating value and calorific value) because it may come from different sources. The conclusion is that the hydrogen content and the heating value must be known at every moment of gas store exploitation. The paper presents an algorithm and a computer program which may be used to calculate the hydrogen content (volumetric percentage), heating value and calorific value (plus the Wobbe number) of gas collected from the salt cavern at every moment of cavern exploitation. The possibility of the presence of non-flammable components in the mixture and their effect on the heat of combustion / calorific value were considered. An exemplary calculation is provided.

**Key words:** gas storage cavern, natural gas/hydrogen mixture, natural gas, hydrogen, heating value, net calorific value, Wobbe number.

Autor do korespondencji: P. Budak, e-mail: [pawel.budak@inig.pl](mailto:pawel.budak@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 30.06.2020 r. Zatwierdzono do druku: 27.10.2020 r.

## Wprowadzenie

W trakcie eksploatacji komory wykonanej w pokładzie soli kamiennej lub w wysadzie solnym, w której magazynowana jest mieszanina gazu ziemnego z wodorem, w wyniku wprowadzania do komory porcji gazów o coraz to innej wartości opałowej i zawartości wodoru dochodzi do sytuacji, w której mieszanina gazów pobieranych z komory ma coraz to inny skład oraz inną wartość opałową i ciepło spalania. Również liczba Wobbego i zawartość wodoru w mieszaninie ulegają zmianie po każdorazowym wprowadzeniu do komory porcji gazu o ciepło spalania i zawartości wodoru różniących się od tych wartości dla mieszaniny aktualnie obecnej w komorze. Zagadnienia magazynowania mieszaniny gazu ziemnego z wodorem oraz jej przesyłu siecią dystrybucyjną omówiono np. w pracach takich autorów jak: Yaws i Braker (2001), Uehara (2009), Ozarlan (2012), Melaina et al. (2013), EIGA (2014) oraz Makridis (2016)

Mieszanina gazów pobieranych z komory magazynowej musi spełniać odpowiednie kryteria, w tym mieć odpowiednią wartość opałową, która obniża się w wyniku dodania wodoru. W przeliczeniu na kilogramy wodoru ma bardzo wysoką wartość opałową, równą około 120 MJ/kg, w porównaniu z wartościami dla węgla i benzyny, które wynoszą odpowiednio 25 MJ/kg i 45 MJ/kg. W przeliczeniu na normalne metry sześciennie wartość opałowa wodoru jest znacznie niższa i wynosi około 10,8 MJ/Nm<sup>3</sup>, podczas gdy wymagana wartość opałowa gazu ziemnego GZ-50 równa jest 34,43 MJ/Nm<sup>3</sup>. Wynika stąd, że aby mieszanina gazów pobieranych z komory spełniała warunek dotyczący wymaganej wartości opałowej, zawartość wodoru w mieszaninie nie może być zbyt wysoka.

Znajomość parametrów energetycznych gazów pobieranych z komory magazynowej w każdym momencie eksploatacji konieczna jest zarówno ze względów technicznych, jak i rozliczeń z odbiorcami (ISO 10156:2010). Wartość opałowa gazu wysokometanowego typu E magazynowanego w komorach powinna wynosić minimum 38 MJ/Nm<sup>3</sup>, to jest minimum 10,556 kWh/Nm<sup>3</sup>, a ciepło spalania powinno mieścić się w zakresie 39,792–44,125 MJ/Nm<sup>3</sup> i takie parametry powinien mieć gaz przekazywany do sieci dystrybucyjnej.

Z powyższych informacji wynika, że dla dowolnego momentu eksploatacji komory nie można podać pojedynczej zawartości wodoru w mieszaninie gazów w komorze, przy której ciepło spalania tej mieszaniny spełnia wymagania stawiane gazowi przekazywanemu do sieci dystrybucyjnej, ponieważ wodoru wprowadzany do komory mieszany jest z gazem ziemnym o coraz to innych parametrach ze względu na to, że pochodzi z rozmaitych źródeł. Zawartość wodoru, o której mowa, zmienia się w trakcie eksploatacji komory w zależności od parametrów gazów wprowadzanych do komory oraz

„scenariusza” eksploatacji komory, to jest zależy od objętości porcji gazów zatłaczanych i pobieranych z komory w poszczególnych cyklach pracy komory oraz od zawartości w nich wodoru. Powstaje zatem sytuacja, w której gaz aktualnie pobierany z komory może mieć inną wartość opałową, inne ciepło spalania, skład oraz zawartość wodoru niż gaz pobierany wcześniej. Podobnie gaz wprowadzany do komory magazynowej może mieć inne parametry niż gaz obecnie znajdujący się w komorze. Ponadto gaz trafiający do komory magazynowej może zawierać składniki niepalne, które wpływają na jego ciepło spalania i wartość opałową. Wpływ poszczególnych składników niepalnych na parametry energetyczne mieszaniny jest różny i do jego określenia wykorzystywane są „współczynniki równoważności dla azotu” (ang. *coefficient of nitrogen equivalency*) (Molnarne et al., 2005; Van den Schoor et al., 2008; Bertolino et al., 2019), które określane są empirycznie.

Symulacja zmian parametrów mieszaniny gazu ziemnego i wodoru w komorze magazynowej w każdym momencie jej eksploatacji wymaga założenia jednorodności mieszaniny w całej objętości komory, czyli braku zjawiska segregacji grawitacyjnej wodoru z mieszaniny, i jednakowej zawartości poszczególnych składników gazu w każdym miejscu komory.

## Mieszanie się gazów w komorze magazynowej

Założenie jednorodności mieszaniny gazów w komorze magazynowej i braku segregacji grawitacyjnej wodoru z mieszaniny gazów jest słuszne, co można wykazać na poziomie ogólnym (II zasada termodynamiki) oraz rozpatrując zachowanie cząsteczek wodoru w mieszaninie na poziomie molekularnym. Zgodnie z II zasadą termodynamiki dla każdego izolowanego układu termodynamicznego istnieje funkcja stanu, która nie maleje w czasie, określana nazwą entropii. Pojęcie entropii jest szeroko omawiane w literaturze dotyczącej zagadnień fizyki teoretycznej i jest jednym z jej podstawowych pojęć. W ujęciu statystycznym entropia jest miarą braku uporządkowania (chaosu), czyli rozproszenia masy i energii układu. Zgodnie z II zasadą termodynamiki izolowany układ termodynamiczny (za taki można uważać komorę magazynową wypełnioną mieszaniną gazów) w sposób nieunikniony dąży do stanu wyższej entropii, co odpowiada rozproszeniu masy i energii, czyli rozproszeniu poszczególnych cząsteczek gazów w mieszaninie.

Jednym z wniosków wynikających z II zasady termodynamiki jest stwierdzenie, że dwa gazy lub dwie wzajemnie rozpuszczalne cieczki po zmieszaniu nie rozdziela się samodzielnie (Atkins i De Paula, 2006). W komorze magazynowej sytuacja, gdy wszystkie molekuly wodoru, który jest gazem najlżejszym spośród wszystkich gazów, zbiorą się w jej górnej

części w wyniku segregacji grawitacyjnej, odpowiada stanowi uporządkowanemu (niskiej entropii). Każda samoistna zmiana stanu układu termodynamicznego powodować będzie wzrost entropii, czyli wzrost chaosu i nieuporządkowanego rozmieszczenia cząsteczek poszczególnych gazów w mieszaninie. Podobnie dzieje się w przypadku cieczy wzajemnie rozpuszczalnych, takich jak np. woda i alkohol, które po zmieszaniu nie rozdziela się samoistnie, pomimo że ich gęstości molowe znacznie się różnią (zawartość alkoholu w trunku pobranym z wierzchu butelki nie różni się od zawartości w jej pozostałej części, co jest powszechnie wiadome). Ogólnie z II zasady termodynamiki wynika, że nic w przyrodzie nie może trwać bez końca w stanie uporządkowanym, czyli wodór w mieszaninie gazów nie będzie pozostawać w wierzchniej części komory, gdyż naturalną dążnością każdego układu termodynamicznego jest chaos, czyli rozproszenie masy i energii, oraz że chaos i brak uporządkowania jest w przyrodzie stanem naturalnym.

Matematyczny wywód niemożności pozostawiania poszczególnych gazów mieszaniny w stanie rozdzielonym znajduje się na przykład w *Biological Thermodynamics* (Haynie, 2001). W Internecie znaleźć można szereg popularnonaukowych artykułów poświęconych zagadnieniom entropii w odniesieniu do mieszanin gazów (Entropia; Entropy (information theory); Atkins i De Paula, 2006; Entropy and the second law; Zasada wzrostu entropii).

Ogólnie można stwierdzić, że segregacja grawitacyjna w gazach nie zachodzi, na co można podać szereg przykładów – gdyby miała ona miejsce życie na Ziemi nie byłoby możliwe, gdyż na poziomie gruntu utworzyłaby się gruba warstwa dwutlenku węgla, uniemożliwiająca oddychanie. Podobnie gdyby w komorze magazynowej zachodziła segregacja grawitacyjna gazów, a kolumna eksploatacyjna zakończona była w stropie komory, to najpierw eksploatowany byłby metan, potem etan itp., a tak nie jest.

Pewne czasowe niejednorodności składu mieszaniny mogą jednak występować w przypadku wprowadzenia do komory porcji gazu o zawartości wodoru znacznie odmiennej od aktualnej jego zawartości w mieszaninie lub o temperaturze odbiegającej od średniej temperatury gazu w komorze. Porcja gazu o temperaturze wyższej od temperatury gazu w komorze przejawiać będzie tendencje do gromadzenia się w górze komory do czasu, aż nie oziębi się w wyniku kontaktu z górotworem, po czym opadnie na spód komory, a jej miejsce zajmie porcja cieplejszego gazu ogrzanego na spodzie komory. Podobnie dzieje się w przypadku mieszaniny o temperaturze niższej od średniej w komorze, która z uwagi na większą gęstość może opaść na spód komory, aby po ogrzaniu wznieść się w wyższe partie komory, z tym że znaczenie tych mechanizmów dla jednorodności mieszaniny gazów jest marginalne. Przemieszczanie się porcji gazów o rozmaitych temperaturach

w komorze magazynowej (a zatem o czasowo rozmaitych gęstościach) odbywa się na tej samej zasadzie, na jakiej balon wypełniony gazem lżejszym od powietrza unosi się w powietrzu. Takie ciągle mieszanie gazów w połączeniu z zatłaczaniem i pobieraniem gazu z komory magazynowej jest czynnikiem, który dodatkowo powoduje ujednocnianie składu mieszaniny. Również dyfuzja w gazach odgrywa ważną rolę.

Opisane powyżej zjawiska w niczym nie podważają oczywistego twierdzenia o jednorodności mieszaniny gazów w komorze magazynowej oraz braku segregacji grawitacyjnej, które przyjęto przy sporządzaniu programu obliczeń parametrów mieszaniny gazów w każdym momencie eksploatacji komory magazynowej.

### Algorytm i program do obliczeń parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w komorze magazynowej w każdym momencie jej eksploatacji

Prezentowany poniżej w skrócie prosty algorytm obliczeń i program komputerowy sporządzony na jego podstawie umożliwiają monitorowanie: zawartości wodoru w komorze oraz w pobieranej z komory mieszaninie wodoru z gazem ziemnym, ciepła spalania mieszaniny, jej wartości opałowej oraz liczby Wobbego w każdym momencie eksploatacji komory magazynowej. Wymagana jest w tym celu znajomość harmonogramu zatłaczania i odbioru gazu do/z komory magazynowej, objętości poszczególnych porcji gazu pobieranych lub zatłaczanych z/do komory magazynowej i jego składu, ciepła spalania i wartości opałowej (ciepła spalania i wartości opałowej gazu, do którego dodano wodór, bez uwzględnienia obecności w nim wodoru) oraz zawartości wodoru w poszczególnych porcjach gazu zatłaczanego do komory, jak również zawartości gazów niepalnych (hel, azot, dwutlenek węgla). Znajomość wyżej wymienionych wielkości jest istotna z punktu widzenia zachowania wymaganych parametrów mieszaniny wodoru z gazem ziemnym i dla poprawnego funkcjonowania instalacji powierzchniowych systemu przesyłu gazu oraz końcowych urządzeń odbiorczych.

Korzystamy m.in. z następujących podstawowych zależności:

$$m_N = \frac{\sum_{i=1}^N Q_i m_i}{\sum_{i=1}^N Q_i} 100 \quad [\%] \quad (1)$$

$$C_N = \left( \sum_{i=1}^N Q_i \right)^{-1} \left[ C_{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} Q_i + Q_N (1 - m_N) \bar{C}_N + Q_N m_N C_{H_2} \right] \quad (2)$$

gdzie:

$m_N$  – aktualna zawartość wodoru w gazie w komorze po cyklu  $N$ ,

$i$  – wskaźnik sumowania cykli zatłaczania/odbioru gazu z komory,

$N$  – liczba cykli zatłaczania/odbioru gazu z komory,

$Q_i$  – objętość gazu zatłoczona/odebrana w  $i$ -tym cyklu,

$\bar{C}_N$  – ciepło spalania / wartość opałowa gazu, z którym zmieszano wodór, zatłoczonego/odebranego z komory w cyklu  $N$ ,

$C_{N-1}$  – ciepło spalania / wartość opałowa gazu obliczona dla cyklu  $N - 1$ ,

$C_{H_2}$  – ciepło spalania/wartość opałowa wodoru.

W programie obliczeniowym ciepło spalania / wartość opałową dla rozpatrywanego cyklu  $N$ , tj.  $C_N$ , oblicza się dla całej porcji gazu wprowadzanego do komory, podstawiając w danych odpowiednie wartości dla poszczególnych składników gazu, i oblicza się wartość średnio ważoną względem udziału

objętościowego poszczególnych składników. W obliczeniach wartości opałowej i ciepła spalania uwzględniono możliwość obecności w gazie wprowadzanym do komory składników niepalnych (hel, azot, dwutlenek węgla, powietrze), które również wpływają na te wielkości mieszaniny gazów oraz na pozostałe parametry mieszaniny. Wpływ gazów niepalnych na ciepło spalania / wartość opałową mieszaniny obliczano, uwzględniając „współczynniki równoważności względem azotu” (ang. *coefficient of nitrogen equivalency*) dla poszczególnych składników niepalnych mieszaniny, gdyż ciepła spalania / wartości opałowej nie należy obliczać wprost z zawartości składników palnych w mieszaninie, ponieważ wpływ zawartości poszczególnych składników niepalnych na te wielkości nie jest jednakowy. Wielkości „współczynników równoważności względem azotu” podali na przykład Molnarne et al. (2005). Wpływ tych współczynników na parametry mieszaniny uwzględniono w programie.

Na rysunku 1 podano uproszczony algorytm obliczeń.

**Rys. 1.** Uproszczony algorytm obliczeń zmian parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w trakcie eksploatacji komory magazynowej

Oznaczenia:  $k$  – numer etapu,  $N$  – liczba etapów,  $t$  – czas trwania etapu,  $Q_m$  – objętość mieszaniny gazu zatłoczonej (+) / pobranej (-) do/z komory,  $uH0$  – początkowa zawartość wodoru w komorze,  $uH$  – zawartość wodoru w mieszaninie zatłaczanej do komory,  $uHk$  – zawartość wodoru w mieszaninie gazów w komorze,  $Cg0$  – początkowe ciepło spalania gazu (bez wodoru) obecnego w komorze,  $Cg$  – ciepło spalania gazu (bez wodoru) zatłaczanego do komory,  $Wg0$  – początkowa wartość opałowa gazu (bez wodoru) obecnego w komorze,  $Wg$  – wartość opałowa gazu (bez wodoru) zatłaczanego do komory,  $Ch$  – ciepło spalania czystego wodoru,  $Wh$  – wartość opałowa czystego wodoru,  $Gm$  – gęstość względna mieszaniny gazów w komorze,  $cm$  – ciepła spalania mieszaniny gazów w komorze,  $Wm$  – wartość opałowa mieszaniny gazów w komorze,  $Wb$  – liczba Wobbe mieszaniny gazów w komorze,  $Vmin, Vmax$  – minimalna (poduszka) i maksymalna dozwolona objętość mieszaniny gazów w komorze,  $Vm0, Vm$  – początkowa i aktualna objętość mieszaniny gazów w komorze,  $Vh$  – objętość wodoru w komorze

**Fig. 1.** A simplified algorithm for calculating changes of parameters of a natural gas/hydrogen mixture during the operation of a storage cavern

Nomenclature:  $k$  – stage number,  $N$  – number of stages,  $t$  – stage duration,  $Q_m$  – volume of the gas mixture injected (+) / withdrawn (-) to / from the cavern,  $uH0$  – initial hydrogen content in the cavern,  $uH$  – hydrogen content in mixture injected into the cavern,  $uHk$  – hydrogen content in the gas mixture in the cavern,  $Cg0$  – initial heat of combustion of gas (without hydrogen) stored in the cavern,  $Cg$  – heat of combustion of gas (without hydrogen) injected into the cavern,  $Wg0$  – initial heating value of gas (without hydrogen) present in the cavern,  $Wg$  – calorific value of the gas (without hydrogen) injected into the cavern,  $Ch$  – heat of combustion of pure hydrogen,  $Wh$  – calorific value of pure hydrogen,  $Gm$  – relative density of the gas mixture in the cavern,  $cm$  – heat of combustion of the gas mixture in the cavern,  $Wm$  – calorific value of the gas mixture in the cavern,  $Wb$  – Wobbe number of the gas mixture in the cavern,  $Vmin, Vmax$  – minimum (cushion) and maximum allowed volume of the gas mixture in the cavern,  $Vm0, Vm$  – initial and current volume of the gas mixture in the cavern,  $Vh$  – volume of hydrogen in the cavern

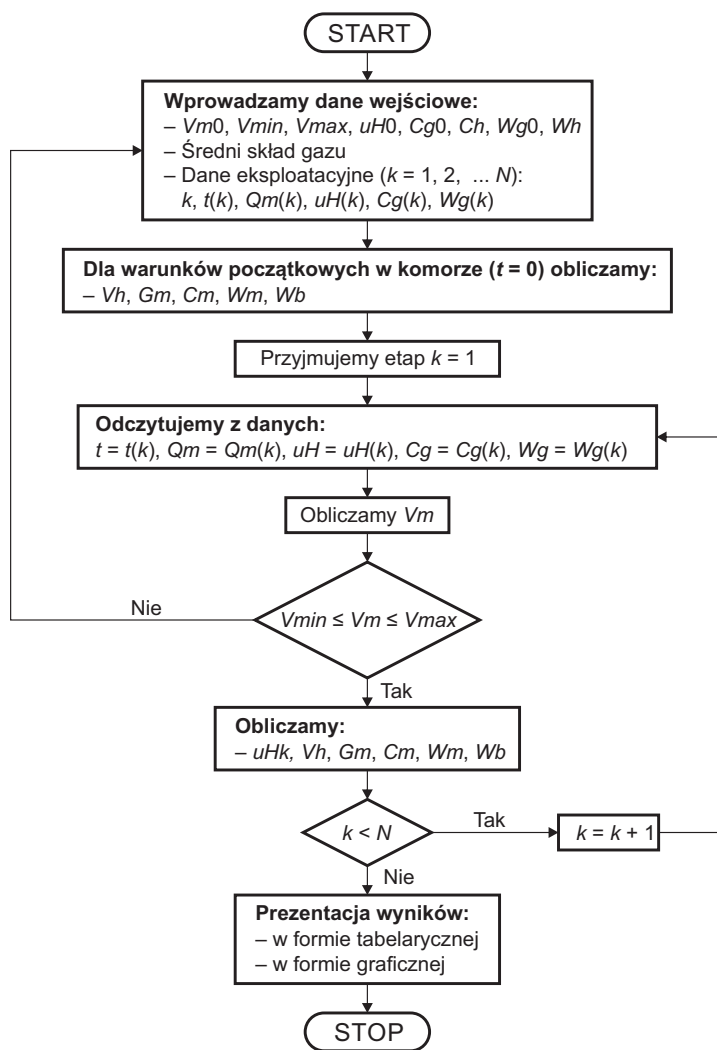


Tabela 1. Dane eksploatacyjne

Table 1. Exploitation data

Numer etapu	Czas trwania danego etapu	Objętość mieszaniny gazu zatłoczonej (+) / pobranej (-) do/z komory	Zawartość wodoru w gazie zatłaczanym do komory	Ciepło spalania gazu (bez wodoru) zatłaczanego do komory	Wartość opalowa gazu (bez wodoru) zatłaczanego do komory
	[godziny]	[tys. Nm <sup>3</sup> ]	[%]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]
1	100	4000	8,9	44,5	35,32
2	240	7200	1,2	44,0	34,92
3	180	0			
4	160	5000	12,4	43,9	34,84
5	240	-10500			
6	200	8000	4,7	41,9	33,25
7	480	11800	2,9	41,0	32,54
8	160	-10200			
9	120	-11700			
10	158	3800	0,8	43,0	34,13
11	144	0			
12	186	4200	6,9	44	34,92
13	105	5800	7,8	43,8	34,76
14	180	-1400			
15	172	-1700			
16	85	7400	5,4	42,8	33,97
17	168	0			
18	122	4100	0,2	44,3	35,16
19	240	0			

Tabela 2. Wyniki obliczeń

Table 2. Results of calculations

Numer etapu	Sumaryczny czas liczony od początku	Objętość mieszaniny zatłoczonej (+) / pobranej (-) do/z komory w etapie	Zawartość H <sub>2</sub> w gazie zatłaczanym do komory	Objętość mieszaniny gazów w komorze	Objętość wodoru w mieszaninie gazów w komorze	Zawartość wodoru w mieszaninie gazów w komorze	Ciepło spalania mieszaniny gazów w komorze	Wartość opalowa mieszaniny gazów w komorze	Liczba Wobbe'go mieszaniny gazów w komorze
	[godziny]	[tys. Nm <sup>3</sup> ]	[%]	[mln Nm <sup>3</sup> ]	[mln Nm <sup>3</sup> ]	[%]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]
0	0			25,60	0,77	3,00	43,04	33,72	55,20
1	100	4000	8,9	29,60	1,12	3,80	42,85	33,64	54,76
3	520	0		36,80	1,21	3,29	43,00	33,84	55,07
4	680	5000	12,4	41,80	1,83	4,38	42,63	33,60	54,34
5	920	-10500		31,30	1,37	4,38	42,63	33,60	54,34
6	1120	8000	4,7	39,30	1,75	4,44	42,20	33,31	53,77
7	1600	11800	2,9	51,10	2,09	4,09	41,73	32,99	53,25
8	1760	-10200		40,90	1,67	4,09	41,73	32,99	53,25
9	1880	-11700		29,20	1,19	4,09	41,73	32,99	53,25
10	2038	3800	0,8	33,00	1,22	3,71	41,84	33,10	53,50
11	2182	0		33,00	1,22	3,71	41,84	33,10	53,50
12	2368	4200	6,9	37,20	1,51	4,07	41,84	33,12	53,40
13	2473	5800	7,8	43,00	1,97	4,57	41,77	33,09	53,19

cd. Tabela 2/ cont. Table 2

Numer etapu	Sumaryczny czas liczony od początku	Objętość mieszaniny zatłoczonej (+) / pobranej (-) do/z komory w etapie	Zawartość H <sub>2</sub> w gazie zatłaczanym do komory	Objętość mieszaniny gazów w komorze	Objętość wodoru w mieszaninie gazów w komorze	Zawartość wodoru w mieszaninie gazów w komorze	Ciepło spalania mieszaniny gazów w komorze	Wartość opałowa mieszaniny gazów w komorze	Liczba Wobbego mieszaniny gazów w komorze
	[godziny]	[tys. Nm <sup>3</sup> ]	[%]	[mln Nm <sup>3</sup> ]	[mln Nm <sup>3</sup> ]	[%]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]
14	2653	-1400		41,60	1,90	4,57	41,77	33,09	53,19
15	2825	-1700		39,90	1,82	4,57	41,77	33,09	53,19
16	2910	7400	5,4	47,30	2,22	4,70	41,67	33,03	53,04
17	3078	0		47,30	2,22	4,70	41,67	33,03	53,04
18	3200	4100	0,2	51,40	2,23	4,34	41,87	33,19	53,38
19	3440	0		51,40	2,23	4,34	41,87	33,19	53,38

**Przykład (hipotetyczny)**

Dane ogólne:

- początkowa objętość mieszaniny gazów w komorze: 25,60 mln m<sup>3</sup>;
- maksymalna objętość mieszaniny gazów w komorze: 58,00 mln m<sup>3</sup>;
- minimalna objętość mieszaniny w komorze (poduszka): 4,50 mln m<sup>3</sup>;
- początkowa zawartość wodoru w komorze: 3,00%;
- ciepło spalania gazu (bez wodoru) obecnego w komorze: 44,13 MJ/m<sup>3</sup>;
- ciepło spalania czystego wodoru: 12,00 MJ/m<sup>3</sup>;
- wartość opałowa gazu (bez wodoru) obecnego w komorze: 34,43 MJ/m<sup>3</sup>;
- wartość opałowa czystego wodoru: 10,80 MJ/m<sup>3</sup>.

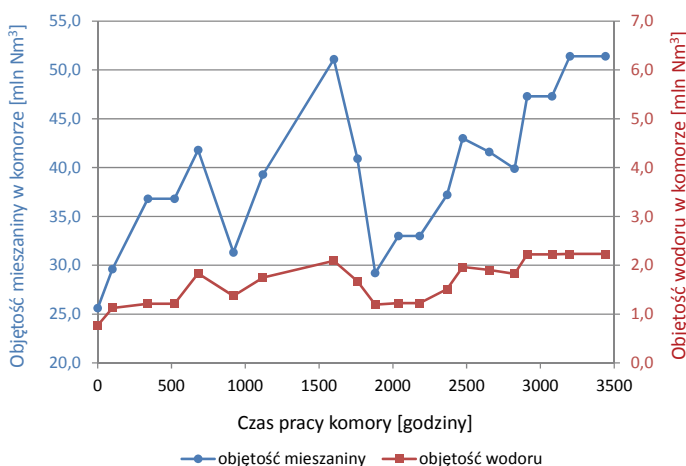
Średni skład gazu (bez wodoru):

- metan: 94,3%;
- etan: 3,9%;
- propan: 1,2%;
- butan: 0,3%;
- izobutan: 0,2%;
- azot: 0,1%.

UWAGA: Do komór magazynowych wprowadzany jest gaz, w którym minimalny i maksymalny udział poszczególnych składników ustalany jest przez operatora magazynu i wynika z parametrów gazu ziemnego przesłanego siecią dystrybucyjną.

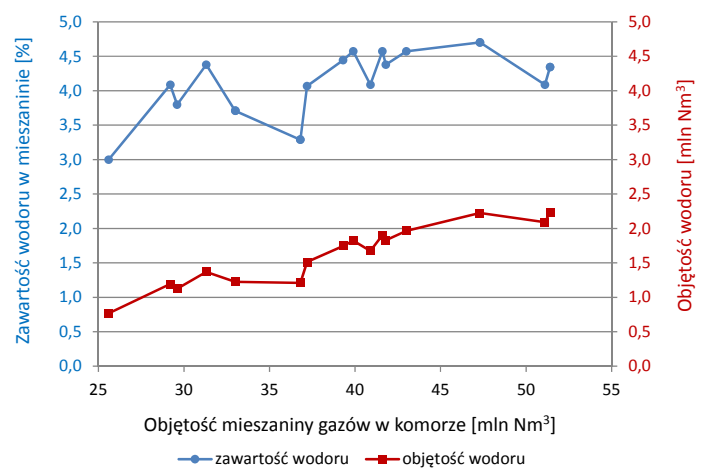
**Wyniki obliczeń**

Wyniki obliczeń prezentowane są w formie tabeli oraz graficznie, w postaci wykresów.



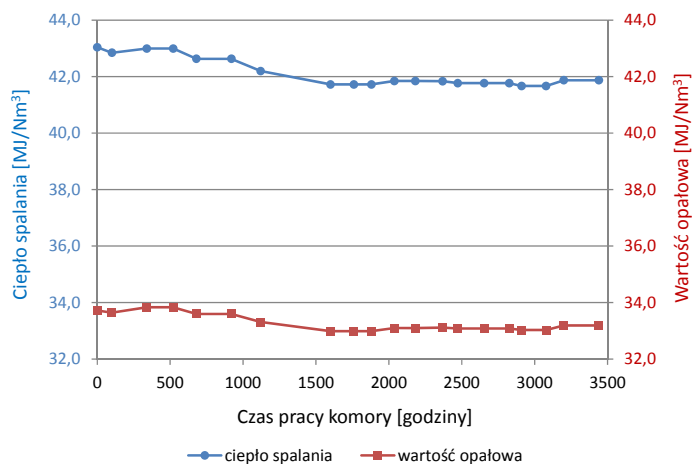
**Rys. 2.** Zależność objętości mieszaniny gazów i wodoru w komorze od czasu pracy komory magazynowej

**Fig. 2.** Volume of gas mixture and hydrogen in the cavern versus working time of the storage cavern



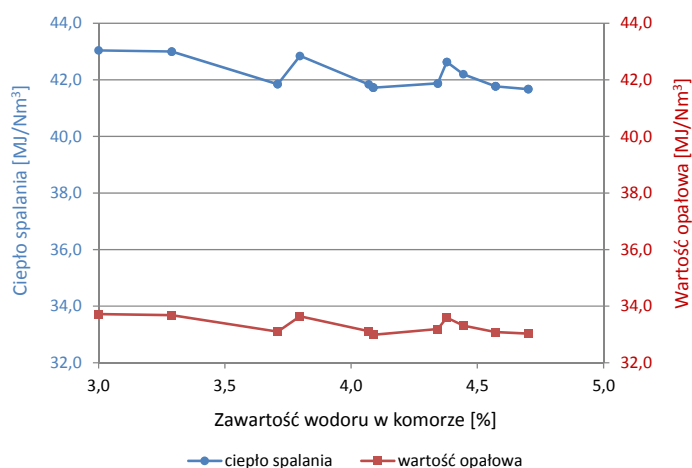
**Rys. 3.** Zawartość i objętość wodoru w mieszaninie w funkcji objętości mieszaniny gazów w komorze

**Fig. 3.** Concentration and volume of hydrogen in the gas mixture versus the volume of the gas mixture in the cavern



Rys. 4. Ciepło spalania i wartość opałowa mieszaniny gazów w komorze w funkcji czasu pracy komory magazynowej

Fig. 4. Heating value and calorific value of gas mixture versus working time of the storage cavern



Rys. 6. Ciepło spalania i wartość opałowa mieszaniny gazów w komorze w funkcji zawartości wodoru

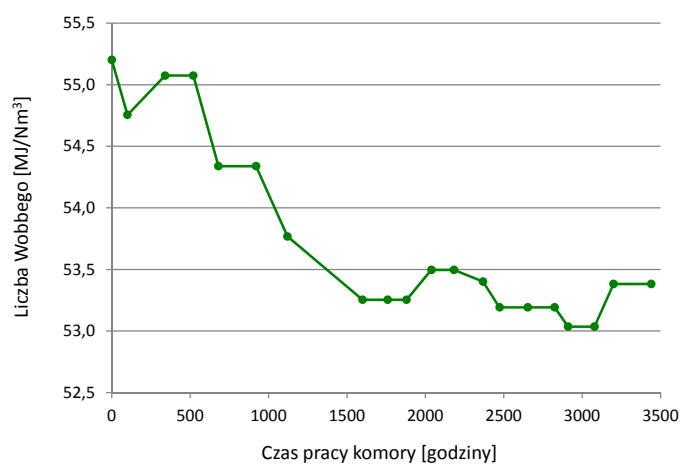
Fig. 6. Heating value and calorific value of gas mixture in the cavern versus hydrogen concentration

## Podsumowanie

Grawitacyjna segregacja gazu ziemnego i wodoru w komorze magazynowej nie występuje, co wynika z II zasady termodynamiki. Gaz ziemny i wodór tworzą jednorodną mieszaninę, której parametry są jednakowe w każdym miejscu komory magazynowej.

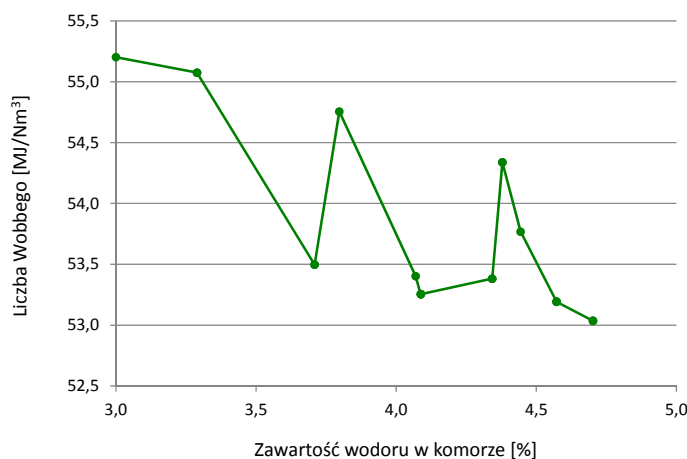
Wodór należy wprowadzać do komory magazynowej w postaci mieszaniny, razem z gazem ziemnym, w celu uniknięcia możliwości jego ewentualnego początkowego gromadzenia się w górnych partiach komory.

Brak oddziaływań chemicznych pomiędzy wodorem i gazem ziemnym a solą, w połączeniu z praktycznie zerową przepuszczalnością soli, umożliwi magazynowanie mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w komorach magazynowych wykonanych w utworach solnych.



Rys. 5. Liczba Wobbego mieszaniny gazów w komorze w funkcji czasu pracy komory magazynowej

Fig. 5. Wobbe number versus working time of the storage cavern



Rys. 7. Liczba Wobbego mieszaniny gazów w komorze w funkcji zawartości wodoru

Fig. 7. Wobbe number of gas mixture versus hydrogen concentration

Przedstawiony program komputerowy umożliwia obliczenie:

- zawartości wodoru w gazie aktualnie obecnym w komorze magazynowej;
- zmian zawartości wodoru w wyniku wprowadzenia porcji gazu o innym składzie niż gaz znajdujący się w komorze;
- ciepła spalania / wartości opałowej gazu w komorze;
- liczby Wobbego mieszaniny gazu z wodorem

w każdym momencie eksploatacji komory na podstawie wcześniejszego „scenariusza” (historii) jej eksploatacji oraz parametrów i składu poszczególnych porcji gazu zatłoczonych lub pobranych z komory, w tym zawartości wodoru, parametrów energetycznych gazu oraz objętości poszczególnych porcji gazu. Program ten może być pomocny w planowaniu czy też monitorowaniu przebiegu eksploatacji komory magazynowej gazu ziemnego z wodorem.

Z powodu braku danych rzeczywistych obliczenia wykonano, przyjmując dane hipotetyczne.

## Literatura

- Atkins P., De Paula J., 2006. *Physical Chemistry*. 8th ed. Oxford University Press. ISBN 978-0-19-8700-2.
- Bertolino A., Stagnic A., Cuoci A., Faravelli T., Parente A., Frassoldati A., 2019. Prediction of flammable range for pure fuels and mixtures using detailed kinetics. *Combustion and Flame*, 207: 120–133. DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.05.036.
- EIGA European Industrial Gas Association, 2014. Hydrogen pipeline systems. IGC Doc 121/14.
- Entropia. <<https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/tiki-index.php?page=Entropia>> (dostęp: 09.2019).
- Entropy (information theory). <<https://en.wikipedia.org/wiki/Entropy>> (dostęp: 09.2019).
- Entropy and the second law. <<http://physics.bu.edu/~duffy/py105/Secondlaw.html>> (dostęp: 09.2019).
- Haynie D.T., 2001. *Biological Thermodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge. ISBN: 9780521795494.
- Makridis S.S., 2016. Hydrogen storage and compression. [W:] Carriveau R., Ting D. S-K. (eds.). *Methane and Hydrogen for Energy Storage*. Wyd. Stevenage: IET. 1–28. DOI: 10.1049/PBPO101E\_ch1.
- Melaina M.W., Antonia O., Pener M., 2013. Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: A review of key issues. *National Laboratory of US Department of Energy*. DOI: 10.2172/1219920.
- Molnarne M., Mizsey P., Schröder V., 2005. Flammability of gas mixtures: Part 2: Influence of inert gases. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1–3): 45–49. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.033.
- Ozarslan A., 2012. Large-scale energy storage in salt caverns. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 14265–14277. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.111.
- Uehara I., 2009. Hydrogen and natural gas mixture. [W:] Ohta T. (ed.). *Energy Carriers and Conversion Systems With Emphasis On Hydrogen – Volume 1*. EOLSS Publications: 283–289.

- Van den Schoor F., Hermanns R.T., Van Oijen J.A., Verplaetsen F., De Goey L.P., 2008. Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3): 573–581. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.006.
- Yaws C.L., Braker W., 2001. *Matheson Gas Data Book*. 7 edition. McGraw Hill Professional.
- Zasada wzrostu entropii. <<http://e-fizyka.info/index.php?t=13&id=267>> (dostęp: 09.2019).

## Akty prawne i normatywne

- ISO 10156:2010 Gases and gas mixtures – Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets.



Mgr inż. Paweł BUDAK  
Starszy specjalista naukowo-badawczy,  
kierownik Zakładu Inżynierii Naftowej  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [pawel.budak@inig.pl](mailto:pawel.budak@inig.pl)



Dr inż. Tadeusz SZPUNAR  
Adiunkt w Zakładzie Inżynierii Naftowej  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [tadeusz.szpunar@inig.pl](mailto:tadeusz.szpunar@inig.pl)

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU INŻYNIERII NAFTOWEJ

- analiza przyczyn oraz badania stopnia uszkodzenia skał zbiornikowych w strefie przyotworowej;
- ocena głębokości infiltracji fazy ciekłej do skał zbiornikowych;
- ocena wpływu roztworów soli i cieczy wiertniczych na skały ilaste strefy przyotworowej
- pomiary parametrów reologicznych cieczy i niektórych ciał stałych w zakresie temperatur od –40 do 200°C oraz ciśnieni do 150 bar;
- badania oraz dobór cieczy roboczych i solanek do prac związanych z opróbowaniem i rekonstrukcją odwiertów;
- ocena stateczności ścian otworów wiertniczych;
- określanie zdolności produkcyjnej odwiertów;
- symulacja eksploatacji kawernowych podziemnych magazynów gazu w wysadach solnych, z uwzględnieniem konwergencji komór;
- zastosowanie technologii mikrobiologicznych do stymulacji odwiertów oraz usuwania osadów parafinowych w odwiertach i instalacjach napowierzchniowych;
- projektowanie zabiegów mikrobiologicznej intensyfikacji wydobywania ropy (MEOR);
- projektowanie zabiegów odcinania dopływu wód złożowych do odwiertów;
- określanie nieredukowalnego nasycenia próbek skały wodą złożową;
- testy zawadniania z użyciem wody, solanki lub CO<sub>2</sub>;
- fotograficzne dokumentowanie rdzeni wiertniczych;
- określanie właściwości mechanicznych oraz sejsmoakustycznych skał w próbach okruchowych;
- analiza zjawisk migracji i ekshalacji gazu ziemnego oraz występowania ciśnieni w przestrzeniach międzyrurowych;
- modelowanie obiektów złożowych i opracowywanie specjalistycznego oprogramowania z zakresu inżynierii naftowej.



Kierownik: mgr inż. Paweł Budak    Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
Telefon: 12 617 76 65    Faks: 12 430 38 85    E-mail: [pawel.budak@inig.pl](mailto:pawel.budak@inig.pl)



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
– Państwowy Instytut Badawczy