

Badania interakcji zachodzących w układzie wodór–skała zbiornikowa–solanka w symulowanych warunkach złożowych

Investigations of interactions occurring in the hydrogen–reservoir rock–formation water system in simulated reservoir conditions

Katarzyna Wojtowicz, Teresa Steliga, Piotr Jakubowicz

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono zagadnienia związane z magazynowaniem wodoru w wyeksploatowanych formacjach geologicznych oraz z możliwością wystąpienia interakcji w układach wodór–skała–woda złożowa. Badania kontaktowe prowadzono z wykorzystaniem: materiału skalnego (rdzeń A) o składzie mineralogicznym – kalcyt 99,6%, kwarc 0,4%; trzech rodzajów gazów o różnych stężeniach wodoru (wodór 100%, mieszanina metanu i wodoru w stosunku 84% obj. do 16% obj. oraz mieszanina metanu i wodoru w stosunku 94% obj. do 6% obj.) oraz wody złożowej opracowanej w laboratorium. Określenia interakcji mogących zachodzić w układzie wodór–skała–woda złożowa dokonano na podstawie przeprowadzonych symulacji możliwości wytrącania lub rozpuszczania się składników w układzie za pomocą programu PHREEQC, analiz chromatograficznych fazy gazowej, analiz pierwiastkowych próbek rdzeni z wykorzystaniem metody fluorescencji rentgenowskiej (XRF), analiz mineralogicznych próbek rdzeni z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analiz fizykochemicznych wody złożowej przed testami i po ich zakończeniu (metoda chromatografii jonowej oraz spektrofotometryczna). Symulacja możliwości wytrącania lub rozpuszczania się osadów w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa wskazała na wysoki potencjał do rozpuszczania się anhydrytu i gipsu w badanej wodzie złożowej pod wpływem wzrostu stężenia wodoru w układzie. Poza tym w układach: wodór(16%)–rdzeń A–woda złożowa oraz wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa po zakończeniu testów kontaktowych stwierdzono obecność siarkowodoru w ilości odpowiednio 1,74 mg/dm³ oraz 5,98 mg/dm³. Przeprowadzone analizy elementarne oraz mineralogiczne rdzeni nie wykazały istotnych zmian w ich składzie w wyniku kontaktu z wodorem, natomiast analiza fizykochemiczna wody złożowej potwierdziła możliwość oddziaływania wodoru na materiał skalny oraz wodę złożową. Na podstawie przeprowadzonych testów kontaktowych stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia wodoru w gazie wzrasta prawdopodobieństwo wystąpienia interakcji pomiędzy wodorem, materiałem skalnym i wodą złożową.

Słowa kluczowe: magazynowanie wodoru, reaktywność wodoru.

ABSTRACT: The article presents issues related to hydrogen storage in exploited geological formations and the possibility of interactions in hydrogen–reservoir rock–formation water systems. Contact studies were carried out using rock material (core A) with a mineralogical composition of 99.6% calcite, 0.4% quartz, three types of gases with different concentrations of hydrogen (100% hydrogen, a mixture of methane and hydrogen in a percentage ratio of 84% to 16% and a mixture of methane and hydrogen in a percentage ratio of 94% to 6%) and formation water developed in the laboratory. The determination of interactions that may occur in a hydrogen–reservoir rock–formation water system was based on simulations of the possibility of precipitation or dissolution of analytes in the system using the PHREEQC program, chromatographic analyses of the gas phase, elemental analyses of core samples using the X-ray fluorescence method (XRF), mineralogical analyses of samples cores using the X-ray diffraction (XRD) method and physico–chemical analyses of the formation water before and after the tests (ion chromatography and spectrophotometric methods). Simulation of the possibility of precipitation or dissolution of sediments in the hydrogen–core A–formation water system showed a high potential for dissolution of anhydrite and gypsum in the studied formation water under the influence of increasing hydrogen concentration in the system. In addition, in the hydrogen(16%)–core A–formation water and hydrogen(100%)–core A–formation water systems, the presence of hydrogen sulphide was found after contact tests in the amount of 1.74 mg/dm³ and 5.98 mg/dm³, respectively. The elemental and mineralogical analyses of the cores showed no significant changes in their composition after contact with hydrogen, while the physical and chemical analysis of the formation water confirmed the possibility of hydrogen affecting the rock material and the formation water. Based on the conducted contact tests, it was found that the higher the concentration of hydrogen in the gas, the greater the likelihood of interactions between hydrogen, rock material and formation water.

Key words: hydrogen storage, hydrogen reactivity.

Autor do korespondencji: K. Wojtowicz, e-mail: katarzyna.wojtowicz@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 29.12.2022 r. Zatwierdzono do druku: 15.05.2023 r.

Wprowadzenie

Ze względu na kurczące się zapasy nieodnawialnych źródeł energii (gaz ziemny, ropa naftowa) oraz wzrost świadomości wpływu ditlenku węgla uwalnianego do atmosfery na stan środowiska – w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania wodorem jako potencjalnym paliwem przyszłości. W związku z powyższym gospodarka wodorowa stała się obecnie jednym z głównych kierunków Europejskiego Zielonego Ładu, którego zadaniem jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery i osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku (Sobolewski, 2022).

Chęć powszechnego zastosowania wodoru niesie jednak ze sobą wiele wyzwań – począwszy od produkcji, przez magazynowanie, aż po efektywne wykorzystanie tego gazu w procesach pozyskiwania energii. Ze względu na zakładaną przez Komisję Europejską produkcję wodoru z nadmiarowej energii wytworzonej przez OZE szczególnie istotne wydaje się opracowanie skutecznych metod oraz miejsc magazynowania dużej ilości wodoru w postaci gazowej oraz ciekłej (Tarkowski, 2017; Miziołek et al., 2022).

Obecnie najlepszym sposobem magazynowania wodoru wydaje się wykorzystanie głębokich struktur geologicznych, takich jak szcerpane złoża gazu ziemnego i ropy naftowej. Należy jednak rozpatrzyć wszystkie potencjalne korzyści oraz zagrożenia mogące wynikać z tego sposobu jego zagospodarowania (Such, 2020).

Rozważając tematykę podziemnego magazynowania wodoru, należy mieć na uwadze, że wodór zatłaczany do podziemnego magazynu węglowodorów zawsze będzie oddziaływać ze skałami zbiornikowymi, płynami wypełniającymi skały oraz skałami nadkładu uszczelniającego. Oddziaływania te będą zależały od składu mineralnego skał i składu chemicznego płynów zbiornikowych. Rozpuszczanie minerałów w skale zbiornikowej może zwiększać jej porowatość i przepuszczalność oraz prowadzić do osłabienia jej wytrzymałości mechanicznej. Dlatego w przypadku magazynowania wodoru w wyeksploatowanych złożach węglowodorów należy pamiętać o zweryfikowaniu szczelności odwiertu dla wodoru, ocenie odporności skał uszczelniających, przeprowadzeniu kompleksowych badań wpływu wodoru na przestrzeń porową, określeniu reakcji, jakie mogą zachodzić pomiędzy wodorem a elementami budulcowymi złoża, sprawdzeniu stanu mikrobiologicznego złoża oraz analizie sorpcji (Holewa i Rachwalski, 2009; Hemme i van Berk, 2018; Yousefi et al., 2021; Labus i Tarkowski, 2022; Muhammed et al., 2022; Veshareh et al., 2022).

Wodór w formie cząsteczkowej jest mało reaktywny, natomiast jego reaktywność znacznie wzrasta, gdy przechodzi on w formę jonową (Cicha-Szot i Leśniak, 2022). Na szczególną uwagę w przypadku magazynowania wodoru w szcerpanych

złożach gazu ziemnego zasługują reakcje, które mogą zachodzić pomiędzy wodorem a minerałami budującymi złoża. W przypadku magazynowania wodoru w skałach osadowych, na skutek oddziaływania wodoru na materiał skalny, może dochodzić bowiem do zmian porowej struktury skały, co może wpłynąć na przepustowość podziemnego magazynu gazu. Mechanizmy i kinetyka reakcji redoks indukowanych przez wodór w skałach osadowych nie zostały jeszcze wystarczająco dobrze poznane i udokumentowane. Niemniej jednak jest to temat budzący coraz większe zainteresowanie badaczy zajmujących się możliwością wykorzystania struktur geologicznych do magazynowania wodoru. Dostępne dane literaturowe wskazują, że wzrost stężenia wodoru w przestrzeni porowej skał może sprzyjać reakcjom redoks, skutkującym utlenianiem wodoru i redukcją akceptorów elektronów (azotanów, jonów żelaza III, siarczanów i węglanów). Znany jest również wpływ wodoru na rozpuszczanie cementów kalcytowych i anhidrytowych w podwyższonych temperaturach i ciśnieniach (<40°C, 10–20 MPa), co prowadzi do wzrostu porowatości matrycy skalnej (Netherlands Enterprise Agency, 2017; Yekta et al., 2018b; Hassannayebi et al., 2019; Hassanpouryouzband et al., 2022). Poza tym część badaczy wskazuje, że wodór może powodować rozpuszczanie się kwarcu, pod warunkiem że w wodzie złożowej obecne są jony żelaza (Tuyen et al., 2001; Crundwell, 2017; Flesch et al., 2018; Yekta et al., 2018a; Cicha-Szot i Leśniak, 2022).

Nie należy również zapominać, że istotny wpływ na interakcje zachodzące pomiędzy materiałem skalnym a wodorem ma obecność wody złożowej w układzie oraz jej skład chemiczny i właściwości fizyczne. Wody złożowe wraz z rozpuszczonymi w nich składnikami mineralnymi są czynnikiem aktywnym i mogą wywierać silny chemiczny i fizyczny wpływ na skład mineralny skały zbiornikowej, a zwłaszcza na materiał ilasty i koloidalny, którego część może być chemicznie nietrwała. Drugim zjawiskiem, dotychczas mało zbadanym, ale bezsprzecznie istniejącym, jest katalityczne oddziaływanie zmineralizowanej wody złożowej na skomplikowane reakcje chemiczne i biologiczne zachodzące w skałach zbiornikowych podczas kontaktu z wodorem (Netherlands Enterprise Agency, 2017; Jacquemet et al., 2020).

Materiał badawczy

W badaniach eksperymentalnych interakcji wodoru ze skałą złożową materiał badawczy stanowiły: skała pobrana z magazynu rdzeni w Chmielniku, z której wycięto próbki rdzeni o jednakowej wielkości (rdzeń A – o składzie mineralogicznym: kalcyt 99,6%, kwarc 0,4%), trzy rodzaje gazu o różnych stężeniach wodoru (100% wodoru, wodór : metan

w stosunku procentowym 16 : 84 oraz wodór : metan w stosunku procentowym 6 : 94) firmy Air Products (wartości podano w procentach objętościowych) oraz roztwór symulujący wodę złożową, przygotowany w laboratorium, zawierający jony: Na^+ (1750 mg/dm³), K^+ (387,9 mg/dm³), Ca^{2+} (1442,8 mg/dm³), Cl^- (799 mg/dm³), HCO_3^- (4906,2 mg/dm³), SO_4^{2-} (329,7 mg/dm³) (skład solanki dobrano na podstawie danych literaturowych oraz wcześniejszych badań).

Stanowisko badawcze

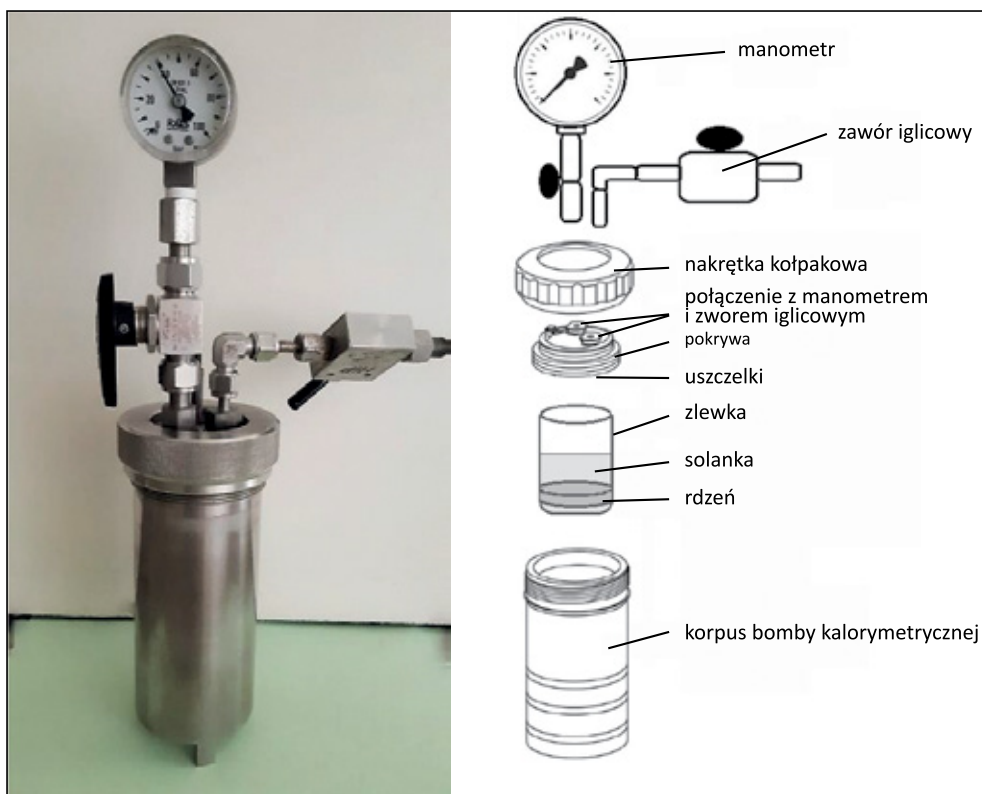
Przeprowadzenie badań kontaktowych w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa wymagało skonstruowania specjalnego stanowiska pomiarowego. W tym celu wykorzystano zmodyfikowany korpus bomby kalorymetrycznej, wykonanej ze stali kwasoodpornej, który wyposażono w manometr oraz zawór umożliwiający pobór próbek gazu do analizy chromatograficznej. Układ w trakcie badań kontaktowych umieszczono w łaźni wodnej, zapewniając stałą temperaturę 50°C. Stanowisko do prowadzenia badań kontaktowych w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa umieszczono w hali Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego Oddział Krosno. Konstrukcję zmodyfikowanej bomby kalorymetrycznej przedstawiono na rysunku 1.

Metodyka badawcza

Badania eksperymentalne w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa przeprowadzono na rdzeniu A, który przed przystąpieniem do testów kontaktowych był uprzednio sterylizowany w temperaturze 150°C celem eliminacji potencjalnego wpływu bakterii na przebieg reakcji w badanych układach. Próbkę rdzenia (walec o średnicy 4 cm, wysokości 1,5 cm i masie 35 g) włożono do szklanych zlewek, do których dodano po 50 cm³ sterylnej solanki, i całość umieszczono w zmodyfikowanych bombach kalorymetrycznych. Do każdego układu wprowadzono fazę gazową do osiągnięcia ciśnienia 35 barów. Badania prowadzono w trzech wariantach stężeń wodoru w fazie gazowej: 100% wodoru, wodór : metan w stosunku procentowym 16 : 84 oraz wodór : metan w stosunku procentowym 6 : 94. Każdą z bomb kalorymetrycznych umieszczono w łaźni wodnej, zapewniając temperaturę w trakcie prowadzenia eksperymentu wynoszącą 50°C. Testy kontaktowe w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa prowadzono przez 30 dni, stale kontrolując temperaturę oraz sprawdzając szczelność układu na manometrze.

Po zakończeniu eksperymentów dla każdego z badanych układów przeprowadzono:

- symulacje możliwości wytrącania lub rozpuszczania się analityków w układzie za pomocą programu PHREEQC;



Rysunek 1. Zmodyfikowana bomba kalorymetryczna służąca do badań kontaktowych w układach wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa

Figure 1. Modified calorimetric bomb for contact testing in hydrogen–reservoir rock–formation water systems

- analizy chromatograficzne fazy gazowej w próbkach;
- analizy pierwiastkowe rdzeni z wykorzystaniem metody fluorescencji rentgenowskiej (XRF);
- analizy mineralogiczne rdzeni z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD);
- analizy fizykochemiczne wody złożowej w próbkach.

Symulacje w programie PHREEQC

Bazując na wynikach analiz fizykochemicznych wykorzystanej wody złożowej oraz składu mineralogicznego badanego rdzenia, przeprowadzono symulacje możliwości wytrącania lub rozpuszczania się osadów w układzie, a także migracji wybranych związków chemicznych do fazy gazowej (wykorzystując najbardziej obszerną bazę wateq4.dat). Jednym ze wskaźników sugerujących możliwy przebieg reakcji rozpuszczania/wytrącania minerałów w kontakcie wody ze skałą złożową jest indeks rozpuszczalności (ang. *solubility index*, SI). W związku z tym szczególną uwagę zwrócono na możliwości programu PHREEQC w zakresie obliczania wartości SI. Symulacje przeprowadzono dla temperatury 50°C oraz ciśnienia 35 barów (warunki prowadzenia badań kontaktowych) oraz masy wody 1 kg, uzyskując wartości współczynników rozpuszczalności poszczególnych minerałów w zależności od ilości dodanego do układu wodoru (w molach). Pozwala to na określenie kierunku przebiegu procesu rozpuszczania/wytrącania osadów oraz migracji do fazy gazowej (Jakubowicz et al., 2021).

Analizy chromatograficzne fazy gazowej

Analizę fazy gazowej w próbkach po testach kontaktowych przeprowadzono metodą chromatografii gazowej. Obejmowała ona analizę jakościową i ilościową węglowodorów lekkich z zakresu n-C₁-n-C₈ oraz He, H₂, N₂ i CO₂, a także analizę związków siarki w fazie gazowej po zakończeniu eksperymentów.

Analizy węglowodorów z zakresu n-C₁-n-C₈ oraz He, H₂, N₂ i CO₂

Identyfikację oraz ilościowe oznaczenie węglowodorów nasyconych z zakresu n-C₁-n-C₈ oraz He, H₂, N₂ i CO₂ w fazie gazowej przeprowadzono na chromatografie PerkinElmer Clarus 680 wyposażonym w 3 kolumny kapilarnie: COL C (30 m × 0,53 mm), MXT-PLOT COLUMN (15 m × 0,53 mm) oraz Elite-1 (60 m × 0,32 mm) firmy Restek. Analizę prowadzono przy zastosowaniu następujących parametrów temperaturowych: temperatura detektora FID = 250°C, temperatura detektora TCD = 200°C, temperatura metanizera = 400°C, program temperaturowy pieca: 35°C – przebieg izotermiczny przez 12 min, 35–175°C – przyrost temperatury z szybkością 8°C/min przez 15 min, 175°C – przebieg izotermiczny. Do oznaczeń ilościowych wykorzystano mieszaninę wzorców firmy Air Products: nr 319593, nr 207048 i nr 207050.

Analizy siarkowodoru i organicznych związków siarki w gazie

Identyfikację oraz ilościowe oznaczenie zawartości siarkowodoru oraz organicznych związków siarki w fazie gazowej przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu Clarus 580 firmy PerkinElmer wyposażonego w równoległe współpracujące detektory FPD (selektywny dla związków siarki) i FID (selektywny dla węglowodorów) oraz kolumnę kapilarną PE-Q (30 m × 0,53 mm). Analizę chromatograficzną prowadzono przy zastosowaniu następujących parametrów temperaturowych: temperatura detektora FPD i FID = 290°C, temperatura inżektora = 260°C, program temperaturowy pieca: 60°C – przebieg izotermiczny przez 1 min, 60–130°C – przyrost temperatury z szybkością 5°C/min przez 14 min, 130–250°C – przyrost temperatury z szybkością 30°C/min przez 4 min, 240°C – przebieg izotermiczny przez 5 min.

Analiza pierwiastkowa rdzenia

Analizę pierwiastkową rdzeni przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB. Pomiary wykonano za pomocą przenośnego spektrometru XRF Tracer 5g firmy Bruker, wykorzystującego metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Tracer 5g wyposażony jest w anodę Rh (o parametrach max: 50 kV, 200 μA, 4 W) i detektor grafenowy 20 mm² (ang. *silicon drift detector*, SDD) (o typowej rozdzielczości 140 eV dla linii Mn K-alfa). Metoda pomiarowa (kalibracja spektrometru) wykorzystywana do pomiarów w atmosferze helu nosi nazwę „Mudrock He”, ewentualne pomiary standardowe wykonywane są z zastosowaniem metody GeoExploration. Analizy w atmosferze helu należy przeprowadzać na próbkach skonsolidowanych (preparaty sprasowane lub rdzenie wiertnicze) (Skupio, 2014).

Analiza mineralogiczna rdzenia

Analizę mineralogiczną wybranych próbek rdzeni wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB. Ilościowy skład mineralny wyliczany jest metodą Rietvela za pomocą programu komputerowego SIROQUANT, o udokumentowanej przydatności do analizy składu skał zawierających również minerały ilaste. Pomiary ilościowe wykonane zostały na aparacie X'Pert Pro firmy Panalytical wyposażonym w nowoczesny licznik paskowy X'Celerator. Zastosowano napięcie wzbudzenia 40 kV, natężenie prądu anodowego 34 mA, krok pomiarowy 0,02°2θ oraz zakres pomiarowy od 5 do 65°2θ (Kowalska, 2014).

Analiza wody złożowej

Odczyn wody złożowej oznaczono metodą potencjometryczną z wykorzystaniem pH-metru CP-01 firmy ELMETRON

wyposażonego w elektrodę zespoloną pH typu ERH-11S nr 3676, natomiast zawartość kationów i anionów w analizowanej solance zbadano za pomocą chromatografu jonowego firmy Sykam oraz spektrofotometrów Lambda 35 i Hach Lange DR 3900 z pakietem testów kuwetowych.

Omówienie wyników

W celu określenia możliwości zachodzenia interakcji w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa na przykładzie rdzenia A – wykonano: symulację możliwości wytrącania lub rozpuszczania się analitów w układzie za pomocą programu PHREEQC, analizy chromatograficzne fazy gazowej w próbkach po testach kontaktowych, analizy pierwiastkowe rdzenia oraz analizy fizykochemiczne wód złożowych po zakończeniu badań.

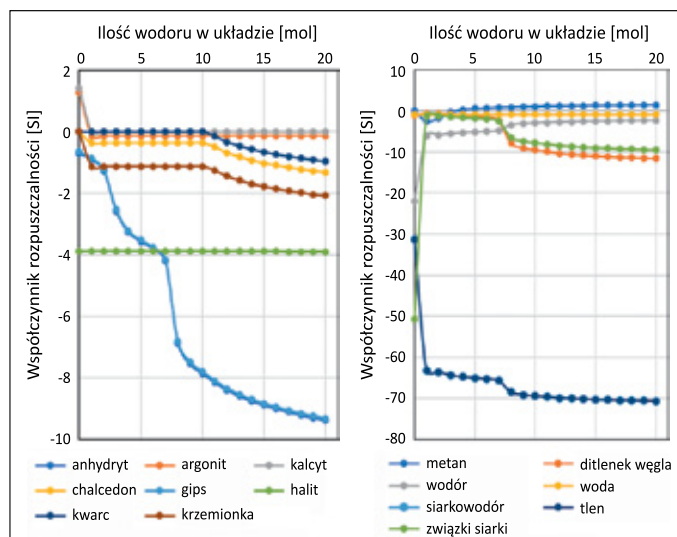
Analiza w programie PHREEQC

Przeprowadzona symulacja możliwości wytrącania lub rozpuszczania się osadów w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa wykazała, że wraz ze wzrostem stężenia wodoru w układzie istnieje duże prawdopodobieństwo rozpuszczania się anhydrytu i gipsu w wodzie, o czym świadczą niskie wartości współczynników rozpuszczalności SI, wynoszące odpowiednio po – 9,38 i 9,32 dla 20 moli wodoru w układzie. Zdecydowanie mniejsze prawdopodobieństwo rozpuszczania odnotowano w przypadku krzemionki, chalcedonu i kwarcu, których wartości SI przy 20 molach wodoru w układzie wynosiły – 2,08 (krzemionka), 1,32 (chalcedon) oraz 0,97 (kwarc). Najmniejsze prawdopodobieństwo rozpuszczania obliczono dla kalcytu i argonitu. Przeprowadzona symulacja możliwości migracji związków chemicznych obecnych w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa do fazy gazowej wykazała możliwość migracji metanu oraz siarkowodoru do fazy gazowej w wyniku działania wodoru na materiał skalny w obecności wody złożowej (wody złożowej wykorzystanej w badaniach).

Uzyskane wyniki symulacji dla badań przeprowadzonych w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa przedstawiono na rysunku 2.

Analizy fazy gazowej

Analizy fazy gazowej po zakończeniu testów kontaktowych w układach wodór(6%)–rdzeń A–woda złożowa, wodór(16%)–rdzeń A–woda złożowa oraz wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa wykonano w celu sprawdzenia możliwości



Rysunek 2. Zależność wartości współczynnika rozpuszczalności SI wybranych związków chemicznych od ilości wodoru w układzie rdzeń A–woda złożowa

Figure 2. Dependence of the value of the solubility coefficient SI of selected chemical compounds on the amount of hydrogen in the core A–formation water system

tworzenia się związków lotnych w wyniku interakcji pomiędzy poszczególnymi składnikami układu. Przeprowadzone badania wykazały możliwość tworzenia się siarkowodoru w układach: wodór(16%)–rdzeń A–woda złożowa oraz wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa. W układzie o niższej zawartości wodoru w fazie gazowej oznaczono siarkowodór w ilości 1,74 mg/dm³, natomiast w układzie wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa oznaczona zawartość siarkowodoru w fazie gazowej wynosiła 5,98 mg/dm³. Powstawanie siarkowodoru w badanych układach wynika prawdopodobnie z obecności wysokiego stężenia siarczanów w wodzie, co może być przeszkodą podczas magazynowania wodoru. W układzie o niskim stężeniu wodoru w fazie gazowej (6%) nie stwierdzono obecności siarkowodoru.

Dodatkowo w układach z mieszaniną wodoru z metanem zaobserwowano nieznaczny ubytek procentowy wodoru w stosunku do metanu. W układzie wodór(6%)–rdzeń A–woda złożowa oznaczono wodór w ilości 15,3591%, natomiast zawartość metanu wynosiła 84,6369%. Dodatkowo w badanej próbce oznaczono ditlenek węgla na poziomie 0,0040%. W układzie wodór(16%)–rdzeń A–woda złożowa oznaczono zawartości wodoru, metanu i ditlenku węgla w stężeniach odpowiednio: 14,9986%, 84,9970% oraz 0,0044%. Ubytek zawartości wodoru w stosunku do metanu w fazie gazowej po testach kontaktowych wynika z lepszej rozpuszczalności w płynach wodoru aniżeli metanu. Oznacza to, że przy rozpoczęciu pracy z wodorem wystąpią jednorazowe straty tego pierwiastka w fazie gazowej, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Należy również zauważyć, że funkcja rozpuszczalności

zależy od ciśnienia i temperatury w układzie, co może być istotne w przypadku magazynowania wodoru w strukturach geologicznych, gdzie ciśnienie i temperatura mogą być różne w różnych magazynach. Analizy fazy gazowej prowadzono w odniesieniu do próbek kontrolnych, tj. gaz–rdzeń A–woda destylowana, celem określenia wpływu wodoru na materiał skalny, oraz gaz–rdzeń A–woda złożowa, celem określenia wpływu wodoru na rdzeń i wodę złożową.

Analizy rdzenia A

Analizę rdzeni rozpoczęto od sprawdzenia różnicy masy rdzenia przed badaniami i po zakończeniu badań kontaktowych w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa. Zaobserwowano nieznaczny ubytek masy rdzeni w próbkach po zakończeniu eksperymentu, który zależał od stężenia wodoru w układzie. Masa rdzeni w odniesieniu do próbek wyjściowych spadła: o 0,016% po kontakcie z gazem o stężeniu wodoru 6%, o 0,043% po kontakcie z gazem o stężeniu wodoru 16% oraz o 0,126% po kontakcie z czystym wodorem (wodór 100%). Niewielki ubytek masy rdzeni po kontakcie z wodorem świadczy o małym wpływie wodoru na materiał skalny przy krótkim czasie kontaktu (30 dni).

W celu zbadania wpływu wodoru na materiał skalny (rdzeń A) w obecności wody złożowej przeprowadzono również analizę pierwiastkową rdzenia metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRF) przed testami i po ich zakończeniu (30 dni). Badania

eksperymentalne prowadzono dla trzech stężeń wodoru w układzie: 6% wodoru, 16% wodoru oraz 100% wodoru. Uzyskane wyniki analizy pierwiastkowej zamieszczono w tabeli 1.

Przeprowadzone badania składu pierwiastkowego rdzenia A przed testami i po zakończeniu testów kontaktowych w układach wodór(6%)–rdzeń A–woda złożowa, wodór(16%)–rdzeń A–woda złożowa oraz wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa wykazały, że zawartość procentowa poszczególnych składników w rdzeniu A jest zbliżona, a niewielkie różnice mogą wynikać z błędów pomiarowych oraz charakterystyki badanej próbki (rzeczywista próbka rdzenia). Potwierdza to przypuszczenia wysunięte na podstawie dostępnych danych literaturowych i symulacji komputerowych, że krótki czas kontaktu wodoru z materiałem skalnym w obecności wody złożowej nie wpływa na zawartość poszczególnych składników w skale.

Dla potwierdzenia uzyskanych rezultatów na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki analizy mineralogicznej rdzenia A przed testem i po teście kontaktowym w układzie wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że badania eksperymentalne trwały jedynie 30 dni, a dłuższy czas kontaktu może spowodować rozpuszczanie się niektórych minerałów oraz zwiększenie objętości porów w skale. Na podstawie testów kontaktowych trwających 30 dni nie można zatem jednoznacznie określić, jaki będzie wpływ wodoru na materiał skalny w układach wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa w kontakcie długofalowym.

Tabela 1. Wyniki analizy pierwiastkowej wykonanej dla rdzenia A przed badaniami i po zakończeniu badań kontaktowych w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa

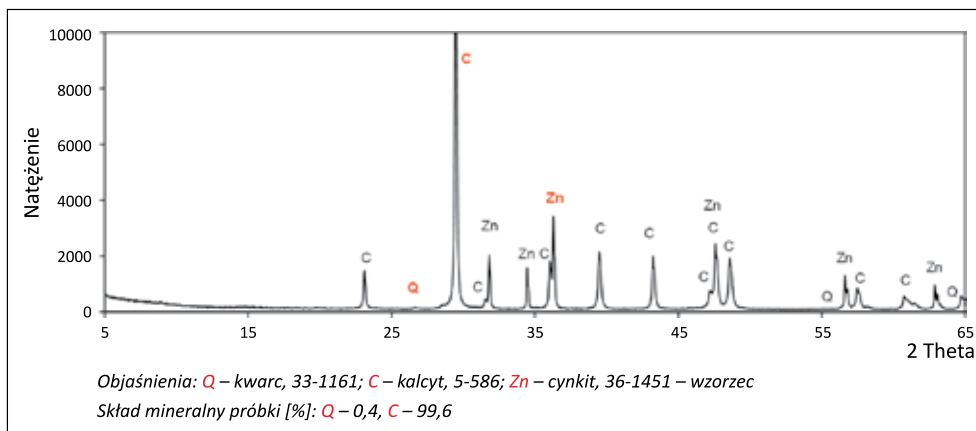
Table 1. Elemental analysis results for core A before and after contact tests in the hydrogen–core A–formation water system

Oznaczany składnik	Próbka wyjściowa rdzeń A	Próbka A(1) rdzeń A po kontakcie z wodorem (6%) i wodą złożową	Próbka A(2) rdzeń A po kontakcie z wodorem (16%) i wodą złożową	Próbka A(3) rdzeń A po kontakcie z wodorem (100%) i wodą złożową	
Pierwiastki główne [% wagowy]	SiO ₂	0,01	<LOD	<LOD	<LOD
	CaO	52,67	53,24	52,61	52,42
	Na ₂ O	0,08	0,12	0,05	0,06
	MgO	0,54	0,49	0,47	0,53
	Al ₂ O ₃	0,14	<LOD	<LOD	0,16
	K ₂ O	0,28	0,23	0,20	0,26
	Fe ₂ O ₃	0,17	0,13	0,12	0,14
	S	0,14	0,26	0,13	0,14
	Cl	0,28	0,25	0,18	0,19
	P ₂ O ₅	0,01	<LOD	<LOD	0,01
	TiO ₂	0,02	0,02	0,01	0,02
	V ₂ O ₅	0,01	0,00	0,01	0,01
	Cr ₂ O ₃	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	MnO	0,01	0,01	0,01	0,01

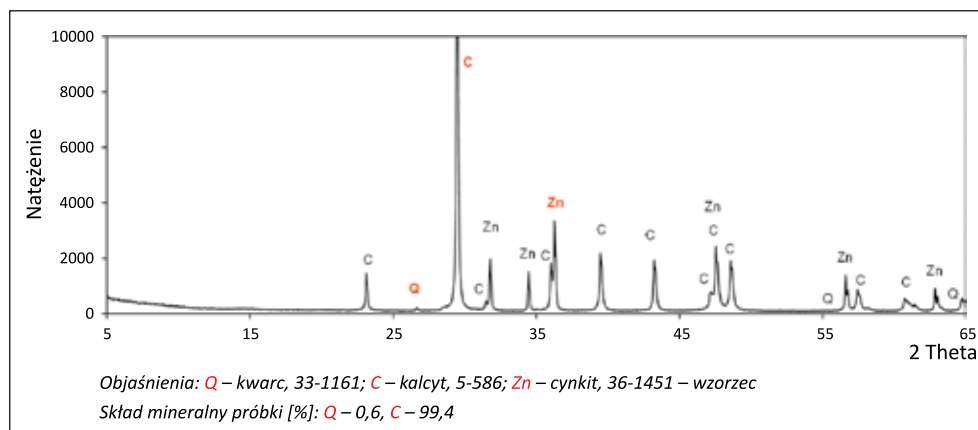
cd. Tabela 1/cont. Table 1

Oznaczany składnik	Próbka wyjściowa rdzeń A	Próbka A(1) rdzeń A po kontakcie z wodorem (6%) i wodą złożową	Próbka A(2) rdzeń A po kontakcie z wodorem (16%) i wodą złożową	Próbka A(3) rdzeń A po kontakcie z wodorem (100%) i wodą złożową	
Pierwiastki śladowe [% wagowy]	Cu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Ni	0,00	0,0036	0,00	0,00
	Zn	0,00	0,0011	0,00	0,00
	As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Rb	0,00	0,0005	0,00	0,00
	Sr	0,02	0,0168	0,02	0,02
	Y	0,00	0,0006	0,00	0,00
	Zr	0,00	0,0005	0,00	0,00
	Nb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Mo	0,00	<LOD	<LOD	<LOD
	Ga	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Pb	<LOD	<LOD	0,00	<LOD
	Th	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	U	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

LOD – ang. limit of detection



Rysunek 3. Wyniki ilościowej analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej próbki rdzenia A (próbka wyjściowa)
Figure 3. Results of the quantitative analysis of the mineral composition by X-ray diffraction of core sample A (output sample)



Rysunek 4. Wyniki ilościowej analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej próbki rdzenia A(3) (próbka po badaniach kontaktowych w układzie wodór(100%)–rdzeń A–woda złożowa)
Figure 4. The results of the quantitative analysis of the mineral composition by X-ray diffraction of the core sample A(3) (sample after contact tests in the hydrogen (100%)–core A–formation water system)

Analizy wody złożowej

W celu określenia interakcji mogących zachodzić w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa ważne jest przeprowadzenie analiz fizykochemicznych wody złożowej przed testami i po ich zakończeniu. Znajomość składu solanki jest niezwykle istotna, gdyż z dostępnych danych literaturowych wynika, że niektóre jony występujące w wodach złożowych mogą reagować z wodorem. Należą do nich przede wszystkim jony żelaza oraz jony siarki. Poza tym obecność węglanów w wodzie może buforować niektóre reakcje chemiczne zachodzące w układzie. Należy również zaznaczyć, że niektóre składniki rdzenia mogą się nieznacznie rozpuszczać w wodzie, dlatego uzyskane wyniki dla wody złożowej po zakończeniu testów kontaktowych oznaczono w odniesieniu do próby kontrolnej, tj. układu rdzeń–woda złożowa (bez kontaktu z wodorem). W ten sposób otrzymano wyniki pozwalające na określenie potencjalnego wpływu wodoru na możliwość zachodzenia reakcji chemicznych w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa. Wyniki analizy solanki przed testami i po 30 dniach testów kontaktowych (z uwzględnieniem 10% błęd pomiarowego) przeprowadzonych na rdzeniu A zamieszczono w tabeli 2.

Z przeprowadzonych analiz fizykochemicznych wody złożowej wynika, że wraz ze wzrostem stężenia wodoru w fa-

zie gazowej wzrasta prawdopodobieństwo zajścia reakcji chemicznych w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa. Szczególnie niepożądane są reakcje z siarczanami, które prowadzą do powstawania siarkowodoru w układzie, co potwierdzają przeprowadzone analizy chromatograficzne fazy gazowej. Obecność siarczanów w wodzie niekorzystnie wpływa zatem na możliwość magazynowania wodoru. Należy jednak zaznaczyć, że w badanej wodzie złożowej stężenie siarczanów jest wysokie. Poza tym w wodach złożowych po zakończeniu testów kontaktowych odnotowano nieznaczne ilości siarczków: 0,0051 mg/dm³ – próbka A(1), 0,3651 mg/dm³ – próbka A(2), 0,5759 mg/dm³ – próbka A(3), co potwierdza wpływ wodoru na siarczany obecne w wodzie.

Nieznaczne zawartości żelaza w próbkach po zakończeniu testów w układach z 16% i 100% wodoru w fazie gazowej mogą sugerować, że żelazo obecne w rdzeniu może reagować w obecności wodoru z jonami znajdującymi się w wodzie lub powstawać w wyniku oddziaływania wodoru na elementy metalowe bomby kalorymetrycznej. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia wodoru w fazie gazowej odnotowano wzrost stężenia krzemu i glinu w próbkach wód złożowych po testach kontaktowych przeprowadzonych na rdzeniu A, co może sugerować wpływ wodoru na rdzeń A w układzie wodór–rdzeń A–woda złożowa.

Tabela 2. Wyniki analizy solanki przed badaniami i po badaniach kontaktowych przeprowadzonych dla rdzenia A

Table 2. The results of formation water analysis before and after contact tests carried out for core A

Oznaczany składnik [mg/dm ³]	Woda złożowa wyjściowa	Próbka A(1) woda złożowa po kontakcie z rdzeniem A i wodorem (6%)	Próbka(2) woda złożowa po kontakcie z rdzeniem A i wodorem (16%)	Próbka(3) woda złożowa po kontakcie z rdzeniem A i wodorem (100%)
pH	7,01	6,95	6,54	6,02
Zawartość sodu Na ⁺	1750	1750	1750	1752
Zawartość potasu K ⁺	387,9	388,8	390,0	394,9
Zawartość wapnia Ca ²⁺	1442,8	1443,5	1447,6	1454,2
Zawartość chlorków Cl ⁻	799	799	799	800
Zawartość wodorowęglanów HCO ₃ ⁻	4906,2	4909,2	4915,9	4920,4
Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻	329,7	328,4	320,9	308,5
Zawartość siarczków S ²⁻	–	0,0051	0,3652	0,5769
Zawartość żelaza Fe	–	n.s.	0,0021	0,0076
Zawartość miedzi Cu ²⁺	–	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość kobaltu Co ²⁺	–	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość manganu Mn ²⁺	–	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość cynku Zn	–	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość strontu Sr	–	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość baru Ba	–	n.s.	n.s.	n.s.
Zawartość krzemu Si	–	0,0062	0,0108	0,0141
Zawartość glinu Al	–	0,0014	0,0063	0,0083
– brak; n.s. – nie stwierdzono				

Podsumowanie

Przeprowadzone testy kontaktowe w układach wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa wykazały, że oddziaływanie wodoru na materiał skalny oraz wodę złożową jest zagadnieniem skomplikowanym i wymaga przeprowadzenia wielu badań z wykorzystaniem różnych technik analitycznych. Prawidłowe określenie potencjalnych zagrożeń związanych z magazynowaniem wodoru w formacjach geologicznych powinno być poparte zarówno wiedzą teoretyczną, jak i badaniami fazy gazowej, analizami materiału skalnego po kontakcie z wodorem oraz analizami wody złożowej. Poza tym należy mieć na uwadze zagrożenia wynikające z warunków panujących w magazynach, w których w przyszłości miałyby być magazynowane wodór. Analizując dostępne dane literaturowe, jak również własne wyniki badań eksperymentalnych, należy zauważyć, że wodór charakteryzuje się lepszą rozpuszczalnością w płynach (woda złożowa, ropa, gaz) aniżeli metan, w związku z czym przy rozpoczęciu pracy z wodorem należy liczyć się z jednorazową stratą tego pierwiastka w fazie gazowej – aż do osiągnięcia stanu równowagi w układzie. Potwierdzają to wyniki przeprowadzonej analizy fazy gazowej próbek po kontakcie materiału skalnego z wodorem (w różnych stężeniach) w obecności wody złożowej, w których odnotowano spadek stężenia wodoru w stosunku do metanu. Pociuszający w tym przypadku jest jednak fakt, że dostępne źródła literaturowe wskazują, że po osiągnięciu stanu równowagi w układzie nie będzie dalszych strat wodoru w fazie gazowej. Poza tym należy pamiętać, że wraz ze zmianą ciśnienia oraz temperatury w układzie zmienia się rozpuszczalność wodoru oraz metanu w płynach, dlatego chcąc jak najdokładniej określić straty wodoru podczas pierwszego zatłoczenia go do układu, należy przeprowadzić badania uwzględniające różne warunki ciśnienia i temperatury (Netherlands Enterprise Agency, 2017).

Kolejnym istotnym problemem, który należy rozważyć, analizując możliwość magazynowania wodoru w formacjach geologicznych, jest możliwość powstawania siarkowodoru (Netherlands Enterprise Agency, 2017; Hemme i van Berk, 2018; Jacquemet et al., 2020; Miziołek et al., 2022). Jest to zagadnienie niezwykle istotne, gdyż obecność siarkowodoru w gazie jest zjawiskiem niepożądanym. Przeprowadzone badania kontaktowe w badanych układach wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa wykazały możliwość powstawania siarkowodoru w fazie gazowej w próbkach o stężeniu wodoru w gazie wynoszącym 16% obj. i powyżej. Można zatem przyjąć, że wraz ze wzrostem stężenia wodoru w gazie wzrasta potencjał tworzenia się siarkowodoru w fazie gazowej (badania prowadzone w kontakcie z wodą złożową o wysokim stężeniu siarczanów). Wykonane testy kontaktowe nie są jednak wystarczające, aby określić zagrożenie związane z powstawaniem

siarkowodoru w warunkach magazynowych. Należy mieć tutaj na uwadze zarówno stężenie wodoru w gazie, jak też skład wody złożowej i materiału skalnego, warunki ciśnienia i temperatury, czas kontaktu oraz obecność bakterii występujących w warunkach rzeczywistych.

Poza tym ważne jest zbadanie wpływu wodoru na materiał skalny obecny w złożu. Należy mieć na uwadze, że wiele minerałów wchodzących w skład rdzeni może w wyniku interakcji w układach wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa ulegać częściowemu lub całkowitemu rozpuszczeniu. Rozpuszczanie niektórych związków chemicznych jest silnie związane z warunkami panującymi w układzie, ze szczególnym uwzględnieniem ciśnienia i temperatury, a także czasu kontaktu (Jacquemet et al., 2020; Bo et al., 2021; Cicha-Szot i Leśniak, 2022; Hassanpouryouzband et al., 2022). Przeprowadzone testy kontaktowe wykazały nieznaczny ubytek masy rdzeni po zakończeniu testu w stosunku do masy wyjściowej, który był wprost proporcjonalny do stężenia wodoru w gazie. Należy jednak zauważyć, że ubytek masy był na tyle niewielki, że na jego podstawie nie można wysunąć jednoznacznie wniosku, że wodór ma niszczący wpływ na materiał skalny. Poza tym analizy pierwiastkowe oraz mineralogiczne wybranych próbek rdzeni nie wykazały istotnych różnic w procentowym udziale poszczególnych składników przed testami kontaktowymi i po ich zakończeniu.

Kolejnym istotnym zagadnieniem związanym z możliwością określenia interakcji, które mogą przebiegać w układzie wodór–skała zbiornikowa–woda złożowa jest znajomość parametrów wody złożowej, ze szczególnym uwzględnieniem jej składu oraz pH. Liczne dane literaturowe wskazują, że to właśnie skład wody w znacznym stopniu wpływa na możliwość powstawania reakcji niepożądanych w układzie. Badania kontaktowe prowadzone przy różnym stężeniu wodoru w gazie wykazały, że obecność siarczanów w wodzie złożowej może generować powstawanie siarkowodoru. Poza tym obecność niektórych związków chemicznych może katalizować lub buforować zachodzenie reakcji niepożądanych w układzie. Innymi jonami, których obecność w wodzie jest niepożądana, są jony żelaza. Występowanie jonów żelaza w wodzie może powodować wytrącanie osadów w układzie, co może prowadzić do zatykania porów w matrycy skalnej, a w najgorszym razie do utraty całkowitej przepuszczalności zbiornika (Netherlands Enterprise Agency, 2017; Jacquemet et al., 2020).

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Laboratoryjne badania procesów zachodzących w kontakcie wodoru z minerałami budującymi złoża*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0022/KE/2022, nr archiwalny: DK-4100-0010/2022.

Literatura

Bo Z., Zeng L., Chen Y., Xie Q., 2021. Geochemical Reactions-Induced Hydrogen Loss during Underground Hydrogen Storage in

- Sandstone Reservoirs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(38): 19998–20009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.116.
- Cicha-Szot R., Leśniak G., 2022. Interakcja wodoru ze skałą zbiornikową. *Nafta-Gaz*, 78(8): 580–588. DOI: 10.18668/NG.2022.08.02.
- Crundwell F.K., 2017. On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions. *ACS Omega*, 2: 1116–1127. DOI: 10.1021/acsomega.7b00019.
- Flesch S., Pudlo D., Albrecht D., Jacob A., Enzmann F., 2018. Hydrogen Underground Storage – Petrographic and Petrophysical Variations in Reservoir Sandstones from Laboratory Experiments under Simulated Reservoir Conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43: 20822–20835. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.112.
- Hassannayebi N., Azizmohammadi S., De Lucia M., Ott H., 2019. Underground hydrogen storage: Application of geochemical modelling in a case study in the Molasse Basin, Upper Austria. *Environmental Earth Sciences*, 78: 177. DOI: 10.1007/s12665-019-8184-5.
- Hassanpouryouzband A., Adie K., Cowen T., Thaysen E.M., Heinemann N., Butler I.B., Wilkinson M., Edlmann K., 2022. Geological Hydrogen Storage: Geochemical Reactivity of Hydrogen with Sandstone Reservoirs. *ACS Energy Letters*, 7: 2203–2210. DOI: 10.1021/acseenergylett.2c01024.
- Hemme C., van Berk W., 2018. Hydrogeochemical Modeling to Identify Potential Risks of Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields. *Applied Sciences*, 8(11): 2282. DOI: 10.3390/app8112282.
- Holewa J., Rachwalski J., 2009. Kontrola szczelności podziemnych struktur przeznaczonych do magazynowania paliw gazowych metodą znacznikową i powierzchniowego monitoringu gazu glebowego. *Nafta-Gaz*, 65(5): 410–414.
- Jacquemet N., Chiquet P., Grauls A., 2020. Hydrogen Reactivity with (2) an Aquifer – PHREEQC Geochemical Thermodynamics Calculations. *Proceedings of the 1st Geoscience & Engineering in Energy Transition Conference; European Association of Geoscientists & Engineers: Strasbourg, France*: 1–5.
- Jakubowicz P., Steliga T., Kluk D., Wojtowicz K., 2021. Określenie możliwości zastosowania symulacji komputerowej do przewidywania kierunku przebiegu reakcji podczas zatłaczania wód złożowych. *Nafta-Gaz*, 77(4): 244–254. DOI: 10.18668/NG.2021.04.04.
- Kowalska S., 2014. Wyznaczanie zawartości substancji amorficznej w skałach metodą Rietvelda (XRD). *Nafta-Gaz*, 70(10): 700–706.
- Labus K., Tarkowski R., 2022. Modeling hydrogen – rock – formation water interactions for the Jurassic reservoir and cap rocks from Polish Lowlands. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47: 10947–10962. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.134.
- Miziołek M., Filar B., Kwilosz T., 2022. Magazynowanie wodoru w szcerpanych złożach gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 78(3): 219–239. DOI: 10.18668/NG.2022.03.06.
- Muhammed N.S., Haq B., Al Shehri D., Al-Ahmed A., Rahman M.M., Zaman E.A., 2022. A review on underground hydrogen storage: Insight into geological sites, influencing factors and future outlook. *Energy Reports*, 8: 461–499. DOI: 10.1016/j.egyr.2021.12.002.
- Netherlands Enterprise Agency, 2017. The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages – Final report. <<https://www.rvo.nl/sites/default/files/2017/07/The%20effects%20of%20hydrogen%20injection%20in%20natural%20gas%20networks%20for%20the%20Dutch%20underground%20storages.pdf>> (dostęp: 27.08.2022).
- Skupio R., 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta-Gaz*, 70(11): 771–777.
- Sobolewski M., 2022. Gospodarka wodorowa. *Wydawnictwo Sejmowe dla Biura Analiz Sejmowych*, 6(298).
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Tarkowski R., 2017. Wybrane aspekty podziemnego magazynowania wodoru. *Przegląd Geologiczny*, 65(5): 282–291.
- Tuyen L.T.T., Tam N.T.T., Quang N.H., Nghia N.X., Khang D.D., Khoi P.H., 2001. Study on hydrogen reactivity with surface chemical species of nanocrystalline porous silicon. *Materials Science and Engineering: C*, 15: 133–135. DOI: 10.1016/S0928-4931(01)00306-X.
- Veshareh M.J., Thaysen E.M., Nick H.M., 2022. Feasibility of Hydrogen Storage in Depleted Hydrocarbon Chalk Reservoirs: Assessment of Biochemical and Chemical Effects. *Applied Energy*, 323: 119575. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119575.
- Yekta A.E., Manceau J.-C., Gaboreau S., Pichavant M., Audigane P., 2018a. Determination of hydrogen–water relative permeability and capillary pressure in sandstone: Application to underground hydrogen injection in sedimentary formations. *Transport Porous Media*, 122: 333–356. DOI: 10.1007/s11242-018-1004-7.
- Yekta A.E., Pichavant M., Audigane P., 2018b. Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: Application to geological storage. *Applied Geochemistry*, 95: 182–194. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.05.021.
- Yousefi S.H., Juez-Larré J., Shahi M., Groenenber R., 2021. Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields for Seasonal and Short-Term Storage: A Case Study. *Proceedings of the 2nd Geoscience & Engineering in Energy Transition Conference; European Association of Geoscientists & Engineers*, Online: 1–5.



Mgr Katarzyna WOJTOWICZ
Asystent w Zakładzie Technologii Eksploatacji
Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: katarzyna.wojtowicz@inig.pl



Dr hab. inż. Teresa STELIGA, prof. INiG – PIB
Kierownik Zakładu Technologii Eksploatacji Płynów
Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: teresa.steliga@inig.pl



Dr Piotr JAKUBOWICZ
Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji
Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: piotr.jakubowicz@inig.pl