



**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa  
i Automatyki Przemysłowej**

**mgr inż. Dawid Gajda**

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Migracja wodoru z podziemnych magazynów  
mieszanin metanowo – wodorowych.  
Zagadnienia przepuszczalności i dyfuzji.*

Promotor:

**dr hab. inż. Marcin Lutyński, prof. PŚ**

Dyscyplina naukowa:

**Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka**



Gliwice, 2022



***Składam serdeczne podziękowania:***

*Rodzicom oraz Bratu,  
za okazywane wsparcie na całej mojej ścieżce edukacji.*

*Promotorowi, dr hab. inż. Marcinowi Lutyńskiemu,  
za pomoc, cenne rady, wsparcie merytoryczne  
oraz świetną współpracę w całym okresie studiów doktoranckich.*

*Władzom Wydziału Górnictwa, inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej  
oraz*

*Kierownictwu Katedry Geoinżynierii i Eksploatacji Surowców,  
za stworzenie wspaniałych warunków do pracy i realizacji badań.*

*Kolegom i Koleżankom z Katedry, Uczelni oraz miejsca pracy  
za okazaną pomoc, życzliwość i wyrozumiałość.*

*Wszystkim osobom, których nie wymieniłem z imienia,  
a przyczynili się do powstania tej rozprawy.*

*“Sapere aude, incipe”*

*Horacy*

## Spis treści

1. Wstęp .....	5
2. Teza i zakres pracy .....	8
3. Aktualny stan wiedzy i techniki .....	10
3.1. Technologia Power-to-Gas. Produkcja wodoru w procesie elektrolizy .....	10
3.2. Wielkoskalowe podziemne magazynowanie energii .....	17
3.3. Geotechniczne aspekty wykorzystania wyrobisk podziemnych do magazynowania gazów.....	34
3.4. Materiały izolacyjne stosowane w geoinżynierii.....	42
3.5. Analiza kosztów przedsięwzięcia – koszty budowy magazynu LRC, koszty operacyjne magazynowania energii.....	44
3.6. Zjawisko dyfuzji wodoru.....	49
3.7. Dotychczasowe badania nad przepuszczalnością i dyfuzją gazów .....	56
4. Koncepcja magazynowania mieszanek wodorowo – metanowych w wyrobiskach podziemnych.....	58
5. Metodyka badań .....	63
5.1. Przepuszczalność gazowa metodą Pulse - Decay.....	63
5.2. Przepuszczalność gazowa metodą Steady – State Flow .....	65
5.3. Dyfuzja wodoru metodą Carrier Gas.....	67
5.4. Szczegółowa konstrukcja stworzonego stanowiska do badań metodą Carrier Gas	76
5.5. Rachunek błędów, niepewność pomiarowa i powtarzalność wyników .....	81
6. Wyniki badań.....	83
6.1. Betony, geopolimery i polimerobetony .....	83
6.2. Żywice syntetyczne.....	96
6.3. Skały i minerały.....	115
6.4. Zestawienie właściwości, przepuszczalności oraz obrazowań badanych skał i materiałów .....	119
6.5. Prognozowanie ubytków wodoru przez warstwy izolacyjne .....	124
7. Zastosowanie modelu Maxwella.....	129
8. Podsumowanie i dyskusja wyników .....	135
9. Wnioski.....	145
Spis rysunków.....	150
Spis tabel .....	153
Literatura.....	155
Streszczenie / abstract .....	164

## **1. Wstęp**

Proces odchodzenia od konwencjonalnych i nieodnawialnych źródeł energii opartych na paliwach kopalnych, wiąże się nie tylko z intensywnym przyrostem zainstalowanej mocy odnawialnych źródeł energii (OZE). W energetyce odnawialnej, szczególnie wiatrowej i solarnej, niezwykle ważne jest magazynowanie energii, które pozwala rozwiązać problem dużej fluktuacji i zmienności produkcji energii w czasie. Energię wytworzoną w okresie nadprodukcji magazynuje się i wykorzystuje w okresie zwiększonego zapotrzebowania na energię lub spadku sprawności odnawialnych źródeł energii za sprawą pogorszenia warunków atmosferycznych. Dla balansowania krajowej sieci elektroenergetycznej, jedynie wielkoskalowe podziemne magazyny energii są w stanie sprostać temu zadaniu [1].

Jednym z możliwych sposobów wielkoskalowego magazynowania energii jest wodór. Gaz ten może być z powodzeniem wykorzystany jako nośnik energii. Można go pozyskiwać w procesie elektrolizy, zasilanej nadwyżkami energii elektrycznej. Jest to proces technologicznie mało skomplikowany i wysoko sprawny. Wodór jest jednak gazem bardzo kłopotliwym w magazynowaniu. Za sprawą niewielkiego rozmiaru cząsteczki, posiada dużą zdolność do dyfuzji przez różne materiały, w tym stal. Powoduje to problem z wyciekami wodoru z różnych zbiorników, szczególnie wielko kubaturowych zbiorników podziemnych. Zjawisko dyfuzji wodoru powoduje także korozję wodorową stali [2]. Materiał ten w dłuższej perspektywie nie będzie więc optymalnym rozwiązaniem w magazynowaniu wodoru. Ponadto stal nierdzewna należy do materiałów dość kosztownych, co przy dużych powierzchniach zbiorników stanowi dodatkowe obciążenie ekonomiczne projektu.

Istnieje możliwość magazynowania wodoru w kawernach solnych. Wodór magazynowany w kawernach solnych ma zazwyczaj postać metanu syntetycznego, uzyskiwanego za sprawą syntezy pozyskanego w elektrolizie wodoru ze źródłem węgla, najczęściej w postaci dwutlenku węgla. Proces ten obarczony jest jednak dodatkowym wydatkiem energetycznym potrzebnym do syntezy tych pierwiastków, zaś jego spalanie ponownie uwalnia do atmosfery związany wcześniej dwutlenek węgla. Czysty wodór składowany był jak dotąd w kilku instalacjach opartych na kawernach solnych (w miejscowości Teesside w Wielkiej Brytanii oraz w Teksasie w Stanach Zjednoczonych). Składowanie czystego wodoru w innych konwencjonalnych formacjach geologicznych, takich

jak szcerpane złoża ropy i gazu oraz warstwy wodonośne, powoduje nasilenie aktywności bakteryjnej, zanieczyszczenia oraz ucieczki gazu. Dostępność odpowiednich struktur solnych jest z kolei bardzo ograniczona, zarówno geograficznie, jak i geologicznie.

Koncepcja magazynowania wodoru, której poświęcona jest ta praca, zakłada wykorzystanie podziemnych wyrobisk w celu ich adaptacji na magazyny dla mieszanek wodorowo – metanowych. Rozważane są zarówno dedykowane wyrobiska drążone w skale, jak i wykorzystanie nieczynnych wyrobisk górniczych (głównie szybów) poprzez ich adaptację i przekształcenie na podziemne magazyny wodoru. Tego typu sugestie pojawiały się już w literaturze oraz różnych raportach [3], jednak do tej pory nie poddano tej koncepcji głębszej analizie. Istniały podziemne magazyny gazu ziemnego powstałe z adaptacji nieczynnych kopalń węgla kamiennego w Belgii (kopalnia Perrones) oraz Stanach Zjednoczonych (Leyden, Kolorado). Funkcjonowały one przez długi czas jako magazyny w krajowych sieciach gazowniczych. Istnieją również magazyny izolowane zbudowane w specjalnie wydrążonych wyrobiskach (ang. Lined Rock Caverns - LRC). Tego typu magazyny dla gazu ziemnego funkcjonują w Szwecji oraz Korei Południowej [4], [5]. Dla sprężonego powietrza takie rozwiązanie testowano w Japonii [6]. Rozwinięcie tej technologii pozwoliłoby na magazynowanie wodoru jako buforu energetycznego poza strukturami solnymi, co znacznie zwiększyłoby możliwości podziemnego magazynowania energii. Wykorzystanie do tego celu nieczynnych podziemnych zakładów górniczych przyczyniłoby się również do częściowego rozwiązania problemu rekultywacji terenów pogórnich za sprawą wykorzystania istniejącej już infrastruktury podziemnej oraz powierzchniowej. Do mieszanek wodorowo – metanowych mógłby również zostać wykorzystany metan z pozostałych złóż węgla kamiennego. Kopalnie jeszcze długo po zamknięciu borykają się z koniecznością prowadzenia odmetanowania, gdyż proces uwalniania metanu z pozostałych złóż, pozostawiony bez kontroli, niesie duże zagrożenie dla okolicznego terenu, często silnie zurbanizowanego i zamieszkałego. Zaniechanie procesu odmetanowania niesie duże ryzyko niekontrolowanego kumulowania się tego gazu oraz przedostawania w płytsze partie górotworu, w tym także do piwnic budynków [7].

Koncepcja magazynowania wodoru w izolowanych zbiornikach podziemnych, w tym adaptacji nieczynnych wyrobisk górniczych do magazynowania wodoru, opisana w tej pracy, opiera się na analizie zjawiska dyfuzji wodoru przez różne warstwy izolacyjne, możliwe do

aplikacji na powierzchnie wyrobisk. W tym celu przebadano szereg materiałów, takich jak betony, polimerobetony i żywice. Badaniom poddano także niektóre skały i minerały. Badania dyfuzji wodoru wykonano na stworzonym stanowisku badawczym, opartym na metodzie gazu nośnego (ang. Carrier Gas Method). W pracy wytypowano materiały izolacyjne optymalne pod kątem współczynnika przepuszczalności wodoru oraz ogólnych cech mechanicznych, które mogłyby zostać wykorzystane do wykonania warstwy izolacyjnej podziemnego zbiornika wodoru. Przeanalizowano również aspekty konstrukcyjne oraz geomechaniczne tego typu zbiornika gazu.

## 2. Teza i zakres pracy

Cel naukowym pracy jest:

1. Analiza zjawiska dyfuzji wodoru przez warstwy izolacyjne oraz skały otaczające, a także poznanie tego mechanizmu wraz z określeniem czynników takich jak: porowatość, mikrostruktura i skład mineralny lub chemiczny warstwy izolacyjnej, które wpływają na jego skalę.

Celami użytkowymi pracy są:

1. Opracowanie stanowiska badawczego, umożliwiającego badanie zjawiska dyfuzji wodoru na podstawie bezpośrednich pomiarów stężeń wodoru przenikającego przez próbkę badanego materiału.
2. Wytypowanie optymalnej powłoki izolacyjnej, możliwej do aplikacji na powierzchniach magazynów podziemnych, o zadowalających parametrach mechanicznych oraz izolacyjnych dla wodoru.

Teza pracy brzmi: *Istnieje możliwość wytypowania powszechnie dostępnych i ekonomicznych materiałów, które mogą stanowić odpowiednie powłoki izolacyjne możliwe do aplikacji na powierzchni podziemnych magazynów mieszanek metanowo-wodorowych lub wodoru.*

W celu realizacji założonych zagadnień, zostało przebadanych szereg materiałów izolujących, możliwych do aplikacji na powierzchnie wyrobisk podziemnych. Wśród badanych materiałów znalazły się betony, geopolimery, polimerobetony oraz żywice syntetyczne. Wszystkie te materiały charakteryzują się dostępnością, niskim kosztem wytworzenia oraz łatwością aplikacji na powierzchnie wyrobisk przeznaczonych na magazyny gazu. Wymienione materiały przebadane zostały pod kątem przepuszczalności gazowej. Dla mieszanek przepuszczalnych wyznaczono współczynnik filtracji, dla nieprzepuszczalnych wyznaczono dodatkowo współczynnik dyfuzji oraz przepuszczalności wodoru. Przebadano również skały mułowca oraz soli kamiennej, w celu porównania szczelności badanych materiałów ze szczelnością naturalnych skał izolujących. Skały te występują jako naturalna bariera izolacyjna w magazynach gazu wykonanych w kawernach solnych, a także w złożach



ropy i gazu ziemnego. Analizy skał dokonano pod kątem ich przepuszczalności dla gazów takich jak mieszanka wodorowo-metanowa, metan i hel.

Wykonano także obrazowania powierzchni próbek za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM), w celu oceny struktury i tekstury materiałów oraz określenia mechanizmu i czynników wpływających na przepuszczalność gazową badanych materiałów.

### 3. Aktualny stan wiedzy i techniki

#### 3.1. Technologia Power-to-Gas. Produkcja wodoru w procesie elektrolizy

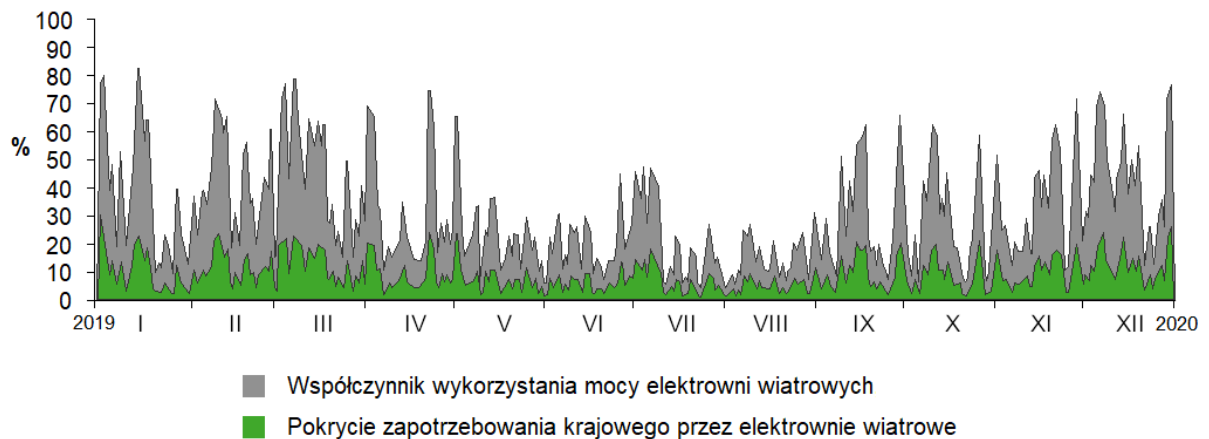
Technologia Power-to-Gas (P2G) polega na transformacji nadwyżek energii elektrycznej na gaz kompatybilny z siecią gazową. Ideą P2G jest wykorzystanie nadwyżek energii elektrycznej pochodzącej z odnawialnych źródeł energii, do wytwarzania gazu, w szczególności wodoru lub metanu. Gazy te mogą być magazynowane oraz wtórnie przekształcone na energię elektryczną w momencie zwiększonego zapotrzebowania (ang. peak demand). Obecnie stosowane są 3 rodzaje technologii Power-to-Gas [8]. Wszystkie wykorzystują energię elektryczną do elektrolizy wody na tlen oraz wodór:

- pierwsza metoda polega na wytworzeniu wodoru i jego dodawanie do sieci gazowej, lub wykorzystanie w przemyśle i transporcie,
- druga metoda polega na syntezie wytworzonego wodoru z dwutlenkiem węgla w procesie metanacji (ang. methanation reaction – Sabatier reaction), czego produktem jest metan syntetyczny (ang. SNG – synthetic/substitute natural gas), lub biometan w procesie biometanacji (ang. biological methanation). Otrzymany gaz również wtłaczany jest do sieci gazowej,
- trzecia metoda polega na wykorzystaniu gazu odpadowego, który po zmieszaniu z wytworzonym wodorem, tworzy wzbogacony biogaz ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Gaz ten wymaga jednak oczyszczenia m.in. z dwutlenku węgla, wody (pary wodnej), siarczanu wodoru (kwasu siarkowego), aby zapobiegać uszkodzeniom sieci oraz urządzeń gazowych.

Każda z opisanych metod musi być zasilana z nadwyżek odnawialnych źródeł energii lub z energii odpadowej (np. w dolinach energetycznych). Tylko wtedy wytwarzanie wodoru ma uzasadnienie ekonomiczne oraz daje korzyści środowiskowe. Wytwarzanie wodoru przy użyciu paliw kopalnych wymaga zużycia większej ilości energii, niż uzyskamy jej z wytworzonego wodoru. Podobna będzie także emisja dwutlenku węgla. Wynika to ze współczynnika EROEI – Energy Returned on Energy Invested. Mówi on o energii otrzymanej w stosunku do energii zainwestowanej w proces produkcji. Każde paliwo ze współczynnikiem EROEI poniżej 1 nie ma ekonomicznego oraz energetycznego sensu. Wartość EROEI dla

wodoru wynosi ok. 0,7 (co odpowiada szacunkowej sprawności przemysłowych elektrolizerów alkalicznych opisanych w dalszej części tego rozdziału). Wodór wytworzony w procesie elektrolizy należy więc traktować bardziej jako nośnik energii, niż paliwo [9], [10].

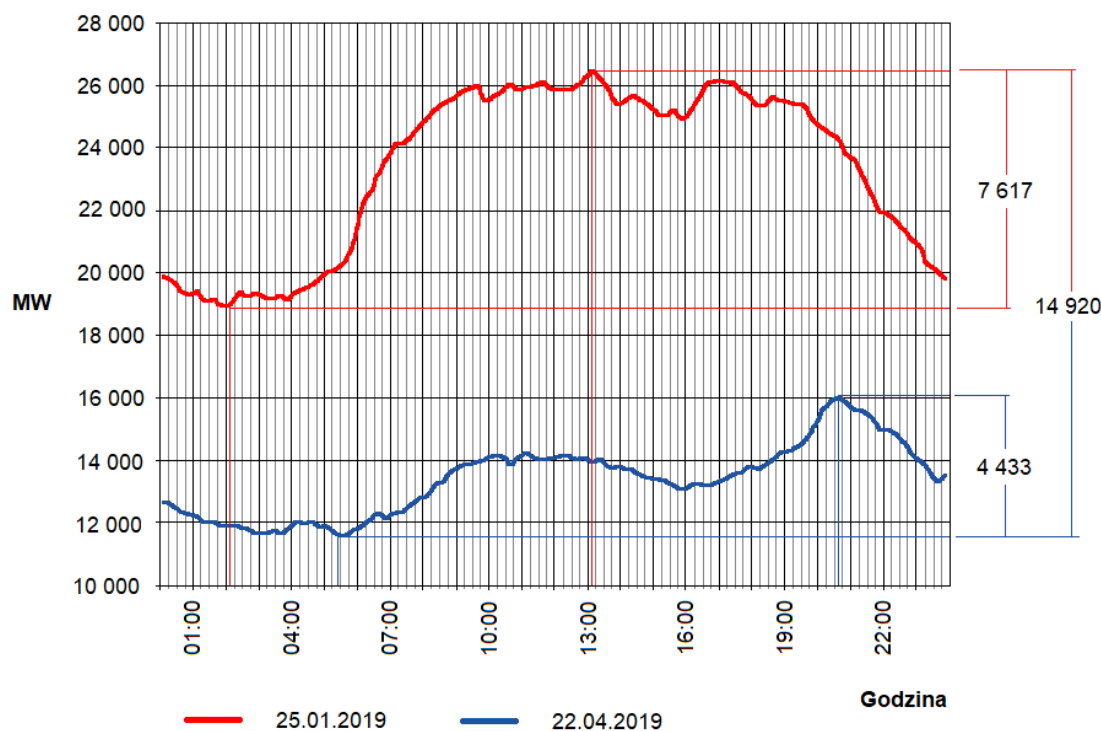
Technologia magazynowania energii jest kluczowa dla optymalizacji procesu produkcji energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii, gdyż są one, w szczególności energetyka wiatrowa oraz solarna, narażone na największe wahania produkcji energii elektrycznej w czasie. Pokazuje to wyraźnie wykres produkcji energii przez elektrownie wiatrowe na przestrzeni 2019 r., przedstawiony na rysunku 3.1 [11]. Widać wyraźne wahanie we współczynniku wykorzystania mocy, sięgające od 80% do jedynie 5%. Średnioroczna sprawność turbin wiatrowych nie przekracza 30%.



Rys.3.1. Współczynnik wykorzystania mocy elektrowni wiatrowych oraz pokrycie zapotrzebowania (średnie dzienne) w Polskiej Sieci Elektroenergetycznej w 2019 r. [12]

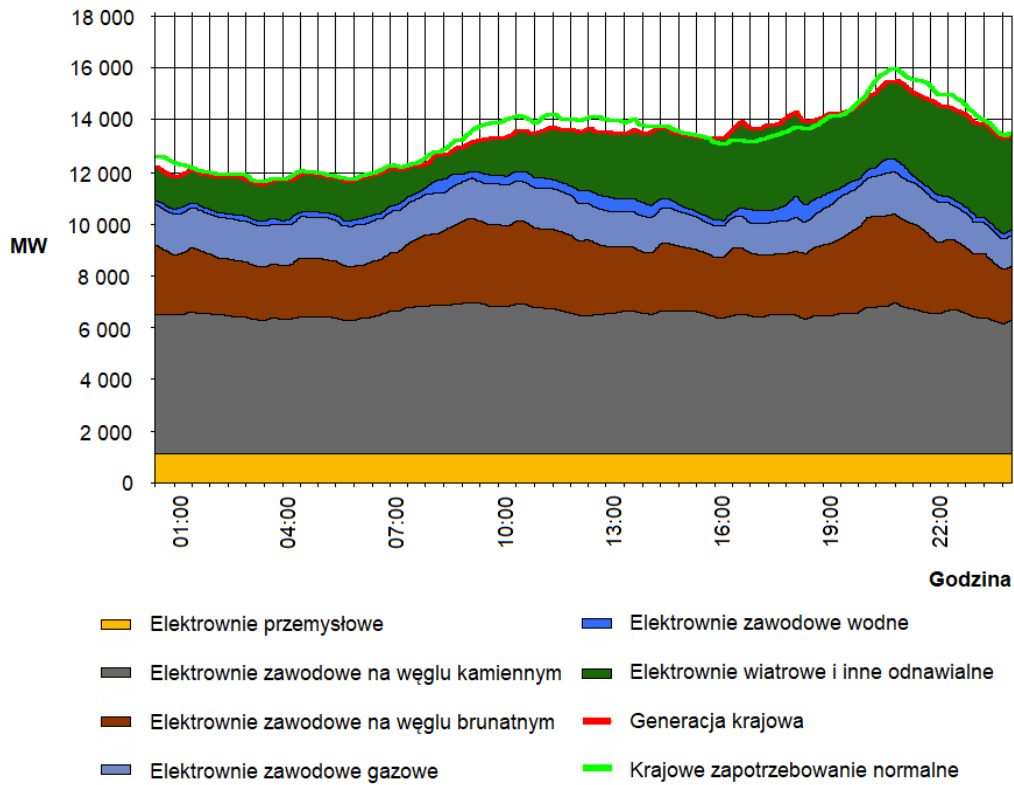
Tego typu wahania w produkcji energii nie pozwalają na oparcie się w znacznej mierze na energetyce wiatrowej i solarnej bez bufora energetycznego w postaci magazynów wielkoskalowych. Magazynowanie energii pozwoli znacząco wygładzić przebieg krzywej produkcji energii z odnawialnych źródeł energii. Powodem nieregularnej produkcji energii z odnawialnych źródeł jest uzależnienie od warunków atmosferycznych (prędkość wiatru i gęstość powietrza, zachmurzenie, a co za tym idzie czas usłonecznienia oraz jego intensywność). Często szczyt produkcji w elektrowniach wiatrowych oraz solarnych nie odpowiada szczytowi zapotrzebowania na energię. Dlatego właśnie jej magazynowanie jest kluczowe dla zoptymalizowania produkcji energii z OZE i poprawy ich sprawności.

Aby lepiej zrozumieć wpływ zmienności współczynnika wykorzystania mocy w czasie, można posłużyć się wykresami dziennego przebiegu zapotrzebowania na energię oraz jej pokrycia przez różne rodzaje elektrowni. Na rysunku 3.2 przedstawiono przebieg dobowego zapotrzebowania na moc w dniach minimalnego (linia niebieska) oraz maksymalnego (linia czerwona) dziennego zapotrzebowania w 2019 r. [11].

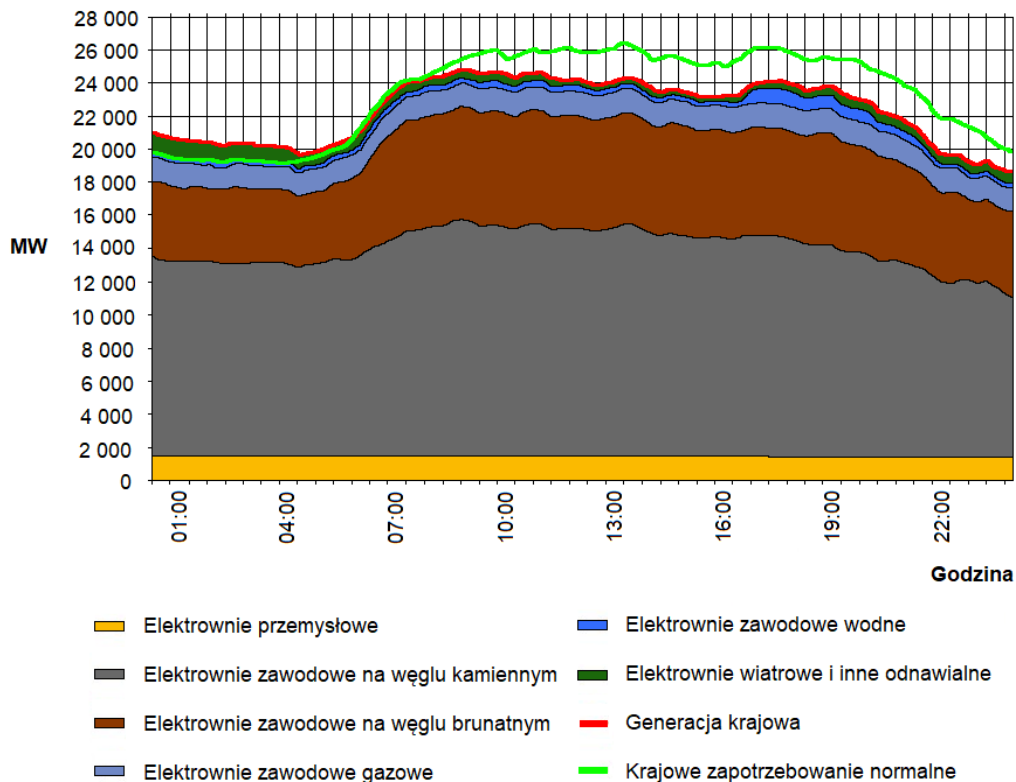


Rys.3.2. Przebieg dziennego zapotrzebowania na energię w dniu minimalnego (niebieski) oraz maksymalnego (czerwony) zapotrzebowania na energię w 2019 r. [11].

Kolejne wykresy przedstawiają przebieg dziennego zapotrzebowania na moc oraz sposób jego pokrycia w dniach minimalnego (rys. 3.3) oraz maksymalnego (rys 3.4) dziennego zapotrzebowania na energię. W dniu minimalnego zapotrzebowania na energię, przypadającego na 22 kwietnia 2019 r., elektrownie wiatrowe oraz inne odnawialne (wyłączając wodne), pokrywały od 1 000 do 3 000 MW mocy, co przekładało się na 10-20% całkowitego zapotrzebowania na energię. Z kolei w dniu maksymalnego zapotrzebowania na energię (25 stycznia 2019 r.), elektrownie wiatrowe i inne odnawialne pokrywały w porze nocnej ok. 1 000 MW, zaś w okresie szczytu zapotrzebowania, jedynie ok. 500 MW. Względnie przy zapotrzebowaniu sięgającym 20 000 – 26 000 MW daje to jedynie 5% - 2% (w szczycie zapotrzebowania) udziału w pokryciu zapotrzebowania na energię elektryczną. Jak widać, różnica we względnym pokryciu zapotrzebowania na energię przez źródła odnawialne może wahać się nawet 10-krotnie.

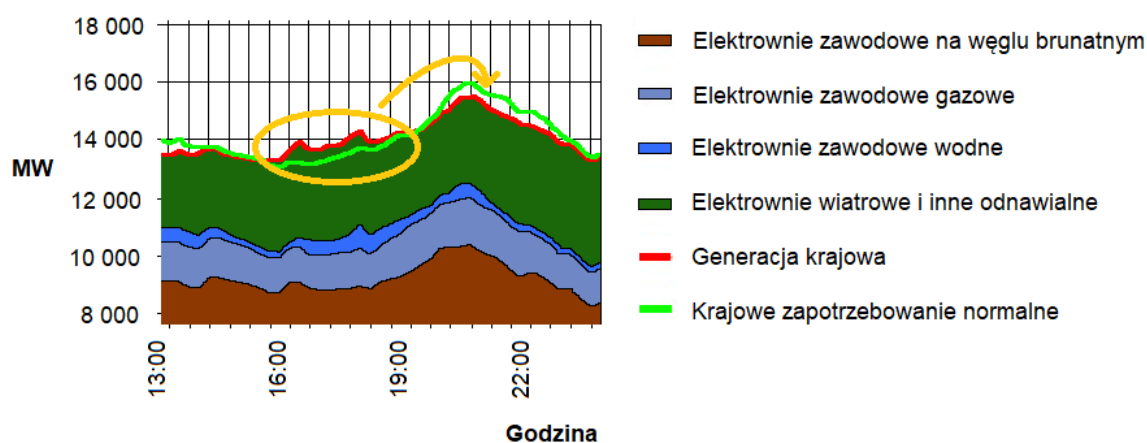


Rys.3.3. Zapotrzebowanie na energię oraz jej pokrycie w dniu minimalnego dziennego zapotrzebowania w skali roku, 22 kwiecień 2019 r. [11].



Rys.3.4. Zapotrzebowanie na energię oraz jej pokrycie w dniu maksymalnego dziennego zapotrzebowania w skali roku, 25 styczeń 2019 r. [11].

Zdarzają się także sytuacje, kiedy mimo sprzyjających warunków atmosferycznych, produkcja energii jest ograniczana ze względu na brak zapotrzebowania na energię lub nadwyżki energii w sieci. Sytuacja taka widoczna jest na wykresie na rysunku 3.3 z 22 kwietnia 2019 r. Występuje ona często porą wieczorową lub nocną, gdy zużycie energii znacząco spada, mimo, że energia z wiatru może być ciągle pozyskiwana. Sytuację przedstawiono szczegółowo na rysunku 3.5.



Rys.3.5. Nadwyżki energii, mogące zostać zmagazynowane i wykorzystane później, fragment wykresu z rysunku 3.3 (zapotrzebowanie na energię oraz jej pokrycie z dnia 22 kwietnia 2019 r.) [11].

Tego typu nadwyżki energii elektrycznej wykorzystuje się z powodzeniem w elektrowniach wodnych szczytowo – pompowych. Nadwyżki energii (o bardzo niskiej cenie zakupu) zasilają pompy, za pomocą których napełniany jest zbiornik górny elektrowni. Wypełnienie zbiornika powoduje nagromadzenie pewnej ilości energii potencjalnej, która w momencie szczytowego zapotrzebowania na energię elektryczną (a co za tym idzie także wzrostu jej wartości) zostaje przekształcona z powrotem na energię elektryczną za sprawą turbin napędzanych strumieniem zrzucanej ze zbiornika wody. Tych samych turbin, które w momencie napełniania zbiornika pełnią rolę pomp. Zaletą tego typu elektrowni jest bardzo szybki rozruch elektrowni (do 3 minut). Ze względu na problematykę w budowie tego typu elektrowni, związaną głównie z wymaganą odpowiednią morfologią terenu, kosztami drążenia wyrobisk w skałach (dla infrastruktury elektrowni, która zazwyczaj musi znajdować się pod zbiornikiem) oraz aspektami krajobrazowymi, elektrownie takie są bardzo nieliczne. Istnieje także podziemna odmiana elektrowni szczytowo – pompowej. Jednak ich zasięg, ze względu na konieczność posiadania (lub wykonania) odpowiedniej infrastruktury

podziemnej, również jest bardzo ograniczony. Elektrownie szczytowo – pompowe, mimo technicznych zalet, nie rozwiązują w pełni problemu magazynowania energii, a tym samym niepełnego wykorzystania mocy turbin wiatrowych oraz instalacji solarnych [13].

Podobne wahania występują również w produkcji energii elektrycznej w energetyce solarnej. Tutaj problemem jest spadek sprawności produkcji energii wraz ze zbliżaniem się zmierzchem, a także występowaniem zachmurzenia. Zaś po zmroku instalacje solarne całkowicie przestają wytwarzać energię. Dzieje się to w momencie, w którym zapotrzebowanie na energię w porze wieczornej, a także popołudniowej (w okresie zimowym) jest wciąż wysokie. Zaś w porze dziennej sieć elektryczna jest zasilana dodatkowymi porcjami energii, pochodzącej z coraz liczniejszych przydomowych instalacji fotowoltaicznych. Instalacje te pracują najwydajniej w okresie najmniejszego wykorzystania energii elektrycznej przez domowników. Większość jest więc oddawana do sieci energetycznej, generując kolejne nadwyżki. Wszystkie te czynniki powodują niepełne wykorzystanie zainstalowanej mocy paneli fotowoltaicznych oraz problemy z bilansowaniem energii w sieci krajowej.

Nadwyżki mocy pochodzące z turbin wiatrowych i elektrowni fotowoltaicznych, jak również nadwyżki energii elektrycznej znajdujące się w sieci energetycznej z innych powodów technologicznych, mogą być wykorzystane do zasilania procesu elektrolizy. Jego efektem jest wytwarzanie wodoru. Gaz ten z kolei może być dodawany do metanu lub gazu ziemnego, tworząc mieszanki metanowo – wodorowe. Tego typu mieszanka gazowa, o określonym górnym stężeniu wodoru, może być przesyłana z użyciem istniejącej infrastruktury gazowej. Nie ma konieczności budowy dedykowanych gazociągów czy też wykonywania adaptacji w istniejącej infrastrukturze. Ważna jest jedynie zróżnicowana tolerancja na wodór urządzeń końcowych [1].

Elektrolizery alkaliczne, obecnie najbardziej zaawansowane technologicznie, osiągają sprawność 60-70%. Do wyprodukowania 1 m<sup>3</sup> wodoru potrzebują 4,5 – 7,0 kWh energii. Zdolność produkcyjna pojedynczego elektrolizera alkalicznego sięga 750 m<sup>3</sup> wodoru na godzinę. Komercyjne moduły charakteryzują się mocą dochodzącą do 2,5 MW [1]. W tabeli 3.1 przedstawiono prostą symulację z turbiną wiatrową o mocy 0,1 MW. Przy założeniu sprawności turbiny na poziomie 20% i czasie pracy 6 h/dobę (w porze nadwyżki energetycznej w sieci), elektroliza zasilana z takiej turbiny może dać ok. 2800 m<sup>3</sup> wodoru na godzinę. W ciągu założonego okresu 6 h, uzyskać można ok. 17 000 m<sup>3</sup> wodoru [13].

Tab.3.1

Przykładowe możliwości produkcji wodoru w procesie elektrolizy [13], [14].

Parametr	Wartość
Moc nominalna turbiny	0,1 MW
Sprawność turbiny	20 %
Energia produkowana przez turbinę	20 000 kW/h
Czas zasilania procesu elektrolizy	6 h/dobę
Zapotrzebowanie energetyczne elektrolizera	7 kWh/m <sup>3</sup> wodoru
Ilość produkowanego wodoru na godzinę	2 850 m <sup>3</sup> /h
Całkowita ilość wyprodukowanego wodoru (dla założonego 6 godzinowego cyklu pracy na dobę)	17 100 m <sup>3</sup> /dobę
Wartość energetyczna wodoru	3,0 – 3,5 kWh/m <sup>3</sup> NTP
Ekwiwalent energii w wytworzonym wodorze (dla założonego 6 godzinowego cyklu pracy na dobę)	51 300 kWh/dobę

NTP – warunki normalne: ciśnienie 1 atm, temperatura 20 °C, (ang. Normal Temperature and Pressure)

Przykład ten obrazuje ogromne ilości możliwego do wytworzenia wodoru. Energetyka wiatrowa w Polsce w 2017 roku wytworzyła 14,9 TWh energii. Na świecie moc zainstalowana elektrowni wiatrowych przekraczała w tym czasie 515 GW [15]. Moc ta jest sukcesywnie zwiększana. Pokazuje to, jaki potencjał daje możliwość wykorzystania nadprodukcji z samej tylko energetyki wiatrowej do produkcji wodoru [13].

Uzyskany w ten sposób gaz daje wiele możliwości jego dalszego wykorzystywania. Wodór może być dodawany do gazu ziemnego, co poprawia bilansowość gazu w sieci krajowej. Gaz w postaci mieszanki wodorowo – metanowej, można wykorzystywać zarówno w energetyce zawodowej (turbiny gazowe), energetyce przemysłowej, oraz przez odbiorców indywidualnych za pośrednictwem sieci przesyłowej i dystrybucyjnej [13].

Kierunkiem wykorzystania wodoru w niedalekiej przyszłości może być także transport kołowy. Trwają intensywne prace nad technologią zasilania pojazdów mechanicznych wodorem. Zasilanie może odbywać się zarówno z zastosowaniem ogniw wodorowych, jak i silników spalinowych tłokowych zasilanych wodorem lub mieszaniną wodorowo – metanową [16], [17]. Prototypy pojazdów pojawiły się już na rynku. W perspektywie wyczerpywania się światowych zasobów ropy naftowej oraz zwrotu światowej świadomości w kierunku dbałości o środowisko naturalne a tym samym redukcji użytkowania paliw emisyjnych, wizja wodoru stosowanego jako paliwo w transporcie wydaje się bardzo realna.



Wodór daje możliwość zasilania transportu kołowego z czystych, odnawialnych źródeł energii. Ponadto, jego spalanie powoduje emisję jedynie pary wodnej, co czyni go paliwem całkowicie bezemisyjnym [13].

Istnieją także wspomniane wcześniej technologie Power-to-Gas, wykorzystujące wytworzony wodór do produkcji SNG (ang. substitute natural gas) lub biogazu. Technologie te wymagają jednak dodatkowego nakładu energii, chociażby w postaci wychwytywania dwutlenku węgla oraz procesu syntezy, co dodatkowo obniża sprawność technologii. Zaletami są niewątpliwie zdecydowanie łatwiejszy sposób magazynowania otrzymanego gazu. Pozytywnym efektem jest również wtórne wykorzystanie dwutlenku węgla. Efekt ten jest jednak pozorny, gdyż spalanie produktu syntezy, jakim jest SNG, również emituje dwutlenek węgla. Dodatek czystego wodoru do gazu ziemnego powoduje natomiast zmniejszenie ilości gazów cieplarnianych emitowanych z danej objętości takiej mieszanki w porównaniu z czystym gazem ziemnym (produktem ubocznym spalania wodoru jest tylko para wodna). Przekłada się także na oszczędność złóż gazu ziemnego poprzez możliwość ograniczenia wydobycia w ilości dodawanego wodoru.

### **3.2. Wielkoskalowe podziemne magazynowanie energii**

Technologie magazynowania energii można podzielić na kilka grup, w zależności od charakteru nośnika energii. Energię można magazynować w postaci [8]:

- chemicznej: wodór (ang. UHS - Underground Hydrogen Storage), gaz (ang. UGS - Underground Gas Storage), gaz syntetyczny (ang. SNG - Synthetic/Substitute Natural Gas), metanol,
- elektrochemicznej: akumulatory kwasowo – ołowiowe, niklowo – kadmowe, sodowo – siarkowe, litowo – jonowe, wanadowe (ang. redox flow),
- elektrycznej: superkondensatory, nadprzewodnikowy zasobnik energii (ang. SMES - Superconducting Magnetic Energy Storage),
- mechanicznej: zbiorniki szczytowo – pompowe, sprężone powietrze (ang. CAES - Compressed Air Energy Storage), akumulator energii kinetycznej (ang. flywheel energy storage),
- termalnej: zasobniki wodne (ang. hot – water storage energy storage), zasobniki z płynną solą (ang. molten – salt energy storage), materiały zmiennofazowe (ang. PCM

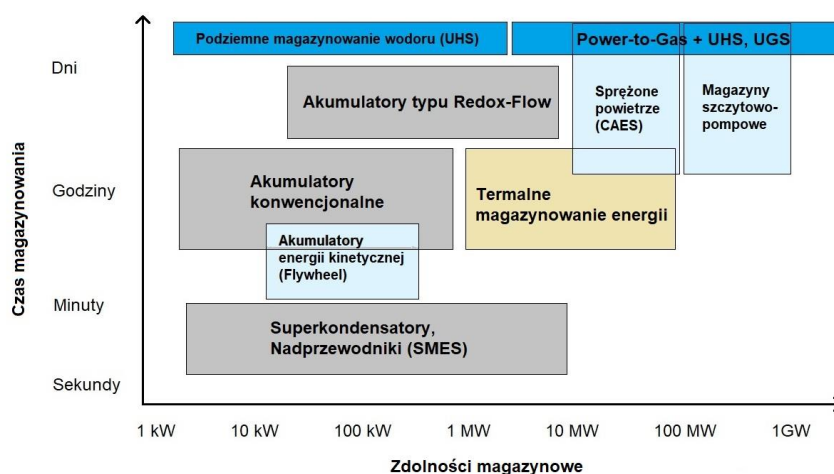
- Phase Change Material), termochemiczne magazynowanie energii (ang. thermochemical energy storage).

Dobór technologii magazynowania energii zależy od szeregu czynników, takich jak skala energii do zmagazynowania, źródło energii oraz dostępność rodzajów magazynowania. Ważne dla optymalnego doboru są także wpływ na środowisko, koszt, a także szereg czynników technicznych, takich jak współczynnik rozładowania energii w magazynie, sprawność cykliczna, możliwy czas magazynowania.

Podstawowym podziałem technologii magazynowania energii w kontekście technicznym jest podział na magazyny:

- krótkoterminowe oraz długoterminowe,
- małoskalowe oraz wielkoskalowe.

Obie klasyfikacje wzajemnie się uzupełniają. Magazyny krótkoterminowe charakteryzują się możliwymi okresami magazynowania energii od kilku godzin do kilku – kilkunastu dni (czas rozładowania i utraty energii przez magazyn). Magazyny długoterminowe mogą efektywnie przechowywać energię do kilkudziesięciu dni. Podział ze względu na skalę oparty jest na pojemności magazynu. Za technologie małoskalowe przyjmuje się magazyny mieszczące do 10 MW energii. Magazyny wielkoskalowe potrafią pomieścić energię większą od 10 MW, rzędu nawet tysięcy MW. Schematyczny podział magazynów ze względu na czas magazynowania oraz pojemność, przedstawiono na rys. 3.6 [8].



Rys.3.6. Rodzaje magazynów energii w zależności od pojemności magazynowych oraz zdolności czasowych [8].

Magazynowanie energii w postaci: elektrochemicznej, elektrycznej i termalnej rozważane jest tylko dla małoskalowych i krótkoterminowych celów. Znajdują one zastosowanie właściwie tylko dla celów indywidualnych (ang. micro-grid). Dla długoterminowego i wielkoskalowego magazynowania energii, zastosowanie znajduje obecnie tylko magazynowanie:

- mechaniczne (magazyny szczytowo – pompowe, CAES),
- termalne (podziemne magazynowanie energii cieplnej, ang. underground thermal energy storage),
- chemiczne (podziemne magazynowanie wodoru/gazu ziemnego).

Wymienione wielkoskalowe technologie magazynowania energii są jedynymi technologiami pozwalającymi na efektywne magazynowanie energii dla celów bilansowania energii w sieci energetycznej. Dzieje się to za sprawą ich dużych pojemności oraz możliwości długotrwałego przechowywania energii (z nieznaczną jej utratą w czasie), co pozwala prowadzić proces magazynowania energii w sposób opłacalny i uzasadniony ekonomicznie. Średnio- i długoterminowe magazynowanie energii dla potrzeb bilansowania systemu energetycznego wymaga kolektywnych pojemności magazynowych rzędu TWh. Taka skala magazynów możliwa jest do osiągnięcia jedynie poprzez podziemne magazynowanie [1]. Szacuje się, że w przypadku produkcji energii wyłącznie z energetyki wiatrowej i solarnej, zapotrzebowanie na magazynowanie energii w skali całej Europy wyniesie od ok. 80 do ponad 160 TWh, w zależności od sposobu magazynowania. Stopniowy wzrost zapotrzebowania na energię będzie powodował wzrost tych wartości. Szacunki przedstawione przez [18]. znajdują się w tabeli 3.2.

Tab.3.2.

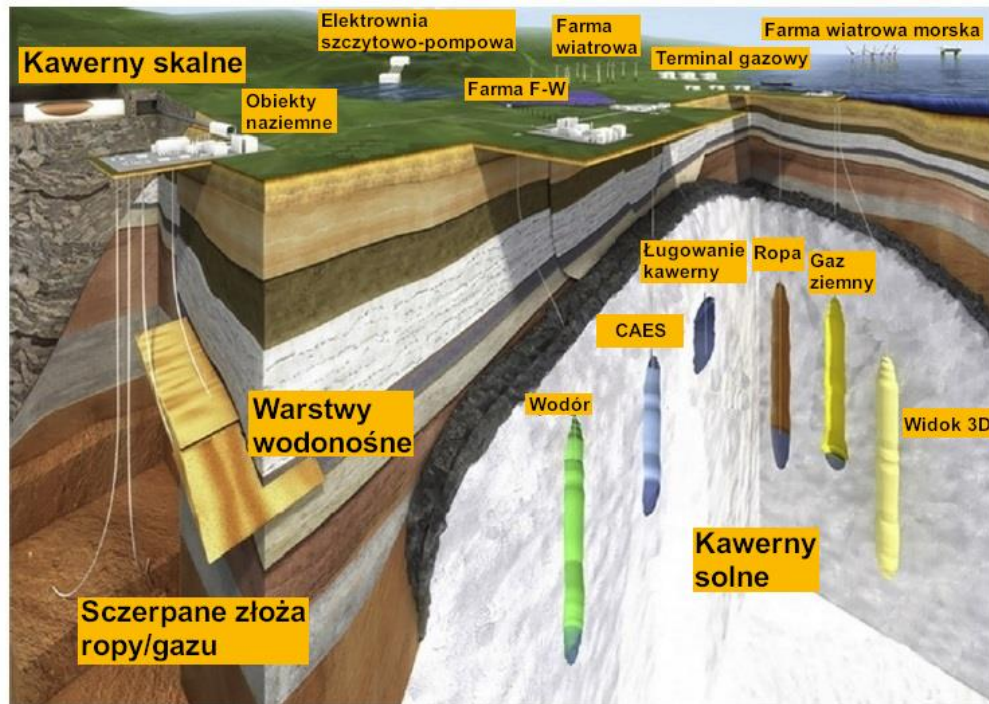
*Potrzebne pojemności magazynowe dla Europy w przypadku wyłącznie energetyki wiatrowej i solarnej dla różnych sposobów magazynowania energii [18].*

Sposób magazynowania energii	Pojemność magazynów, TWh	Objętość geometryczna magazynów, km <sup>3</sup> (m <sup>3</sup> )	Zapotrzebowanie ilościowe (w nawiasie objętość geometryczna przykładowego magazynu)
Wodór	167	0,41 (400 mln.)	8 000 szt. (50 000 m <sup>3</sup> [4])
Magazyny szczytowo - pompowe	74	106 (106 mld.)	53 000 szt. (2 000 000 m <sup>3</sup> [19])
CAES (adiabatyczny)	80	29 (29 mld.)	93 500 szt. (310 000 m <sup>3</sup> [20])

Warto zauważyć, że pomimo zdwojonego zapotrzebowania pojemności magazynów wodoru (w przeliczeniu na TWh) w porównaniu z magazynami szczytowo – pompowymi oraz CAES, ich wymagana sumaryczna objętość geometryczna jest o około 2 rzędy wielkości mniejsza. Magazynowanie energii w postaci wodoru wypada więc najefektywniej pod względem potrzebnej infrastruktury. Są to i tak niebotyczne wielkości, sięgające 400 mln m<sup>3</sup> objętości geometrycznej magazynów. Przy założeniu, że standardowy wysokociśnieniowy podziemny magazyn gazu typu LRC ma objętość geometryczną rzędu ok. 50 000 m<sup>3</sup>, zapotrzebowanie na tego typu magazyny sięga 8 000 sztuk w skali całej Europy. Pozostałe przedstawione rozwiązania wykraczają daleko poza realia wykonawcze.

Obecnie rozważanych jest wiele możliwości wielkoskalowego podziemnego magazynowania energii. Rodzaje magazynów zależą przede wszystkim od budowy geologicznej i struktur, w których nośnik energii jest magazynowany. Poglądowy schemat przedstawiający rodzaje podziemnych magazynów energii przedstawiono w [8] na rys.3.7. Podstawowymi rodzajami podziemnych struktur do magazynowania energii mechanicznej (w postaci sprężonego powietrza – CAES) i chemicznej (w postaci gazu – UGS, UHS) są obecnie:

- struktury porowate,
  - warstwy wodonośne
  - wyeksploatowane złoża ropy i gazu
- wyrobiska podziemne,
  - kawerny solne (pustki poeksploatacyjne w złożach soli)
  - wyrobiska górnicze kopalń podziemnych
  - wyrobiska izolowane wykonane specjalnie dla celów magazynowych (ang. Lined Rock Caverns – LRC).



Rys.3.7. Schemat rodzajów podziemnych magazynów energii [8].

### Struktury porowate

Magazynowanie gazów w strukturach porowatych polega na wykorzystaniu pustek (porów, szczelin) w strukturze skał magazynujących. Pustki te wypełnić można nośnikiem energii (metan, sprężone powietrze) poprzez wtłoczenie tego nośnika przez otwór wiertniczy łączący opisywane struktury z powierzchnią terenu. Odzysk energii następuje poprzez wtórne odzyskanie nośnika ze struktur, do których został wtłoczony. Skały takie muszą charakteryzować się dużą porowatością oraz przepuszczalnością, co przekłada się bezpośrednio na ich pojemność magazynową oraz możliwość zatłoczenia gazu do przestrzeni porowych. Jednocześnie w otoczeniu muszą znajdować się skały izolujące (ang. cap rocks), aby wtłaczany gaz nie wydostawał się z magazynu. Tego typu konfiguracja skał porowatych i izolujących występuje w złożach ropy naftowej i gazu ziemnego, które po wyeksploatowaniu często służą jako magazyny węglowodorów. W Polsce funkcjonuje pięć tego typu magazynów przeznaczonych na gaz ziemny, o łącznej pojemności ok. 2,1 mld m<sup>3</sup> [21] [22]. Wykorzystane mogą być także warstwy wodonośne. W takim przypadku znajdująca się w strukturach porowatych woda podziemna (często solanka), wypierana jest przez wtłaczany pod ciśnieniem magazynowany płyn, tworząc jednocześnie poduszkę wykorzystywaną w procesie odzysku magazynowanego medium z rezerwuaru.

W magazynach podziemnych opartych na strukturach porowatych, zatłaczany nośnik energii jest w bezpośrednim kontakcie ze skałami otaczającymi, a także z pierwotnym płynem wypełniającym struktury porowate (ropa naftowa, gaz ziemny, wody podziemne, solanki), który ze względu na technologię eksploatacji, nigdy nie zostaje wydobyty w całości. Taki bezpośredni kontakt ze skałami oraz pozostałym w złożu surowcem lub wodą podziemną, może generować problemy w procesie magazynowania energii w tego typu strukturach. Do głównych problemów zalicza się interakcje wtłaczanego nośnika energii ze skałami oraz płynami pierwotnie znajdującymi się w rezerwarze, co może powodować zmiany strukturalne w skałach otaczających, np. ługowanie lub wtórna krystalizacja minerałów. Takie procesy mogą być bardzo niekorzystne dla zbiornika i w perspektywie czasu pogarszać jego parametry, lub nawet uniemożliwić dalszą eksploatację jako zbiornika podziemnego. Innym problemem jest zanieczyszczanie magazynowanego nośnika energii. W przypadku wodoru, zjawisko takie jest szczególnie niepożądane.

### **Kawerny solne**

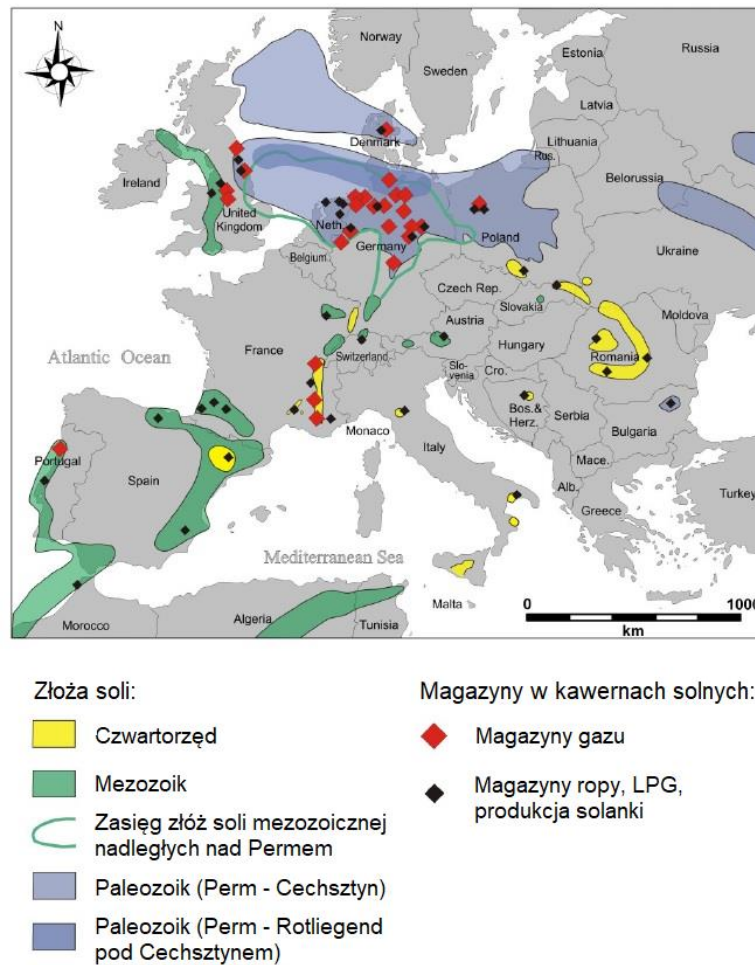
Kolejnym znaczącym sposobem podziemnego magazynowania gazów jest wykorzystanie kawern solnych. Technologia ta polega na wykonaniu w jednolitych strukturach solnych kawern. Ich wykonanie odbywa się zazwyczaj przy pomocy górnictwa otworowego, poprzez prace wiertnicze i ługowanie soli.

Kawerny solne bardzo dobrze nadają się do podziemnego magazynowania gazów. Ich główną zaletą są naturalne właściwości izolacyjne minerałów soli kamiennej. Odpowiednio wykonana kawerna może również służyć do magazynowania wodoru. Jest to obecnie jedyna stosowana technologia podziemnego, wielkoskalowego magazynowania gazów odpowiednia dla wodoru [23].

W Polsce funkcjonują obecnie dwa podziemne magazyny gazu w kawernach solnych - KPMG Mogilno oraz KPMG Kosakowo. Budowa zakończyła się w 2005 roku. Magazyn Mogilno składa się z 10 odrębnie wykonanych kawern solnych. Jego łączna pojemność szacowana jest na ok. 408,0 mln m<sup>3</sup> gazu. Zbiornik Kosakowo charakteryzuje się pojemnością ok. 51 mln m<sup>3</sup> (stan na 2014 r.). Kawerny zlokalizowane są na głębokości ok. 1030 – 1160 m pod powierzchnią terenu [22].

Magazynowanie gazów w kawernach solnych ma jednak ograniczenia. Pierwszym z nich jest koszt budowy tego typu magazynu. Prace wiertnicze niezbędne do wykonania

kawerny pochłaniają ok. 40% całkowitych kosztów budowy magazynu podziemnego. Pozostałą część kosztów stanowi infrastruktura powierzchniowa [24], [25]. Kolejną wadą jest zasięg. Możliwość magazynowania gazów w kawernach solnych ograniczona jest tylko do miejsc występowania struktur solnych, w dodatku o odpowiedniej budowie oraz głębokości zalegania. Jak wynika z aktualnej mapy rozmieszczenia kawern solnych pełniących rolę magazynów gazu (rysunek 3.8) [26]. zasięg struktur solnych w Europie jest ograniczony. Samo występowanie złóż soli nie jest również równoznaczne z możliwością ich wykorzystania do magazynowania gazów.



Rys.3.8. Zasięg utworów solnych oraz rozmieszczenie kawern solnych funkcjonujących jako magazyny podziemne [26].

Budowa geologiczna złoża soli oraz jego charakterystyka mineralogiczna i petrograficzna mają kluczowy wpływ na możliwość budowy magazynu w strukturach solnych. Istnieje kilka typów formacji, z których dwie są mocno uprzywilejowane. Są to złoża w postaci wysadów (słupów) solnych oraz grubych pokładów solnych. Złoża soli w tej postaci przeważają w Europie centralnej oraz północnej w formacji Cechsztyńskiej (górnym Perm).

Rozciągają się w pasie Holandia – Dania – Niemcy (północna część) – Polska. Formacja charakteryzuje się występowaniem pokładów soli o miąższości przekraczającej 100 m oraz licznych wysadów solnych o wysokości przekraczającej 1000 m. Ich głębokość zalegania na poziomie 900 – 1700 m również sprzyjają wykorzystaniu złóż do celów magazynowania podziemnego. Innym ważnym czynnikiem jest również mineralogia i petrografia złóż cechsztyńskich. Charakteryzują się one wysoką zawartością halitu (powyżej 90%), oraz nielicznymi przewarstwieniami innych skał (głównie anhydrytu oraz łowca). W pozostałych częściach Europy, m.in. na terenie Wielkiej Brytanii, formacja Cechsztynu nie jest już tak dobrze rozwinięta jak w części kontynentalnej. Przejawia się to mniejszą miąższością oraz większym rozrzutem głębokości – występują pokłady płytkie (mniej niż 500 m) oraz bardzo głębokie (poniżej 1700 m), co nie sprzyja budowie magazynów podziemnych [26].

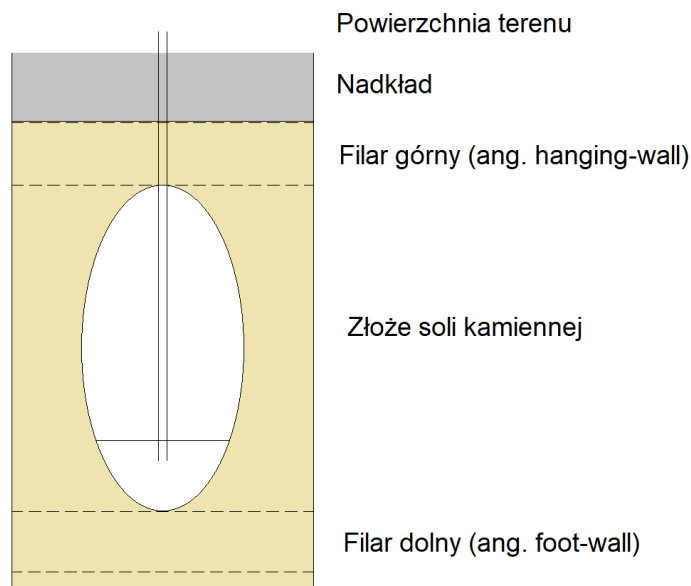
Pozostałe typy złóż, jak cienkie lub przewarstwiony innymi skałami pokłady, lub złoża o skomplikowanej tektonice, dodatkowo utrudniają, lub wręcz uniemożliwiają wykonanie w nich bezpiecznego i odpowiednio pojemnego magazynu. Tego typu budowa geologiczna charakterystyczna jest dla utworów mezozoicznych oraz trzeciorzędowych. Utwory solne dolnego Triasu – formacji Kajper (zachodnie terytorium Wielkiej Brytanii) charakteryzują się płytszym zaleganiem (mniej niż 700 m) oraz obecnością warstw łowca dochodzącymi do 10 m. Utrudnia to proces wydobywania metodą otworową. Powoduje także niejednorodną strukturę powstającej kawerny, co przekłada się na utrudnioną lub wręcz niemożliwą do wykonania adaptację kawerny na magazyn. W tym rejonie funkcjonuje jedynie kilkanaście magazynów podziemnych. W innych rejonach Europy (głównie Hiszpania, Portugalia oraz Szwajcaria) wysady solne występujące w utworach na pograniczu Triasu i Jury, charakteryzują się obecnością niejednorodnej brekcji zawierającej sporej wielkości bloki skalne.

Utwory solne Trzeciorzędu, występujące głównie na terenie Francji oraz Rumunii, charakteryzują się silną tektoniką (brekcja solna) oraz sporym udziałem skał płonnych (nie urabialnych metodą otworową). Utrudnione warunki geologiczne powodują, że ich potencjał na magazyny podziemne jest ograniczony, choć złoża są eksploatowane.

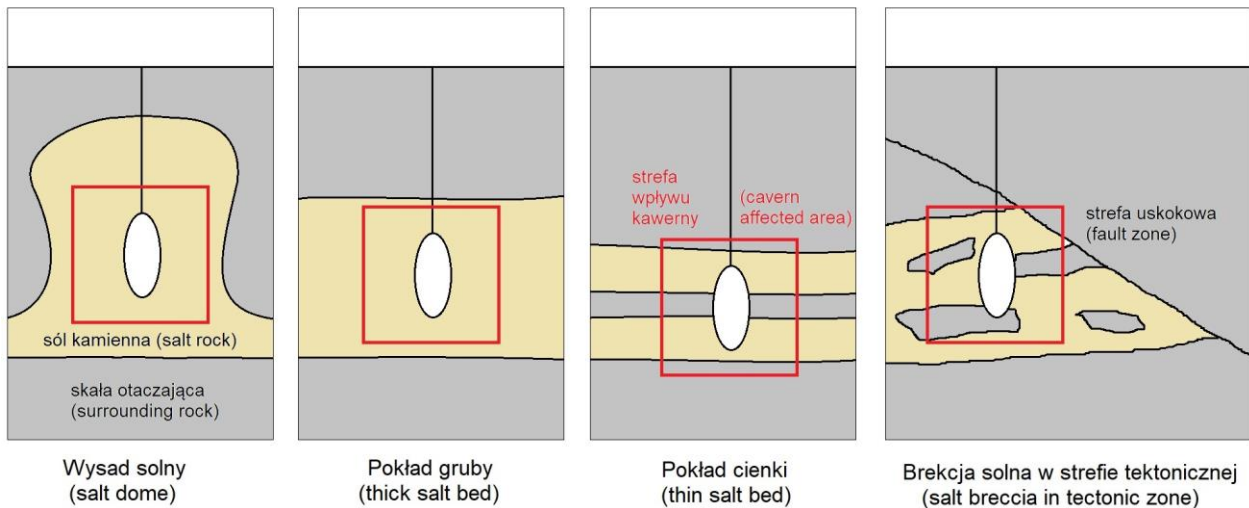
Zasięg występowania utworów solnych nie jest równoznaczny z potencjałem do budowy w nich magazynów podziemnych, który jest znacznie mniejszy. Schematy obrazujące opisane typy złóż soli oraz związane z nimi problemy konstrukcyjne potencjalnych zbiorników podziemnych, przedstawiono na rysunkach 3.9 i 3.10 [26], [27] [23]. Z rysunków



wynika również problematyka związana z obszarem oddziaływania kawerny solnej. W przypadku wysadów solnych oraz pokładów dużej miąższości, strefa oddziaływania nie wychodzi poza obszar zajmowany przez sól. W takim przypadku tylko sól kamienna odpowiada za stabilność i jednorodność, a tym samym również szczelność zbiornika. W przypadku bardziej skomplikowanych geologicznie złóż soli, obszar oddziaływania zbiornika, a często sam zbiornik, sięga już poza sól kamienną. Problematiczna może tutaj być kwestia przenoszenia obciążeń i stabilności zbiornika pod ciśnieniem. Duży problem stanowi także jego szczelność. Niejednorodny profil litologiczny powodować będzie, że magazynowany gaz może z łatwością znaleźć ujście przez strukturę skał otaczających lub na połączeniach warstwy soli kamiennej i sąsiadującej skały. W przypadku kawern zlokalizowanych w skomplikowanych tektonicznie złożach, dodatkowo zagrożona będzie spójność takiego zbiornika. Pod wpływem ciśnienia, może dochodzić do ruchu górotworu na płaszczyznach uskokowych, co skutkować może utratą szczelności.

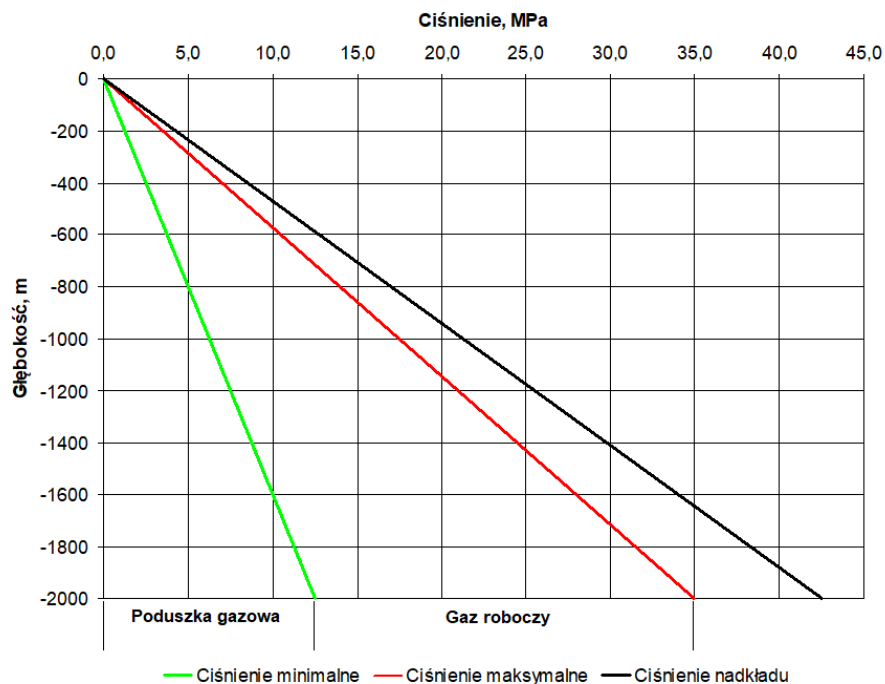


Rys.3.9. Schemat kawerny solnej oraz stref oddziaływania [27].



Rys.3.10. Solne kawerny magazynowe w różnych rodzajach złóż soli kamiennej [23], [26].

Od głębokości zalegania złoża soli zależy także ciśnienie robocze zbiornika, a co za tym idzie, także jego pojemność (rysunek 3.11). Ciśnienie robocze dyktowane jest głębokością zalegania stropu kawerny, od której zależy ciśnienie nadkładu. Maksymalne ciśnienie robocze zbiornika pomniejszone jest odpowiednio o współczynnik bezpieczeństwa. Wraz z głębokością rośnie więc możliwe maksymalne ciśnienie robocze zbiornika, ale również ciśnienie minimalne, co powoduje wzrost objętości poduszki gazowej w takim zbiorniku.

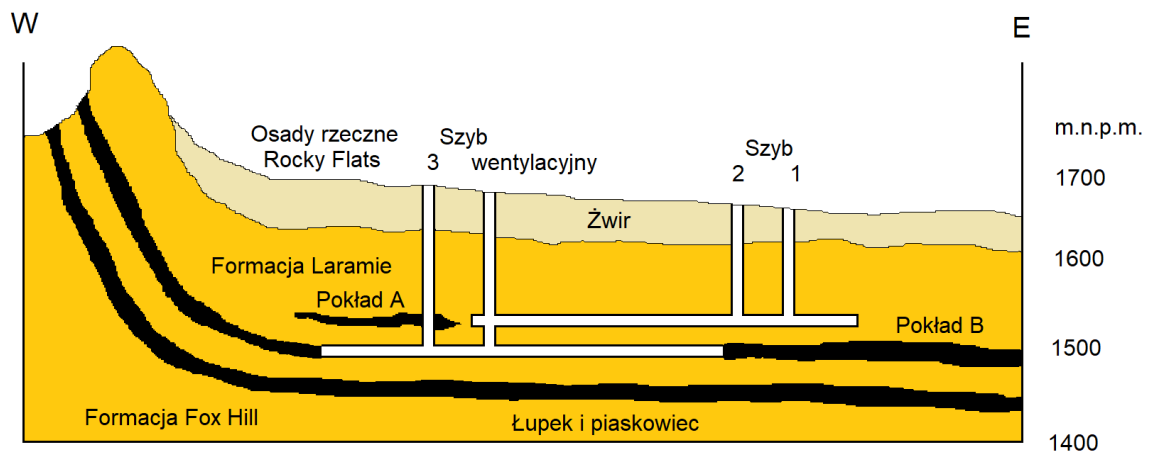


Rys.3.11. Ciśnienie robocze (maksymalne) oraz minimalne w kawernie solnej w zależności od jej głębokości. [27].

## Wyrobyiska górnicze

Przykładami wykorzystania nieczynnych podziemnych wyrobisk górniczych do magazynowania gazów są nieczynne kopalnie w Belgii (kopalnie węgla Peronnes i Anderlus), oraz Stanach Zjednoczonych (kopalnia węgla Leyden, Kolorado) [28]. Alternatywne sposoby magazynowania gazu jakimi niewątpliwie są wymienione obiekty są szczególnie pożądane w rejonach, w których ze względu na budowę geologiczną, brakuje konwencjonalnych zbiorników gazu (wyeksploatowanych złóż ropy i gazu lub struktur solnych) [13].

Koncepcja wykorzystania nieczynnego podziemnego zakładu górniczego jako magazynu gazu została po raz pierwszy zrealizowana w latach 60-tych w Stanach Zjednoczonych. W 1961 roku w okolicach Denver w stanie Kolorado podjęto próbę adaptacji nieczynnej już kopalni węgla kamiennego Leyden na magazyn gazu ziemnego. Magazyn ten miał za zadanie pokrywać zapotrzebowanie na gaz w szczycie sezonu. W kopalni tej eksploatowane były dwa pokłady na głębokościach 210 m i 225 m. Udostępnienie złoża wykonano za pomocą 4 szybów. W nadkładzie znajdował się przede wszystkim łupek i piaskowiec oraz warstwa nieprzepuszczalnego iłowca o miąższości 20 m. Schemat omawianej kopalni wraz z budową geologiczną przedstawiono na rysunku 3.12 [29], [30].



Rys.3.12. Uproszczony przekrój poprzeczny Zachód-Wschód kopalni Leyden w Kolorado (USA) [29].

W kopalni złożę węgla eksploatowano przy użyciu systemu komorowo – filarowego. W czasie swojej działalności, kopalnia wydobyla ponad 6 milionów ton węgla. Szacuje się, że złożę wykorzystano w 35%. Oznacza to, że w złożu (w tym w filarach ochronnych) pozostało ponad 11 milionów ton węgla. Stanowi on potencjalną dodatkową przestrzeń do magazynowania gazu. Szacuje się, że pojemność sorpcyjna węgla pozostającego w złożu

Leyden wynosi od 3,0 do 4,2 Bcf (Bilion standard cubic feet), co odpowiada od 85 do 119 mln m<sup>3</sup>STP [29].

W celu adaptacji kopalni do magazynowania gazu, usunięta została infrastruktura szybów. Sam szyb został odpowiednio uszczelniony poprzez wykonanie szeregu warstw uszczelniających oraz korków. W szybie zainstalowano również aparaturę i rurociągi do wtłaczania i ekstrakcji gazu. Ciśnienie magazynowanego gazu dochodziło do 1.8 MPa, co odpowiada 75% ciśnienia hydrostatycznego i jest to maksymalne ciśnienie, jakie mogą wytrzymać uszczelnione szyby. Całkowita pojemność magazynowa kopalni wynosiła około 74 mln m<sup>3</sup>, zaś robocza pojemność to 43 mln m<sup>3</sup> [29]. Magazyn ten funkcjonował do roku 2000. Z obawy o możliwe wycieki i jego następstwa, przestał on być użytkowany jako magazyn gazu. W 2004 r. przekształcono go na podziemny zbiornik wodny [31].

W Polsce prowadzone było studium, którego celem było wykorzystanie wyrobisk kopalni „Nowa Ruda” jako podziemnego magazynu gazu. Rozpatrywane były dwie koncepcje wykorzystania wyrobisk górniczych na podziemny magazyn gazu (PMG).

Pierwsza koncepcja zakładała stworzenie wysokociśnieniowego magazynu gazu w wyrobiskach wykonanych w skałach podłoża krystalicznego (gabra i bazalty). W związku z tym, że skały te charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie i bardzo małą porowatością, gwarantowałyby dostateczną szczelność magazynu. Podziemny magazyn miałby obejmować wyrobiska na poziomie -110 m, -270 m, -460 m oraz szyby „Nowy I” i „Nowy II” od poz. -110 m do -460 m. Wykorzystanie do magazynowania wyrobisk niesłoby konieczność dodatkowego wykonania izolacji tych wyrobisk od strefy eksploatacyjnej, a także izolacji szybów. Według analizy, szacowana objętość geometryczna takiego magazynu wynosiłaby 220 tys. m<sup>3</sup> przy ciśnieniu roboczym do 4.0 MPa. Całkowitą pojemność magazynową szacowano na około 8.8 mln m<sup>3</sup> gazu [32].

Drugi wariant koncepcji dotyczył przekształcenia wyrobisk na magazyn niskociśnieniowy. Opcja ta zakładała wykorzystanie całości podziemnych wyrobisk, włączając w to wyrobiska korytarzowe, zroby zawałowe, a także pozostawione w złożu resztki węgla. W tym wariantcie oprócz objętości wyrobisk, zrobów oraz porów w skałach otaczających, na pojemność magazynową miałyby wpływ również pojemność sorpcyjna węgla pozostałego w złożu. Model niskociśnieniowego podziemnego magazynu gazu „Nowa Ruda” został przedstawiony w tabeli 3.3. Schemat pokazuje pojemność zbiornika w zależności od wykorzystanego obszaru kopalni. W schemacie uwzględniono pojemność wyrobisk i kawern,

pozostałych pustek i zrobów eksploatacyjnych oraz pojemności sorpcyjnej pochodzącej z resztek węgla pozostawionych w złożu.

Tab.3.3.

Model pracy oraz szacowane pojemności magazynu niskociśnieniowego PMG „Nowa Ruda” [33].

Typ magazynu	Komory i wyrobiska	Charakterystyka wentylacyjna kopalni	Pozostałe wyrobiska, zroby eksploatacyjne, skały porowate	Kinetyka sorpcji desorpcji	Resztki pokładów	Sumaryczna pojemność m <sup>3</sup>
Pojemność geometryczna m <sup>3</sup>	989 650		6 600 000 – 11 500 000		13 000 000	20 589 650 – 25 489 650
Pojemność gazu m <sup>3</sup> przy ciśnieniu 0,5 MPa (5 bar)	4 950 000	33 000 000 – 57 500 000	65 000 000	102 950 000 – 127 450 000		

Szczelność PMG „Nowa Ruda” zapewniałby naturalny korek wodny. Utrzymanie tego typu uszczelnienia hydraulicznego jest podstawą szczelności omawianego magazynu. W tym przypadku warunki geologiczne i hydrogeologiczne złoża kopalni „Nowa Ruda” umożliwiają utrzymanie w stanie zawodnienia starych zrobów eksploatacyjnych powyżej planowanej strefy magazynowej. Korek wodny, który stwierdzono w strefie starych zrobów, spiętrza wodę na wysokość ok. 170 m powyżej planowanego stropu magazynu. Daje to ciśnienie hydrostatyczne rzędu 1,7 MPa, co jest wystarczające dla magazynowania gazu w zakresie ciśnień roboczych od 0,2 do 0,6 MPa. Ponadto, wszystkie połączenia ze strefą magazynową powinny być wyeliminowane oraz odpowiednio uszczelnione. Dotyczy to w szczególności strefy zalegającej powyżej stropu magazynu.

W obu omówionych przypadkach, do uszczelnienia wykonanych korków użyto mieszanin na bazie materiałów drobnoziarnistych i wody. W przypadku kopalni w Stanach Zjednoczonych jest to płuczka iłowa, natomiast w przypadku „Nowej Rudy” są to pyły dymnicowe (popioły lotne) lub attapulgit. Sposób uszczelnienia szybów jest w omawianych przypadkach bardzo istotny pod względem bezpieczeństwa składowania gazu.

### Uszczelnione wyrobiska podziemne – Lined Rock Cavern (LRC)

Omówione wcześniej sposoby podziemnego magazynowania energii oparte są w dużym stopniu na izolacji naturalnej, wynikającej z obecności w otoczeniu magazynu skał nieprzepuszczalnych. Taka sytuacja ma miejsce zarówno w przypadku struktur porowatych,

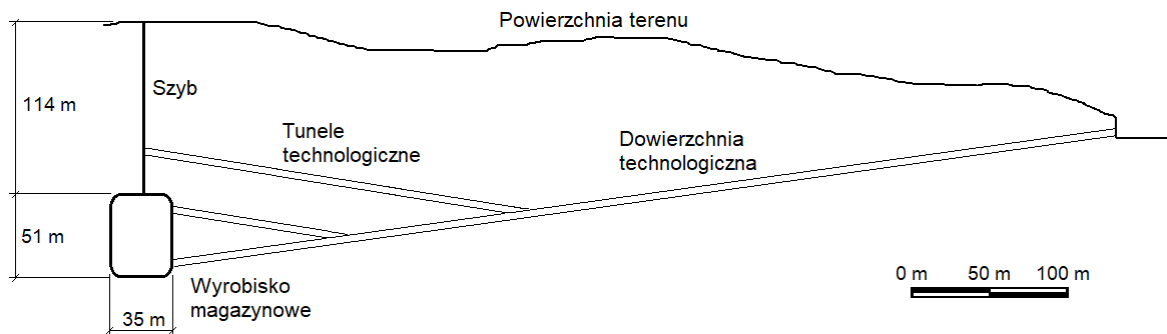
jak i wykorzystania istniejących wyrobisk podziemnych. Izolacja jest tutaj kluczowa zarówno dla efektywności magazynowania gazu (uniknięcie wycieków i strat gazu), jak i samego bezpieczeństwa użytkownika. Wyciekający z podziemnego zbiornika gaz może bowiem przedostawać się na powierzchnię i kumulować, np. w piwnicach budynków. Może to powodować poważne zagrożenie [7].

Alternatywnym rozwiązaniem są uszczelniane wyrobiska podziemne – Lined Rock Cavern (LRC). Technologia ta bazuje na istniejących lub wykonanych specjalnie w tym celu wyrobiskach podziemnych. Dodatkowym elementem konstrukcyjnym takiego magazynu jest warstwa izolacyjna, oddzielająca ściśle określoną przestrzeń wyrobiska przeznaczoną na magazynowanie gazu od skał otaczających.

Koncepcja tej technologii powstała w latach 80-tych XX wieku w odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie na magazyny gazów. Tego typu magazyny są szczególnie pożądane na obszarach, na których budowa geologiczna nie pozwala na podziemne magazynowanie gazów w sposób konwencjonalny, czyli w strukturach solnych, warstwach wodonośnych lub wyeksploatowanych złożach ropy i gazu. Obecnie technologia LRC jest już na etapie komercyjnym, z funkcjonującym od kilkunastu lat magazynem gazu ziemnego w Szwecji [4].

Prace studialne nad magazynem LRC w Szwecji rozpoczęły się w 1985 r. Prowadzone były z udziałem wielu przedsiębiorstw z branży energetycznej i gazowniczej. W latach 1988-1989 w Grangesberg w Szwecji powstał obiekt pilotażowy. Przedmiotem badań były m.in. materiały izolacyjne, mechanika górotworu otaczającego magazyn, w tym mechanizm powstawania spękań w skałach otaczających, a także optymalizacja ciśnienia magazynowania, magazynowanie w obniżonej temperaturze i konsekwencje wycieków gazu przy wysokich ciśnieniach. Obiekt pilotażowy składał się z 3 odrębnych kawern o kształcie walcowym i wymiarach 4,4 m średnicy i 9,0 m wysokości. Podczas testów uzyskano maksymalne ciśnienie gazu wynoszące 52 MPa. Dalsze prace studialne, obejmujące analizy rynkowe, koszty budowy i koszty operacyjne, oraz szereg innych aspektów geoinżynierskich, budowlanych i operacyjnych, zakończono w 1995 r. W roku 1998 podjęto decyzję o budowie magazynu demonstracyjnego, którego budowa została zakończona w 2002 r. Obiekt ma średnicę 35,0 m i wysokość 51,0 m. Strop magazynu znajduje się na głębokości 114 m pod powierzchnią terenu. Dla celów budowlanych i operacyjnych, konieczne było stworzenie dostępu do magazynu za pomocą szybu pionowego oraz tuneli – upadowych, drążonych z powierzchni. Schemat obiektu pilotażowego oraz magazynu demonstracyjnego

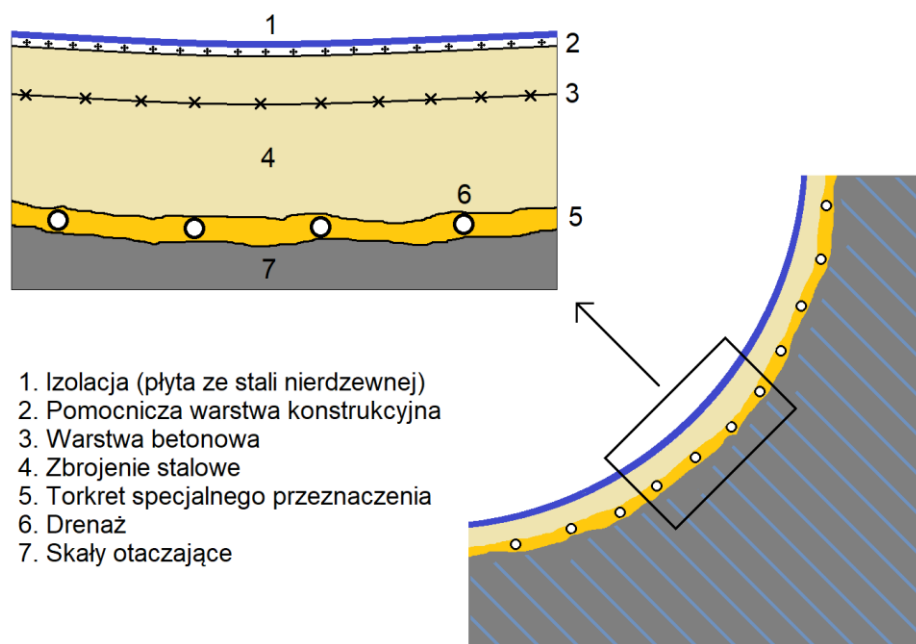
przedstawiono na rysunku 3.13. Po intensywnych i wnikliwych testach, magazyn zaczął pełnić funkcję operacyjną w szwedzkiej sieci gazowniczej [4].



Rys.3.13. Przekrój przez rejon magazynu typu Lined Rock Cavern (LRC) w Szwecji [4].

Ciśnienia robocze magazynowanego gazu mieszczą się w przedziale 15-30 MPa. Układ jest także całkowicie zamknięty. Na żadnym etapie magazynowany płyn nie ma kontaktu ze skałami otaczającymi wyrobiska. Wymagana pojemność magazynów możliwa jest do uzyskania poprzez wykonanie wielu kawern i ich modułowe połączenie. Infrastruktura powierzchniowa tego typu obiektu jest tożsama z konwencjonalnymi podziemnymi magazynami gazu (w kawernach solnych i strukturach porowatych). Składa się ona ze stacji sprężania, wyposażenia chłodzącego i podgrzewającego, orurowania, zaworów oraz systemu pomiarowego i kontrolnego. [4].

Schemat konstrukcji izolacji zbiornika LRC przedstawiono na rysunku 3.14. Budowa magazynu LRC funkcjonującego w Szwecji oparta jest na wewnętrznej warstwie izolacyjnej w postaci płyt ze stali nierdzewnej o grubości ok. 12 mm. Płyty łączone są modułowo poprzez ich spawanie wewnątrz budowanej kawerny. Tego typu płyty stalowe są wykonywane na specjalne zamówienie, co znacznie zwiększa koszty budowy magazynu. Warstwa płyt stalowych podścielona jest specjalnym torkretem zbrojonym. Torkret przenosi obciążenie gazu z płyt na górotwór. Pod warstwą torkretu znajduje się także system drenażowy, mający na celu zabezpieczenie konstrukcji przed agresywnym oddziaływaniem wód podziemnych. Drenaż ma także za zadanie niwelację ciśnienia hydrostatycznego wód podziemnych w przypadku, gdy zbiornik gazu jest opróżniony i ciśnienie hydrostatyczne wody jest wyższe niż ciśnienie panujące wewnątrz zbiornika.



Rys.3.14. Schemat konstrukcji uszczelnienia wyrobiska w magazynie typu Lined Rock Cavern (LRC) w Szwecji [4].

Zdjęcie na rysunku 3.15 przedstawia proces konstrukcji wnętrza zbiornika LRC w Szwecji [4].



Rys.3.15. Płyty ze stali nierdzewnej, uszczelniające magazyn gazu LRC w Szwecji [4].

Dla magazynowania wodoru, opisana konstrukcja oparta na płytach stalowych byłaby narażona na zjawisko tzw. korozji wodorowej (zjawisko opisane w rozdziale 3.6). Zjawisko to byłoby potęgowane za sprawą braku przepływu gazu, znacznego czasu ekspozycji izolacji stalowej na wodór oraz dużego ciśnienia magazynowania. Metale odporne na korozję



wodorową to np. austenityczna stal nierdzewna (niemagnetyczna), aluminium oraz miedź [34], które są kosztowne. Zastosowanie tych materiałów to zatem zwiększone koszty inwestycji, zaś znacznie większa gęstość stali (ok. 7 g/cm<sup>3</sup>) powoduje dodatkowe obciążenie całej konstrukcji

Koncepcja uszczelnionych magazynów podziemnych LRC zakłada, że obciążenie związane z ciśnieniem gazu wewnątrz magazynu, przenoszone jest w całości przez skały otaczające wyrobisko. Warstwa izolacyjna przenosi jedynie nieznaczne obciążenie pochodzące od ciśnienia gazu. Jej głównym zadaniem jest odizolowanie wyrobiska i zapewnienie szczelności gazowej. Szczelność warstw izolacyjnych, a także jej utrzymanie w czasie jest więc kluczowe dla poprawnego i bezpiecznego funkcjonowania tego typu magazynu. Istotne są także wytrzymałość skał otaczających oraz ogólne warunki geotechniczne. Tym aspektem poświęcony jest podrozdział 3.3.

### Porównanie funkcjonujących komercyjnie magazynów energii

W celach porównawczych, w tabeli 3.4 zestawiono przykładowe funkcjonujące komercyjnie podziemne magazyny energii różnych typów: wodór oraz CAES w kawernach solnych, LRC (gaz ziemny) oraz nieczynne kopalnie (gaz ziemny) – w tym przypadku magazyn jest już nieczynny. Zestawiono podstawowe parametry techniczne, takie jak ciśnienie robocze, objętość geometryczną, głębokość oraz pojemność energetyczną.

Tab.3.4

Porównanie parametrów różnego rodzaju magazynów energii [23].

Magazyn	Lokalizacja	Rodzaj magazynu	Nośnik energii	Objętość geometr.	Ciśnienie robocze	Głębokość	Pojemność
McIntosh	Alabama, USA	Kawerna solna	CAES	538 000 m <sup>3</sup>	45 – 76 bar	450 m	226 MW/26h (5,9 GWh)
Huntorf	Niemcy	Kawerna solna	CAES	310 000 m <sup>3</sup>	50 – 70 bar	600 m	290 MW/2h (0,6 GWh)
Clemens Dome	Teksas, USA	Kawerna solna	Wodór	580 000 m <sup>3</sup>	70 – 135 bar	800 m	92 GWh
Moss Bluff	Teksas, USA	Kawerna solna	Wodór	560 000 m <sup>3</sup>	55 – 152 bar	800 m	120 GWh
Spindletop	Teksas, USA	Kawerna solna	Wodór	>580 000 m <sup>3</sup>	dane utajnione	350–450 m	>120 GWh
Teesside	Teesside, UK	Kawerna solna	Wodór	210 000 m <sup>3</sup> (3x70 000m <sup>3</sup> )	45 bar	800 m	25 GWh
Skallen	Szwecja	LRC	Gaz ziemny	40 000 m <sup>3</sup>	150 - 300 bar	115 m	60-120 GWh
Leyden (do 2000 r.)	Kolorado, USA	Nieczynna kopalnia	Gaz ziemny	10 000 000 m <sup>3</sup>	18 bar	200 m	180 GWh

Łatwo zauważyć wyraźną różnicę w pojemności magazynów wodorowych i sprężonego powietrza (CAES) dla tej samej objętości geometrycznej wyrobiska magazynowego. W przeliczeniu na GWh, pojemność magazynu wodoru (Moss Bluff) jest 20-krotnie wyższa niż takiej samej wielkości magazynu sprężonego powietrza (McIntosh). Podobne wartości wynikają z oszacowanych wymaganych ilości magazynów przedstawionych w tabeli 3.2, choć tam do analizy przyjęto magazyny LRC, charakteryzujące się mniejszymi objętościami geometrycznymi, ale wyższymi ciśnieniami niż kawerny solne.

### **3.3. Geotechniczne aspekty wykorzystania wyrobisk podziemnych do magazynowania gazów**

Wykorzystanie podziemnych wyrobisk do magazynowania gazów wymaga analizy i zbadania szeregu parametrów geotechnicznych. W zależności od rodzaju tworzonego magazynu, różnić się będzie zakres wymaganych badań. Ok. 75% użytkowanych na świecie podziemnych zbiorników gazu bazuje na wyeksploatowanych złożach ropy i gazu. W tym przypadku cechy geomechaniczne zbiornika są niejako zagwarantowane, o czym świadczyła obecność węglowodorów w złożu. Jednak potrzeba ciągłego rozwoju sieci energetycznych i gazowych, a co za tym idzie poszukiwanie alternatywnych magazynów energii sprawia, że sięgać trzeba do rozwiązań, które pod względem geotechnicznym nie są już tak oczywiste jak wspomniane dawne złoża węglowodorów. Wyzwania geotechniczne zależą także od rodzaju tworzonego zbiornika podziemnego.

#### **Zbiorniki niskociśnieniowe**

W przypadku zbiorników niskociśnieniowych, kluczowe znaczenie mają aspekty makrogeotechniczne. Zaliczyć do nich można przede wszystkim [32]:

- izolacyjne właściwości nadkładu,
- hydrogeologia rejonu zbiornika,
- tektonika złoża,
- objętość pustek,
- ilość węgla pozostawionego w złożu oraz jego właściwości sorpcyjne,
- obecność wyrobisk, otworów wiertniczych (co przekłada się na sposób i koszty ich szczelnej likwidacji).

Ciśnienia gazu w niskociśnieniowym magazynie podziemnym na ogół nie przekraczają 2 MPa (20 barów). W przypadku magazynu w kopalni Leyden w Kolorado, ciśnienie robocze wynosiło 1,7 MPa. Podwyższanie ciśnienia powyżej tego pułapu powodowało znaczący wzrost wycieków gazu, głównie przez uszczelnienie szybów.

Najważniejszym kryterium wydaje się być szczelność całego zbiornika. Ten aspekt warunkują przede wszystkim właściwości skał nadkładu i podłoża, w tym rodzaj skał oraz stopień ich zdegradowania. Pod tym względem najbardziej optymalne są rejony kopalń, w których prowadzono wybieranie systemem komorowo – filarowym, ze względu na mniejszy stopień naruszenia nadkładu. Takim przykładem jest kopalnia Leyden w Kolorado. Istotna jest także całościowa tektonika złoża, mogąca generować połączenia z powierzchnią lub innymi kopalniami. W przypadku hydrogeologii, ważna jest głębokość piętrenia wód podziemnych. Odpowiednio wysoki słup wody tworzy ciśnienie utrzymujące gaz w zbiorniku. Pożądany jest także niewielki dopływ wód do wyrobisk oraz ich niska mineralizacja. Wiąże się to z koniecznością odpompowywania wód ze zbiornika, co generuje koszty. Wysoka mineralizacja powodować może szybką erozję rurociągów oraz pomp, co dodatkowo podnosi koszty eksploatacji takiego zbiornika. Małe zawodnienie wyrobisk wpływa także na małe zawilgocenie magazynowanego gazu, który przed wysłaniem do odbiorców musi zostać osuszony.

Zbiorniki niskociśnieniowe wymagać będą bardzo dużych objętości wyrobisk i pustek. Pomocne będą tutaj resztki węgla pozostawione w złożu. Ich właściwości sorpcyjne znacząco podnoszą pojemność magazynu niskociśnieniowego. Zdolność sorpcyjna 1 Mg czystej substancji węglowej (csw) może wynosić do 20 m<sup>3</sup> metanu [35].

Badania otoczenia zbiorników niskociśnieniowych mają charakter makroskopowy. Sprowadzają się do określenia:

- rodzaju skał w nadkładzie (stanowiących nieprzepuszczalną barierę),
- zasięgu pionowego strefy zawału chaotycznego,
- warunków hydrogeologicznych i tektonicznych,
- objętości pustek, ilości pozostałego w złożu węgla oraz jego pojemności sorpcyjnej,
- ilości wyrobisk i otworów wiertniczych mogących stanowić połączenie z powierzchnią i innymi kopalniami,
- stanu obudowy szybów i wyrobisk.

## **Zbiorniki wysokociśnieniowe**

Adaptacja podziemnych wyrobisk na zbiorniki wysokociśnieniowe wymaga innego zakresu badań i analiz geotechnicznych. O ile w przypadku zbiorników niskociśnieniowych, kluczowe znaczenie mają aspekty makrogeotechniczne, w przypadku magazynowania wysokociśnieniowego na znaczeniu zyskują geomechaniczne właściwości skał bezpośrednio otaczające przestrzeń przeznaczoną na magazyn podziemny. Magazynowanie wysokociśnieniowe to gaz sprężony pod ciśnieniem rzędu kilku do nawet kilkudziesięciu MPa. Ciśnienie rozpatrywane dla wysokociśnieniowego zbiornika w skałach podłoża krystalicznego kopalni Nowa Ruda przewidywano na 2-10 MPa (20-100 barów), zaś uszczelnionego zbiornika LRC w Szwecji to 20-30 MPa (200 barów).

Do podstawowych badań geomechanicznych skał otaczających dla zbiorników wysokociśnieniowych zaliczyć należy analizy:

- wytrzymałości na ściskanie,
- modułów odkształcenia i sprężystości,
- rozmakalności,
- orientacji i zagęszczenia szczelin,
- odkształcalności górotworu w układzie płaskim i radialnym,
- przepuszczalności gazowej,
- obecności pustek w najbliższym otoczeniu wyrobisk.

W zbiornikach wysokociśnieniowych, szczególnie izolowanych (LRC - Lined Rock Caverns), kwestie makrogeotechniczne nie są już kluczowe dla projektowania tego typu magazynów gazu. Odpada bowiem szereg kwestii, takich jak szczelność nadkładu, warunki hydrogeologiczne, objętość pustek oraz ilość i właściwości sorpcyjne pozostawionego w złożu węgla.

## **Porównanie cech zbiorników nisko- i wysokociśnieniowych**

W zależności od uwarunkowań geologicznych oraz wyników analizy wymienionych wyżej czynników, podejmowana jest decyzja o rodzaju i wielkości zbiornika oraz ciśnieniu roboczym. Magazyny nisko- i wysokociśnieniowe charakteryzują się szeregiem specyficznych cech, mających wpływ na ich użytkowanie. Podstawowe cechy zbiorników niskociśnieniowych to [32]:

- duże objętości magazynowe, rzędu kilku do kilkunastu mln m<sup>3</sup>,
- duża objętość gazu buforowego (ang. cushion gas),
- niskie ciśnienia robocze (do 2 MPa),
- niestabilność i nieprzewidywalność magazynu w czasie, z uwagi na zróżnicowany charakter pustek magazynowych,
- interakcje magazynowanego gazu z otoczeniem, w tym skałami i wodami podziemnymi,
- straty oraz zanieczyszczenia magazynowanego gazu.

Interakcje magazynowanego gazu ze środowiskiem otaczającym skutkować mogą zanieczyszczeniem i zawilgoceniem magazynowanego gazu, który będzie wymagać oczyszczania oraz osuszania przed ponownym skierowaniem do sieci gazowniczej. Interakcje w dłuższej perspektywie skutkować mogą również zmianami strukturalnymi wewnątrz zbiornika, w tym wtórną krystalizacją minerałów. Efektem może być utrata przepuszczalności niektórych partii górotworu, a tym samym zmniejszenie objętości zbiornika w czasie. Pozytywnym czynnikiem może być natomiast węgiel pozostawiony w złożu. W przypadku magazynowania metanu/gazu ziemnego, pozostałości węgla w pokładzie mogą dać znaczące pojemności magazynowe. Kopalnia Anderlues w Belgii posiada złożę wyeksploatowane w ok. 40% (60% zasobów węgla pozostało w złożu). W utworzonym tam magazynie gazu, zaledwie 10% gazu magazynowana była w pustkach pogórnich. Pozostała część (90%) to magazynowanie gazu zaadsorbowanego. Przy pojemności magazynu rzędu 180-200 mln m<sup>3</sup> gazu, większość tej objętości sorbowana jest na węglu. Dzieje się to przy ciśnieniu zaledwie 0,18 – 0,35 MPa (1,8 – 3,5 bar) [32].

Charakterystyczne cechy zbiorników wysokociśnieniowych to [32]:

- małe objętości magazynowe (najwyżej kilkadziesiąt tysięcy m<sup>3</sup>),
- niewielka objętość gazu buforowego w stosunku do objętości magazynowanego gazu,
- wysokie ciśnienia robocze (do 30 MPa),
- duża stabilność i przewidywalność geomechaniczna magazynu,

- brak interakcji gazu, wody podziemnej i skał otaczających, ze względu na izolowany charakter zbiornika,
- brak zanieczyszczeń i strat gazu (ucieczek do górotworu).

Niewielka objętość zbiorników wysokociśnieniowych, ich regularny kształt oraz dodatkowe rozwiązania konstrukcyjne sprawiają, że zbiorniki tego typu są o wiele bardziej przewidywalne. Dodatkowo ich atutem jest często obecna warstwa izolacyjna, która sprawia, że magazynowany gaz nie ma żadnego kontaktu ze skałami otaczającymi oraz wodami podziemnymi. Sprawia to, że gaz odzyskiwany z takiego zbiornika jest czysty i suchy, co eliminuje energochłonne procesy oczyszczania i osuszania, które dodatkowo podnoszą koszty eksploatacji magazynu. Dodatkowym kosztem, który pojawić się może w przypadku zbiorników wysokociśnieniowych, jest konieczność użycia sprężarek do zatłaczania gazu do zbiornika. Ciśnienie robocze sieci gazowniczych wysokociśnieniowych wynosi ponad 1,6 MPa (oscyluje w granicach 2,2 – 4,8 MPa) [36]. Zakładając magazynowanie w przedziale tych ciśnień, gaz do zbiornika można właczać, wykorzystując ciśnienie panujące w sieci gazowniczej. Wiąże się to jednak z ograniczeniem pojemności takiego magazynu. Magazynowanie przy wyższych ciśnieniach powoduje konieczność zastosowania stacji kompresorów do zatłaczania gazu do zbiornika, co podnosi koszty jego eksploatacji. Porównanie podstawowych parametrów i cech zbiorników nisko- i wysokociśnieniowych przedstawiono w tabeli 3.5.

Zestawienie podstawowych parametrów i cech podziemnych nisko- i wysokociśnieniowych zbiorników gazowych.

Cecha	Zbiornik niskociśnieniowy	Zbiornik wysokociśnieniowy
Konstrukcja, kształt magazynu	kształt zbiornika nieregularny i zmienny, zależny od rodzaju adaptowanych wyrobisk	zazwyczaj o kształcie walcowym (usytuowanym wertykalnie lub horyzontalnie)
Izolacja	brak izolacji pomiędzy zbiornikiem a skałami otaczającymi	objętość magazynowa odizolowana warstwą uszczelniającą
Interakcje gazu z otoczeniem	tak	nie
Zanieczyszczenia gazu	możliwe	niemożliwe przy poprawnym funkcjonowaniu instalacji
Dodatkowa pojemność sorpcyjna	tak	nie
Stabilność i przewidywalność geomechaniczna	niska	wysoka
Objętość magazynowa (pojemność geometryczna)	10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> (kilkanaście mln. m <sup>3</sup> )	10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> (kilkadziesiąt tys. m <sup>3</sup> )
Ciśnienie robocze	< 2 MPa	< 30 MPa
Możliwości magazynowe	100 mln m <sup>3</sup> gazu (NTP) (dla obj. zbiornika 10 mln m <sup>3</sup> przy ciśn. 1 MPa, bez sorpcji na węglu)	6 mln m <sup>3</sup> gazu (NTP) (dla obj. zbiornika 30 tys m <sup>3</sup> przy ciśn. 20 MPa)
Objętość gazu buforowego	duża	mała

### Doświadczenia w zakresie geomechaniki zbiorników podziemnych

Podstawowymi problemami geotechnicznymi, jakie napotyka się przy budowie podziemnych magazynów gazu, jest zachowanie stateczności wyrobisk oraz ucieczki gazu. Problemy takie zaobserwowano m.in. w testowym zbiorniku gazu na japońskiej wyspie Hokkaido, o kształcie poziomego walca o średnicy wewnętrznej 2,5 m i długości 27 m w tym długość robocza 16 m oraz korek wewnętrzny 2 m i zewnętrzny 9 m). Zbiornik ten wydrążono na głębokości 450 m w skałach karbonu węglonośnego (piaskowiec przewarstwiony mułowcem). Skały charakteryzują się wytrzymałością na ściszenie rzędu 20-50 MPa. Moduł odkształcenia wynosi 5-10 GPa w strefach niespękanych oraz 1-5 GPa w partiach spękanych. Zbiornik ten po wydrążeniu wyrównano betonem i uzbrojono tubingami segmentowymi. Testy wykonano przy ciśnieniu wynoszącym do 8 MPa. Wykonano również test szczelności za pomocą sprężonego powietrza o ciśnieniu 0,9 MPa [6].

Zaobserwowano niesymetryczną deformację wydrążonego zbiornika w poprzecznym przekroju wyrobiska. Największe odkształcenie zaobserwowano w części spągowej – wyniosło 23 mm. Deformacje na pozostałym obwodzie przekroju poprzecznego wyniosły 1-5 mm. Moduł odkształcenia uzyskany w testach wyniósł 4 GPa. Ubytki powietrza po 6 dobach (150 h) wyniosły 3,5%.

Podobne problemy związane z odkształceniami otaczającego górotworu napotkano również w magazynie LRC w Szwecji. W testowym tunelu o średnicy 4,4 m wystąpiły deformacje powierzchni skalnej rzędu 6 mm (przy ciśnieniu wewnątrz zbiornika 52 MPa). Przy ciśnieniu ok. 40 MPa zaobserwowano trzaski podczas ich stopniowego obciążania. Występowały także zmiany odkształceń podczas pracy cyklicznej zbiorników.

W obu przypadkach, wyniki uzyskane podczas badań na zbiornikach testowych, podłużyły do celów projektowych, a także zaowocowały zmodyfikowaniem metody oceny skał.

Krajowe doświadczenia związane z próbą uruchomienia podziemnego magazynu gazu (PMG) w dawnej kopalni Nowa Ruda wykazały szereg istotnych wyzwań inżynierskich, które muszą zostać rozwiązane na etapie zarówno projektowania, jak i wykonawstwa. Do najważniejszych z nich należą [32].

- regulacja głębokości spiętrzania wód podziemnych, w celu wytworzenia słupa wody uszczelniającego zbiornik,
- doszczelnienie zrobów,
- wyeliminowanie połączeń między wyrobiskami PMG a powierzchnią,
- wykonanie szczelnych tam ciśnieniowych w wyrobiskach zamykających PMG,
- likwidacja szybów z odpowiednim ich doszczelnieniem.

## **Bezpieczeństwo**

Poza szeregiem wymienionych zadań inżynierskich, istotne są również uwarunkowania geologiczne oraz geograficzne. Bowiem nie każda kopalnia będzie się nadawała do adaptacji na podziemny zbiornik gazu. Błędne wytypowanie kopalni przeznaczonej na PMG może nieść za sobą poważne konsekwencje związane z bezpieczeństwem. Na podstawie zagranicznych doświadczeń kopalni Anderlues w Belgii oraz Leyden w USA, przekształconych w PMG, wyróżniono najważniejsze kryteria przy doborze potencjalnych magazynów gazu [32]:



- przykrycie zbiornika (szczelny nadkład skalny w postaci łowców lub warstwa wodonośna o odpowiedniej grubości),
- mały dopływ wody, mała mineralizacja,
- odległość od innych zakładów górniczych.

Odległość od czynnych kopalń jest istotna, aby wyeliminować ryzyko przedarcia się gazu do wyrobisk górniczych sąsiadujących zakładów. Ma to znaczenie nie tylko ekonomiczne, związane ze stratami gazu, ale przede wszystkim związane z bezpieczeństwem ludzi pracujących w czynnych zakładach górniczych. Istotną kwestią jest także odległość od zabudowań powierzchniowych. W zbiornikach podziemnych, szczególnie niskociśnieniowych, może dochodzić do wycieków gazu przez naruszony pracami górniczymi nadkład lub źle zlikwidowane, bądź nieudokumentowane otwory wiertnicze. Gaz może przedostawać się na powierzchnię, stwarzając bezpośrednie zagrożenie dla osób przebywających w pobliżu. Sytuacje takie miały miejsce po likwidacji kopalń węgla kamiennego. Nieczynna kopalnia, ze względu na obecność metanu jako kopaliny towarzyszącej w złożu, staje się z czasem podziemnym magazynem gazu. Dzieje się tak za sprawą samoczynnego nagromadzenia metanu w wyrobiskach podziemnych, pochodzącego z pozostawionych w złożu pokładów węgla. Metan może przedostać się przez naruszony górotwór ku powierzchni i gromadzić np. w piwnicach budynków. Udokumentowano kilka tego typu zdarzeń na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego [7] Wrażliwe na wycieki są także zlikwidowane szyby i otwory wiertnicze.

Choć mowa jest tutaj o zbiornikach niekontrolowanych, zagrożenie takie towarzyszy także budowanym zbiornikom podziemnym. Jest to związane z ryzykiem uszkodzenia bezpośredniego otoczenia zbiornika poprzez niedostateczny odpór skał na ciśnienie panujące w zbiorniku podczas magazynowania gazu. Przekroczenie wytrzymałości skał niesie więc spore zagrożenie dla funkcjonowania magazynu gazu oraz bezpieczeństwa pracującej załogi oraz ludności w pobliżu. Zbyt duża oraz przede wszystkim nierównomierna odkształcalność powierzchni zbiornika również może skutkować jego rozszczelnieniem. Dotyczy to szczególnie izolowanych zbiorników wysokociśnieniowych, na zewnątrz których skały nie charakteryzują się naturalną izolacyjnością.

Poprawna ocena parametrów geomechanicznych skał oraz ogólnych aspektów geologicznych jest więc niezwykle ważna podczas projektowania tego typu obiektów. Nie

mniej ważny jest stały monitoring oraz okresowe przeglądy całości magazynu, zarówno infrastruktury, jak i otoczenia skalnego.

### **3.4. Materiały izolacyjne stosowane w geoinżynierii**

W górnictwie i geoinżynierii funkcjonuje wiele materiałów, mających za zadanie wzmocnienie bądź uszczelnienie wyrobisk. Najczęściej mają one formę płynnego medium, możliwego do natrysku na powierzchnie wyrobisk. Wśród najbardziej popularnych wyróżnia się torkret oraz TSL (ang. Thin Spray-on Liner) [37]. Torkrety są stosowane do wzmocniania lub rekonstrukcji obudowy. Mają formę płynnego zaczynu cementowego, aplikowanego na powierzchnię wyrobisk lub obudowy za pomocą sprężonego powietrza. Aplikowana warstwa ma zazwyczaj co najmniej kilka centymetrów grubości. Innym popularnym materiałem jest TSL. Jest to płynny materiał syntetyczny, aplikowany w formie cienkiej warstwy (3-5 mm). Materiał ten bazuje na polimerach syntetycznych, co czyni go dodatkowo mniej przepuszczalnym dla wody i gazów oraz bardziej odpornym na korozję oraz działanie sił dynamicznych w górotworze. TSL poza funkcją wytrzymałościową, może również pełnić funkcję izolacyjną, ze względu na homogeniczną strukturę, a co za tym idzie dużo niższe przepuszczalności w porównaniu z torkretem. Technologia ta rozwijana jest w górnictwie od lat 90. XX wieku. Wcześniej funkcjonowała już w inżynierii budowlanej jako natryskowe warstwy izolacyjne [38]. W górnictwie wdrożona została po raz pierwszy w kopalniach kanadyjskich. TSL bazował na początku na poliuretanie. Z czasem zostały rozwinięte inne rodzaje, bazujące na polimoczniku, lateksie, metakrylanie. Wdrożono także warianty hybrydowe syntetyczne (polimocznik/poliuretan) oraz hybrydowe mieszane, bazujące na polimerobetonach (cement/polimer). Porównanie torkretu oraz TSL zestawiono w tabeli 3.6 [37].

Tab.3.6

Zestawienie podstawowych parametrów i cech torkretu oraz TSL (Thin Spray-on Liner) [37].

Cecha	TSL (Thin Spray-on Liner)	Torkret
Baza	Polimer syntetyczny (poliuretan, polimocznik, lateks, metakrylan)	Cement, kruszywo
Ilość materiału	Mała (stosowana grubość: 3-5 mm)	Duża (stosowana grubość: co najmniej kilka centymetrów)
Spływ materiału z powierzchni (ang. rebound)	Niewielki (<5%)	Duży (<30%)
Szybkość wiązania	Kilkanaście minut (kilka godzin do uzyskania pełnej wytrzymałości)	Kilka godzin (kilkadziesiąt godzin do uzyskania pełnej wytrzymałości)
Struktura, domieszki	Homogeniczna, brak domieszek	Poligeniczna, obecność kruszywa
Wytrzymałość mechaniczna	Wytrzymałość na rozciąganie: 20-25 MPa, Odporny na działanie sił dynamicznych	Wytrzymałość na rozciąganie: 3 MPa, Podatny na uszkodzenia od sił dynamicznych
Odporność chemiczna	Odporny na korozję chemiczną i wodną	Podatny na korozję chemiczną i wodną
Właściwości izolacyjne	Niska przepuszczalność wody i gazów Przepuszczalność: $1 \cdot 10^{-8}$ mD 0,261 barrer [39] [badania własne]	Wysoka przepuszczalność wody i gazów Przepuszczalność: 0,03-0,3 mD [badania własne]
Inne	Dobre właściwości adhezyjne, Wysoki stopień odbicia światła (doświetlenie wyrobisk)	Powstają pory na styku torkretu i powierzchni

W technologii podziemnego magazynowania gazów w systemie LRC, stosowane są powszechnie warstwy uszczelniające z płyt ze stali nierdzewnej. Rozwiązanie takie zastosowano w Szwecji [4] oraz Korei Południowej [5]. W zbiorniku testowym przeznaczonym do magazynowania sprężonego powietrza (CAES) na japońskiej wyspie Hokkaido zastosowano jako izolację sam beton [6]. W Korei południowej dla magazynów CAES testowano również wykładziny z gumy butylowej oraz stali nierdzewnej [40]. Rozwiązanie zastosowane w Szwecji opisano już w rozdziale 3.2. Płyty zastosowane w zbiorniku w Szwecji miały grubość 12 mm. Ich wysoka masa własna, a co za tym idzie

również ich koszt, pociąga za sobą duże obciążenie finansowe dla całej inwestycji. Stal charakteryzuje się za to bardzo niską przepuszczalnością gazową, kilka rzędów wielkości niższą niż polimery syntetyczne. Szczegółowe dane na temat współczynników przepuszczalności gazowej stali zawarto w rozdziale 3.7 poświęconemu dotychczasowym badaniom nad przepuszczalnością i dyfuzją gazów.

### **3.5. Analiza kosztów przedsięwzięcia – koszty budowy magazynu LRC, koszty operacyjne magazynowania energii**

Koszty przedsięwzięcia są jednym z głównych czynników, decydujących o sukcesie przedsięwzięcia. Nawet, jeżeli technicznie jest ono wykonalne, jego wysokie koszty mogą przekreślić wykonalność projektu, lub odwlec go w czasie, kwalifikując jako projekt perspektywiczny, lecz przy innych warunkach makroekonomicznych.

Na koszty przedsięwzięcia związanego z podziemnym magazynowaniem energii składają się 2 podstawowe czynniki:

- koszt budowy magazynu podziemnego,
- koszt operacyjny magazynowania jednostki energii.

Koszty budowy będą kosztami inwestycyjnymi, poniesionymi jednorazowo. Koszty operacyjne będą zaś zawierały w sobie wszystkie koszty, jakie będzie generować pracujący magazyn. Będą to koszty zatrudnienia załogi, koszty serwisu i utrzymania obiektu oraz urządzeń, koszty energii potrzebnej do zasilania urządzeń itp.

Podziemny magazyn energii może również generować zyski. Będzie to różnica pomiędzy kosztem energii konwencjonalnej a kosztem energii alternatywnej, zmagazynowanej w obiekcie. Rozważając dochodowość takiego obiektu, należy wziąć pod uwagę również koszty wytworzenia nośnika energii – w tym przypadku wodoru. Zysk z magazynowania energii należałoby więc rozpatrywać kolektywnie wraz z kosztami jej wytworzenia. Koszt ten będzie jednak zależny od aktualnej, chwilowej sytuacji w krajowej sieci energetycznej. Najkorzystniejszym rozwiązaniem będzie zasilanie elektrolizy z nadwyżek energii, która ma najniższy koszt jednostkowy. Magazyn energii stanowi jednak swego rodzaju infrastrukturę strategiczną, więc sam generowany zysk nie będzie odgrywał tutaj

wiodącej roli. Niemniej, rozważając sens inwestycji w konkretny rodzaj magazynu energii, nakłady inwestycyjne jak i operacyjne są istotne dla wybrania najkorzystniejszej technologii. Rozpatrując magazynowanie energii w postaci wodoru, należy rozważyć dwie podstawowe opcje, które dają techniczne możliwości magazynowania energii w tej formie: są to wyrobiska izolowane (LRC) oraz kawerny solne. Najnowsze opracowanie [41]. porównuje koszty budowy oraz obsługi dwóch wymienionych technologii dla wodoru. W kosztach budowy wyróżniono 3 rodzaje kosztów:

- koszty podziemne,
  - drążenie wyrobisk,
  - warstwy izolacyjne,
  - obudowa, beton,
- koszty naziemne,
  - kompresory,
  - rurociągi i inna aparatura,
  - poduszka gazowa (ang. cushion gas),
- czynniki pozostałe
  - miernictwo,
  - badania geologiczne,
  - koszty administracyjne
  - przypadkowość,
  - utylizacja solanki.

Dla magazynów LRC czynnikami pozostałymi mogą być wszelkiego typu kwestie inżynierskie i miernicze, w tym także niemożliwe do przewidzenia na etapie projektowym oraz inne awarie wynikłe podczas budowy. W przypadku kawern solnych, na czynniki pozostałe w głównej mierze składa się koszt magazynowania oraz utylizacji solanki powstałej z ługowania kawerny.

Koszty budowy magazynu będą także zależne od założonego ciśnienia magazynowania gazu. Wraz ze wzrostem ciśnienia, w danej objętości geometrycznej zmagazynowane zostanie więcej gazu (w przeliczeniu na objętości STP lub NTP), stąd koszty budowy będą wypadały korzystniej wraz ze wzrostem ciśnienia magazynowania. Spadek kosztów nie przebiega jednak w sposób liniowy, a odwrotnie wykładniczy. Zbyt wysokie ciśnienie nie

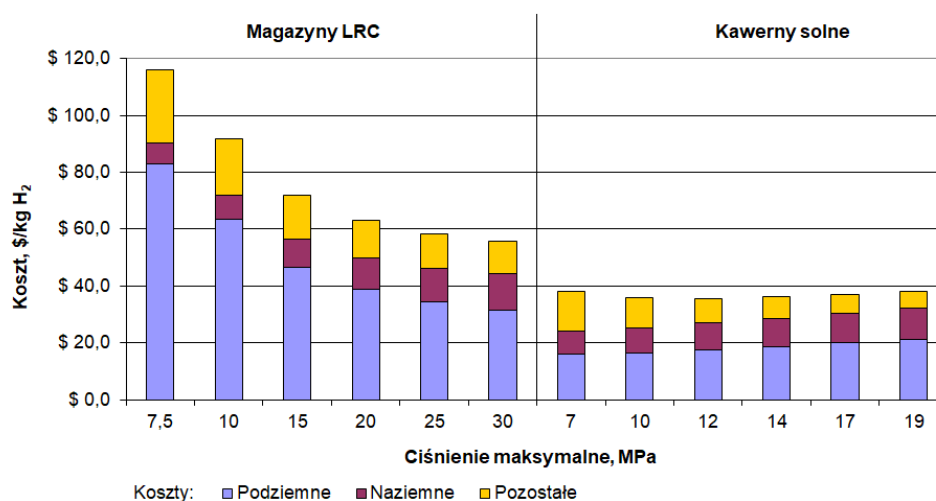
przekłada się w sposób liniowy na obniżenie kosztów, a generuje dodatkowe problemy technologiczne związane ze zbyt wysokim ciśnieniem roboczym.

Poniższe wykresy na rys. 3.16 i 3.17 pokazują graficzne zestawienie kosztów budowy odpowiednio dla omawianych 2 rodzajów magazynów wodoru, z podziałem na wymienione wcześniej rodzaje i podrodzaje kosztów [41]. Podane poniżej koszty dla magazynu LRC oszacowano dla następujących założeń

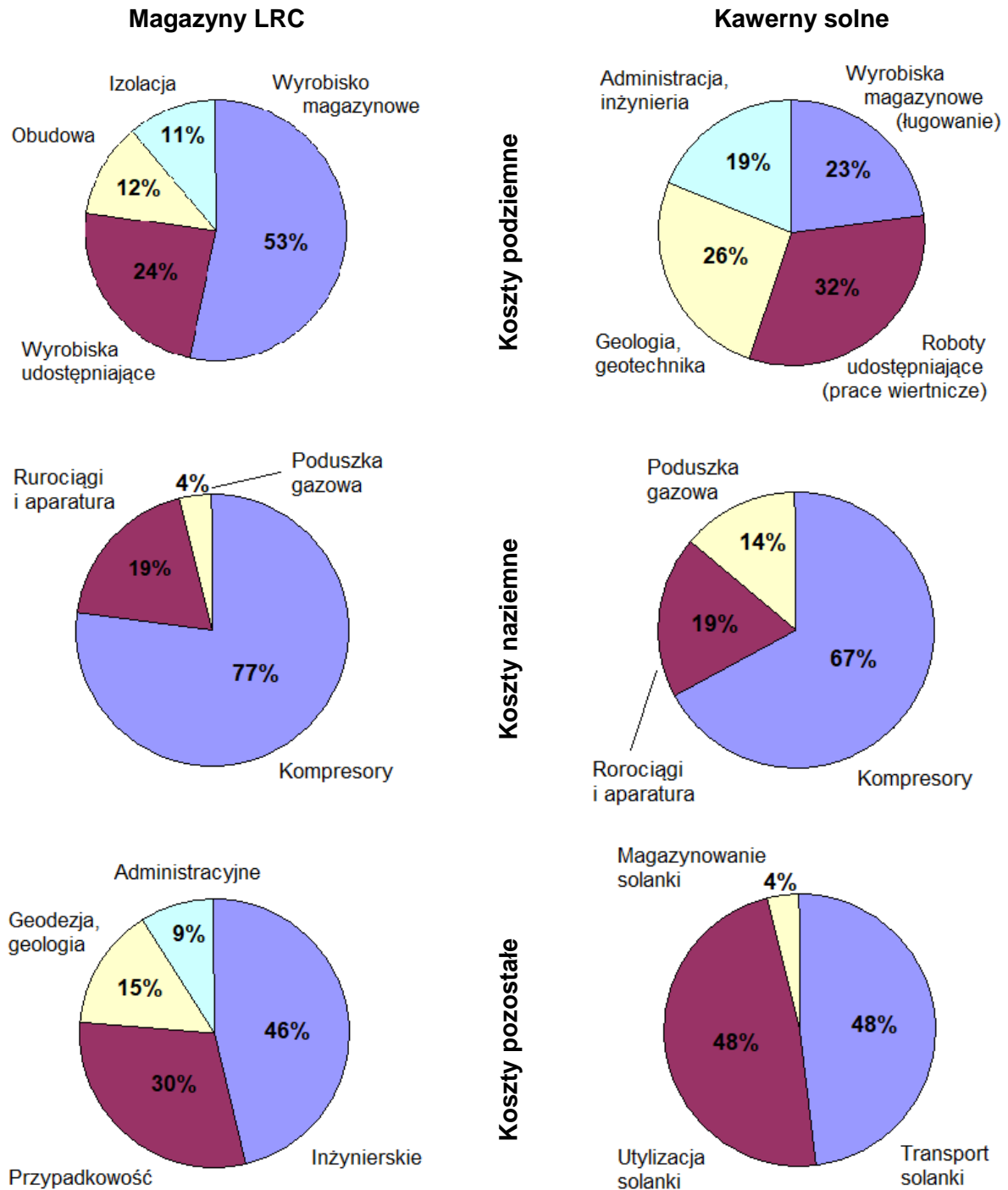
- 150 m nadkładu skalnego nad zbiornikiem,
- 15,0 MPa ciśnienia magazynowanego gazu,
- 10% poduszki gazowej,
- 800 m wyrobisk udostępniających,
- 15 mm izolacja ze stali miękkiej (ang. mild steel),
- 2 m warstwa betonu
- 1600 m rurociągów.

Dla oszacowania kosztów budowy magazynu wodoru w kawernie solnej, przyjęto następujące parametry [41]:

- 800 m nadkładu nad zbiornikiem,
- 12,0 MPa ciśnienia magazynowanego gazu,
- 30% poduszki gazowej,
- 80 000 m<sup>3</sup> uzyskanej solanki,
- 1600 m rurociągów.



Rys.3.16. Porównanie kosztów budowy magazynów LRC i magazynów w kawernach solnych dla różnych ciśnień roboczych [41].



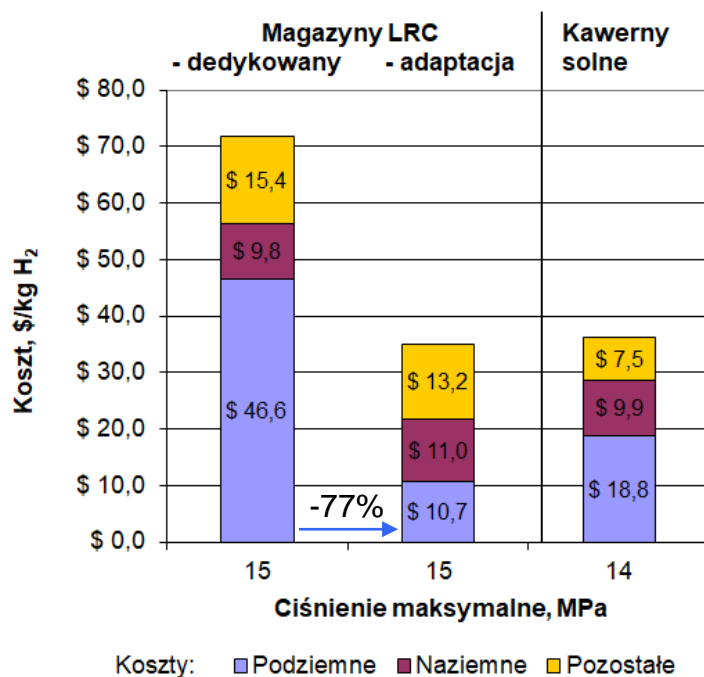
Rys.3.17. Porównanie kosztów budowy podziemnego magazynu energii z rozbiem na koszty szczegółowe [41].

W przypadku magazynowania wodoru w wyrobiskach izolowanych (LRC), koszty maleją w sposób zadowalający do ciśnienia rzędu 15 MPa. Dalsze obniżanie ciśnienia przekłada się na nieznaczące obniżenie kosztów (2-3/5 MPa) a dodatkowo niesie z sobą wyzwania technologiczne związane z wysokim ciśnieniem roboczym. Optymalnym ciśnieniem jest więc

próg 15 MPa (150 bar), dla którego szacowane koszty budowy magazynu LRC wynoszą ok. \$72 / kg H<sub>2</sub>.

Nieco inaczej wyglądają koszty budowy magazynu wodoru w kawernie solnej. Tutaj koszty maleją do ciśnienia 12 MPa. Spadek kosztów jest jednak nieporównywalnie mniejszy niż w przypadku LRC. Dalsze zwiększanie ciśnienia roboczego powoduje ponowny wzrost kosztów budowy. Optymalnym ciśnieniem jest 12 MPa, dla którego szacunkowy koszt budowy magazynu wynosi ok. \$35 / kg H<sub>2</sub>.

Warto zwrócić szczególną uwagę na udział kosztów podziemnych, a szczególnie kosztów drążenia wyrobiska magazynowego oraz wyrobisk udostępniających dla magazynów LRC. Koszty podziemne (dla ciśnienia 15 MPa) stanowią ok. 65% całkowitego kosztu budowy. Wykonanie wyrobisk udostępniających oraz magazynowego stanowią zaś łącznie ponad ¾ kosztów podziemnych. Adaptacja szybu górniczego (lub innych istniejących już wyrobisk likwidowanej kopalni) pozwala na redukcję kosztów podziemnych o 77%, co kształtuje koszty podziemne na poziomie \$10,7, zaś całkowite redukują się z \$72 do \$36. Zatem adaptacja istniejących już wyrobisk podziemnych pozwala na redukcję całkowitych kosztów budowy o co najmniej 50% (dla niższych ciśnień magazynowania oszczędność względna będzie jeszcze większa). Redukcję kosztów dzięki adaptacji istniejących wyrobisk oraz porównanie z kosztami budowy kawerny solnej przedstawia wykres na rysunku 3.18.



Rys.3.18. Porównanie kosztów budowy magazynu typu kawerna solna, LRC, oraz LRC w przypadku adaptacji istniejących już wyrobisk.



Koszty operacyjne samego składowania wodoru w różnych magazynach podziemnych również są zróżnicowane. W przypadku kawern solnych, magazynowanie 1 kg wodoru przez 1 dzień generuje koszty \$0,19 - \$0,27. Koszty te zależą w dużej mierze od kosztu składowania/utylizacji solanki. Podany zakres założony został dla kosztu magazynowania solanki \$0,1 – \$2,0 / baryłkę solanki (ok. 159 dm<sup>3</sup>). Koszty te zależą w dużej mierze od regulacji krajowych dotyczących sposobów oraz kosztów środowiskowych związanych ze składowaniem/utylizacją solanek [41].

W przypadku magazynów LRC, koszt jednostkowy magazynowania wynosi \$0,31 – \$0,43 / (1 kg H<sub>2</sub>/dzień). W przypadku magazynów LRC, koszt ten zależy od założonego ciśnienia magazynowania, które wynosi odpowiednio od 10,0 do 25,0 MPa. Optymalną wartością ciśnienia, zarówno dla kosztów budowy, jak i kosztów operacyjnych, to 15,0 MPa, dla której koszt jednostkowy magazynowania wodoru wynosi \$0,36 / (1 kg H<sub>2</sub>/1 dzień) [41]. Inne opracowanie [18]. mówi także o kosztach magazynowania wodoru w przeliczeniu na jednostkę zmagazynowanej energii (kWh). Koszt kształtuje się w granicach \$0,11 – \$0,42/kWh. Opracowanie to nie rozróżnia jednak rodzaju magazynu dla wodoru, a traktuje wodór zbiorczo w porównaniu z magazynami CAES oraz szczytowo – pompowymi. Możliwe jest ujednoczenie kosztów magazynowania wodoru do \$/kWh przy założeniu, że 1 kg wodoru ma energię ok. 30 kWh, zaś 1 euro kosztuje ok. 1,20 dolara (uproszczone założenie dla roku 2021). Zestawienie kosztów magazynowania dla różnych wariantów magazynowania energii pokazano w tabeli 3.7.

Tab.3.7

Zestawienie kosztów operacyjnych wielkoskalowego magazynowania energii [18], [41].

Rodzaj magazynu	Koszty magazynowania [\$/kWh]
Wodór [18]	0,11 – 0,42
• LRC [41]	0,24 – 0,33
• Kawerny [41]	0,14 – 0,22
Szczytowo – pompowe [18]	0,04 – 0,17
CAES [18]	0,04 – 0,72

### 3.6. Zjawisko dyfuzji wodoru

W technologii podziemnego magazynowania wodoru, kluczowym aspektem jest szczelność zbiorników. Podstawowym problemem jest wysoka zdolność wodoru do dyfuzji

przez bariery stałe, np. stal lub minerały [42]–[44]. Przenikanie cząsteczek wodoru następuje na poziomie zarówno strukturalnym (mikroszczeliny, mikropory), jak i molekularnym. Dzieje się to za sprawą niewielkich rozmiarów cząsteczki wodoru. Zjawisko dyfuzji powoduje problemy związane z wyciekami i stratami wodoru, a także korozją wodorową (ang. hydrogen embrittlement) stalowych elementów sieci przesyłowej [2] [42], [43]. Korozja wodorowa to zjawisko powodowane adsorpcją a następnie dysocjacją wodoru na powierzchni metalu (lub innych materiałów). Powoduje to utratę plastyczności metalu, czyli jego zdolności do odkształceń. Metal poddany korozji wodorowej staje się zatem kruchy i podatny na uszkodzenia mechaniczne [34]. Ponadto obecność wodoru sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, które zużywając wodór w procesach metabolicznych, również mogą powodować ubytki wodoru w magazynach podziemnych [45], [46].

Dyfuzja jest to proces rozprzestrzeniania się energii lub cząstek wynikający z chaotycznych zderzeń cząstek substancji dyfundującej pomiędzy sobą oraz cząsteczkami ośrodka otaczającego. Atomy są w nieustannym ruchu, a częstotliwość drgań może być różna (powyżej temperatury zera bezwzględnego). Stopniowe migrowanie atomów uzależnione jest od wystąpienia zjawiska przeskoku atomu. Może to nastąpić, gdy w sąsiedztwie atomu znajduje się wolna przestrzeń w sieci krystalicznej oraz atom posiada wystarczającą energię aktywacji. Dyfuzja może następować we wszystkich rodzajach ośrodków (gazach, cieczach, ciałach stałych).

Dwa podstawowe prawa, opisujące proces dyfuzji substancji, sformułował Adolf Fick. Pierwsze prawo dotyczy procesu dyfuzji, której strumień objętościowy nie zmienia się w czasie. Jest to prawo stosowane powszechnie w opisie procesu dyfuzji gazów przez ciała stałe, któremu poświęcona jest ta praca doktorska. Według pierwszego prawa Fick'a, w przestrzeni 1-wymiarowej (1 kierunek dyfuzji) strumień dyfuzji zależy od współczynnika dyfuzji  $D$  danego ośrodka (materiału), przez który dyfunduje substancja, stężenia substancji dyfundującej oraz odległości (pokonanej drogi). Prawo wyrażone jest w postaci wzoru (3.1)

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.1)$$

gdzie:

$J$  – strumień substancji, ilość dyfundującej substancji przez przekrój (1 kierunek dyfuzji) w jednostce czasu,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$D$  – współczynnik dyfuzji,  $m^2 \cdot s^{-1}$

$\phi$  – stężenie substancji,  $mol \cdot m^{-3}$

$x$  – odległość jaką pokonuje substancja,  $m$

W przypadku rozpatrywania dyfuzji w wielu wymiarach, należy posłużyć się dodatkowo operatorem gradientu ( $\nabla$ ). Pierwsze prawo Fick'a przyjmuje wtedy postać (3.2).

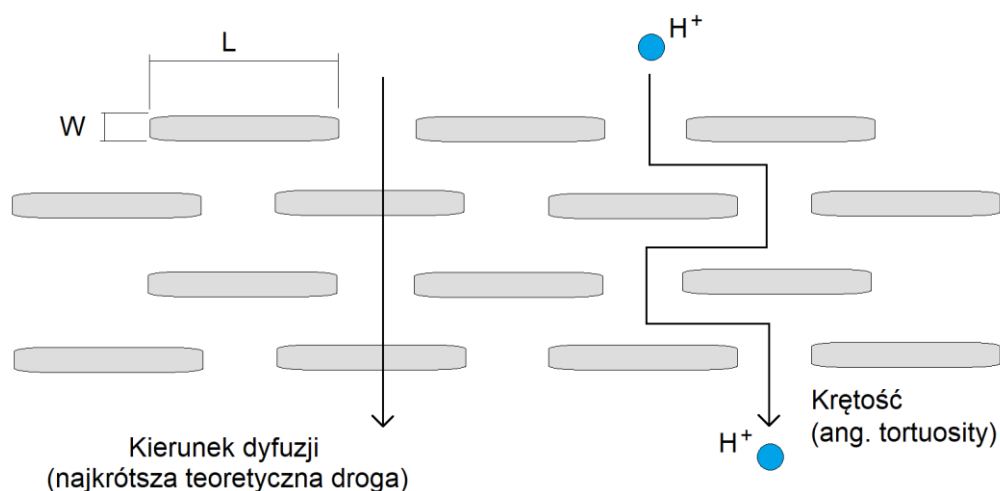
$$J = -D \cdot \nabla \cdot \Phi \quad (3.2)$$

Drugie prawo dyfuzji Fick'a opisuje zmianę stężenia dyfundującej substancji w czasie. Można go wyprowadzić z pierwszego prawa, uwzględniając prawo zachowania masy. Drugie prawo Fick'a przyjmuje postać (3.3)

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Drugie prawo Fick'a nie ma jednak zastosowania w analizie przepuszczalności membran oraz materiałów izolujących.

Odległość, jaką pokonuje cząsteczka dyfundującej substancji jest różna w zależności od ośrodka, w którym następuje dyfuzja. Występuje bowiem zjawisko tzw. krętości (ang. tortuosity). W materiałach niejednorodnych, odległość ta będzie większa niż najkrótsza droga potencjalnej dyfuzji. Dzieje się tak za sprawą zachowania się samej dyfundującej cząsteczki, która dąży do dyfuzji najłatwiejszą drogą, która nie zawsze oznaczać będzie drogę najkrótszą. W takich przypadkach współczynnik krętości będzie przyjmował wartości wyższe od 1 (stosunek rzeczywistej drogi migracji cząsteczki do najkrótszej drogi w linii prostej). Krętość występuje w ośrodkach niejednorodnych. W przypadku dyfuzji przez ośrodki jednorodne, rzeczywista droga migracji będzie pokrywała się z najkrótszą, a współczynnik krętości  $\tau$  będzie przyjmował wartość 1. Zasadę krętości pokazano schematycznie na rysunku 3.19.



Rys.3.19. Zjawisko krętości (ang. tortuosity), wpływające na długość drogi migracji cząstek gazu [47].

W przypadku dyfuzji przez ośrodki stałe, zjawisko przebiega w czterech etapach. W pierwszej kolejności następuje adsorpcja substancji dyfundującej na powierzchni ośrodka stałego, po niej następuje wnikanie substancji w ośrodek stały. Kolejnym etapem jest właściwa dyfuzja w ośrodku stałym. Gdy cząsteczka dotrze do jego końca, następuje desorpcja z powierzchni [47]. Proces ten opisywany jest zbiorczo przez współczynnik przenikalności  $K$ , przedstawiony we wzorze (3.4).

$$K = D * S \quad (3.4)$$

gdzie:

$K$  – współczynnik przenikalności,  $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$D$  – współczynnik dyfuzji,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$S$  – współczynnik wnikania (ang. solubility),  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$

Penetracja cząsteczek wodoru przez materiały izolacyjne może mieć różny charakter. Istnieje kilka mechanizmów dyfuzji cząsteczek przez ciała stałe [48], [49]:

- dyfuzja sieciowa (przez struktury doskonałe, bez defektów),
- dyfuzja objętościowa (przez struktury z dyslokacjami)
- dyfuzja rurowa – wzdłuż dyslokacji (rodzaj odmiany dyfuzji objętościowej),
- dyfuzja po powierzchniach międzyziarnowych,
- dyfuzja powierzchniowa (po powierzchni swobodnej kryształu)

## Dyfuzja sieciowa

Dyfuzja sieciowa ma miejsce w przypadku materiałów o idealnej strukturze oraz sieci krystalicznej. Występuje ona zazwyczaj w wysokich temperaturach, przekraczających  $\frac{1}{2}$  temperatury topnienia substancji (temperatura Tamman'a) [49]. Zjawisko dyfuzji jest więc możliwe nawet przez nienaruszoną strukturę bariery. Przykładem mogą być badania prowadzone w obszarze dyfuzji wodoru oraz tlenu przez różne minerały [44]. Wyniki badań, przedstawione w tabeli 3.8 pokazują, że skłonność do dyfundowania wodoru przez minerały jest o kilka rzędów wyższa, niż w przypadku tlenu. Badania te prowadzone były przy stosunkowo wysokich temperaturach, dochodzących do 2000 °K. Widoczny jest wyraźnie wzrost stopnia dyfuzji wodoru wraz ze wzrostem temperatury, o czym mówią również inne źródła [50]. Ma to związek z przekroczeniem lub zbliżaniem się do temperatury Tamman'a, a także wyższą energią i częstotliwością drgań atomów. Te uwarunkowania potwierdzają dyfuzję sieciową zachodzącą w przypadku minerałów. W takim przypadku może też następować dyfuzja powierzchniowa.

Tab.3.8

Dyfuzja wodoru i tlenu przez wybrane minerały [44].

Minerał	Dyfuzja [m <sup>2</sup> /s]	Wodór	Zakres temperatur [°K]
		Tlen	
Kwarc	1*10 <sup>-10</sup> - 1*10 <sup>-13</sup>		900 - 700
	1*10 <sup>-17</sup> - 1*10 <sup>-25</sup>		1400 - 700
Skalenie	1*10 <sup>-11</sup> - 1*10 <sup>-15</sup>		1000 - 500
	1*10 <sup>-16</sup> - 1*10 <sup>-21</sup>		1600 - 600
Oliwiny	1*10 <sup>-9</sup> - 1*10 <sup>-14</sup>		1000 - 700
	1*10 <sup>-16</sup> - 1*10 <sup>-20</sup>		1800 - 1100
Pirokseny	1*10 <sup>-10</sup> - 1*10 <sup>-16</sup>		1000 - 600
	1*10 <sup>-16</sup> - 1*10 <sup>-22</sup>		1800 - 1000
Amfibole i miki	1*10 <sup>-13</sup> - 1*10 <sup>-17</sup>		1100 - 600
	1*10 <sup>-16</sup> - 1*10 <sup>-21</sup>		1100 - 700

Dyfuzja sieciowa może przebiegać na wiele różnych sposobów. Można wymienić wśród nich mechanizm [49]:

- podwójnej wymiany,

- pierścieniowy,
- wakancyjny,
- relaksacyjny,
- międzywęzłowy (prosty oraz z wypieraniem)
- rezonansowy,
- spiętrzania,
- dyfuzji wstępującej.

Czynnikami wpływającymi na szybkość dyfuzji sieciowej są:

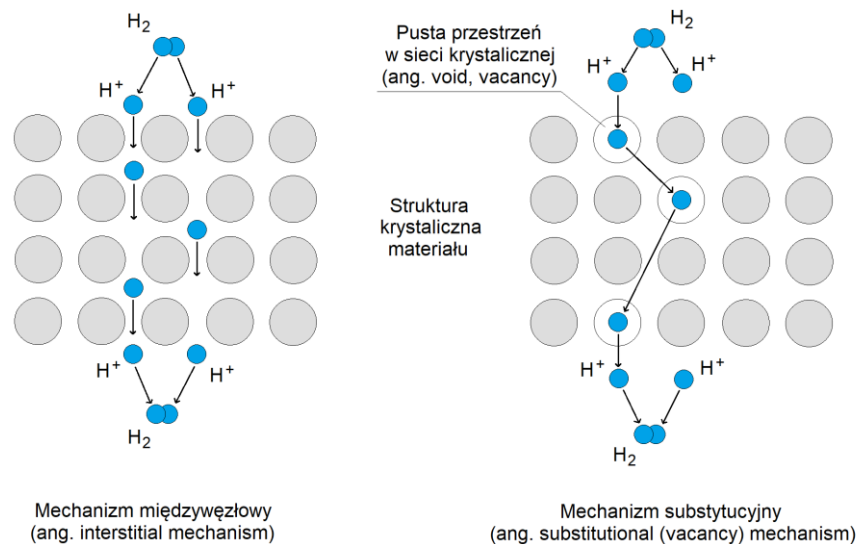
- temperatura – jej wzrost powoduje zwiększenie energii i częstotliwości drgań atomów, co powoduje wzrost zdolności atomów do przeskoku,
- gęstość defektów – szybkość dyfuzji rośnie wraz z ich stężeniem,
- ciśnienie - wzrost ciśnienia wewnątrz materiału powoduje zagęszczenie jego struktury i obniżenie prędkości dyfuzji (ang. hydrostatic compression effect [51]). Szybkość dyfuzji gazu przez ciało stałe będzie natomiast wzrastać wraz ze wzrostem ciśnienia gazu.

Proces dyfuzji wodoru przez bariery stałe, opisany w [50], wskazuje na 2 dominujące mechanizmy dla wodoru:

- mechanizm międzywęzłowy (ang. interstitial mechanism),
- mechanizm wakancyjny (substytucyjny) (ang. substitutional (vacancy) mechanism).

Wiele materiałów, w tym metale, posiadają uporządkowaną siatkę krystaliczną. W pewnych warunkach, cząsteczka wodoru może ulec rozpadowi na 2 jony ( $H_2 \rightarrow H^+ + H^+$ ). Jon wodorowy ma na tyle mały rozmiar, że może przemieszczać się w przestrzeniach międzycząsteczkowych sieci krystalicznej. Podobny mechanizm następuje, gdy przestrzenie międzyporowe w materiale (np. w strukturze betonu) są na tyle duże że cząsteczki gazu poruszają się w nich, przenikając przez materiał. Tutaj jednak mowa jest o skali molekularnej. Drugim mechanizmem jest migracja wodoru poprzez zjawisko wymiany jonowej. W tym przypadku jony wodorowe powstałe z rozpadu cząsteczki wodoru mogą wnikać w strukturę

krystaliczną w miejsca, gdzie brak jest atomu (ang. void, vacancy). Zjawisko to może także następować wskutek wymiany wolnego atomu wodoru z atomem wodoru w strukturze materiału, np. uwodnionych składników betonu. Schemat obu mechanizmów przedstawiony został na rysunku 3.20 [50].



Rys.3.20. Schemat dyfuzji sieciowej wodoru: międzywęzłowej oraz substytucyjnej [50].

### Dyfuzja wzdłuż dróg łatwej dyfuzji

Drugim istotnym mechanizmem dyfuzji przez ciała stałe jest dyfuzja wzdłuż dróg łatwej dyfuzji (poprzez dyslokacje). Dyslokacją nazywamy defekt liniowy w materiale, który wywołuje pole naprężeń rozciągających. W wyniku tego w materiale tworzą się obszary rozszerzone (tzw. rury dyslokacyjne), przez które atomy gazu mogą przenikać znacznie łatwiej, niż przez sieć o doskonałej strukturze. Opisanie dyslokacje tworzą się już w niskich zakresach temperatur. Jest to, poza dyfuzją sieciową, główny mechanizm dyfuzji wodoru przez polimery syntetyczne.

W zbiornikach podziemnych panujące temperatury uzależnione będą jedynie od ciepła pochodzącego od górotworu oraz wysokiego ciśnienia gazu. Będą to wartości o wiele niższe niż temperatury Tamman'a, stąd udział dyfuzji sieciowej nie będzie dominujący, choć również może mieć miejsce. Czynnikiem wzmagającym proces dyfuzji przez izolację będzie wysokie ciśnienie gazu panujące w zbiornikach podziemnych. Daje to przesłanki do tego, że zachodzące procesy dyfuzji będą miały charakter dyfuzji wzdłuż dróg łatwej dyfuzji (przez dyslokacje).

## **Dyfuzja po powierzchniach międzyziarnowych**

Tego rodzaju dyfuzja ma miejsce na granicy ziaren materiału, która stanowi defekt materiału. Gęstość ułożenia atomów na takich powierzchniach jest znacznie mniejsza niż w sieci krystalicznej. Wraz ze wzrostem energii granicy (stopnia niedopasowania atomów) spada energia aktywacji procesu dyfuzji, a co za tym idzie jej tempo wzrasta. Dyfuzja po powierzchniach międzyziarnowych (po granicach ziaren) będzie dominującym mechanizmem dyfuzji w materiałach heterogenicznych, takich jak betony. Składają się one z wielu drobnych ziaren, zaś ich połączenia w żadnym razie nie są doskonałe pod względem krystalicznym i molekularnym. Powoduje to obecność znacznej ilości defektów w strukturze betonu a tym samym ich zróżnicowaną, ale wyraźną przepuszczalność gazową.

## **3.7. Dotychczasowe badania nad przepuszczalnością i dyfuzją gazów**

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat wielu badaczy prowadziło prace eksperymentalne nad przepuszczalnością gazową materiałów syntetycznych. Prace dotyczyły wielu rodzajów gazów, takich jak wodór, metan, dwutlenek węgla, hel, azot oraz gazy szlachetne. Badaniom poddany był szeroki wachlarz polimerów syntetycznych, m.in. PET, PVC, LDPE, HDPE, żywice, guma, neopren, silikon. Badane były różne konfiguracje gaz – materiał. Bardzo nieliczne publikacje dotyczą dyfuzji wodoru przez żywice epoksydowe [52]–[54] i poliuretany. Badano natomiast szeroko przenikalność wodoru przez inne materiały syntetyczne, m.in. PET, PVC, PVDC, LDPE, HDPE, polipropylen, guma, neopren, silikon. Przepuszczalność wymienionych materiałów, w tym także poliuretanu [55] oraz żywicy epoksydowej [56] przeanalizowano również dla helu oraz dwutlenku węgla [51], [57]–[63]. Przenikalność dwutlenku węgla badano również dla takich materiałów, jak: amina epoksydowa, poliester winylu, żywica poliestrowa, nylon [64]–[67]. Żwicę poliestrową, poliuretan LDPE, HDPE oraz szereg innych polimerów poddano analizie przepuszczalności również dla metanu [53], [55], [68]. Analizowano także przepuszczalność bardziej popularnych polimerów dla tlenu oraz pary wodnej [69].

Przeprowadzono także analizy przenikalności gazów szlachetnych, takich jak:

- argon (żywica epoksydowa, poliester winylu, LDPE, HDPE, PVC, guma) [59], [62], [65], [70],
- radon (żywica epoksydowa, PVC, LDPE) [70], [71],



- krypton (żywica epoksydowa, poliester winylu, PVC, LDPE) [65], [70], [71].

Tabela 3.9 przedstawia przepuszczalności wybranych polimerów syntetycznych dla wybranych gazów.

Tab.3.9

Literaturowe przepuszczalności gazowe polimerów [72].

Rodzaj polimeru	Przepuszczalność gazowa Barrer ((cm <sup>3</sup> STP*cm*cm <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> *cmHg <sup>-1</sup> )*10 <sup>-10</sup> )				Źródło
	H <sub>2</sub>	He	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
<b>Polimery termoplastyczne</b>					
Politereftalan etylenu (PET)	0,39-0,82	3,16	-	0,07-0,30 (0,153)	[57]–[61], [66], [67], [69], [73]
Polichlorek winylu (PVC)	1,38-8,89	2,05-9,73	-	0,12-0,30 1,60 (1,0)	[57]–[60], [66], [69], [71], [74]
Polichlorek winylidenu (PVDC)	4,75	0,31	-	0,024-0,036 (0,029)	[58], [59], [61], [69]
Polietylen małej gęstości (LDPE)	10,0	6,70-8,53	5,733	6,0-29,33 (35,2)	[58], [59], [62], [66], [68], [69], [71], [75]
Polietylen dużej gęstości (HDPE)	2,34-3,70	1,14-2,53	0,863-1,227	0,36-7,33 (3,5)	[57]–[60], [66], [68], [69], [76]
<b>Polimery termoutwardzalne</b>					
Żywica epoksydowa	1,07	0,32	-	-	[52], [77]
Żywica poliestrowa	10,40-27,10	-	0,365-1,390	6,91-22,2	[53]
<b>Polimery elastyczne</b>					
Guma naturalna	45,0-48,0	29,0	-	100,0-153,0	[57], [59], [61], [78]
Guma butylowa	7,20	8,38	-	5,16	[59]
Neopren	13,60	-	-	25,80	[59]
Silikon	269,80	-	-	-	[58]

Wykonano również badania przepuszczalności wodorowej stali nierdzewnej [79], [80]. Współczynnik przepuszczalności wodoru wyniósł dla stali typu 316SS  $4,640 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>3</sup>STP\*cm\*cm<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>\*cmHg<sup>-1</sup> ( $4,640 \cdot 10^{-7}$  Barrer). Dla stali nierdzewnej typu 316L wyznaczono również współczynnik dyfuzji D o wartości  $1,4 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s [79]. Inna publikacja wskazuje na przepuszczalność wodorową stali w granicach  $10^{-13}$  –  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s [81]. Wyniki te przedstawiono dodatkowo razem z wynikami polimerów syntetycznych w rozdziale 6.2 oraz 6.4, w celu możliwości ich łatwego porównania z innymi materiałami badanymi w tej pracy.

Interesujące badania przeprowadzono również nad dyfuzją wodoru przez stal węglową powlekaną warstwą żywicy epoksydowej modyfikowanej polianiliną [82]. Uzyskano współczynnik przepuszczalności wodoru rzędu  $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## **4. Koncepcja magazynowania mieszanek wodorowo – metanowych w wyrobiskach podziemnych**

Magazynowanie energii w postaci wodoru nadal stanowi duże wyzwanie dla nauki oraz inżynierii. Wszystkie wymienione w rozdziale 3.2 rodzaje zbiorników podziemnych są brane pod uwagę również dla magazynowania wodoru [3]. Obecnie wszystkie podziemne magazyny wodoru bazują na kawernach solnych. Takie instalacje funkcjonują w Ameryce Północnej oraz Europie [23], [26]. Magazynowanie wodoru w kawernach solnych jest obecnie najlepiej przetestowaną i najbezpieczniejszą formą podziemnego magazynowania tego gazu. Jest to możliwe dzięki wyjątkowym właściwościom izolującym minerałów soli. To rozwiązanie obarczone jest jednak również wadami. Przede wszystkim możliwość wykorzystania kawern solnych uzależniona jest od obecności struktur solnych w geologii podłoża. Brak kawern w strukturach solnych, pochodzących z podziemnej lub otworowej eksploatacji soli, wymaga ich wykonania poprzez prace wiertnicze i ługujące. Może to pochłonąć nawet do 40% wartości budowy tego typu magazynu. Pozostała część kosztów to urządzenia i infrastruktura powierzchniowa oraz koszty administracyjne, projektowe i inżynierskie [24], [25], [41]. Sam minerał soli również posiada defekty, obniżające jego właściwości izolacyjne. Defekty te wynikają zarówno z prowadzonych prac geoinżynierskich lub wydobywczych, jak i samej genezy minerału. Sól ma także duże predyspozycje do zjawiska płynięcia, co komplikuje użytkowanie takich magazynów od strony geomechanicznej.

Jedną z możliwości rozwoju technologii magazynowania wodoru, a co za tym idzie także energetyki odnawialnej, jest adaptacja wyrobisk podziemnych do celów magazynowania wodoru. Istnieje możliwość wykonania dedykowanych wyrobisk podziemnych, lub adaptacja podziemnych wyrobisk górniczych nieczynnych kopalń. Takie możliwości były sugerowane przez kilka ośrodków badawczych [3]. Rozwiązanie to byłoby ogromną szansą dla regionów górniczych i pogórniczych. Proces likwidacji kopalń, w których wyczerpane zostały zasoby bilansowe, zawsze związany jest z ogromnymi kosztami, a także

wyzwaniami inżynierskimi, środowiskowymi i społecznymi. Górnictwo często jest głównym źródłem utrzymania wielu mieszkańców. Możliwość adaptacji likwidowanej bądź nieczynnej kopalni w podziemny magazyn wodoru jest szansą na rozwój energetyki odnawialnej, co przełożyłoby się na wzrost efektywności i sprawności OZE za sprawą możliwości magazynowania nadwyżek energii i ich późniejszego wykorzystania. To także szansa dla regionu, w którym taki magazyn mógłby powstać. Infrastruktura powierzchniowa kopalni, taka jak budynki powierzchniowe, gazociągi, linie elektroenergetyczne i kolejowe mogłyby zostać ponownie wykorzystane w nowej funkcji, jaką spełniałby obiekt pogórnicy. Byłoby to częściowym rozwiązaniem kosztownej i uciążliwej rewitalizacji terenów pokopalnianych, a także dało impuls dalszemu rozwojowi przemysłowemu regionu.

Wykorzystanie podziemnych wyrobisk nieczynnych kopalń do celów magazynowania gazów wiąże się z szeregiem prac adaptacyjnych. Choć istnieją doświadczenia w magazynowaniu gazu ziemnego w wyrobiskach przekształconych z podziemnych nieczynnych kopalń, to wykorzystanie ich dla magazynowania mieszanek wodorowo – metanowych ma inną specyfikę. Istnieje szereg aspektów inżynierskich i technicznych, wymagających jeszcze wielu badań i analiz. Oczywiście nie jest konieczne wykorzystanie wyrobisk pokopalnianych. Istnieje możliwość drążenia wyrobisk dedykowanych do budowy magazynu podziemnego, tak jak w przypadku magazynu gazu funkcjonującego w Szwecji [4]. Podniesie to koszty całego projektu, ale z drugiej strony dedykowane pod magazyn wyrobisko pozbawione będzie problemów, które mogą generować adaptowane wyrobiska pokopalniane, w tym również naruszony pracami górniczymi górotwór w sąsiedztwie takich wyrobisk.

Największym problemem geoinżynierskim wydaje się być właśnie stan obudowy oraz górotworu w bezpośrednim sąsiedztwie szybu. Podstawowym założeniem magazynów LRC jest pełne przenoszenie obciążeń wynikających z ciśnienia gazu wewnątrz zbiornika, na otaczający górotwór. Jak wiadomo, beton ma bardzo niewielką wytrzymałość na rozciąganie. Szyby górnicze projektowane są z kolei na przenoszenie obciążeń pochodzących z górotworu, a nie z wnętrza szybu, w czym pomaga również owalny przekrój tego wyrobiska. W przypadku sił działających od wewnątrz, jest to kompletnie nieprzydatne, a całość naprężeń skupiona zostanie na górotworze za obudową. Stąd najważniejszą kwestią geoinżynierską jest stan obudowy, idealne przyleganie obudowy do skał otaczających, a także sam rodzaj skał otaczających obudowę szybu. Bardzo dobre przyleganie obudowy do górotworu oraz brak pustek za obudową szybu umożliwi przeniesienie obciążenia z wewnątrz zbiornika na

górotwór oraz zapobiegnie siłom rozrywającym w obudowie. Prace adaptacyjne wiązałyby się więc ze znacznym nakładem prac badawczych związanych ze stanem obudowy i górotworu za obudową. Wymagane byłyby również prace remontowe w postaci wypełniania stwierdzonych pustek za obudową, jak również remont i wzmocnienie samej obudowy. Są to zagadnienia geotechniczne i budowlane, którym nie jest poświęcona ta praca. Należy jednak mieć świadomość, że stan górotworu oraz obudowy szybu będą w sposób bezpośredni warunkować możliwość wykorzystania tego wyrobiska do celów adaptacji na magazyn energii.

Wykorzystanie wodoru jako nośnika energii wiąże się z pewnymi problemami technicznymi, a także bezpieczeństwem. Wodór ma szeroką granicę stężeń wybuchowości w powietrzu, która wynosi od 15% do 63,5% wodoru. Gaz ten charakteryzuje się bardzo niską energią potrzebną do zapłonu, wynoszącą 0,011 – 0,020 mJ [83]. Wartości te są o rząd wielkości niższe, niż dla metanu. Wybrane parametry wodoru oraz metanu zestawiono w tabeli 4.1. Wodór jest gazem bardzo podatnym na zapłon i detonację w postaci mieszanki z powietrzem. Tego typu niebezpieczne warunki mogą wystąpić podczas sytuacji awaryjnych, np. niekontrolowanych wycieków wodoru do atmosfery. Przy tak niskiej energii zapłonu, wodór ma zdolność do ulegania zapłonowi dyfuzyjnemu [84]. Infrastruktura towarzysząca magazynowi wodoru musi więc spełniać wysokie standardy bezpieczeństwa i być wysoce niezawodna.

Tab.4.1

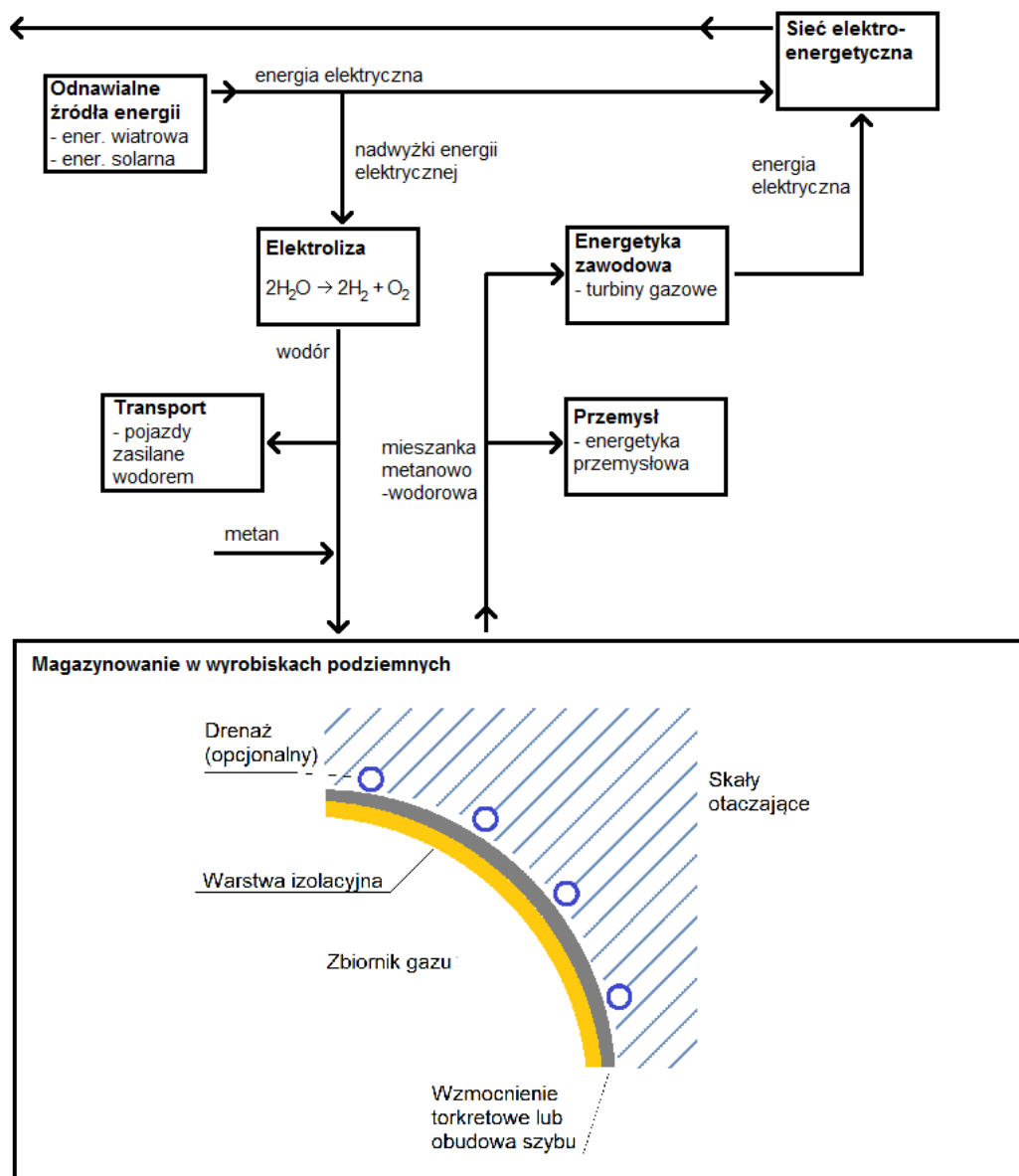
Właściwości wybuchowe i energetyczne wodoru i metanu [83].

Parametr	Wodór (H <sub>2</sub> )	Metan (CH <sub>4</sub> )
Dolna granica wybuchowości w powietrzu, %	15,0	4,1
Górna granica wybuchowości w powietrzu, %	63,5	15,4
Temperatura samozapłonu, °C	580	650
Minimalna energia zapłonu, mJ	0,011-0,020	0,28-0,47
Wartość opałowa, MJ/kg	120,0 (11,0 MJ/m <sup>3</sup> NTP)	50,0 (36,0 MJ/m <sup>3</sup> NTP)
Wartość opałowa, kWh/kg	33,0 (3,0 kWh/m <sup>3</sup> NTP)	3,9

NTP – warunki normalne: ciśnienie 1 atm, temperatura 20 °C, (ang. Normal Temperature and Pressure)

Oprócz względów bezpieczeństwa, magazynowanie wodoru w wyrobiskach podziemnych stawia także szereg wyzwań technologicznych. W omawianej koncepcyjnej technologii, jaką jest wykorzystanie do magazynowania wodoru nieczynnych wyrobisk

górnictwych, szczelność zbiorników jest kluczowym aspektem technicznym. W celu adaptacji wyrobiska górnictwego do magazynowania wodoru, niezbędne będzie jego odpowiednie uszczelnienie. Kluczowe są powierzchnie wewnętrzne wyrobisk (ociosy, strop oraz spąg, w zależności od orientacji wyrobiska), a także wloty do wyrobiska. Przynajmniej jeden z nich musi być dodatkowo uzbrojony w odpowiednią armaturę gazową. Poglądowy schemat technologii Power-to-Gas, w tym produkcja wodoru z nadwyżek energetycznych, koncepcja jego magazynowania oraz wtórnego wykorzystania, przedstawia rysunek 4.1 [13].



Rys.4.1. Schemat produkcji wodoru, jego magazynowania z wykorzystaniem wyrobisk podziemnych oraz wtórnego wykorzystania. [85], [86]

W celu izolacji wyrobisk, ich powierzchnie można pokryć odpowiednim materiałem izolującym. Ze względu na nieregularność powierzchni, a także obecność wymaganych obudów i innych elementów konstrukcyjnych, warstwa izolująca aplikowana byłaby bezpośrednio na obudowę betonową wyrobiska (szybu) lub na nałożoną uprzednio warstwę torkretu, wyrównującego powierzchnie wyrobiska i pełniące dodatkowe funkcje konstrukcyjne i wzmacniające. Aplikacja materiałów na bazie polimerów syntetycznych wydaje się być odpowiednią pod względem wykonawczym i jednocześnie tanią metodą uszczelnienia wewnętrznych powierzchni wyrobiska. Warstwa izolująca powinna spełniać szereg warunków [13]:

- powinna posiadać odpowiednie właściwości izolujące, uniemożliwiające lub ograniczające do minimum dyfuzję wodoru,
- musi cechować się odpowiednią elastycznością, z uwagi na możliwość występowania wstrząsów lub aktywacji zrobów poeksploatacyjnych,
- powinna być łatwa do aplikacji na powierzchnię wyrobiska podziemnego,
- powinna być odporna na korozyjne działanie wód podziemnych,
- powinna cechować się trwałością (mechaniczną oraz izolacyjną) w długim okresie czasu.

Wszystkie wymienione czynniki są kluczowe dla bezpieczeństwa i czasu eksploatacji takiego zbiornika. Mają także wpływ na parametry jego pracy, w tym ubytki wodoru w czasie, które będą kluczowe dla optymalnego i opłacalnego funkcjonowania takiego obiektu. Dobór materiału, dającego możliwie najlepsze właściwości izolujące, ustalono laboratoryjnie poprzez przebadanie wielu próbek betonów, geopolimerów, polimerobetonów oraz polimerów syntetycznych, przy obecności różnych domieszek.

## **5. Metodyka badań**

W tym rozdziale opisano stanowiska badawcze wraz z metodyką obliczeniową, wykorzystane do przeprowadzenia analiz przepuszczalności różnych próbek. Przepuszczalność gazową próbek, w których następował przepływ gazu (gradient ciśnienia), wykonano metodami Steady – State oraz Pulse – Decay. Badania przenikalności gazowej próbek, w których następowała dyfuzja wodoru (gradient koncentracji) wykonano metodą Carrier Gas.

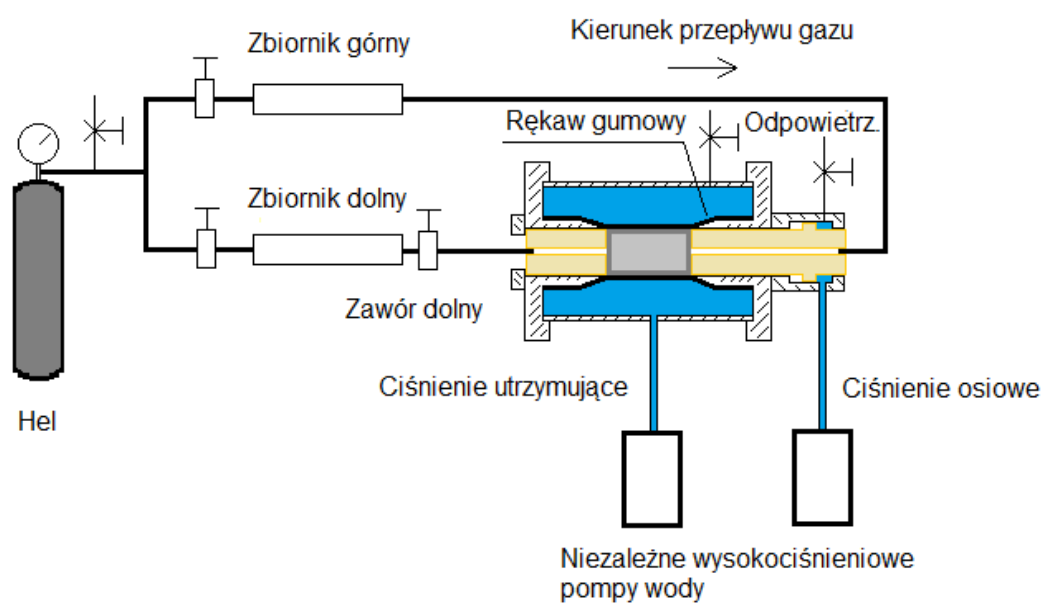
Badania metodą Pulse – Decay wykonano podczas pobytu na stażu naukowym w Pennsylvania State University, w Departamencie Energii i Inżynierii Mineralnej (Department of Energy and Mineral Engineering). Opiekunem naukowym podczas stażu był dr Shimin Liu.

Układ badawczy do metody Steady – State znajduje się w Laboratorium Gazu Niekonwencjonalnego i Składowania CO<sub>2</sub> na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Na tej samej instalacji, dzięki wykonanym adaptacjom, możliwe jest również przeprowadzanie badań przepuszczalności gazowej metodą Carrier Gas (dyfuzja gazu).

### **5.1. Przepuszczalność gazowa metodą Pulse - Decay**

Stanowisko do badań przepuszczalności metodą Pulse – Decay, zostało przedstawione na rysunku 5.1. Składa się z komory trójosiowego ściskania próbki, pomp wodnych, zbiornika górnego i dolnego o znanych objętościach, oraz butli z gazem. Próbka walcowa o średnicy 1 cala umieszczana jest w rękawie gumowym. Za pomocą pomp wodnych wywierane jest ciśnienie utrzymujące próbkę (ang. confining pressure) oraz niezależnie ciśnienie powodujące nacisk osiowy na próbkę (ang. axial pressure). Gaz jest wtłaczany do zbiornika górnego i dolnego, z wyższym ciśnieniem w zbiorniku górnym. Wypadkowa ciśnienie w obu zbiornikach daje nam ciśnienie badawcze (ang. pore pressure). Różnica ciśnień w zbiornikach wynosi ok. 0,5-1,0 MPa, w zależności od wielkości ciśnienia badawczego. Zawór pomiędzy próbką a zbiornikiem dolnym jest zamknięty. Za zbiornikiem górnym nie ma zaworu, co powoduje nasycenie próbki gazem o ciśnieniu równym ciśnieniu w tym zbiorniku. Po ustabilizowaniu się ciśnienia, co jest równoznaczne pełnemu nasyceniu próbki, zawór za

zbiornikiem dolnym jest otwierany. Tym samym zaczyna się przepływ gazu przez próbkę w kierunku niższego ciśnienia, aż do wyrównania się ciśnienia w całym układzie. Po otwarciu zaworu, następuje niewielki, skokowy przyrost ciśnienia w zbiorniku dolnym, gdyż próbka nasycona jest gazem o wyższym ciśnieniu (zbiornika górnego). Takie samo ciśnienie panuje więc pomiędzy próbką a zaworem. Skok ciśnienia w dół oznacza, że próbka nie została w pełni nasycona, co może przełożyć się na niedokładność uzyskanych wyników.



Rys.5.1. Stanowisko do badań przepuszczalności metodą Pulse – Decay [85].

Do badań wykorzystano hel, po uprzednim dokładnym wypróżnieniu układu pompą próżniową. Zadane ciśnienia badawcze (pore pressure) oraz ciśnienia trójosiowe opisano w rozdziale z wynikami badań (rozdział 6.1).

Obliczeń dokonano, wykorzystując wzór 5.1 [87].

$$k_a = \frac{\alpha \mu_g L}{A \left( \frac{1}{V_u} + \frac{1}{V_d} \right)} \quad (5.1)$$

gdzie:

$k_a$  – przepuszczalność,  $m^2$



$\alpha$  – kąt nachylenia prostej  $P_u(t)-P_d(t)$  w czasie  $t$  w skali półlogarytmicznej (gdzie  $P_u$  i  $P_d$  to ciśnienie w zbiorniku górnym (upstream) -  $P_u, Pa$  i dolnym (downstream) -  $P_d, Pa$ )

$\mu$  – lepkość gazu,  $kg/m*s$

$c_g$  – kompresja gazu (odwrotność ciśnienia badawczego),  $1/Pa$

$L$  – długość próbki,  $m$

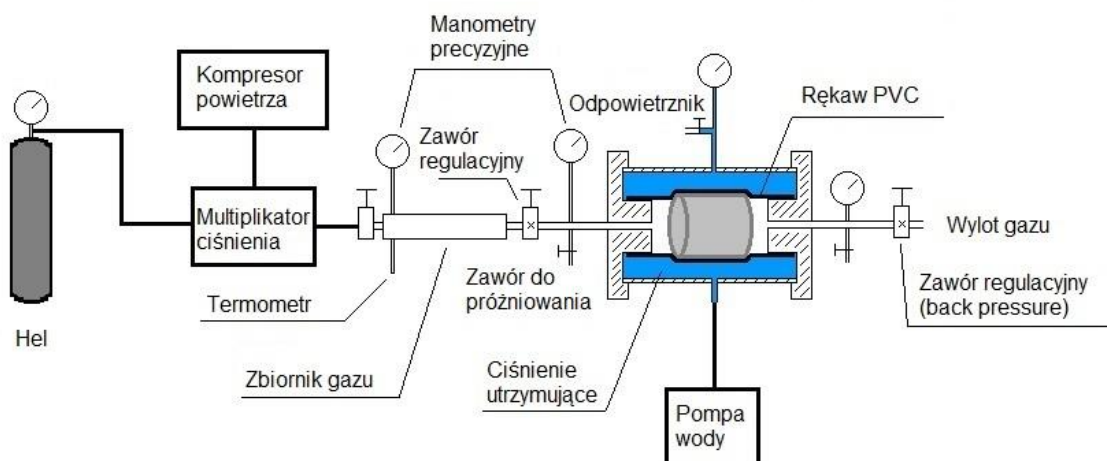
$A$  – przekrój poprzeczny próbki,  $m^2$

$V_u, V_d$  – objętości zbiorników górnego ( $V_u$ ) i dolnego ( $V_d$ ), wraz z przewodami,  $m^3$

## **5.2. Przepuszczalność gazowa metodą Steady – State Flow**

Metoda ta przeznaczona jest do badania przepuszczalności skał. Opiera się na przepływie gazu przez cylindryczną próbkę skalną w warunkach przepływu laminarnego oraz ustalonego, stałego ciśnienia. Oryginalnie w metodzie mierzony jest gradient ciśnienia po obu stronach próbki [88]. Metoda nie jest wskazana do użytku dla skał porowatych, gdyż wymaga ona stałych, izobarycznych warunków ciśnienia, zaś nawet niewielkie wahania ciśnienia (7 – 9 Pa) mogą prowadzić do zaburzeń strumienia gazu i tym samym zaburzeń przepływu [89]. Próbki powinny więc być wolne od szczelin. Stanowisko badawcze oparte na metodzie Steady – State Flow powinno więc sprawdzić się dla badania skał takich jak sól kamienna i mułowiec, a także dla betonów o nie spękanej strukturze [85].

Metoda Steady – State Flow pomiaru przepuszczalności gazowej polega na wytworzeniu na długości próbki stałego gradientu ciśnienia. Służą do tego zawory regulacyjne przed próbką, za pomocą którego ustalane jest ciśnienie podawane na próbkę. Zawór za próbką utrzymuje zadane ciśnienie gazu przepuszczonego przez próbkę i zbierającego się za nią. Zawór upuszcza gaz z układu po osiągnięciu zadanego ciśnienia, które musi jednak być niższe niż ciśnienie przed próbką. Gaz może być podawany poprzez multiplikator ciśnienia (ang. gas booster), zasilany kompresorem powietrza. Można również zasilić zbiornik gazu (rezerwuar) bezpośrednio z reduktora gazu na butli. Ta metoda jest szczególnie zalecana dla mieszanek wzorcowych, które przy użyciu multiplikatora mogłyby ulec zmianom proporcji gazu. Użycie multiplikatora wynika również z założonego ciśnienia gazu oraz zakresu roboczego na reduktorze gazu na butli. Schemat stanowiska do badań metodą Steady – State Flow pokazano na rysunku 5.2.



Rys.5.2. Stanowisko do badań przepuszczalności metodą Steady – State [85].

Obliczeń ilości gazu przepływającej przez próbkę w czasie 1 sekundy dokonuje się za pomocą wzoru (5.2).

$$q = \left( \frac{\left( \frac{P_p * V_{rez}}{Z_p * R * T} \right) - \left( \frac{P_k * V_{rez}}{Z_k * R * T} \right)}{t} \right) * 22,4 * 10^{-3} \quad (5.2)$$

gdzie:

q – ilość gazu, m<sup>3</sup>/s

p<sub>p</sub>, p<sub>k</sub> – ciśnienie początkowe (p<sub>p</sub>) i końcowe (p<sub>k</sub>) gazu w rezerwarze, Pa

V<sub>rez</sub> – objętość rezerwaru, m<sup>3</sup>

Z<sub>p</sub>, Z<sub>k</sub> – ściśliwość gazu przy ciśnieniu początkowym (Z<sub>p</sub>) i końcowym (Z<sub>k</sub>)

R – uniwersalna stała gazowa (8,134472 m<sup>3</sup>\*Pa\*mol<sup>-1</sup>\*K<sup>-1</sup>)

T – temperatura gazu w rezerwarze, K

t – czas ,s

Ściśliwość danego gazu przy określonym ciśnieniu można odczytać z różnych tabel i wykresów, lub uzyskać z odpowiednich baz danych (na przykład CoolProp). Uwzględnienie tego czynnika zmienia końcowy wynik przepuszczalności jedynie o kilka procent. Przy niskich ciśnieniach, a także braku konieczności dokładnego porównania przepuszczalności kilku

próbek tej samej skały, parametr ściśliwości gazu można pominąć, nadal uzyskując wyniki o określonym rzędzie wielkości, który dla celów tej pracy jest wystarczający. Uzyskując objętość gazu, która przeniknęła przez próbkę w czasie 1 sekundy, możemy obliczyć współczynnik przepuszczalności  $k$  ze wzoru (5.3)

$$k = \frac{2 \cdot q \cdot p_o \cdot L \cdot \mu}{A \cdot (p_i^2 - p_o^2)} \quad (5.3)$$

gdzie:

$k$  – współczynnik przepuszczalności,  $m^2$

$q$  – ilość gazu,  $m^3/s$

$p_i, p_o$  – średnie ciśnienie gazu na wlocie ( $p_i$  - inlet) i wylocie ( $p_o$  - outlet) próbki, Pa

$L$  – długość próbki, m

$\mu$  – lepkość gazu, Pa\*s

$A$  – przekrój poprzeczny próbki,  $m^2$

Otrzymane wartości przepuszczalności  $k$  wyrażone w  $m^2$  można przeliczyć na jednostkę Darcy, poza układem SI, lecz powszechnie stosowaną w przemyśle naftowym oraz wielu publikacjach ( $1mD=9,86923 \cdot 10^{-16} m^2$ ).

### 5.3. Dyfuzja wodoru metodą Carrier Gas

Badania przepuszczalności wodoru zostały wykonane za pomocą układu badawczego przedstawionego na rysunku 5.3. Instalacja została stworzona w Laboratorium Gazu Niekonwencjonalnego i Składowania CO<sub>2</sub> na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pomiar przepuszczalności/dyfuzji bazuje na metodzie Carrier Gas [90], zaś sama instalacja została stworzona w oparciu o układ do pomiaru przepuszczalności metodą Steady – State Flow, opisaną w rozdziale 5.2. Adaptacja układu do metody Steady – State jest możliwa w zaledwie kilka minut, jeśli obserwowany jest przyrost ciśnienia za próbką i konieczne jest zastosowanie metody Steady – State, która bazuje na pomiarach ciśnienia, a nie koncentracji gazu. Szczegółowa konstrukcja układu przedstawiona została w rozdziale 5.4.

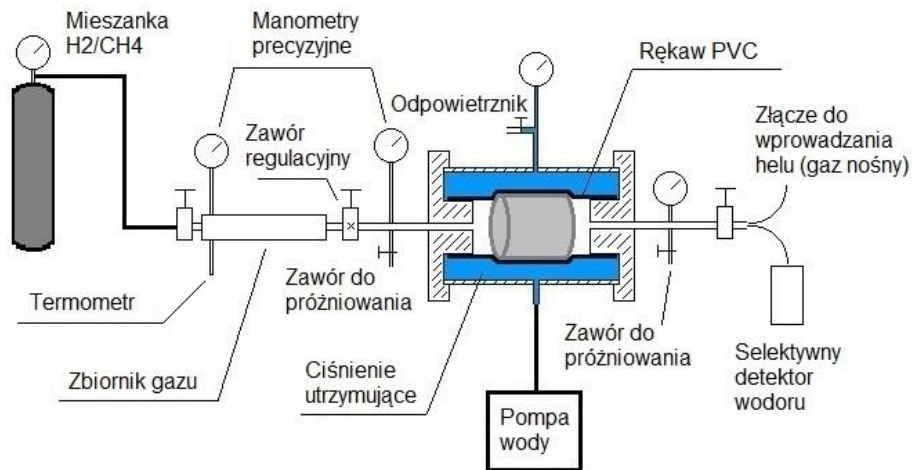
Metoda Carrier Gas oparta jest na pomiarze koncentracji wodoru za próbką. Dzięki temu możliwy jest pomiar nawet śladowych ilości gazów przedostających się przez próbkę, których ilość byłaby niemożliwa do identyfikacji za pomocą nawet najczulszych manometrów.

Próbka o kształcie walca, średnicy ok. 25 mm i długości ok. 30 mm, umieszczona jest w rękawie z PVC (polichlorek winylu). Próbkę w rękawie utrzymuje ciśnienie wody (ang. confining pressure), zadawane za pomocą ręcznej pompy wodnej. Ciśnienie wody utrzymywane jest na poziomie 200% ciśnienia gazu podawanego na próbkę (ang. feed gas). Utrzymywanie wyższego ciśnienia jest nieuzasadnione, a powoduje problemy z nadmiernym zniekształcaniem rękawa, co często prowadzi do powstania wycieku i konieczności przerwania testu.

Gazem użytym do badań jest mieszanina 10% wodoru w metanie. Gaz ten podawany jest do zbiornika buforowego z butli bezpośrednio za pomocą reduktora. Użycie booster'a może powodować zmiany w stężeniu gazu wzorcowego za sprawą skomplikowanej budowy booster'a. Gaz ze zbiornika buforowego kierowany jest na próbkę (ang. feed side, upstream side) poprzez zawór regulacji ciśnienia. Podczas badań ciśnienie gazu utrzymywane było na poziomie 10 bar (1 MPa) ciśnienia względnego. Zestaw precyzyjnych manometrów służy jedynie do monitorowania parametrów oraz utrzymywania stałego ciśnienia podczas badań. Ilość przenikającego wodoru jest zbyt mała, aby można było wyznaczyć ją z różnicy ciśnień. Ilość przenikającego wodoru mierzona jest na wylocie próbki (ang. permeate side, downstream side) za pomocą detektora jednogazowego dla wodoru GasBadge Pro firmy Industrial Scientific. Czułość detektora to 2 – 2000 ppm, zaś sensor elektrochemiczny działa selektywnie tylko na wodór. Nie ma więc możliwości błędnej detekcji metanu, tak jak ma to miejsce w przypadku sensorów półprzewodnikowych.

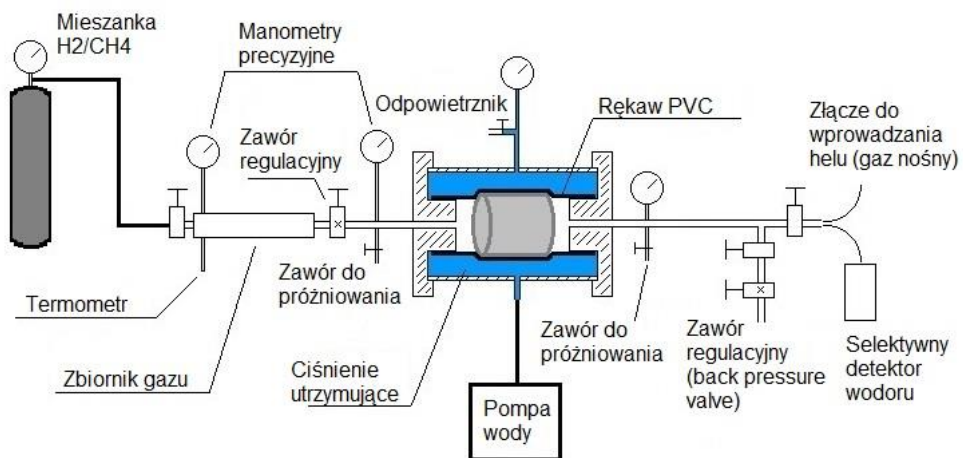
Układ za próbką podczas testu wypełniony jest helem pod ciśnieniem względnym 1 bar (0,1 MPa). Wodór przenikając przez próbkę miesza się z helem. Na czas pomiaru do wyjścia układu zostaje podłączony detektor, zaś niewielkie ciśnienie panujące w układzie powoduje równomierne, lecz nie gwałtowne podanie uśrednionego gazu na sensor detektora po otwarciu zaworu. Niewielkie ciśnienie nie wymaga także uwzględniania ściśliwości gazu podczas obliczeń. Po wykonaniu pomiaru, objętość za próbką jest próżniowana i ponownie napełniana helem. Pomiar, według opisanego schematu, wykonywany był co 2-3 dni, aż do uzyskania stałych wartości koncentracji wodoru w czasie. Zazwyczaj osiągnięcie stabilnej

dyfuzji trwało około 3 tygodni. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C. odpowiadającej warunkom normalnym (ang. NTP – Normal Temperature and Pressure). Zaletą układu jest jednak możliwość przeprowadzania badań w różnych i zmiennych warunkach ciśnienia oraz temperatury. Parametry te są bowiem uwzględniane w obliczeniach i ich zmienność podczas badań nie ma wpływu na otrzymywane wyniki.



Rys.5.3. Stanowisko do badań dyfuzji metodą Carrier Gas [91].

Istnieje również możliwość zbudowania układu hybrydowego do pomiaru przepuszczalności metodami Steady – State oraz Carrier Gas bez ingerencji w układ, a jedynie poprzez odpowiednie przełączenie zaworów. Schemat takiego układu przedstawiono na rysunku 5.4.



Rys.5.4. Stanowisko hybrydowe do badań metodą Steady – State i Carrier Gas [86].

Rękaw użyty do badań wykonany jest z polichlorku winylu (PVC). Materiał ten charakteryzuje się niskim współczynnikiem przenikalności dla wodoru. Dodatkowo ciśnienie wody utrzymujące próbkę powoduje kompresję rękawa, co przekłada się na dodatkowe obniżenie jego współczynnika przenikalności (ang. hydrostatic compression effect) [51]. Efekt kompresji rękawa oraz dodatkowe uszczelnienie próbki w rękawie pozwala zakładać, że skala migracji wodoru przez powierzchnię styku próbki i rękawa, jak i przez sam rękaw, jest pomijalna.

### **Przepuszczalność wodoru P**

Obliczeń dokonuje się zakładając, że gaz nośny za próbką (ang. carrier gas, sweep gas) zachowuje się jak gaz doskonały. Ze względu na zastosowanie helu ze śladowymi ilościami dyfundującego przez próbkę wodoru, założenie takie jest w pełni uzasadnione. Zgodnie z równaniem gazu doskonałego Clapeyrona (5.4) można obliczyć objętość molową  $V$  (objętość 1 mola gazu) w warunkach prowadzonych badań (temperatura  $T$ , K, ciśnienie  $p$ , Pa). Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C oraz ciśnieniu bezwzględny gazu nośnego 2 bar. Obliczono również objętość molową gazu doskonałego w warunkach standardowych (ang. STP – Standard Temperature and Pressure), która wynosi 22,414 dm<sup>3</sup> (22414 cm<sup>3</sup>).

$$V = \frac{R * T}{p} \quad (5.4)$$

gdzie:

$V$  – objętość molowa, m<sup>3</sup>\*mol<sup>-1</sup>

$R$  – uniwersalna stała gazowa: 8,314463 J\*mol<sup>-1</sup>\*K<sup>-1</sup>

$T$  – temperatura gazu, K

$p$  – ciśnienie gazu, Pa

Zmierzona koncentracja wodoru ( $c$ , ppm) po osiągnięciu stabilnej dyfuzji, została odniesiona do obliczonej objętości molowej gazu nośnego w warunkach badawczych ( $V$ , m<sup>3</sup>) oraz wyznaczonej objętości układu za próbką (ang. permeate side, downstream side,  $V_{\text{downstream}}$ , m<sup>3</sup>). W ten sposób otrzymujemy rzeczywistą ilość cząstek wodoru, które przeniknęły przez próbkę w określonym czasie (5.5).  $N_A$  we wzorze to liczba Avogadra.

$$N_{H_2} = \frac{c * \left(\frac{N_A}{V}\right) * v_{downstream}}{10^6} \quad (5.5)$$

gdzie:

$N_{H_2}$  – ilość cząstek wodoru, które przeniknęły przez próbkę

$c$  – zmierzona koncentracja wodoru, ppm

$N_A$  – liczba Avogadra:  $6,02214076 * 10^{23}$ , mol<sup>-1</sup>

$V$  – objętość molowa, m<sup>3</sup>\*mol<sup>-1</sup>

$v_{downstream}$  – objętość układu za próbką, m<sup>3</sup>

Ilość cząstek wodoru może zostać przeliczona za pomocą równania (5.6) na objętość wodoru w warunkach standardowych ( $V_{H_2}$ , cm<sup>3</sup>STP), zakładając, że objętość 1 mola gazu w tych warunkach zajmuje 22414 cm<sup>3</sup>STP, co wynika z równania (4).

$$V_{H_2} = \frac{N_{H_2} * 22414}{N_A} \quad (5.6)$$

gdzie:

$V_{H_2}$  – objętość wodoru, która przeniknęła przez próbkę, cm<sup>3</sup>STP

$N_A$  – liczba Avogadra:  $6,02214076 * 10^{23}$ , mol<sup>-1</sup>

22414 – objętość molowa gazu doskonałego w warunkach STP, cm<sup>3</sup>

Używając równania (5.7) możemy obliczyć współczynnik przepuszczalności wodoru ( $P_{H_2}$ ). Zmierzone koncentracje wodoru zostały odniesione do czasu ( $t$ , s) oraz wymiarów próbki ( $l$  – długość, m,  $A$  – pole przekroju poprzecznego, m<sup>2</sup>). Jednostką wyrażającą przepuszczalność jest Barrer [92], a przeliczenie zostało przedstawione w równaniu (5.8). Nie jest to wprawdzie jednostka układu SI, ale jest powszechnie używana w literaturze. Dzięki niej można również w łatwy sposób porównywać przepuszczalności różnych materiałów. Barrer pozwala także określić ilość gazu, która przeniknie przez warstwę uszczelniającą w określonych warunkach magazynowania (czas, ciśnienie, grubość izolacji, powierzchnia magazynu, współczynnik przepuszczalności izolacji). Ciśnienie w jednostce Barrer podane

jest w centymetrach słupa rtęci, które musi zostać przeliczone z jednostek układowych (bar, Pa). Jednakże otrzymane wartości przepuszczalności wodoru wyrażone są w  $\text{cm}^3\text{STP}$ , co pozwala na użycie uzyskanych wartości ze wzoru (5.6) w sposób bezpośredni.

$$P_{H_2} = \frac{V_{H_2} * l}{A * t * p} \quad (5.7)$$

gdzie:

$P_{H_2}$  – współczynnik przepuszczalności wodoru, Barrer

$V_{H_2}$  – objętość wodoru, która przeniknęła przez próbkę,  $\text{cm}^3$  STP

$l$  – długość próbki, cm

$A$  – pole przekroju próbki,  $\text{cm}^2$

$t$  - czas, s

$p$  – ciśnienie gazu (feed gas), cmHg (1 bar = 75 cmHg)

$$1\text{Barrer} = \frac{\text{cm}^3_{STP} * \text{cm}}{\text{cm}^2 * \text{s} * \text{cmHg}} * 10^{-10} \quad (5.8)$$

Oszacowanie ubytku wodoru ( $V_{H_2}$ ,  $\text{cm}^3$  STP) z teoretycznego zbiornika jest możliwe, używając przekształconego równania przepuszczalności Barrer'a (5.9). Znane czynniki, takie jak: powierzchnia zbiornika ( $A$ ,  $\text{cm}^2$ ), ciśnienie ( $p$ , bar/cmHg), grubość ( $l$ , cm) oraz współczynnik przepuszczalności izolacji ( $P_{H_2}$ , obliczony równaniem (5.7)), mogą posłużyć do obliczenia ilości wodoru, który przeniknie przez warstwę izolacyjną w określonym czasie.

$$V_{H_2} = \frac{P_{H_2} * A * t * p}{l} \quad (5.9)$$

gdzie:

$V_{H_2}$  – objętość wodoru, która przeniknie przez izolację zbiornika,  $\text{cm}^3\text{STP}$

$P_{H_2}$  – współczynnik przepuszczalności wodoru, Barrer

$A$  – pole powierzchni zbiornika,  $\text{cm}^2$

$t$  - czas, s

$p$  – ciśnienie gazu, cmHg (1 bar = 75 cmHg)

$l$  – grubość izolacji, cm



Ze względu na bardzo niewielkie ilości przenikającego przez barierę wodoru, współczynnik przepuszczalności nie zależy od koncentracji wodoru na wejściu próbki, dopóki ta koncentracja jest wyższa od możliwości przenikania wodoru przez dany materiał. Przepuszczalność zależy od ciśnienia gazu oraz grubości i współczynnika przepuszczalności materiału. Koncentracja wodoru w magazynowanym gazie może posłużyć jedynie do określenia względnej straty wodoru z magazynu.

### Współczynnik dyfuzji D

Na podstawie wyników uzyskanych z badań metodą Carrier Gas możemy również obliczyć współczynnik dyfuzji wodoru D (ang. diffusion coefficient), wyrażony w m<sup>2</sup>/s. Do wyliczenia współczynnika dyfuzji przez polimery, można posłużyć się pierwszym prawem Fick'a [47], wyrażonym wzorem (5.10) [93].

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.10)$$

gdzie:

J – strumień substancji, ilość przepływającego wodoru przez przekrój w jednostce czasu, mol\*m<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>

D – współczynnik dyfuzji, m<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>

φ – stężenie wodoru, mol\*m<sup>-3</sup>

x – odległość, jaką pokonuje wodór, m

Po przekształceniu otrzymujemy zależność (5.11), dzięki której możemy obliczyć szukany współczynnik dyfuzji D na podstawie wcześniej obliczonych wartości.

$$D = -J \frac{x_2 - x_1}{\phi_{downstream} - \phi_{upstream}} \quad (5.11)$$

gdzie:

D – współczynnik dyfuzji, m<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>

J – strumień substancji, ilość przepływającego wodoru przez przekrój w jednostce czasu, mol\*m<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>

$\Phi_{\text{upstream}}$  – stężenie wodoru przed próbką (upstream),  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

$\Phi_{\text{downstream}}$  – stężenie wodoru za próbką (downstream),  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

$x_2 - x_1$  – odległość, jaką pokonuje wodór (długość próbki), m

Odległość  $x_2-x_1$  to rzeczywista droga, jaką pokonuje cząsteczka gazu. W materiałach porowatych droga ta jest większa od długości próbki z uwagi na krętość drogi przez strukturę materiału (ang. tortuosity). Dla materiałów nieporowatych, jakimi są badane polimery, krętość wynosi 1, stąd wartość  $x_2-x_1$  uznaje się za tożsamą z długością próbki [94].

W celu wyliczenia wartości  $J$ , należy posłużyć się wzorem (5.12).

$$J = - \frac{\left( \frac{N_{H_2}}{N_A} \right)}{A * t} \quad (5.12)$$

gdzie:

$J$  – strumień substancji, ilość przepływającego wodoru przez przekrój w jednostce czasu,  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

$N_{H_2}$  – ilość cząstek wodoru, które przeniknęły przez próbkę, obliczona wzorem (5.5)

$N_A$  – liczba Avogadra:  $6,02214076\cdot 10^{23}$ ,  $\text{mol}^{-1}$

$A$  – pole przekroju próbki,  $\text{m}^2$

$t$  - czas, s

Do wyliczenia wartości stężeń  $\phi_1$  oraz  $\phi_2$  wykorzystujemy odpowiednio wzory (5.13) i (5.14).

$$\phi_{\text{upstream}} = \frac{c_{\text{up}}}{V * 100} \quad (5.13)$$

gdzie:

$\Phi_{\text{upstream}}$  – stężenie wodoru przed próbką (upstream),  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

$c$  – stężenie wodoru w próbce wzorcowej, wyrażone w %

$V$  – objętość molowa gazu  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , obliczona wzorem (5.4)

$$\phi_{downstream} = \frac{\left( \frac{N_{H_2}}{V_{downstream}} \right)}{N_A} \quad (5.14)$$

gdzie:

$\Phi_{downstream}$  – stężenie wodoru za próbką (downstream), mol\*m<sup>-3</sup>

$N_{H_2}$  – ilość cząstek wodoru, które przeniknęły przez próbkę, obliczone wzorem (5.5)

$V_{downstream}$  – objętość układu za próbką, m<sup>3</sup>

$N_A$  – liczba Avogadra: 6,02214076\*10<sup>23</sup>, mol<sup>-1</sup>

W przypadku materiałów porowatych, uzyskany współczynnik dyfuzji  $D$  należy dodatkowo pomnożyć przez współczynnik porowatości  $\beta$  [94], wyrażony w równaniu (5.15).

$$\beta = \varphi * S_G * \tau \quad (5.15)$$

gdzie:

$\beta$  – współczynnik porowatości

$\varphi$  – porowatość (1,0 dla materiałów nieporowatych)

$S_G$  – nasycenie próbki (1,0 dla stanu nasyconego)

$\tau$  – krętość (ang. tortuosity, 1,0 dla materiałów nieporowatych)

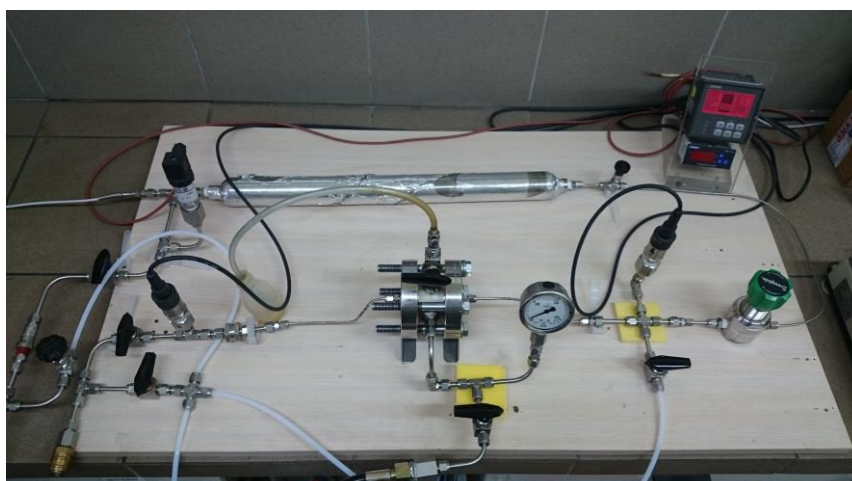
W przypadku materiałów nieporowatych, drogę migracji wodoru ( $x_2-x_1$ ) przyjmuje się jako długość próbki. Współczynnik  $\tau$  (ang. tortuosity – krętość) przyjmuje wtedy wartość 1. Dla materiałów porowatych, współczynnik będzie przyjmował wartości wyższe od 1, jako stosunek rzeczywistej drogi cząsteczki do najkrótszej teoretycznej drogi w linii prostej. Dla materiałów nieporowatych, jakimi są m.in. żywice oraz sól kamienna, wartość współczynnika porowatości  $\beta$  przyjmować będzie wartość 1, nie wpływając na uzyskane wyniki.

## 5.4. Szczegółowa konstrukcja stworzonego stanowiska do badań metodą Carrier Gas

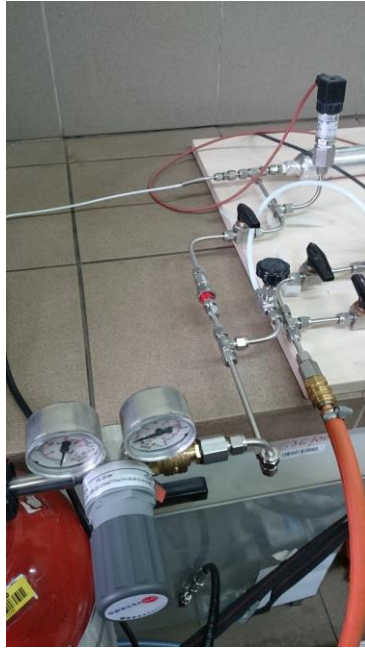
Konstrukcja stanowiska badawczego metodą Carrier Gas została stworzona w oparciu o stanowisko do badań metodą Steady – State Flow. Zastosowanie którejkolwiek z metod wymaga niewielkiej adaptacji w układzie i zajmuje kilka minut. Do celów badania dyfuzji wodoru przez warstwy uszczelniające zmodyfikowano stanowisko badawcze, poprzez dodanie detekcji wodoru o wysokiej czułości. Podstawowym mierzonym parametrem, zamiast gradientu ciśnień, jest koncentracja wodoru.

Możliwe jest także przebudowanie stanowiska tak, jak sugerowano w rozdziale 5.3, rysunek 5.4. Uzyskamy wtedy hybrydowy układ badawczy do analiz metodami Steady – State Flow oraz Carrier Gas.

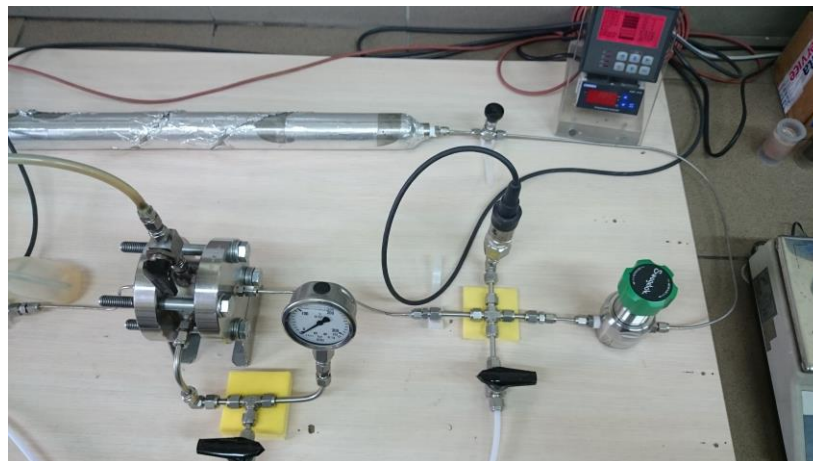
Na rysunku 5.5 przedstawiono wykonane w ramach pracy stanowisko badawcze, pokazane schematycznie na rysunku 5.3 w rozdziale 5.3. W metodzie Steady – State Flow w skład układu wchodzi kompresor powietrza, zasilający multiplikator ciśnienia (ang. Gas Booster). W metodzie Carrier Gas zalecane jest pominięcie tego urządzenia i zasilanie zbiornika buforowego w układzie bezpośrednio z reduktora butli z gazem wzorcowym (rysunek 5.6). Za zbiornikiem buforowym, gaz podawany jest na cylindryczną próbkę o średnicy 1 cala, pod zadaniem ciśnieniem, ustawianym za pomocą zaworu regulacyjnego (rysunek 5.7).



Rys.5.5. Stworzone stanowisko badawcze do analizy przepuszczalności metodą Carrier Gas.



Rys.5.6. Butla z mieszką wzorcową podłączoną do układu (upstream side) oraz węzłem zasilającym układ helem (downstream side).



Rys.5.7. Strona upstream: rezerwar gazu, zawór regulujący ciśnienie (zielony), manometr oraz holder z próbką.

Elementy stanowiska trzymające badaną próbkę, przedstawiono na rysunku 5.8. Próbkę umieszczana jest w rękawie z PVC (polichlorek winylu), umożliwiającym stabilne trzymanie próbki oraz uszczelnienie styku rękawa i powierzchni walcowej próbki. Rękaw jest niewrażliwym elementem całego układu, wpływającym zarówno na stabilność i możliwy czas trzymywania próbki, jak i na uszczelnienie próbki w rękawie. Styk próbki i rękawa jest dodatkowo uszczelniany żywicą (rysunek 5.9). Materiał rękawa został dobrany na podstawie przeprowadzonych testowych prób i zachowania się rękawa w czasie, a także przepuszczalności wodoru. Próbkę trzymaną jest w rękawie za pomocą ciśnienia wody (ang. confining pressure), podawanego z pompy hydraulicznej (rysunek 5.11) Możliwe jest także

użycie oleju hydraulicznego. Pomaga to uzyskać wyższe ciśnienia cieczy, lecz jest problematyczne podczas odpowietrzania układu. Powoduje to trudności z utrzymaniem stabilnego ciśnienia w czasie co może wpływać na dokładność pomiarów lub niespodziewane przerwanie testu (za sprawą wahań ciśnienia i przedostania się oleju do wewnątrz rękawa). Ponadto demontażowi rękawa często towarzyszy jego częściowe zalanie cieczą, co w przypadku oleju dyskwalifikuje próbkę do dalszych badań. Użycie oleju wymaga także zastosowania innego rodzaju rękawa, gdyż polichlorek winylu nie jest odporny na działanie węglowodorów. Stąd jako ciecz roboczą wybrano wodę.



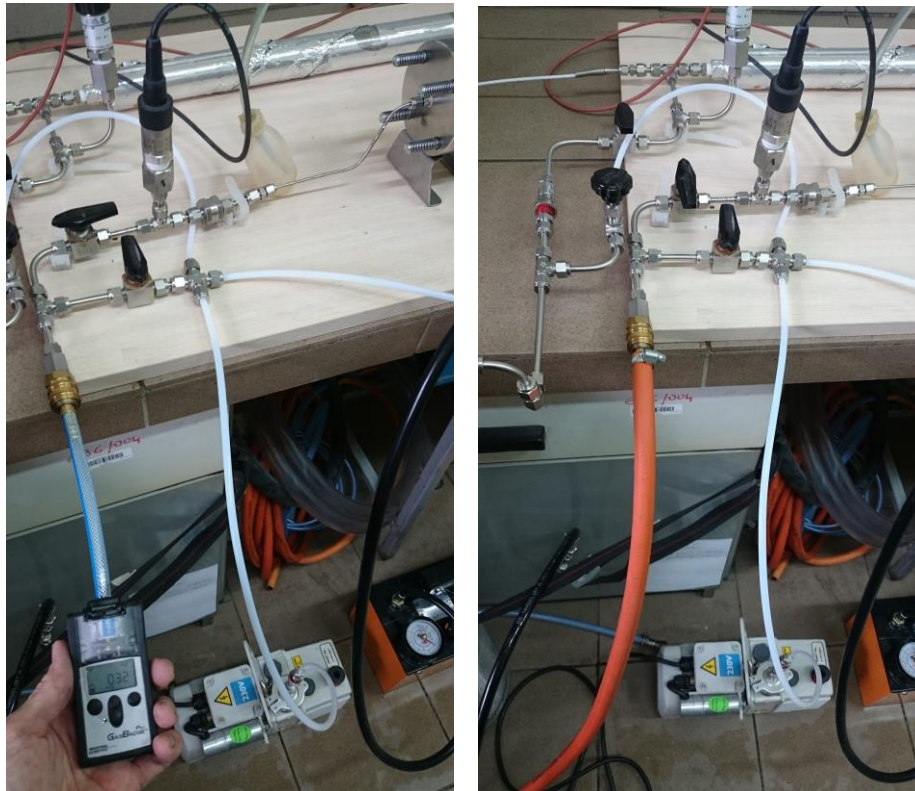
*Rys.5.8. Holder utrzymujący próbkę.*



*Rys.5.9. Próbkę rdzeniowa w rękawie PVC. Po prawej widok z góry – próbkę dodatkowo uszczelnioną w rękawie.*

Ciśnienie wody oraz gazu kontrolowane jest przez zestaw precyzyjnych manometrów o zakresie pracy 0-250 bar (o czułości 0,01 bar). Do układu wprowadzono selektywny detektor wodoru (elektrochemiczny) o czułości detekcji od 2 ppm do 2000 ppm. Detektor podłącza się na końcu układu tylko na czas wykonywania pomiaru. Nie jest on wykonywany

w sposób ciągły, tylko punktowy. Detektor gazu na czas wykonywania pomiaru podłącza się za pomocą szybkozłączka. W to samo gniazdo po wykonaniu pomiaru podłącza się butlę z helem, którym wypełnia się układ za próbką po uprzednim wypróżnieniu tej części układu (rysunek 5.10). Dzięki układowi zaworów oraz węży elastycznych (białych), próżnowanie układu może być przeprowadzone selektywnie, bez konieczności usuwania gazu z całości układu. Jest to szczególnie przydatne podczas wykonywania pomiarów, po którym próżnowaniu poddaje się jedynie część układu za próbką. Pompę wody do utrzymywania ciśnienia na próbce, oraz pompę próżniową do odsysania gazu z układu, przedstawiono na rysunku 5.11.



*Rys.5.10. Strona downstream: manometr oraz podłączony detektor wodoru (po lewej). Po prawej wpięty wąż do napełniania układu gazem nośnym – helem.*



Rys.5.11. Pompa próżniowa (po lewej) oraz ręczna pompa wody utrzymująca próbkę (po prawej).

Mieszanka gazowa użyta do badań jest mieszkanką wzorcową, stąd jej parametry są znane i gwarantowane przez dostawcę. W przypadku braku mieszanki wzorcowej, istnieje również możliwość detekcji gazu na wlocie próbki (za pośrednictwem białych węży odpowietrzających). Wymagany byłby jednak zupełnie inny zakres pomiarowy detektora. Możliwe jest również pobranie próbki do badań chromatograficznych.

Stanowisko badawcze zostało przetestowane pod kątem stabilności oraz wytrzymałości układu na wysokie i długotrwałe ciśnienie. Sprawdzona została szczelność całego układu pod kątem wycieków. Przez okres kilku tygodni utrzymywało się stabilne ciśnienie gazu w układzie, co świadczy o jego szczelności. Przez okres 1 miesiąca utrzymywane było również ciśnienie wody rzędu 50 barów oraz oleju rzędu 90 barów (w konfiguracji z innym typem rękawa). Jest to newralgiczna część układu, wrażliwa i podatna na rozszczelnienia, które powodują przerwanie testu. Po doborze odpowiedniego rodzaju rękawa oraz modyfikacjach w sposobie jego mocowania w komorze, testy wypadły pozytywnie. Doświadczenia badawcze pokazały, że stanowisko umożliwia badanie dyfuzji wodoru przez okres powyżej 2 miesięcy.



## 5.5. Rachunek błędu, niepewność pomiarowa i powtarzalność wyników

W celu analizy dokładności wykonanych pomiarów i obliczeń, wyznaczono niepewność pomiarową wykonanych obliczeń przepuszczalności wodoru  $P_{H_2}$  oraz szacowania objętości układu  $V_{downstream}$ . Wyznaczono niepewność standardową przepuszczalności  $P_{H_2}$  oraz standardową i maksymalną objętości układu  $V_{downstream}$ . Niepewności poszczególnych parametrów wynikają z dokładności wzorcowania oraz wskazań urządzeń pomiarowych użytych podczas eksperymentu. Ze względu na wykonywanie pojedynczych pomiarów stężenia wodoru w czasie narastania jego koncentracji, nie wykonywano analizy przedziału zmienności oraz analizy rozkładu prawdopodobieństwa, bazującego na odchyleniu standardowym. Jest to niepewność charakterystyczna dla wielokrotnych pomiarów tej samej wielkości. W przypadku pomiarów koncentracji wodoru, warunki przy każdym pomiarze ulegały zmianie (otwarcie zaworu i ponowne napełnienie układu gazem nośnym a także inny czas akumulacji dyfundującego wodoru). Niezasadne jest więc przyjmować te pomiary jako wielokrotne tej samej wielkości, nawet po osiągnięciu równowagi procesu dyfuzji (ang. steady state).

Niepewność standardową pomiaru wielkości złożonej  $S_y$  obliczono ze wzoru (5.16), zaś niepewność maksymalną  $\Delta y$  ze wzoru (5.17) [95].

$$S_y = \sqrt{\sum_{l=1}^L \left( \frac{\partial y}{\partial x_l} S_{x_l} \right)^2} \quad (5.16)$$

gdzie:

$S_y$  – niepewność standardowa wielkości złożonej  $y$

$y$  – wartość szukanej funkcji

$L$  – ilość zmiennych składających się na niepewność

$S_{x_l}$  – niepewność wzorcowania/wskazania urządzenia

$x_l$  – wartość zmierzona (wskazanie urządzenia lub zmierzona wartość)

$\frac{\partial y}{\partial x_l}$  – kolejne pochodne cząstkowe

$$\Delta_y = \sum_{k=1}^L \left| \frac{\partial y}{\partial x_k} \Delta x_k \right| \quad (5.17)$$

gdzie:

$S_y$  – niepewność maksymalna wielkości złożonej  $y$

$y$  – wartość szukanej funkcji

$L$  – ilość zmiennych składających się na niepewność

$S_{x_k}$  – niepewność wzorcowania/wskazania urządzenia

$x_k$  – wartość zmierzona (wskazanie urządzenia lub zmierzona wartość)

$\frac{\partial y}{\partial x_k}$  – kolejne pochodne cząstkowe

W celu potwierdzenia poprawności działania urządzenia oraz powtarzalności uzyskiwanych wyników, wykonano próbę dyfuzji przy wyższym ciśnieniu gazu oraz wykonano powtórzną analizę tej samej próbki w identycznych warunkach (ponowne umieszczenie w rękawie tej samej próbki). Zarówno podniesienie ciśnienia, jak i powtórzenie testu wybranej próbki, potwierdziły poprawne działanie urządzenia oraz uzyskiwanych wyników i wykonywanych obliczeń. Wyniki opisanych testów weryfikujących zawarto w rozdziale 6.2.

## **6. Wyniki badań**

Badaniom przepuszczalności gazowej poddano kilka grup materiałów inżynierskich i konstrukcyjnych, a także skały. Wśród analizowanych materiałów znalazły się betony, polimerobetony, geopolimery, polimery syntetyczne (żywica poliestrowa, żywica epoksydowa, poliuretan), a także skały (sól kamienna i mułowiec). Porównawczo przedstawiono także przepuszczalność stali nierdzewnej. Selekcji materiałów do badań przepuszczalności wodorowej dokonano na podstawie informacji literaturowych na temat właściwości izolacyjnych dla gazów. W przypadku polimerów syntetycznych, wachlarz materiałów jest bardzo duży. Ze względu na długotrwały proces analizy pojedynczej próbki (średnio sięgający 1 miesiąca), wytypowano kilka materiałów o niskich współczynnikach przepuszczalności gazów (często innych niż wodór, ze względu na ograniczone dane literaturowe) oraz obiecujących parametrach mechanicznych. Krótka charakterystyka badanych próbek została przedstawiona w każdym z podrozdziałów dotyczących poszczególnych grup materiałów.

### **6.1. Betony, geopolimery i polimerobetony**

Cement oraz powstający z jego udziałem beton są materiałami powszechnie stosowanymi w budownictwie, w tym różnego typu zbiorników oraz zapór. Technologia cementowa ma swój początek w roku 1824, kiedy to Joseph Aspdin uzyskał patent na wyrób cementu. Początkowo uzyskiwany cement miał wytrzymałość na ściskanie poniżej 10 MPa. W ciągu prawie 200 lat rozwoju cementu, uzyskiwana wytrzymałość obecnie może przekraczać 120 MPa [96]. Technologia produkcji cementu jest bardzo dobrze rozwinięta i znane są zależności pomiędzy składem i jego proporcjami, a właściwościami wytrzymałościowymi betonów. Ze względu na swoją wieloskładnikową strukturę, wykazuje on przepuszczalność dla niektórych płynów, w tym cieczy oraz gazów, o ile jego struktura lub powierzchnia nie zostaną dodatkowo pokryte odpowiednimi warstwami uszczelniającymi. Beton charakteryzuje się dużą wytrzymałością na ściskanie, lecz pod wpływem naprężeń ma również tendencje do pękania, co może dodatkowo zwiększać jego przepuszczalność.

Typowy beton zawiera w swoim składzie cement, kruszywo (w tym piasek) oraz wodę w odpowiednich proporcjach. Właściwości poszczególnych składników, ich proporcje, jak również obecność innych domieszek, wpływają na wytrzymałość mechaniczną oraz

szczelność betonu. Ilość wody oraz proces pielęgnacji i ochrony twardniejącego betonu, mają szczególne znaczenie dla wytrzymałości, ale i stopnia porowatości betonu. Porowatość zaś może mieć duże znaczenie dla przepuszczalności betonu.

Istnieje wiele rodzajów cementów, które za sprawą różnych właściwości, znajdują zastosowanie w różnych betonach, w zależności od celów inżynierskich. Wyróżnić możemy:

- CEM I – cement portlandzki – składa się w 95-100% z czystego klinkieru portlandzkiego,
- CEM II – cement mieszany – zawiera klinkier portlandzki oraz inne składniki, takie jak pył krzemionkowy, pucolana, popiół lotny, wapień, przekraczające 5% masy,
- CEM III – cement hutniczy – zawiera klinkier portlandzki oraz drobno uziarniony żużel wielkopiecowy w ilości 35-80%. Cement hutniczy wykazuje większą odporność na korozję siarczanową,
- CEM IV – cement pucolanowy – zawiera dodatek ceramicznego materiału o charakterze wypełniacza, w postaci pucolany, pyłu lub popiołu krzemionkowego, w ilości 11-55%.
- Cement specjalny – są to cementy specjalnego przeznaczenia, np. wiertniczy, ekspansywny, które ze względu na swoje właściwości, znajdują zastosowanie w specjalnych celach inżynierskich.

Wymienione rodzaje cementów dzielą się dalej na odmiany A i B, w zależności od ilości dodatków. W oznaczeniach na końcu występuje także litera oznaczająca rodzaj dodatku. Dokładne zestawienie rodzajów cementów, odmian oraz dodatków zestawiono w tabeli 6.1 [96].

Klasyfikacja cementów [96].

Rodzaj	Nazwa	Symbol	Składniki [%]							
			Klinkier K	Żużel w-piec. S	Pył krzemionk. D	Pucolana		Popiół lotny		Wapień L
						Naturalna P Przemysłowa Q	Krzemionk. V	Wapienny W		
CEM I	Cement portlandzki	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	
CEM II	Cement portlandzki żużłowy	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	
	Cement portlandzki krzemionk.	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	
	Cement portlandzki pucolanowy	CEM II/A-P	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-
			CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-
		CEM II/A-Q	CEM II/A-Q	80-94	-	-	6-20	-	-	-
			CEM II/B-Q	65-79	-	-	21-35	-	-	-
	Cement portlandzki popiołowy	CEM II/A-V	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	6-20	-	-
			CEM II/B-V	65-79	-	-	-	21-35	-	-
		CEM II/A-W	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	6-20	-
			CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	21-35	-
	Cement portlandzki wapienny	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35
	Cement portlandzki żużłowo-popiołowy	CEM II/A-SV	81-94	3-10	-	-	-	3-10	-	-
CEM II/B-SV		65-79	10-20	-	-	-	10-20	-	-	
CEM III	Cement hutniczy	CEM III/A	35-64	35-65	-	-	-	-	-	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	
CEM IV	Cement pucolanowy	CEM IV/A	65-89			11-35		-	-	
		CEM IV/B	45-64			36-55		-	-	

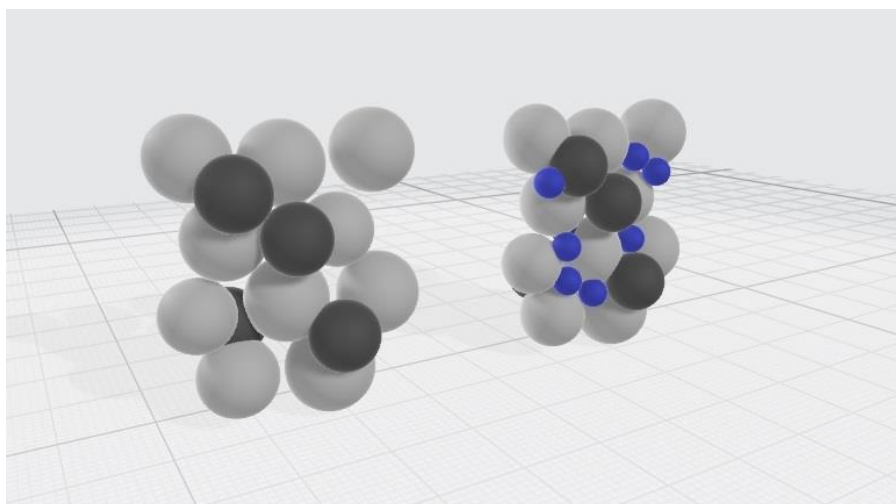
Od poszczególnych rodzajów cementów zależą właściwości mechaniczne oraz wytrzymałościowe betonów, do których wytworzenia zostają użyte. Kwestia wytrzymałości betonu była przedmiotem niezliczonej ilości badań. Dla wykorzystania betonu do celów magazynowania mieszanek wodorowo-metanowych, od parametrów wytrzymałościowych, istotniejsze są właściwości izolujące otrzymanego betonu.

Stopień przepuszczalności betonu dla różnych płynów (głównie gazów, ale również cieczy), zależy w dużej mierze od składu mieszanki betonowej, proporcji składników oraz wielkości ziaren składników. Obserwacje wykazały, że wielkość ziaren składników ma wpływ

na przepuszczalność gazową betonu. Im zastosowane są składniki o mniejszym rozmiarze ziaren, tym przepuszczalność betonu jest mniejsza [48]. Właściwości izolujące polepszają także domieszki [97], [98]:

- pucolanów (np. pył elektrowniany),
- materiałów zawierających  $\text{SiO}_2$  (mączka krzemionkowa, pył krzemionkowy),
- pyłów dymnicowych,
- materiałów spęczniających (np. bentonit).

Domieszki drobno zmielonych żużli pomagają minimalizować porowatość betonów, co przekłada się na zmniejszenie stopnia ich przepuszczalności. Stąd najlepszymi parametrami izolującymi charakteryzować się powinny betony na bazie cementów hutniczych lub wieloskładnikowych, zawierających popioły lotne. Dodatek materiału drobnoziarnistego wypełnia puste przestrzenie między ziarnami kruszywa, oraz pory powstające wskutek procesu wiązania cementu. Obserwacje pokazują jednak, że drobnoziarniste dodatki mineralne redukują przepuszczalność betonu tylko do pewnego stopnia. Nie zapewniają jednak całkowitej izolacji. Schemat obrazujący wpływ drobno uziarnionych dodatków pokazano na rysunku 6.1 [85], [99].



Rys.6.1. Schemat struktury betonu. Po prawej beton z domieszkami drobnoziarnistymi (niebieskie ziarna na rysunku) [85], [99].

Przepuszczalność wybranych betonów z różnymi domieszkami mineralnymi i syntetycznymi, na podstawie danych literaturowych przedstawiono w tabeli 6.2. Wyniki zestawiono również w formie wykresu na rysunku 6.2.

Wyniki przedstawione w tabeli 6.2 pokazują, że dodatki drobnoziarniste poprawiają stopień upakowania materiału w betonie (zmniejszają ilość pustych przestrzeni), co prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności gazowej betonu [85], [97], [99], [100]. Porównując beton na bazie OPC (Ordinary Portland Cement) z betonami tego samego typu z domieszkami popiołów lotnych i mączki krzemionkowej, widać spadek przepuszczalności gazowej o rząd wielkości, z  $10^{-17}$  m<sup>2</sup> do  $10^{-18}$  m<sup>2</sup>. Spadek przepuszczalności spowodowany jest wypełnieniem pustek w strukturze betonu, co przedstawiono wcześniej na rysunku 6.1. Co więcej, betony wysoko wytrzymałe (HPC) również wykazują mniejszą przepuszczalność za sprawą większego stopnia upakowania składników tych betonów (większa gęstość objętościowa). Wykazuje on jednak tendencję do zwiększania swojej przepuszczalności w czasie. Dotyczy to również normalnych betonów.

Tab.6.2

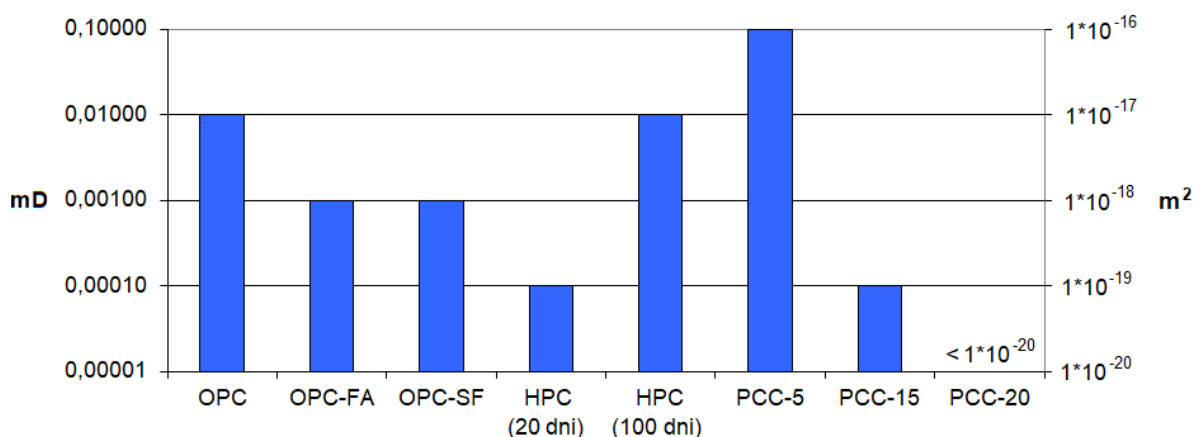
Porównanie literaturowych przepuszczalności gazowych wybranych betonów z różnymi dodatkami [85], [98], [100].

Próbka	Typ cementu	Dodatki	Wskaźnik w/c	Porowatość, %	Przepuszczalność gazowa, mD / m <sup>2</sup>
OPC	Ordinary Portland Cement	-	n.a.	n.a.	0,01 $1 \cdot 10^{-17}$
OPC-FA	Ordinary Portland Cement	Popiół lotny 30%	n.a.	n.a.	0,001 $1 \cdot 10^{-18}$
OPC-SF	Ordinary Portland Cement	Pył krzemionkowy 10%	n.a.	n.a.	0,001 $1 \cdot 10^{-18}$
HPC	CEM II 52,5	Plastyfikator	0,31	8,5	0,0001 $1 \cdot 10^{-19}$ (20 dni) 0,01 $1 \cdot 10^{-17}$ (100 dni)
PCC-5	CEM I 32,5	Guma SBR 5%	0,43	n.a.	0,1 $1 \cdot 10^{-16}$
PCC-15	CEM I 32,5	Guma SBR 15%	0,32	n.a.	0,0001 $1 \cdot 10^{-19}$
PCC-20	CEM I 32,5	Guma SBR 20%	0,28	n.a.	Przepuszczalność poniżej czułości urządzenia

OPC – Ordinary Portland Cement (beton na bazie cementu portlandzkiego)

HPC – High Performance Concrete (beton wysokowytrzymały)

PCC – Polymer Cement Concrete (polimerobeton)



Rys.6.2. Przepuszczalności gazowe różnych rodzajów betonów [85].

### Charakterystyka próbek

W ramach prowadzonych badań, wyznaczono przepuszczalność wybranych próbek betonów, geopolimerów oraz polimerobetonów. Podstawowe parametry badanych próbek przedstawiono w tabeli 6.3. Ze względu na tajemnicę handlową obejmującą skład oraz pochodzenie niektórych próbek, nie wszystkie dodatki zostały ujawnione.

Tab 6.3

Właściwości testowanych próbek betonów, geopolimerów i polimerobetonów [85].

Próbka	Cement	Dodatki	Proporcja woda/cement (W/C)	Wytrzymałość na ścislenie 1-osiowe
Beton "1" (wytworzony 6 mies. przed testami)	CEM I	Wapień 7%	0,47	17 MPa
Beton "2" (wytworzony 3 lata przed testami)	CEM II/B-S	Żużel wielkopiecowy (pył krzemionkowy) <35%	n.a.	16 MPa
Geopolimer (wytworzony 3 mies. przed testami)	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa			17 – 22 MPa
Polimerobeton 14-3 (wytworzony 3 mies. przed testami)	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa			b.d.
Polimerobeton G1 (wytworzony 3 mies. przed testami)	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa			b.d.

\* CEM I, CEM II – typy cementu zgodnie z normami: PN-EN 197-1:2012 [101], PN-B-19707:2013 [102]



## Wyniki badań

Porównawcze wyniki przepuszczalności wybranych betonów oraz geopolimerów, uzyskane za pomocą metod Pulse – Decay (wykonane w Pennsylvania State University, rozdz. 5.1) oraz Steady – State Flow (wykonane w Politechnice Śląskiej, rozdz. 5.2), przedstawiono w tabeli 6.4 oraz na wykresie na rysunku 6.3.

W tabeli 6.4 widać, że w próbce betonu z 2016 roku (przebadanej 3 lata po wytworzeniu) przepuszczalność zwiększyła się o rząd wielkości, z  $10^{-17}$  m<sup>2</sup> do  $10^{-16}$  m<sup>2</sup>, w porównaniu z próbką betonu oraz geopolimeru z 2019 r. (przebadane 3 miesiące po wytworzeniu). Struktura betonu wystawionego na działanie różnych czynników ulega erozji, co powoduje degradację jego struktury. Być może ma to marginalny wpływ na jego właściwości mechaniczne i wytrzymałościowe (w przypadku wytrzymałości, zazwyczaj wzrasta ona w czasie), ale powoduje znaczny wzrost przepuszczalności.

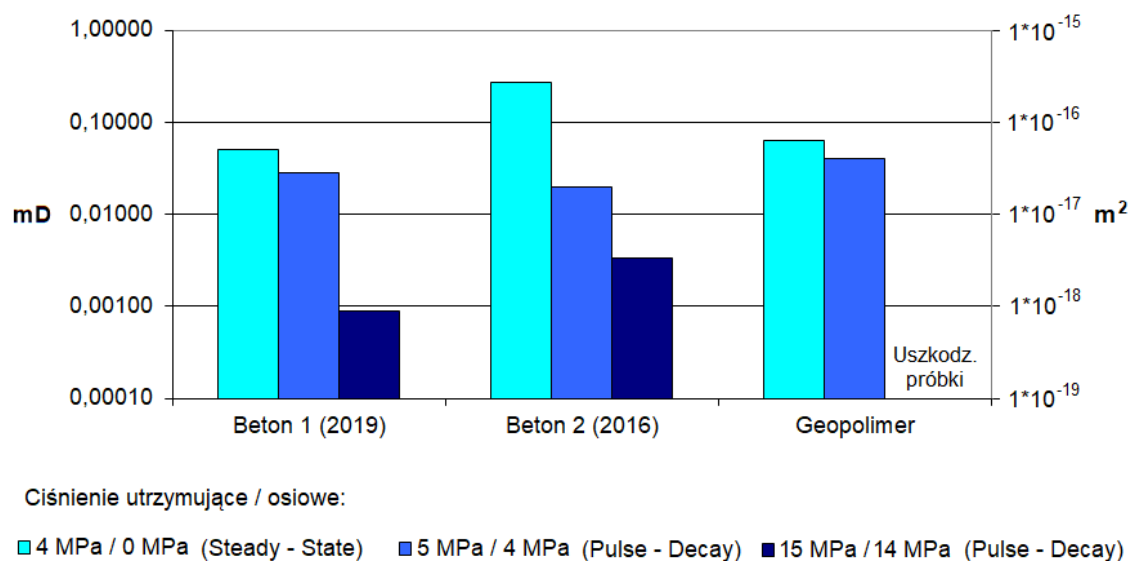
Tab.6.4

Porównanie przepuszczalności gazowej betonów oraz geopolimerów w różnych warunkach otaczającego ciśnienia utrzymującego i osiowego [85].

Próbka	Przepuszczalność gazowa (hel), mD / m <sup>2</sup>		
	Metoda Steady – State Flow	Metoda Pulse – Decay	
	Ciśn. utrzymujące/osiowe 4 MPa/ none	Ciśn. utrzymujące/osiowe 5 MPa / 4 MPa	Ciśn. utrzymujące/osiowe 15 MPa / 14 MPa
Beton "1" (2019 r.)	0,0505 (±0,0018) 4,990*10 <sup>-17</sup> (±1,767*10 <sup>-18</sup> )	0,0028 (±0,0001) 2,764*10 <sup>-18</sup> (±8,845*10 <sup>-20</sup> )	0,0009 (±0,00003) 8,609*10 <sup>-19</sup> (±2,755*10 <sup>-20</sup> )
Beton "2" (2016 r.)	0,2703 (±0,0096) 2,670*10 <sup>-16</sup> (±9,453*10 <sup>-18</sup> )	0,0198 (±0,0006) 1,954*10 <sup>-17</sup> (±6,253*10 <sup>-19</sup> )	0,0033 (±0,0001) 3,300*10 <sup>-18</sup> (±1,056*10 <sup>-19</sup> )
Geopolimer (2019 r.)	0,0641 (±0,0023) 6,330*10 <sup>-17</sup> (±2,241*10 <sup>-18</sup> )	0,0403 (±0,0013) 3,971*10 <sup>-17</sup> (±1,271*10 <sup>-18</sup> )	Próbka uległa uszkodzeniu wskutek ciśnienia

Innym zaobserwowanym zjawiskiem jest zmniejszenie przepuszczalności betonu pod wpływem otaczającego ciśnienia. Wyniki przedstawione w tabeli 6.4 oraz na wykresie 6.3 pokazują, że wyższe ciśnienie utrzymujące próbkę (ang. confining pressure) oraz wyższe ciśnienie osiowe (ang. axial pressure) powoduje znaczące zmniejszenie przepuszczalności

betonów. Dzieje się to za sprawą większego upakowania struktury betonu pod wpływem nacisku mechanicznego.



Rys.6.3. Przepuszczalność betonów w zależności od ciśnienia otaczającego [85].

Dane literaturowe oraz wyniki uzyskane laboratoryjnie pokazują, że konwencjonalne betony na bazie cementu (w tym geopolimery i polimerobetony) mogą wykazywać niewielką przepuszczalność, głównie za sprawą drobnoziarnistych domieszek mineralnych, które obniżają stopień przepuszczalności nawet o kilka rzędów wielkości. Materiały te wykazują jednak dolną granicę przepuszczalności, rzędu  $10^{-19} \text{ m}^2$ , której nie da się już poprawić domieszkami mineralnymi. Najlepsze efekty pod względem uszczelnienia mieszanki cementowej wydają się przynosić dodatki syntetyczne, np. plastyfikatory lub guma SBR. Wyniki przedstawione w tabeli 6.2 pokazują, że dodatek niewielkiej ilości gumy SBR (gumy na bazie kauczuku butadienowo – styrenowego) pozwala na zmianę przepuszczalności gazowej o rząd wielkości. A dodatek zaledwie 20% tego składnika pozwala na uzyskanie mieszanki nieprzepuszczalnej (poniżej czułości aparatury, na której badano próbki [98]). Plastyfikator obniża przepuszczalność jedynie krótkotrwale. Po 100 dniach badana próbka wykazała wyższą o 2 rzędy wielkości przepuszczalność gazową (współczynnik filtracji).

Beton, mimo domieszek uszczelniających, jest w dalszym ciągu materiałem o wielozłaznowej strukturze, podatnej na procesy erozji. Osiągnięta w ten sposób przepuszczalność wydaje się nie być wystarczająco trwała w dłuższym czasie. Taki materiał może również być podatny na dyfuzję po granicach międzyziarnowych, opisaną w rozdziale

3.6. Właściwości izolacyjne nie są wystarczające dla magazynowania gazów, a zwłaszcza wodoru.

Wykonano także analizę przepuszczalności dla różnych gazów, przy użyciu stanowiska Steady – State Flow, przeprowadzoną w późniejszym czasie. Wielkość cząsteczki gazu wpływa w bezpośredni sposób na dynamikę przepływu gazu przez materiał, a tym samym na przepuszczalność danego materiału dla danego gazu. Dlatego niezwykle istotne jest więc podanie rodzaju gazu, dla którego współczynnik filtracji i przepuszczalność zostały wyznaczone. Wyniki dla dwóch próbek polimerobetonów oraz 3 różnych gazów, zostały przedstawione w tabeli 6.5 oraz na wykresie 6.4.

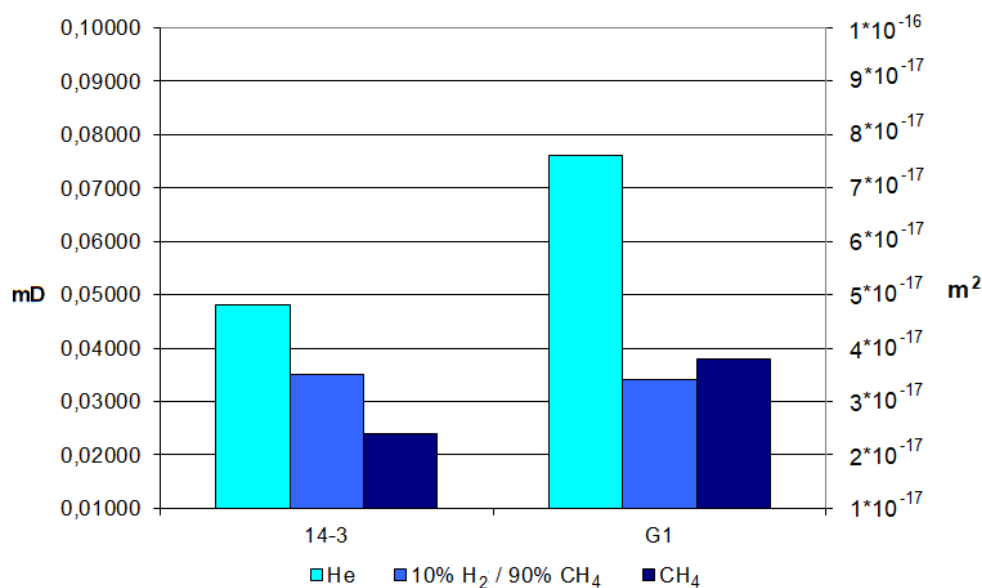
Tab.6.5

Przepuszczalność gazowa polimerobetonów (metoda Steady – State).

Próbka	Przepuszczalność gazowa [mD/m <sup>2</sup> ]		
	He	10% H <sub>2</sub> 90% CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
14-3	0,048 (±0,002) 4,79*10 <sup>-17</sup> (±1,70*10 <sup>-18</sup> )	0,035 (±0,001) 3,42*10 <sup>-17</sup> (±1,21*10 <sup>-18</sup> )	0,024 (±0,001) 2,33*10 <sup>-17</sup> (±8,25*10 <sup>-19</sup> )
G1	0,076 (±0,003) 7,48*10 <sup>-17</sup> (±2,65*10 <sup>-18</sup> )	0,034 (±0,001) 3,31*10 <sup>-17</sup> (±1,17*10 <sup>-18</sup> )	0,038 (±0,001) 3,79*10 <sup>-17</sup> (±1,34*10 <sup>-18</sup> )

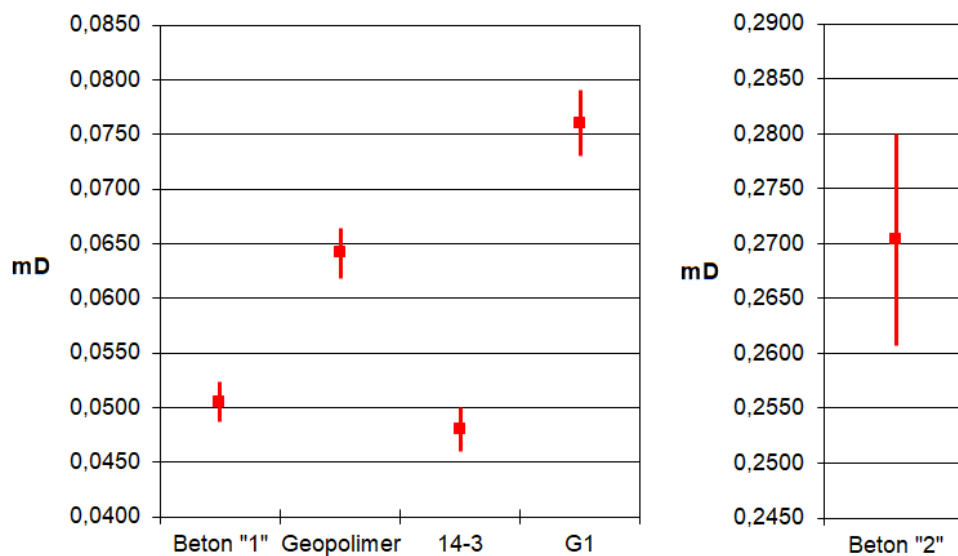
Przepuszczalności gazowe przedstawione w tabeli wskazują na największą przepuszczalność materiałów dla helu. Hel jest gazem obojętnym o małym rozmiarze cząsteczki. Średnica Van der Waalsa wynosząca dla helu 140 pm (1,40 Å) jest porównywalna ze średnicą Van der Waalsa dla wodoru, która wynosi 120 pm (1,20 Å). Wpływa to na zwiększenie przepływu gazu przez próbkę w czasie. Najniższą przepuszczalność stwierdzono przy użyciu metanu. Cząsteczka metanu ma średnicę Van der Waalsa wynoszącą 208 pm (2,08 Å) [103], [104]. co przełożyło się na zmniejszenie dynamiki przepływu tego gazu przez próbkę, w porównaniu z helem. Wyniki pośrednie zanotowano dla mieszanki wodoru z metanem. Większość, bo 90% objętości stanowi metan, który wykazuje mniejszą zdolność do przepływu przez strukturę próbek. 10 procentowy udział wodoru powoduje jednak nieznaczny wzrost dynamiki przepływu całej mieszaniny. Jak pokazał przykład próbki G1, przepuszczalność dla czystego metanu oraz mieszanki z nieznacznym udziałem wodoru

prezentują się porównywalnie. Dopiero wynik dla helu wyraźnie odbiega od przepuszczalności wyznaczonej dla metanu. Wyniki przepuszczalności gazowej dla różnych rodzajów gazu przedstawiono graficznie na wykresie 6.4.



Rys.6.4. Przepuszczalność gazowa polimerobetonów (metoda Steady – State Flow).

Na wykresie 6.5 przedstawiono zbiorczo wyniki przepuszczalności uzyskane metodą Steady – State dla różnych próbek na bazie cementu, wraz z zakresem niepewności pomiarowej.



Rys.6.5. Przepuszczalność metodą Steady – State Flow z zakresem niepewności pomiarowej.

### Rachunek niepewności pomiarowej

Rachunek niepewności pomiaru wielkości złożonej wykonano w oparciu o niepewności wzorcowania urządzeń użytych podczas eksperymentu metodą Steady State oraz Pulse – Decay. Ze względu na odrębne stanowiska oraz sposoby wyliczania wartości przepuszczalności, niepewności wyznaczono oddzielnie dla obu tych metod. Niepewności standardowe oraz maksymalne obliczono na podstawie wzorów (5.16 i 5.17) przedstawionych w rozdziale 5.5. Niepewności wzorcowania urządzeń oraz wyliczenia przedstawiono w kolejnych tabelach.

W tabeli 6.6 przedstawiono niepewności wzorcowania wszystkich elementów układu badawczego Steady - State, wpływających na niepewność pomiaru wielkości złożonej współczynnika filtracji  $k$ .

Tab.6.6

Niepewności wzorcowania urządzeń i elementów układu badawczego – stanowisko Steady – State Flow.

Parametr	Symbol, jednostka	Niepewność wzorcowania
Temperatura	T ,K	1
Ciśnienie gazu upstream	$p_u$ ,bar	0,01
Ciśnienie gazu downstream	$p_d$ ,bar	0,01
Ciśnienie początkowe gazu w rezerwuarze	$p_p$ ,Pa	10000
Ciśnienie końcowe gazu w rezerwuarze	$p_p$ ,Pa	10000
Czas	t ,s	30 (okres zapisu danych)
Powierzchnia poprzeczna próbki	A ,m <sup>2</sup>	0,0000157
Długość próbki	l ,m	0,0001
Uzyskana niepewność względna	$S_y * 100\%$	3,54%

Niepewność pomiaru wielkości złożonej współczynnika filtracji  $k$  wyznaczanego metodą Pulse – Decay, na która składają się poszczególne elementy tego układu, przedstawiono w tabeli 6.7.

Tab.6.7

Niepewności wzorcowania urządzeń i elementów układu badawczego – stanowisko Pulse – Decay.

Parametr	Symbol, jednostka	Niepewność wzorcowania
Objętość upstream	$V_{\text{upstream}}$ , m <sup>3</sup>	0,00013841
Objętość downstream	$V_{\text{downstream}}$ , m <sup>3</sup>	0,00010669
Powierzchnia poprzeczna próbki	A, m <sup>2</sup>	0,0000157
Długość próbki	l, m	0,0001
Uzyskana niepewność względna	$S_y * 100\%$	3,20%

Metoda Pulse – Decay wymaga dodatkowo wyznaczenia objętości części układów oznaczonych „upstream” oraz „downstream”. Szacowanie to polegało na wyznaczeniu długości poszczególnych elementów. Ich średnice wewnętrzne zostały zaczerpnięte z danych katalogowych [105]. Stąd niepewność pomiarową średnicy określono na 0,01 mm (dokładność wartości katalogowych), zaś niepewność pomiarową długości określono na 1 mm. Sposób wyznaczenia niepewności objętości  $V_{\text{upstream}}$  i  $V_{\text{downstream}}$  przedstawiono w tabeli 6.8.

Tab.6.8

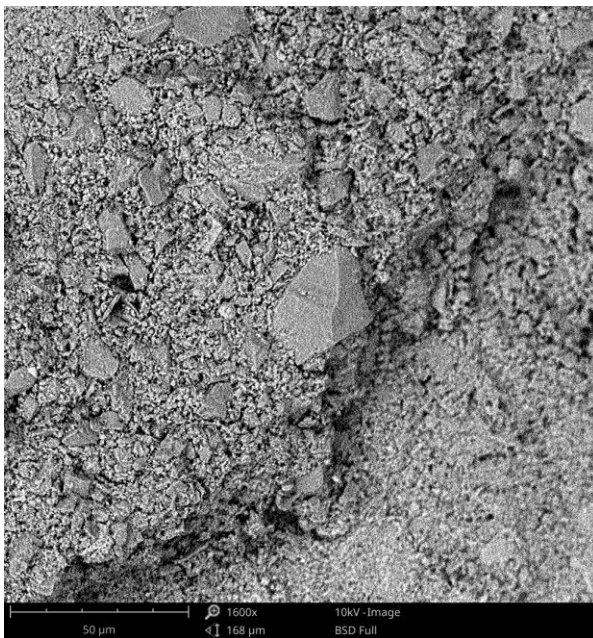
Wyznaczenie niepewności złożonej objętości  $V_{\text{upstream}}$  i  $V_{\text{downstream}}$  (Pulse – Decay).

Średnica rury [cale]	Średnica d, mm	Niepewność pomiarowa $\Delta d$ , mm	Długość L, mm	Niepewność pomiarowa $\Delta L$ , mm	Objętość V, mm <sup>3</sup>	Niepewność standardowa $\Delta_d V$ , mm <sup>3</sup> (wzór 5.16)	Niepewność maksymalna $\Delta_{\text{max}} V$ (wzór 5.17)
<b>Upstream</b>							
1/2	10,2108	0,01	250	1	20461,11	91,13	121,92
1/8	1,7526	0,01	1716	1	4137,64	47,28	49,63
					$V=24598,75$	$S_V=138,41$	$S_{\text{max}}=171,55$
Niepewność względna:						0,56%	0,70%
<b>Downstream</b>							
1/2	10,2108	0,01	180	1	14732,00	86,78	110,70
1/8	1,7526	0,01	718	1	1731,25	19,90	22,17
					$V=16463,25$	$S_V=106,69$	$S_{\text{max}}=132,87$
Niepewność względna:						0,65%	0,81%

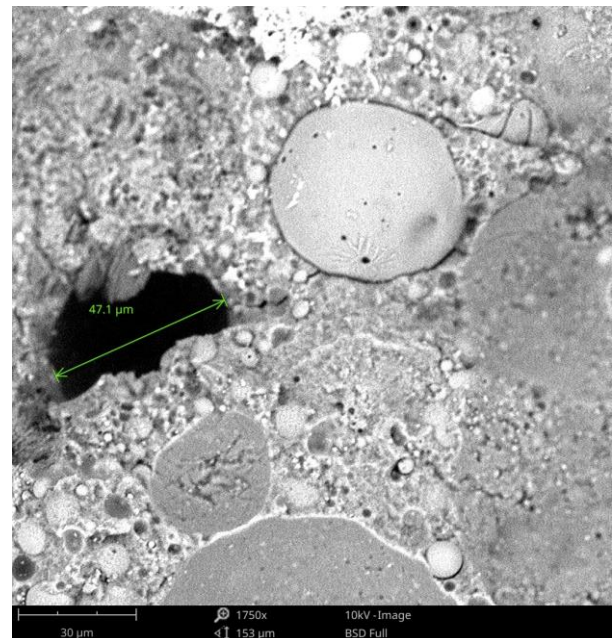
Wyznaczona niepewność pomiarowa maksymalna ma większą wartość niż niepewność standardowa, co jest zjawiskiem naturalnym. Do analizy niepewności wyników współczynnika filtracji  $k$  przyjęto niepewność standardową.

### Obrazowanie SEM

Wielozianowa struktura oraz związana z nią przepuszczalność gazowa, przedstawiona jest na obrazach uzyskanych ze skaningowej mikroskopii elektronowej (urządzenie Zeiss EVO MA10, Politechnika Śląska). Na rysunku 6.6a, przedstawiającym próbkę betonu nr 2 z 2016 r., oraz rysunku 6.6b, przedstawiającym powierzchnię jednego z geopolimerów z 2019 r., widoczna jest wyraźnie ziarnista struktura materiału, oraz towarzyszące jej pory i szczeliny międzyciarnowe, zaznaczające się wyraźnie ciemnym kolorem. Są to drogi, którymi gaz migruje przez strukturę betonów i geopolimerów. Obraz powierzchni betonu „2” wykazuje więcej ciemniejszych obszarów, stanowiących szczeliny i pory. Przekłada się to również na wyższą niemal o rząd wielkości przepuszczalność tej próbki. Powierzchnia próbki geopolimeru wydaje się mniej szczelinowata i porowata, jednak w dalszym ciągu, za sprawą wielozianowej i wielo-materiałowej kompozycji, pojawiają się w strukturze obszary puste, które będą umożliwiały migrację gazu przez materiał, choć z niższą intensywnością.



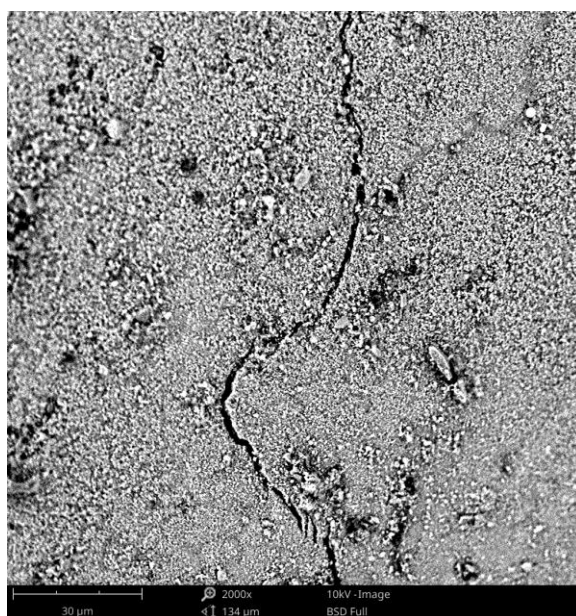
Rys.6.6a Beton 2 (2016 r.) [86].



Rys.6.6b Geopolimer (2019 r.).

Warto zaznaczyć również tendencje betonów do pękania, co przekłada się na zwiększenie jego przepuszczalności. Na obrazie 6.7 przedstawiono powierzchnię próbki

betonu, w której stwierdzono makro pęknięcie. Stwierdzony defekt był rozległy, na obrazie przedstawiono jedynie fragment adekwatny do danego powiększenia. Pęknięcie takie może być spowodowane niewłaściwą pielęgnacją betonu, skutkującą jego skurczem podczas procesu wiązania. Pęknięcia takie mogą również powstać na skutek wstrząsów górotworu lub skokowego wzrostu naprężeń, wywołanym na przykład napełnianiem zbiornika lub jego opróżnianiem. Choć pęknięcie to nie będzie miało znaczącego wpływu na wytrzymałość całej konstrukcji betonowej, to jednak betony, nawet o niskiej przepuszczalności gazowej, nie gwarantują stabilności parametrów izolacyjnych i bezpieczeństwa w perspektywie czasu.



Rys.6.7. Pęknięcie próbki betonu nienormatywnego.

## 6.2. Żywice syntetyczne

Polimery są to substancje chemiczne, których strukturę tworzą powtarzające się wielokrotnie mery, tworzące długie łańcuchy. Polimery charakteryzują się dużą masą cząsteczkową. Oznacza to, że dodanie lub odjęcie jednego meru nie powoduje zauważalnego wpływu na właściwości materiału [106] [lit]. Materiały syntetyczne (polimerowe) podzielić można na 3 główne kategorie [72]:

- polimery termoplastyczne (ang. thermoplastics),
- polimery termoutwardzalne (ang. thermosets),
- polimery elastyczne (ang. elastomers)



Wymienione polimery różnią się właściwościami fizycznymi. Pierwsza grupa to rozgałęzione liniowo materiały podatne na działanie temperatury. Pod jej wpływem, ulegają stopieniu, przy czym w takiej postaci są możliwe zmiany ich kształtu. Druga grupa to polimery o strukturze sieciowej. Materiały te są sztywne i nie ulegają stopieniu pod wpływem umiarkowanej temperatury. Trzecia grupa – elastomery – charakteryzuje się lekką budową sieciową. Ich główną cechą jest elastyczność i duża rozciągliwość, zaś po zdjęciu działającej siły, wracają do pierwotnego kształtu.

Z uwagi na właściwości mechaniczne, do izolacji wyrobisk podziemnych najlepiej nadawać się będą polimery z grupy drugiej – termoutwardzalne. Charakteryzują się one odpornością na działanie temperatury oraz sztywnością i wytrzymałością mechaniczną. Ponadto w procesie jej wiązania (proces żelowania po zmieszaniu z utwardzaczem), ma ona postać gęstej cieczy, która jest w stanie wypełniać pustki, wzmacniając powierzchnię, na której jest aplikowana. Materiały z tej grupy wykorzystywane są z powodzeniem w podziemnym składowaniu odpadów radioaktywnych i niebezpiecznych, które wymagają dokładnego odizolowania i skonsolidowania. Najpopularniejszymi polimerami z grupy termoutwardzalnych są żywice poliestrowe, winylowe i epoksydowe.

Główną cechą rozważaną w kontekście izolacji wyrobiska podziemnego dla magazynowania wodoru jest przepuszczalność gazowa polimerów. Różnice w budowie oraz właściwościach fizycznych poszczególnych grup polimerów mają również odzwierciedlenie w ich właściwościach izolacyjnych. Zauważyć można nie tylko zróżnicowanie w przepuszczalności poszczególnych rodzajów polimerów, ale także różnice w przepuszczalności tego samego polimeru dla różnych gazów (rozd. 3.7, tabela 3.9). To samo zaobserwowano w badaniach przepuszczalności polimerobetonów dla różnych gazów (rozd. 6.1, tabela 6.5), choć tam mechanizm migracji gazu był inny niż w polimerach. W obu przypadkach różnice te wynikają bezpośrednio z wielkości cząsteczki migrującego gazu. Największą zdolnością do dyfuzji charakteryzują się atomy wodoru oraz helu. Cząsteczki metanu i dwutlenku węgla o znacznie większej średnicy, dyfundują przez materiał wielokrotnie wolniej, co przekłada się na niższe wartości przepuszczalności. Jedynym wyjątkiem może być tutaj wyższa przepuszczalność dwutlenku węgla przez niektóre materiały. Wynikać to może z korozyjnych właściwości tego gazu, co może powodować zmiany w strukturze polimerów oraz wzrost ich przepuszczalności.

## Charakterystyka próbek

Analizie przepuszczalności gazowej poddano szereg próbek żywicy epoksydowej (czystej oraz z domieszkami), a także żywicę poliestrową oraz poliuretan. Próbkę do badań wybrano w oparciu o dostępne dane literaturowe na temat przepuszczalności gazowej, a także inne właściwości mechaniczne polimerów. Charakterystykę badanych próbek materiałów polimerowych przedstawiono w tabeli 6.9.

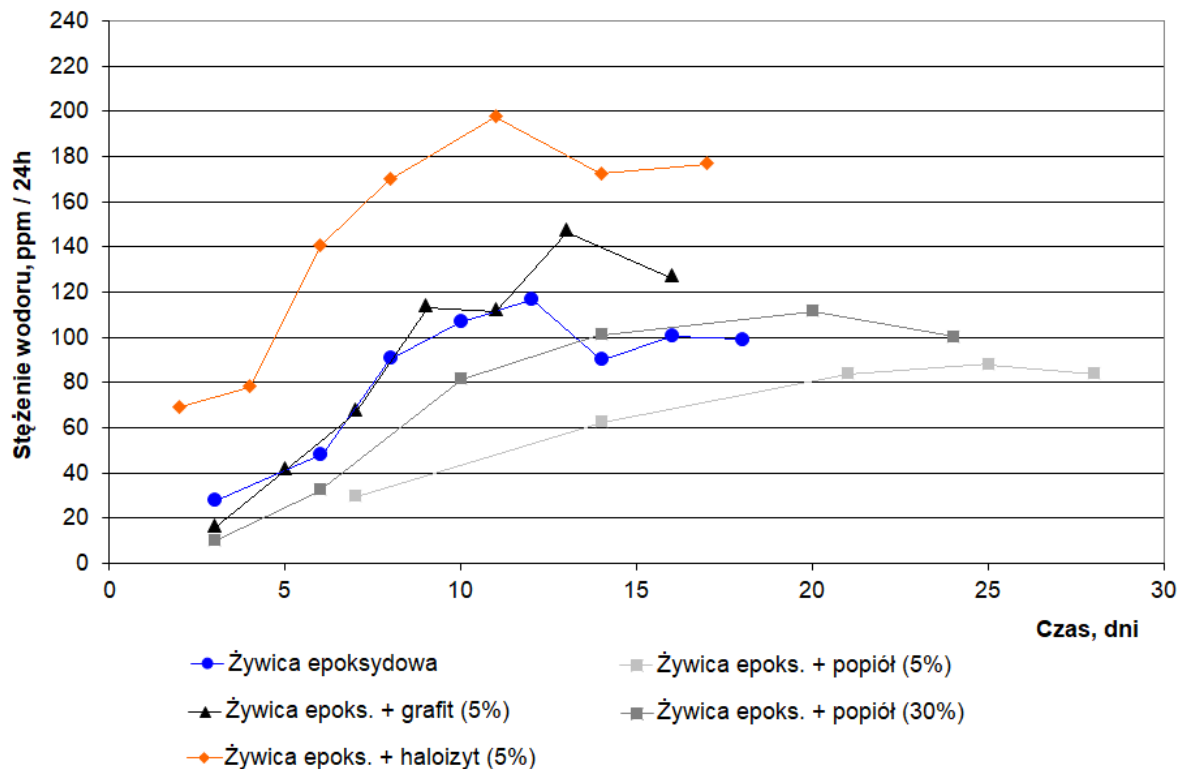
Tab.6.9

Charakterystyka badanych próbek [107], [108].

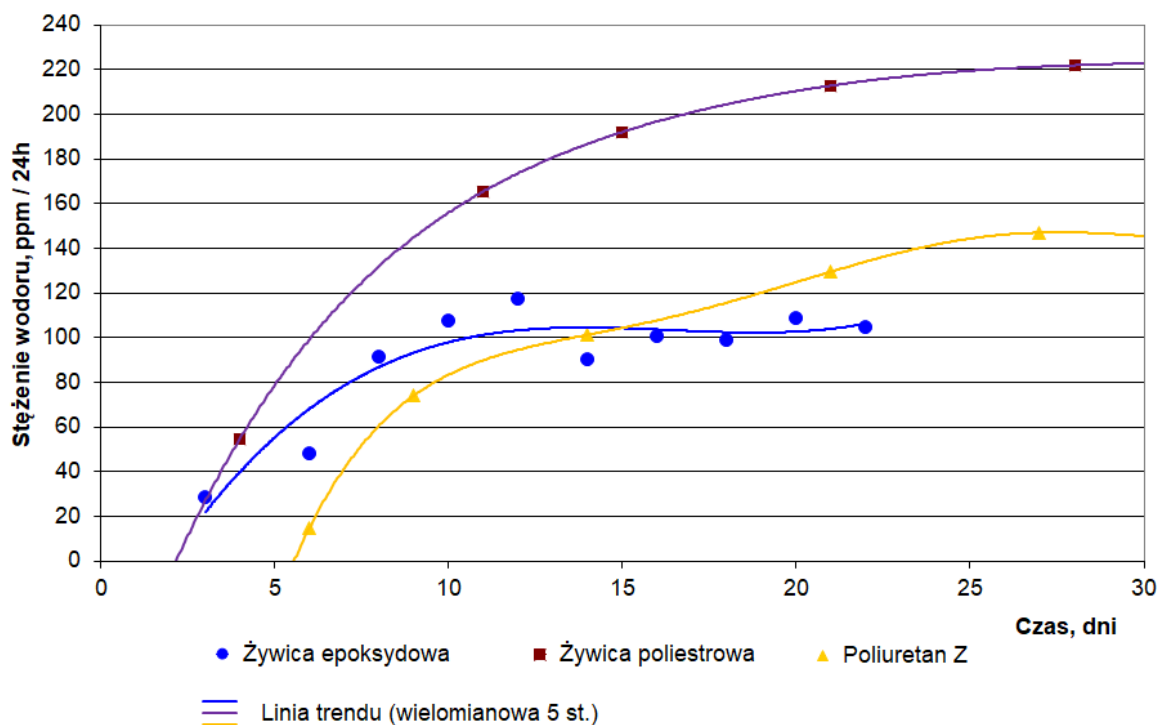
Próbka	Skład	Właściwości fizyczne	Domieszki
Żywica epoksydowa	2,2-Bis (4-hydroksyfenylo)propan + epichlorohydryna  Proporcja żywica-utwardzacz: 100:12	Lepkość: 15000-30000 mPa*s  Liczba epoksydowa: 0,48-0,52 mol/100g  Zawartość chloru: <0,6%  Czas żelowania: 90 min.	Zanieczyszczenia mechaniczne: <0,03%
Żywica epoksydowa + grafit (5% obj.)			Grafit amorficzny <50 µm
Żywica epoksydowa + haloizyt (5% obj.)			Zmielony haloizyt < 125 µm
Żywica epoksydowa + popiół lotny (5% obj.)			Odsiany popiół lotny < 125 µm
Żywica epoksydowa + popiół lotny (30% obj.)			Odsiany popiół lotny < 125 µm
Żywica poliestrowa	Styren + 2,2' – oksybisetanol + bezwodnik ftalowy, maleinowy, Etano-1,2-diol, Bisfenol A z epichlorohydryną	Lepkość: 100 – 3500 mPa*s  Gęstość: 1,0 – 1,4 g/cm <sup>3</sup>  Czas żelowania: 10 min.	-
Poliuretan	Izocyjaniany MDi i TDI + poliole poliestrowe i polieterowe  sieciowane 1,4-butnodiolem	Twardość: 70 – 90 ShA	-

## Wyniki badań

W pierwszych kilkunastu dniach prowadzenia pomiarów obserwowano stopniowy wzrost mierzonego stężenia wodoru za próbką w odniesieniu do stałego okresu czasu. Po kilkunastu dniach następowało osiągnięcie szczytowej wartości, po której czasami obserwowano niewielki spadek a następnie stabilizację stężenia w czasie. Stabilizacja dynamiki dyfuzji następowała w czasie nie przekraczającym 3 – 4 tygodni. Przepuszczalności żywic dla wodoru ( $P_{H_2}$ ) obliczono dla stężeń mierzonych po osiągnięciu stabilnego tempa dyfuzji. Istnieje także możliwość obliczenia przepuszczalności dla dowolnego krótszego okresu czasu, co skutkować będzie osiągnięciem mniejszych przepuszczalności, lecz z zaznaczeniem rozpatrywanego okresu czasu. Przyrost stężenia w czasie podczas badania próbek żywic epoksydowych wraz z domieszkami pokazano na wykresie 6.8. Przyrost mierzonego stężenia w czasie dla próbek żywicy epoksydowej, poliestrowej oraz poliuretanu przedstawiono na wykresie 6.9.



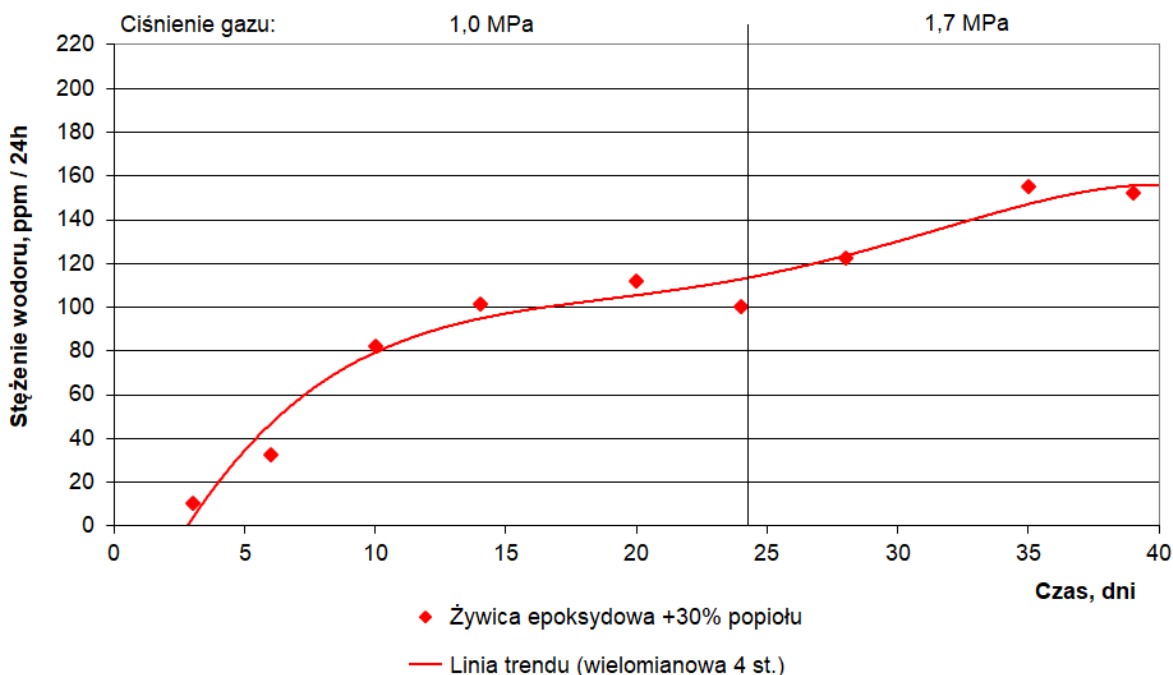
Rys.6.8. Koncentracja wodoru w czasie w badaniach żywic epoksydowych metodą Carrier Gas [91].



Rys.6.9. Koncentracja wodoru w czasie w badaniach żywicy epoksydowej, poliestrowej oraz poliuretanu metodą Carrier Gas.

Ze względu na czas potrzebny do przeprowadzenia badania dyfuzji wodoru, badania prowadzono dla każdej próbki tylko przy ciśnieniu względnym wynoszącym 1,0 MPa (10 bar). W celu zweryfikowania poprawności działania urządzenia, pojedynczą próbkę poddano badaniu kontrolnemu przy wyższym ciśnieniu, wynoszącym 1,7 MPa (17 bar). Ciśnienie podniesiono więc o 70%. Mierzone stężenia wodoru przy wyższym ciśnieniu również zwiększyły się proporcjonalnie, choć o nieznacznie niższą wartość, wynoszącą ok. 60%. Różnica wynikać może z większego ciśnienia utrzymującego próbkę, które również musiało zostać zwiększone – wynosiło 200% ciśnienia badawczego gazu, tak jak w pozostałych przypadkach (ok. 3,6 MPa dla wyższego ciśnienia gazu). Zwiększone ciśnienie utrzymujące próbkę w rękawie mogło mieć wpływ na nieznaczny spadek przepuszczalności wodoru przez próbkę, tak jak miało to miejsce w przypadku betonów, co przedstawiono w tabeli 6.4 w rozdziale 6.1. Zjawisko to dla polimerów opisane zostało w [51]. Badania wykazały spadek przepuszczalności polimerów pod wpływem zwiększenia ciśnienia hydrostatycznego oddziałującego na próbkę (ang. hydrostatic compression effect). Ze względu na inny charakter migracji cząstek gazu, skala zjawiska w przypadku dyfuzji wodoru będzie jednak mniejsza, niż w przypadku przepływu gazu przez pory, choć w dalszym ciągu możliwa do

wychwycenia w stworzonym układzie badawczym. Przebieg badania przedstawiono na wykresie 6.10. Po podniesieniu ciśnienia w próbce, ponownie musiała nastąpić stabilizacja procesu dyfuzji. Nie nastąpił skokowy wzrost mierzonych stężeń wodoru, lecz mierzone stężenia narastały systematycznie w czasie, do uzyskania równowagi, której osiągnięcie zajęło ok. 2 tygodnie.



Rys.6.10. Koncentracja wodoru w czasie w badaniach metodą Carrier Gas przy dwóch ciśnieniach gazu [86].

Badania żywicy epoksydowej pokazały różnice w przepuszczalności dla różnych próbek. Wartość przepuszczalności żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1 (czystej, bez domieszek) dla wodoru to 0,182 Barrer ( $1,820 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ). Wypełniacze, takie jak zmielony haloizyt oraz amorficzny grafit powodują wzrost przepuszczalności, choć w przypadku grafitu wzrost ten był mniejszy niż dla próbki z haloizytem. Wartości przepuszczalności wyniosły odpowiednio 0,322 Barrer ( $3,22 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ) dla próbki z haloizytem i 0,235 Barrer ( $2,35 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ) dla próbki z grafitem.

Interesujące okazały się wyniki przepuszczalności próbek żywicy z domieszką popiołu. Próbka z 5% objętościowym dodatkiem popiołu wykazała nieznacznie mniejszą przepuszczalność dla wodoru, niż próbka czystej żywicy. Przepuszczalność wyniosła 0,1770 Barrer ( $1,770 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ). Przepuszczalność próbki z 30% dodatkiem

popiołu wyniosła niemalże tyle samo, bo 0,1774 Barrer ( $1,774 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ). W tym przypadku, domieszki nie spowodowały wzrostu przepuszczalności, tak jak to miało miejsce dla próbek z grafitem oraz haloizytem. Efektem domieszek popiołu był nawet nieznaczny spadek przepuszczalności względem próbki czystej, wynoszący ok. 3%. Jest to wartość nieistotna dla poprawy efektywności izolacji. Jednakże warto zauważyć, że znacząca ilość dodanego popiołu, wynosząca do 30%, nie spowodowała pogorszenia właściwości izolacyjnych, zaś redukcja ilości żywicy o 30% może pozytywnie wpłynąć na ekonomikę i ekologię tego rozwiązania, poprzez zmniejszenie potrzebnej ilości żywicy oraz wykorzystanie surowców odpadowych w postaci popiołu.

Wyższa przepuszczalność próbek z domieszką grafitu oraz haloizytu spowodowana jest pojawieniem się w materiale pustek oraz powierzchni kontaktu pomiędzy żywicą a ziarnami dodanego wypełniacza. Haloizyt ma strukturę nanorurek o średnicy wewnętrznej kilkudziesięciu nanometrów (nm). Nanorurki przedstawiono na obrazowaniu SEM na rysunku 6.15b. Co więcej, minerał ten zawiera w swoim składzie ponad 1% wodoru, co również może przyspieszać dyfuzję sieciową (poprzez zastępowanie wodoru w strukturze minerału pierwiastkami dyfundującymi). Choć skala tego zjawiska, ze względu na temperaturę, nie będzie duża. Zapewne dlatego żywica z dodatkiem haloizytu charakteryzuje się największą przepuszczalnością spośród badanych próbek żywic epoksydowych. Grafit również spowodował wzrost przepuszczalności próbki dla wodoru, choć już w mniejszym stopniu. Grafit jest minerałem o właściwościach sorpcyjnych, co w tym przypadku może zwiększać dynamikę dyfuzji wodoru przez materiał, w którym składzie grafit się znajduje. Dodatek popiołu, ze względu na brak jego właściwości sorpcyjnych, nie przyczynił się do podniesienia tempa dyfuzji wodoru. Choć podobnie jak w przypadku haloizytu i grafitu, w materiale pojawiły się dodatkowe powierzchnie styku ziaren domieszki z żywicą. Za sprawą braku sorpcyjności oraz zwartej struktury ziaren popiołu, obecność tych ziaren spowodowała wydłużenie drogi dyfuzji wodoru przez materiał (ang. tortuosity). Zjawisko to opisane zostało w [72], co wyniki tych badań potwierdzają. Nie należy jednak mylić tego zjawiska ze współczynnikiem krętości dla materiałów porowatych  $\tau$  będącego częścią współczynnika porowatości  $\beta$ , opisanych w rozdziale 5.3 (wzór 5.15), gdyż nawet w przypadku obecności domieszek, nadal mówimy tutaj o materiałach nieporowatych (ang. clear fluids) [94].

Próbka żywicy poliestrowej wykazała wyraźnie wyższą przepuszczalność dla wodoru. Wartość współczynnika przepuszczalności  $P_{\text{H}_2}$  wynosi 0,436 Barrer ( $4,36 \cdot 10^{-11}$

$\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ ). Uzyskane wyniki żywicy poliestrowej potwierdzają również wyższe przepuszczalności tego rodzaju żywicy, przedstawione w tabeli 3.9 (rozdz. 3.7) z danymi literaturowymi. Dane literaturowe [53] przedstawiają wprawdzie wyższe wartości przepuszczalności żywicy poliestrowej niż uzyskane w badaniach. Na przepuszczalność polimerów syntetycznych wpływa jednak wiele czynników, takich jak skład chemiczny oraz obecność dyslokacji bądź defektów. Różnice mogą więc wynikać z rodzaju, a także jakości wykonanej próbki żywicy. Zaś znikoma ilość danych literaturowych na temat przepuszczalności gazowej żywic poliestrowych pozwala uznać dużą rozbieżność danych za prawdopodobną. Relatywnie nieduża różnica w przepuszczalności badanych żywic nie wykluczałaby zastosowania żywicy poliestrowej jako izolacji. Jednak samo zachowanie się żywicy poliestrowej podczas procesu wiązania wydaje się być problematyczne z punktu widzenia technologii aplikacji żywic w wyrobiskach podziemnych. Proces wiązania żywicy poliestrowej przebiega bardzo szybko. Krótki czas żelowania może nie wystarczyć do poprawnego zaaplikowania oraz dystrybucji żywicy na znacznej powierzchni. Inną problematyczną kwestią może być silna reakcja egzotermiczna podczas procesu wiązania tego rodzaju żywicy. Niekorzystnie wypadły także właściwości mechaniczne, opisane w dalszej części tego podrozdziału.

Próbka poliuretanu charakteryzuje się przepuszczalnością 0,261 Barrer ( $2,61\cdot 10^{-11}\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ ). Jest to wartość mieszcząca się pomiędzy przepuszczalnością żywicy epoksydowej i poliestrowej, Porównywalna do przepuszczalności żywicy epoksydowej z domieszką grafitu.

Uzyskane wyniki przepuszczalności wodoru przez polimery na bazie żywicy epoksydowej, poliestrowej i poliuretanu przedstawiono w tabeli 6.10 oraz na wykresie 6.11. Niepewność pomiarową podano tylko dla wartości przepuszczalności  $P_{\text{H}_2}$  wyrażonych w jednostce Barrer. Niepewność pomiarowa dla pozostałych jednostek oraz parametrów (przepuszczalność  $P_{\text{H}_2}$  wyrażona w  $\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ , współczynnik dyfuzji  $D$ , współczynnik filtracji  $k$ ) ma taką samą wartość względną. Niepewności tych nie podano w tabeli ze względu na zachowanie lepszej czytelności i przejrzystości wyników.

Do celów porównawczych, w tabeli zestawiono także przepuszczalność stali nierdzewnej 316SS oraz 316L. W przypadku stali 316SS, dane pochodzą z literatury [80], lecz przepuszczalność została obliczona na podstawie tych samych wzorów co żywice (wzory 5.4 – 5.7, rozdz. 5.3). Wartości dla stali 316L pochodzą z literatury [79], [81], względu na

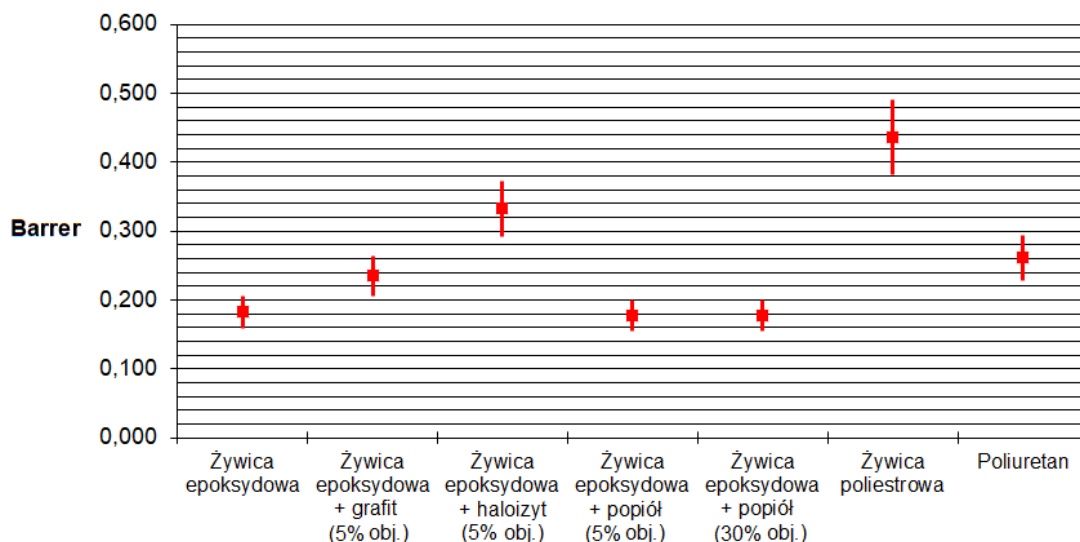
przepuszczalność stali niższą o kilka rzędów wielkości od żywic, wyniki uzyskane z badań w zaprojektowanym układzie mogły nie być wiarygodne za sprawą czułości urządzenia oraz możliwości dodatkowej dyfuzji przez rękaw lub na styku stalowej próbki i rękawa. Dla tak niskich przepuszczalności, zalecane jest stosowanie dużo cieńszej próbki, która ze względu na konstrukcję stanowiska, nie była możliwa do zastosowania.

Tab.6.10

Przepuszczalność gazowa polimerów syntetycznych i stali nierdzewnej.

Próbka	Przepuszczalność P <sub>H2</sub> (wodór)		Współczynnik dyfuzji D	Współczynnik filtracji k
	(cm <sup>3</sup> STP*cm* cm <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> *cmHg <sup>-1</sup> )	Barrer	m <sup>2</sup> /s	m <sup>2</sup> mD
Żywica epoksydowa	1,823*10 <sup>-11</sup>	0,182 (±0,023)	1,479*10 <sup>-12</sup>	6,12*10 <sup>-24</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Żywica epoksydowa + grafit (5% obj.)	2,352*10 <sup>-11</sup>	0,235 (±0,029)	1,907*10 <sup>-12</sup>	7,13*10 <sup>-24</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Żywica epoksydowa + haloizyt (5% obj.)	3,223*10 <sup>-11</sup>	0,322 (±0,040)	2,637*10 <sup>-12</sup>	9,78*10 <sup>-24</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Żywica epoksydowa + popiół (5% obj.)	1,770*10 <sup>-11</sup>	0,177 (±0,022)	1,436*10 <sup>-12</sup>	4,61*10 <sup>-24</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Żywica epoksydowa + popiół (30% obj.)	1,774*10 <sup>-11</sup>	0,177 (±0,022)	1,411*10 <sup>-12</sup>	5,24*10 <sup>-24</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Żywica poliestrowa	4,357*10 <sup>-11</sup>	0,436 (±0,054)	3,553*10 <sup>-12</sup>	1,31*10 <sup>-23</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Poliuretan	2,611*10 <sup>-11</sup>	0,261 (±0,033)	2,147*10 <sup>-12</sup>	7,66*10 <sup>-24</sup> 1*10 <sup>-8</sup>
Stal nierdzewna	4,640*10 <sup>-17</sup> (316SS) [80]	4,640*10 <sup>-7</sup> (316SS) [80]	10 <sup>-13</sup> – 10 <sup>-15</sup> [81] 1,4*10 <sup>-14</sup> (316L) [79]	-





Rys.6.11. Wyniki przepuszczalności badanych polimerów wraz z niepewnością pomiarową.

Obecność niektórych wypełniaczy w żywicach tworzy dodatkowe drogi migracji cząstek wodoru przez próbkę, w szczególności za sprawą przepuszczalnej struktury (nanorurki haloizytu) oraz właściwości sorpcyjnych (grafit). Nieznaczna ilość tych wypełniaczy (5% objętości próbki) spowodowała nieduży, choć zauważalny wzrost tempa dyfuzji. W dalszym ciągu wiodącym mechanizmem jest tutaj dyfuzja wzdłuż dróg łatwej dyfuzji (wzdłuż dyslokacji). Ze względu na prowadzenie badań w temperaturze pokojowej, dyfuzja sieciowa nie będzie odgrywała znaczącej roli.

### Rachunek niepewności pomiarowej

Rachunek niepewności pomiaru wielkości złożonej wykonano w oparciu o niepewności wzorcowania urządzeń użytych podczas eksperymentu. Niepewności standardowe oraz maksymalne obliczono na podstawie wzorów 5.16 i 5.17 przedstawionych w rozdziale 5.5. Wyliczenia przedstawiono w tabeli 6.11. Szacowanie składało się z kilku elementów, których niepewności pomiarowe, ze względu na złożony kształt oraz brak dostępu do wewnętrznej części elementów, czasem sięgały 1 mm. Dokładności rzędu 0,01 mm wynika z użycia danych katalogowych producenta dla elementów układu, które zostały przez producenta zwymiarowane [105].

Tab.6.11

Wyznaczenie niepewności złożonej objętości  $V_{downstream}$  układu Carrier Gas.

Element	Średnica d, mm	Niepewność pomiarowa $\Delta d$ , mm	Długość L, mm	Niepewność pomiarowa $\Delta L$ , mm	Objętość V, mm <sup>3</sup>	Niepewność standardowa $\Delta_d V$ , mm <sup>3</sup> (wzór 5.16)	Niepewność maksymalna $\Delta_{max} V$ (wzór 5.17)
1	25	1	5	1	2453,13	528,42	686,88
2	1,50	0,01	220	1	388,58	5,47	6,95
3	4,20	0,01	50	1	692,37	14,23	17,14
4	20	1	15	1	4710,00	566,07	785,00
5	4,20	0,01	115	1	1592,45	15,79	21,43
6	4,20	0,01	45	1	623,13	14,16	16,81
7	20	1	5	1	1570,00	351,06	471,00
					V=12029,65	S <sub>V</sub> =1495,21	S <sub>max</sub> =2005,21
Niepewność względna:						12,43%	16,67%

Jak można zauważyć, niepewność pomiarowa maksymalna ma większą wartość niż niepewność standardowa, co jest zjawiskiem naturalnym. Do analizy wyników przyjęto niepewność standardową.

W tabeli 6.12 przedstawiono niepewności wzorcowania wszystkich elementów układu badawczego, wpływających na niepewność pomiaru wielkości złożonej przepuszczalność wodoru  $P_{H_2}$ .

Tab.6.12

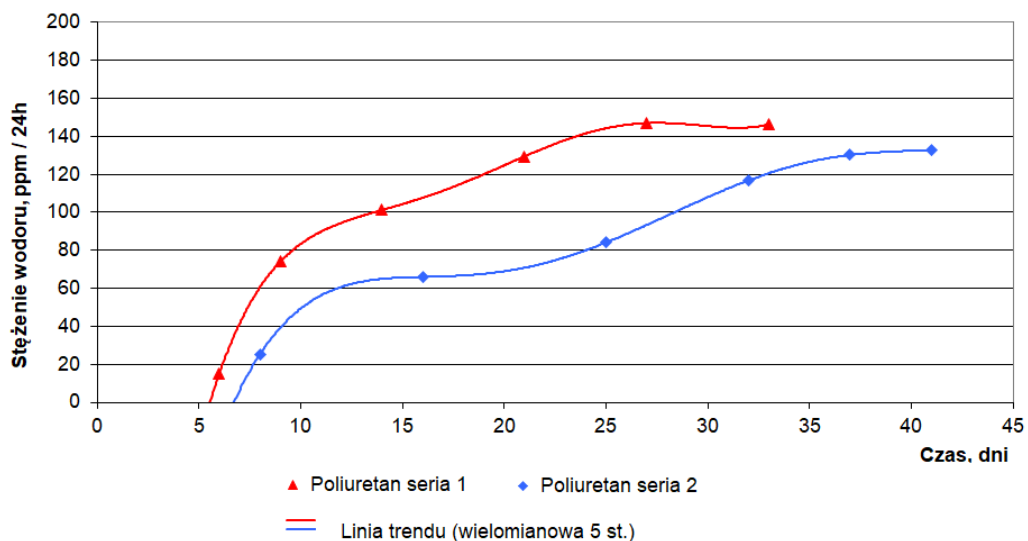
Niepewności wzorcowania urządzeń i elementów układu badawczego Carrier Gas.

Parametr	Symbol, jednostka	Niepewność wzorcowania
Koncentracja wodoru	c, ppm	1
Objętość downstream	$V_{downstream}$ , cm <sup>3</sup>	1,49521
Temperatura (zawarta w objętości molowej V (wzór 4))	T, K	0,01
Ciśnienie gazu downstream (zawarte w objętości molowej V (wzór 4))	p, Pa	1000
Ciśnienie gazu upstream	p, cmHg	0,75
Czas	t, s	30 (okres zapisu danych)
Powierzchnia poprzeczna próbki	A, cm <sup>2</sup>	0,01
Długość próbki	l, cm	0,01

Największą niepewność pomiarową generuje szacowanie objętości układu za próbką ( $V_{\text{downstream}}$ ). Niepewność ta sięga 12,5% wartości względnej, co rzutuje również na podobną, wysoką wartość niepewności uzyskiwanej przy wyznaczaniu przepuszczalności wodoru. Wysoka niepewność wynika ze złożoności układu, a także wpływu ułożenia samej próbki w rękawie, co rzutuje na pozostałą objętość w holderze (a dokładniej w rękawie) za próbką. Podczas szacowania objętości  $V_{\text{upstream}}$  i  $V_{\text{downstream}}$  w stanowisku Pulse – Decay, niepewność ta była o wiele niższa. Wynika to jednak z konieczności oszacowania w stanowisku Pulse – Decay objętości do zaworu, a nie do próbki w rękawie, co powodowało operowanie na danych katalogowych, a także elementach łatwiej mierzalnych. Wpływ miał również dużo niższy stopień skomplikowania układu w stanowisku Pulse – Decay.

### Powtarzalność wyników

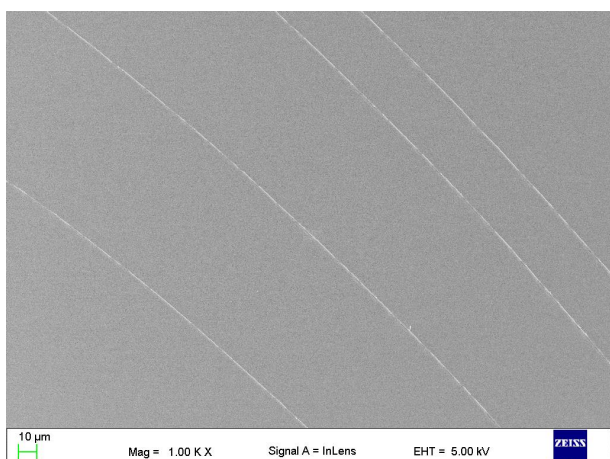
W celu weryfikacji poprawności działania układu badawczego, powtórzono test próbki poliuretanu. Tą samą próbkę umieszczono ponownie w holderze i przeprowadzono badania w tych samych warunkach ciśnienia gazu i ciśnienia utrzymującego. W drugiej serii otrzymano wynik 0,242 Barrer wobec 0,261 Barrer uzyskany w pierwszej próbie. Otrzymane wyniki są porównywalne, ich rozbieżność wynosi 0,019 Barrer (7,3%) i mieści się w wyliczonej niepewności, wynoszącej dla próbki poliuretanu 0,033 Barrer. Potwierdza to poprawność działania układu badawczego i możliwość uzyskiwania powtarzalnych wyników. Wykres na rysunku 6.12 przedstawia przebieg badania próbki poliuretanu w 2 oddzielnych seriach badawczych, wykonanych w odstępie 3 miesięcy.



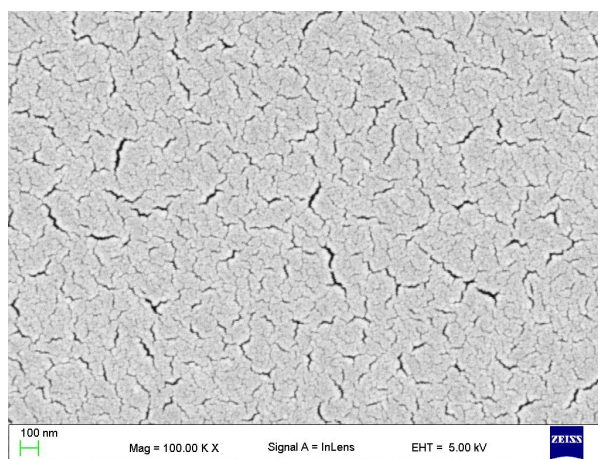
Rys.6.12. Mierzone stężenia wodoru w dwóch seriach badań tej samej próbki w takich samych warunkach.

## Obrazowanie SEM

Powierzchnia żywic epoksydowych, przedstawiona na obrazach z mikroskopu SEM (rysunek 6.13a, 6.13b), charakteryzuje się bardzo jednolitą teksturą. Widoczne są smugi, powstałe prawdopodobnie w procesie mieszania oraz krzepnięcia żywicy. Nie wykazują one jednak charakteru defektów ani szczelin (brak ciemnej barwy na obrazowaniu). Mogą natomiast mieć charakter dyslokacji, opisanych w rozdziale 3.6. Dopiero 100-krotne powiększenie pozwala zauważyć drobne szczeliny o szerokości kilku – kilkunastu nm oraz długości kilkudziesięciu nm (rysunek 6.13b). Szczeliny te będą stanowiły drogi dyfuzji wodoru, lecz badania pokazują, że nie będzie on miał charakteru ciągłego przepływu gazu przez próbkę, lecz dyfuzji pojedynczych cząsteczek wodoru. Szczeliny nie tworzą więc klasycznego połączenia hydraulicznego, które ma miejsce w przypadku betonów oraz skał osadowych.

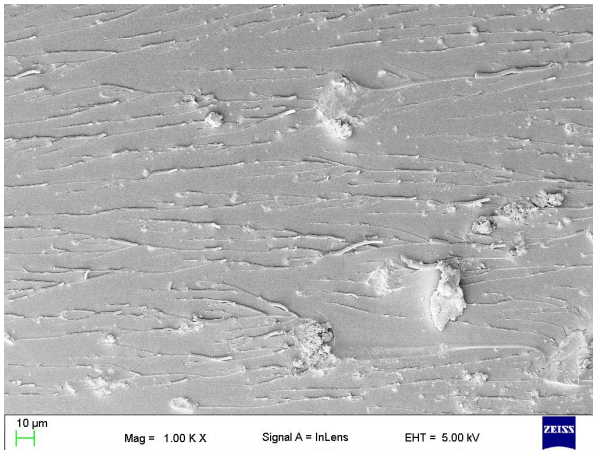


Rys.6.13a. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 [86].

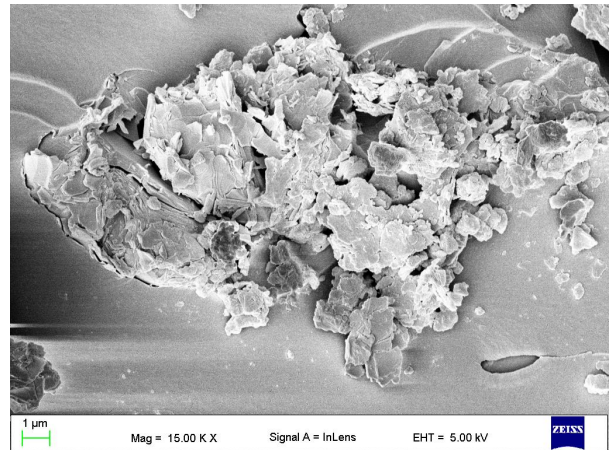


Rys.6.13b. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 – powiększenie.

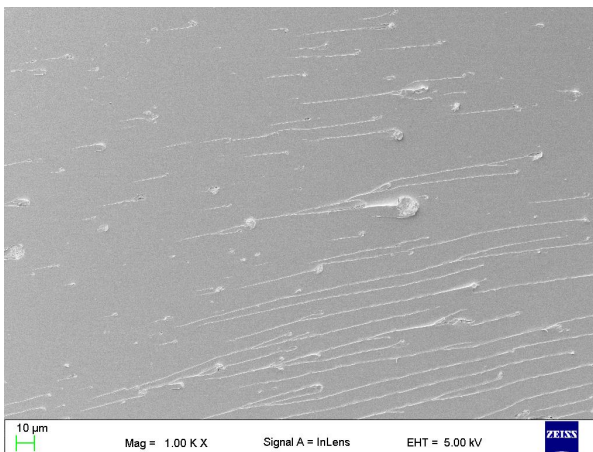
Nieco inną strukturą charakteryzują się próbki żywic z wypełniaczami proszkowymi. Na rysunkach w grupach 6.14 i 6.15 przedstawiono obrazowanie powierzchni próbek z wypełniaczami: grafitem amorficznym <math><50\ \mu\text{m}</math> (rysunek 6.14a i 6.14 b), zmielonym haloizytem <math><125\ \mu\text{m}</math> (rysunek 6.15a) oraz obraz proszku haloizytu (rysunek 6.15b). Próbki te charakteryzowały się większą przepuszczalnością dla wodoru, niż czysta żywica epoksydowa.



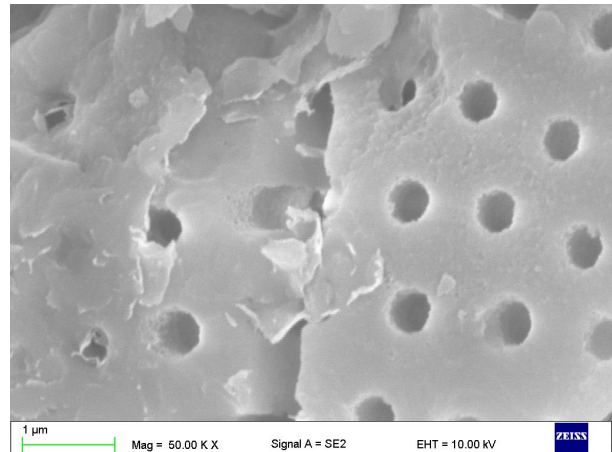
Rys.6.14a. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką grafitu (5% obj.) [86].



Rys.6.14b. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką grafitu (5% obj.) – powiększenie.

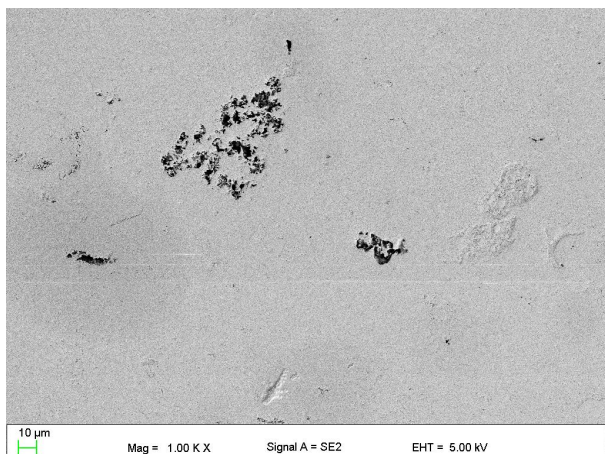


Rys.6.15a. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką haloizytu (5% obj.).

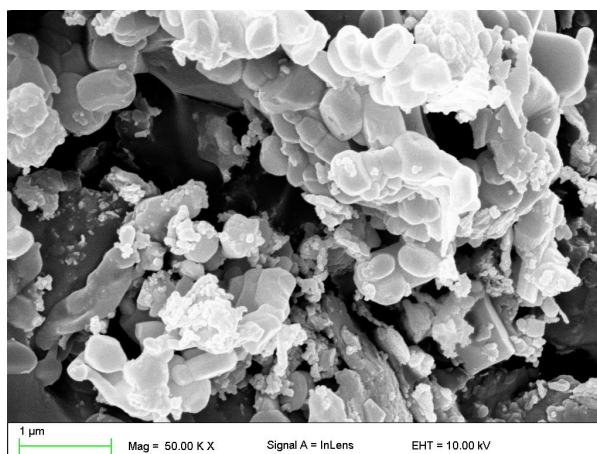


Rys.6.15b. Zmielony haloizyt (<125 μm).

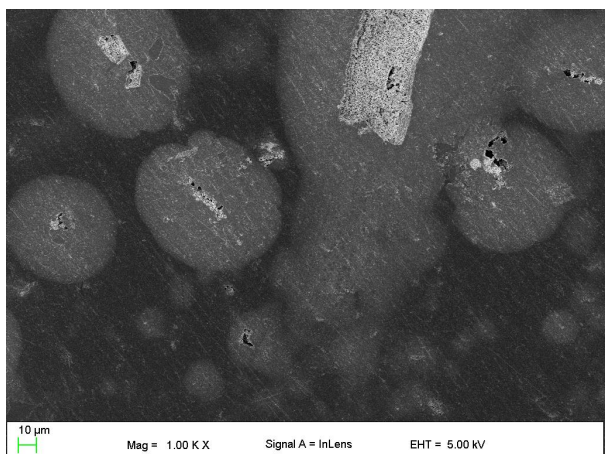
Kolejne obrazy przedstawiają powierzchnię próbki żywicy epoksydowej z popiołem lotnym <125 μm w ilości 5% objętości (rysunek 6.16a) oraz obrazowanie samego wypełniacza (rysunek 6.16b). Kolejne obrazowania przedstawiają próbkę żywicy epoksydowej zawierającą 30% objętości tej samej domieszki popiołu (rysunek 6.17a) oraz tą samą próbkę w powiększeniu (rysunek 6.17b).



Rys.6.16a. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką popiołu (5% obj.).



Rys.6.16b. Popiół lotny (<math><125 \mu\text{m}</math>) – powiększenie.



Rys.6.17a. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką popiołu (30% obj.).

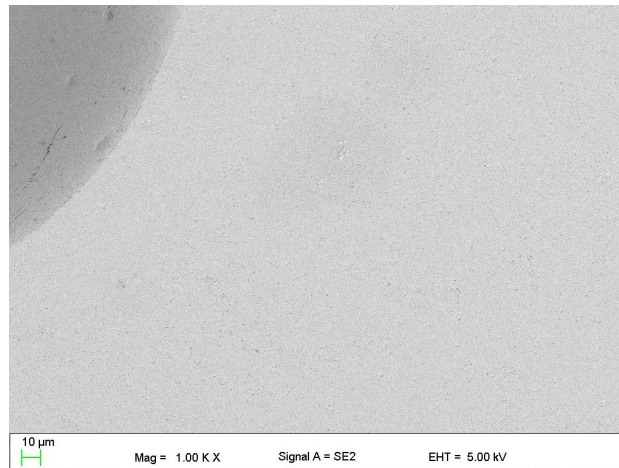


Rys.6.17b. Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką popiołu (30% obj.) – powiększenie.

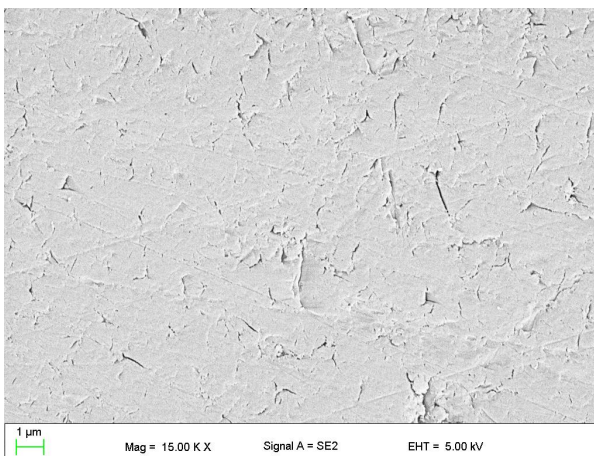
W próbce zawierającej 30% popiołu zauważalna jest wyraźnie ciemniejsza barwa powierzchni. Świadczy ona o większej ilości pustek w strukturze powierzchni za sprawą znacznej już ilości wypełniacza. Pustki te nie mają jednak przełożenia na zwiększoną przepuszczalność całego kompozytu.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono obrazowanie żywicy poliestrowej (rysunek 6,18). Struktura powierzchni próbki żywicy poliestrowej na pierwszy rzut oka wydaje się być tożsama ze strukturą żywicy epoksydowej. Zauważyć jednak można zupełnie inną skalę szczelin i niedoskonałości w próbce. W żywicy poliestrowej niedoskonałości te są wielokrotnie większe, co pokazuje wyraźnie porównanie rysunków 6.19a i 6.19b, na których

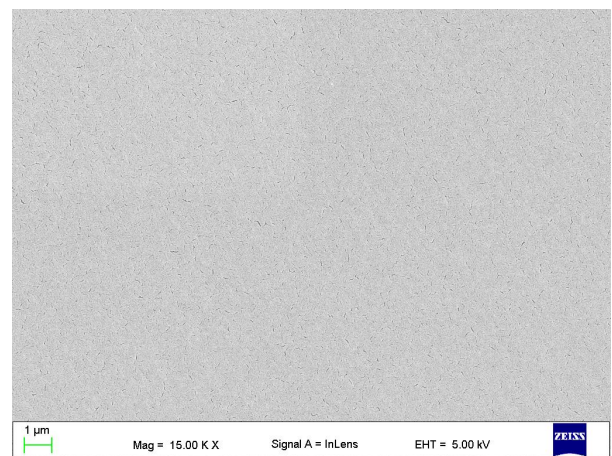
przedstawiono powierzchnie obu próbek w tej samej skali powiększenia. Wielkość niedoskonałości strukturalnych przekłada się na zwiększoną przepuszczalność żywicy poliestrowej w porównaniu do żywicy epoksydowej, co miało odzwierciedlenie również w uzyskanych wynikach.



Rys.6.18. Żywica poliestrowa.



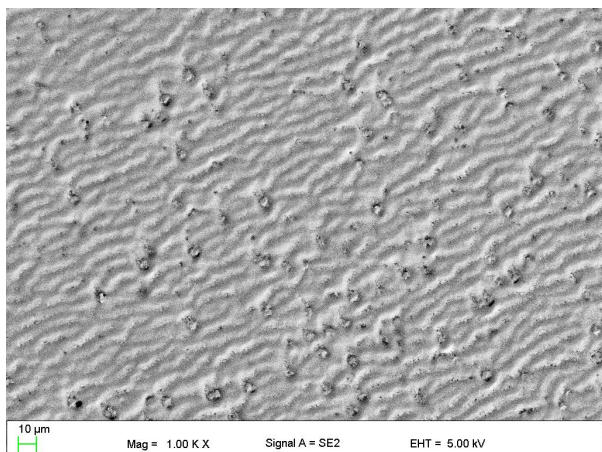
Rys.6.19a. Żywica poliestrowa – podziałka 1 μm.



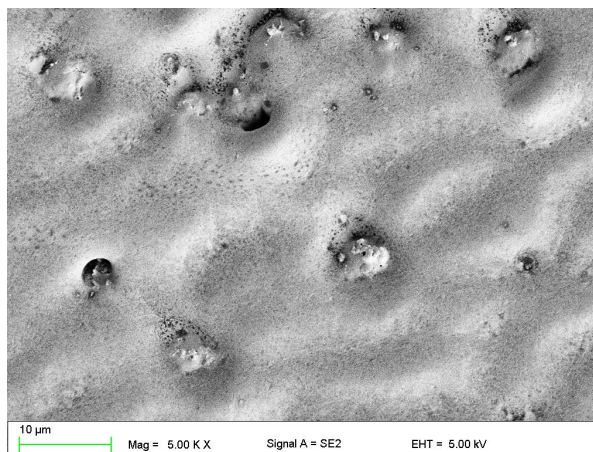
Rys.6.19b. Żywica epoksydowa – podziałka 1 μm.

Na rysunkach 6.20a i 6.20b przedstawiono obrazowanie powierzchni badanego poliuretanu w różnych powiększeniach. Zauważyć można wyraźną różnicę w strukturze powierzchni poliuretanu względem żywic. Zauważalne jest wyraźne sfalowanie powierzchni. Jednak jasny odcień nie wskazuje na obecność szczelin. Widoczne są za to punktowe niedoskonałości w materiale. Należy pamiętać, że próbka nie zawierała żadnych domieszek. Mogą być to zanieczyszczenia mechaniczne z procesu produkcji (próbki poliuretanu nie były wykonywane w laboratorium samodzielnie, a otrzymane jako gotowy produkt komercyjny),

lub niedoskonałości wynikające z niedoskonałego przebiegu procesu wiązania chemicznego składników. Nie przełożyły się one na drastyczny wzrost przepuszczalności wodorowej, choć należy mieć świadomość możliwego nieznacznego wpływu na wyznaczony współczynnik przepuszczalności  $P_{H_2}$ .



Rys.20a. Poliuretan.



Rys.20b. Poliuretan – powiększenie.

### Właściwości mechaniczne polimerów syntetycznych

W celu określenia podstawowych właściwości mechanicznych badanych polimerów syntetycznych, wykonano test jednoosiowego ściskania, oraz ogólną charakterystykę właściwości mechanicznych. Badane polimery: żywica epoksydowa, żywica poliestrowa oraz poliuretan, charakteryzują się zbliżonymi współczynnikami przepuszczalności wodoru, lecz odrębnymi właściwościami fizycznymi, które mają bezpośredni wpływ na możliwość ich wykorzystania jako warstwy izolacyjnej w podziemnym magazynie energii.

### Wytrzymałość na siłę statyczną

Testy wytrzymałości mechanicznej w próbie jednoosiowego ściskania dały zróżnicowane wyniki dla poszczególnych polimerów. Ze względu na dużą elastyczność poliuretanu, próbka ta nie została przebadana. Testom poddano natomiast próbki żywicy poliestrowej, oraz epoksydowej, również z domieszkami.

Żywica poliestrowa charakteryzowała się bardzo niską wytrzymałością na ściskanie. Próbka uległa dynamicznemu uszkodzeniu już przy ciśnieniu 7 MPa. Interesujące zachowanie wykazały natomiast próbki żywicy epoksydowej. Ich wytrzymałość na ściskanie wyniosła od niespełna 60 MPa do ponad 100 MPa. Jednak ani żywica epoksydowa czysta, ani próbki



z domieszkami o różnym udziale, nie uległy uszkodzeniu w sposób dynamiczny. Wzrost siły przyłożonej na próbkę powodował stopniowe odkształcenie, przy czym próbka stawiała opór przyłożonej sile. Dopiero przy określonym ciśnieniu przyłożonym na próbkę, następowało wyraźne płynięcie materiału, zaś nieco wyższe ciśnienie skutkowało destrukcją struktury próbki (próbka nie przenosiła już przyłożonego ciśnienia). Pojawiały się wyraźne pęknięcia w strukturze żywicy, choć próbka w dalszym ciągu zachowywała swoją spójność. Ciśnienie, przy którym zaobserwowano wyraźny koniec przenoszenia obciążenia przez próbkę, określono jako wytrzymałość na ściskanie (zniszczenie próbki). Zbiorcze zestawienie uzyskanych parametrów mechanicznych przedstawiono w tabeli 6.13.

Tab.6.13

Właściwości mechaniczne badanych polimerów syntetycznych.

Próbka	Rodzaj polimeru	Domieszka	Płynięcie MPa	Zniszczenie MPa	Odkształcenie mm/mm * % **
Żywica epoksydowa	Epidian 5 +PAC	brak	84	106	22,8 / 16,6 27%
Żywica epoksydowa	Epidian 5 +PAC	5% haloizyt	58	72	27,2 / 21,5 21%
Żywica epoksydowa	Epidian 5 +PAC	5% grafit	81	94	22,3 / 16,4 26%
Żywica epoksydowa	Epidian 5 +Z1	30% grafit	101	106	24,3 / 17,0 30%
Żywica poliestrowa	Żywica poliestrowa	brak	-	7	-

\* wysokość próbki przed / po jednoosiowym ścisaniu [mm/mm],

\*\* różnica wysokości próbki przed-po / wysokość próbki przed testem, %

Obecność wypełniacza powodowała nieznaczne obniżenie wytrzymałości próbki, a także jej plastyczności. Skala zmian zależała zarówno od rodzaju wypełniacza, jak i utwardzacza użytego do wykonania próbki. Próbka z grafitem w ilości 30% i utwardzaczem Z1, charakteryzowała się takim samym ciśnieniem niszczącym jak czysta próbka z utwardzaczem PAC. Próbki wykonano jednak w kilkunastomiesięcznym odstępie czasu (próbkę z utwardzaczem PAC wykonano wcześniej), co mogło mieć wpływ na zachowanie się próbek podczas jednoosiowego ściskania. Kwestię tą należałoby zweryfikować.

Przy wzroście udziału wypełniacza zaobserwowano spadek spójności próbki, jednak podczas obciążania w dalszym ciągu zachowywały się w sposób elastyczny i wyraźnie się

odkształcały. Fragmenty próbki odspoiły się przy 30% udziale wypełniacza (grafitu), co nie miało miejsca przy próbce czystej oraz z 5% udziałem wypełniacza. W próbce z 5% udziałem wypełniacza zaobserwowano wyraźniejsze pęknięcia, niż w próbce czystej. Zdjęcia próbek przed i po jednoosiowym ściskaniu przedstawiono na rysunkach 6.21 – 6.23.



Rys.6.21a. Żywica epoksydowa przed ściskaniem.



Rys.6.21b. Żywica epoksydowa po ściskaniu.



Rys.6.22a. Żywica epoksydowa z grafitem przed ściskaniem.



Rys.6.22b. Żywica epoksydowa z grafitem (5% obj.) po ściskaniu.



Rys.6.22c. Żywica epoksydowa z grafitem (30% obj.) po ściskaniu.



Rys.6.23a. Żywica poliestrowa przed ściskaniem.



Rys.6.23b. Żywica poliestrowa po ściskaniu.

Odształcalność próbek z utwardzaczem PAC sięgała od 21% do 27%. Odształcalność była najniższa dla próbki z haloizytem, co świadczy o mniejszej elastyczności tego materiału. Próbka z utwardzaczem Z1 i grafitem w ilości 30% charakteryzowała się największą odształcalnością, wynoszącą 30%. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości, próbka ta wykazała się większą elastycznością niż czysta próbka z utwardzaczem PAC. Należy zweryfikować, czy nie jest to spowodowane wcześniejszym wytworzeniem próbek z utwardzaczem PAC, lub nawet wpływu rodzaju utwardzacza. Kwestie wytrzymałości żywic należałoby dodatkowo zweryfikować. Przedstawione badania mają jedynie charakter poglądowy i uzupełniający.

### **Wytrzymałość na siłę dynamiczną**

Próbki poddano również próbie odporności na uderzenia udarowe (dynamiczne). Test polegał na dynamicznym traktowaniu próbek ostrym narzędziem. Żywica poliestrowa okazała się materiałem bardzo kruchym, podobnie jak w przypadku obciążania statycznego. Żywica epoksydowa również ulegała wyraźnemu kruszeniu przy uderzeniach dynamicznych. Materiał ten zachowuje swoją elastyczność w dużo większym stopniu podczas obciążenia statycznego. Najlepszymi właściwościami wykazał się poliuretan. Materiał ten jest wysoce odporny na uderzenia udarowe. Dzieje się to jednak kosztem większej plastyczności i podatności na odształcenia przy obciążeniu statycznym (niższa zdolność do przenoszenia ciśnienia statycznego, co może mieć znaczenie przy wewnętrznej warstwie w zbiorniku).

## **6.3. Skały i minerały**

Niektóre rodzaje skał stanowią naturalną, nieprzepuszczalną barierę dla złóż węglowodorów, jak również podziemnych magazynów gazu ziemnego. Przykładem są chociażby skały osadowe – mułowce i iłowce – stanowiące warstwy izolacyjne (ang. caprock) w złożach węglowodorów. Łupek stanowi również barierę w nadkładzie oraz spągu opisywanego wcześniej magazynu gazu stworzonego w nieczynnej podziemnej kopalni węgla w Leyden w Kolorado (rozdz. 3.2). Istotnym pod kątem magazynowania gazu ziemnego oraz wodoru jest także minerał soli, tworzący skałę – sól kamienną – o ponadprzeciętnych właściwościach izolacyjnych, stwierdzonych również w badaniach prowadzonych do celów tej pracy. Sól kamienna jako skała izolacyjna dla gazu nie jest jednak pozbawiona wad. Największą z nich wydaje się być proces pęcznienia (ang. salt creep) [109], jakiemu ulega ta

skała pod wpływem ciśnienia zewnętrznego. Zjawisko zaobserwowano również podczas realizacji badań własnych.

### Charakterystyka próbek

Do badań wykorzystano mułowiec z warstw karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Próbka soli kamiennej pochodzi z wysokiej jakości polskiego złoża w formie wysadu solnego wieku Perm – Cechsztyń. Charakterystykę badanych próbek zamieszczono w tabeli 6.14.

Tab.6.14

Właściwości badanych próbek skał.

Próbka	Skład	Pochodzenie	Wytrzymałość na ściskanie
Mułowiec	Minerały ilaste	Wiek: Karbon Kraj: Polska (GZW)	45 MPa
Sól kamienna	Chlorek sodu	Wiek : Perm (wysad solny) Kraj Polska	14 MPa

### Wyniki badań

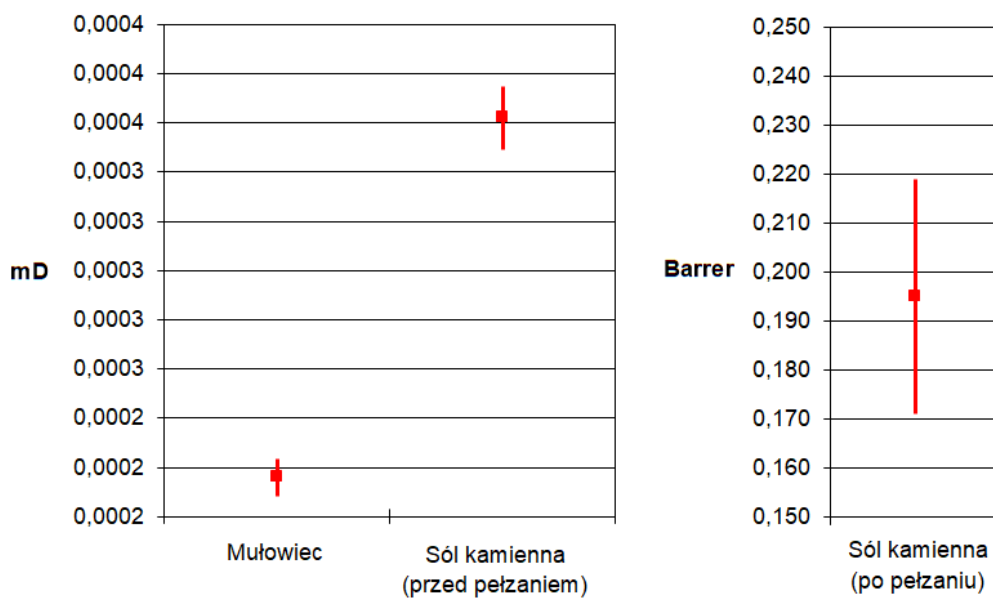
Wyniki badań własnych przedstawiono w tabeli 6.15 oraz na wykresie na rysunku 6.24. Sól kamienna charakteryzuje się porównywalną przepuszczalnością gazową, co mułowiec ( $k=10^{-19} \text{ m}^2$ ). Taki sam, lub czasem nieco wyższy rząd wielkości współczynnika filtracji  $k$  dla soli kamiennej wskazują również dane literaturowe [42], [110]. Przy takich wielkościach współczynnika filtracji, sól spełnia swoją funkcję jako efektywna izolacja dla magazynowanych gazów tylko w przypadku bariery o znacznej grubości. Pokazuje to prosta symulacja ilości gazu, jaka wydostanie się przez tego typu barierę, przedstawiona w rozdziale 6.5. Sól pod stałym ciśnieniem ulega jednak procesowi pęcznienia. Rdzeń soli, będący w rękawie holdera pod stałym ciśnieniem, wynoszącym 20 barów (2 MPa), po 12 dniach uszczelnił się. Przez pierwsze 12 dni testu próbka wykazywała przepuszczalność. Obserwowano gradient ciśnienia wzdłuż próbki (za próbką po stronie downstream ciśnienie wzrastało oraz obserwowano ubytek gazu z rezerwuaru po stronie upstream). Po 12 dniach spadek ciśnienia z rezerwuaru oraz wzrost ciśnienia za próbką ustały, zaś przejście do metody Carrier Gas (bez przerywania testu) skutkowało zaobserwowaniem gradientu

koncentracji wodoru oraz uzyskaniem mierzonych stężeń wodoru porównywalnych z żywicami syntetycznymi.

Tab.6.15

Przepuszczalność gazowa skał i minerałów [86].

Próbka	Przepuszczalność P <sub>H2</sub> (wodór)		Współczynnik dyfuzji D	Współczynnik filtracji k
	(cm <sup>3</sup> STP*cm* cm <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> *cmHg <sup>-1</sup> )	Barrer	m <sup>2</sup> /s	m <sup>2</sup> mD
Mułowiec (GZW)	2,330*10 <sup>-7</sup> (±8,25*10 <sup>-9</sup> )	2,330*10 <sup>3</sup> (±8,25*10 <sup>1</sup> )	-	2,13*10 <sup>-19</sup> (±7,54*10 <sup>-21</sup> )  0,000216 (0,0000076)
Sól kamienna (wysad solny z okresu Perm – Cechsztyń) Do 12 dnia	5,153*10 <sup>-7</sup> (±1,824*10 <sup>-8</sup> )	5,153*10 <sup>3</sup> (±1,824*10 <sup>2</sup> )	-	3,57*10 <sup>-19</sup> (±1,26*10 <sup>-20</sup> )  0,000362 (±0,0000128)
Sól kamienna (wysad solny z okresu Perm – Cechsztyń) Po 12 dniu	1,950*10 <sup>-11</sup> (±2,437*10 <sup>-12</sup> )	0,195 (±0,024)	1,586*10 <sup>-12</sup> (±1,982*10 <sup>-13</sup> )	5,80*10 <sup>-24</sup> (±7,25*10 <sup>-25</sup> )  1*10 <sup>-8</sup> (±1,25*10 <sup>-9</sup> )



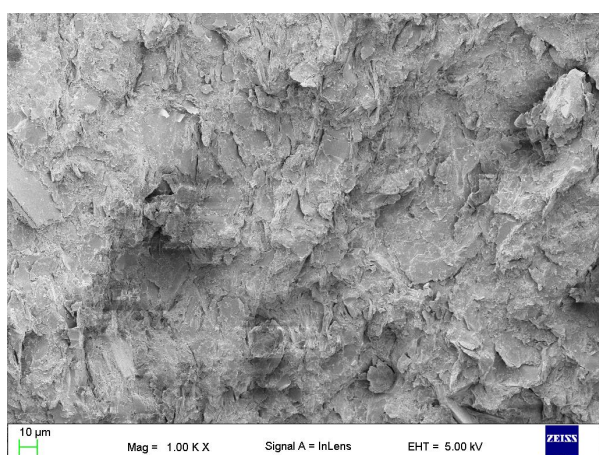
Rys.6.24. Wyniki przepuszczalności skał wraz z zakresem niepewności pomiarowej.

Próbka pod wpływem procesu pełzania uszczelniła się na tyle, że stała się nieprzepuszczalna dla metanu, a jedynie śladowe ilości wodoru dyfundowały przez jej strukturę. Pełzanie soli z pewnością poprawia jej właściwości izolacyjne. Proces ten ma jednak negatywny wpływ na stateczność wyrobisk solnych w czasie, co stanowi jeden z najpoważniejszych problemów inżynierskich, z jakimi mierzą się kawerny solne funkcjonujące jako magazyny gazu.

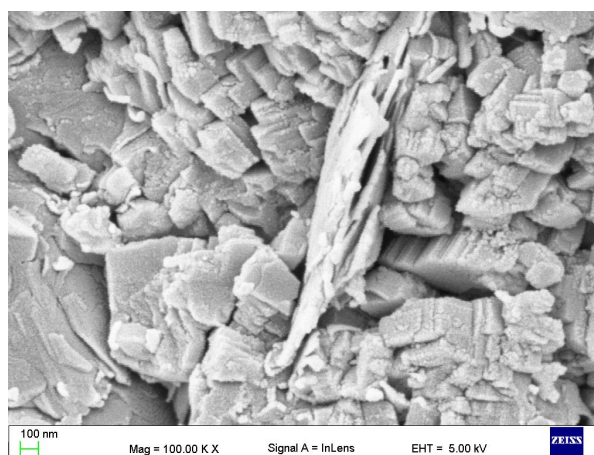
Niepewności pomiarowe oraz wyliczenia, wyznaczone dla metody Steady – State, przedstawiono w rozdziale 6.1.

### Obrazowanie SEM

Obraz powierzchni mułowca (rysunek 6.25a, 6.25b) przypomina strukturą badane betony oraz geopolimery. Wprawdzie ziarna w mułowcu są mniejsza i bardziej homogeniczne, ale w dalszym ciągu zaobserwować można pustki i szczeliny między minerałami, odpowiedzialne za przepuszczalność gazową tej skały. Ze względu na lepszą konsolidację minerałów w skale osadowej niż ziaren w betonach, przepuszczalność ta jest porównywalna do przepuszczalności betonów poddanych działaniu siły 3-osiowej. W stanie naturalnym, betony wykazują przepuszczalność nawet 2-3 rzędy wyższą niż mułowiec (tabela 6.4 i 6.5, rozdział 6.1, tabela 6.17, rozdział 6.4). Dopiero powiększenie 100 razy wyższe ukazuje wyraźnie pustki i szczeliny na połączeniach między poszczególnymi minerałami (rysunek 6.25b).

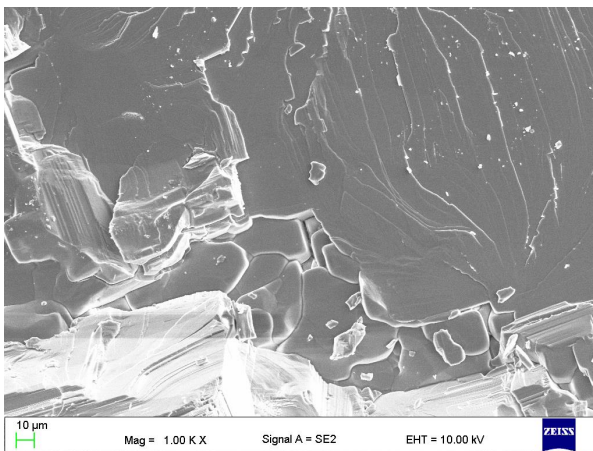


Rys.6.25a. Mułowiec – Karbon GZW [86].

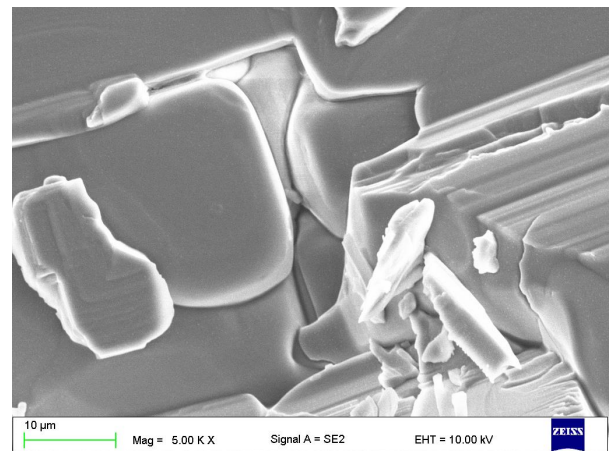


Rys.6.25b. Mułowiec – Karbon GZW – powiększenie.

Obrazowanie SEM powierzchni minerału soli kamiennej (rysunek 6.26a, 6.26b) pokazuje, że jego struktura w dużej części przypomina strukturę żywic. Jest jednolita i pozbawiona niedoskonałości (rysunek 6.26a). Są jednak strefy, szczególnie dobrze widoczne na rysunku 6,26b, gdzie w sąsiedztwie kryształów soli ujawniają się defekty. Właśnie te defekty będą odpowiedzialne za przepuszczalność gazową soli w początkowej fazie, przed pełzaniem. W tych strefach kluczową rolę odgrywać będzie właśnie proces pełzania, który powoduje uszczelnienie powierzchni pomiędzy sąsiadującymi minerałami za sprawą długotrwałego działania wysokiego ciśnienia.



Rys.6.26a. Sól kamienna - Perm – Cechsztyń [86].



Rys.6.26b. Sól kamienna - Perm – Cechsztyń – powiększenie.

#### 6.4. Zestawienie właściwości, przepuszczalności oraz obrazowań badanych skał i materiałów

Dla lepszej przejrzystości, zestawiono w jednym miejscu właściwości oraz wyniki przepuszczalności wszystkich badanych materiałów: betonów, polimerobetonów, skał, minerałów, polimerów syntetycznych oraz stali. Tabela 6.16 przedstawia podstawowe właściwości i informacje o badanych próbkach skał i materiałów.

## Właściwości badanych próbek.

Próbka	Skład	Właściwości fizyczne	Domieszki
Beton "2"	CEM II *	Wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe: 16,0 MPa Proporcja W/C: n.a. Wytworzona 3 lata przed badaniem	Żużel wielkopieczowy (pył krzemionkowy) <35%
Beton "1"	CEM I *	Wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe: 17,0 MPa Proporcja W/C: 0,47 Wytworzona 6 mies. przed badaniem	Wapień 7%
Polimerobeton "14-3"	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa	Wytworzona 3 mies. przed badaniem	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa
Polimerobeton "G1"	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa	Wytworzona 3 mies. przed badaniem	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa
Geopolimer	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa	Wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe: 17,0 – 22,0 MPa Wytworzona 3 mies. przed badaniem	Dane objęte tajemnicą przedsiębiorstwa
Mułowiec	Minerały ilaste	Wiek: Karbon Kraj: Polska (GZW)	-
Sól kamienna (przed pelzaniem)	Chlorek sodu	Wiek : Perm (wysad solny) Kraj Polska	-
Sól kamienna (po pelzaniu)	Chlorek sodu	Wiek: Perm (wysad solny) Kraj: Polska	-
Żywica epoksydowa	2,2-Bis (4-hydroksyfenylo) propan + epichlorohydryna  Proporcja żywica-utwardzacz: 100:12	Lepkość: 15000-30000 mPa*s  Liczba epoksydowa: 0,48-0,52 mol/100g  Zawartość chloru: <0,6%  Czas żelowania: 90 min.	Zanieczyszczenia mechaniczne: <0,03%
Żywica epoksydowa + grafit (5% obj.)			Grafit amorficzny <50 µm
Żywica epoksydowa + haloizyt (5% obj.)			Zmielony haloizyt < 125 µm
Żywica epoksydowa + popiół lotny (5% obj.)			Odsiany popiół lotny < 125 µm
Żywica epoksydowa + popiół lotny (30% obj.)			Odsiany popiół lotny < 125 µm
Żywica poliestrowa	Styren + 2,2' – oksybisetanol + bezwodnik ftalowy, maleinowy, Etano-1,2-diol, Bisfenol A z epichlorohydryną	Lepkość: 100 – 3500 mPa*s  Gęstość: 1,0 – 1,4 g/cm <sup>3</sup>  Czas żelowania: 10 min.	-
Poliuretan	Izocyjaniany MDi i TDI + poliole poliestrowe i polieterowe, sieciowane 1,4-butnodiolem	Twardość: 70 – 90 ShA	-

\* CEM I, CEM II – typy cementu zgodnie z normami: PN-EN 197-1:2012 [101], PN-B-19707:2013 [102]

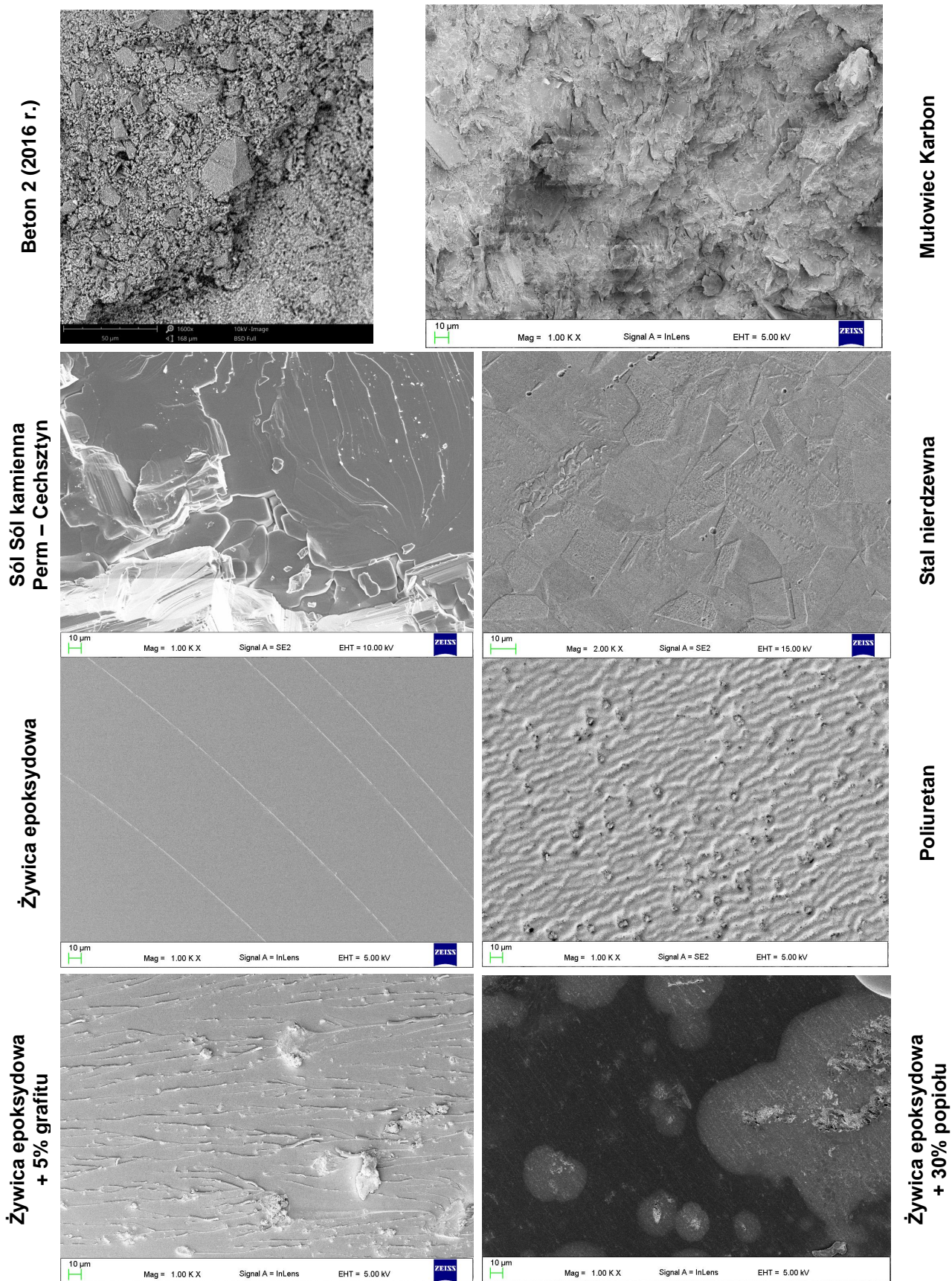


Tabelaryczne zestawienie (tabela 6.17) zawiera uzyskane w badaniach wyniki. Dokonano także zestawienia obrazów powierzchni wybranych materiałów, uzyskanych za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM). Zestawienie widoczne jest na zbiorczym rysunku 6.27. Wyniki przedstawiono w miarę możliwości we wszystkich użytych w tej pracy jednostkach. Przepuszczalności betonów oraz niektórych skał nie dało się przedstawić jako współczynnika dyfuzji  $D$ , ze względu na gradient ciśnienia powstały na długości próbki w czasie badań. Zdecydowano o użyciu przepuszczalności  $P$  (w jednostkach  $(\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1})$  oraz Barrer), ze względu na możliwość przedstawienia i porównania wszystkich próbek.

Tab.6.17

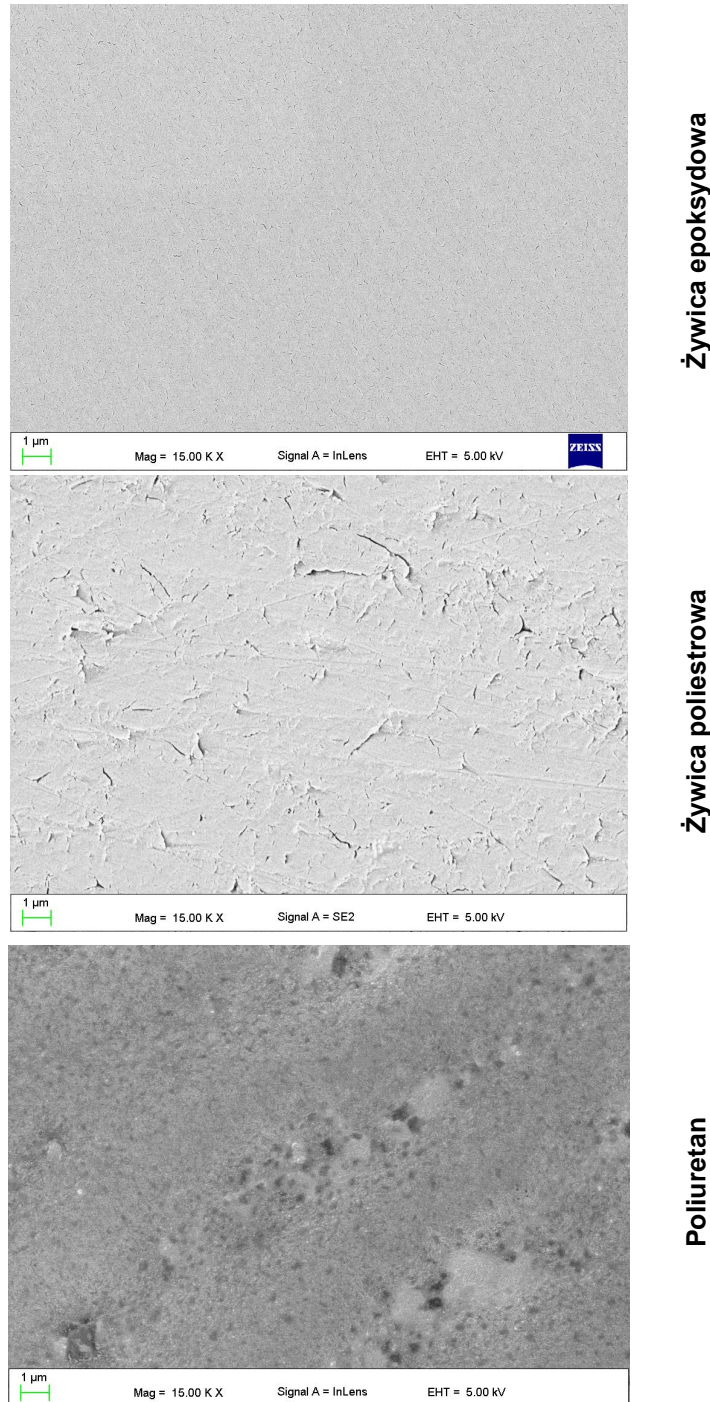
Zbiorcze zestawienie przepuszczalności gazowej badanych próbek.

Próbka	Przepuszczalność $P_{\text{H}_2}$ (wodór)		Współczynnik dyfuzji $D$	Współczynnik filtracji $k$
	$(\text{cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1})$	Barrer	$\text{m}^2/\text{s}$	$\text{m}^2/\text{mD}$
Beton "2"	$4,170\cdot 10^{-4}$	$4,170\cdot 10^6$	-	$2,67\cdot 10^{-16}$ 0,2703
Beton "1"	$7,804\cdot 10^{-5}$	$7,804\cdot 10^5$	-	$4,99\cdot 10^{-17}$ 0,0505
Polimerobeton 14-3	$3,414\cdot 10^{-5}$	$3,414\cdot 10^5$	-	$4,79\cdot 10^{-17}$ 0,0485
Polimerobeton G1	$6,214\cdot 10^{-5}$	$6,214\cdot 10^5$	-	$7,48\cdot 10^{-17}$ 0,0758
Geopolimer	$9,897\cdot 10^{-5}$	$9,897\cdot 10^5$	-	$6,33\cdot 10^{-17}$ 0,0641
Mułowiec	$2,330\cdot 10^{-7}$	$2,330\cdot 10^3$	-	$2,13\cdot 10^{-19}$ 0,000216
Sól kamienna przed pełzaniem	$5,153\cdot 10^{-7}$	$5,153\cdot 10^3$	-	$3,57\cdot 10^{-19}$ 0,000362
Sól kamienna po pełzaniu	$1,95\cdot 10^{-11}$	0,195	$1,586\cdot 10^{-12}$	$5,80\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Żywica poliestrowa	$4,357\cdot 10^{-11}$	0,436	$3,553\cdot 10^{-12}$	$1,31\cdot 10^{-23}$ $1\cdot 10^{-8}$
Poliuretan	$2,611\cdot 10^{-11}$	0,261	$2,147\cdot 10^{-12}$	$7,66\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Żywica epoksydowa	$1,823\cdot 10^{-11}$	0,182	$1,479\cdot 10^{-12}$	$6,12\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Żywica epoksydowa + grafit (5% obj.)	$2,352\cdot 10^{-11}$	0,235	$1,907\cdot 10^{-12}$	$7,13\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Żywica epoksydowa + haloizyt (5% obj.)	$3,223\cdot 10^{-11}$	0,322	$2,637\cdot 10^{-12}$	$9,78\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Żywica epoksydowa + popiół lotny (5% obj.)	$1,770\cdot 10^{-11}$	0,177	$1,436\cdot 10^{-12}$	$4,61\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Żywica epoksydowa + popiół lotny (30% obj.)	$1,774\cdot 10^{-11}$	0,177	$1,411\cdot 10^{-12}$	$5,24\cdot 10^{-24}$ $1\cdot 10^{-8}$
Stal nierdzewna [79]–[81]	$4,640\cdot 10^{-17}$ (316SS)	$4,640\cdot 10^{-7}$ (316SS)	$10^{-13} - 10^{-15}$ $1,4\cdot 10^{-14}$ (316L)	-



Rys.6.27. Zestawienie obrazowania SEM – podziałka 10 µm [86].

Rysunek 6.28 przedstawia dodatkowo zestawienie obrazowania powierzchni próbki żywicy epoksydowej i poliestrowej w większym powiększeniu, w celu pokazania skali niedoskonałości strukturalnych obu próbek, mających wpływ na uzyskane współczynniki przepuszczalności.



Rys.6.28. Zestawienie obrazowania SEM żywicy epoksydowej, poliestrowej i poliuretanu w większej skali powiększenia (podziałka 1 µm).

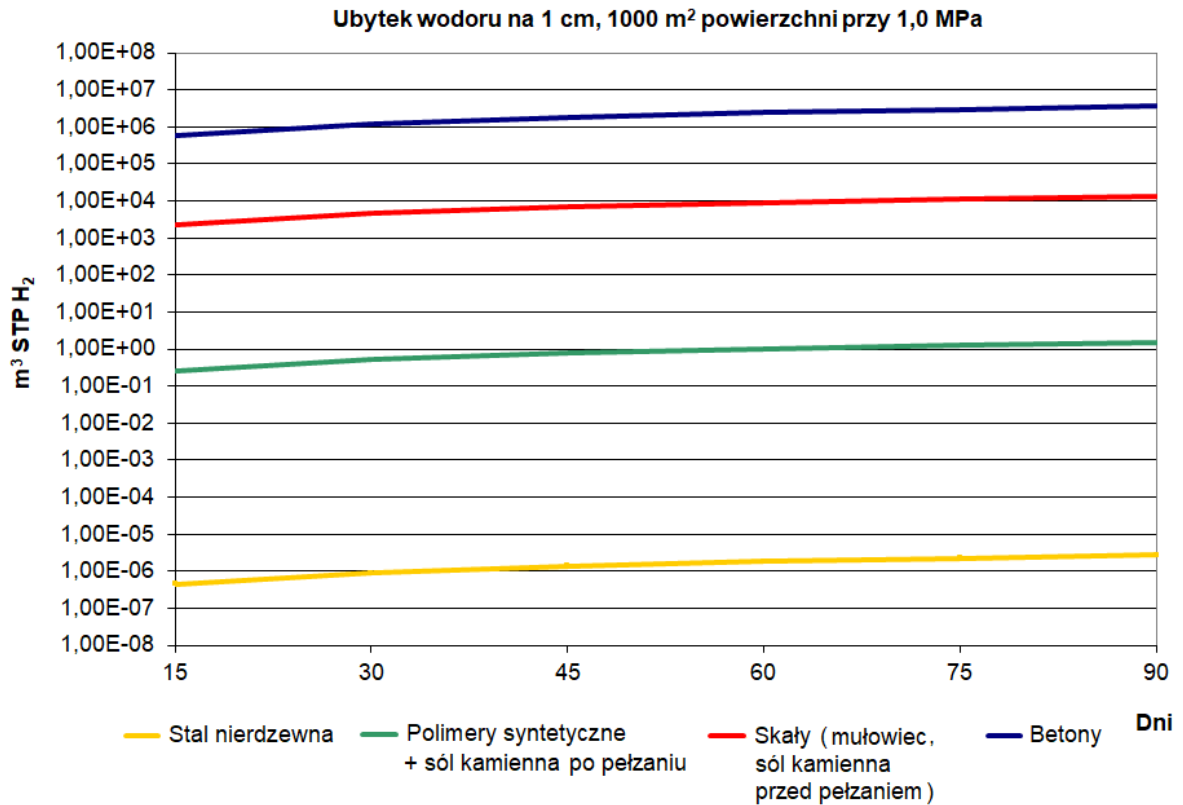
Można zauważyć, że struktura żywicy epoksydowej posiada najmniej niedoskonałości, a ich wielkość jest również najmniejsza. Znalazło to również odzwierciedlenie w najniższej przepuszczalności wodorowej spośród porównywanych próbek. Wielokrotnie większe defekty można zauważyć na żywicy poliestrowej, która charakteryzowała się z kolei największym współczynnikiem przepuszczalności  $P_{H_2}$ . Pośrednio wypada natomiast struktura poliuretanu.

## 6.5. Prognozowanie ubytków wodoru przez warstwy izolacyjne

Ubytek wodoru ze zbiornika podziemnego zależeć będzie od kilku czynników. Na jego wielkość wpływać będzie:

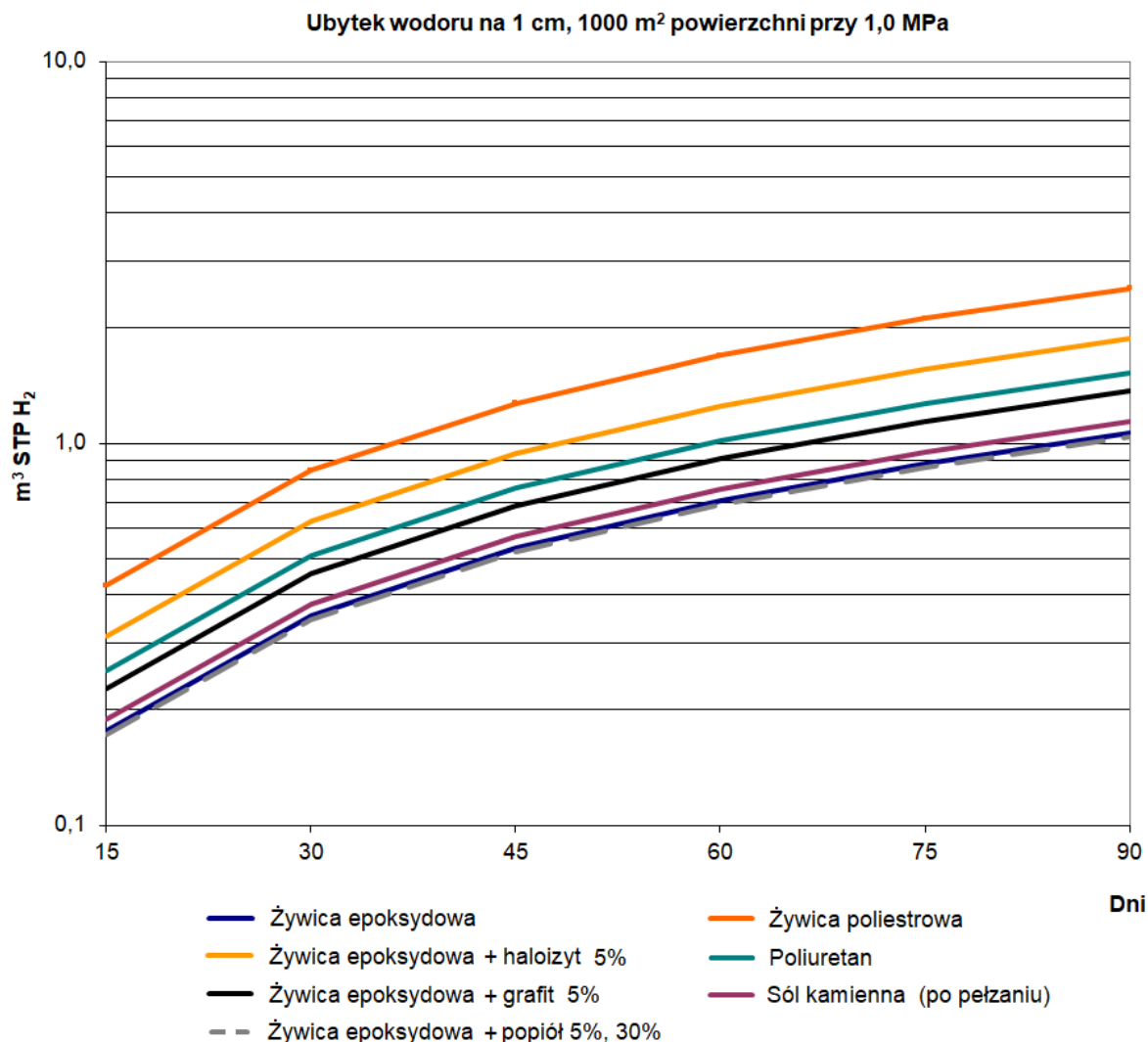
- współczynnik przepuszczalności  $P_{H_2}$  warstwy izolacyjnej,
- grubość warstwy izolacyjnej,
- powierzchnia wewnętrzna zbiornika (wynikająca z jego kubatury),
- ciśnienie magazynowanego gazu,
- czas magazynowania.

Na podstawie przedstawionego w rozdziale 5.3 wzoru (5.9), możemy wyznaczyć ilość wodoru ( $V_{H_2}$  wyrażoną w  $m^3$  STP), która przeniknie przez różne materiały przy założonych parametrach magazynowania. Ilość ta może zostać odniesiona do stężenia wodoru w zbiorniku, co daje ilość względną wyrażoną procentowo lub ułamkowo. Względny ubytek wodoru będzie zmienny w czasie, lecz stały względem pozostałych parametrów. Przykładem jest zwiększenie ciśnienia w zbiorniku, co zwiększy dynamikę przenikania wodoru przez izolację, ale jednocześnie zwiększy ilość zmagazynowanego gazu. Najbardziej przejrzyste jest więc przedstawienie ubytków w jednostce objętości w warunkach standardowych ( $m^3$  STP), w odniesieniu do danej grubości i powierzchni izolacji. Nomogram przedstawiający straty wodoru spowodowane dyfuzją przez analizowane materiały, w tym betony, skały, polimery syntetyczne i stal nierdzewną, przedstawia poniższy rysunek 6.29, Do wyznaczenia nomogramów założono powierzchnię zbiornika  $1000 m^2$ , grubość bariery  $1 cm$  oraz ciśnienie magazynowanego gazu  $1,0 MPa$  ( $10 barów$ ).



Rys.6.29. Ubytki wodoru ( $m^3$  STP) przez różne analizowane grupy materiałów na 1000 m<sup>2</sup> powierzchni, 1 cm grubości izolacji, przy ciśnieniu gazu 1,0 MPa (10 bar) [111].

Rysunek 6.30 przedstawia z kolei precyzyjnie ubytki wodoru przez różne rodzaje izolacji w grupie badanych polimerów syntetycznych, przy założeniu takich samych parametrów magazynowania. Wszystkie badane polimery syntetyczne oscylują w takim samym rzędzie wielkości współczynnika przepuszczalności, a co za tym idzie także ubytków wodoru. Dopiero porównanie różnych materiałów na nomogramie na rysunku 6.29 pokazuje ogromne różnice w przepuszczalności różnych grup materiałów.



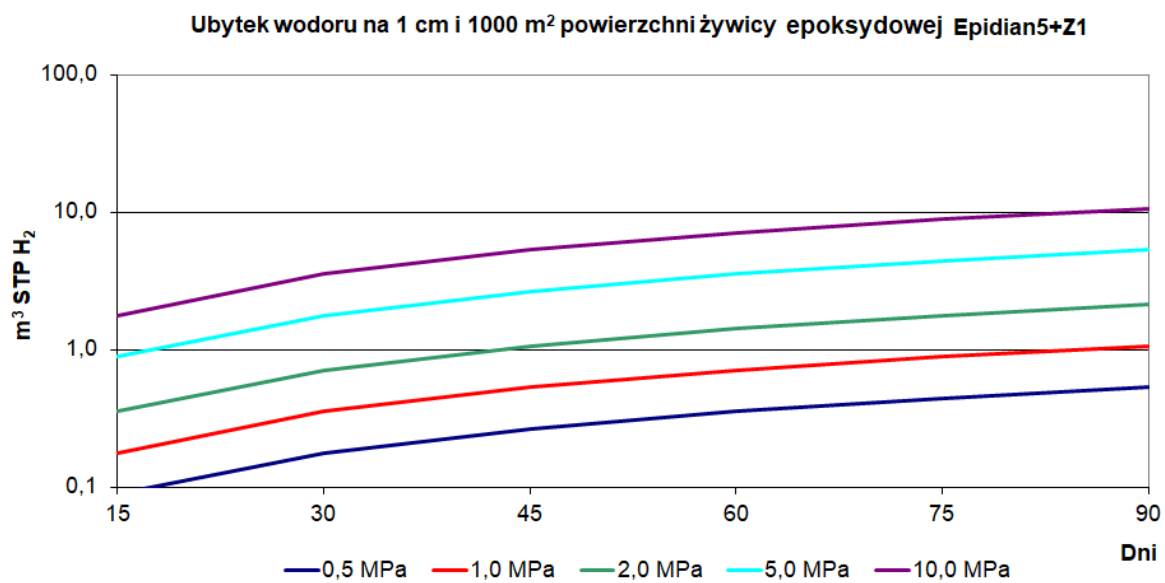
Rys.6.30. Ubytki wodoru ( $m^3$  STP) przez różne polimery syntetyczne oraz sól kamienną na 1000 m<sup>2</sup> powierzchni, 1 cm grubości izolacji, przy ciśnieniu gazu 1,0 MPa (10 bar) [111].

Jak pokazuje nomogram, różnice strat wodoru przez poszczególne izolacje polimerowe nie są duże. Należy zwrócić szczególną uwagę na migrację wodoru przez żywicę epoksydową oraz sól kamienną. Porównanie takie pokazuje, że badana żywica ma bardzo dobre właściwości izolacyjne, rozpatrując barierę o tej samej grubości. Zbiornik w kawernie solnej będzie charakteryzował się oczywiście znacznie większą miąższością bariery w postaci soli kamiennej. Z drugiej strony sól kamienna posiada wiele defektów, wynikających zarówno z prowadzenia prac wydobywczych, jak i tych pochodzenia naturalnego, powstałych podczas procesów formowania się skał, którym towarzyszy powstawanie mikroszczelin [42]. Struktura soli nie będzie zatem doskonała, co może przekładać się lokalnie na wzrost współczynnika przepuszczalności. Jednak jak pokazują symulacje, nawet warstwa soli

o grubości 1 cm nie powoduje znaczących strat wodoru nawet w długiej perspektywie czasu. Warto zwrócić uwagę również na żywice z domieszką popiołu lotnego. Nawet znaczna ilość dodatku popiołu lotnego, wynosząca 30% objętości, nie zmieniła parametrów izolacyjnych względem żywicy czystej. Daje do możliwości redukcji kosztów izolacji poprzez zredukowanie o 30% ilości surowca potrzebnego do wytworzenia efektywnej izolacji. Wypełniacz pochodzi także w pełni z odpadów, jakimi są popioły lotne. Wymagają one jedynie klasyfikacji w celu wydzielenia odpowiednio małej klasy ziarnowej. W przeprowadzonych badaniach, klasę tą uzyskano bezpośrednio z przesiewania popiołu lotnego, bez konieczności wcześniejszego mielenia, co dodatkowo redukuje koszty operacji ze względu na ominięcie energochłonnego procesu rozdrabniania.

Porównywalnie na tle żywicy epoksydowej i soli kamiennej wypada również poliuretan. Charakteryzuje się on nieco wyższym współczynnikiem przepuszczalności niż żywica epoksydowa (również z domieszką grafitu), zaś nieco niższym niż żywica epoksydowa z haloizytem i żywica poliestrowa. Należy jednak pamiętać o tym, że wykres przedstawia bardzo zawężony wycinek nomogramu 6.29.

Nomogram na rysunku 6.31 przedstawia z kolei ubytki wodoru przez czystą żywicę epoksydową w różnych wariantach ciśnień, na 1000 m<sup>2</sup> powierzchni oraz 1 cm grubości izolacji. Współczynnik przepuszczalności wodoru  $P_{H_2}$  uzyskano podczas badań dla ciśnienia 1,0 MPa. Na jego podstawie, stosując wzór (5.9) z rozdziału 5.3, wyliczono ubytki dla różnych ciśnień. Zależność objętości przenikającego wodoru od zadanego ciśnienia przebiega liniowo. Wyniki badań dla wyższych ciśnień odbiegałyby nieco od wyników uzyskanych liniowo z modelu ze względu na zjawisko kompresji hydrostatycznej (opisanej w rozdziale 6.2). Jak pokazała opisana w rozdziale 6.2 próba dla wyższego ciśnienia, różnica przepuszczalności nie była jednak znacząca. Wzrost ciśnienia gazu w układzie badawczym przekładał się na wzrost mierzonych stężeń, a tym samym zwiększoną migrację wodoru przez barierę. Założona zależność została więc potwierdzona.



Rys.6.31. Ubytki wodoru przez żywicę epoksydową dla różnych ciśnień, na 1000 m<sup>2</sup> powierzchni oraz 1 cm grubości izolacji [111].



## **7. Zastosowanie modelu Maxwella**

Bariery stosowane w różnych gałęziach nauki i przemysłu, takich jak opakowania dla przemysłu spożywczego, powłoki izolacyjne, ogniwa paliwowe, akumulatory, ze względu na ograniczenia w grubości izolacji, funkcjonują jako membrany typu MMM (ang. Mixed Matrix Membranes). Zbudowane są one z polimerów oraz drobnych wypełniaczy, mających na celu ograniczenie przenikalności cząsteczek gazów lub cieczy, kompensując w ten sposób ich niewielką grubość. Membrany te stosowane są także do separacji gazów, gdzie uzyskanie odpowiedniej, selektywnej przepuszczalności gazowej również warunkowane jest przez obecność odpowiednich wypełniaczy [112].

Przepuszczalność gazową takiej bariery warunkuje, poza współczynnikiem przepuszczalności samego polimeru, także rodzaj, ilość, rozmiar oraz rozprzestrzenienie wypełniacza w polimerze [113]. Ograniczona przepuszczalność gazowa wynika wtedy z wytworzenia przez wypełniacz dłuższych dróg migracji cząsteczek (ang. tortuosity) [114]–[116], opisaną w rozdziale 3.6 [47].

Możliwe jest wykonanie symulacji numerycznej teoretycznej przepuszczalności gazowej bariery z wypełniaczem. Funkcjonuje wiele różnych modeli, które mają szerokie zastosowanie w nauce oraz przemyśle. Wśród nich wymienić można model: Maxwell, Bruggeman, Lewis – Nielsen, Pal, Cusser, Bharadwaj [112]. Wymienione modele bazują na założeniu idealnej morfologii polimeru, obejmującej pozbawioną wad strukturę polimeru, poprawne połączenia pomiędzy fazami polimer – wypełniacz, a także równomierne rozprzestrzenienie wypełniacza. Istnieją także modyfikacje modeli, obejmujące nieidealne morfologie membran. Jednak duża ilość czynników wpływających na jakość membran, pozwala pominąć te aspekty do celów, jakie stawia ta praca doktorska.

### **Metodyka**

Wymienione modele opisują przepuszczalność względną jako stosunek przepuszczalności efektywnej membrany do przepuszczalności polimeru wzorcowego (bez domieszek) [112]. Opisane założenie zostało przedstawione we wzorze (7.1).

$$P_r = \frac{P_{eff}}{P_c} \quad (7.1)$$

gdzie:

$P_r$  – przepuszczalność względna (ang. relative)

$P_{eff}$  – przepuszczalność efektywna (ang. effective), rzeczywisty współczynnik przepuszczalności polimeru z wypełniaczem, Barrer

$P_c$  – przepuszczalność polimeru (ang. continuous phase), przepuszczalność polimeru bez wypełniacza, Barrer

W wymienionych modelach na przepuszczalność względną, a ściślej mówiąc na przepuszczalność efektywną, wpływ mają następujące czynniki:

- objętość wypełniacza w polimerze ( $\varphi$ ),
- współczynnika przepuszczalności polimeru czystego (ang. continuous phase) ( $P_c$ ),
- współczynnika przepuszczalności wypełniacza (ang. dispersed phase) ( $P_d$ ).

Do wykonania symulacji użyto modelu Maxwell'a, który jest powszechnie stosowany do szacowania przepuszczalności membran. Model ten nie bierze pod uwagę kształtu oraz rozmiaru ziaren wypełniacza, ani jego dyspersji w polimerze. Ograniczeniem jest również ilość wypełniacza, która nie powinna przekraczać 20% objętości.

Model Maxwell'a przedstawiony został za pomocą wzoru (7.2). Elementy budujące model Maxwell'a opisane zostały powyżej.

$$P_r = \frac{P_d + 2P_c - 2\Phi(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \Phi(P_c - P_d)} \quad (7.2)$$

gdzie:

$P_r$  – przepuszczalność względna (ang. relative)

$P_d$  – przepuszczalność wypełniacza (ang. dispersed phase),

$P_c$  – przepuszczalność polimeru (ang. continuous phase), przepuszczalność polimeru bez wypełniacza, Barrer

$\Phi$  – objętość wypełniacza w próbce

W celu wyznaczenia szukanych wartości przepuszczalności bariery przy różnych udziałach wypełniacza, należy wyznaczyć parametr  $P_d$  (przepuszczalność wypełniacza) za pomocą wzoru 7.3. Jest to możliwe po uzyskaniu wyników eksperymentalnych przepuszczalności czystego polimeru ( $P_c$ ) i przepuszczalności polimeru ze znaną ilością wypełniacza ( $P_{eff}$ ), potrzebnej do wyznaczenia przepuszczalności względnej  $P_r$  wzorem 7.1.

$$P_d = \frac{P_c(2 - 2\Phi - 2P_r - P_r\Phi)}{P_r - P_r\Phi - 1 - 2\Phi} \quad (7.3)$$

gdzie:

$P_r$  – przepuszczalność względna (ang. relative)

$P_d$  – przepuszczalność wypełniacza (ang. dispersed phase),

$P_c$  – przepuszczalność polimeru (ang. continuous phase), przepuszczalność polimeru bez wypełniacza, Barrer

$\Phi$  – objętość wypełniacza w próbce

Następnie wzorem 7.4 wyznaczamy przepuszczalność efektywną  $P_r'$  dla nowych, (zadanych w zakresie 0,0 – 0,2) objętości wypełniacza  $\Phi'$ .

$$P_r' = \frac{P_d + 2P_c - 2\Phi'(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \Phi'(P_c - P_d)} \quad (7.4)$$

gdzie:

$P_r'$  – przepuszczalność względna dla nowej zawartości wypełniacza ( $\Phi'$ ) (ang. relative)

$P_d$  – przepuszczalność wypełniacza (ang. dispersed phase),

$P_c$  – przepuszczalność polimeru (ang. continuous phase), przepuszczalność polimeru bez wypełniacza, Barrer

$\Phi'$  – nowa objętość wypełniacza w próbce

Stała, jakim jest parametr  $P_c$  (przepuszczalność polimeru czystego, continuous phase) pozwala na wyznaczenie nowego parametru przepuszczalności efektywnej ( $P_{eff}'$ ) ze wzoru 7.5 (przekształcenie wzoru bazowego 7.1).

$$P_{eff}' = P_c * P_r' \quad (7.5)$$

gdzie:

$P_{eff}'$  – nowa przepuszczalność efektywna (ang. effective), rzeczywisty współczynnik przepuszczalności polimeru z nową zawartością wypełniacza, Barrer

$P_c$  – przepuszczalność polimeru (ang. continuous phase), przepuszczalność polimeru bez wypełniacza, Barrer

$P_r'$  – przepuszczalność względna dla nowej zawartości wypełniacza ( $\Phi'$ ) (ang. relative)

### Wyniki symulacji

Wykonane symulacje przepuszczalności wodoru przez próbki o różnej zawartości wypełniaczy zostały przedstawione liczbowo w tabeli 7.1. Wyznaczone przepuszczalności względne  $P_r$  mówią o tendencji zachowania się przepuszczalności próbek przy zwiększaniu udziału wypełniacza. Wartości  $P_r$  mniejsze niż 1 sugerują spadek przepuszczalności gazowej wraz ze wzrostem udziału wypełniacza. Wartości  $P_r$  większe od 1 mówią o wzroście przepuszczalności przy wzroście udziału wypełniacza. Wielkość odchylenia od wartości 1 mówi natomiast o dynamice zmian.

Tab.7.1

Parametry wyliczone za pomocą modelu Maxwell'a [111].

Parametr	Symbol, jednostka	Rodzaj wypełniacza		
		Popiół	Grafit amorficzny	Haloizyt
Przepuszczalność żywicy	$P_c$ , Barrer	0,182	0,182	0,182
Przepuszczalność żywicy z wypełniaczem	$P_{eff}$ , Barrer	0,177	0,235	0,332
Udział wypełniacza	$\Phi$ , %	5	5	5
Przepuszczalność względna	$P_r$	0,973	1,291	1,769

Jak pokazują wyliczenia, parametr  $P_r$  próbki z wypełniaczem w postaci popiołu jest nieznacznie mniejszy od jedności. Symulacja pokazuje nieznaczny spadek przepuszczalności takiej próbki wraz ze wzrostem udziału wypełniacza. Zgodnie z modelem, przepuszczalność próbki zawierająca 30% objętości popiołu, powinna być o 3% niższa niż żywicy bez

wypełniacza. Badania eksperymentalne wykazały spadek przepuszczalności o 2%. Tendencja obniżenia przepuszczalności również została utrzymana.

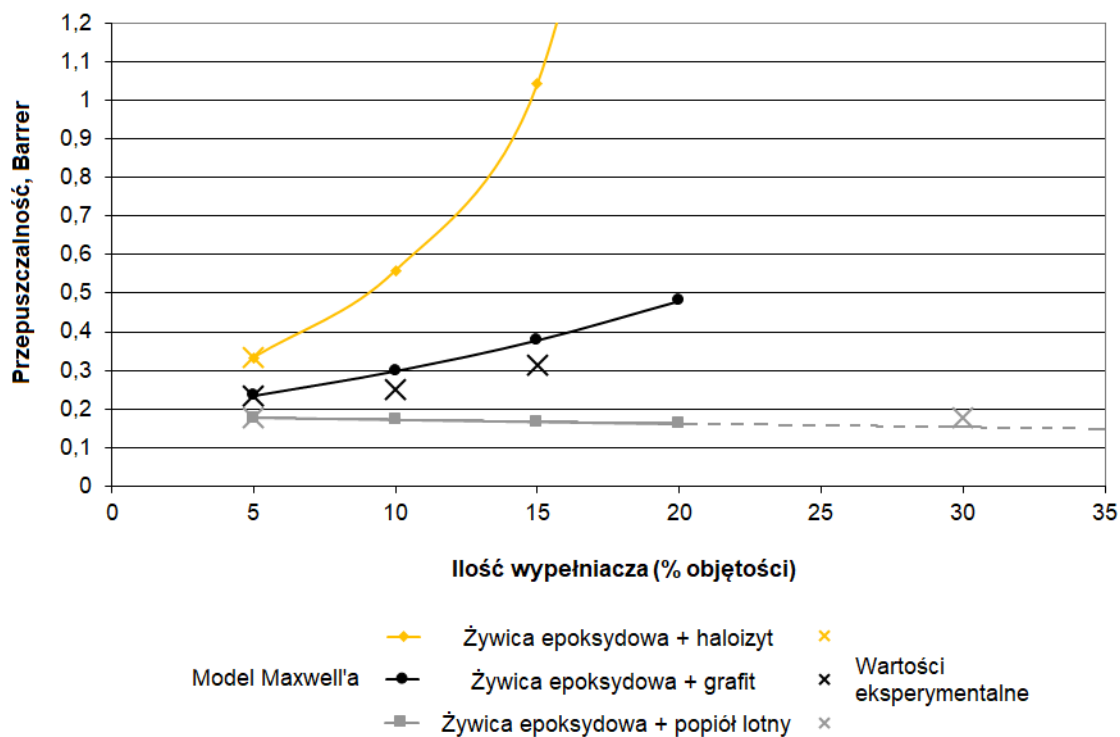
Z kolei próbka zawierająca 15% grafitu, według modelu powinna charakteryzować się przepuszczalnością 108% wyższą niż próbka bez wypełniacza. Badania eksperymentalne próbki z 15% zawartością grafitu dały przepuszczalność 0,315 Barrer, co daje wzrost przepuszczalności względem żywicy czystej o 73%, zaś odbiega od wartości modelowych o 17%. Wyliczenia przedstawiono w tabeli 7.2 oraz przedstawiono graficznie na wykresie na rysunku 7.1. Należy pamiętać, że model zakłada górną granicę wypełniacza 20%. Wyniki modelowe z eksperymentalnymi porównano dla próbek zawierających 15% objętości wypełniacza dla grafitu oraz 30% objętości wypełniacza dla popiołu. Ze względu na stałą, prawie niezmienną przepuszczalność żywicy z popiołem w zakresie 5 – 30%, zdecydowano się włączyć próbkę zawierającą 30% tego wypełniacza, mimo, że wartość ta wychodzi poza graniczną wartość 20% w modelu Maxwell'a.

Tab.7.2

Porównanie przepuszczalności eksperymentalnych i uzyskanych za pomocą modelu Maxwell'a [111].

Parametr	Symbol, jednostka	Rodzaj wypełniacza		
		Grafit amorficzny	Grafit amorficzny	Popiół
Ilość wypełniacza	%	10	15	30
Przepuszczalność modelowa ( $P_{mod}$ )	$P_{mod}$ , Barrer	0,299	0,379	0,153
Przepuszczalność eksperymentalna ( $P_{eks}$ )	$P_{eks}$ , Barrer	0,249	0,315	0,177
Różnica	Barrer	0,050	0,154	0,024
Różnica względna	$\frac{ P_{mod} - P_{eks} }{P_{mod}} * 100\%$	17%	17%	16%

Wyniki modelowania metodą Maxwell'a oraz eksperymentalnie wyznaczone wartości przepuszczalności przedstawiono graficznie na wykresie 7.1.



Rys.7.1. Wyniki symulacji przepuszczalności (do 20% objętości wypełniacza), wraz z projekcją (do 30% dla popiołu) oraz wartościami przepuszczalności wyznaczonymi eksperymentalnie [111].

## **8. Podsumowanie i dyskusja wyników**

### **Stanowisko badawcze do pomiarów przepuszczalności gazowej**

Stworzone stanowisko do badań przepuszczalności gazowej działa w oparciu o dwie różne metody, w zależności od zjawiska odpowiadającego za migrację cząsteczek gazu przez materiał. W obu przypadkach analizowana jest ilość gazu migrująca przez dany przekrój i długość próbki. W przypadku przepływu, którego efektem jest gradient ciśnienia na długości próbki, analiza realizowana jest za pomocą metody Steady – State Flow, opartej na pomiarze ciśnienia gazu w zbiorniku. W przypadku dyfuzji cząstek gazu (gradient koncentracji na długości próbki), przepuszczalność analizowana jest metodą Carrier Gas, która bazuje na pomiarze koncentracji gazu za próbką.

Stworzone stanowisko zostało poddane szeregowi analiz, mających na celu potwierdzenie poprawności jego działania. Stanowisko testowane było w pierwszej kolejności pod kątem stabilności utrzymywania próbki w holderze. Ze względu na początkowe problemy z odpowietrzaniem układu i zachowaniem jego stabilności w czasie, zdecydowano się na użycie wody zamiast oleju do wywierania ciśnienia utrzymującego próbkę w rekawie. Działanie układu przeanalizowano także przy różnych ciśnieniach gazu podawanego na próbkę. Podniesienie ciśnienia gazu skutkowało proporcjonalnym wzrostem mierzonych koncentracji wodoru (po ustabilizowaniu się procesu dyfuzji, co zajmowało kilka – kilkanaście dni). Świadczy to o poprawnym działaniu urządzenia.

Dla metody Carrier Gas opracowano obliczenia, w wyniku których uzyskiwany jest szukany współczynnik przepuszczalności wodoru, a także inne pochodne parametry, jak współczynnik dyfuzji i współczynnik filtracji. Obliczenia bazują na pierwszym prawie Fick'a, które jest wystarczające do opisu migracji gazu przez materiały krystaliczne, do jakich zaliczane są badane polimery syntetyczne. Uzyskiwane wyniki są porównywalne z ograniczonymi danymi literaturowymi na ten temat. Na podstawie wykonanych testów i analiz można stwierdzić, że stanowisko działa poprawnie, a uzyskiwane wyniki są miarodajne.

### **Przepuszczalność gazowa betonów i skał**

Zarówno badania wykonane w ramach tej pracy doktorskiej, jak i przegląd literaturowy wykazały, że materiały wieloziarniste, jak betony czy skały, posiadają pewną graniczną wartość współczynnika przepuszczalności. Materiały te wykazywać więc będą pewną przepuszczalność gazową, która dla celów magazynowania gazu będzie nie do zaakceptowania. Wartości współczynnika filtracji rzędu  $10^{-17} - 10^{-18} \text{ m}^2$ , osiąmane przez badane betony, geopolimery i polimerobetony, oraz wielkości rzędu  $10^{-19} \text{ m}^2$  dla mułowca i soli kamiennej (przed pełzaniem) są wartościami zbyt wysokimi. Dane literaturowe mówią wprawdzie o domieszkach gumy SBR, powodującej obniżenie przepuszczalności do wartości poniżej  $10^{-20} \text{ m}^2$ , jednak dla magazynowania wodoru wartości te są wciąż zbyt wysokie. Sama guma SBR charakteryzuje się współczynnikiem przepuszczalności wyższym od badanych polimerów oraz soli kamiennej po pełzaniu (tab. 6.17 rozdz. 6.4). Ponadto struktura betonu, ze względu na swoją niejednorodność, podatna jest na erozję oraz uszkodzenia mechaniczne (w tym pęknięcie), co może dodatkowo pogorszyć właściwości izolacyjne tych materiałów w czasie oraz pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak wstrząsy, naprężenia górotworu czy agresywne wody podziemne.

Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym podczas badań jest wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przepuszczalność próbek. Podczas badań metodą Pulse – Decay, w której próbki poddane były ścisnieniu 3 – osiowemu, obserwowano wyraźny spadek przepuszczalności gazowej przy wzroście wartości sił ściskających. Jednakże nawet w warunkach ściskania 3 – osiowego, współczynnik filtracji „k” obniżał się z poziomu  $10^{-17} \text{ m}^2$  do poziomu  $10^{-19} \text{ m}^2$  [85].

Zachowanie soli kamiennej podczas badań również jest interesujące. Początkowo próbka soli wykazywała przepuszczalność zbliżoną do mułowca, wynoszącą  $3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ . Wpływ ciśnienia utrzymującego próbkę w rękawie (wynoszącym 2,0 MPa) spowodował jednak proces pełzania soli, która po ok. 12 dniach uszczelniła się. Wartość współczynnika filtracji obniżył się o 5 rzędów wielkości do wartości  $6 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ , porównywalnej do współczynnika przepuszczalności badanej żywicy epoksydowej.

### **Przepuszczalność gazowa polimerów syntetycznych**

Wytypowane do badań dyfuzji wodoru materiały syntetyczne, w tym żywica epoksydowa, żywica poliestrowa oraz poliuretan, charakteryzują się znacznie niższymi



współczynnikami przepuszczalności wodoru, niż badane betony, geopolimery oraz polimerobetony. Wynika to w sposób bezpośredni ze struktury tych materiałów. Betony charakteryzują się wieloziarnową budową, co powoduje obecność powierzchni styków między ziarnami, a także innych niedoskonałości, jak pory, pustki międzyziarnowe oraz spękania. Badane materiały syntetyczne tworzą monolityczną strukturę, dzięki czemu struktura jest jednolita. Niedoskonałości w tym przypadku mają charakter już nie porów i szczelin o skali makro lub mikro, lecz dyslokacji o skali molekularnej. Powoduje to zmianę charakteru procesu migracji cząstek gazu przez materiał – z przepływu (gradient ciśnienia) do dyfuzji (gradient koncentracji). Zmniejsza to wartość współczynnika przepuszczalności gazów o kilka rzędów wielkości. W tym przypadku wpływ na wielkość przepływu ma również wielkość cząsteczki gazu. W przypadku przepływu gazów przez materiały ziarniste, różnice te były zauważalne, ale niewielkie. Dla materiałów syntetycznych, w których zachodzi już nie przepływ gazu, a jego dyfuzja, różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami gazów są już znaczące. Dla przykładu wodór jest w stanie przeniknąć przez materiał, ale już cząsteczka metanu zostaje prawie całkowicie zatrzymana.

Wartości współczynnika przepuszczalności wodoru dla badanych materiałów syntetycznych mieściły się w wartościach  $10^{-11}$  cm<sup>3</sup>STP\*cm\*cm<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>\*cmHg<sup>-1</sup> ( $10^{-1}$  Barrer). Są to wartości nieco niższe niż przedstawione w literaturze [72], lecz tego samego rzędu wielkości. Najniższą wartością przepuszczalności wodoru charakteryzowała się żywica epoksydowa. Domieszki powodowały podniesienie tej przepuszczalności. Wyjątek stanowi popiół lotny, który nawet w ilości 30% objętości próbki, nie spowodował podniesienia współczynnika przepuszczalności. Umożliwia to redukcję kosztów ewentualnej izolacji poprzez możliwość znaczącego zmniejszenia udziału żywicy w materiale izolującym, bez wpływu na właściwości izolacyjne. Ponadto, popiół użyty do badań pochodził bezpośrednio z procesu spalania, została z niego jedynie odsiana interesująca klasa ziarnowa. Materiał nie wymagał dodatkowego mielenia, więc jego wykorzystanie nie wygeneruje dodatkowych kosztów.

Żywica poliestrowa oraz poliuretan charakteryzowały się nieco większym współczynnikiem przepuszczalności dla wodoru. Są to jednak materiały o innych właściwościach, więc ich ewentualne wykorzystanie jako materiał izolacyjny w zbiornikach wodoru byłoby podyktowane przewagą tych właściwości nad właściwościami żywic epoksydowych. Bilans korzyści i strat musiałby jednak uwzględniać większe ubytki wodoru

przez tego typu izolacje. Jak pokazują nomogramy w rozdz. 6.5, różnice te nie są wielkie. Jednak w perspektywie długoletniej eksploatacji takiego zbiornika, mogą one okazać się znaczące.

### **Niepewność pomiarowa, powtarzalność wyników**

Wyznaczona niepewność współczynnika przepuszczalności  $P$  dla wszystkich próbek polimerów wynosi ok. 12,5%. Największy udział w niepewności ma błąd wyznaczenia objętości downstream układu pomiarowego. Wiąże się to z metodą wyznaczenia, polegającą na szacowaniu oraz sumowaniu objętości poszczególnych elementów układu za próbką. Duży wpływ ma także długość próbki oraz jej położenie w rękawie, co także wpływa na objętość downstream. Niepewność tą można by nieco zredukować poprzez udoskonalenie metody wyznaczenia objętości za próbką (każdorazowo dla każdej serii próbki). Przyjęta metoda jest jednak praktykowana również w innych metodach i innych ośrodkach naukowych, co pozwala przyjąć taki błąd jako akceptowalny.

W ramach weryfikacji powtarzalności wyników uzyskiwanych za pomocą stworzonego stanowiska, wykonano 2 serie badań tej samej próbki poliuretanu w takich samych warunkach. Różnica przepuszczalności  $P$  otrzymana w obu seriach wyniosła 0,019 Barrer wobec wyznaczonej dla tej próbki niepewności 0,033 Barrer (różnica względna pomiędzy otrzymanymi wartościami wynosi 7% przy wyznaczonej niepewności względnej rzędu 12,5%). Uzyskiwane wyniki mieszczą się więc w wyznaczonej niepewności pomiarowej.

W celu weryfikacji poprawności działania stanowiska badawczego, wykonano również próbę polegającą na podniesieniu ciśnienia podawanego gazu na próbkę. Wzrost ciśnienia gazu o 70% skutkował wzrostem mierzonych stężeń wodoru o ponad 60% (po osiągnięciu stabilizacji procesu dyfuzji). Spodziewany proporcjonalny wzrost wynika z zależności, za pomocą których wyliczano współczynnik przepuszczalności. Przyczyn niewielkiego odchylenia upatruje się w efekcie kompresji hydrostatycznej (ang. hydrostatic compression effect), opisanego przez [51]. Za sprawą podwojonego ciśnienia utrzymującego próbkę w rękawie (200% ciśnienia gazu), nastąpić mogła kompresja próbki, skutkująca nieznacznym obniżeniem się współczynnika przepuszczalności gazowej. Podobny efekt zaobserwowano podczas badania betonów metodą Pulse – Decay. Jednak skala oraz przyczyny tego zjawiska są różne dla betonów i polimerów.

### **Modelowanie przepuszczalności polimerów za pomocą modelu Maxwell'a**

Modelowanie przepuszczalności pozwala na prognozowanie współczynnika przepuszczalności danego materiału przy innym udziale wypełniacza. Do wykorzystania modelu niezbędny jest współczynnik przepuszczalności czystego polimeru (ang. continuous phase) oraz współczynnik przepuszczalności próbki o znanej ilości wypełniacza. Dane te pozyskano eksperymentalnie. Nie jest natomiast potrzebny współczynnik przepuszczalności samego wypełniacza. Parametr ten zostaje wyznaczony pośrednio przez model. Podstawowym modelowanym parametrem, przy zmiennym udziale wypełniacza, jest przepuszczalność względna. Z tego parametru zaś można wyznaczyć przepuszczalność efektywną jako prognozowaną wartość przepuszczalności materiału przy zadanym udziale danego wypełniacza.

Uzyskane wyniki prognozowanej przepuszczalności analizowanych polimerów wykazały błąd 16% (dla żywicy epoksydowej z popiołem) i 17% (dla żywicy epoksydowej z grafitem). Literaturowe wartości błędu modelu Maxwell'a względem wartości eksperymentalnych sięgają 36% [117]. Model Maxwell'a nie bierze pod uwagę kształtu ziaren wypełniacza, ich wielkości oraz równomierności rozproszenia. Przeszacowanie przez model Maxwell'a przepuszczalności próbek z wypełniaczami może więc wynikać nie tyle z niedoskonałości modelu, co bardziej z niedoskonałości wykonanych próbek badawczych. W przypadku nierównomiernego rozproszenia wypełniacza w objętości próbki, będą występowały strefy o większej koncentracji, gdzie dyfuzja będzie przebiegać szybciej. Będą jednak również występować strefy o niższej koncentracji wypełniacza, które będą spowalniały proces dyfuzji, co przełoży się na niższy wypadkowy współczynnik przepuszczalności  $P$  całej próbki, niż miałyby to miejsce w przypadku próbki z idealnie rozproszonym wypełniaczem (za taką model Maxwell'a traktuje próbkę).

### **Zjawisko dyfuzji wodoru przez polimery syntetyczne**

Na współczynnik przepuszczalności gazów przez materiały polimerowe, wpływ ma szereg czynników [72]:

- skład chemiczny,
- wolne przestrzenie w sieci krystalicznej jako pochodna stopnia usystematyzowania sieci krystalicznej oraz jej orientacja (krystaliczna, amorficzna),

- porowatość i pustki, wynikające z obecności np. pęcherzy powietrza lub uszkodzeń mechanicznych,
- obecności domieszek.

Skład chemiczny odgrywa zasadniczą rolę w zdolności cząsteczek gazu do dyfuzji przez strukturę materiału. Istotna jest tutaj obecność grupy polarnej w składzie polimeru. Materiały z taką grupą wykazują bowiem większą zdolność do przepuszczania cząsteczek również o charakterze polarnym. Współczynnik przepuszczalności tego samego materiału może więc dla różnych gazów przybierać różne wartości. Dlatego istotne jest zaznaczenie, dla jakiego gazu przepuszczalność została wyznaczona.

Wolne przestrzenie w sieci krystalicznej należy rozumieć jako przestrzenie pomiędzy poszczególnymi łańcuchami (polimerami). Pustki te występują w skali molekularnej, stąd nie da się wymiennie określić jej wartości. Wielkość pustek wynika z kilku czynników. Pierwszym z nich jest krystaliczność. W materiale występują obszary o mniejszym i większym stopniu usystematyzowania sieci krystalicznej. Obszary krystaliczne charakteryzować się będą znacząco mniejszymi pustkami w sieci krystalicznej, niż obszary amorficzne. Stąd materiały krystaliczne będą mniej przepuszczalne, zaś materiały amorficzne charakteryzować się będą większymi współczynnikami przepuszczalności i dyfuzji [118], [119]. Na wolne przestrzenie w materiale wpływ ma także temperatura. Wraz ze wzrostem temperatury, wzrasta amplituda drgań atomów w materiale. Ułatwia to migrację cząsteczek gazu przez sieć krystaliczną.

Kolejnym czynnikiem są pustki oraz pory w rozumieniu makro. Nie są one związane z siecią molekularną materiału, a z jego ogólną strukturą. Pustki oraz pory mogą być wynikiem niedokładności podczas procesu produkcji (np. pęcherze powietrza) lub uszkodzeń mechanicznych (na skutek działania siły zewnętrznej). W warunkach przemysłowych niedoskonałości te są trudne do wyeliminowania i będą wpływały dodatkowo na zwiększenie przepuszczalności gazowej żywic i innych polimerów.

Ostatnim istotnym czynnikiem mającym wpływ na przepuszczalność żywic są domieszki. Ich wpływ na przepuszczalność może być dwojaki. Niektóre rodzaje domieszek będą powodowały zwiększenie przepuszczalności gazowej. Efektem obecności niektórych domieszek może być zwiększenie sorpcji, co przekłada się na zwiększenie tempa dyfuzji gazu. Taki efekt spowodowały domieszki grafitu oraz haloizytu, charakteryzującego się wysokimi

właściwościami sorpcyjnymi. Z kolei domieszka popiołu, nawet w znacznej ilości, wynoszącej 30% objętości próbki, nie wpłynęła na zwiększenie tempa dyfuzji, a nawet nieco obniżyła tempo tego procesu. Za sprawą odpowiedniej domieszki, mogą wydłużyć się ścieżki migracji gazu przez materiał, co przekłada się na zmniejszenie tempa dyfuzji zachodzącej w materiale.

### **Skuteczność oraz trwałość izolacji z żywic i poliuretanów, ubytki wodoru**

Użycie izolacji wykonanej ze stali nierdzewnej niesie ze sobą szereg niekorzystnych efektów. Stal nierdzewna charakteryzuje się kilka rzędów niższą przepuszczalnością dla wodoru, niż żywice czy sól kamienna (po procesie pełzania), co czyni ją materiałem o lepszych parametrach izolacyjnych. Jednak wyższa migracja wodoru nawet przez bardziej przepuszczalną od stali żywicę epoksydową lub poliuretan nie niesie za sobą znacząco większych strat. Nomogramy w rozdziale 6.5 pokazują, że ilości traconego wodoru, mimo że są wyższe dla izolacji z polimerów syntetycznych, nie osiągają dużych wartości bezwzględnych. Tego typu straty są do zaakceptowania, biorąc pod uwagę korzyści płynące z zastosowania polimerów w miejsce stali nierdzewnej. Żywica charakteryzuje się o wiele niższą gęstością właściwą, co znacznie mniej obciąży mechanicznie obudowę wyrobiska oraz całą wewnętrzną konstrukcję zbiornika. Żywica ma również silne właściwości adhezyjne. Jej poprawna aplikacja, w połączeniu z formą ciekłej, gęstej cieczy w procesie wiązania, umożliwi wypełnienie wszystkich pustek w konstrukcji bazowej wyrobiska oraz ich solidne połączenie, co dodatkowo wzmocni całą konstrukcję zbiornika. Kolejną istotną zaletą żywic i poliuretanów jest ich odporność na czynniki korozyjne, takie jak agresywne wody podziemne oraz działanie samego wodoru, który powoduje korozję stali i pogorszenie jej własności w czasie. Wymienione cechy wydają się więc znacząco przewyższać straty związane z nieco większymi ubytkami magazynowanego wodoru.

Prowadzone badania wykazały również, że żywice epoksydowe, a szerzej, materiały polimerowe, nie wykazują żadnych interakcji z wodorem [120]. Nie ma więc przesłanek sugerujących możliwość degradacji izolacji polimerowej w czasie, tak jak ma to miejsce w przypadku stali, ulegającej korozji wodorowej [2], [34].

### **Właściwości mechaniczne polimerów**

Zestawiając parametry izolacyjne i mechaniczne, należy zauważyć przewagę żywicy epoksydowej i poliuretanu nad żywicą poliestrową. Ta ostatnia charakteryzuje się

najwyższym współczynnikiem przepuszczalności wodoru, ale też najgorszymi właściwościami mechanicznymi. Ze względu na kruchość oraz brak elastyczności tego materiału, jego zastosowanie jako izolacji w podziemnym magazynowaniu gazu wydaje się być nieuzasadnione. Różnica pomiędzy żywicą epoksydową oraz poliuretanem sprowadza się z kolei do przewagi wytrzymałości statycznej kosztem wytrzymałości na obciążenia dynamiczne, i odwrotnie, w zależności od materiału. Ich zadowalające i porównywalne właściwości izolacyjne pozwalają stwierdzić, że wybór materiału do izolacji podziemnego magazynu wodoru będzie oparty w dużej mierze właśnie na pożądanych właściwościach mechanicznych warstwy izolacyjnej.

### **Bezpieczeństwo oraz aspekty geoinżynierskie**

Kwestie związane ze statecznością zbiornika podziemnego oraz bezpieczeństwem jego użytkowania nie były przedmiotem badań tej pracy. Zważywszy jednak na istotę tych kwestii, wykonano ogólną analizę w oparciu o dostępną literaturę.

Stateczność zbiornika w czasie, uwzględniając dodatkowe czynniki związane z cyklicznym napełnianiem i opróżnianiem zbiornika jest istotną kwestią wpływającą bezpośrednio na niezawodność, trwałość oraz bezpieczeństwo użytkowania takiego zbiornika. Ta tematyka była jednak przedmiotem wnikliwych badań [4], [6], [32]. Badania prowadzone były zarówno na obiektach pilotażowych, jak i operacyjnych. W przypadku zbiorników walcowych, zaobserwowano nieznaczne ugięcia obudowy pod wpływem wysokiego ciśnienia gazu, wynoszące kilka – kilkanaście milimetrów. Wielkość takich ugięć będzie zależeć przede wszystkim od rodzaju obudowy, ale też od ciśnienia roboczego magazynowanego gazu. Dotychczasowe obserwacje i doświadczenia inżynierskie pozwalają jednak zakładać, że tego typu zbiorniki wykazują wystarczającą stabilność i stateczność geomechaniczną. .

W przypadku adaptacji wyrobisk górniczych, dodatkowym ważnym aspektem geoinżynierskim będzie stopień degradacji górotworu oraz możliwość występowania wstrząsów sejsmicznych pochodzenia pogórniczego. Takie zjawiska będą szczególnie niebezpieczne ze względu na możliwość uszkodzenia obudowy zbiornika i jego rozszczelnienie. W koncepcji rozpatrywane są jednak przede wszystkim szyby górnicze w ich przypowierzchniowej części. Ta partia szybu jest dostępna z powierzchni, co znacznie ułatwiłoby eksploatację potencjalnego zbiornika. Nie jest ona również narażona na duże ciśnienia górotworu oraz inne aspekty geologiczne. Nie należy jednak pomijać istotnych

kwestii, jakimi są stan obudowy oraz stan górotworu za obudową szybu. Najważniejszą kwestią geotechniczną w magazynach typu LRC jest pełne przenoszenie obciążeń wywołanych ciśnieniem magazynowanego gazu na skały otaczające. Pustki za obudową szybu będą wywoływać siły rozciągające, działające na obudowę szybu. Z racji znikomej wytrzymałości betonu na rozciąganie, taka sytuacja doprowadziłaby do niebezpieczeństwa poważnej katastrofy tego typu magazynu. Kluczowymi czynnikami, decydującymi o możliwości adaptacji szybu na magazyn gazu będą więc jakość istniejącej obudowy, stopień jej przylegania do skał otaczających oraz rodzaj i wytrzymałość skał otaczających. Analiza tych parametrów będzie wiązała się z dużymi nakładami prac badawczych dla każdego potencjalnego szybu. Wyniki zaś będą w sposób bezpośredni rzutować na możliwość wykorzystania danego wyrobiska. Koncepcja adaptacji nieczynnych szybów górniczych na zbiorniki mieszanin wodorowo – metanowych jest więc możliwa, lecz obarczona wieloma czynnikami geotechnicznymi.

Dodatkowymi aspektami przemawiającymi za tą koncepcją jest możliwość wykorzystania istniejącej infrastruktury górniczej, a tym samym ograniczenie kosztów związanych z drążeniem nowych, dedykowanych wyrobisk pod magazyny podziemne. Wykorzystanie istniejącej infrastruktury, zarówno podziemnej (szybów górniczych), jak i powierzchniowej (budynek szybowy oraz budynki towarzyszące) ograniczyłoby także skalę koniecznej do przeprowadzenia rekultywacji terenu pogórniczego. Wykorzystanie istniejącej infrastruktury do dalszych celów przemysłowych to także impuls ekonomiczno – społeczny. Likwidacja zakładu górniczego zawsze wiąże się z procesem ubożenia gminy, na której terenie taki zakład funkcjonował. Funkcjonowanie magazynu energii w miejscu dawnej kopalni przyczyniłoby się do podtrzymania dobrej koniunktury rozwojowej dla okolicznego terenu i mieszkańców.

### **Koszty przedsięwzięcia budowy magazynu LRC**

Opisane w rozdziale 3.5 szacowane koszty przedsięwzięcia budowy magazynu energii są dwukrotnie wyższe dla magazynów LRC niż kawern solnych. Ze względu na ograniczony zasięg odpowiednich utworów solnych, koszt nie będzie jednak zawsze wiodącym czynnikiem przy wyborze sposobu magazynowania. Interesująca jest jednak możliwość wykorzystania istniejących już wyrobisk podziemnych w celu ich adaptacji na magazyny izolowane. Mogą być to szyby górnicze likwidowanych kopalń, lub przyszybowe odcinki

wyrobisk korytarzowych. Koszty podziemne w przypadku magazynów LRC stanowią ok. 65% kosztów całkowitych (dla rozpatrywanego ciśnienia maksymalnego 15 MPa). Zaś spośród kosztów podziemnych, aż  $\frac{3}{4}$  stanowią koszty drążenia wyrobisk udostępniających oraz właściwego wyrobiska magazynowego. Zatem adaptacja istniejących wyrobisk górniczych niósłoby za sobą tylko prace związane ze wzmocnieniem obudowy (wraz z wypełnianiem pustek za obudową) oraz wykonaniem warstwy izolacyjnej. Dzięki takiemu zabiegowi, możliwe jest zredukowanie kosztów podziemnych o ok. 75%, zaś całkowitych kosztów budowy magazynu LRC o około 50% (wartość ta będzie wyższa dla magazynów o niższym ciśnieniu roboczym). Nakłady są wtedy porównywalne do budowy magazynu w kawernie solnej. Przy okazji rozwiązanie to jest również bardziej ekologiczne, ze względu na brak konieczności utylizacji bądź zagospodarowania solanki, uzyskiwanej w czasie ługowania wyrobiska magazynowego.



## **9. Wnioski**

Idea realizacji tej rozprawy doktorskiej zrodziła się z dwóch przesłanek. Pierwszą jest konieczność zwiększania możliwości magazynowania energii, wymuszona przez ciągły wzrost udziału energii odnawialnej w miksie energetycznym. Produkcja energii z tych źródeł jest na tyle niestabilna, że jej znaczący udział w miksie energetycznym kraju, bez buforu energetycznego w postaci możliwości jej wielkoskalowego magazynowania, jest niemożliwy.

Drugą przesłanką, skłaniającą do podjęcia takiej tematyki badawczej jest kwestia rekultywacji terenów pogórnich, których wraz z odchodzeniem od węgla i likwidacją kolejnych zakładów, będzie przybywać. Możliwość wtórnego wykorzystania infrastruktury pogórnich, zarówno powierzchniowej, jak i podziemnej, będzie zawsze mniejszym złem, niż całkowita likwidacja takich obiektów. Wykorzystanie takiej infrastruktury przyniesie ze sobą również impuls dla lokalnej gospodarki oraz społeczności. Likwidacja zakładów górniczych to zawsze wyzwanie dla mieszkańców regionu, ale i władz samorządowych.

Celem naukowym tej pracy doktorskiej było lepsze poznanie zjawisk dyfuzji i migracji gazów przez różne materiały. W wyniku przeprowadzonych badań i analiz, udało się określić precyzyjnie rodzaj dyfuzji, odpowiadający za migrację cząsteczek przez badane materiały, takie jak betony, polimerobetony, żywice syntetyczne, poliuretan, a także skały takie jak sól kamienna i mułowiec. W przypadku materiałów porowatych (betony, mułowiec) za proces migracji cząstek odpowiada zwyczajny przepływ gazu przez pustki w materiale. Przepływowi takiemu towarzyszy obecność gradientu ciśnienia na długości próbki. W przypadku migracji cząstek gazu przez materiały krystaliczne, do których kwalifikują się badane polimery syntetyczne, zjawisko to jest już bardziej skomplikowane. Monolityczna struktura tych materiałów powoduje, że migracja cząstek nie odbywa się poprzez defekty w skali makro lub mikro (pory, szczeliny), lecz dyslokacje molekularne. Są to niedoskonałości samej sieci krystalicznej. Przez tego typu defekty liniowe, powodujące pojawienie się pola naprężeń rozciągających, pojedyncze cząsteczki gazu są w stanie się przedostać. Na skalę tego zjawiska wpływa jakość materiału (a dokładnie sieci krystalicznej), ale także wielkość cząsteczki gazu. Wpływ mają również warunki zewnętrzne, takie jak ciśnienie gazu oraz temperatura otoczenia. W temperaturach przekraczających temperaturę Tamman'a (około ½ temperatury

topnienia materiału) zachodzi już zjawisko dyfuzji sieciowej. W przypadku materiałów syntetycznych, wodór migruje głównie za sprawą mechanizmu wakacyjnego i międzywęzłowego. W przypadkach stwierdzonych w zrealizowanych badaniach, ze względu na niskie temperatury, dominującymi zjawiskami odpowiadającymi za migrację wodoru była dyfuzja objętościowa.

*Biorąc powyższe wnioski pod uwagę, można stwierdzić, że cel naukowy pracy został osiągnięty.*

Pierwszy cel użyteczny niniejszej pracy polegał na stworzeniu stanowiska do badań przepuszczalności gazowej materiałów w możliwie najszerszej skali (od dyfuzji po przepuszczalność). Cel udało się zrealizować poprzez budowę stanowiska badawczego, umożliwiającego badanie przepuszczalności gazowej metodą Steady – State Flow, oraz dyfuzji metodą Carrier Gas. Stanowisko pozwala na badanie ubytków gazu ze zbiornika buforowego (na podstawie spadku ciśnienia), jak i bezpośredniego pomiaru koncentracji dyfundującego wodoru za próbką. Działanie stanowiska zostało przeanalizowane na różnych próbkach i przy różnych ciśnieniach gazu. Uzyskiwane wyniki pozwalają stwierdzić poprawne działanie stworzonego stanowiska, a także poprawność obliczeń stworzonych w celu wyznaczenia pożądanych współczynników na podstawie uzyskiwanych danych.

Drugim celem użytecznym było wytypowanie odpowiedniego materiału izolacyjnego, możliwego do zastosowania dla magazynowania wodoru w podziemnych wyrobiskach adaptowanych do tego celu. Wytypowane, a następnie przeanalizowane w stworzonym stanowisku badawczym materiały syntetyczne, takie jak żywice epoksydowe i poliuretan, charakteryzowały się zadowalającym współczynnikiem przepuszczalności wodoru. Uzyskane wartości były porównywalne z przepuszczalnością soli kamiennej (po procesie pełzania). Właściwości izolacyjne stali nierdzewnej są wielokrotnie wyższe. Wartość współczynnika przepuszczalności wodoru dla tego materiału jest o kilka rzędów wielkości niższa. Jednak analiza ubytków wodoru przez badane polimery pozwala stwierdzić, że ewentualne straty wodoru są ciągle na bardzo niskim poziomie i byłyby całkowicie akceptowalne w przypadku ewentualnego wdrożenia tego materiału jako substytutu izolacji ze stali nierdzewnej.

*Biorąc powyższe wnioski pod uwagę, można stwierdzić, że cele użytkowe pracy zostały osiągnięte.*

Żywica epoksydowa i poliuretan mają również szereg zalet w stosunku do stali nierdzewnej. Materiały te charakteryzują się znacznie niższą gęstością właściwą. Konstrukcja wewnętrzna zbiornika gazu nie byłaby tak mocno obciążona mechanicznie, jak w przypadku stali nierdzewnej. Żywica epoksydowa w momencie wiązania jest gęstą lepłą cieczą o dużych zdolnościach penetrujących, ale też wysokiej adhezji. Podczas aplikacji na powierzchnie wyrobisk (jako wewnętrzna, izolacyjna warstwa) wypełniłaby dodatkowo pustki w warstwie konstrukcyjnej i zespała całość, dodatkowo wzmacniając całą konstrukcję. Badane polimery są także materiałem odpornym na czynniki mechaniczne i chemiczne. Inne badania wskazują na brak jakichkolwiek interakcji chemicznych zarówno z wodorem, jak i innymi czynnikami. Jest to także znacznie tańszy materiał aniżeli stal. Jest to więc materiał obiecujący jako izolacja dla wodoru pod wieloma względami. Obiecujące wyniki uzyskano również dla poliuretanu. Wartości przepuszczalności są nieznacznie wyższe niż dla żywicy epoksydowej. Jednak poliuretan charakteryzuje się dużą elastycznością, a także możliwością aplikacji w postaci natryskowej warstwy izolacyjnej (TSL - Thin Spray-on Liner). Wybór materiału izolacyjnego podyktowany będzie nie tylko właściwościami izolacyjnymi, ale także właściwościami mechanicznymi oraz możliwościami aplikacyjnymi.

Domieszki użyte do badań miały dwojaki wpływ na przepuszczalność wodorową próbek. Proszek grafitowy oraz zmielony haloizyt podnosiły współczynnik przepuszczalności wodorowej żywic już przy 5% objętościowym udziale domieszki. Nastąpił wzrost przepuszczalności odpowiednio o 29% (dla grafitu) i 77% (dla haloizytu). Domieszki popiołu lotnego, nawet w ilości 30% objętości, spowodowały nieznaczny spadek przepuszczalności wodoru (o 3% w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej). Domieszka taka miałaby więc pozytywny wpływ na ekonomikę przedsięwzięcia. Pozwoliłoby to na ograniczenie ilości zużytej żywicy, bez negatywnego wpływu na właściwości izolacyjne. Analizie należałoby poddać jedynie trwałość takiej izolacji żywicznej. Należałoby zbadać współczynnik przepuszczalności wodoru analizowanych żywic po dłuższym czasie od stworzenia próbek, aby zweryfikować ewentualny spadek właściwości izolacyjnych w czasie.

*Biorąc po uwagę przedstawione wyniki oraz powyższe wnioski można stwierdzić, że teza pracy została potwierdzona.*

Stworzona koncepcja magazynowania mieszanek metanowo – wodorowych została opracowana z myślą o poprawie efektywności odnawialnych źródeł energii (głównie farm wiatrowych i fotowoltaicznych). Ich rosnąca popularność przekłada się na zwiększenie ich udziału w miksie energetycznym, ale też na rosnące problemy w bilansowaniu produkcji energii w skali kraju. Bez wielkoskalowych magazynów energii, zespolonych z elektrowniami zawodowymi i sterowanymi centralnie, dalszy rozwój energetyki solarnej i wiatrowej stanie pod ogromnym znakiem zapytania. Innym problemem są ograniczone możliwości magazynowania energii. Proces wytwarzania wodoru w procesie elektrolizy, zasilanej nadwyżkami energii, nie generuje żadnych problemów technologicznych. Jednak jego magazynowanie stanowi już poważne wyzwanie inżynierskie, ze względu na ograniczone występowanie kawern solnych, w których magazynowanie wodoru jest najbardziej optymalne, oraz niezdatność innych konwencjonalnych podziemnych rezerwuarów do magazynowania wodoru.

Rozwiązaniem może być technologia LRC (ang. Lined Rock Caverns), która zakłada magazynowanie gazów w izolowanych zbiornikach podziemnych. Wyrobiska pod tego typu magazyny mogą być drążone jako dedykowane, tak jak miało to miejsce w Szwecji, Japonii oraz Korei. Bardziej ekonomiczna wydaje się jednak adaptacja istniejących już wyrobisk górniczych. Szyby górnicze, ze względu na swój okrągły przekrój, orientację wertykalną, obecność obudowy, infrastruktury towarzyszącej na powierzchni, dostępność oraz stateczność geomechaniczną, wydają się być najbardziej optymalne do tego celu. Ich izolacja również nie będzie stanowić dużego problemu za sprawą wytypowanych do tego polimerów. Kluczowe znaczenie będzie miał stan obudowy oraz stopień jej przylegania do skał otaczających, co jest warunkiem poprawnego przenoszenia ciśnienia z wnętrza zbiornika. Rodzaj skał oraz ich parametry również nie pozostają bez znaczenia. Dobór odpowiedniego wyrobiska będzie więc musiał być poprzedzony wnikliwymi badaniami jego stanu oraz uwarunkowań geologicznych. Za sprawą planów sukcesywnej likwidacji zakładów górniczych, tego typu wyrobisk będzie z czasem przybywało. Kwestie inżynierskie wydają się być na tym etapie badań obiecujące. Oczywiście wymagają one dalszych badań już na etapie

wdrożeniowym. W przypadku ich niepowodzenia, możliwe jest w dalszym ciągu drażnienie dedykowanych wyrobisk w odpowiedniego rodzaju skałach i nienaruszonymi pracami górnictwami górotworze. Będzie to miało wpływ na ekonomikę przedsięwzięcia, ale jednocześnie na bezpieczeństwo obiektu. Otwartą kwestią pozostaje ekonomika oraz uwarunkowania administracyjne do realizacji tego typu przedsięwzięć, które w perspektywie czasu również będą ulegały zmianom, niejako wymuszonym zmianami w energetyce zawodowej.

## Spis rysunków

Nr	Tytuł	Strona
3.1	Współczynnik wykorzystania mocy elektrowni wiatrowych oraz pokrycie zapotrzebowania (średnie dzienne) w Polskiej Sieci Elektroenergetycznej w 2019 r.	11
3.2	Przebieg dziennego zapotrzebowania na energię w dniu minimalnego (niebieski) oraz maksymalnego (czerwony) zapotrzebowania na energię w 2019 r.	12
3.3	Zapotrzebowanie na energię oraz jej pokrycie w dniu minimalnego dziennego zapotrzebowania w skali roku, 22 kwiecień 2019 r.	13
3.4	Zapotrzebowanie na energię oraz jej pokrycie w dniu maksymalnego dziennego zapotrzebowania w skali roku, 25 styczeń 2019 r.	13
3.5	Nadwyżki energii, mogące zostać zmagazynowane i wykorzystane później, fragment wykresu z rysunku 3.3 (zapotrzebowanie na energię oraz jej pokrycie z dnia 22 kwietnia 2019 r.).	14
3.6	Rodzaje magazynów energii w zależności od pojemności magazynowych oraz zdolności czasowych.	18
3.7	Schemat rodzajów podziemnych magazynów energii.	21
3.8	Zasięg utworów solnych oraz rozmieszczenie kawern solnych funkcjonujących jako magazyny podziemne.	23
3.9	Schemat kawerny solnej oraz stref oddziaływania.	25
3.10	Solne kawerny magazynowe w różnych rodzajach złóż soli kamiennej.	26
3.11	Ciśnienie robocze (maksymalne) oraz minimalne w kawernie solnej w zależności od jej głębokości.	26
3.12	Uproszczony przekrój poprzeczny Zachód-Wschód kopalni Leyden w Kolorado (USA).	27
3.13	Przekrój przez rejon magazynu typu Lined Rock Cavern (LRC) w Szwecji.	31
3.14	Schemat konstrukcji uszczelnienia wyrobiska w magazynie typu Lined Rock Cavern (LRC) w Szwecji.	32
3.15	Płyty ze stali nierdzewnej, uszczelniające magazyn gazu LRC w Szwecji.	32
3.16	Porównanie kosztów budowy magazynów LRC i magazynów w kawernach solnych dla różnych ciśnień roboczych.	46
3.17	Porównanie kosztów budowy podziemnego magazynu energii z rozbiem na koszty szczegółowe.	47
3.18	Porównanie kosztów budowy magazynu typu kawerna solna, LRC, oraz LRC w przypadku adaptacji istniejących już wyrobisk.	48
3.19	Zjawisko krętości (ang. tortuosity), wpływające na długość drogi migracji cząstek gazu.	52
3.20	Schemat dyfuzji sieciowej wodoru: międzywęzłowej oraz substytucyjnej.	55
4.1	Schemat produkcji wodoru, jego magazynowania z wykorzystaniem wyrobisk podziemnych oraz wtórnego wykorzystania.	61

5.1	Stanowisko do badań przepuszczalności metodą Pulse – Decay.	64
5.2	Stanowisko do badań przepuszczalności metodą Steady – State.	66
5.3	Stanowisko do badań dyfuzji metodą Carrier Gas.	69
5.4	Stanowisko hybrydowe do badań metodą Steady – State i Carrier Gas.	69
5.5	Stworzone stanowisko badawcze do analizy przepuszczalności metodą Carrier Gas.	76
5.6	Butla z mieszanką wzorcową podłączoną do układu (upstream side) oraz wężem zasilającym układ helem (downstream side).	77
5.7	Strona upstream: rezerwuuar gazu, zawór regulujący ciśnienie (zielony), manometr oraz holder z próbką.	77
5.8	Holder utrzymujący próbkę.	78
5.9	Próbka rdzeniowa w rękawie PVC. Po prawej widok z góry – próbka dodatkowo uszczelniona w rękawie.	78
5.10	Strona downstream: manometr oraz podłączony detektor wodoru (po lewej). Po prawej wpięty wąż do napełniania układu gazem nośnym – helem.	79
5.11	Pompa próżniowa (po lewej) oraz ręczna pompa wody utrzymującej próbkę (po prawej).	80
6.1	Schemat struktury betonu. Po prawej beton z domieszkami drobnoziarnistymi (niebieskie ziarna na rysunku).	86
6.2	Przepuszczalności gazowe różnych rodzajów betonów.	88
6.3	Przepuszczalność betonów w zależności od ciśnienia otaczającego.	90
6.4	Przepuszczalność gazowa polimerobetonów (metoda Steady – State Flow).	92
6.5	Przepuszczalność metodą Steady – State Flow z zakresem niepewności pomiarowej.	92
6.6a	Beton 2 (2016 r.).	95
6.6b	Geopolimer.	95
6.7	Pęknięcie próbki betonu nienormatywnego.	96
6.8	Koncentracja wodoru w czasie w badaniach żywic epoksydowych metodą Carrier Gas.	99
6.9	Koncentracja wodoru w czasie w badaniach żywicy epoksydowej, poliestrowej oraz poliuretanu metodą Carrier Gas.	100
6.10	Koncentracja wodoru w czasie w badaniach metodą Carrier Gas przy dwóch ciśnieniach gazu.	101
6.11	Wyniki przepuszczalności badanych polimerów wraz z niepewnością pomiarową.	105
6.12	Mierzone stężenia wodoru w dwóch seriach badań tej samej próbki w takich samych warunkach.	107
6.13a	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1.	108
6.13b	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1.	108
6.14a	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką grafitu (5% obj.).	109
6.14b	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką grafitu (5% obj.) – powiększenie.	109

6.15a	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką haloizytu (5% obj.).	109
6.15b	Zmielony haloizyt (<125 $\mu\text{m}$ ).	109
6.16a	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką popiołu (5% obj.).	110
6.16b	Popiół lotny (<125 $\mu\text{m}$ ) – powiększenie.	110
6.17a	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką popiołu (30% obj.).	110
6.17b	Żywica epoksydowa Epidian 5 z utwardzaczem Z1 z domieszką popiołu (30% obj.) – powiększenie.	110
6.18	Żywica poliestrowa.	111
6.19a	Żywica poliestrowa – podziałka 1 $\mu\text{m}$ .	111
6.19b	Żywica epoksydowa – podziałka 1 $\mu\text{m}$ .	111
6.20a	Poliuretan.	112
6.20b	Poliuretan – powiększenie.	112
6.21a	Żywica epoksydowa przed ściskaniem.	114
6.21b	Żywica epoksydowa po ściskaniu.	114
6.22a	Żywica epoksydowa z grafitem przed ściskaniem.	114
6.22b	Żywica epoksydowa z grafitem (5% obj.) po ściskaniu.	114
6.22c	Żywica epoksydowa z grafitem (30% obj.) po ściskaniu.	114
6.23a	Żywica poliestrowa przed ściskaniem.	114
6.23b	Żywica poliestrowa po ściskaniu.	114
6.24	Wyniki przepuszczalności skał wraz z zakresem niepewności pomiarowej.	117
6.25a	Mułowiec – Karbon GZW.	118
6.25b	Mułowiec – Karbon GZW – powiększenie.	118
6.26a	Sól kamienna - Perm – Cechsztyń.	119
6.26b	Sól kamienna - Perm – Cechsztyń – powiększenie.	119
6.27	Zestawienie obrazowania SEM – podziałka 10 $\mu\text{m}$ .	122
6.28	Zestawienie obrazowania SEM żywicy epoksydowej, poliestrowej i poliuretanu w większej skali powiększenia (podziałka 1 $\mu\text{m}$ ).	123
6.29	Ubytki wodoru ( $\text{m}^3$ STP) przez różne analizowane grupy materiałów na 1000 $\text{m}^2$ powierzchni, 1 cm grubości izolacji, przy ciśnieniu gazu 1,0 MPa (10 bar).	125
6.30	Ubytki wodoru ( $\text{m}^3$ STP) przez różne polimery syntetyczne oraz sól kamienną na 1000 $\text{m}^2$ powierzchni, 1 cm grubości izolacji, przy ciśnieniu gazu 1,0 MPa (10 bar).	126
6.31	Ubytki wodoru przez żywicę epoksydową dla różnych ciśnień, na 1000 $\text{m}^2$ powierzchni oraz 1 cm grubości izolacji.	128
7.1	Wyniki symulacji przepuszczalności (do 20% objętości wypełniacza), wraz z projekcją (do 30% dla popiołu) oraz wartościami przepuszczalności wyznaczonymi eksperymentalnie.	134



## Spis tabel

Nr	Tytuł	Strona
3.1	Przykładowe możliwości produkcji wodoru w procesie elektrolizy.	16
3.2	Potrzebne pojemności magazynowe dla Europy w przypadku wyłącznie energetyki wiatrowej i solarnej dla różnych sposobów magazynowania energii.	19
3.3	Model pracy oraz szacowane pojemności magazynu niskociśnieniowego PMG „Nowa Ruda”.	29
3.4	Porównanie parametrów różnego rodzaju magazynów energii.	33
3.5	Zestawienie podstawowych parametrów i cech podziemnych nisko- i wysokociśnieniowych zbiorników gazowych.	39
3.6	Zestawienie podstawowych parametrów i cech Torkretu oraz TSL (Thin Spray-on Liner).	43
3.7	Zestawienie kosztów operacyjnych wielkoskalowego magazynowania energii.	49
3.8	Dyfuzja wodoru i tlenu przez wybrane minerały.	53
3.9	Literaturowe przepuszczalności gazowe polimerów.	57
4.1	Właściwości wybuchowe i energetyczne wodoru i metanu.	60
6.1	Klasyfikacja cementów.	85
6.2	Porównanie literaturowych przepuszczalności gazowych wybranych betonów z różnymi dodatkami.	87
6.3	Właściwości testowanych próbek betonów, geopolimerów i polimerobetonów.	88
6.4	Porównanie przepuszczalności gazowej betonów oraz geopolimerów w różnych warunkach otaczającego ciśnienia utrzymującego i osiowego.	89
6.5	Przepuszczalność gazowa polimerobetonów (metoda Steady – State).	91
6.6	Niepewności wzorcowania urządzeń i elementów układu badawczego – stanowisko Steady – State.	93
6.7	Niepewności wzorcowania urządzeń i elementów układu badawczego – stanowisko Pulse – Decay.	94
6.8	Wyznaczenie niepewności złożonej objętości $V_{upstream}$ i $V_{downstream}$ (Pulse – Decay).	94
6.9	Charakterystyka badanych próbek.	98
6.10	Przepuszczalność gazowa polimerów syntetycznych i stali nierdzewnej.	104
6.11	Wyznaczenie niepewności złożonej objętości $V_{downstream}$ układu Carrier Gas.	106
6.12	Niepewności wzorcowania urządzeń i elementów układu badawczego Carrier Gas.	106
6.13	Właściwości mechaniczne badanych polimerów syntetycznych.	113
6.14	Właściwości badanych próbek skał.	116

6.15	Przepuszczalność gazowa skał i minerałów.	117
6.16	Właściwości badanych próbek.	120
6.17	Zbiorcze zestawienie przepuszczalności gazowej badanych próbek.	121
7.1	Parametry wyliczone za pomocą modelu Maxwell'a.	132
7.2	Porównanie przepuszczalności eksperymentalnych i uzyskanych za pomocą modelu Maxwell'a.	133

## Literatura

- [1] M. Chaczykowski i A. J. Osiadacz, „Technologie Power-to-Gas w aspekcie współpracy z systemami gazowniczymi”, 2016.
- [2] L. Vergani, C. Colombo, G. Gobbi, F. M. Bolzoni, i G. Fumagalli, „Hydrogen Effect on Fatigue Behavior of a Quenched&tempered Steel”, *Procedia Eng.*, t. 74, s. 468–471, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.06.299.
- [3] A. S. Lord, „Overview of geologic storage of natural gas with an emphasis on assessing the feasibility of storing hydrogen”. US Department of Energy, 2011.
- [4] P. Tengborg, J. Johansson, i J. G. Durup, „Storage of highly compressed gases in underground Lined Rock Caverns – More than 10 years of experience”, Brazylia, 2014.
- [5] E.-S. Park, S.-K. Chung, D.-H. Lee, i T.-G. Kim, „Innovative Method of LNG Storage in Underground Lined Rock Caverns”, 2012. doi: 10.5772/45771.
- [6] T. Ishihata, „Underground Compressed Air Storage Facility for CAES G/T Power Plant Utilizing an Airtight Lining”, *ISRM News J.*, t. 5, nr 1, s. 17–21, 1997.
- [7] Z. Łukaszczyk, *Pozyskiwanie i gospodarcze wykorzystanie metanu ze zlikwidowanych kopalń węgla kamiennego*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2019.
- [8] C. R. Matos, J. F. Carneiro, i P. P. Silva, „Overview of Large-Scale Underground Energy Storage Technologies for Integration of Renewable Energies and Criteria for Reservoir Identification”, *J. Energy Storage*, t. 21, s. 241–258, luty 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.11.023.
- [9] D. J. Murphy i C. A. S. Hall, „Year in review-EROI or energy return on (energy) invested: Review: energy return on investment”, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, t. 1185, nr 1, s. 102–118, sty. 2010, doi: 10.1111/j.1749-6632.2009.05282.x.
- [10] C. A. S. Hall, J. G. Lambert, i S. B. Balogh, „EROI of different fuels and the implications for society”, *Energy Policy*, t. 64, s. 141–152, sty. 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2013.05.049.
- [11] „Energetyka w Polsce w 2019 roku - moc i produkcja energii wg danych PSE”, *wysokienapiecie.pl*. <https://wysokienapiecie.pl/27524-energetyka-w-polsce-w-2019-roku-moc-produkcja-energii-wg-danych-pse/> (dostęp 1 sierpień 2020).
- [12] „Produkcja energii elektrycznej z farm wiatrowych”, *wysokienapiecie.pl*. <https://wysokienapiecie.pl/farmy-wiatrowe-w-polsce-produkcja-energii-elektrycznej/> (dostęp 1 sierpień 2020).
- [13] D. Gajda, „Podziemne magazynowanie energii jako szansa na rozwój energetyki odnawialnej”, *Etyka Biznesu Zrównoważony Rozw. Interdyscyplinarne Stud. Teoretyczno - Empiryczne*, nr 4, 2018.

- [14] J. Jaros, „Wodór, współczesny nośnik energii”. Politechnika Częstochowska.
- [15] „BP statistical review of world energy”, cze. 2018. [Online]. Dostępne na: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>
- [16] S. J. Navale, R. R. Kulkarni, i S. S. Thipse, „An experimental study on performance, emission and combustion parameters of hydrogen fueled spark ignition engine with the timed manifold injection system”, *Int. J. Hydrog. Energy*, t. 42, nr 12, s. 8299–8309, mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.059.
- [17] S. Di Iorio, P. Sementa, i B. M. Vaglieco, „Experimental investigation on the combustion process in a spark ignition optically accessible engine fueled with methane/hydrogen blends”, *Int. J. Hydrog. Energy*, t. 39, nr 18, s. 9809–9823, cze. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.065.
- [18] F. Crotagino, S. Donadei, U. Bungler, i H. Landinger, „Large-Scale Hydrogen Underground Storage for Securing Future Energy Supplies”, w *Proceedings WHEC 2010*, Niemcy, 2010, s. 37–45.
- [19] T. Sobolewski, *PGE: Monografia Elektrowni Szczytowo-Pompowej Porąbka-Żar*. PGE Energia Odnawialna S.A., 2010.
- [20] F. Crotagino, „Huntorf CAES: More than 20 Years of Successful Operation”, zaprezentowano na Solution Mining Research Institute (SMRI) Spring Meeting, 2001.
- [21] J. Stopa, S. Rychlicki, i P. Kosowski, „The role of salt caverns in underground gas storage”, *Gospod. Surowcami Miner.*, nr 24 (3), s. 11–23, 2008.
- [22] A. Kiełbik i P. Malinowski, „Podziemne magazyny gazu”, *Inż. Budownictwa Miesięcznik Pol. Izby Inż. Budownictwa*, nr 11, s. 58–63, 2014.
- [23] G. Hevin, „Underground storage of Hydrogen in salt caverns”, European Workshop on Underground Energy Storage, 2019.
- [24] M. Kaliski i A. Sikora, „Wodór a podziemne magazynowanie energii w strukturach solnych”, *Przegląd Solny*, s. 26–32, 2013.
- [25] A. Kunstman i K. Urbańczyk, „Podziemne magazynowanie energii: wodór w kawernach solnych – aspekty ekonomiczne”, *Przegląd Solny*, s. 20–25, 2013.
- [26] A. Gillhaus, „Natural gas storage in salt caverns - present status, developments and future trends in Europe”, Szwajcaria, 2007.
- [27] D. G. Caglayan *i in.*, „Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe”, *Int. J. Hydrog. Energy*, t. 45, nr 11, s. 6793–6805, luty 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.
- [28] P. Jalili, S. Saydam, i Y. Cinar, „CO<sub>2</sub> Storage in Abandoned Coal Mines”, 2011, s. 355–360.

- [29] „Gas Storage at the Abandoned Leyden Coal Mine near Denver, Colorado”, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1998.
- [30] M. Lutyński, *Model wysokociśnieniowego składowania CO<sub>2</sub> w zlikwidowanej kopalni węgla kamiennego*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2008.
- [31] K. Davis, Y. Li, M. Batzle, i B. Reynolds, „Time-lapse gravity monitoring of an aquifer storage recovery project in Leyden, Colorado”, w *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2005*, sty. 2005, s. 639–642. doi: 10.1190/1.2144404.
- [32] A. Kidybiński, „Geotechniczne aspekty adaptacji wyrobisk likwidowanych kopalń węgla na podziemne magazyny gazu”, *Pr. Nauk. GIG Gór. Śr.*, t. 2, 2004.
- [33] W. Cisek, A. Dybciak, i W. Landsberg, „Przebieg i doświadczenia z likwidacji kopalni «Nowa Ruda» w aspekcie przekształcenia wyrobisk dołowych na potrzeby podziemnego magazynu gazu”, *Przegląd Gór.*, t. 57, nr 7–8, s. 3–12, 2001.
- [34] A. M. Elberry, J. Thakur, A. Santasalo-Aarnio, i M. Larmi, „Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems”, *Int. J. Hydrog. Energy*, t. 46, nr 29, s. 15671–15690, kwi. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.080.
- [35] M. Korzec, *Opracowanie metody oznaczania metanonośności w pokładach węgla kamiennego*. Kraków, 2013.
- [36] K. Bąkowski, *Sieci i instalacje gazowe*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.
- [37] E. Komurlu i A. Kesimal, „Usability of Thin Spray-on Liners (TSL) for Akarsen Underground Mine in Murgul”, zaprezentowano na IMCET 2017, Antalya, Turkey, 2017.
- [38] Z. Li, J. Tenney, D. Chalmers, R. Mitra, i S. Saydam, „Application of thin spray-on liners to enhance the pre-drained coal seam gas quality”, *Energy Explor. Exploit.*, t. 34, nr 5, s. 746–765, wrz. 2016, doi: 10.1177/0144598716659599.
- [39] Z. Li, D. Chalmers, S. Saydam, R. Mitra, i F. Hussain, „Experimental Investigation of Using Thin Spray-on Liners as a Gas Management Tool in Underground Coal Mines”, zaprezentowano na 15th North American Mine Ventilation Symposium, 2015.
- [40] H. M. Kim, J. Rutqvist, J. H. Jeong, B. H. Choi, D. W. Ryu, i W. K. Song, „Characterizing Excavation Damaged Zone and Stability of Pressurized Lined Rock Caverns for Underground Compressed Air Energy Storage”.
- [41] R. K. Ahluwalia, D. D. Papadiaz, J. K. Peng, i H. S. Roh, „System level analysis of hydrogen storage options”, U.S. Department of Energy, Washington, D.C., Project ID: ST001, 2019.
- [42] P. Gabrielli, A. Poluzzi, G. J. Kramer, C. Spiers, M. Mazzotti, i M. Gazzani, „Seasonal energy storage for zero-emissions multi-energy systems via underground hydrogen storage”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, t. 121, s. 109629, kwi. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109629.

- [43] M. W. Melaina, O. Antonia, i M. Penev, „Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: A review of key issues”, US Department of Energy, 2013.
- [44] J. R. Farver, „Oxygen and Hydrogen Diffusion in Minerals”, *Rev. Miner. Geochem.*, nr 72, s. 447–507, 2010.
- [45] K. Altfeld i D. Pinchbeck, „Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems”, *Gas Energy*, nr 03, 2013.
- [46] M. Panfilov, „Underground and pipeline hydrogen storage”, w *Compendium of Hydrogen Energy*, Amsterdam: Elsevier BV, 2016, s. 91–115.
- [47] G. Choudalakis i A. D. Gotsis, „Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review”, *Eur. Polym. J.*, t. 45, nr 4, s. 967–984, kwi. 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
- [48] G. G. Eichholz, „Tritium penetration through concrete”, Georgia Institute of Technology (Georgia Tech), Atlanta, Raport końcowy projektu E25-626, 1988.
- [49] Z. Grzesik, „Podstawy dyfuzji”.
- [50] „Hydrogen permeation - application note”. 2017.
- [51] H. Fujiwara, H. Ono, K. Onoue, i S. Nishimura, „High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (1)-”, *Int. J. Hydrog. Energy*, t. 45, nr 53, s. 29082–29094, paź. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.215.
- [52] S. Van der Wal, „Composites agency”, 2007. <http://www.composite-agency.com>
- [53] J. Zhang, G. S. Sun, i H. Hou, „Gas-permeability in an aromatic polyester”, *Macromolecules*, t. 26, s. 7176–7181, 1993.
- [54] M. Prewitz, M. Gaber, R. Müller, C. Marotzke, i K. Holtappels, „Polymer coated glass capillaries and structures for high-pressure hydrogen storage: Permeability and hydrogen tightness”, *Int. J. Hydrog. Energy*, t. 43, nr 11, s. 5637–5644, mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.092.
- [55] P. Tremblay, M. Savard, J. Vermette, i R. Paquin, „Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus”, *J. Membr. Sci.*, t. 282, nr 1–2, s. 245–256, paź. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.05.030.
- [56] L. J. van Rooyen, J. Karger-Kocsis, i L. David Kock, „Improving the helium gas barrier properties of epoxy coatings through the incorporation of graphene nanoplatelets and the influence of preparation techniques”, *J. Appl. Polym. Sci.*, t. 132, nr 39, s. n/a-n/a, paź. 2015, doi: 10.1002/app.42584.
- [57] W. J. Roff i J. R. Scott, *Fibres, films, plastics and rubbers – handbook of common polymers*. Butterworths, 1971.

- [58] L. K. Massey, *Permeability properties of plastics and elastomers*. Nowy Jork: Plastics Design Library, 2003.
- [59] M. J. Guest i J. Dawson, „Permeation of non-interacting gases in polymeric materials – a review of recent literature. AERE Report G3023”, 1984.
- [60] K. Toi, K. Takeuchi, i T. Tokuda, „Isotope effect in the diffusion of hydrogen and deuterium in polymers”, *J Polym Sci Polym. Phys. Ed*, t. 18, s. 189–198, 1980.
- [61] R. H. Steinmeyer i J. D. Braun, „Hydrogen isotope permeation in elastomer materials”, w *Radiation Effects and Tritium Technology in Fusion Reactors*, 1976, s. 176–186.
- [62] R. S. Barton, „AERE Report M599”, 1960.
- [63] Q. Zhang *i in.*, „Quantification of gas permeability of epoxy resin composites with graphene nanoplatelets”, *Compos. Sci. Technol.*, t. 184, s. 107875, lis. 2019, doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107875.
- [64] C. Damian, M. Escoubes, i E. Espuche, „Gas and water transport properties of epoxy-amine networks: Influence of crosslink density”, *J Appl. Polym. Sci*, t. 80, s. 2058–2066, 2001.
- [65] T. Hirose, K. Mizoguchi, i K. Terada, „Gas transport in poly(vinyl-p-isopropylbenzoate): comparison and correlation with some other poly(vinyl esters)”, *J Appl. Polym. Sci*, t. 58, s. 1031–1040, 1995.
- [66] H. B. Hopfenberg, „Permeability of plastic films and coatings to gases, vapours and liquids”, *Polym. Sci. Technol.*, t. 6, 1974.
- [67] E. A. McGonigle, J. J. Liggat, R. A. Pethrick, S. D. Jenkins, J. H. Daly, i D. Hayward, „Permeability of N-2, Ar, He, O-2 and CO2 through biaxially oriented polyester films – dependence on free volume”, *Polymer*, t. 42, s. 2413–2426, 2001.
- [68] B. Flaconnèche, J. Martin, i M. H. Klopffer, „Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly (Vinylidene Fluoride)”, *Oil Gas Sci. Technol.*, t. 56, nr 3, s. 261–278, maj 2001, doi: 10.2516/ogst:2001023.
- [69] S. Zeman i L. Kubík, „Permeability of Polymeric Packaging Materials”, *Tech. Sci.*, t. 10, nr 1, s. 33–34, lis. 2007, doi: 10.2478/v10022-007-0004-6.
- [70] R. B. Carr, P. E. Coyle, J. M. Barnett, R. C. Berlo, C. S. McCaleb, i J. K. Prono, „Lawrence Livermore Laboratory Energy and Technology Review”, UCRL-52000-75-5, 1975.
- [71] H. G. Hammon, K. Ernst, i J. C. Newton, „Noble gas permeability of polymer films and coatings”, *J Appl. Polym. Sci*, t. 21, s. 1989–1997, 1997.
- [72] A. S. Maxwell i S. J. Roberts, „Review of Data on Gas Migration through Polymer Encapsulants”, Serco Ltd., 2008.

- [73] L. Abis, G. Floridi, E. Merlo, i C. Zannoni, „Investigation on the dynamics of aromatic polyesters by means of high resolution solid state CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR”, *J Polym. Sci Part B Polym. Phys.*, t. 36, s. 1557–1566, 1998.
- [74] P. Tiemblo, E. Saiz, J. Guzman, i E. Riande, „Comparison of simulated and experimental transport of gases in commercial poly(vinyl chloride)”, *Macromolecules*, t. 35, s. 4167–4174, 2002.
- [75] R. W. Macdonald i R. Y. M. Huang, „Permeation of gases through modified polymer films; permeation and diffusion of helium, nitrogen, methane, ethane, and propane through gamma-ray crosslinked polyethylene”, *J Appl. Polym. Sci*, t. 26, s. 2239–2263, 1981.
- [76] S. M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. B. Hopfenberg, i J. L. Williams, „The barrier properties of polyacrylonitrile”, *J. Membr. Sci.*, t. 2, nr 153, 1977.
- [77] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, T. Aoki, i T. Ogura, „Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites”, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, t. 37, s. 2236–2240, 2006.
- [78] A. Tanioka, A. Oobayashi, Y. Kageyama, K. Miyasaka, i K. Ishikawa, „Effects of carbon filler on sorption and diffusion of gases through rubbery materials”, *J Polym Sci Polym. Phys. Ed*, t. 20, s. 2197–2208, 1982.
- [79] Y. Kim, Y. Kim, D. Kim, S. Kim, W. Nam, i H. Choe, „Effects of Hydrogen Diffusion on the Mechanical Properties of Austenite 316L Steel at Ambient Temperature”, *Mater. Trans.*, t. 52, s. 507–513, mar. 2011, doi: 10.2320/matertrans.M2010273.
- [80] C. H. Henager Jr., „Hydrogen Permeation Barrier Coatings”, Materials Science Division, PNNL, Richland, WA 99352.
- [81] M. Duportal, A. Oudriss, X. Feaugas, i C. Savall, „On the Estimation of the Diffusion Coefficient and Distribution of Hydrogen in Stainless Steel”, *SSRN Electron. J.*, sty. 2020, doi: 10.2139/ssrn.3522215.
- [82] N. A. Rahman, M. C. Ismail, i Z. Man, „The effect of hydrogen diffusivities on pani-modified epoxy coating under potentiostatic charging”, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, t. 11, nr 6, s. 4214–4220, 2016.
- [83] W. Kordylewski i E. M. Bulewicz, *Spalanie i paliwa*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2005.
- [84] W. Rudy, A. Dąbkowski, R. Porowski, i A. Teodorczyk, „Badania eksperymentalne samozapłonu wodoru podczas jego uwolnienia do powietrza”, *Mater. Wysokoenergetyczne*, t. 5, s. 14–19, 2013.



- [85] D. Gajda, S. Liu, i M. Lutyński, „The concept of hydrogen-methane blends storage in underground mine excavations – gas permeability of concrete”, *E3S Web Conf.*, t. 266, s. 03007, 2021, doi: 10.1051/e3sconf/202126603007.
- [86] D. Gajda i M. Lutyński, „Hydrogen Permeability of Epoxy Composites as Liners in Lined Rock Caverns—Experimental Study”, *Appl. Sci.*, t. 11, nr 9, s. 3885, kwi. 2021, doi: 10.3390/app11093885.
- [87] Y. Wang, S. Liu, i D. Elsworth, „Laboratory investigations of gas flow behaviors in tight anthracite and evaluation of different pulse-decay methods on permeability estimation”, *Int. J. Coal Geol.*, t. 149, s. 118–128, wrz. 2015, doi: 10.1016/j.coal.2015.07.009.
- [88] A. Kumar, „Methane Diffusion Characteristics of Illinois Coals”, Dept. of Mining and Mineral Resources, Southern Illinois University, 2000.
- [89] S. Peng, Q. Hu, i S. Hamamoto, „Diffusivity of rocks: Gas diffusion measurements and correlation to porosity and pore size distribution: GAS DIFFUSION AND ROCK POROSITY AND PORE SIZE”, *Water Resour. Res.*, t. 48, nr 2, luty 2012, doi: 10.1029/2011WR011098.
- [90] „Norma DIN 53380-3/ DIN 53380-S. Gas permeability - Carrier Gas method”. Niemiecki Instytut Normalizacyjny.
- [91] D. Gajda, „Epoxy Resin for Sealing the Underground Hydrogen Storage Reservoirs”, zaprezentowano na The 5th International Conference on Energy Harvesting, Storage, and Transfer, maj 2021. doi: 10.11159/ehst21.103.
- [92] M.-B. Hägg, „Gas Permeation Unit (GPU)”, w *Encyclopedia of Membranes*, E. Drioli i L. Giorno, Red. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, s. 1–1. doi: 10.1007/978-3-642-40872-4\_260-1.
- [93] A. Fick, „On liquid diffusion”, *J. Membr. Sci.*, t. 100, nr 1, s. 33–38, mar. 1995, doi: 10.1016/0376-7388(94)00230-V.
- [94] C. K. Ho i S. W. Webb, *Gas transport in porous media*. Dordrecht [London]: Springer, 2006.
- [95] A. Kubiacyk, „Określanie niepewności pomiarów (poradnik do Laboratorium Fizyki)”. Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska.
- [96] E. Szymański, *Materialoznawstwo budowlane z technologią betonu. 2 2*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2005.
- [97] Ł. Kut, „Receptury zaczynów cementowych tworzących kamienie odporne na CO<sub>2</sub>”, *Nafta-Gaz*, nr 5, s. 293–300, 2014.
- [98] B. Chmielewska, „Effect of Polymer Additive on Gas Permeability Coefficient of Concrete”, *Adv. Mater. Res.*, t. 687, s. 191–197, kwi. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.687.191.

- [99] M. Kremieniewski, „Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych”, *Nafta-Gaz*, nr 3, 2012.
- [100] K. E. Hassen, J. G. Cabrera, i R. S. Maliehe, „The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete”, *Cem. Concr. Compos.*, t. 22, s. 267–271, 2000.
- [101] „Norma PN-EN 197-1: 2012. Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”. Polski Komitet Normalizacyjny, 2012.
- [102] „Norma PN-B-19707: 2013-10. Cement -- Cement specjalny - Skład, wymagania i kryteria zgodności”. Polski Komitet Normalizacyjny, 2013.
- [103] C. W. Kammeyer i D. R. Whitman, „Quantum Mechanical Calculation of Molecular Radii. I. Hydrides of Elements of Periodic Groups IV through VII”, *J. Chem. Phys.*, t. 56, nr 9, s. 4419–4421, maj 1972, doi: 10.1063/1.1677883.
- [104] R. S. Rowland i R. Taylor, „Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii”, *J. Phys. Chem.*, t. 100, nr 18, s. 7384–7391, sty. 1996, doi: 10.1021/jp953141+.
- [105] „Superlok Tube Fitting Catalog”. grudzień 2021. [Online]. Dostępne na: <https://superlokworld.com/wp-content/uploads/2017/03/Superlok-Tube-Fitting-Catalog.compressed.pdf>
- [106] J. Pielichowski i A. Puszynski, *Chemia polimerów*. Kraków: Wydaw. Naukowo-Techniczne TEZA, 2004.
- [107] „Norma branżowa B-89 6376-02. Żywice epoksydowe Epidian 1, 2, 3, 4, 5, 6”.
- [108] „Karta charakterystyki EPIDIAN 4, 4R, 4S, 5, 5M, 5S, 6, 6D, 6R, 6S, 6SD”. Ciech Sarzyna, 29 maj 2015.
- [109] D. Zeljaś i Z. Kłeczek, „Pełzanie soli kamiennej a stateczność podziemnej kawerny magazynowej gazu”, *Cuprum Czas. Nauk. - Tech. Gór. Rud*, t. 1, s. 117–132, 2004.
- [110] W. Liu *i in.*, „Feasibility evaluation of large-scale underground hydrogen storage in bedded salt rocks of China: A case study in Jiangsu province”, *Energy*, t. 198, s. 117348, maj 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117348.
- [111] D. Gajda i M. Lutyński, „Modeling of permeability and estimation of hydrogen loss through polymer sealing liners in hydrogen storage”, *Energ. Spec. Issue Long-Durat. Hydrog. Energy Storage*, 2022. (artykuł wysłany – 02.2022)
- [112] H. Wu, M. Zamanian, B. Kruczek, i J. Thibault, „Gas Permeation Model of Mixed-Matrix Membranes with Embedded Impermeable Cuboid Nanoparticles”, *Membranes*, t. 10, nr 12, s. 422, grudz. 2020, doi: 10.3390/membranes10120422.

- [113] C. Wolf, H. Angellier-Coussy, N. Gontard, F. Doghieri, i V. Guillard, „How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review”, *J. Membr. Sci.*, t. 556, s. 393–418, cze. 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.085.
- [114] W. T. Brydges, S. T. Gulati, i G. Baum, „Permeability of glass ribbon-reinforced composites”, *J. Mater. Sci.*, t. 10, nr 12, s. 2044–2049, grudz. 1975, doi: 10.1007/BF00557482.
- [115] S. Morimune-Moriya, T. Goto, i T. Nishino, „Effect of aspect ratio of graphene oxide on properties of poly (vinyl alcohol) nanocomposites”, *Nanocomposites*, t. 5, nr 3, s. 84–93, lip. 2019, doi: 10.1080/20550324.2019.1647688.
- [116] Xiaoming Chen i T. D. Papathanasiou, „Barrier Properties of Flake-Filled Membranes: Review and Numerical Evaluation”, *J. Plast. Film Sheeting*, t. 23, nr 4, s. 319–346, paź. 2007, doi: 10.1177/8756087907088437.
- [117] A. Rybak, A. Rybak, i P. Sysel, „Modeling of Gas Permeation through Mixed-Matrix Membranes Using Novel Computer Application MOT”, *Appl. Sci.*, t. 8, nr 7, s. 1166, lip. 2018, doi: 10.3390/app8071166.
- [118] G. Gorrasi i in., „Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion”, *Polymer*, t. 44, nr 8, s. 2271–2279, kwi. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00108-3.
- [119] H. B. Hopfenberg i V. Stannett, *The diffusion and sorption of gases and vapours in glassy polymers, The Physics of Glassy Polymers*, 1. wyd. Londyn: Applied Science Publishers, 1973.
- [120] M. C. Kane, „Permeability, Solubility, and Interaction of Hydrogen in Polymers- An Assessment of Materials for Hydrogen Transport”, Savannah River National Laboratory Washington Savannah River Company, WSRC-STI-2008-00009.

## **Streszczenie / abstract**

Nierozzerwalnym elementem energetyki odnawialnej jest wielkoskalowe magazynowanie energii. Element ten jest nieodzowny, ze względu na niską stabilność produkcji energii, spowodowaną zmiennymi warunkami atmosferycznymi. Ma to szczególne znaczenie w energetyce wiatrowej i solarnej. Jednym rozwiązaniem jest technologia Power – 2 – Gas, dzięki której można wytwarzać wodór z nadwyżek energii, a następnie wykorzystywać go jako wtórne źródło energii w okresach zwiększonego zapotrzebowania na energię, które nie może zostać pokryte z produkcji bieżącej źródeł odnawialnych. Wodór może być wykorzystany do produkcji gazu syntetycznego. Potrzebne jest do tego źródło węgla, najczęściej CO<sub>2</sub>, oraz dostarczenie dodatkowej energii do procesu syntezy. Wodór może także być użytkowany jako czysty gaz, zarówno w ogniwach paliwowych, jak i konwencjonalnych procesach spalania, w tym również jako dodatek do gazu ziemnego. Problemem jest jednak magazynowanie czystego wodoru, ze względu na duże zdolności wodoru do migracji i dyfuzji przez różne bariery, a także podatność na działanie mikroorganizmów.

Ograniczone możliwości wielkoskalowego magazynowania wodoru, jakie dają w tej chwili jedynie kawerny solne, skłania do poszukiwania alternatywnych metod składowania tego gazu jako nośnika energii. Obiecującą technologią jest magazynowanie w izolowanych wyrobiskach podziemnych (ang. LRC – Lined Rock Cavern). Technologia ta wykorzystywana jest już jednostkowo do magazynowania gazu ziemnego. Jako izolacja wykorzystywane są płyty ze stali nierdzewnej, co zwiększa znacząco koszty budowy, a także naraża na zjawisko korozji wodorowej (hydrogen embrittlement), gdyż tylko niektóre gatunki stali oraz metali są na ten proces odporne. Materiał o odpowiednich właściwościach izolacyjnych dla wodoru, dostępności i ekonomice, mógłby przyczynić się do adaptacji technologii LRC dla wodoru.

Teżą pracy było wykazanie, że istnieje możliwość wytypowania powszechnie dostępnych i ekonomicznych materiałów, mogących stanowić odpowiednie powłoki izolacyjne do magazynowania wodoru. Celem naukowym pracy było bliższe poznanie mechanizmu dyfuzji wodoru przez różne materiały syntetyczne oraz skały, zaś wśród celów użytkowych znalazło się stworzenie stanowiska badawczego do analizy przepuszczalności gazowej różnych materiałów w różnej skali przepływu (od dyfuzji po przepływ gazu) oraz właśnie wytypowanie odpowiednich materiałów izolacyjnych.

Badania eksperymentalne przeprowadzone na stworzonym stanowisku (bazującym na metodzie Carrier Gas), wykazały przepuszczalność wodoru (P<sub>H<sub>2</sub></sub>) przez wytypowane polimery syntetyczne (żywica epoksydowa, poliestrowa, poliuretan) na poziomie 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>STP\*cm\*cm<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>\*cmHg<sup>-1</sup> (10<sup>-1</sup> Barrer). Podobną przepuszczalnością wykazała się sól kamienna po procesie pełzania, spowodowanym ciśnieniem utrzymującym próbkę w rękawie oraz ciśnieniem gazu. Stal nierdzewna wykazuje przepuszczalność kilka rzędów wielkości niższą (10<sup>-17</sup> cm<sup>3</sup>STP\*cm\*cm<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>\*cmHg<sup>-1</sup>). Materiały wieloziarniste na bazie cementów wykazywały przepuszczalności rzędu 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>STP\*cm\*cm<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>\*cmHg<sup>-1</sup>, zaś skały (mułowiec, sól kamienna przed pełzaniem) nieco niższe: 10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>STP\*cm\*cm<sup>-2</sup>\*s<sup>-1</sup>\*cmHg<sup>-1</sup>. Wykonano również symulacje przepuszczalności wodoru polimerów z różnymi domieszkami, za pomocą modelu Maxwell'a, a także prognozowanie ubytków wodoru przez różne izolacje z magazynu o założonych parametrach.

Wszystkie cele pracy zostały zrealizowane, a postawiona teza potwierdzona.

Inseparable element of renewable energy sources is large – scale energy storage. It is a necessary part, because of low stability of energy output from renewables, caused by variable atmospheric conditions. It is especially significant in wind and solar power plants. One of the solutions is Power – 2 – Gas technology. It allows to produce hydrogen from excess energy in peak production periods, then utilize it as energy carrier in peak demand periods, when renewables are not able to cover energy demand from current production. Hydrogen can be used to produce synthetic gas (syngas). Carbon source (usually CO<sub>2</sub>) and additional energy for synthesis process is necessary. Hydrogen can also be utilized as pure gas, both in fuel cells and conventional combustion process, including blending hydrogen with methane in gas pipelines. The main challenge is hydrogen storage, because of high diffusivity and mobility of hydrogen through different barriers, and reactivity with microorganisms.

Limited possibilities of hydrogen storage, which is now only operated in salt caverns, is inducing to seek alternative methods of storage of hydrogen as a energy carrier. Promising technology is LRC (Lined Rock Caverns) storage. This technology is already in use for natural gas storage in a few locations. Isolation liner there is made of stainless steel, which increasing construction costs. This material is also susceptible for hydrogen embrittlement phenomena. Only a few limited metals and alloys are resistant for this phenomena. Material with satisfying isolation properties for hydrogen, available and economic, could cause a possibility to adapt LRC storage technology for hydrogen.

Thesis of this dissertation was to prove, that there is a possibility to point commonly available and economical materials, which could be applied as sealing liners for hydrogen storage. Scientific goal of this work was to investigate and understand the phenomena of hydrogen diffusion through different synthetic materials and natural rocks. Among utilitarian goals were building setup for investigation of gas permeability of materials in different range (from diffusion to gas flow), and selecting promising materials for hydrogen sealing liner.

Experimental study on designed permeability setup (basing on Carrier Gas method) of different polymers (epoxy resin, polyester resin, polyurethane), shows permeability of  $10^{-11} \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$  ( $10^{-1}$  Barrer). Similar permeability was achieved on salt rock after creep process, caused by gas pressure and confining pressure (holding core sample in sleeve). Hydrogen permeability of stainless steel was also calculated, which gives the lower values than polymers ( $10^{-17} \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ ). Cement – based multi grain materials have a gas permeability of  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ , and investigated rocks, like mudstone and salt rock (before creep process) lower, which was  $10^{-7} \text{ cm}^3\text{STP}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ . Simulations of hydrogen permeability of polymers with different fillers were also conducted, using Maxwell model. Estimation of hydrogen loss through different materials from reservoir of known size and parameters was also done.

All the scientific and utilitarian goals were achieved, and thesis of this dissertation was proved.