

Możliwości wykorzystania mikroskopii optycznej w analizach próbek typu biochar na wybranych przykładach

Application of optical microscopy in biochar characterization on selected examples

Konrad Ziemianin

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Artykuł przedstawia wyniki przykładowych eksperymentów związanych z mikroskopową analizą próbek typu biochar/biowęgiel. Biochar jest produktem procesów termicznej dekompozycji (np. pirolizy) biomasy, za którą uważane są różnorodne naturalne materiały, mające swoje źródło w roślinach, zwierzętach i mikroorganizmach, takie jak fragmenty drzew, krzewów, traw, jak też glony, czy różnego rodzaju odpady przemysłowe – trociny, odpady związane z przetwórstwem żywności czy hodowlą zwierząt. Badania mikroskopowe biocharu, będące przedmiotem niniejszej publikacji, bazują na dwóch kluczowych informacjach, tj. składzie próbki i wynikach pomiaru refleksyjności. Uzyskane dane pozwalają na określenie, czy materiał jest jednorodny, oraz umożliwiają szacowanie jego stopnia uwęglenia. W ramach niniejszej pracy przebadano próbki biocharu powstałego z pirolizy w temperaturach od 500°C do 650°C, którego prekursorem był zróżnicowany materiał roślinny – konopie, słoma, trociny, łupiny orzecha i łuski słonecznika. Przeprowadzone badania wykazały zależność stopnia termicznego przeobrażenia analizowanych biocharów od takich parametrów, jak: czas i temperatura pirolizy, rodzaj zastosowanej biomasy, jak również stopień jej rozdrobnienia. Zdecydowana większość przebadanych próbek charakteryzowała się znacznym zróżnicowaniem obserwowanych fragmentów – od praktycznie nieprzeobrażonych (refleksyjność <0,2%), po fragmenty o znacznym stopniu uwęglenia i refleksyjności na poziomie 3–4%. Taki wybitnie niehomogeniczny skład biocharu ma wpływ na jego właściwości, a tym samym na możliwości jego wykorzystania w celach przemysłowych, rolniczych lub w różnorodnych aplikacjach środowiskowych. Zastosowanie tego typu badań jako elementu procesu produkcji biocharu może znacznie ułatwić jego optymalizację (zwłaszcza pod kątem doboru właściwej temperatury i czasu), tak by uzyskać najkorzystniejszy efekt ekonomiczny. Metody mikroskopowe mogą również służyć do oceny i kontroli jakości wyprodukowanego biocharu, co może decydować o kierunku jego wykorzystania.

Słowa kluczowe: biochar, biomasa, mikroskopia optyczna, refleksyjność, piroliza.

ABSTRACT: The article presents the results of exemplary experiments related to the microscopic analysis of biochar/biocoal samples. Biochar is a product of thermal decomposition processes (e.g. pyrolysis) of biomass, which includes various natural materials originating from plants, animals, and microorganisms, such as fragments of trees, shrubs, grasses, as well as algae or various types of industrial waste – sawdust, food processing waste, or animal breeding residues. Microscopic examination of biochar, which is the subject of this publication, is based on two key pieces of information – sample composition and reflectance measurement results. The data obtained allow determination of whether the material is homogeneous and estimation of its degree of carbonization. In this study, biochar samples produced from pyrolysis at temperatures ranging from 500 to 650°C were examined, using various plant precursors – hemp, straw, sawdust, nut shells, and sunflower husks. The conducted research demonstrated a dependence of the degree of thermal transformation of the analyzed biochars on parameters such as: the duration and temperature of pyrolysis, the type of biomass used, and its fragmentation level. The majority of the samples exhibited significant variability among observed fragments – ranging from practically untransformed (reflectance below <0.2%) to fragments with a high degree of thermal transformation and reflectance of 3–4%. This notably heterogeneous composition affects biochar properties and, consequently, its potential industrial and agricultural use or various environmental applications. Implementing such research into the biochar production process can significantly facilitate its optimization (especially in selecting appropriate temperature and time parameters) to achieve optimal economic outcomes. Microscopic methods can also serve for quality assessment of produced biochar, influencing decisions regarding its applications.

Key words: biochar, biomass, optical microscopy, reflectance, pyrolysis.

Literatura

- Chowdhury Z.Z., Karim M.Z., Ashraf M.A., Khalid K., 2016. Influence of carbonization temperature on physicochemical properties of biochar derived from slow pyrolysis of durian wood (*Durio zibethinus*) sawdust. *BioResources*, 11(2): 3356–3372. DOI: 10.15376/biores.11.2.3356-3372.
- Demirbas A., 2009. Fuels from biomass. Chapter 2. [W:] Demirbas A. (eds.), Biohydrogen for future engine fuel demands. *Springer, London*, 43–57. DOI: 10.1007/978-1-84882-511-6.
- Kern S., Halwachs M., Kampichler G., Pfeifer C., Pröll T., Hofbauer H., 2012. Rotary kiln pyrolysis of straw and fermentation residues in a 3 MW pilot plant – Influence of pyrolysis temperature on pyrolysis product performance. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 97: 1–10. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.05.006.
- Lehmann J., Joseph S., 2009. Biochar for environmental management: An introduction. [W:] Lehmann J., Joseph S. (eds.), Biochar for environmental management-science and technology. *Earthscan, London*, 1–9.
- Lester E., Avila C., Pang C.H., Williams O., Perkins J., Gaddipatti S., Tucker G., Barraza J.M., Trujillo-Urbe M.P., Wu T., 2018. A proposed biomass char classification system. *Fuel*, 232: 845–854. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.153.
- Mastalerz M., Drobnik A., Briggs D., Bradburn J., 2023. Variations in microscopic properties of biomass char: Implications for biochar characterization. *International Journal of Coal Geology*, 271: 104235. DOI: 10.1016/j.coal.2023.104235.

- Petersen H.I., Lassen L., Rudra A., Nguyen L.X., Do P.T.M., Sanei H., 2023. Carbon stability and morphotype composition of biochars from feedstocks in the Mekong Delta, Vietnam. *International Journal of Coal Geology*, 271: 104233. DOI: 10.1016/j.coal.2023.104233.
- Pohlmann J.G., Osório E., Vilela A.C.F., Diez M.A., Borrego A.G., 2017. Pulverized combustion under conventional (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions of biomasses treated at different temperatures. *Fuel Processing Technology*, 155: 174–182. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.05.025.
- Reza T.M., Borrego A.G., Wirth B., 2014. Optical texture of hydrochar from maize silage and maize silage digestate. *International Journal of Coal Geology*, 134–135: 74–79. DOI: 10.1016/j.coal.2014.09.015.
- Ronsse F., van Hecke S., Dickinson D., Prins W., 2013. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5: 105–115. DOI: 10.1111/gcbb.12018.
- Shariff A., Abdullah N., Aziz S., 2014. Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Biochar Production and Characterisation. *Journal of Physical Science*, 25(2): 97–112.
- Yaman S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5): 651–671. DOI: 10.1016/S0196-8904(03)00177-8.
- Zhang H., Chen C., Gray E.M., Boyd S.E., 2017. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass Bioenergy*, 105: 136–146. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.06.024.

Nafta-Gaz 2025, nr 10, s. 650–658, DOI: 10.18668/NG.2025.10.02

Znaczniki chemiczne stosowane w monitoringu podziemnych składowisk CO₂ – przegląd i metody oznaczania

Chemical tracers used in underground CO₂ storage monitoring – review and detection methods

Małgorzata Wendorff-Belon, Marek Janiga, Wojciech Bieleń

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Rozpoznanie potencjału podziemnego składowania ditlenku węgla (CO₂) oraz efektywność technologii CCUS (ang. *Carbon Capture, Utilisation and Storage*) zależą od rzetelnej oceny geologicznej, technologicznej i środowiskowej. Monitorowanie szczelności kompleksu składowania CO₂ jest nie tylko narzędziem weryfikacji, ale również fundamentem długoterminowego sukcesu i bezpieczeństwa składowania. Wykrywanie i ilościowy pomiar wycieków CO₂ stanowi wyzwanie, ponieważ gaz ten może występować naturalnie lub być generowany w warstwach przypowierzchniowych, biosferze i atmosferze. W specyficznych przypadkach znaczniki mogą być kluczowym elementem systemu monitorowania, umożliwiając np. określenie pochodzenia wykrytego CO₂, zachowania CO₂ w składowisku czy przede wszystkim stanowiąc jednoznaczny sygnał o wycieku CO₂ na powierzchnię. W artykule przedstawiono przegląd znaczników stosowanych w technologii geologicznego składowania CO₂ na podstawie dostępnej literatury i raportów z projektów badawczych, pilotażowych i pełnoskalowych wdrożeń. Znaczniki zestawiono, uwzględniając wytyczne zawarte w obowiązujących aktach prawnych, normach i raportach z realizacji wcześniejszych projektów CCUS. Określenie poziomu oznaczalności znacznika chemicznego to kluczowy etap w monitorowaniu podziemnych składowisk CO₂. Wymaga ono oceny najniższego stężenia, przy którym dany znacznik może być wiarygodnie wykryty i zmierzony w warunkach rzeczywistych. Do badań wybrano gazy szlachetne (neon, argon, krypton, ksenon) oraz heksafluorek siarki (SF₆) w celu opracowania metod analitycznych ich oznaczania odpowiednio przy użyciu chromatografii gazowej z detekcją cieplno-przewodnościową (GC-TCD) i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Wybór uwzględniał przede wszystkim metodę analizy znacznika, jego dostępność na rynku i cenę, a także właściwości fizykochemiczne, potencjalny wpływ na środowisko i zakres zastosowania. SF₆ spełnia wymóg wykrywalności w niskich stężeniach, osiągając poziom kilku ppb w GC-MS, natomiast oznaczenia gazów szlachetnych metodą GC-TCD mogą być nieoptymalne ze względu na ich wysokie poziomy oznaczalności, rzędu dziesiątek ppm.

Słowa kluczowe: monitoring, podziemne składowisko CO₂, gazy szlachetne, heksafluorek siarki, chromatografia gazowa, limit oznaczalności.

ABSTRACT: Assessing the potential for underground carbon dioxide (CO₂) storage and evaluating the effectiveness of carbon capture, utilisation and storage (CCUS) technologies require comprehensive geological, technological, and environmental assessments. Monitoring the containment of the storage complex is essential for ensuring the long-term success and safety of CO₂ underground storage. Detecting and quantifying CO₂ leakage presents a considerable challenge because this gas can occur naturally or be generated in near-surface layers, the biosphere, or the atmosphere. In many cases, tracers make it possible to determine the origin and behaviour of CO₂ in storage sites and, most importantly, provide a clear signal of surface leakage. This study presents a review of tracers used in geological CO₂ storage drawing on available literature and findings from research projects, pilot studies, and full-scale implementations. The tracers are evaluated in accordance with relevant legal regulations, standards, best practice guides, and reports from previous CCUS projects. Determining the detectability threshold of a chemical tracer is a critical stage in the monitoring of underground CO₂ storage sites. This process requires assessing the lowest concentration at which a given tracer can be reliably detected and measured under real-world conditions. In this study, noble gases (neon, argon, krypton, xenon) and sulphur hexafluoride (SF₆) were selected to develop analytical methods for their detection using gas chromatography with thermal conductivity detection (GC-TCD) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The selection process primarily considered the tracer analysis method, market availability and cost, as well as physicochemical properties, potential environmental impact, and versatility of application. SF₆ meets the requirement for detectability at low concentrations, achieving levels of tens of parts per billion (ppb) with GC-MS, while noble gas detection using GC-TCD may be economically unfeasible due to higher detection limits of several tens of parts per million (ppm).

Key words: monitoring, underground CO₂ storage complex, noble gases, sulfur hexafluoride, gas chromatography, detection limit.

Literatura

- Alfredsson H.A., Wolff-Boenisch D., Stefansson A., 2011. CO₂ sequestration in basaltic rocks in Iceland: development of a piston-type downhole sampler for CO₂ rich fluids and tracers. [W:] Gale J., Hendriks C., Turkenberg W. (eds.). *10th International Conference of Greenhouse Gas Control Technologies*. Wyd. Elsevier Science, Amsterdam, 3510–3517.
- Dixon T., McCoy S.T., Havercroft I., 2015. Legal and regulatory developments on CCS. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40: 431–448. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.024.
- Flohr A., Matter J., James R., Saw K., Brown R., Gros J., Flude S., Day C., Peel K., Connelly D., Pearce C., Strong J., Lichtschlag A., Hillegonds D., Ballentine C., Tyne R., 2021. Utility of natural and artificial geochemical tracers for leakage monitoring and quantification during an offshore controlled CO₂ release experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 111: 103421. DOI: 10.1016/j.ijggc.2021.103421.
- Flude S., Johnson G., Gilfillan S.M.V., Haszeldine R.S., 2016. Inherent tracers for carbon capture and storage in sedimentary formations: composition and applications. *Environmental Sciences and Technology*, 50: 7939–7955. DOI: 10.1021/acs.est.6b01548.
- Freifeld B.M., Trautz R.C., Kharaka Y.K., Phelps T.J., Myer L.R., Hovorka S.D., Collins D.J., 2005. The U-tube: a novel system for acquiring borehole fluid samples from a deep geologic CO₂ sequestration experiment. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 110, B10203. DOI: 10.1029/2005JB003735.
- Hepple R.P., Benson S.M., 2005. Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47: 576–585. DOI: 10.1007/s00254-004-1181-2.
- Jenkins C., Chadwick A., Hovorka S.D., 2015. The state of the art in monitoring and verification – ten years on. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40: 312–349. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.009.
- Matter J.M., Broecker W.S., Gislason S.R., Gunnlaugsson E., Oelkers E.H., Stute M., Sigurdardóttir H., Stefansson A., Alfreðsson H.A., Aradóttir E.S., Axelsson G., Sigfússon B., Wolff-Boenisch D., 2011. The CarbFix Pilot Project – Storing carbon dioxide in basalt. *Energy Procedia*, 4: 5579–5585. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.546.
- Matter J.M., Stute M., Snæbjörnsdóttir S.Ó., Oelkers E.H., Gislason S.R., Aradóttir E.S., Sigfússon B., Gunnarsson I., Sigurdardóttir H., Gunnlaugsson E., Axelsson G., Alfredsson H.A., Wolff-Boenisch D., Mesfin K., de la Reguera Taya D.F., Hall J., Dideriksen K., Broecker W.S., 2016. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. *Science*, 352: 1312–131. DOI: 10.1126/science.aad8132.
- Melo C.L., Weigert Bressan L., Medina Ketzner J.M., Jardim Constant M., de Castro Araujo Moreira A.C., 2014. Study of gas tracers for CO₂ monitoring. *Energy Procedia*, 63: 3864–3863. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.416.
- McCallum S.D., Riestenberg D.E., Cole D.R., Freifeld B.M., Trautz R.C., Hovorka S.D., Phelps T.J., 2005. Monitoring geologically sequestered CO₂ during the Frio Brine Pilot Test using perfluorocarbon tracers. *National Energy Technology Laboratory Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, Virginia, May 2–5, 2005*. GCCC Digital Publication Series #05-04n: 1–9.
- Myers M., La Force T., White C., Pejčic B., Stalker L., Ross A., 2013a. Chemical Tracer Partition Coefficients for CCS. CSIRO Report # EP142797. *Earth Science And Resource Engineering*. Global CSS Institute. Australia. <https://coilink.org/20.500.12592/pphnxw>.
- Myers M., Stalker L., Pejčic B., Ross A., 2013b. Tracers: past, present and future applications in CO₂ geosequestration. *Applied Geochemistry*, 30: 125–135. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.06.001.
- Myers M., White C., Stalker L., Pejčic B., 2015. Temperature sensitivity of reactive ester tracers for measuring CO₂ residual trapping capacity. *Chemical Geology*, 399: 30–35. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2014.04.021.
- Ringrose P.S., Mathieson A.S., Wright I.W., Selama F., Hansen O., Bissell R., Saoula N., Midgley J., 2013. The In Salah CO₂ storage project: lessons learned and knowledge transfer. *Energy Procedia*, 37: 6226–6236. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.551.
- Roberts J., Gilfillan S., Stalker L., Naylor M., 2017. Geochemical tracers for monitoring offshore CO₂ stores. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 65: 218–234. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.07.021.
- Stalker L., Boreham C.B., Perkins E., 2009. A review of tracers in monitoring CO₂ breakthrough: properties, uses, case studies and novel tracers. [W:] Grobe M. et al. (eds.). *Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media. AAPG Special Publication*, 595–608.
- Strazisar B.R., Wells A.W., Diehl J.R., Hammack R.W., Veloski G.A., 2009. Nearsurface monitoring for the ZERT Shallow CO₂ Injection Project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3: 736–744. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.07.005.
- Van der Meer L.G.H., 2013. 13 – The K12-B CO₂ injection project in the Netherlands. [W:] Gluyas J., Mathias S. (eds.). *Geological Storage of Carbon Dioxide (CO₂)*. Wyd. Woodhead Publishing, 201: 301–332. DOI: 10.1533/9780857097279.3.301.
- Wells A.W., Diehl J.R., Bromhal G., Strazisar B.R., Wilson T.H., White C.M., 2007. The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico, USA. *Applied Geochemistry*, 22: 996–1016. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.01.002.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- Decyzja OSPAR 2007/1: Decision to prohibit the storage of carbon dioxide streams in the water column or on the sea-bed. Summary Record OSPAR 07/21/1 – E Annex 5.
- Decyzja OSPAR 2007/2: Decision on the storage of carbon dioxide streams in geological formations. Summary Record OSPAR 07/21/1 – E Annex 6.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2009/31/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla oraz zmieniająca dyrektywy Rady 85/337/EWG, dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE, 2001/80/WE, 2004/35/WE, 2006/12/WE, 2008/1/WE i rozporządzenie (WE) nr 1013/2006.
- IEAGHG, 2012. Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej: IEAGHG, 2012. Quantification Techniques For CO₂ Leakage: IEA Greenhouse Gas R & D Programme.
- IEAGHG, 2015. Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej: IEAGHG, 2015. Review of Offshore Monitoring for CCS Projects: IEA Greenhouse Gas R & D Programme.
- Implementacja dyrektywy UE 2009/31/WE w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla, Guidance Document 2, Characterisation of the Storage Complex, CO₂ Stream Composition, Monitoring and Corrective Measures, 27: 178–187.

Strony internetowe

Projekt COREU, <<https://coreu.eu/>> (dostęp: 27.08.2025).

Badania możliwości zagospodarowania węgla po pirolizie surowców roślinnych

Research on the possibilities of coal utilization after pyrolysis of plant raw materials

Grzegorz Zima, Piotr Jakubowicz, Bartłomiej Jasiński, Sławomir Błaż

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad zestalaniem biowęgla uzyskanego po pirolizie trocin drzewnych. Omówiono sposoby zagospodarowania biowęgla będącego produktem odpadowym, który może być wykorzystany do otrzymywania różnych półproduktów o potencjalnym zastosowaniu między innymi w rolnictwie, budownictwie i energetyce. W ramach przeprowadzonych badań podjęto próby zestalania pozostałości po pirolizie trocin drzew iglastych za pomocą cementu portlandzkiego lub spoiwa hydraulicznego o podwyższonej zawartości aktywnej krzemionki. W wybranych do badań próbkach udział biowęgla wynosił 50% objętościowych. Na podstawie wykonanych pomiarów wytrzymałości na ściskanie, czasu wiązania i przewodności cieplnej oceniono przydatność zestalonego biowęgla jako materiału do wypełniania wyrobisk lub materiału termoizolacyjnego. W badaniach zastosowano maszynę wytrzymałościową, aparat Vicata oraz aparat do pomiaru przewodności cieplnej z sondą powierzchniową. Badania przewodności cieplnej wykonano na wysuszonych próbkach po czasie hydratacji wynoszącym 7 dni. Po tym samym czasie przeprowadzono pomiary wytrzymałości na ściskanie. Wykonane badania pozwoliły ponadto na opracowanie sposobu zestalania biowęgla i określenie przewidywanych właściwości uzyskanych półproduktów. Najlepsze właściwości termoizolacyjne uzyskano dla próbek biowęgla zestalonego cementem portlandzkim z dodatkiem szkła wodnego ($0,143 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), natomiast najlepszą wytrzymałość na ściskanie wykazywały próbki zestalone cementem portlandzkim bez dodatku szkła wodnego (11 MPa). Ustalono wpływ zastosowanego materiału wiążącego i pozostałych dodatków na czas wiązania sporządzonych mieszanin. Zastosowanie spoiwa hydraulicznego w miejsce cementu portlandzkiego przyczyniło się do znacznego skrócenia czasu wiązania zestalanych próbek. Przeprowadzono testy wymywania substancji szkodliwych z zestalonych próbek biowęgla i określono ich przynależność do danej grupy odpadów. Oznaczono wartości wymywania stałych związków rozpuszczonych (TDS), rozpuszczonego węgla organicznego (DOC), zawartości metali ciężkich oraz jonów chlorkowych, siarczanowych i fluorkowych. Ustalono, że wartości wymywania związków szkodliwych we wszystkich badanych próbkach kształtują się na niskim poziomie.

Słowa kluczowe: biowęgiel, piroliza, zestalanie, cement, szkło wodne.

ABSTRACT: The article presents the results of laboratory tests on the solidification of biochar obtained after the pyrolysis of wood sawdust. Methods of managing biochar, a waste product that can be used to obtain various semi-finished products with potential applications in agriculture, construction, and energy, are discussed. As part of the conducted tests, attempts were made to solidify the residues after the pyrolysis of sawdust from coniferous trees using cement or a hydraulic binder with an increased content of active silica. In the samples selected for testing, the biochar content was 50% by volume. Based on the performed measurements of compressive strength, setting time, and thermal conductivity, the suitability of the solidified biochar as a material for filling excavations or as a thermal insulation material was evaluated. A strength machine, a Vicat apparatus, and a thermal conductivity measuring apparatus with a surface probe were used in the tests. Thermal conductivity tests were performed for dried samples after a hydration time of 7 days. After the same time, compressive strength measurements were performed. The conducted research also allowed for development of a method of biochar solidification and to determine the expected properties of the obtained semi-finished products. The best thermal insulation properties were obtained for biochar samples solidified with cement with the addition of water glass ($0.143 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), while the best compressive strength was demonstrated by samples solidified with cement without the addition of water glass (11 MPa). The influence of the applied binding material and other additives on the setting time of the prepared mixtures was determined. The use of a hydraulic binder instead of cement contributed to a significant shortening of the setting time of the solidified samples. Tests were carried out to leach harmful substances from solidified biochar samples, and their affiliation to a given waste group was determined. The values of leaching of solid dissolved compounds (TDS), dissolved organic carbon (DOC), the content of heavy metals, and chloride, sulphate, and fluoride ions were determined. It was found that the values of leaching harmful compounds in all the tested samples were low.

Key words: biochar, pyrolysis, solidification, cement, water glass.

Literatura

- Biocarbon – produkt przyszłości w rolnictwie. <<https://agronews.com.pl/artykul/biocarbon-produkt-przyszlosci-w-rolnictwie/>> (dostęp: 5.09.2024).
- Biochar for Carbon sequestration and large-scale removal of greenhouse gases (GHG) from the atmosphere. <<https://cordis.europa.eu/article/id/169552-biochar-for-carbon-sequestration/pl>> (dostęp: 5.09.2024).
- Biowęgiel jako materiał budowlany. <https://www.bankier.pl/forum/temat_biowegiel-jako-material-budowlany,20820825.html> (dostęp: 5.09.2024).
- Biowęgiel z biomasy – sposób na mniej niż zero emisji CO₂. <<https://czysteogrzewanie.pl/>> (dostęp: 5.09.2024).
- Bis Z., 2012. Biowęgiel – powrót do przeszłości, szansa dla przyszłości. *Czysta Energia*, 6: 28–31.
- Gładki J., 2017. Biowęgiel szansą dla zrównoważonego rozwoju: na podstawie prac i badań własnych. *Oficyna Poligraficzna Apla, Kielce*.
- Krzyszczak A., Dybowski M.P., Kończak M., Czech B., 2022. Low bioavailability of derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar obtained from different feedstock. *Environmental Research*, 214(1): 113787. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113787.
- Malińska K., Melgieś K., 2016. Aktualne wymagania jakościowe i prawne dla biowęgla jako nawozu i polepszacza gleby. *Prace ICIMB*, 26: 82–95.
- Medyńska-Juraszek A., 2016. Biowęgiel jako dodatek do gleb. *Soil Science Annual*, 67(3): 151–157. DOI: 10.1515/ssa-2016-0018.
- Mierzwa-Hersztel M., Gondek K., Bajda T., Kopeć M., 2019. Zastosowanie biowęgla i zeolitu jako adsorbentów zanieczyszczeń mineralnych. *Przemysł Chemiczny*, 98(12): 1969–1972. DOI: 10.15199/62.2019.12.19.

- Murawska K., Fastyn J., Drożdżyński A., 2021. Zastosowanie w sektorze przemysłowym biokarbonizatu otrzymywanego metodami przetwarzania biomasy. *Technologia i Jakość Wytrobów*, 66: 185–197.
- Poluszyńska J., Ślęzak E., Wieczorek P.P., 2019. Biowęgiel jako środek polepszający właściwości gleby. *Przemysł Chemiczny*, 98(1): 98–105. DOI: 10.15199/62.2019.1.15.
- Retajczyk M., Wróblewska A., 2018. Piroliza biomasy jako źródło energii. *Wiadomości Chemiczne*, 72(3–4): 127–146.
- Sisman M., Teomete E., Yanik J., Malayoglu U., Tac G.D., 2023. Wpływ nanometrycznego karbonizatu z łupin pestek moreli na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych. *Cement Wapno Beton*, 28(1): 2–15. DOI: 10.32047/CWB.2023.28.1.1.
- Śladerczek F., Głodek-Bucyk E., 2017. Badania wykorzystania niskotemperaturowej pirolizy do przetwarzania biomasy odpadowej na biowęgiel w instalacji testowej. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa*, 28: 50–61.
- Steliga T., Uliasz M., 2018. Innowacyjna technologia zestalania zużytych płuczek wiertniczych. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu*, 221: 1–272. DOI: 10.18668/PN2018.221.
- Steliga T., Uliasz M., Błaż S., Zima G., Jasiński B., Szajna A., Szubra G., Klug D., Jakubowicz P., Bęben D., 2020. Sposób zestalania zużytych wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych typu bentonitowego i polimerowego. Patent Nr PL 234371. WUP 02/2020.
- Steliga T., Uliasz M., Kotwica Ł., Kremieniewski M., 2018. Assessment of mechanical parameters and physical and chemical properties of solidified drilling-related waste. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 34(1): 97–118. DOI: 10.24425/118645.
- Uliasz M., Błaż S., Zima G., 2010. Zagospodarowanie zużytych płuczek otworowych poprzez ich zestalanie. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu. Wydanie konferencyjne Geopetrol*, 2010, 170: 745–749.
- Uliasz M., Kremieniewski M., 2012. Określenie efektywności zestalania urobku w aspekcie zagospodarowania odpadów wiertniczych. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie*, 9(217): 12–19.
- Uliasz M., Steliga T., Błaż S., Zima G., Kinel D., Szubra G., Klug D., Jakubowicz P., 2013. Kompozycja środka do zestalania zużytych płuczek wiertniczych. Patent Nr PL 213056 B1. WUP 01/2013.
- Wykorzystanie paliw z odpadów, biomasy oraz osadów ściekowych w ciepłownictwie. <<https://nowa-energia.com.pl/2022/09/30/wykorzystanie-paliw-z-odpadow-biomasy-oraz-osadow-sciekowych-w-cieplownictwie/>> (dostęp: 29.08.2024).

Akty prawne i dokumenty normatywne

Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz.U. z 2013 r. poz. 38).

Nafta-Gaz 2025, nr 10, s. 672–689, DOI: 10.18668/NG.2025.10.04

Wykorzystanie rentgenowskiej tomografii komputerowej w analizie zmian zachodzących w strukturze skał węglanowych po testach kwasowania

Use of X-ray computed tomography in the analysis of changes occurring in the structure of carbonate rocks after acidizing tests

Katarzyna Drabik, Marek Czupski, Anna Przelaskowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Przedstawiona praca miała na celu pokazanie, że na podstawie wyników badań rentgenowskiej tomografii komputerowej (CT) możliwe jest optymalne zaprojektowanie zabiegów matrycowego kwasowania w formacjach węglanowych. Metoda CT dała możliwość wizualizacji wewnętrznej przestrzeni porowej skał bez naruszenia ich struktury, co sprawia, że może być także wykorzystywana do oceny skuteczności zabiegów kwasowania. Kwasowanie jest techniką stosowaną w przemyśle naftowym w celu zwiększenia przepuszczalności skał zbiornikowych, wykorzystywaną najczęściej w przypadku skał węglanowych, w których kwas rozpuszcza matrycę skały, tworząc kanałiki robaczkowe. W ramach pracy wykonano zabiegi kwasowania przy użyciu tej samej cieczy kwasującej zatłaczanej z różną prędkością. Przebadano cztery próbki wapieni o wartościach porowatości mieszczących się w przedziale od 5,40% do 10,67% i przepuszczalności w przedziale od 0,26 mD do 0,47 mD. Badania laboratoryjne wykonano przed zabiegami kwasowania i po ich przeprowadzeniu. W efekcie zabiegów kwasowania w trzech próbkach zaobserwowano powstanie kanałików robaczkowych i związany z tym znaczący wzrost przepuszczalności. W dwóch próbkach, w których powstały kanałiki o dużej liczbie rozgałęzień, odnotowano nieefektywny model wyczerpywania się płynu kwasującego. Natomiast w próbce, w której zaobserwowano kanałik o nieskomplikowanej budowie, bez nadmiernej liczby rozgałęzień, objętość cieczy kwasującej niezbędna do jej przebiccia przez całą długość rdzenia była najmniejsza. Obraz tomografii komputerowej potwierdził w pełni wyniki uzyskane na podstawie kwasowania. Szczegółowa parametryzacja utworzonych kanałików robaczkowych pozwoliła na klasyfikację objętościową porów, polegającą na podziale wyodrębnionych obiektów struktury porowej na klasy ze względu na ich objętość. Umożliwiła również określenie takich parametrów jak: objętość, długość, liczba gałęzi, liczba połączeń, średnia długość gałęzi, średni promień, krętość gałęzi, liczba koordynacyjna i liczba Eulera. Rentgenowska tomografia komputerowa pozwoliła na zobrazowanie i dokładne sparametryzowanie struktur powstałych podczas kwasowania, może więc z całą pewnością stanowić narzędzie wspierające projektowanie tego typu zabiegów stymulacji skał zbiornikowych.

Słowa kluczowe: rentgenowska tomografia komputerowa, wizualizacja przestrzeni porowej, kwasowanie matrycowe, kanałiki robaczkowe, przepuszczalność.

ABSTRACT: The presented work aimed at optimization of matrix acidizing treatments in carbonate formations using the results of X-ray computed tomography (CT). X-ray computed tomography enables visualisation of the internal pore space of rocks without disturbing their

structure. Therefore, this method can also be used to evaluate matrix acidizing tests. Matrix acidizing is employed in the oil industry as a reservoir stimulation method. It is most commonly applied to carbonate rocks, where the acid dissolves the rock matrix, forming long channels known as wormholes. In this study, matrix acidizing was performed using the same acidizing fluid injected at different interstitial velocities. Four limestone samples characterized by porosity values ranging from 5.40% to 10.67%, and permeability ranging from 0.26 to 0.47 mD were analysed. Laboratory tests were performed before and after acidizing treatments. As a result, wormholes formed, and a significant increase in permeability was observed in three samples. An inefficient pattern of depletion of the acidizing fluid was noted in two samples that developed channels with numerous branches. In contrast, the number of pore volumes of the acidizing fluid required for breakthrough was smallest in the sample that developed a wormhole with an uncomplicated structure few branches. CT imaging fully confirmed the results obtained from the acidizing tests. Detailed parameterisation of the formed wormholes allowed for volumetric classification of pores by dividing isolated pore-structure objects into volume-based classes. It also enabled the determination of parameters such as volume, length, number of branches, number of connections, average branch length, average radius, branch curvature, coordination number, and Euler number. The use of X-ray computed tomography allowed confirmation of results from acidizing tests and enabled detailed parameterisation of the wormholes. Thus, X-ray computed tomography can be considered a valuable tool supporting the design of this type of reservoir stimulation.

Key words: X-ray computed tomography, pore space visualisation, matrix acidizing, wormholes, permeability.

Literatura

- Cooper M.P., Sharma R.P., Magni S., Blach T.P., Radliński A.P., Drabik K., Tengattini A., Szymczak P., 2023. 4D tomography reveals a complex relationship between wormhole advancement and permeability variation in dissolving rocks. *Advances in Water Resources*, 175(4): 104407. DOI:10.1016/j.advwatres.2023.104407.
- Czupski M., Kasza P., 2017. Zabiegi kwasowania w stymulacji wydobywania z odwiertów – projektowanie oparte na badaniach laboratoryjnych. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu*, 218: 1–144.
- Daefler Ch.S., del Valle J.F., Kariampally J., Elkhoury J.E., Max N., Panga M., 2018. Improving Wormholing Efficiency in Carbonates with a Novel System Based on Hydrochloric Acid. *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA*. DOI:10.2118/189540-MS.
- Kowalska S., 2013. Określanie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metodą Rietvela. *Nafta-Gaz*, 69(12): 894–902.
- Li W., Einstein H.H., Germaine J.T., 2019. An experimental study of matrix dissolution and wormhole formation using gypsum core flood tests: 1. Permeability Evolution and Wormhole Geometry Analysis. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124: 11055–11073. DOI: 10.1029/2018JB017238.
- Lucas C.R. dos S., Neyra J.R., Araújo E.A., da Silva D.N.N., Lima M.A., Ribeiro D.A.M., Pandava Aum P.T., 2023. Carbonate acidizing – A review on influencing parameters of wormholes formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, Part A: 111168. DOI: 10.1016/j.petrol.2022.111168.
- Urgel-Pinto R., Alcázar-Vara L.A., 2024. Microstructural analysis applied to carbonate matrix acidizing: An overview and a case study. *Micron*, 187. DOI: 10.1016/j.micron.2024.10372.
- Yoo H., Kim Y., Jang H., Lee J., 2021. Propagation characteristics of optimum wormhole in carbonate matrix acidizing using micro X-ray CT imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196(1): 108010. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.108010.
- Zalewska J., Dohnalik M., Kaczmarczyk J., Masłowski M., Biały E., 2010. Wizualizacja kanałów robaczkowych, wywołanych zabiegami kwasowania rdzeni wiertniczych, uzyskana metodą mikrotomografii rentgenowskiej. *Nafta-Gaz*, 66(9): 774–781.
- Zalewska J., Dohnalik M., Poszytek A., 2009. Wizualizacja i analiza przestrzeni porowej piaskowców czerwonego spągowca metodą rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej. *Prace Instytutu Nafty i Gazu*, 161: 1–83.

Nafta-Gaz 2025, no. 10, pp. 690–702, DOI: 10.18668/NG.2025.10.05

Investigation of the effect of a new composition on the demulsification of Umbaki oil and mathematical modeling of the results

Badanie wpływu nowej kompozycji na deemulgację ropy Umbaki oraz modelowanie matematyczne wyników

Guseyn R. Gurbanov, Aysel V. Gasimzade
Azerbaijan State Oil and Industry University

ABSTRACT: The present article investigates the demulsification process of highly stable water-oil emulsion from the Umbaki field, one of the heavy oil-producing sites operated by SOCAR in Azerbaijan. The study employed both physical (temperature effect) and physicochemical methods using ND-12 (Azerbaijan) and Dissolvan-4411 (Germany) demulsifiers, along with new compositions developed from these reagents. Emulsions were evaluated through bottle tests by calculating separated, residual, and ballast water contents. It was observed that certain emulsified oils can release a notable amount of water at 50–60°C without demulsifiers; however, Umbaki oil forms highly stable emulsions due to its heavy and resinous nature. Even at high demulsifier concentrations and elevated temperatures, the residual water content exceeded the threshold value (0.5 wt.%). To overcome this, two new compositions (A-1: ND-12 + Gossypol resin + isopropanol; A-2: Dissolvan-4411 + Gossypol resin + isopropanol) were tested and compared to individual reagents. Tests covered temperature ranges of 40–60°C. Results demonstrated that the compositions significantly enhanced demulsification efficiency, enhancing phase separation even at 60°C. The A-1 composition showed the highest performance, reducing the residual water content to 0.06% and ballast water to 0.09% at

600 g/t and 60°C. Mathematical modeling was performed for A-1 to determine its dependence on temperature, reagent dosage, and time, resulting in polynomial curves and 3D response surfaces. These findings underscore the potential of tailored reagent compositions to address the challenge of breaking down highly stable emulsions in resinous heavy oils, providing practical benefits for field operations.

Key words: reagent, composition, demulsification, water-oil emulsion, optimal concentration, efficiency, modeling.

STRESZCZENIE: Niniejszy artykuł analizuje proces deemulgacji wysoce stabilnej emulsji woda-ropa z pola Umbaki, jednego z miejsc wydobywania ropy ciężkiej eksploatowanych przez firmę SOCAR w Azerbejdżanie. W badaniach zastosowano zarówno metody fizyczne (wpływ temperatury), jak i fizykochemiczne, wykorzystując deemulgatory ND-12 (Azerbejdżan) oraz Dissolvan-4411 (Niemcy), a także nowe kompozycje opracowane na bazie tych reagentów. Emulsje oceniano metodą testów butelkowych poprzez obliczanie zawartości wody oddzielonej, resztkowej i balastowej. Zaobserwowano, że niektóre emulsje woda-ropa mogą wydzielać zauważalne ilości wody w temperaturze 50–60°C bez udziału deemulgatorów; jednak ropa z Umbaki tworzy wysoce stabilne emulsje ze względu na swój ciężki i żywiczny charakter. Nawet przy wysokich stężeniach deemulgatorów i w podwyższonych temperaturach zawartość wody resztkowej przekraczała wartość graniczną (0,5% mas.). Aby temu zaradzić, przetestowano dwie nowe kompozycje (A-1: ND-12 + żywica Gossypol + izopropanol; A-2: Dissolvan-4411 + żywica Gossypol + izopropanol) i porównano je z pojedynczymi reagentami. Badania obejmowały zakres temperatur 40–60°C. Wyniki wykazały, że kompozycje znacząco zwiększyły skuteczność deemulgacji, poprawiając rozdział faz nawet w temperaturze 60°C. Kompozycja A-1 osiągnęła najwyższą skuteczność, redukując zawartość wody resztkowej do 0,06% i wody balastowej do 0,09% przy dawce 600 g/t i w temperaturze 60°C. Dla kompozycji A-1 przeprowadzono modelowanie matematyczne w celu określenia zależności od temperatury, dawki reagenta i czasu, co pozwoliło uzyskać krzywe wielomianowe oraz trójwymiarowe powierzchnie odpowiedzi. Uzyskane wyniki podkreślają potencjał dostosowanych kompozycji reagentów w rozwiązywaniu problemu rozbijania wysoce stabilnych emulsji w żywicznych ropach ciężkich, przynosząc wymierne korzyści w praktyce eksploatacyjnej.

Słowa kluczowe: reagent, kompozycja, deemulgacja, emulsja woda-ropa, stężenie optymalne, efektywność, modelowanie.

References

- Abdullah M.M.S., Al-Lohedan H.A., Atta A.M. 2021. Fabrication of new demulsifiers employing the waste polyethylene terephthalate and their demulsification efficiency for heavy crude oil emulsions. *Molecules*, 26(3): 589. DOI: 10.3390/molecules26030589.
- Adams J.J. 2014. Asphaltene adsorption: a literature review. *Energy and Fuels*, 28: 2831–2856. DOI: 10.1021/ef500282p.
- Ali M.F., Alqam M.H. 2000. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. *Fuel*, 79(11): 1309–1316. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00268-9.
- Bakhtizin R.N., Karimov R.M., Mastobaev B.N., 2016. The impact of high molecular weight components on rheological properties depending on the structural group and fractional composition of oil. *SOCAR Proceedings*, 1: 42–50.
- Bourrel M., Passade-Boupat N. 2018. Crude Oil Surface Active Species: Consequences for Enhanced Oil Recovery and Emulsion Stability. *Energy & Fuels*, 32(3): 2642–2652. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03435.
- Girard H.-L., Bourrianne P., Chen D., Jaishankar A., Vreeland J.L., Cohen R.E., McKinley G.H., 2020. Asphaltenes adsorption on functionalized solids. *Langmuir*, 36: 3894–3902. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00029.
- Gurbanov A.N., Sardarova I.Z., 2022. Optimization Problem of Measurements In Experimental Research of Gas-Lift Wells. *Applied and Computational Mathematics*, 2: 223–228.
- Gurbanov A.N., Sardarova I.Z., Damirova J.R., 2021. Analysis of gas preparation processes for improvement of gas transportation technology. *EUREKA: Physics and Engineering*, 6: 48–56. DOI: 10.21303/2461-2021.002081.
- Gurbanov G.R., Nurullayev V. K., Gasimzade A.V. 2024. The effect of formation temperature and constituent components on rheological parameters of water-oil emulsions. *Nafta-Gaz*, 80(5): 301–311. DOI: 10.18668/NG.2024.05.06.
- Gurbanov H.R., Gasimzade A.V., 2022. Research of the impact of new compositions on the decomposition of stable water-oil emulsions of heavy oils. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 6: 19–28. DOI: 10.32434/0321-4095-2022-145-6-19-28.
- Iskandarov E.Kh., Baghirov A.N., Shikhiyeva L.M., 2024. Method for assessing the hydrate formation from a mixture of natural gas flows of varying degrees of moisture content. *Nafta-Gaz*, 80(1): 39–44. DOI: 10.18668/NG.2024.01.05.
- Jennings D.W., 2005. Effects of shear and temperature on WAX Deposition Cold finger investigation with a Gulf of Mexico Crude Oil. *Energy Fuels*, 19(4): 1376–1386. DOI: 10.1021/ef049784i.
- Jiang G., Tang D., Hu Q. 2018. Effect of a type of spontaneous emulsification and viscosity reduction agent on the properties of heavy oil. *Petroleum Science and Technology*, 36(10): 781–786. DOI: 10.1080/10916466.2018.1438324.
- Kharisov B.I., Gonz  les M.O., Quezada T.S., de la Fuente I.G., Longoria F., 2017. Materials and nanomaterials for the removal of heavy oil components. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156: 971–987. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.06.065.
- Knapik E. 2020. Biodemulsification combined with fixed-bed biosorption for the recovery of crude oil from produced water. *Journal of Water Process Engineering*, 38: 101614. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101614.
- Lee J., Babadagli T. 2020. Comprehensive review on heavy-oil emulsions: Colloid science and practical applications. *Chemical Engineering Science*, 228: 115962. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115962.
- Liu D., Li C., Zhang X., Yang F., Sun G., Yao B., Zhang H. 2020. Polarity effects of asphaltene subfractions on the stability and interfacial properties of water-in-model oil emulsions. *Fuel*, 269: 117450. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117450.
- Matiyev K.I., Agazade A.D. Keldibayeva S.S. 2016. Removal of asphalt, resin and paraffin deposits from various deposits. *SOCAR Proceedings*, 4: 64–68.
- Mingalev P.G., Grishaev P.A., Ehrlich G.V., Lisichkin G.V., 2022. Magnetic sorption deasphalting of oil fractions. *Chemistry and chemistry technology*, 11: 76–82. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6700.
- Nebogina N.A., Prozorova I.V., Savinykh Yu. V., Yudina N.V., 2008. The influence of natural surfactants on the stabilization of oil-water emulsions. *Petroleum Chemistry*, 50(2): 158–163. DOI: 10.1134/S0965544110020131
- Roa M., Cruz-Duarte J.M., Correa R., 2021. Study of an asphaltene electrodeposition strategy for Colombian extra-heavy crude oils boosted by the simultaneous effects of an external magnetic field and ferromagnetic composites. *Fuel*, 287: 119440. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119440.
- Roodbari N.H., Badiei A., Soleimani E., Khaniani Y., 2011. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. *Arabian Journal of Chemistry*, 9: S806–S811. DOI: 10.1016/j.arabj.2011.08.009.
- Santos I.C., Oliveira P.F., Mansur C.R.E., 2017. Factors affecting crude oil viscosity and techniques to reduce it: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 11: 115–130. DOI: 10.5419/BJPG2017-0010.
- Shayan N.N., Mirzayi B. 2015. Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels*, 29: 1397–1406. DOI: 10.1021/ef502494d.

- Taylor S. 2018. Interfacial chemistry in steam-based thermal recovery of oil sands bitumen with emphasis on steam-assisted gravity drainage and the role of chemical additives. *Colloids and Interfaces*, 20: 16. DOI: 10.3390/colloids2010016.
- Wang Z., Lin X., Rui Z., Xu M., Zhan S. 2017. The Role of Shearing Energy and Interfacial Gibbs Free Energy in the Emulsification Mechanism of Waxy Crude Oil. *Energies*, 10(5): 721. DOI: 10.3390/en10050721.
- Wen J., Zhang J., Wang Z., Zhang Y. 2016. Correlations between emulsification behaviors of crude oil-water systems and crude oil compositions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146: 1–9. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.04.002.
- Xia X., Ma J., Liu F., Cong H., Li X. 2023. A novel demulsifier with strong hydrogen bonding for effective breaking of water-in-heavy oil emulsions. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(19): 14805. DOI: 10.3390/ijms241914805.
- Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. 2007. A review of slurry phase hydrocracking heavy oil technology. *Energy and Fuels*, 21(6): 3057–3066. DOI: 10.1021/ef700253f.
- Zhao H., Kang W., Yang H., Huang Z., Zhou B., Sarsenbekuly B. 2021. Emulsification and stabilization mechanism of crude oil emulsion by surfactant synergistic amphiphilic polymer system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609: 125726. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125726.

Legislative acts and normative documents

GOST 51858 2020 Oil. General technical conditions.

GOST 9.913-90. Laboratory test methods for corrosion properties and emulsion stability of oils and petroleum products.

Nafta-Gaz 2025, no. 10, pp. 703–711, DOI: 10.18668/NG.2025.10.06

Analysis and evaluation of the effectiveness of geological and technical measures in oil field development: methods, approaches, and future prospects

Analiza i ocena skuteczności środków geologicznych i technicznych w zagospodarowaniu złóż ropy naftowej: metody, podejścia i perspektywy rozwoju

Samira Abbasova, Jiaojiao Wang

Azerbaijan State Oil and Industry University

ABSTRACT: This article examines modern methods for analyzing and evaluating the effectiveness of geological and technical measures (GTM) employed in oil field development. GTM comprise a set of activities aimed at improving the efficiency of oil and gas production, as well as enhancing the characteristics of oil and gas wells. Such activities include the management of hydrocarbon filtration and extraction processes, that is, the regulation of oil and gas movement within the reservoir to ensure their most efficient inflow into the well, carried out on the basis of geological and technological data analysis on the condition of the reservoir and wells. The objective of the study is to develop methods that enhance the efficiency of oil production processes by improving GTM evaluation. The primary focus of the study is the need to select optimal methods that align with the technological and economic conditions of specific sites. The relevance of the work stems from the objective to increase the efficiency of hydrocarbon field development through the use of advanced technologies and mathematical modeling methods. A review of the literature demonstrates the diversity of existing approaches to the classification and evaluation of GTM, including horizontal well drilling, hydraulic fracturing, enhanced oil recovery methods, and treatment of the near-wellbore zone. The article discusses forecasting techniques based on the analysis of physical, technological, and field data. It highlights the importance of software systems such as EOR-Office for automating processes and increasing the accuracy of evaluations and decision substantiation. The article underscores the significance of a comprehensive approach to evaluating the effectiveness of operations, which includes the analysis of technological effects and oil displacement characteristics. Methods of data extrapolation and their limitations related to forecasting duration and accuracy are discussed. A comparative analysis of various approaches, including the use of hydrodynamic models and probabilistic-statistical methods, is provided.

Key words: geological and technical measures, probabilistic method, rank and partial correlations, additional production, decision making, quantitative and qualitative factors.

STRESZCZENIE: Artykuł przedstawia współczesne metody analizy i oceny skuteczności środków geologiczno-technicznych stosowanych w zagospodarowaniu złóż ropy naftowej. Środki te obejmują zestaw działań mających na celu zwiększenie efektywności wydobywania ropy i gazu oraz poprawę parametrów otworów wiertniczych. Do działań tych zalicza się m.in. metody zarządzania procesami filtracji i wydobywania węglowodorów, które są realizowane na podstawie analizy danych geologicznych i technologicznych dotyczących stanu złoża oraz odwiertów. Celem badania jest opracowanie metod zwiększających efektywność procesów wydobywania ropy poprzez udoskonalenie oceny skuteczności środków geologiczno-technicznych. Główna uwaga została skupiona na konieczności doboru optymalnych metod, dostosowanych do warunków technologicznych i ekonomicznych konkretnych lokalizacji. Znaczenie pracy wynika z dążenia do zwiększenia efektywności zagospodarowania złóż węglowodorów przy wykorzystaniu nowoczesnych technologii i metod modelowania matematycznego. Przegląd literatury ukazuje różnorodność istniejących podejść do klasyfikacji i oceny środków geologiczno-technicznych, w tym wiercenia otworów poziomych, szczelinowania hydraulicznego, metod intensyfikacji wydobywania (EOR) oraz zabiegów w strefie przyodwiertowej. W artykule omówiono techniki prognozowania oparte na analizie danych fizycznych, technologicznych i polowych. Podkreślono znaczenie systemów informatycznych, takich jak EOR-Office, w automatyzacji procesów oraz zwiększaniu dokładności ocen i zasadności podejmowanych decyzji. Zwrócono uwagę na konieczność kompleksowego podejścia do oceny skuteczności działań, obejmującego analizę efektów technologicznych i charakterystyki wypierania ropy. Przedstawiono metody ekstrapolacji danych i ograniczenia z nimi związane,

wynikające z czasu prognozy i dokładności wyników. W artykule dokonano także analizy porównawczej różnych podejść, w tym wykorzystania modeli hydrodynamicznych i metod probabilistyczno-statystycznych.

Słowa kluczowe: pomiary geologiczne i techniczne, metoda probabilistyczna, korelacje rangowe i częściowe, dodatkowa produkcja, podejmowanie decyzji, czynniki ilościowe i jakościowe.

References

- Abasov M.T., Efendiev G.M., Strekov A.S. et al., 2003. Assessment of the comparative effectiveness of geological and technical measures using comprehensive information. *Oil Industry*, 10: 70–73.
- Abbasova S.V., Koyshina A.I., 2023. Decision-Making on the Selection of Geological and Technical Measures: Assessment of Current State and Development Prospects. *Oil Industry*, 10: 10–16.
- Efendiyev G.M., Moldabayeva G.Z., Abbasova S.V., Tuzelbayeva Sh.R., 2025. Models and methods of analysis and decision-making in problems of control of technological processes in oil and gas production under uncertainty. *SOCAR Proceedings*, 1: 058–066. DOI: 10.5510/OGP20250101044.
- Fakhretdinov R.N., Kaledin Y.A., Zhitkova M.V., 2001. The potential of modern information technologies in assessing the effectiveness of methods for increasing oil recovery. *Oil Industry*, 3: 54–55.
- Filho V., Castro A., 2014. Selecting oil wells for hydraulic fracturing: a comparison between genetic-fuzzy and neuro fuzzy systems. *American Journal of Operations Research*, 4(4): 202–216. DOI: 10.4236/ajor.2014.44020.
- Galyamov M.N., Olier S.A., Sultanova L.G., 1982. Application of computers in oil production. *Nedra*, 118.
- Gaskarov D.V., Shapovalov V.I., 1978. Small sample. *Statistics*, 248.
- Gasumov R.A., Gasumov E.R., 2019. Improving the Efficiency of Gas Condensate Field Development Through the Use of Innovations. *East European Scientific Journal*, 9(49): 43.
- Glukhikh I.N., Pyankov V.N., Zabolotnov A.R., 2002. Situational models in corporate knowledge bases of geological and technological activities. *Oil Industry*, 6: 45–48.
- Gumersky K.H., Gorbunov A.T., Zhdanov S.A., Petrakov A.M., 2000. Enhanced oil recovery using systemic stimulation technology. *Oil Industry*, 12: 12–15.
- Hashemi A., Shadizadeh S.R., Zoveidavianpoor M., 2013. Selection of Hydraulic Fracturing Candidates in Iranian Carbonate Oil Fields: A Local Computerized Screening of Zone and Well Data. *International Petroleum Technology Conference, Beijing, China*. DOI: 10.2523/IPTC-17192-MS.
- Kazakov A.A., 2003. Development of unified methodological approaches for assessing the effectiveness of geological and technical measures to increase oil recovery. Reservoirs and intensify oil production (For discussion). *Oil Industry*, 4: 26–29.
- Khasanov M.M., Mukhamedshin R.K., Khatmullin I.F., 2001. Computer technologies for solving multi-criteria problems of monitoring the development of oil fields. *Bulletin of the YUKOS Engineering Center*, 2: 26–29.
- Kozhin V.N., Roshchin P.V., Nikitin A.V., Kireev I.I., Amirov A.A., Khafizov V.M., Smirnov E.A., Chernova E.A., Vasiakin E.M., 2021. Experience in the use of decorating reagents to intensify oil production in the wells of Samaraneptegaz JSC. *The Eurasian Scientific Journal*, 13(6): 24–36.
- Lysenko V.D., 2004. Determining the effectiveness of measures to increase oil recovery and intensify oil production. *Oil Industry*, 2: 114–118.
- Mirzadzhanzade A.K., Khasanov M.M., Bakhtizin R.N., 2004. Modeling of Oil and Gas Production Processes. *Institute of Computer Research, Moscow*, 367.
- Mirzajanzade A.K., Stepanova G.S., 1977. Mathematical theory of experiment in oil and gas production. *Nedra*, 228.
- Moldabayeva G.Z., Efendiyev G.M., Kozlovskiy A.L., Buktukov N.S., Abbasova S.V., 2023. Modeling and Adoption of Technological Solutions to Enhance the Effectiveness of Water Inflow Control Measures in Oil Wells under Conditions of Uncertainty. *ChemEngineering*, 7(5): 89. DOI: 10.3390/chemengineering7050089.
- Sarvaretdinov R.G., Gilmanova R.K., Khisamov R.S. et al., 2001. Formation of a database for the development of geological and technical measures for optimizing oil production. *Oil Industry*, 8: 32–35.
- Shakhverdiev A.K., Rybitskaya L.P., 2003. Assessment of technological efficiency when influencing hydrocarbon deposits. *Oil Industry*, 4: 65–68.
- Strekov A.S., Mamedov P.Z., Koyshina A.I., 2013. Decision-making on the selection of geological and technical measures under uncertainty. *The Seventh International Conference on Soft Computing, Computing with Words and Perceptions in System Analysis, Decision and Control, Izmir, Turkey*, 381–384.
- Suleymanov A.A., Abbasov A.A., 2011. The Identification of Data Distribution in Oil Production. *Petroleum Science and Technology*, 29(23): 2480–2486. DOI: 10.1080/10916461003735079.
- Syrtlanov V.R., Kadochnikova L.M., Trushnikova O.M., 2002. Methods for assessing the effectiveness of geological and technological measures based on three-dimensional hydrodynamic modeling. *Oil Industry*, 6: 38–40.
- Zaboeva M.I., Plazun A.V., Osukhovskaya S.S., Kaimanova D.Z., 2024. Results of Well Intervention Measures Application in Oil and Gas Reservoir Development Conditions. *Scientific Forum, Siberia*, 10(1): 49–51.
- Zoveidavianpoor M., Samsuri A., Shadizadeh S.R., 2012. Fuzzy logic in candidate-well selection for hydraulic fracturing in oil and gas wells: A critical review. *International Journal of Physical Sciences*, 7(26): 4049–4060. DOI: 10.5897/IJPS12.042.

Nafta-Gaz 2025, nr 10, s. 712–721, DOI: 10.18668/NG.2025.10.07

Perspektywy techniki chromatografii gazowej z detekcją światła ultrafioletowego
w próżni GC-VUV w badaniach paliw następnych generacji

Perspectives of the gas chromatography technique with ultraviolet light detection in vacuum GC-VUV

STRESZCZENIE: Technika chromatografii gazowej z detekcją światła ultrafioletowego w próżni (GC-VUV) stanowi połączenie chromatografii gazowej z popularnym w laboratoriach badawczych rodzajem spektrofotometrii, jaką jest spektrometria światła ultrafioletowego (UV). Ostatnie 10 lat badań naukowych wskazuje na duży potencjał techniki GC-VUV w zastępowaniu obecnych standardowych metod badania paliw i biopaliw w Polsce. W przypadku badania benzyny silnikowej pod kątem wymagań zawartych w specyfikacji europejskiej i w krajowych aktach prawnych są to: zawartość grup węglowodorów i tlenowych związków organicznych oraz zawartość benzenu. W przypadku badania oleju napędowego na zgodność ze specyfikacją zastąpione przez GC-VUV mogą być w przyszłości metody badania: zawartości grup węglowodorów aromatycznych (mono-, di- i poliaromatycznych), w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), czy też estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Potencjał układu chromatografu gazowego GC-VUV jest widoczny w szeregu metod opublikowanych norm amerykańskich ASTM. Metoda według normy ASTM D8071-21 doczekała się już odpowiednika w zbiorze norm europejskich, jako projekt normy prEN 18015:2024. Została ona pozytywnie zatwierdzona w ramach Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) i wpisana do projektu nowej specyfikacji dla benzyny silnikowej prEN 228:2024. W zakresie metod niestandardowych można w publikacjach naukowych znaleźć wiele zastosowań chromatografii GC-VUV w perspektywicznych obszarach badawczych, które mogą być realizowane w przyszłych badaniach. Wykazano również możliwość wykorzystania tej techniki na rynku polskim, m.in. w kryminalistyce, a szczególnie do wykrywania skażenia środowiska naturalnego. Może się ona sprawdzić również w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Wykazano perspektywę jej zastosowania w badaniach nowego typu paliw z uwagi na otwarte uzupełnianie biblioteki widm UV o nowe substancje oraz wyposażenie w zaawansowane mechanizmy dekonwolucji wykrywające również niezidentyfikowane związki w mieszaninie.

Słowa kluczowe: chromatografia, detektor światła ultrafioletowego w próżni, VUV, GC-VUV, benzyna, olej napędowy, paliwo lotnicze.

ABSTRACT: Gas chromatography with ultraviolet light detection in a vacuum (GC-VUV) combines gas chromatography with a type of spectrophotometry widely used in research laboratories – UV (ultraviolet) spectrophotometry. Over the past 10 years, scientific research has demonstrated the considerable potential of GC-VUV as a replacement for current standard methods of fuel and biofuel testing methods in Poland. In the case of motor gasoline testing for compliance with the European specifications, GC-VUV can be used to determine the content of hydrocarbon groups, oxygenated organic compounds, and benzene. For diesel fuel testing, GC-VUV may in the future replace methods for determining the content of aromatic hydrocarbons (mono-, di-, and polyaromatic), including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and fatty acid methyl esters (FAME). The potential of the GC-VUV chromatography system is evident in a range of methods in published American ASTM standards. The method specified in ASTM D8071-21 already has a European counterpart in the form of draft standard prEN 18015:2024. It has been positively approved by the European Committee for Standardization (CEN) and incorporated into the draft of the new specification for motor gasoline, prEN 228:2024. In the area of non-standard methods, scientific publications offer numerous applications of GC-VUV chromatography as promising research areas that could be implemented in future studies. The potential for this technique in the Polish market has also been demonstrated, including in forensic science, particularly for detecting environmental contamination. Furthermore, GC-VUV may be applicable in the food, cosmetics, and pharmaceutical industries. Its utility in studying new fuel types is supported by its ability to add new substances to the UV spectral library and by advanced deconvolution mechanisms, which enable the detection of unidentified compounds in mixtures.

Key words: chromatography, vacuum ultraviolet light detector, VUV, GC-VUV, petrol, diesel oil, aviation fuel.

Literatura

- Bai L., Smuts J.P., Schenk J., Cochran J., Schug K.A., 2018. Comparison of GC-VUV, GC-FID, and comprehensive two-dimensional GC-MS for the characterization of weathered and unweathered diesel fuels. *Fuel*, 214: 521–527. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.053.
- Bell C.D., Feldhausen J., Spieles A.J., Boehm R.C., Heyne J.S., 2023. Limits of identification using VUV spectroscopy applied to C8H18 isomers isolated by GC×GC. *Talanta*, 258: 124451. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124451.
- Burnus Z., Markowski J., 2022. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej w badaniach produktów ciekłych pirolizy mikrofalowej. *Nafta-Gaz*, 78(1): 64–79. DOI: 10.18668/NG.2022.01.07.
- Cruise C.A., Goodpaster J.V., 2021a. Optimization of gas chromatography/vacuum ultraviolet (GC/VUV) spectroscopy for explosive compounds and application to post-blast Derbis. *Forensic Chemistry*, 26: 100362. DOI: 10.1016/j.forc.2021.100362.
- Cruise C.A., Goodpaster J.V., 2021b. Thermal and spectroscopic analysis of nitrated compounds and their break-down products using gas chromatography/vacuum UV spectroscopy (GC/VUV). *Analytica Chimica Acta*, 1143: 117–123. DOI: 10.1016/j.aca.2020.11.041.
- Fan H., Smuts J., Walsh P., Harrison D., Schug K.A., 2015. Gas chromatography–vacuum ultraviolet spectroscopy for multiclass pesticide identification. *Journal of Chromatography A*, 1389: 120–127. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.02.035.
- García-Cicourel A.R., Janssen H.-G., 2019. Direct analysis of aromatic hydrocarbons in purified mineral oils for foods and cosmetics applications using gas chromatography with vacuum ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, 1590 (2019) 113–120. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.01.015.
- García-Cicourel A.R., van de Velde B., Verduina J., Janssen H.-G., 2019. Comprehensive off-line silver chase liquid chromatography × gas chromatography with flame ionization and vacuum ultraviolet detection for the detailed characterization of mineral oil aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1607: 460391. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.460391.
- Hackett M., Wang H., Miller G.C., Bornhop D.J., 1995. Ultraviolet-visible detection for capillary gas chromatography and combined ultraviolet-mass spectrometry using a remote flow cell. *Journal of Chromatography A*, 695(2): 243–257. DOI: 10.1016/0021-9673(94)01105-N.
- Kaye W., 1962. Far-Ultraviolet Spectroscopic Detection of Gas Chromatograph Effluent. *Analytical Chemistry*, 34: 287.
- Kranenburg R.F., García-Cicourel A.R., Kukurin C., Janssen H.-G., Schoenmakers P.J., van Asten A.C., 2019. Distinguishing drug isomers in the forensic laboratory: GC-VUV in addition to GC-MS for orthogonal selectivity and the use of library match scores as a new source of information. *Forensic Science International*, 302: 109900. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.109900.

- Kranenburg R.F., Lukken C.K., Schoenmaker B.J., van Asten A.C., 2021. Spotting isomer mixtures in forensic illicit drug casework with GC–VUV using automated coelution detection and spectral deconvolution. *Journal of Chromatography B*, 1173: 122675. DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122675.
- Lipiec T., Szmal S., 1976. Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. *PZWL, Warszawa*.
- Mandviwala Ch., Franco R.F., Gogolev I., González-Arias J., Vilches T.B., Vela I.C., Thunman H., Seemann M., 2024. Method development and evaluation of product gas mixture from a semi-industrial scale fluidized bed steam cracker with GC-VUV. *Fuel Processing Technology*, 253: 108030. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.108030.
- Mazur-Badura X., Krasodomski M., 2012. Charakterystyka składu strukturalno-grupowego olejów napędowych i średnich frakcji naftowych z zastosowaniem GC/MS. *Nafta-Gaz*, 68(7): 438–445.
- Roberson Z.R., Goodpaster J.V., 2019. Differentiation of structurally similar phenethylamines via gaschromatography–vacuum ultraviolet spectroscopy (GC-VUV). *Forensic Chemistry*, 15: 100172. DOI: 10.1016/j.forc.2019.100172.
- Varona-Torres E., Schug K.A., 2023. Thermodynamic characterization of interactions between environmental contaminants and room temperature ionic liquids using static headspace gas chromatography with vacuum ultraviolet detection. *Analytica Chimica Acta*, 1264: 341236. DOI: 10.1016/j.aca.2023.341236.
- VUV Analytics. <<https://vuvanalytics.com>> (dostęp: 17.12.2024).

Akty prawne i dokumenty normatywne

- ASTM D 1319 Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption.
- ASTM D 5186 Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels By Supercritical Fluid Chromatography.
- ASTM D 6591 Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates. High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.
- ASTM D 7371 Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infra-red Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method).
- ASTM D6730-21 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography.
- ASTM D8071-21 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbon Group Types and Select Hydrocarbon and Oxygenate Compounds in Automotive Spark-Ignition Engine Fuel Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- ASTM D8267-19a Standard Test Method for Determination of Total Aromatic, Monoaromatic and Diaromatic Content of Aviation Turbine Fuels Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- ASTM D8368-21 Standard Test Method for Determination of Totals of Saturate, Aromatic, Polyaromatic and Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Content of Diesel Fuel Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- ASTM D8369-21 Standard Test Method for Detailed Hydrocarbon Analysis by High Resolution Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy (GC-VUV).
- ASTM D8519-23 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbon Types in Waste Plastic Process Oil Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2023/2413/WE z dnia 18 października 2023 r. zmieniająca dyrektywę (UE) 2018/2001, rozporządzenie (UE) 2018/1999 i dyrektywę 98/70/WE w odniesieniu do promowania energii ze źródeł odnawialnych oraz uchylająca dyrektywę Rady (UE) 2015/652.
- PN-EN 12916:2024-08E Przetwory naftowe. Oznaczanie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła.
- PN-EN 14078:2014-06 Ciekłe przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w średnich destylatach. Metoda spektrometrii w podczerwieni.
- PN-EN 14331:2007 Ciekłe przetwory naftowe. Wydzielanie i charakterystyka estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) ze średnich destylatów. Metoda chromatografii cieczowej (LC)/chromatografii gazowej (GC).
- PN-EN ISO 22854:2021-10 Ciekłe przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości grup węglowodorów i związków tlenowych w benzynie do silników samochodowych i w paliwie etanolowym (E85) do pojazdów samochodowych. Metoda wielowymiarowej chromatografii gazowej.