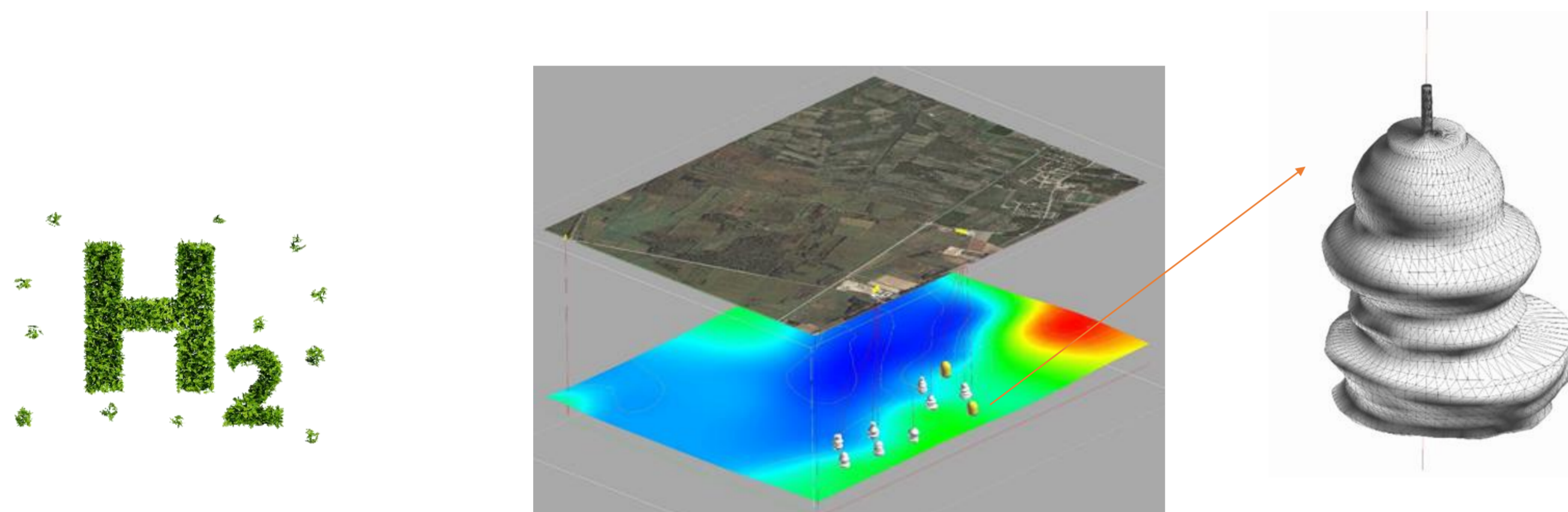


Sposoby oczyszczania wodoru magazynowanego w kawernach solnych - rodzaje zanieczyszczeń i metody ich usunięcia

Monika Piech, Adam Szurlej

Wprowadzenie

Kawerny solne to obiekty powstające w wysadach solnych poprzez wylugowanie z nich soli. Stanowią doskonałe miejsce do podziemnego magazynowania różnych substancji gazowych. Wodór, jako czysty nośnik energii, jest szczególnie obiecującym kandydatem do składowania, biorąc pod uwagę rosnące zapotrzebowanie na energię odnawialną. Wielkości magazynowania i odbioru wodoru są bardzo elastyczne, a w jednym miejscu można wylugować kilka kawern, tak żeby dostosować ogólną pojemność magazynu do potrzeb rynkowych. Ponadto kawerny solne powstałe w wyniku wylugowania soli ze złóż pokładowych lub wysadach solnych są najbardziej odpowiednie do przechowywania wodoru ze względu na właściwości fizyczne soli. Kawerny solne ze względu na uwarunkowania geologiczne Polski, jak i bardzo dobre parametry techniczno-eksploatacyjne mogą stanowić interesującą formę wielkoskalowego magazynowania wodoru, a tym samym stwarzają potencjał do świadczenia usług magazynowych, zarówno na potrzeby krajowe, jak i europejskie.



Rodzaje zanieczyszczeń wodoru

Część zanieczyszczeń może powstać w początkowej fazie oddawania komory solnej do używania i napełniania, a część – w związku z zachodzącymi procesami chemicznymi i mikrobiologicznymi w trakcie użytkowania kawerny i jej wyposażenia. Źródłem zanieczyszczeń może być woda słodka używana do ługowania kawerny. Często stosowana jest woda rzeczna, która jest tylko filtrowana w celu usunięcia cząstek stałych. Mechanizmy zanieczyszczenia gazowego kawern solnych są także wywołane obecnością wprowadzonych tam bakterii. Żyją one w komorze solnej na dnie i w obecności siarczanów i węglanów pobierają wodór, wytwarzając H_2S i/lub CH_4 .

Tabela 1. Rodzaje zanieczyszczeń wodoru (Janocha, 2022; Tarkowski, 2017; Cyran, 2020)

Rodzaje zanieczyszczeń	Źródło
Gazowe (CO_2)	W trakcie prowadzenia prac wiertniczych lub procesu ługowania kawerny solnej
Hel, Argon, Azot	Pozostałości gazów używanych do badań hermetyczności rur kolumny techniczno-eksploatacyjnej (hel) oraz do badań szczelności kawerny i cementowania (azot)
Piasek, cząstki stałe	Możliwym źródłem zanieczyszczeń wodoru (o silnych właściwościach redukcyjnych) mogą być domieszki piasku anhydrytowego i wtrącenia solne K-Mg w ścianie kawerny.
H_2S	Bakterie i związane z ich obecnością produkty mikrobiologiczne

Metody oczyszczania wodoru

Standardem przemysłowym stosowanym do oczyszczania wodoru jest technologia PSA – adsorpcja zmiennociśnieniowa.

Tabela 2. Metody oczyszczania wodoru (Janocha, 2022)

Metoda	Wydajność	Czystość [%]	Wady
PSA	65-90	99,9970	Duży strumień odpadów, indywidualny dobór sorbentów
Separacja kriogeniczna	86-95	99,0000	Niska czystość, wysokie koszty
Różne typy membran (polimerowe, z dyfuzją protonową, z nieporowatą warstwą metalu)	85-90	99,0000 – 99,9990	Wysokie koszty
Membranowy system elektrochemiczny	>90	99,9999	Duże zużycie energii, wysokie koszty

Wyzwania związane z przechowywaniem wodoru w kawernie solnej na podstawie badań solanki - mikrobiologia

1. Wysoka mineralizacja oznacza obecność dużych ilości rozpuszczonych substancji solnych, co może wpływać na ciśnienie osmotyczne w kawernie. Wysoka mineralizacja może także stwarzać ryzyko korozji dla infrastruktury przechowującej wodór. Należy zadbać o materiały odporne na korozję.
2. Wysoka twardość może wpływać na stabilność chemiczną wód gruntowych w kawernie. Dla przechowywania wodoru istotne może być to, aby zminimalizować interakcje między minerałami, a wodorem, które mogą prowadzić do niepożądanych reakcji chemicznych.
3. Lekko zasadowe pH oraz dodatni potencjał redoks mogą sugerować, że warunki są korzystne do stabilizacji pewnych substancji chemicznych. Potencjalna obecność żelaza czy siarki może powodować reakcje, które wpływają na stabilność wodoru. Należy monitorować te parametry, aby zapobiec niepożądanym reakcjom.
4. Obecność kwasu krzemowego (H_2SiO_3) oraz krzemionki (SiO_2) może wpływać na właściwości chemiczne solanki. Krzemionka jest znana ze swojej stabilności, ale w przypadku procesu przechowywania wodoru interakcje z krzemionką mogą prowadzić do tworzenia się depozytów, które mogą zmieniać zachowanie gazu w strukturze kawerny.
5. Obecność różnych jonów w solance (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) oraz możliwości ich wpływu na aktywność mikroorganizmów w solance mogą wpływać na mikrobiologiczne aspekty przechowywania wodoru. Mikroorganizmy, które mogą metabolizować wodór, jeśli są obecne w znacznych ilościach, mogą stanowić ryzyko dla integralności struktury kawerny.
6. W przypadku zastosowania kawern solnych do magazynowania wodoru, obecność mikroorganizmów może wpływać na stabilność i długoterminowe bezpieczeństwo tych zbiorników. Działalność bakterii może prowadzić do coraz większych zmian chemicznych, co może być istotne z punktu widzenia integralności strukturalnej kawerny.



Podsumowanie

Oczyszczanie wodoru wydobywanego z kawern solnych jest kluczowym elementem w dążeniu do zrównoważonego rozwoju oraz ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. Zanieczyszczenia, takie jak metan, dwutlenek węgla oraz cząstki stałe, mogą znacząco obniżyć jakość uzyskiwanego wodoru, co z kolei wpływa na jego zastosowanie jako czystego nośnika energii. Analiza różnych metod oczyszczania wykazała, że każda z nich ma swoje zalety i ograniczenia. Metody takie jak adsorpcja i membranowe separacje charakteryzują się wysoką skutecznością i relatywnie niskim wpływem na środowisko, podczas gdy adsorpcja chemiczna oraz katalityczne metody oferują wyższą efektywność usuwania zanieczyszczeń, lecz niosą ze sobą wyższe koszty i złożoność technologii. Wobec rosnącego zapotrzebowania na czyste źródła energii, dalsze badania i innowacje w zakresie technologii oczyszczania wodoru są niezbędne. Potencjalne kierunki przyszłych badań mogą obejmować rozwój nowych materiałów adsorpcyjnych, optymalizację procesów wchłaniania chemicznego oraz innowacje w membranowych technologiach separacji.