

WODÓR – ZIELONE ZŁOTO

BEZPIECZNE MAGAZYNOWANIE - SZANSE I WYZWANIA



SEBASTIAN KOZIKOWSKI

Ekspert Urzędów
Ciśnieniowych
Urząd Dozoru
Technicznego
Oddział w Gdańsku



KRZYSZTOF SZYMLEK

Ekspert Urzędów
Ciśnieniowych
Urząd Dozoru
Technicznego
Oddział w Gdańsku



GOSPODARKA WODOROWA, SPOŁECZEŃSTWO WODOROWE, WODOROWE OGNIWA PALIWOWE...

W ciągu ostatnich kilku lat pierwszy pierwiastek układu okresowego stał się światowym hasłem. Dzieje się tak, ponieważ ma szansę, aby sprostać dwóm głównym wyzwaniom w globalnym dążeniu do osiągnięcia zerowych emisji netto do 2050 roku. Wodór – najlepiej zielony, ale także fioletowy, turkusowy czy niebieski. Zwolennicy wodoru, potrafią dla każdej jego odmiany przytoczyć szereg zalet, o czym mogliśmy przekonać się na łamach naszego biuletynu „Inspektor”, we wcześniejszych artykułach poświęconej tej tematyce. Skoro H_2 to taki pożądany czynnik mogący zrewolucjonizować światową gospodarkę i pozytywnie wpłynąć na zmiany klimatyczne, to dlaczego wciąż nie stosujemy go na masową skalę?

W tej części sagi wodorowej przybliżymy tematykę magazynowania wodoru, stanowiącą wyzwanie dla jego dalszego skutecznego wdrażania w poszczególnych gałęziach przemysłu. Zatem pytanie, na które wspólnie poszukamy odpowiedzi brzmi: „Czy (a jeżeli tak), to w jaki sposób możemy bezpiecznie magazynować wodór?”

Po pierwsze, wodór może pomóc w rozwiązaniu odwiecznego problemu nieciągłości energii. Źródła odnawialne nie są w stanie zapewnić stałych dostaw energii, ponieważ wiatr nie zawsze wieje, a słońce nie zawsze świeci. Przekształcając nadmiar energii wytworzonej w wietrzne lub słoneczne dni w wodór - gaz ten może stanowić tymczasowy magazyn energii, na którym możemy się oprzeć, gdy jej podaż ze źródeł odnawialnych jest niska lub zapotrzebowanie wyższe niż zwykle.

Po drugie, wodór może pomóc w dekarbonizacji obszarów, w których sama elektryfikacja nie wystarczy. Dobrymi przykładami są: ogrzewa-

nie domowe i ciężkie procesy przemysłowe, takie jak produkcja stali i cementu, które są energochłonne i jako takie stanowią źródła o dużej emisyjności.

Jednym z wyzwań związanych z wykorzystaniem wodoru w walce ze zmianą klimatu jest to, że ten doskonały nośnik energii sam w sobie jest trudny do przechowywania.

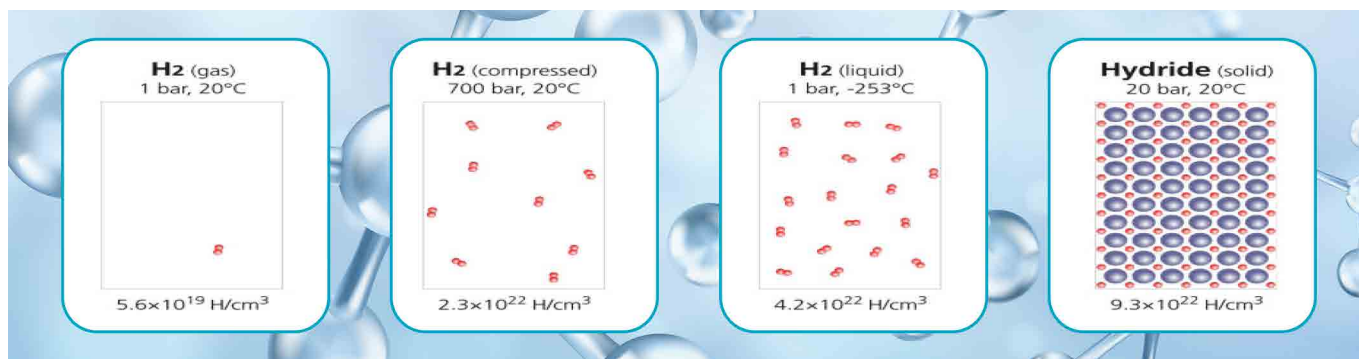
Z NAMI INNOWACYJNIE I BEZPIECZNIE

Aby uwolnić potencjał wodoru jako paliwa przyszłości, musimy sobie odpowiedzieć na pytanie: jak bezpiecznie go przechowywać i transportować?

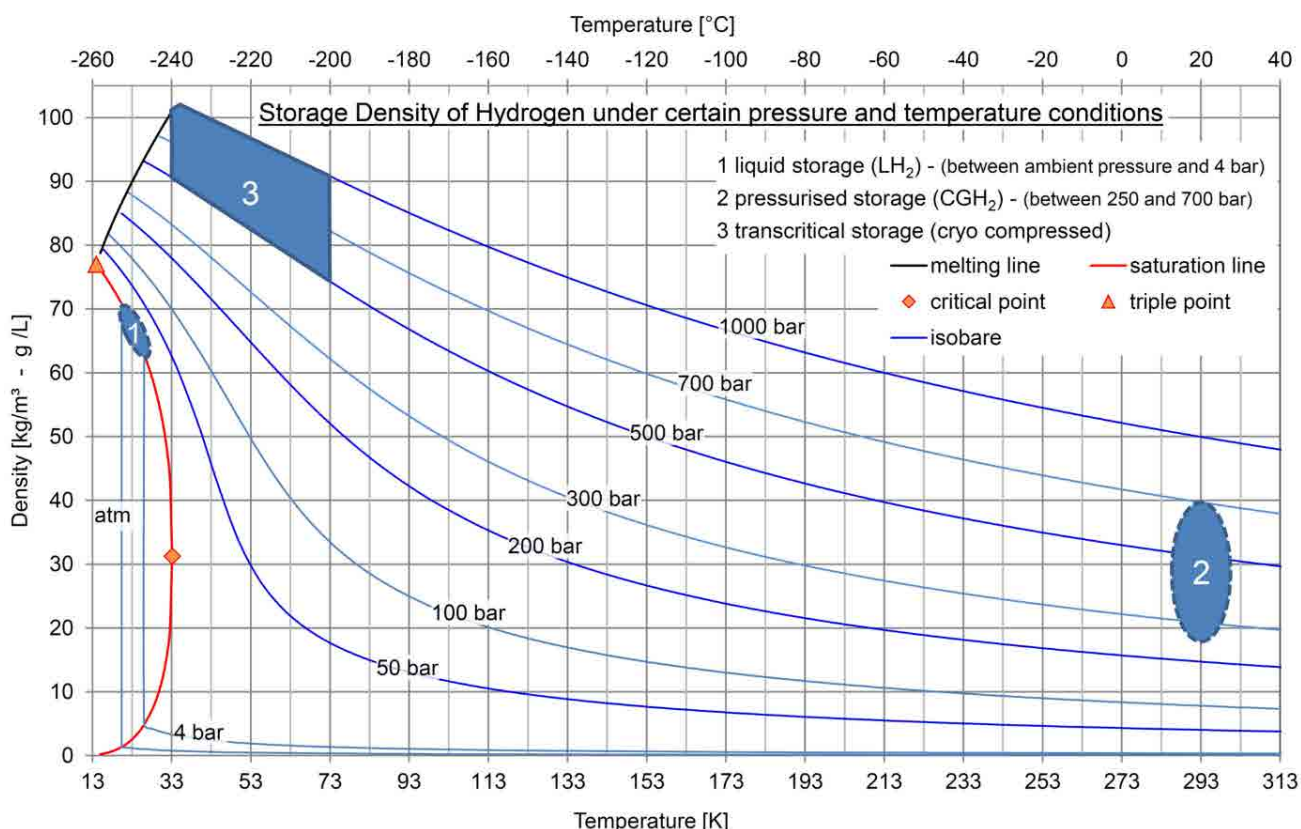
Urząd Dozoru Technicznego od wielu lat dba o bezpieczeństwo obecnych sieci przesyłowych, baz magazynowych ropy naftowej i jej produktów (w tym benzyn i oleju napędowego), stacji paliw oraz stacji ładowania pojazdów elektrycznych. Nasi inspektorzy od wielu lat nadzorują także instalacje służące do produkcji wodoru, zarówno w przemyśle rafineryjnym, gdzie wodór używany jest do rozdzielenia związków węglowodorowych, jak i w przemyśle chemicznym, np. przy produkcji nawozów. Znając zagrożenia generowane przez wodór, UDT skutecznie prowadzi nadzór zarówno nad wytwarzaniem materiałów do urządzeń technicznych, produkcją urządzeń, jak również ich bezpieczną eksploatacją.

MAGAZYNOWANIE WODORU

Wodór ma najwyższą energię w przeliczeniu na masę, ze wszystkich paliw; jednak jego niska gęstość w temperaturze otoczenia skutkuje niską energią na jednostkę objętości, dlatego wymaga opracowania zaawansowanych metod przechowywania, które mają potencjał wyższej gęstości energii.



Rys. 1. Porównanie gęstości atomów wodoru w różnych stanach skupienia [1]



Rys. 2. Warunki przechowywania wodoru w zależności od temperatury i ciśnienia [2]

Biorąc pod uwagę to, jak gwałtownie wodór może reagować z tlenem zawartym w powietrzu, kwestia jego magazynowania jest bardzo istotna ze względu na bezpieczeństwo zasilanych nim układów.

Drugą istotną cechą wodoru, która stanowi wyzwanie technologiczne, jest jego zdolność do **penetracji barier fizycznych**. Wodór w postaci atomowej może zostać zaadsorbowany na powierzchni materiału (fizycznie i chemicznie), a następnie w wyniku absorpcji dostać się w jego głąb. Następnie dyfundując, wodór pokonuje nawet grube metalowe osłony i wydostaje się ze zbiorników.

Metody magazynowania wodoru można podzielić na dwie podstawowe kategorie (rys. 3).

METODY FIZYCZNE

Wśród fizycznych metod wymienia się: sprężanie i skraplanie H_2 . Metody te są zdecydowanie łatwiejsze do wdrożenia i obecnie dużo bardziej powszechne, jednak mają wiele niedociągnięć technicznych.

METODY CHEMICZNE (MATERIALOWE)

Materiałowe metody oparte na procesach fizykosorpcji i chemisorpcji. Metody materiałowe, choć w założeniu niemal pozbawione wad, obecnie nie są jeszcze wystarczająco rozwinięte, aby wprowadzić je do powszechnego użytku. Są one jednak intensywnie badane i rozwijane, aby w niedalekiej przyszłości mogły stać się konkurencyjne dla innych metod.

Wodór może być fizycznie przechowywany w postaci GAZU lub CIECZY.

Przechowywanie wodoru jako gazu zwykle wymaga zbiorników wysokociśnieniowych (ciśnienie w zbiorniku 350–700 bar), a jako cieczy temperatur kriogenicznych, ponieważ temperatura wrzenia wodoru pod ciśnieniem jednej atmosfery wynosi $-252,8^{\circ}\text{C}$. Wodór może być również magazynowany na powierzchni ciał stałych (poprzez adsorpcję) lub w nich (poprzez absorpcję).



do 700 bar są już montowane w samochodach zasilanych ogniwami paliwowymi. Metoda ta jest stawiana za technologiczny wzorzec, którego prześcignięcie jest warunkiem niezbędnym do wprowadzenia na rynek nowszych rozwiązań.[4]

Zbiorniki sprężonego wodoru muszą przejść dość skomplikowaną procedurę testową.

W tym zakresie jest kilka różnych norm narodowych oraz jedna międzynarodowa ISO 15869. Procedura testowa składa się z badań podających zbiornik różnym niekorzystnym oddziaływaniom środowiska, np. poddanie oddziaływaniu płomienia i wysokiej temperatury ogniska, statyczne ściskanie zbiornika, pęknięcie (rozsadzenie) hydrostatyczne przy ciśnieniu większym niż 225% ciśnienia roboczego [5].

Właściwości wodoru, w tym jego palność i wybuchowość, niska gęstość i doskonała przenikalność są wyzwaniem zarówno dla projektantów urządzeń i instalacji wodorowych, jak i producentów materiałów, osprzętu i armatury.

Wyzwania te tworzą wiele szans, m.in.: w zakresie rozwoju nowych materiałów, odpornych na działania wodoru w szerokim zakresie ciśnień i temperatur.

Sprężony pod wysokim ciśnieniem wodór może być przechowywany w jednej z czterech kategorii zbiorników:

Typ pierwszy, to zbiorniki metalowe wykonane ze stali, przeznaczone do magazynowania wodoru pod ciśnieniem do 200 bar lub z aluminium o ciśnieniu projektowym do 175 bar.

Typ drugi, to aluminiowe zbiorniki zbrojone włóknem szklanym, węglowym lub aramidowym przeznaczone do magazynowania wodoru pod ciśnieniem odpowiednio 263 bar i 299 bar.

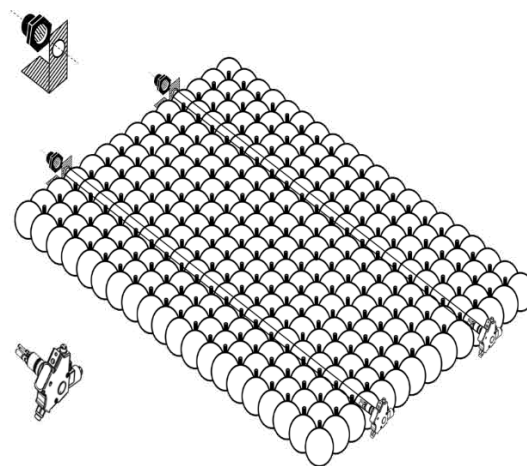
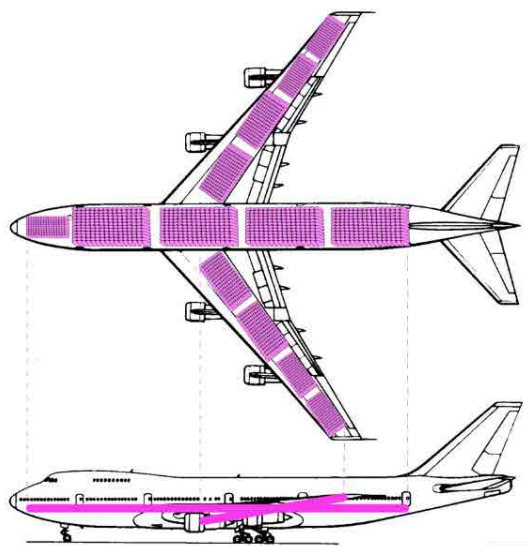
Typ trzeci, to zbiorniki wykonane z kompozytów włókna szklanego lub aramidu oraz z włókna węglowego z wkładem metalowym. Maksymalne ciśnienie wynosi odpowiednio 305 i 438 bar.

Butle typu czwartego wykonane są z włókna węglowego pokrytego warstwą polimerową. Przeznaczone są do magazynowania wodoru pod ciśnieniem powyżej 661 bar.

Typ piąty, to konstrukcja w całości kompozytowa. Zbiornik pozbawiony jest okładziny i zawiera kompozyt z włókna szklanego i węglowego, owinięty wokół składanego lub protektorowego trzpienia. Materiały kompozytowe przenoszą całe obciążenie.

UDT do wykonywania inspekcji i określania stanu technicznego zbiorników wykorzystuje techniki emisji akustycznej oraz termowizji aktywnej.

Rozwój technologii wodorowych to także ogromna szansa dla lokalnych przedsiębiorców. Bardzo ciekawą koncepcję konstrukcji zbiorników do magazynowania wodoru, przedstawiła firma z trójmiasta **Hydrogen First**. Są to zbiorniki płaskie, w kształcie pikowanego materaca, z kołkami wzmacniającymi na całej grubości zbiornika. Mogą przechowywać wodór pod ciśnieniem do 700 atmosfer (bar). Z uwagi na doskonałe właściwości adaptacyjne, zbiorniki te mogą posłużyć zarówno do magazynowania wodoru w stanie ciekłym, jak i gazowym, w motoryzacji oraz w przemyśle lotniczym.



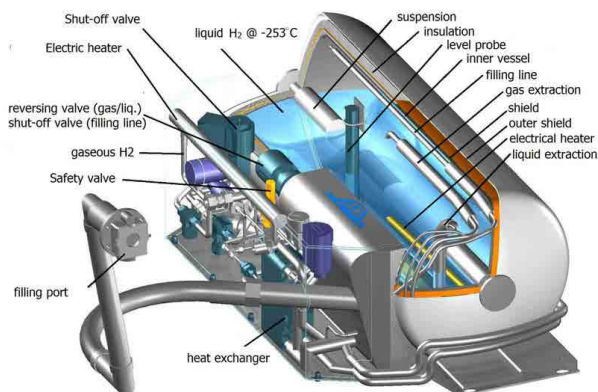
Rys. 4. Zbiornik w kształcie pikowanego materaca [2]

MAGAZYNOWANIE WODORU – SKRAPLANIE

Ciekły wodór powinien być stosowany jedynie tam, gdzie zużycie dużej ilości paliwa następuje szybko, a jego koszt jest mniej istotny niż ilość zgromadzonej energii, czyli np. w przemyśle lotniczym, morskim czy kosmicznym.

Skroplenie wodoru wymaga znacznie wyższych nakładów energii niż jego sprężenie. Dodatkowo, należy podkreślić, iż wodór w postaci skroplonej musi być przechowywany w temperaturze bliskiej zera absolutnego, tj. ok. 20 K (czyli – 253°C), co jest procesem energochłonnym i obniża efektywną energetyczność wodoru o ok. 30–40%. Dodatkowo, utrzymywanie gazu w tak niskiej temperaturze wymaga zastosowania odpowiednich izolacji i zaworów bezpieczeństwa, które znacząco zwiększają całkowity koszt tego rozwiązania. Ze względu na parowanie wodoru, na skutek zwiększenia temperatury i konieczność jego odprowadzania, aby uniknąć dużego nadciśnienia mogącego uszkodzić materiał zbiornika, metoda ta obciążona jest dużymi stratami paliwa w czasie, niezależnie od tego, czy zasilana maszyna jest właśnie wykorzystywana. Ogrzanie paliwa zachodzi przede wszystkim, ze względu na obecność przewodów paliwowych, w obszarze zbliżonym do ścian zbiornika. Z tego względu zastosowanie większych zbiorników pomaga

niwelować te efekty. Podobnie, duże straty występują podczas tankowania zbiornika, gdy paliwo musi zostać przeniesione pomiędzy dwoma dobrze izolowanymi rezerwuarami za pomocą przewodów o dużym stosunku powierzchni do objętości.



Rys. 5. Przykładowy schemat zbiornika na skroplony wodór [6]

MAGAZYNOWANIE WODORU – KRIOKOMPRESJA

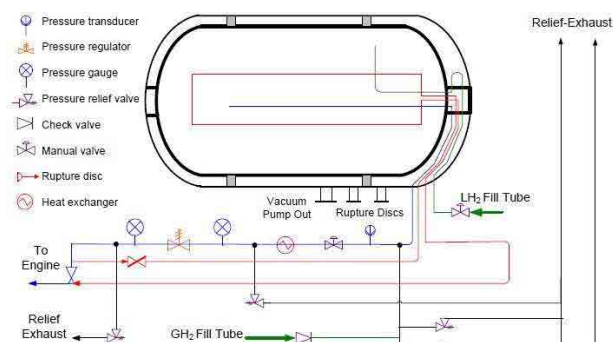
Nowa koncepcja w zakresie przechowywania wodoru w postaci ciekłej, to zbiorniki hybrydowe z kriogenicznym i dodatkowo sprężonym wodorem. W tym przypadku wodór jest przechowywany w postaci sprężonej cieczy o temperaturze i ciśnieniu wyższym niż w przypadku standardowego ciekłego wodoru. Do skroplenia sprężonego wodoru potrzebne jest mniej energii niż w przypadku ciekłego.

W zbiornikach hybrydowych obserwuje się mniej strat związanych z parowaniem wodoru niż w zbiornikach z ciekłym wodorem.

Jednym z przykładów zbiorników na kriogeniczny i sprężony wodór jest zbiornik Gen-3.

Został zbudowany z warstwy aluminium o grubości 9,5 owiniętej warstwą kompozytu z włókna węglowego o grubości 10 mm. Posiada objętość 151 l i masę 123 kg.

Zbiornik Gen-3 nominalnie jest w stanie przechowywać 10,7 kg ciekłego wodoru o ciśnieniu 1 atm albo 2,8 kg wodoru w stanie gazowym sprężonego do ciśnienia 272 atm przy temperaturze 27°C. Ten typ zbiornika zapełniony ciekłym wodorem posiada pojemność wolumetryczną równą 44,5 kg/m³ i grawimetryczną równą 7,1 % masy zbiornika. Ze względu na to, że wodór ciekły jest lekko ściśliwy, to rzeczywista pojemność jest uzależniona od warunków napełniania, a przede wszystkim ciśnienia i temperatury, jaką osiągnął wodór wypełniający zbiornik. [5]



Rys. 6. Przykładowy schemat zbiornika kriokompresyjnego [7]

MAGAZYNOWANIE W POSTACI STAŁEJ

Wysokie koszty przygotowania wodoru do przechowywania go w fizycznych magazynach czy to w postaci gazowej, czy też skroplonej i wyzwania dotyczące przygotowania odpowiednich zbiorników są powodem, dla którego dużo intensywniej badanym zagadnieniem jest magazynowanie oparte na materiałach, a więc wodoru związanego w formie ciała stałego lub cieczy.

Można wyróżnić pięć głównych typów takich magazynów:

- adsorbenty,
- ciekłe związki organiczne,
- wodorki proste/międzywęzłowe (ang. interstitial hydrides),
- wodorki złożone (np. borowodorki i glinowodorki),
- tzw. wodorki „chemiczne” (ang. chemical hydrides, np. NH₃BH₃).

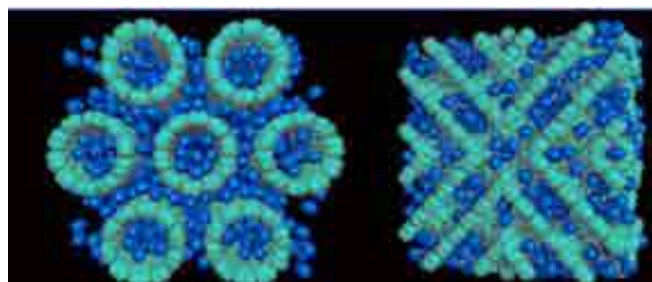
Materiały te mogą wiązać wodór za pomocą fizysorpcji (adsorbenty) lub chemisorpcji (pozostałe układy).

Przewagą pierwszej metody jest szybkość procesów adsorpcji i desorpcji, a także ich całkowita odwracalność.

Druga z nich umożliwia magazynowanie większej ilości paliwa, ale odbywa się to kosztem np. konieczności zastosowania wysokiej temperatury do przeprowadzenia desorpcji.

Powszechnie badane pod kątem fizysorpcji i chemisorpcji są materiały węglowe: węgiel aktywny, grafit, nanorurki i inne struktury niskowymiarowe. Takie materiały powstają najczęściej w wyniku spalania różnych postaci węgla, węglowodorów lub biomasy w obecności katalizatorów i czynników aktywujących (np. KOH, H₃PO₄, ZnCl₂), ale także chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. CVD).

Głównymi zaletami, które przyciągają uwagę badaczy tego typu materiałów są: niska cena, mała masa, duży stosunek powierzchni do objętości i obecność porów, ułatwiająca adsorpcję wielu cząsteczek wodoru na powierzchni. Okazuje się, że ilość wodoru, jaka może być fizycznie zaadsorbowana przez tego typu materiały jest niemal liniowo zależna od ich powierzchni właściwej. Co więcej, przy obniżonej temperaturze możliwe są do osiągnięcia wyższe gęstości zmagazynowanego wodoru niż dla skompresowanego gazu w analogicznych warunkach ciśnienia i temperatury [4].



Rys. 7. Symulacja adsorpcji wodoru przez nanostruktury węglowe – matrycę nanorurek (po lewej stronie) i materiał nanoporowaty (po prawej) [4]

MAGAZYNOWANIE W POSTACI STAŁEJ - WODORKI

Wśród materiałów bogatych w wodór, czyli zawierających wiele ich atomów w swoich wzorach chemicznych, wyróżnić można grupy takie jak: wodorki, borowodorki, glinowodorki, czy amidoborany. Warty uwagi materiałami w kontekście właśnie magazynowania wodoru są także amidoborany i glinowodorki.

Wśród bogatych w wodór materiałów, rozważany jest jeszcze jeden szczególny wodorek, a mianowicie AMONIAK, szczególnie w postaci ciekłej. Jego skroplenie i przechowywanie w tej formie nie wymaga tak niskiej temperatury i wysokiego ciśnienia jak skroplenie wodoru, przez co jest energetycznie i ekonomicznie korzystniejsze. Do tego, w przeciwieństwie do czystego wodoru, zbiorniki nie muszą być zbudowane z tak nieprzenikalnych, wielowarstwowych materiałów, dzięki czemu są lżejsze i mniejsze.

Głównym założeniem tego pomysłu jest rozkład amoniaku do wodoru i azotu, a do tego konieczne jest jednak zastosowanie odpowiednich katalizatorów.

Istnieją dziesiątki badań, których celem jest znalezienie optymalnej kombinacji katalizator-promotor-podłoże, dla której rozkład byłby najbardziej efektywny, zachodził w jak najniższej temperaturze, a dodatkowo użyte materiały miały cenę akceptowaną w użyciu komercyjnym.

Spośród katalizatorów metalicznych największym zainteresowaniem cieszą się te na bazie rutenu, m.in. z promotorami opartymi na związkach potasu, z podłożem z nanorurek węglowych, MgO lub SiO₂.

Wadą amoniaku jako potencjalnego magazynu wodoru jest niekorzystny wpływ tego związku i ewentualnych produktów ubocznych jego rozkładu na wydajność ogniw paliwowych. Z tego powodu nieodzownym elementem badań nad amoniakowymi magazynami wodoru jest skuteczne **odseparowanie paliwa wodorowego zarówno od azotu, jak i resztek amoniaku**.

Pomimo tego, że dostępne są komercyjne rozwiązania do rozdzielania mieszaniny tych gazów za pomocą tzw. adsorpcji zmiennociśnieniowej, nie są one idealnym rozwiązaniem. Ze względu na wieloetapowość procesu i różne pułapki używane do adsorpcji poszczególnych zanieczyszczeń, urządzenia te zajmują dużą objętość, a ponadto są stosunkowo drogie, co uniemożliwia ich mobilne wykorzystanie.

Drugim sposobem oddzielania wodoru, tym razem jednoetapowym, są membrany selektywne – polimerowe, ceramiczne lub meta-

liczne, które przepuszczają jedynie ten gaz. Najlepszą selektywność wykazują membrany palladowe, ale ze względu na ich koszt, brane pod uwagę są również inne rozwiązania, jak np. stopy niklu czy membrany wanadowe powlekane palladem [4].

CIEKŁE ORGANICZNE WODORKI

Odrębną grupą materiałów bogatych w wodór, są węglowodory ciekłe, tzw. ciekłe organiczne wodorki (Liquid Organic Hydrides, LOH). Z punktu widzenia magazynowania wodoru rozważa się pary związków aren-cykloalkan, np. benzen-cykloheksan lub toluen-metylocykloheksan, które mogą ulegać odwracalnemu uwodornieniu.

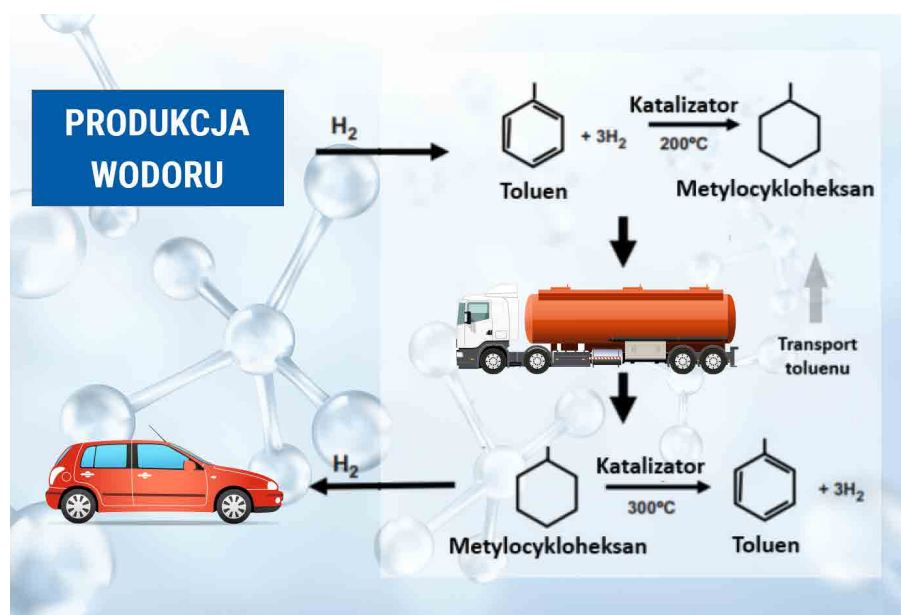
Rozważane węglowodory nasycone są związkami bogatymi w wodór, jednak w tym kontekście istotne jest przeprowadzenie reakcji uwalniania wodoru. Należy wykonać to w taki sposób, aby nie doprowadzić do całkowitej jego utraty, a jedynie do utworzenia węglodorów aromatycznych (efektywna pojemność masowa to ok. 6–8% wag.).

Niemniej, tak powstałe chemiczne magazyny wodoru mają wiele zalet – są ciekłe, nie reagują z wilgocią w powietrzu i nie wymagają utrzymywania niskich temperatur. Dodatkowo, obecnie istniejąca infrastruktura paliwowa jest przystosowana do pracy z ciekłą benzyną, a więc jej modyfikacja byłaby dużo łatwiejsza.

Zastosowanie katalizatorów metalicznych (np. platyny czy niklu) lub dwumetalicznych (jak np. Pt–Ir, Ni–Ru, Pt–Pd), osadzonych na różnego typu podłożach umożliwia endotermiczny proces odwodornienia, który byłby dodatkowo wysoko selektywny. Z drugiej strony katalizowane uwodornienie arenów jest procesem już dość dobrze znanym. Wciąż poszukiwane są takie rozwiązania, które mogłyby obniżyć wymagane temperatury, nie tylko za pomocą różnych katalizatorów, ale np. podstawiając atomy węgla w węglodorach atomami azotu.

Mechanizmy znajdujące się wewnątrz używanych dziś samochodów: pompy paliwowe, układy wtryskowe itd. są zdolne do porcjowania i przesyłania cieczy w odpowiedni sposób, co znacząco upraszcza kwestie projektowania **samochodów zasilanych wodorem**.

Jedną z branych pod uwagę opcji wykorzystania LOH jest również sam **transport wodoru** na duże odległości między producentem, a stacją tankowania za pomocą cystern używanych dotychczas w przewozie benzyny (Rys. 8). W ten sposób katalizatory i ewentualna podwyższona temperatura mogłyby być używane jedynie podczas opróżniania i napełniania całej objętości cysterny, a stacje mogłyby dystrybuować paliwo w dowolnej innej formie [4].



Rys. 8. Schemat procesu transportu wodoru przy pomocy cystern z ciekłymi organicznymi wodorkami [4]

Dość podobnym pomysłem wykorzystującym ciekłe paliwa organiczne jest magazynowanie wodoru w postaci związanej w METANOLU I KWASIE MRÓWKOWYM. Oba te związki zawierają dość dużą ilość wodoru – odpowiednio 12,6 oraz 4,4% wag., który mógłby być odwracalnie uwalniany.

Przełomowym rozwiązaniem w kwestii uwalniania wodoru z **metanolu** było użycie metaloorganicznych kompleksów rutenu (m.in. $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)_2)$) w roztworze wodnym NaOH lub KOH. W przeciwieństwie do standardowego reformingu parowego, do wytworzenia wodoru nie jest potrzebne użycie podwyższonego ciśnienia i temperatury powyżej 250°C, a reakcja dehydrogenacji zachodzi w tych warunkach poniżej 100°C w standardowym ciśnieniu otoczenia. Wydzielony gaz składa się jednak z H_2 i CO_2 w molowym stosunku 3:1.

Rozkład drugiego z paliw – **kwasu mrówkowego** zachodzić może z kolei na dwa sposoby: prowadząc do powstania dwutlenku węgla i wodoru lub wody i tlenku węgla. Używając odpowiedniego katalizatora, możliwe jest wymuszenie przebiegu zgodnego jedynie z pierwszą z tych ścieżek. Co więcej, tego typu dehydrogenacja może zachodzić w temperaturze rzędu 40°C, co stanowi ogromną zaletę magazynów opartych na kwasie mrówkowym. Jednym z przykładów przetestowanych w ogniach paliwowych jest układ $\text{HCOOH}/\text{N}(\text{CH}_3)_3$ z różnego typu katalizatorami metaloorganicznymi na bazie rutenu np. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, gdzie stopień konwersji przekracza 90%.

Niestety dodatek katalizatorów i dodatkowych substratów reakcji obniża znacząco pojemności tego typu układów, co obecnie wyklucza HCOOH z grona potencjalnych chemicznych magazynów H_2 [4].

OBIEKTY GEOLOGICZNE

Jednym z najbardziej obiecujących sposobów magazynowania ogromnych ilości wodoru są kawerny solne, wyeksploatowane złoża ropy i gazu, jak również zawodnione struktury porowate. Od kilkudziesięciu lat jest on skutecznie i bezpiecznie magazynowany jest m.in. w Teesside w Wielkiej Brytanii oraz w pobliżu Zatoki Meksykańskiej w Teksasie (tabela 1).

Tabela 1. Kawerny solne do magazynowania wodoru w Stanach Zjednoczonych i Wielkiej Brytanii [8]

Geologia / Geology	Clemens (USA)	Moss Bluff (USA)	Teesside (UK)
Operator / Operator	wysad solny / domal salt	wysad solny / domal salt	złożo pokładowe / bedded salt
Magazynowany płyn / Stored fluid	Conoco Philips	Praxair	Sabir Petroleum
Data powstania [rok] / Commissioned [year]	wodór / hydrogen	wodór / hydrogen	wodór / hydrogen
Objętość [m^3] / Volume [m^3]	1983	2007	~1972
Głębokość [m] / Reference depth [m]	580 000	566 000	3 x 70 000
Zakres ciśnienia [bar] / Pressure range [bar]	930	>822	350
Zakres ciśnienia [bar] / Pressure range [bar]	70-135	55-152	~45
Możliwa pojemność gazu właściwego [mln kg] Possible working gas capacity H_2 Mio [kg]	2,56	3,72	0,83

Wśród obiektów geologicznych dostępnych w Polsce możemy wyróżnić szczególnie: kawerny solne oraz wyeksploatowane złoża gazu.

Kawerny solne

Kawerny solne to obiekty powstające w wysadach solnych poprzez wylugowanie z nich soli.

Na pierwszy rzut oka mają one same zalety, głównie ze względu na odpowiednią szczelność, a jedyną drogą możliwych wpływów wodoru jest odwiert. Ponieważ nie są to obiekty porowate, ich wydajności załadowania/oddawania wodoru są bardzo wysokie. Można w nich tworzyć mieszanki wodoru z metanem w dokładnie zaplanowanych proporcjach.

Mają one jednak również wady, do których należą: duże koszty ługowania kawern, znaczne zużycie słodkiej wody do ich wypłukiwania oraz konieczność utylizacji powstałych przy ich budowie solanek. To premiuje lokalizację budowy w pobliżu morza i koncepcję oddawania tam solanek (co jednak budzi duże wątpliwości ekologów).

Rozmieszczenie wysadów solnych na terenie kraju jednoznacznie warunkuje miejsca budowy tego typu magazynów, jednak lokalizacje te mogą nie być optymalne w kontekście transportu zmagazynowanego wodoru (mając na uwadze koszty budowy sieci gazociągów i późniejszego przesyłania gazu) [9].

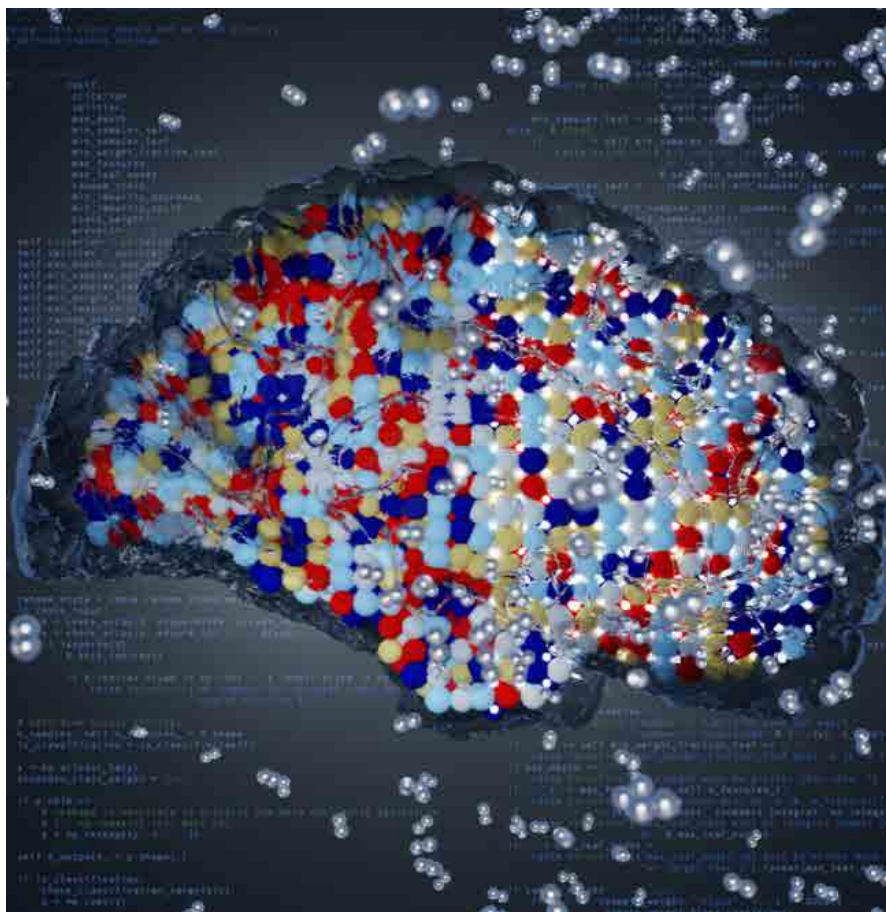
Wyeksplotowane złoża gazu

Do zalet tych obiektów geologicznych można zaliczyć: znane położenie, w znacznej części gotową infrastrukturę napowierzchniową, znaną objętość i ciśnienie początkowe gazu ziemnego. Wiadomo również, że to złożo było szczelne dla metanu. Do wad należy: mniejsza elastyczność w wielkości zatłaczania i pobierania gazu. Jeśli magazyn ma być równocześnie mieszalnikiem wodoru z gazem ziemnym to proces mieszania będzie przebiegał na powierzchni.

Jeśli taki obiekt ma być dostosowany do magazynowania wodoru, konieczne jest zweryfikowanie szczelności odwiertów dla wodoru oraz odporności skał uszczelniających.

Wodór może wchodzić w reakcje z różnymi minerałami, dlatego trzeba przeprowadzić kompleksowe badania jego wpływu na przestrzeń porową. Dodatkowym elementem są możliwe reakcje mikrobiologiczne związane z obecnością bakterii. Do tego dochodzi analiza sorpcji. Każdy potencjalny magazyn wodoru w wyeksplotowanym złożu gazowym musi zostać poddany kompleksowym badaniom petrofizycznym, petrograficznym, geochemicznym i mikrobiologicznym [9].

CO DALEJ Z MAGAZYNOWANIEM WODORU?



Oczywiste jest, że uwolnienie potencjału wodoru w zakresie tworzenia prawdziwie zdekarbonizowanych społeczeństw i gospodarek będzie zależał od określenia najbardziej odpowiedniej metody przechowywania dla każdego zastosowania. Nie chodzi tylko o możliwości techniczne – każde podejście musi być ekonomicznie opłacalne. Przedstawione powyżej metody magazynowania są znane i stosowane w przemyśle od wielu lat.

Doskonale wiemy, że nauka nie stoi w miejscu: w ostatnim czasie zespół międzynarodowych naukowców z Lancaster University w Wielkiej Brytanii odkrył nowy materiał wykonany z wodoru manganu, który może przechowywać czterokrotnie więcej wodoru w tej samej objętości, co obecne technologie ogniw paliwowych. Nie wymaga również zewnętrznego ogrzewania i chłodzenia. Chociaż badania koncentrowały się na samochodach napędzanych wodorem, implikacje tego odkrycia mogą ostatecznie pójść dalej, aby pomóc w otwarciu masowego rynku wodoru.

Inny zespół, wchodzący w skład Sandia National Laboratories złożony z naukowców zajmujących się materiałami i informatykami wraz z kilkoma międzynarodowymi współpracownikami spędził ponad rok na tworzeniu 12 nowych stopów i modelowaniu setek innych. Pokazują one jak uczenie maszynowe może pomóc przyspieszyć przyszłość energii wodnorodowej, ułatwiając jej stworzenie infrastruktury wodorowej dla konsumentów.

Jaką rolę może odegrać wodór w mikście energetycznym? Czy przyczyni się do poprawy jakości życia na naszej planecie? Jak wygląda infrastruktura przesyłowa w Polsce? Po odpowiedzi na nurtujące pytania zapraszamy Państwa do lektury kolejnych numerów biuletynu UDT „INSPEKTOR”.

Literatura:

1. www.bep-sa.pl/aktualnosci/chiyodas-spera-hydrogen-technology.html [dostęp: 10.03.22]
2. www.hydrogen-first.com/hydrogen/ [dostęp: 10.03.22].
3. www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage [dostęp: 10.03.22].
4. Starobrat A., *Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne. Rozprawa doktorska*, Warszawa 2020.
5. Szymak P., *Metody magazynowania wodoru w platformach podwodnych*. „Logistyka” 3/2011.
6. www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-cryogenic-hydrogen-tank-source-Linde-R_fig10_347521265 [dostęp: 10.03.22].
7. www.researchgate.net/figure/Design-schematic-of-the-LLNL-Gen-3-cryo-compressed-H2-storage-tank-system-AHL_fig1_268743033/ [dostęp: 10.03.22].
8. Tarkowski R., *Wybrane aspekty podziemnego magazynowania wodoru*. „Przegląd Geologiczny”, vol. 65, nr 5, 2017.
9. Such P., *Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych*, „Nafta-Gaz” 2020, nr 11, s. 794–798.