

Rodzaje zanieczyszczeń i sposoby oczyszczania wodoru magazynowanego w kawernach solnych w aspekcie zastosowania go w urządzeniach wytwarzających energię

Types of impurities and methods of purifying hydrogen stored in salt caverns in terms of application to energy generating devices

Andrzej Janocha

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule dokonano skondensowanego przeglądu literatury na temat podziemnych magazynów gazu (PMG) w kawernach solnych. Przedstawiono analizę możliwości powstawania zanieczyszczeń podczas magazynowania wodoru w kawernach solnych. Część zanieczyszczeń może powstać w początkowej fazie oddawania komory solnej do użytkowania i napełniania, a część – w związku z zachodzącymi procesami chemicznymi i mikrobiologicznymi w trakcie użytkowania kawerny i jej wyposażenia. Wcześniejsze badania wykonane przez Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy w kawernach magazynujących gaz ziemny wykazały obecność pyłów i składników kwaśnych. Oznacza to, że podobnych zagrożeń można się spodziewać przy magazynowaniu wodoru w kawernach solnych. W trakcie prowadzenia prac wiertniczych, a następnie w procesie ługowania komory solnej mogą pozostać w niej składniki, które przez pewien czas mogą generować zanieczyszczenia. Źródłem zanieczyszczeń może być woda słodka używana do ługowania kawerny. Często stosowana jest woda rzeczna (lub ściekowa), która jest tylko filtrowana w celu usunięcia cząstek stałych. Mechanizmy zanieczyszczenia gazowego kawern solnych są także wywoływane obecnością wprowadzonych tam bakterii. Żyją one w komorze solnej na dnie i w obecności siarczanów i węglanów pobierają wodór, wytwarzając H₂S i/lub metan. W kolejnej części artykułu wyszczególniono wymagania czystości i zawilgocenia wodoru przerabianego na energię elektryczną: bardzo rygorystyczne wymagania w przypadku ogniw paliwowych i dużo łagodniejsze w przypadku turbin. Następnie przedstawiono oryginalne badania i obliczenia symulacyjne procesu osuszania wodoru z zastosowaniem instalacji glikolowej z wykorzystaniem programu ChemCAD. Uzyskano osuszenie wodoru z zawartością wody na poziomie 0,00048% mol. W końcowej części artykułu dokonano syntetycznego przeglądu technologii oczyszczania wodoru. Wyszczególniono kilka grup metod oczyszczania wodoru. Pierwsza technologia jest oparta na adsorpcji zmiennociśnieniowej gazów PSA. Technologia separacji kriogenicznej nie w pełni pozwala na bezpośrednie wykorzystanie produktu wodorowego do ogniw paliwowych. Trzecią grupą technologii oczyszczania wodoru jest zastosowanie różnych typów membran, z których tylko część pozwala na uzyskanie bardzo wysokiej jakości wodoru. Na otrzymanie najwyższego stopnia czystości wodoru (6N) pozwala technologia elektrochemicznego oczyszczania. System ten oparty jest na membranie do wymiany protonów (PEM-EHP).

Słowa kluczowe: magazynowanie wodoru w kawernach, zanieczyszczenia wodoru, oczyszczanie wodoru.

ABSTRACT: The article presents a condensed literature review on underground gas storage (UGS) in salt caverns. An analysis of the possibility of formation of pollution during hydrogen storage in salt caverns is presented. Some of the contaminants may appear in the initial phase of cavern completion and filling, and some due to the ongoing chemical and microbiological processes during the use of the cavern and its equipment operation. Earlier research carried out by the Oil and Gas Institute – National Research Institute in the caverns storing natural gas showed the presence of dust and acid components. This means that similar hazards can be expected when storing hydrogen in salt caverns. During the drilling operation and then in the salt chamber leaching process, components may remain in it, which may generate contamination for some time. The source of contamination may be the freshwater used to leach the cavern. Often, this is river (or sewage) water that is only filtered from solid particles. The mechanisms of gas pollution of salt caverns are also caused by the presence of bacteria introduced there. They live in a salt cavern at the bottom and in the presence of sulphates and carbonates they take up hydrogen, producing H₂S and/or methane. The next part of the article lists the requirements for the purity and moisture of hydrogen converted into electricity: very stringent requirements for fuel cells and much milder requirements for turbines. Then, original tests and simulation calculations of the hydrogen drying process were carried out with the use of a glycol installation with the use of the ChemCAD program. Hydrogen was dried with a water content of 0.00048 mol%. At the end of the article, a synthetic

Autor do korespondencji: A. Janocha, e-mail: andrzej.janocha@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 21.12.2021 r. Zatwierdzono do druku: 29.03.2022 r.

review of the hydrogen purification technology is made. Several groups of hydrogen purification methods have been specified. The PSA technology is based on gas adsorption. The cryogenic separation technology does not fully allow the direct use of the hydrogen product in fuel cells. The third group of hydrogen purification technologies is the use of various types of membranes, only some of which allow for obtaining very high-quality hydrogen. The electrochemical purification technology allows to obtain the highest degree of hydrogen purity (6N). The system is based on a proton exchange membrane (PEM-EHP).

Key words: hydrogen storage in caverns, hydrogen impurities, hydrogen purification.

Wstęp

Technika magazynowania ropy naftowej i ciekłych węglowodorów w ługowniczych kawernach solnych została opatentowana w 1916 roku w Niemczech, rozwinięta teoretycznie w Kanadzie w latach 40. XX wieku, a po raz pierwszy zastosowana w latach 50. w USA i Wielkiej Brytanii (Kunstman et al., 2009). Dzisiaj na świecie działa blisko tysiąc kawern solnych do magazynowania substancji ciekłych i gazowych.

Głębokości wytworzonych kawern solnych są zróżnicowane i mieszczą się w przedziale 400–2000 m (Filar et al., 2021). Symulacyjne badania modelowe wskazują, że eksploatacja komory solnej będzie najbardziej efektywna w przypadku posadowienia jej na głębokości 900 m (Majkrzak, 2020). W porównaniu z wyeksploatowanymi złożami ropy naftowej i gazu kawerny solne mają zalety polegające na niższych wymaganiach dotyczących gazu buforowego w celu uniknięcia pęknięcia skały, a także na dużej zdolności uszczelniania soli kamiennej. Kawerny solne są również bardziej elastycznym rozwiązaniem, ponieważ mogą zapewnić wysokie szybkości wtłaczania i wytlaczania wodoru (Tarkowski, 2017). W celu zapewnienia bezpiecznego składowania minimalna grubość ściany wiszącej w kawernie solnej powinna wynosić 75% średnicy kawerny, natomiast w przypadku ściany dennej odsetek ten jest zmniejszony do 20% (Bellini, 2020).

Magazyny gazu w trakcie pierwszego napełniania są opróżniane z solanki, a następnie pracują w określonych granicach zmiennego ciśnienia gazu. W większości przeznaczone są do przechowywania gazu ziemnego, ale także sprężonego powietrza (jako magazyny energii dla elektrowni szczytowych), dwutlenku węgla oraz wodoru (mieszanin gazowych zawierających wodór).

O ile technika wykorzystywania kawern solnych do magazynowania gazu ziemnego jest już nieźle poznana, to znacznie mniej doświadczeń dotyczy przechowywania w tych obiektach wodoru o wysokim stężeniu. Obecnie istnieją trzy lokalizacje działających kawern solnych, w których zawartość wodoru wynosi około 95% (Teesside w Wielkiej Brytanii, Clemens i Moss Bluff w USA). W ostatnim czasie budowane, projektowane i planowane są kolejne takie obiekty na świecie (Caglayan et al., 2020; Kuypers, 2020), także w Polsce (Tarkowski i Czapowski, 2018). W trakcie analiz podkreśla się takie zalety jak bardzo

wysokie wydajności zatłaczania/oddawania wodoru (Such, 2020) oraz brak lub niewielki stopień oddziaływań chemicznych pomiędzy wodorem a solą (Budak i Szpunar, 2020). Nowe dane ujawniają, że zachowanie wodoru w kawernach jest bardziej skomplikowane niż oczekiwano, głównie ze względu na jego wysoką mobilność i lekkość, które powodują nietrywialne efekty hydrodynamiczne oraz ze względu na jego wysoką reaktywność w obecności mikroorganizmów, która powoduje jego utratę i tworzenie zanieczyszczeń (Panfilov, 2016).

Nadwyżki okresowe zielonej energii elektrycznej mogą być przekształcane w wodór, magazynowany następnie w kawernach solnych. Duża pojemność magazynowa kawern solnych, w zestawieniu z zastosowaniem wysokich ciśnień gazu oraz możliwością szybkiego dostępu do zgromadzonych zapasów, może być cennym atrybutem tej metody przechowywania wodoru (Bünger et al., 2016). W okresie większego zapotrzebowania na prąd zmagazynowany wodór może być powrotnie przekształcany na energię elektryczną w ogniach paliwowych lub turbinach.

Zanieczyszczenia wodoru

W trakcie prowadzenia prac wiertniczych, a następnie procesu ługowania komory solnej pozostają w niej składniki, które przez pewien czas (już po uruchomieniu kawerny) mogą tworzyć zanieczyszczenia gazowe (CO₂). Podobnie źródłem zanieczyszczeń wodoru mogą być pozostałości gazów używanych do badań hermetyczności rur kolumny techniczno-eksploatacyjnej (hel) oraz do badań szczelności kawerny i cementowania (azot). Możliwym źródłem zanieczyszczeń wodoru (o silnych właściwościach redukcyjnych) mogą być domieszki piasku anhydrytowego i wtrącenia solne K-Mg w ścianie kawerny (Tarkowski, 2017; Cyran, 2020), a także bakterie i związane z ich obecnością produkty mikrobiologiczne, na przykład H₂S (Staniszewska et al., 2017).

Ze względu na występowanie wymienionych czynników mogących zanieczyścić wodór odbierany z kawern solnych, zwłaszcza w pierwszych latach eksploatacji, konieczny będzie precyzyjny monitoring oraz zastosowanie metod ich eliminacji, dostosowanych poziomem oczyszczania do parametrów ogniwo paliwowych i turbin.

Przez analogię do zanieczyszczeń magazynowanego w kawernach gazu ziemnego można przewidywać rodzaje zanieczyszczeń wodoru.

Do oceny tych zanieczyszczeń posłużono się parametrami glikolu, który stosowany był do osuszania gazu wychodzącego z kawerny solnej przez trzy sezony. W tym wypadku potraktowano glikol (trietylenoglikol – TEG) jak ciecz pochłaniającą zanieczyszczenia z gazu.

W tabeli 1 zestawiono przykładowe wyniki wybranych oznaczeń glikolu TEG (niepublikowane badania INiG – PIB) pochodzącego z instalacji osuszania gazu wraz z dopuszczalnymi ich wartościami opisywanymi w literaturze (Kohl i Nielsen, 1997).

Tabela 1. Wyniki wybranych oznaczeń glikolu TEG pochodzącego z instalacji osuszania gazu wraz z zalecanymi (Kohl i Nielsen, 1997) ich wartościami

Table 1. Results of selected TEG-derived glycol determinations from the gas drying installation with their recommended (Kohl, Nielsen, 1997) values

Oznaczenia	Wartość	
	zalecana	oznaczona
pH	7–8,5	5,75
Gęstość [kg/dm ³] (w temp. 20°C)	1,124–1,226	1,222
Ciała stałe	<200 mg/dm ³	200 mg/dm ³
Kwasowość	<0,1 g/hl	1,2 g/hl
Koncentracja	99%	97,6%
Popiół	<0,01%	0,02%
Siarka	ślady	160 mg/dm ³

Jak wynika z tego zestawienia (tabela 1), wartość żadnego z podanych parametrów nie należała do zakresu dopuszczalnego. Ciemny kolor próbki TEG spowodowany jest głównie rozpuszczoną w niej siarką, a w pewnym stopniu także degradacją łańcucha trójetylenoglikolu i jego polimeryzacją, której sprzyja obecność siarki i niskie pH. Zjawiska pojawiania się niskiej kwasowości TEG występują, jeśli w osuszonym gazie obecne są składniki kwaśne (siarkowodor, dwutlenek węgla), nawet w niewielkich ilościach. Składniki te dobrze rozpuszczają się w glikolach (dużo lepiej niż metan) i są w nich absorbowane. Jednocześnie każde uzupełnienie płynu obiegowego świeżym glikolem (mającym wcześniejszy kontakt z powietrzem) wprowadza do niego czynnik utleniający, powodujący przekształcenie się siarkowodoru w siarkę, która jest dobrze rozpuszczalna w stężonym glikolu. Innym zjawiskiem, w wyniku którego także może pojawiać się czynnik utleniający, jest przegrzewanie TEG w regeneratorsze (powyżej 205°C) i jego częściowy rozkład (degradacja) z wydzieleniem kwasów organicznych. Długotrwała eksploatacja w takich warunkach doprowadza powoli do naruszenia wewnętrznych powierzchni

stalowych instalacji i tworzenia się na nich siarczków i tlenków żelaza. Bardzo wysoka kwasowość glikolu będzie powodowała wzmocnienie procesów korozyjnych w instalacji, częściowo w wyniku rozpuszczenia się w nim siarki. Pojęcie koncentracji glikolu rozumiane i wyliczane jako różnica pomiędzy 100% a zawartością wody, może również nie odpowiadać rzeczywistej zawartości TEG w cieczy. Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 1 INiG – PIB zalecił usunąć rdzę z instalacji, wymienić cały glikol z układu oraz kontrolować jego pH, stabilizując je na poziomie 7,8 (±0,3). Porównując wartości analizy TEG pod kątem możliwych zanieczyszczeń w gazie wychodzącym z kawerny, należy zwrócić uwagę na zawartość pyłów i składników kwaśnych. Oznacza to, że podobnych zagrożeń można się spodziewać przy magazynowaniu wodoru w kawernach solnych.

Źródłem zanieczyszczeń może być woda słodka stosowana do ługowania kawerny. Często wykorzystuje się wodę rzeczną (lub ściekową), która jest tylko filtrowana w celu usunięcia cząstek stałych.

Mechanizmy zanieczyszczenia gazowego kawern solnych są spowodowane także obecnością bakterii. Żyją one w studziencie na dnie i w obecności siarczanów i węglanów pobierają wodór, wytwarzając H₂S i/lub metan (Panfilov, 2016). Dowodem na to może być fakt, że w następnych cyklach eksploatacji badanej kawerny, po zrealizowaniu zaleceń wynikłych z analiz oraz dodatkowo zastosowaniu interwencji mikrobiologicznej, dotychczasowe problemy występowały w następnych latach ze znacznie mniejszą intensywnością. W INiG – PIB prowadzono przez kilka lat także monitoring mikrobiologiczny w kilku komorach solnych magazynujących gaz ziemny. Materiał badawczy stanowiły solanki złożowe, próbki soli z osadem wgłębnym, gaz ziemny deponowany w kawernach oraz gaz zatłaczany do magazynu. Badania wykazały obecność siarkowodoru i siarczków w solankach, szczególnie w początkowym etapie monitoringu. Podwyższonej zawartości H₂S w solankach i magazynowanym gazie ziemnym towarzyszyła obecność bakterii beztlenowych. Należały do nich bakterie z grupy SRB (ang. *sulfate-reducing bacteria*), wyizolowane w początkowym etapie badań, oraz bakterie redukujące siarczyny, z rodzaju *Clostridium* (Turkiewicz et al., 2013b).

W ramach badań biomonitoringowych wykonuje się: (i) badania mikrobiologiczne (metoda ilościowa, metoda seryjnych rozcieńczeń i metoda sekwencjonowania) wód złożowych skoncentrowane na obecności SRB (bakterie redukujące siarczyny), zdolnych do produkcji H₂S w zbiorniku, (ii) badania mikrobiologiczne (metoda jakościowa i sekwencjonowanie) wód formacyjnych na obecność bakterii utleniających siarkowodor i zredukowanych związków siarki, (iii) analizy składu chemicznego gazu i siarkowodoru w wodach złożowych (Turkiewicz et al., 2021).

Spośród przebadanych 15 próbek solanki tylko w jednej stwierdzono procesy bioredukcyjne zachodzące z udziałem bakterii redukujących siarczany. Natomiast bakterie redukujące siarczyny wyizolowano z pięciu próbek. W następnych latach nie odnotowano bakterii z grupy SRB, a liczba bakterii redukujących siarczyny w badanych solankach była bardzo niska. Oprócz bakterii uczestniczących w przemianach związków siarki oznaczono ogólną liczbę bakterii aerobowych (tlenowców) i anaerobowych (beztlenowców). Bakterie aerobowe wystąpiły w 54,5% przebadanych próbek (wartość najwyższa: 100 jtk/g w analizach soli z osadem w jednej z komór). Bakterie anaerobowe wystąpiły w 63,6% próbek (wartość najwyższa: 300 jtk/ml). Zdecydowanie najwyższe zawartości siarkowodoru i siarczków odnotowano w początkowych seriach badań na obiekcie magazynowania gazu (Turkiewicz et al., 2013a).

Ze względu na krytyczny wpływ metabolizmu bakterii na czystość zmagazynowanego wodoru zaleceniem ogólnym jest analiza odpowiednich cech mikrobiologicznych każdego miejsca kawern w celu stworzenia dobrego systemu monitorowania potencjalnych mikrobiologicznych skutków ubocznych (Dopffel et al., 2021).

Możliwym źródłem zanieczyszczeń wodoru (o silnych właściwościach redukcyjnych) mogą być domieszki piasku anhydrytowego i wtrącenia solne K-Mg w ścianie kawerny, mogące generować nowe związki chemiczne (w tym CO₂, H₂S, CH₄), oraz pozostałości gazów używanych do badań hermetyczności rur kolumny techniczno-eksploatacyjnej (hel, azot). Pierwsze napełnianie kawerny wodorem należałoby prowadzić etapami, sprawdzając każdorazowo poziom jego zanieczyszczeń, dążąc do uzyskania jego sterylności. Jeśli kawerna będzie starannie napełniana wodorem o wysokiej czystości, np. z elektrolizy, to przy wytlaczaniu możliwe będzie uzyskanie wysokiej jakości produktu.

Wymagania czystości wodoru dla ogniw paliwowych i turbin

W ogniwach paliwowych stacjonarnych, jak i stosowanych w pojazdach (PEM) reakcje zachodzą w obecności katalizatorów, które wymagają bardzo wysokiej czystości wodoru. Szczegółowe wymagania jakościowe dotyczące wodoru do zasilania polimerowych ogniw paliwowych (PEM) określone są w normie ISO 14687:2019. Czystość wodoru powinna wynosić 99,97% mol, całkowita zawartość

zanieczyszczeń nie może przekraczać 300 µmol/mol, w tym ilość wody musi być poniżej 5 µmol/mol.

Limity zawartości wybranych komponentów paliwa wodorowego dla pojazdów wynoszą:

C1	<100 µmol/mol;
tlen	<5 µmol/mol;
gazy szlachetne	<600 µmol/mol;
azot	<300 µmol/mol;
CO ₂	<2 µmol/mol;
CO	<0,2 µmol/mol;
związki siarki	<0,004 µmol/mol;
formaldehyd	<0,2 µmol/mol;
kwask mrówkowy	<0,2 µmol/mol;
amoniak	<0,1 µmol/mol;
fluorowcopolochodne	<0,5 µmol/mol;
cząstki stałe	<1 mg/kg.

To bardzo wygórowane wymagania, ale komórki ogniwa paliwowych są delikatne i praca w niewłaściwych warunkach może doprowadzić do bardzo szybkiego ich uszkodzenia. Oznacza to, że zarówno temperatura, ciśnienie, zanieczyszczenia, jak i wilgotność gazu zasilającego stronę anodową (wodór) i katodową (tlen z powietrza) powinny przyjmować wartości w ściśle określonych granicach.

System wytwarzania mocy oparty na ogniwie paliwowym typu PEM wymaga łączenia w całość wielu komponentów dla uzyskania efektywnej pracy w różnych warunkach. Taki system musi być zbudowany w otoczeniu ogniwa paliwowego w celu zasilania go w paliwo i utleniacz odpowiedniej jakości oraz usuwania zużytych substratów i ciepła (Małek i Wendeker, 2010).

Wpływ poszczególnych zanieczyszczeń na ogniwa opisali obszernie w swoich publikacjach Braxenholm (2016) oraz Kukulska-Zajac i Holewa-Rataj (2021). W tabeli 2

Tabela 2. Skutki działania wybranych zanieczyszczeń na system związany z ogniwami paliwowymi

Table 2. Effects of selected impurities on the fuel cell system

Zanieczyszczenie	Zbiornik wodoru	Wydajność procesu	Katalizator (element ogniwa)	Uwagi
Woda	×	×		Tworzenie się lodu, korozja, niechciany transport jonów I i II grupy
Tlen	×	×	×	Utrudnianie dostępu wodoru, wpływ na anodę
Hel, argon, azot		×		Rozcieńczanie wodoru, zaburzenie sterowania
CO ₂	×	×		Korozja, rozcieńczanie
Związki siarki	×	×	×	Blokowanie wodoru, korozja
Aerozole, cząstki stałe		×		Blokowanie wodoru, zaburzenie sterowania

w skondensowanej formie zestawiono skutki działania wybranych zanieczyszczeń na system związany z ogniwami paliwowymi.

Turbiny

Wymagania dotyczące czystości wodoru dla turbin gazowych są znacznie mniej restrykcyjne niż dla niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Nie ma wprawdzie obecnie ustalonych norm dla gazów zasilających turbiny gazowe (niektórzy producenci sami określają swoje standardy), natomiast istnieją normy ustalające poziom emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z turbin (Dyrektywa 2015/2193). Dopuszczalne wielkości emisji z nowych turbin zasilanych wodorem zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Dopuszczalne wielkości emisji z nowych turbin zasilanych wodorem

Table 3. Emission limit values for new hydrogen-powered turbines

Zanieczyszczenie	Paliwa gazowe inne niż gaz ziemny [mg/Nm ³]
SO ₂	15
NO _x	75
Pył	–

Dla porównania obecne przepisy EPA (Agencja Ochrony Środowiska w USA) dotyczące emisji NO_x dla turbin gazowych wynoszą 30 ppm (Therkelsen et al., 2009).

Wodór jako paliwo do turbiny gazowej może być wykorzystywany na dwa zasadnicze sposoby:

- spalanie w czystym tlenie (który jest produktem ubocznym wytwarzania wodoru, np. w elektrolizerze);
- zastosowanie klasycznej turbiny gazowej pracującej w obiegu otwartym, pobierającej z otoczenia powietrze do spalania i odprowadzającej do otoczenia spalinę.

W pierwszym przypadku mamy do czynienia z zamkniętym obiegiem termodynamicznym, z okresowym odprowadzaniem powstającej wody do otoczenia. W drugim przypadku można realizować instalacje oparte na obecnie rozwijanych turbinach gazowych, prowadząc ich ewolucję od współspalania wodoru z niewielkim udziałem energetycznym aż do spalania czystego wodoru w powietrzu (Raport, 2020). W strumieniu spalin pojawiają się w tej sytuacji produkty spalania paliwa węglowodorowego z dwutlenkiem węgla oraz dodatkowa ilość pary wodnej. W przypadku spalania czystego wodoru teoretycznie jedynym produktem utleniania paliwa staje się para wodna, a spalinę są w zasadzie wolne od CO₂. Większość producentów turbin gazowych deklaruje zdolność do wytwarzania maszyn mających możliwość współspalania wodoru

z gazem ziemnym w okresie najbliższych kilku lat, a w dalszej perspektywie – zdolność do przygotowania rozwiązań umożliwiających podjęcie produkcji turbin spalających czysty wodór. Problemy techniczne związane z adaptacją współcześnie budowanych turbin gazowych do wykorzystania wodoru w roli paliwa związane są z istotnie odmiennymi jego własnościami w stosunku do klasycznie używanych paliw. Spalanie wodoru może generować większe emisje tlenków azotu. NO_x powstaje, gdy powietrze jest ogrzewane do wysokiej temperatury i azot z tlenem w powietrzu zaczynają ze sobą reagować (emisje NO_x rosną wykładniczo wraz z temperaturą, a wodór w turbinach znacząco tę temperaturę podwyższa) (Douglas, 2022). N₂O (główny składnik NO_x) jest gazem około 310 razy bardziej wywołującym efekt cieplarniany niż dwutlenek węgla. Tlenki azotu (NO_x) są globalnym zagrożeniem ekologicznym. Na niektórych obszarach w USA, takich jak Kalifornia, gdzie występują problemy z jakością powietrza, emisja tlenków azotu może wynosić zaledwie 3 ppm. Urządzenia o najwyższej sprawności cieplnej na świecie, turbiny gazowe o cyklu łączonym, gdzie paliwem nawet w 90% jest wodór, są obecnie przeprojektowywane, jednak zastosowane do tej pory metody redukcji emisji NO_x sprowadziły wartość tego wskaźnika do niewiele poniżej 400 mg/Nm³. Dostępne obecnie technologie spalania wodoru nie dają takiej redukcji z powodu zbyt wysokiej temperatury płomienia.

Czystość paliwa jest czynnikiem warunkującym poprawną pracę turbin gazowych, szczególnie wyposażonych w niskoemisyjne systemy spalania. W paliwach gazowych zasilających turbiny wyposażone w takie systemy spalania z reguły wymaga się absolutnego braku cząstek stałych oraz kropelek cieczy. Podobne wymagania powinny odnosić się do wodoru. W praktyce można stwierdzić, że wymagania dotyczące czystości wodoru dla turbin gazowych są jednak znacząco mniej

Tabela 4. Wymagania odnośnie jakości wodoru dla turbin gazowych jednego z wiodących dostawców (Goldmeer et al., 2022), porównanie z wymogami ISO – dla samochodów z ogniwami paliwowymi

Table 4. Hydrogen quality requirements for gas turbines of one of the leading suppliers (Goldmeer et al., 2022), compared with ISO requirements – for cars with fuel cells

Specyfikacja dla wodoru	Standard dla turbin gazowych	ISO 14687-2:2012 dla mobilności wodorowej [ppm]
Węglowodory ogółem	nielimitowane	2
Dwutlenek węgla	4% (40 000 ppm)	2
Związki siarki	0,5% (5000 ppm)	0,004
Formaldehyd	bez specyfikacji	0,01
Kwas mrówkowy	bez specyfikacji	0,2
Amoniak	bez specyfikacji	0,1

restrykcyjne niż w przypadku ogniw paliwowych. Przykładem są wymagania stawiane w tym zakresie przez jednego z kluczowych wytwórców turbin gazowych (Raport, 2020). Porównania wymogów dla turbin gazowych tego producenta z wymaganiami normy ISO-14867-2:2012 dokonano w tabeli 4.

Skala zapotrzebowania na wodór w turbinach gazowych stanowi jedno z istotnych wyzwań przy dzisiejszym stanie techniki (zdolnościach wytwórczych obecnie produkowanych elektrolizerów).

Osuszanie wodoru

Osuszanie w niskoskalowej produkcji wodoru najczęściej odbywa się metodami adsorpcyjnymi. Dla osiągnięcia większych wydajności, podobnie jak w przypadku gazu ziemnego, niezawodne wydaje się stosowanie absorpcyjnego procesu osuszania z wykorzystaniem glikoli. W tym artykule przeanalizowano to na przykładzie glikolu trietylenowego (TEG).

Jako bazę do symulacji procesu osuszania wodoru z wykorzystaniem programu ChemCAD przyjęto zaproponowany schemat przedstawiony na rysunku 1.

Do obliczeń wyjściowych przyjęto wydajność 10 m³/min wodoru o zawartości 0,2% mol wody, ciśnieniu 60 bar i temperaturze około 30°C. Założona wydajność jest (w sensie ekonomicznym) jedną z najniższych wartości stosowanych do instalacji osuszania z użyciem absorbentów glikolowych. Uzyskane z symulacji rezultaty (parametry stężeń w składzie

Tabela 5. Wyniki symulacji strumieni dehydratora z osuszania wodoru (patrz strumień 8)

Table 5. Simulation results for dehydrator streams from hydrogen drying (see stream 8)

Wyniki	Strumień nr			
	1	8	16	2
Temperatura [°C]	30,0	30,4	30,0	30,6
Ciśnienie [bar]	60	60	60	60
Frakcja gazowa	0,9988	1	0	0
Przepływ	jednostka przepływu			
	[m ³ /min]		[kg/h]	
	10	9,978	100	100,97
Skład/jednostka [% mol]				
Woda	0,1996	0,00048	1,0213	8,2368
Triglikol (TEG)	0	0	98,9759	91,0437
Wodór	99,804	99,99952	0	0,7175
Skład/jednostka [kg/h]				
Woda	0,9626	0,0022	0,124	1,08393
Triglikol (TEG)	0	0	99,876	99,8761
Wodór	53,854	53,8435	0	0,0105
Opis strumieni: 1 – wlotowy wodór zawilgocony, 8 – wodór po osuszeniu, 16 – glikol zregenerowany, 2 – glikol zawodniony				

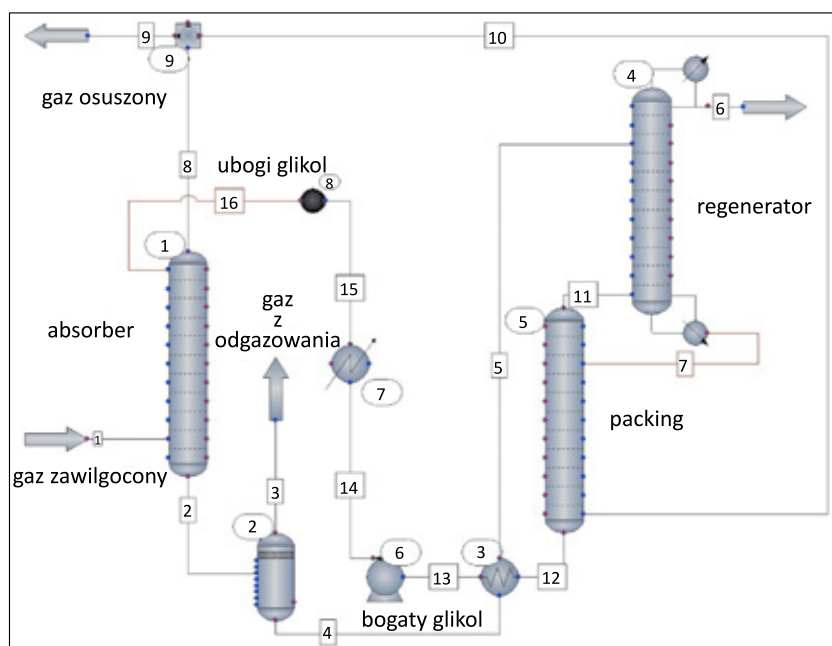
wodoru) można odnosić do większych wydajności gazu przy proporcjonalnym dopasowaniu ilości glikolu w obiegu.

Dla tej założonej wstępnej wydajności wodoru obliczono optymalne ilości glikolu, które będą podawane do dehydratora (kolumny absorpcyjnej). Z możliwego zakresu 95–150 kg/min

przyjęto 100 kg/min TEG przy temperaturze około 30°C. W warunkach rzeczywistych te wartości PVT mogą nieco odbiegać od tych założeń, co nie będzie zasadniczo wpływać na rezultaty. W celu uzyskiwania głębokiego stopnia osuszenia wodoru zalecane są wysokie koncentracje glikolu – rzędu 99,8%. W przypadku prawidłowo pracującej części regeneracyjnej instalacji takie stężenie TEG jest możliwe do uzyskania.

Wyniki symulacji według wyżej wymienionych założeń dla strumieni wchodzących i wychodzących z absorbera przedstawiono w tabeli 5.

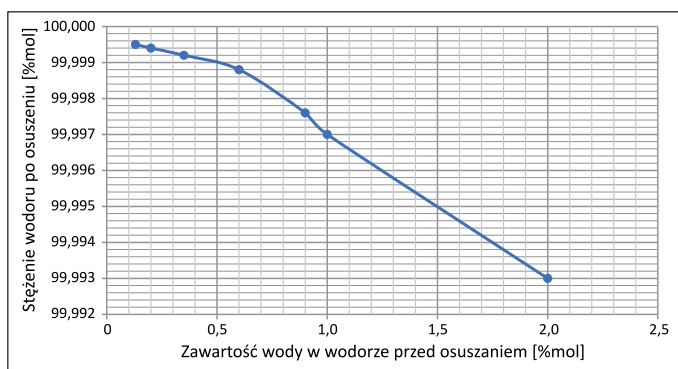
W tych warunkach uzyskane zostało osuszenie gazu do poziomu 0,00048% mol (strumień 8). Jest to wartość, która odpowiada kryteriom ogniw PEM. Należy jednak zaznaczyć, że zawartość wilgoci w wodrze dopływającym do kolumny absorpcyjnej (WET GAS) wynosiła około 0,2% mol wody (w bardzo niewielkim stopniu przesycony). To założone przesylenie może wynikać z zawieszanej w komorze kawerny mgły wodnej, zwłaszcza jeśli wodór tam zatłaczany pochodzi



Rysunek 1. Schemat glikolowego (TEG) procesu osuszania gazu wygenerowany z wykorzystaniem programu ChemCAD

Figure 1. Scheme of gas drying in of glycol (TEG) process generated using the ChemCAD software

z elektrolizerów (ciepły nawilżony gaz, który pomimo zastosowania odwadniaczy przed i po sprężaniu może zawierać przesyconą parę wodną). Przeprowadzono analizę wpływu zawartości wody w wodorze dopływającym do dehydratora na efekty jego osuszenia. Zmieniało udział procentowy wody w gazie wlotowym, obserwując w kolejnych obliczeniach symulacyjnych poziom stopnia osuszenia wodoru. Wyniki tych symulacji przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Zależność stężenia wodoru po osuszeniu od zawartości wody na wejściu do instalacji

Fig. 2. The dependence of the hydrogen concentration after dehydrating on the water content at the inlet of the installation.

Zawartość wody w gazie osuszonym należy rozumieć jako różnicę między 100% a uzyskanym z wykresu stężeniem wodoru (co związane jest z przyjętym do obliczeń dwuskładnikowym gazem wlotowym $H_2 + H_2O$). Jak wynika z rysunku 2, aby osiągnąć stężenie wody wymagane do zastosowania w mobilnych ogniwach paliwowych (PEM) na poziomie maksymalnie $5 \mu\text{mol/mol}$ (Norma ISO 14687:2019), zawartość wody w wodorze przed osuszeniem nie może przekraczać 0,2% mol. W przypadku turbin oczywiście wymagania dotyczące zawilgocenia są na o wiele niższym poziomie – czysty wodór z kawern może być prawie bez specjalnej obróbki stosowany bezpośrednio (pozbawiony kropelek i cząstek stałych).

W procesach osuszania (wszelkimi metodami) istotnymi wartościami są również „straty” wodoru w etapach regeneracyjnych (zarówno adsorpcyjnych, jak i glikolu), które w przypadku głębokiej eliminacji wilgoci z wodoru zawsze występują. Całkowity ubytek wodoru w stosunku do wysokociśnieniowego strumienia gazu wlotowego można wyliczyć z różnicy objętości strumieni 2 i 8 i wynosi on $0,022 \text{ m}^3/\text{min}$, czyli około 0,2% wlotowej ilości wodoru. Gaz ten może być w całości wychwycony i zagospodarowany.

Technologie oczyszczania wodoru

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

(ang. *pressure swing adsorption*), którą to metodą separuje się około 85% wytworzonego globalnie wodoru (Liu et al., 2010). PSA jest używana do oczyszczania reformatu i odzyskiwania wodoru. Metoda PSA wykorzystuje do oczyszczania kilka etapów procesu.

Najczęściej potrzebnych jest 11 etapów, obejmujących adsorpcję, rozprężanie współprądowe, rozprężanie przeciwproudowe, przedmuchiwanie przeciwproudowe i rozprężanie przeciwproudowe (Sircar i Golden, 2000). W pierwszym kroku mieszanina gazów pod ciśnieniem (około 40 bar) przepuszczana jest od dołu do adsorbenta. Jako adsorbent służą m.in. sita molekularne, węgiel aktywny, aktywowany tlenek glinu lub żel krzemionkowy – w zależności od zastosowania (Peramanu et al., 1999). Wyższe ciśnienie cząstkowe prowadzi do adsorpcji zanieczyszczeń na materiale stałym. Ze szczytu adsorbenta można odzyskać wodór pod wysokim ciśnieniem, który jest w niewielkim stopniu adsorbowany. Pozostały gaz w adsorberze jest następnie rozprężany i przedmuchiwany częścią otrzymanego wodoru. Pojedynczy cykl jednej kolumny trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund; PSA obsługuje (z przesunięciem czasowym) jednocześnie złoża adsorpcyjne w sposób cykliczny i wymaga od 4 do 12 kolumn, aby osiągnąć prawie stały wyjściowy strumień wodoru i spełnić odpowiednie wymagania czystości. Metodą PSA może osiągnąć czystość wodoru do 99,999%, ale może ona odzyskać tylko 65–90% początkowego strumienia wodoru (Al-Mufachi et al., 2015). PSA może być stosowana do niższych prędkości przepływu, ale ze względu na okresy procesu wsadowego i wymagania przestrzenne dla kolumn może być niepraktyczna i również nieopłacalna ekonomicznie (Malek i Farooq, 2004). Zalety systemów PSA to elastyczność, niezawodność i to, że adsorbenty są selektywne na kilka zanieczyszczeń jednocześnie. Wady to duży strumień wysoko zanieczyszczonego wodoru odpadowego i złożony system zaworów, które mogą powodować przestoje. PSA stosowana jest w szerokim zakresie przepływów z jednostkami zdolnymi do przetwarzania wsadów wodorowych w zakresie $30\text{--}400\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Grande, 2016).

Separacja kriogeniczna wykorzystuje fakt, że wodór ma temperaturę wrzenia wynoszącą $-252,9^\circ\text{C}$, czyli niższą niż prawie wszystkie inne substancje zanieczyszczające. Separacja kriogeniczna stosuje częściową kondensację obcych substancji w celu oddzielenia produktu wodorowego. Wadą tej metody są wysokie koszty chłodzenia, konieczność wstępnej obróbki gazu zasilającego, mniejsza elastyczność i niezawodność w porównaniu z procesami PSA czy membranowymi. Kolejną wadą jest to, że czystość wodoru jest ograniczona do około 99%. Zaletą jest natomiast to, że wodór można przechowywać w postaci cieczy (Liemberger et al., 2017). Ze względu na intensywne chłodzenie instalacja do separacji kriogenicznej jest idealna dla dużej skali przemysłowej.

Trzecią technologią oczyszczania wodoru jest zastosowanie membran. Komercyjnie interesujące są cztery różne typy membran: membrany polimerowe, membrany porowate (ceramiczne, węglowe, metalowe), membrany z gęstego (czyli mające nieporowatą powłokę) metalu i membrany przewodzące jony (Edlund, 2010). Najbardziej rozwinięte są membrany polimerowe i membrany z gęstego metalu. Oba typy wykorzystują gradient ciśnienia jako siłę napędową separacji, więc zastosowanie gazu wejściowego o wysokim ciśnieniu prowadzi do lepszej wydajności. Polimerowe systemy membranowe (poliimid, octan celulozy, polisulfon itp.) mogą osiągnąć umiarkowaną czystość wodoru (90–95%) i umiarkowany stopień odzysku (85–90%). Główną zaletą gęstych membran metalicznych jest to, że zazwyczaj wytrzymują one wysokie temperatury (np. w porównaniu z polimerowymi) i wykazują wyższą selektywność w stosunku do H_2 , dzięki czemu możliwe jest uzyskanie strumieni przenikających wódór o wysokiej czystości. Dlatego gęste membrany metaliczne są preferowane w produkcji ultraczystego wodoru. Aby otrzymać wódór o czystości wyższej niż 99,99%, selektywność musi być większa niż 10 000.

Inne niż z Pd i Pt (oraz ich stopów) metaliczne gęste membrany, takie jak Ni, Ta, Va, Zr, Nb, Ag, oddzielają wódór za pomocą mechanizmu dyfuzji w sześciu etapach, w tym etapie dysocjacji na wódór atomowy (Bagnato i Sanna, 2018). Ten typ membran jest jeszcze w fazie badań, podobnie jak gęste membrany ceramiczne przewodzące protony (perowskity, takie jak $SrCeO_3$ i $BaCeO_3$). Na podobnym etapie są także mikroporowate membrany ceramiczne (krzemionka, tlenek glinu, tlenek cyrkonu, tlenek tytanu, zeolity, szkielety metaloorganiczne (MOF)) oraz porowate membrany węglowe. Oczywiście wadą systemów membranowych jest to, że po oczyszczeniu wódór znajduje się po niskociśnieniowej stronie membrany i musi zostać sprężony do transportu, wykorzystania lub przechowywania. W przypadku zastosowania na mniejszą skalę oczyszczanie wodoru często nie jest opłacalne ze względu na koszty spełnienia wysokich wymagań jakościowych.

Czwartą, najnowszą technologią jest elektrochemiczne oczyszczanie wodoru. System elektrochemicznego oczyszczania wodoru oparty na membranie do wymiany protonów (PEM-EHP) składa się z trzech etapów:

- 1) anodowe, selektywne, elektrokatalizowane utlenianie wodoru cząsteczkowego do protonów;
- 2) późniejsza migracja tych protonów przez elektrolit (membrana wymiany protonów);
- 3) katodowa, elektrokatalizowana redukcja protonów z powietrem do wodoru cząsteczkowego (pod podwyższonym ciśnieniem) po drugiej stronie membrany.

Ogniwo EHP jest w zasadzie podobne do ogniwa paliwowego PEM. Procesy są zasadniczo takie same jak w ogniwiu paliwowym, ale w przeciwieństwie do ogniwa paliwowego zużywa ono energię elektryczną do rozszczepienia cząstek wodoru. PEM-EHP zasadniczo transportuje tylko protony wodoru i wodę przez membranę, co oznacza również, że wszystkie inne gazy pozostają po stronie anody. Metodą tą można uzyskać po osuszeniu 99,9999-procentową czystość wodoru przy wydajności odzysku surowca wynoszącej ponad 90% (Schorer et al., 2019). Należy pamiętać, że podobnie jak w ogniwach PEM system elektrochemicznego oczyszczania wodoru będzie wymagał surowca już częściowo oczyszczonego oraz że istniejące takie urządzenia pracują w bardzo małej skali (5 kg H_2 /dobę).

Opisane wyżej metody oczyszczania i ich efekty dotyczyły surowca wodorowego średniej jakości (nawet poniżej 90% H_2). W tabeli 6 zestawiono charakterystyki metod oczyszczania osuszonego surowca wodorowego na poziomie 97–98%.

W przypadku gdy wódór wytworzono w technologii elektrolizy – za pomocą której według niektórych producentów można uzyskać bardzo wysoką jego czystość po osuszeniu, np. z elektrolizerów alkalicznych: 99,999% a z elektrolizerów PEM: nawet 99,9999% – uzyskany wódór nie wymaga oczyszczania. Ponadto gdy taki wódór jest magazynowany w sterylnych kavernach solnych (niezawierających zanieczyszczeń), to nie jest wykluczone, że po osuszeniu i zastosowaniu filtrów

Tabela 6. Oczyszczanie osuszonego surowca wodorowego na poziomie 97–98%

Table 6. Methods of hydrogen feed purification 97–98%

Metoda	Czystość produktu [%]	Wydajność	Wady
PSA	99,9970	65–90	indywidualny dobór sorbentów, duży strumień odpadów, skomplikowany system zaworów
Separacja kriogeniczna	99,0000	86–95	wysokie koszty, niska czystość
Membrany polimerowe	99,0000	85–90	produkt niskociśnieniowy, niska czystość
Membrany z nieporowatą warstwą metalu	99,9990	85–90	produkt niskociśnieniowy, wysokie koszty
Membrany z dyfuzją protonową	99,9990	85–90	wysokie koszty
Membranowy system elektrochemiczny	99,9999	>90	duże zużycie energii, wysokie koszty

pyłowych będzie się nadawał do bezpośredniego stosowania w ogniach paliwowych.

Zakres stopnia oczyszczenia wodoru jest uwarunkowany wymaganiami końcowego odbiorcy. Metody i technologie zależą także od jakości i pochodzenia surowca wodorowego podlegającego oczyszczeniu. Niezależnie od czystości wodoru należy także pamiętać o jakości drugiego substratu niezbędnego do wytworzenia energii w ogniach PEM, jakim jest czynnik utleniający (na ogół powietrze lub tlen).

Podsumowanie

Uzyskane doświadczenia w eksploatacji kawern solnych do magazynowania gazu ziemnego w Polsce pozwalają z optymizmem patrzeć również na możliwości magazynowania w ten sposób wodoru. Potwierdzają to istniejące i nowo budowane na świecie kawerny solne z przeznaczeniem na magazynowanie czystego wodoru. W artykule przeanalizowano i porównano zanieczyszczenia glikolu TEG stosowanego do osuszania gazu ziemnego z przykładowej kawerny solnej po trzech latach eksploatacji, stwierdzając zaabsorbowane związki siarki i inne składniki kwaśne (obniżenie pH) oraz cząstki stałe. W procesie planowania magazynowania wodoru w kawernach należy więc również uwzględnić te zanieczyszczenia w projektach oczyszczania wodoru wytłaczanego z kawern.

Na potrzeby ogniów paliwowych czystość wodoru powinna wynosić 99,97% mol, a całkowita zawartość zanieczyszczeń nie może przekraczać 300 $\mu\text{mol/mol}$, w tym zawartość wody nie powinna przekraczać 5 $\mu\text{mol/mol}$, a cząstek stałych – 1 mg/kg. Są to ekstremalnie wysokie wymagania w porównaniu z wykorzystywaniem paliw w innych zastosowaniach energetycznych.

Wymagania dotyczące czystości wodoru dla turbin gazowych są znacząco mniej restrykcyjne niż w przypadku ogniów paliwowych – z wyjątkiem absolutnego braku cząstek stałych oraz kropelek cieczy. Oczyszczanie wodoru do turbin będzie znacznie prostsze, ale barierą w stosowaniu wodoru w turbinach jest obecnie znacząco wyższa niż w przypadku metanu temperatura spalin, co generuje emisję tlenków azotu przekraczającą normy (ponadto NO_x jest gazem około 310 razy bardziej wywołującym efekt cieplarniany niż dwutlenek węgla) oraz przyczynia się do powstawania kwaśnych deszczy i smogu.

Pierwszym etapem oczyszczania wodoru jest usunięcie wody, do poziomu odpowiadającego obu zastosowaniom (ogniwa, turbiny). W niniejszym artykule skupiono się na bardzo wymagającym stopniu dehydratacji dla ogniów paliwowych. W tym celu zaproponowano zastosowanie absorpcyjnego procesu osuszania z wykorzystaniem glikolu trietylenowego (TEG). Do obliczeń przyjęto wydajność 10 m^3/min wodoru o zawartości 0,2% mol wody, ciśnieniu 60 bar i temperaturze około 30°C

i koncentrację glikolu wynoszącą 99,8%. Obliczenia symulacyjne procesu osuszania wodoru przeprowadzono z wykorzystaniem programu ChemCAD. Dla przyjętych założeń obliczono wymaganą ilość TEG na poziomie 100 kg/min. W wyniku przeprowadzonych symulacji uzyskano osuszenie wodoru z zawartością wody na poziomie 0,00048% mol, czyli zgodnie z wymaganiami jakościowymi dla ogniów paliwowych. Podsumowując, należy stwierdzić, że osuszanie wodoru za pomocą absorpcji w glikolu TEG jest wysoce skuteczne.

Osuszony gaz może być oczyszczany w kolejnych etapach z innych zanieczyszczeń, które scharakteryzowano poniżej pod kątem dalszego wykorzystania produktu wodorowego, szczególnie uwzględniając rekomendację w zastosowaniu do ogniów paliwowych.

Najbardziej popularną wśród przemysłowych procesów oczyszczania wodoru jest technologia PSA – adsorpcja zmieniociśnieniowa (ang. *pressure swing adsorption*), przy której zastosowaniu separuje się około 85% wytworzonego globalnego wodoru na świecie, a uzyskany stopień czystości wodoru osiąga 99,97%, wpasowując się w ogólne wymagania dla ogniów paliwowych.

Technologia separacji kriogenicznej wykorzystuje fakt, że wodór ma temperaturę wrzenia niższą niż prawie wszystkie inne substancje zanieczyszczające. Przy zastosowaniu tej metody stopień czystości wodoru uzyskiwanego ze źródeł rafineryjnych jest jednak za niski dla ogniów – przy czym to stwierdzenie może nie dotyczyć oczyszczanego surowca wodorowego pochodzącego z elektrolizerów.

Trzecią grupą technologii oczyszczania wodoru jest zastosowanie membran. Wyróżnić można cztery typy membran: membrany polimerowe, membrany porowate (ceramiczne, węglowe, metalowe), membrany z gęstego (czyli mające nieporowatą powłokę) metalu i membrany przewodzące jony. Te dwa ostatnie typy membran pozwalają na otrzymanie jakości wodoru odpowiadającej ogniowom paliwowym.

Czwartą, najnowszą technologią jest elektrochemiczne oczyszczanie wodoru. System ten oparty jest na membranie do wymiany protonów (PEM-EHP) i umożliwia uzyskanie najwyższego stopnia czystości (6N), ale jak na razie takie urządzenia pracują w bardzo małej skali.

Zakres stopnia oczyszczenia wodoru zależy od wymagań końcowego odbiorcy. Metody i technologie związane są także z jakością i pochodzeniem surowca wodorowego podlegającego oczyszczeniu. Czysty wodór przechowywany w kawernach solnych może być doskonałym surowcem do wielu zastosowań, w tym także do ogniów paliwowych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Dobór technologii oczyszczania wodoru z kawerny solnej do parametrów urządzeń wytwarzających energię elektryczną*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0035/KE/2021, nr archiwalny: DK-4100-0023/2021.

Literatura

- Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R., 2015. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47: 540–551. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.026.
- Bagnato G., Sanna A., 2018. Membrane Considerations and Plant Design for Pre-Combustion CO₂ Capture. [W:] Basile A., Favvas E.P. (eds.). *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier. <<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/dense-metallic-membrane>> (dostęp: 10.11.2021).
- Bellini E., 2020. Hydrogen storage in salt caverns. <<https://www.pv-magazine.com/2020/06/16/hydrogen-storage-in-salt-caverns/>> (dostęp: 02.11.2021).
- Braxenholm D., 2016. By-Product Hydrogen to Fuel Cell Vehicles. *Goteborg*. <<http://publications.lib.chalmers.se/records/full-text/237961/237961.pdf>> (dostęp: 02.10.2021).
- Budak P., Szpunar T., 2020. Zmiany parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w trakcie eksploatacji komory magazynowej w kawernie solnej. *Nafta-Gaz*, 76(11): 799–806. DOI: 10.18668/NG.2020.11.05.
- Bünger U., Michalski J., Crotogino F., Kruck O., 2016. Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications. [W:] Ball M., Basile A., Veziroğlu T.N. (eds.). *Compendium of Hydrogen Energy*, vol. 4. Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy: 133–163. DOI: 10.1016/B978-1-78242-364-5.00007-5.
- Caglayan D.G., Weber N., Heinrichs H.U., Linßen J., Robinius M., Kukla P.A., Stolten D., 2020. Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(11): 6793–6805. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.
- Cyran K., 2020. Insight into a shape of salt storage caverns. *Archives of Mining Sciences*, 65(2): 363–398. DOI: 10.24425/ams.2020.133198.
- Dopffel N., Jansen S., Gerritse J., 2021. Microbial side effects of underground hydrogen storage – Knowledge gaps, risks and opportunities for successful implementation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 8594–8606. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.058.
- Douglas Ch., 2022. NO_x Emissions from Hydrogen-Methane Fuel Blends. *Strategic Energy Institute, Georgia Institute of Technology*. <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/65963/gt_epri_nox_emission_h2_short_paper.pdf?sequence=1> (dostęp: 25.01.2022).
- Edlund D., 2010. Hydrogen membrane technologies and application in fuel processing, Hydrogen and syngas production and purification technologies. *John Wiley & Sons, Inc.*: 357–384.
- Filar B., Miziołek M., Kwilosz T., 2021. Od teorii do praktyki. *Rynek Polskiej Nafty i Gazu*, 16: 90–95.
- Goldmeier J., Catillaz J., Donohue J., 2022. Hydrogen as a fuel for gas turbines. <<https://www.ge.com/gas-power/future-of-energy>> (dostęp: 2.11.2021).
- Grande C., 2016. PSA Technology for H₂ Separation. [W:] Stolten D., Emonts B. (eds.). *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527674268.ch21>> (dostęp: 02.10.2020).
- Kohl A.L., Nielsen R.B., 1997. Gas Purifications. Fifth Edition. *Gulf Publishing Company*.
- Kukulka-Zajac E., Holewa-Rataj J., 2021. Co należy wiedzieć o wodrze jako paliwie transportowym. *Rynek Polskiej Nafty i Gazu*, 16: 80–83.
- Kunstman A., Poborska-Młynarska K., Urbańczyk K., 2009. Geologiczne i górnicze aspekty budowy magazynowych kawern solnych. *Przełąd Geologiczny*, 57(9): 819–828.
- Kuyppers M., 2020. EWE and DLR start a pilot project for underground hydrogen storage near Berlin. <<https://innovationorigins.com/en/ewe-and-dlr-start-a-pilot-project-for-underground-hydrogen-storage-near-berlin/>> (dostęp: 02.10.2020).
- Liemberger W., Groß M., Miltner M., Harasek M., 2017. Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas. *Journal of Cleaner Production*, 167: 896–907. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.012.
- Liu K., Song C., Subramani V. (eds.), 2010. Hydrogen and syngas production and purification technologies. *John Wiley & Sons, Inc.*: 414–450.
- Majkrzak M., 2020. Wykorzystanie komercyjnego symulatora złożowego jako narzędzia wspomagającego w symulacji i analizie parametrów pracy podziemnego magazynu gazu w kawernie solnej. *Nafta-Gaz*, 76(9): 592–600. DOI: 10.18668/NG.2020.09.05.
- Malek A., Farooq S., 2004. Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure swing adsorption. *AIChE Journal*. DOI: 10.1002/aic.690440906.
- Małek A., Wendeker M., 2010. Ogniwa paliwowe typu PEM – teoria i praktyka. *Politechnika Lubelska, Lublin*. <<http://bc.pollub.pl/Content/576/PDF/ogniwa.pdf>> (dostęp: 02.10.2021).
- Panfilov M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage. [W:] Gupta R.B., Basile A., Veziroğlu T.N. (eds.). *Compendium of Hydrogen Energy*, vol. 2. Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure: 91–115. DOI: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.
- Peramanu S., Cox B.G., Pruden B.B., 1999. Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and of gases. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24: 405–424.
- Raport, 2020. Zespół ds. Rozwoju Przemysłu OZE i Korzyści dla Polskiej Gospodarki. Raport Zespołu nr 4, Gospodarka Wodorowa.
- Schorer L., Schmitz S., Weber A., 2019. Membrane based purification of hydrogen system (MEMPHYS). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25): 12708–12714. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.108.
- Sircar S., Golden T.C., 2000. Pressure swing adsorption technology for hydrogen production. *Separation Science and Technology*, 35(5): 667–687. DOI: 10.1081/SS-100100183.
- Staniszewska A., Kunicka-Styczyńska A., Ziemiński K., 2017. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne podziemnych magazynów gazu i gazociągów. *Post. Mikrobiol.*, 56(4): 381–388.
- Such P., 2020. Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. *Nafta-Gaz*, 76(11): 794–798. DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.
- Tarkowski R., 2017. Wybrane aspekty podziemnego magazynowania wodoru. *Przełąd Geologiczny*, 65(5): 282–291.
- Tarkowski R., Czapowski G., 2018. Salt domes in Poland – Potential sites for hydrogen storage in caverns. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43(46): 21414–21427.
- Therkelsen P., Werts T., McDonell V., Samuelson S., 2009. Analysis of NO_x Formation in a Hydrogen-Fueled Gas Turbine Engine. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 131(3): 031507. DOI: 10.1115/1.3028232.
- Turkiewicz A., Brzeszcz J., Kapusta P., 2013a. The application of biocides in the oil and gas industry. *Nafta-Gaz*, 69(2): 103–111.
- Turkiewicz A., Kania M., Janiga M., 2013b. Badanie mikrobiologiczne i analizy chemiczne zawartości związków siarki w mediach złożowych pochodzących z warstw solnych obiektu magazynowania gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 69(8): 588–598.
- Turkiewicz A., Steliga T., Kluk D., Gminski Z., 2021. Biomonitoring Studies and Preventing the Formation of Biogenic H₂S in the Wierzchowice Underground Gas Storage Facility. *Energies*, 14(17): 5463. DOI: 10.3390/en14175463.

Akty prawne i dokumenty normatywne

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2015/2193 z dnia 25 listopada 2015 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 313.

Norma ISO 14687:2019 Hydrogen fuel quality – Product specification.

Norma ISO 14687-2:2012 Hydrogen fuel – Product specification – Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles.



Dr Andrzej JANOCHA

Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A

31-503 Kraków

E-mail: andrzej.janocha@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU TECHNOLOGII EKSPLOATACJI PŁYNÓW ZŁOŻOWYCH

Zakład oferuje:

- opracowanie kompleksowej technologii bioremediacji in-situ gruntu zanieczyszczonego substancjami ropopochodnymi;
- rekultywację terenów skażonych substancjami ropopochodnymi;
- opracowanie technologii oczyszczania i utylizacji wód złożowych i odpadów po zabiegach stymulacyjnych z zastosowaniem nowoczesnych rozwiązań technicznych i technologicznych oraz metod biologicznych;
- optymalizacja procesów wydobywania i przygotowania do transportu ropy i gazu;
- monitorowanie zmian zawartości związków siarki w podziemnych magazynach gazu;
- badania i dobór inhibitorów parafinowo-hydratowych oraz deemulgatorów stosowanych w procesach eksploatacji złóż węglowodorów.

Badania i analizy laboratoryjne:

- analizy chromatograficzne:
 - » składu gazu ziemnego ($C_1 - C_8$, N_2 , CO_2 , He, H_2),
 - » związków siarki w gazie ziemnym,
 - » węglowodorów ciężkich ($C_3 - C_{36}$, BTEX),
- analizy toksykologiczne z wykorzystaniem nowoczesnych testów: Microtox, zestawów testów typu „toxkit” i testu MARA;
- analizy zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem HPLC;
- analiza płynów złożowych, zanieczyszczeń gleby i ścieków, odpadów eksploatacyjnych i wiertniczych z wykorzystaniem chromatografii jonowej;
- nieniszczące badania grubości materiałów konstrukcyjnych (certyfikat UT2).

