

Podzemno skladištenje vodika

Lelas, Marino

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:762882>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rudarstva

PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA

Diplomski rad

Marino Lelas

N298

Zagreb, 2021.

PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA

MARINO LELAS

Rad je izrađen na: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Skladištenje energije smatra se ključnim elementom u opskrbi energijom u 21. stoljeću. To je uglavnom zato što se tako može povećati korištenje obnovljivih izvora energije, poboljšati stabilnost mreže i učinkovitost energetskih sustava, te smanjiti utjecaj proizvodnje energije na okoliš, posebno one iz fosilnih goriva. Podzemno skladište vodika ne razlikuje se značajno od podzemnog skladišta prirodnog plina. Specifična svojstva plinovitog vodika, njegova velika probojnost i negativan utjecaj na svojstva izloženih čeličnih legura, znači da će se njime morati rukovati na odgovarajući način kako bi se osigurala nepropusnost tijekom skladištenja i transporta. Izbor geoloških struktura za podzemno skladištenje vodika treba se temeljiti na detaljnoj geološkoj analizi koja uključuje procjenu njihove iskoristivosti, kapacitet skladišta, sigurnost dugotrajnog skladištenja i druge faktore, kako na svjetskoj skali, tako i na regionalnoj skali. Mogućnost „bijega“ i migracije vodika izvan granica skladišta treba biti presudni kriterij za odabir pogodnih lokacija za skladištenje. Kod ove vrste skladištenja prioritet je zadovoljavanje geoloških kriterija, a tek se onda ide u razmatranje ostalih čimbenika (proizvodnja vodika, njegov transport i utiskivanje te troškovi i dobit). Podzemno skladištenje vodika još nije dostupan i tehnički izvediv način skladištenja energije. Snižavanje troškova proizvodnje vodika elektrolizom će u budućnosti biti odlučujući čimbenik za provedbu ove metode skladištenje energije u industrijskim razmjerima.

Ključne riječi: Podzemno skladištenje vodika, iscrpljena ležišta, solne kaverne, bakterije

Završni rad sadrži: 47 stranica, 14 slika, 3 tablice i 11 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta,
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNf

Ocjenjivači: Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNf
Dr. sc. Vladislav Brkić, izvanredni profesor RGNf
Dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNf

Datum obrane: 19. veljače 2021. Rudarsko-geološki-naftni fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

UNDERGROUND HYDROGEN STORAGE

MARINO LELAS

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Energy storage is considered to be key element in energy supply in the 21st century. This is mainly because it can increase the use of renewable energy sources, improve network stability and the efficiency of energy systems, and reduce the impact of energy production on the environment, especially the impact of fossil fuels. Underground hydrogen storage does not differ significantly from underground natural gas storage. The specific properties of hydrogen gas, its high permeability and negative impact on the properties of exposed steel alloys, mean that it will have to be handled appropriately to ensure impermeability during storage and transport. The selection of geological structures for underground hydrogen storage should be based on a detailed geological analysis that includes an assessment of their usability, storage capacity, long-term storage safety and other factors, both on a global scale and on a regional scale. The ability of hydrogen to “escape” and migrate beyond storage boundaries should be a crucial criterion for selecting suitable storage sites. In this type of storage, the priority is to meet the geological criteria, and only then do we consider other factors (hydrogen production, its transport and injection, costs and profits). Underground hydrogen storage is not yet available nor is it a technically feasible way to store energy. Reducing the cost of hydrogen production by electrolysis in the future will be a decisive factor for the implementation of this method of energy storage on an industrial scale.

Keywords: Underground hydrogen storage, depleted fields, salt caverns, bacteria

Thesis contains: 47 pages, 14 figures, 3 tables and 11 references

Original in: Croatian

Archived at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Full Professor Katarina Simon, PhD

Reviewers: Full Professor Katarina Simon, PhD

Associate Professor Vladislav Brkić, PhD

Assistant Professor Karolina Novak Mavar, Phd

Defense date: February 19., 2021, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
University of Zagreb

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA	IV
1. UVOD	1
2. VODIK	2
2.1. Svojstva vodika.....	2
2.2. Procesi dobivanja čistog vodika	3
2.3. Upotreba vodika	4
3. PODZEMNO SKLADIŠTENJE PLINOVA	5
3.1. Podzemno skladištenje plina u svijetu.....	5
3.2. Iskustva s podzemnim skladištenjem vodika.....	8
4. PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA I METODE SKLADIŠTENJA	11
4.1. Svojstva vodika u podzemnom skladištu.....	12
4.2. Podzemno skladištenje čistog vodika	14
4.3. Podzemno skladištenje smjese prirodnog plina i vodika.....	15
4.4. Podzemno skladištenje smjese vodika, ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i metana.....	16
5. PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA U GEOLOŠKIM STRUKTURAMA	18
5.1. Skladištenje u vodonosnim slojevima	23
5.2. Skladištenje u iscrpljenim ležištima nafte i plina	24
5.3. Skladištenje u solnim kavernama	25
6. SKLADIŠTENJE VODIKA U CJEVOVODIMA	30
7. POTEŠKOĆE UZROKOVANE SKLADIŠTENJEM VODIKA	32
7.1. Biokemijske transformacije podzemnog vodika	33
7.2. Ponašanje vodika i bakterija u vodi	35
7.3. Hidrodinamički gubitci vodika u podzemnim skladištima.....	35
7.4. Abiotske reakcije vodika sa stijenom (pirit).....	39
7.5. Propuštanje vodika zbog difuzije	39
8. EKONOMSKI ASPEKTI PODZEMNOG SKLADIŠTA VODIKA	40
9. BUDUĆNOST PODZEMNOG SKLADIŠTENJA VODIKA	43
9.1. Nova istraživanja u svijetu	44
10. ZAKLJUČAK	45
11. LITERATURA	46

POPIS SLIKA

Slika 3-1. Broj i udio podzemnih skladišta plina po tipu u svijetu 2010. godine	6
Slika 3-2. Broj i udio podzemnih skladišta po regijama 2010. godine	7
Slika 3-3. Broj i udio podzemnih skladišta po regijama 2019. godine	7
Slika 3-4. Udjeli radnog plina u podzemnim skladištima u svijetu 2019. godine	8
Slika 4-1. Shematski prikaz podzemnog skladištenja vodika kao dijela cjelokupnog energetskog sustava.....	11
Slika 4-2. Fazni dijagram vodika	12
Slika 4-3. Prikaz ciklusa korištenja čistog vodika	15
Slika 4-4. Prikaz ciklusa korištenja smjese prirodnog plina i vodika	16
Slika 4-5. Prikaz ciklusa korištenja smjese vodika, CO, CO ₂ i metana	17
Slika 4-6. Prikaz ciklusa korištenja vodika iz podzemnog metanogenog reaktora.....	17
Slika 5-1. Umjetno stvorene podzemne solne kaverne	26
Slika 7-1. Vrste hidrogenotrofnih bakterija u podzemnom skladištenju vodika	34
Slika 7-2. Bočno širenje vodika duž krovinske stijene	36
Slika 7-3. Zarobljavanje plina ispod nepropusnih i polupropusnih barijera u slojevitom heterogenom skladištu.....	37

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Postojeća podzemna skladišta vodika	9
Tablica 4-1. Usporedba svojstava vodika, metana i benzina	13
Tablica 5-1. Relevantni geološki, tehnički i ostali podaci za različite tipove podzemnih skladišta	20

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

H₂ – vodik

H₂O – voda

CO – ugljikov monoksid

CO₂ – ugljikov dioksid

CH₄ – metan

TWh – terawat sat

GWh – gigawat sat

UGS – podzemno skladište prirodnog plina

UHS – podzemno skladište vodika

CIS – zajednica neovisnih država

SAD – sjedinjene američke države

UMR – podzemni metanski reaktor

1. UVOD

Multi-megavatni sustavi za pohranu energije uskoro će biti neophodni jer će obnovljivi izvori energije (vjetroatregati, solarni članci) uskoro postati vrlo bitan izvor energije (njihov udio u proizvedenoj energiji u Njemačkoj ili Danskoj već je značajan). Podzemno skladištenje vodika može biti zanimljivo rješenje kod srednjoročnog i dugoročnog planiranja. Za nekoliko godina geološka skladišta vodika mogu postati ekonomski isplativa rješenja za korištenje viška električne energije dobivene iz obnovljivih izvora.

Skladištenje viška električne energije samo po sebi nije dovoljan razlog za planiranje i izgradnju objekata za podzemno skladištenje vodika. Ova vrsta skladištenja pruža razne mogućnosti za njegovu komercijalnu upotrebu u industriji i prometu. Ekonomsku isplativost kod ovakvih projekata moguće je ostvariti u područjima koja imaju povoljne geološke uvjete i gdje se može proizvesti električna energija u količinama od nekoliko desetaka TWh, ali je opskrba iz obnovljivih izvora isprekidana, gdje cijena električne energije varira tijekom godine, ili ukoliko postoji interes državne politike. S geološkog stajališta, podzemni prostor pogodan za skladištenje vodika može se koristiti kao nositelj suviška proizvedene energije, a zatim za prijenos te energije u električnu mrežu u periodu najviše potražnje.

Za skladištenje vodika razmatraju se različite vrste podzemnih skladišta: porozne stijene (iscrpljena ležišta prirodnog plina i nafte, vodonosnici) i umjetni podzemni prostori (solne kaverne, iskorištena rudna ležišta). Pregled literature o podzemnom skladištenju vodika pokazuje da je iskustvo sa skladištenjem ovog plina oskudno, a uz to postoji i samo nekoliko industrijskih postrojenja za njegovu proizvodnju. Tek posljednjih godina podzemno skladištenje vodika postaje tema istraživačkih projekata. Zbog povećanog zanimanja za temu, za očekivati je da će se mnoge prepreke (uključujući i tehnološke) uskoro savladati. Cilj ovog rada je predstaviti razna potencijalna rješenja za podzemno skladištenje vodika i odrediti okvir njegove primjene na industrijskoj razini. Prikazani su opći aspekti podzemnog skladištenja plinova u različitim vrstama geoloških struktura.

2. VODIK

2.1. Svojstva vodika

Vodik (H) je najlakši kemijski element, bez boje, mirisa i zapaljiv. Jezgra atoma vodika sastoji se od protona, nositelja pozitivnog električnog naboja te elektrona, nositelja negativnog električnog naboja. U normalnim uvjetima, vodik je plin i to dvoatomna molekula (H_2). Najranije poznato važno kemijsko svojstvo vodika je to da on sagorijeva s kisikom stvarajući vodu, H_2O ; što potvrđuje i njegov naziv koji potječe od grčkih riječi „*hydōr*“ i „*geinomai*“ koje znače "proizvođač vode" (Britannica, 2020.).

Iako je vodik najzastupljeniji element u svemiru (tri puta zastupljeniji od helija, sljedećeg elementa koji se najčešće pojavljuje), on čini samo oko 0,14% mase Zemljine kore. Javlja se, međutim, u ogromnim količinama kao dio vode u oceanima, ledenim santama, rijekama, jezerima i atmosferi. Kao dio bezbrojnih spojeva ugljika, vodik je prisutan u svim životinjskim i biljnim tkivima i u nafti. Iako se često kaže da postoji više spojeva ugljika nego bilo kojeg drugog elementa, činjenica je da je vodik sadržan u gotovo svim ugljikovim spojevima i također tvori mnoštvo spojeva sa svim ostalim elementima (osim nekih plemenitih plinova). U Tablici (2-1.) prikazana su svojstva molekularnog vodika, H_2 . Izuzetno nisko talište i vrelište rezultat su slabih sila privlačenja između molekula. Postojanje ovih slabih intermolekularnih sila potvrđuje i činjenica da kada vodik u plinovitom stanju ekspandira od visokog do niskog tlaka na sobnoj temperaturi, njegova temperatura raste, dok se temperatura kod većine drugih plinova smanjuje, što znači da pri sobnoj temperaturi odbojne sile između molekula vodika premašuju privlačne sile. Na temperaturama nižim od $-68,6\text{ }^{\circ}C$ počinju prevladavati privlačne sile i samim time vodik prilikom ekspandiranja se počinje hladiti. Učinak hlađenja postaje toliko izražen na temperaturama nižim od temperature ukapljivanja dušika ($-196\text{ }^{\circ}C$) da se efekt koristi za postizanje temperature ukapljivanja vodika (Britannica, 2020.).

Vodik je transparentan na vidljivoj svjetlosti, infracrvenom svjetlu, te ultraljubičastom svjetlu valne duljine ispod $1,8 \times 10^{-7}\text{ m}$. Budući da je njegova molekularna masa manja od mase bilo kojeg drugog plina on se pri određenoj temperaturi najbrže razgrađuje. Sukladno tome, kinetička se energija distribuira brže kroz vodik nego kroz bilo koji drugi plin iz čega proizlazi da ima najveću toplinsku vodljivost. Molekula vodika je najjednostavnija moguća molekula. Sastoji se od dva protona i dva elektrona koje elektrostatičke sile drže zajedno. Jedna molekula vodika disocira se na dva atoma ($H_2 \rightarrow 2H$) kada se opskrbi energijom

jednakom ili većom od energije disocijacije (tj. količina energije koja je potrebna za prekid veze koja drži atome u molekuli). Energija disocijacije molekulskog vodika je 104 kcal / mol (mol: molekulska masa izražena u gramima, što je za vodik dva grama). Dovoljna energija dobiva se, na primjer, kada se plin dovede u dodir s užarenom volframovom žicom ili kada se u plinu uspostavi električni naboj. Ako se atomski vodik stvori u sustavu pod niskim tlakom, atomi će imati značajan vijek trajanja - npr. 0,3 sekunde pri tlaku žive od 0,5 milimetara. Atomski vodik je vrlo reaktivan. Kombinira se s većinom elemenata u obliku hidrida (npr. natrijev hidrid, NaH), te reducira metalne okside. Površine metala koje se ne kombiniraju s vodikom kako bi tvorile stabilne hidride (npr. platina) kataliziraju rekombinaciju vodikovih atoma da bi formirale molekule vodika i na taj se način zagrijavaju do žarenja pomoću energije koju ta reakcija oslobađa (Britannica, 2020.).

2.2. Procesi dobivanja čistog vodika

Kako bi se iz vodika oslobodila latentna energija, treba ga direktno sagorjeti ili pretvoriti u neki drugi oblik energije. Tehnike pretvorbe vodika značajno utječu na tip potrebnog skladišta vodika. Vodik se pretvara u električnu energiju pomoću sljedeća dva procesa:

Niskotemperaturna kemijska elektroliza vode:



Ovaj postupak se provodi zbog djelovanja električne struje i katalizatora; takve se reakcije javljaju u standardnim elektrolizatorima.

Visokotemperaturna elektroliza vode koja se izvodi uz pomoć električne struje i visoke temperature (800°–1200° C); takve reakcije se javljaju u nuklearnim postrojenjima s reaktorima nove generacije.

U tom se slučaju vodik pretvara u električnu energiju pomoću sinteze vode u gorivnim člancima uz prisutnost katalizatora. Reakcija je sljedeća:



U ovom slučaju treba koristiti vrlo čisti vodik, budući da i najmanje nečistoće značajno smanjuju prinos energije.

U gorivnom članku, dio oslobođene energije je električna struja, dok ostatak čini toplina koja se može iskoristiti za kogeneraciju. Vodik se može pretvoriti u metan reakcijom katalitičke metanacije u kod smjese vodika s ugljikovim dioksidom (2-3) ili ugljikovim monoksidom (2-4).



Ove reakcije se odvijaju pri visokim temperaturama (800 °C) uz katalizator (obično nikel) ili pri niskim temperaturama uz prisustvo mikroorganizama (metanogenih bakterija). Reakcija opisana jednadžbom (2-2) naziva se još i Sabatierova reakcija (Panfilov, 2016.).

2.3. Upotreba vodika

Najveća pojedinačna upotreba vodika u svijetu je u proizvodnji amonijaka, pri čemu se troši oko dvije trećine svjetske proizvodnje vodika. Amonijak se proizvodi takozvanim Haber-Boschovim postupkom, u kojem vodik i dušik reagiraju u prisutnosti katalizatora pri tlaku od oko 200 bar i temperaturi od oko 500 °C: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ (2-5). Velike količine vodika koriste se u pripremi metanola reakcijom $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (2-6). Taj se postupak provodi u prisutnosti određenih miješanih katalizatora koji sadrže cinkov i kromov oksid pri temperaturama između 300 ° i 375 ° C i tlakovima između 275 i 350 bar. Druga velika primjena vodika je u katalitičkom hidrogeniranju organskih spojeva. Vodik se koristi za smanjivanje sadržaja aldehida, masnih kiselina i estera u odgovarajućim alkoholima. Aromatski spojevi mogu se reducirati u odgovarajuće zasićene spojeve, kao u pretvorbi benzena u cikloheksan i fenola u cikloheksanol. Dušikovi spojevi mogu se lako reducirati u amine (Britannica, 2020.).

Vodik se također koristi kao primarno raketno gorivo za izgaranje s kisikom ili fluorom, a pogoduje i kao pogonsko gorivo za rakete i nuklearne motore. Još jedna, sve veća primjena vodika je u izravnoj redukciji željeznih ruda do metalnog željeza i u redukciji oksida volframa i molibdena u metale. Atmosferski (reducirajući) vodik upotrebljava se za lijevanje posebnih odljevaka, u proizvodnji magnezija, u žarenju metala i za hlađenje velikih elektromotora. Nekada se vodik koristio pokretanje aerostata, tj. zračnih brodova, ali danas se uglavnom koristi nezapaljivi helij. Baražni baloni korišteni u Engleskoj tijekom Drugog svjetskog rata bili su napunjeni vodikom. Tekući vodik se koristi u laboratoriju za hlađenje drugih tvari (Britannica, 2020.).

3. PODZEMNO SKLADIŠTENJE PLINOVA

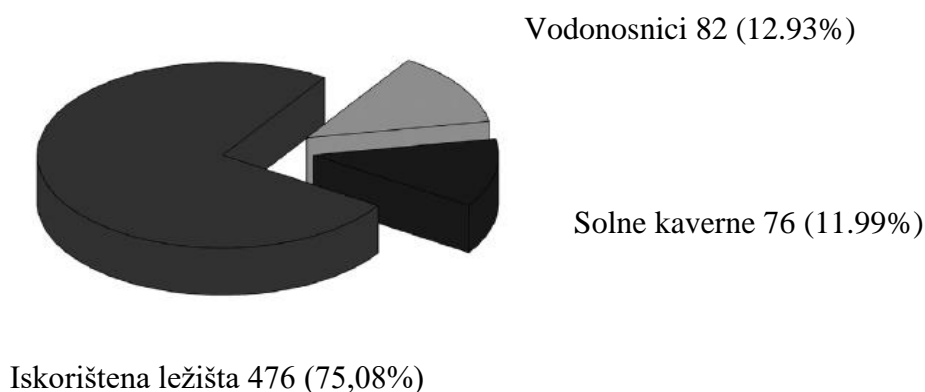
Podzemno skladište plina je umjetno stvoreno nakupljanje plina u prirodnom okruženju na određenoj dubini od nekoliko stotina metara ili više. Plin uskladišten u skladištu obuhvaća radni plin koji se utiskuje i prazni iz skladišta i plinski jastuk, plin koji je pohranjen u skladištu dokle god je objekt u funkciji odnosno za vrijeme radnog vijeka objekta. Uloga plinskog jastuka je da održava najmanji tlak potreban da se spriječi dotok vode u skladišni prostor i da se osiguraju optimalni uvjeti utiskivanja i povlačenja plina iz skladišta. Podzemno skladištenje vodika ne razlikuje se značajno od podzemnog skladištenja prirodnog plina ili od podzemnog skladištenja ugljičnog dioksida (Carbon Capture and Storage, skr. CCS). Dugogodišnje iskustvo na više od šesto podzemnih skladišta plina (Underground Gas Storage, skr. UGS) aktivnih širom svijeta u različitim vrstama geoloških struktura može se uspješno koristiti uzimajući u obzir specifičnosti plinovitog vodika (Tarkowski, 2019.). Podzemna skladišta plina imaju brojne prednosti, uključujući:

- sigurnost skladištenja - podzemna skladišta su manje osjetljiva na požar, terorističke napade ili vojne akcije;
- upravljanje prostorom - tradicionalni površinski spremnici morali bi pokrivati velika područja za skladištenje istih količina plina kao u podzemnim objektima, a relativno male površinske instalacije podzemnih objekata lakše se integriraju s krajolikom i postojećom infrastrukturom;
- ekonomičnost - troškovi izgradnje podzemnog skladišta plina mnogo su niži od troškova površinskih postrojenja usporedivog kapaciteta;
- dostupnost odgovarajućih geoloških struktura – uobičajene su u mnogim zemljama i na velikim područjima, uz dobro poznavanje njihovih svojstava

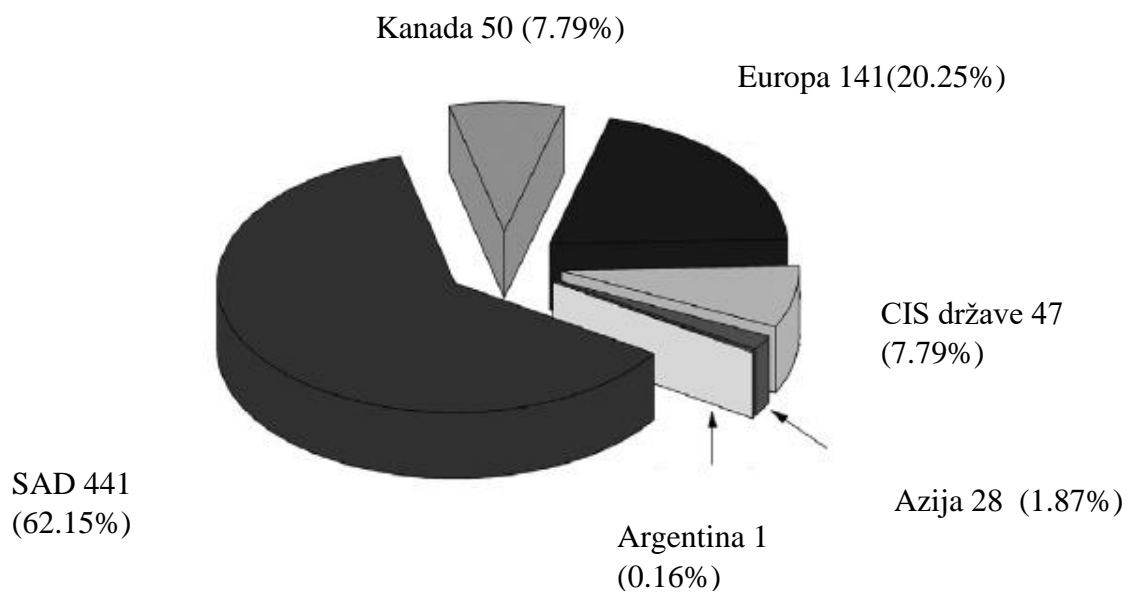
3.1. Podzemno skladištenje plina u svijetu

U svijetu broj i kapacitet podzemnih skladišta plina kontinuirano raste u posljednjih 100 godina, posebno na kontinentima sjeverne polutke. U siječnju 2010. godine širom svijeta u upotrebi je bilo 642 podzemna skladišta plina. Većina ih je bila smještena u iscrpljenim ležištima ugljikovodika (476), zatim u vodonosnicima (82) i solnim kavernama (76) (Slika 3-1.). Većina podzemnih skladišta prirodnog plina smještena je u Sjevernoj Americi, uključujući

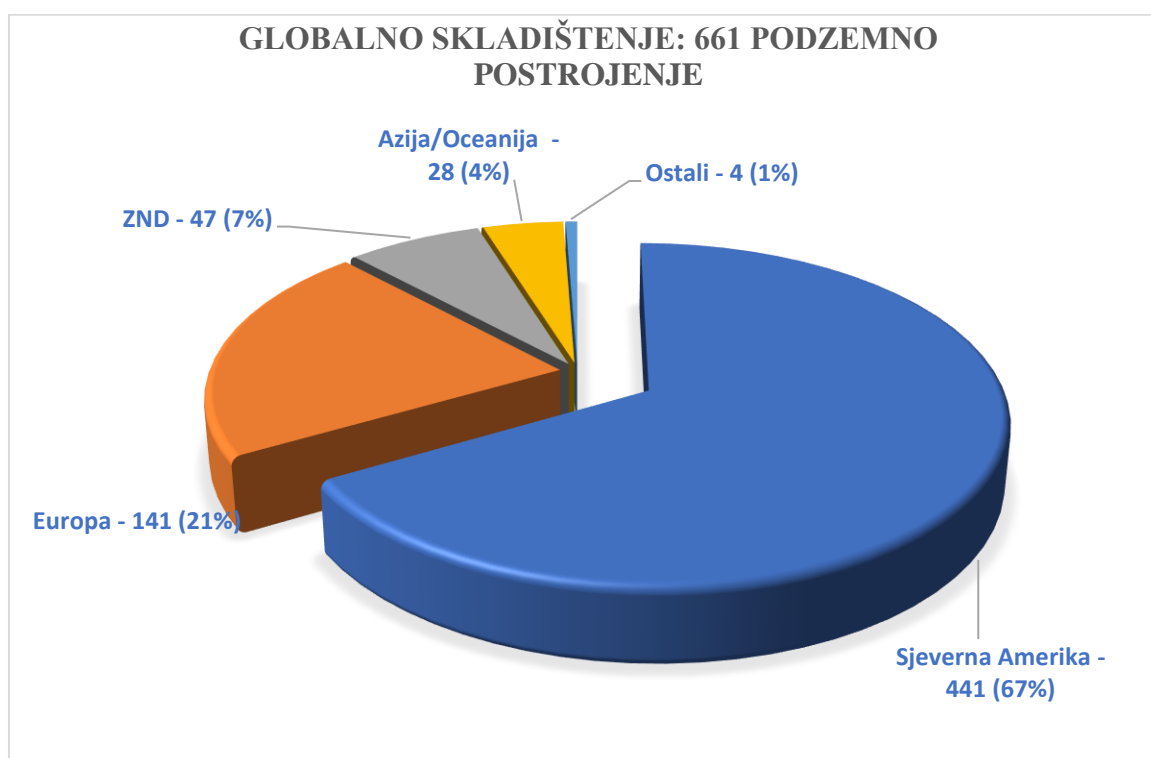
399 u SAD-u i 50 u Kanadi. Europa je bila na drugom mjestu sa 130 podzemnih skladišta plina, a slijede je države Zajednice neovisnih država (Commonwealth of Independent States, skr. CIS) (50), Azija i Oceanija (12) te po jedan pogon u Južnoj Americi i u Argentini (Slika 3-2.). Iscrpljena ležišta ugljikovodika geološke su strukture koje se najčešće prenamjenjuju u podzemna skladišta plina. Solne kaverne u posljednje vrijeme sve više dobivaju na značaju kao podzemna skladišta prirodnog plina. Prema Međunarodnom udruženju posvećenom informacijama o prirodnom plinu CEDIGAZ u 2010. godini, od 202 novo planirana te postojeća skladišta plina kojima je bilo potrebno proširenje, širom svijeta, njih čak 82 je bilo u solnim kavernama. U Europi, Njemačka ima veliko iskustvo u podzemnom skladištenju prirodnog plina (Tarkowski, 2019.). Prema CEDIGAZ-u, krajem 2019. godine u svijetu je djelovalo 661 podzemno skladište plina (Slika 3-3.), ukupnog radnog kapaciteta plina od 442 milijarde m³(Slika 3-4.). Većina ovog kapaciteta koncentrirana je na tri razvijena tržišta plina: Sjeverna Amerika – 441 postrojenje (163 milijarde m³), Europa – 141 postrojenje (108.6 milijardi m³), Zajednica neovisnih država – 47 postrojenja (121 milijarda m³). Ostala razvijena tržišta su: Azija/Oceanija – 28 postrojenja (22.4 milijarde m³), Bliski Istok – 3 postrojenja (6.9 milijardi m³) te Argentina s jednim postrojenjem. Na kraju 2019. godine u izradi je bilo 58 novih projekata podzemnih skladišta (nova postrojenja ili proširenja već postojećih postrojenja) (Cedigaz, 2020.).



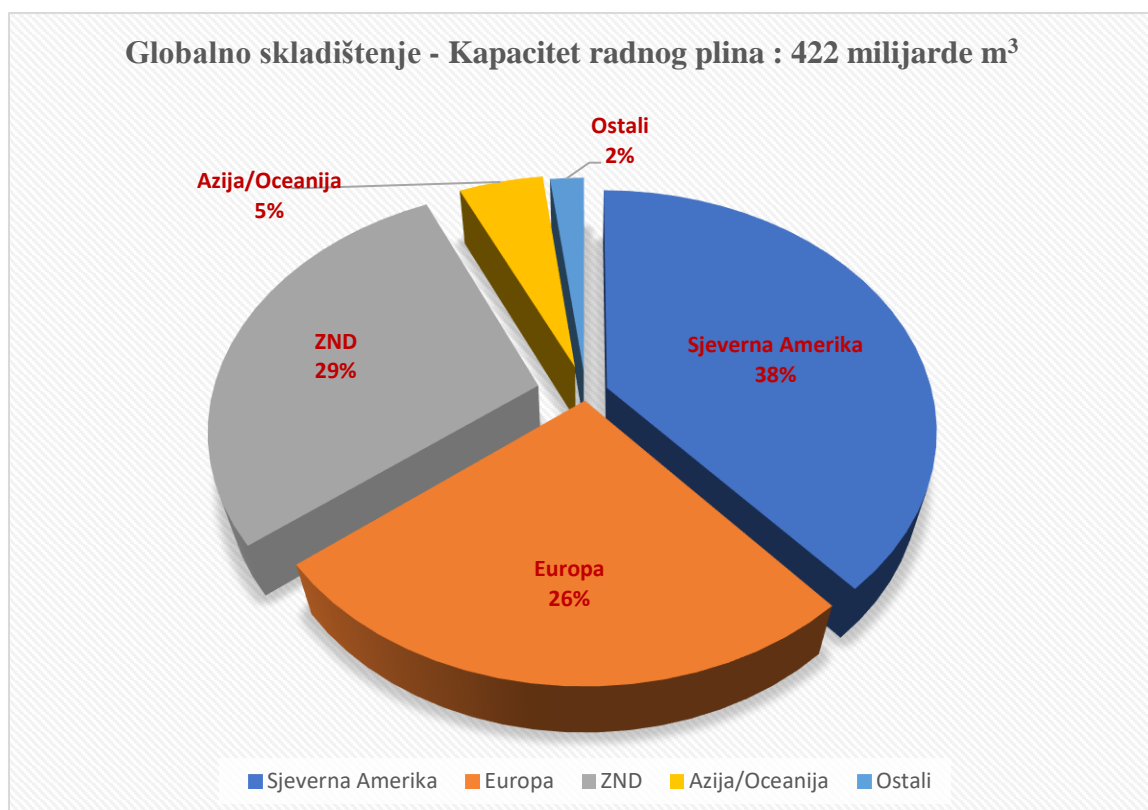
Slika 3-1. Broj i udio podzemnih skladišta plina po tipu u svijetu 2010. godine (Tarkowski, 2019.)



Slika 3-2. Broj i udio podzemnih skladišta po regijama 2010. godine (Tarkowski, 2019.)



Slika 3-3. Broj i udio podzemnih skladišta po regijama 2019. godine (Cedigaz, 2020.)



Slika 3-4. Udjeli radnog plina u podzemnim skladištima u svijetu 2019. godine (Cedigaz, 2020.)

3.2. Iskustva s podzemnim skladištenjem vodika

Prethodno praktično iskustvo u skladištenju vodika u solne kaverne vezano je uz tri lokaliteta (tablica 3-1.). Jedna od kaverni nalazi se u Teessideu u Velikoj Britaniji (u funkciji od 1972.), dok su druge dvije na obali Meksičkog zaljeva u Teksasu (u funkciji od 1983.). Iskustvo skladištenja vodika u ovim kavernama pokazalo je da se vodik može sigurno pohraniti u podzemlju kroz duže vremensko razdoblje. U Velikoj Britaniji, u Teessideu u Yorkshireu, britanska tvrtka skladišti 1 milijun m³ čistog vodika (95% H₂ i 3–4% CO₂) u tri solne kaverne na dubini od oko 400 m i pri tlaku od 50 bar. Vodik se u konačnici troši u industrijskim postrojenjima za proizvodnju amonijaka i metanola. U Teksasu je već od 1980-tih, Conoco Phillips pohranio 95% vodika u solnu kavernu u Clemmonsu. Krovina kaverne nalazi se na dubini od 850 m. Kaverna je oblika cilindra promjera 49 m i visine 300 m. Iskoristivi kapacitet skladišta je 30 milijuna m³ ili 2520 t vodika. Skladište je izravno povezano sa rafinerijom Old Ocean. U Teksasu, kompanija Praxair već nekoliko godina upravlja podzemnim skladištem vodika (Underground hydrogen storage, skr. UHS) u solnoj kaverni, kako bi omogućio

ujednačenu proizvodnju vodika. Ovaj je objekt povezan je s vodikovom mrežom plinovoda Praxair Coast, koja služi petrokemijskim potrebama Teksasa i Louisiane (Tarkowski, 2019.).

Plin dobiven uplinjavanjem ugljena, može se smatrati dobrim analogom skladištenju vodika, jer sadrži oko 50–60% vodika (ostale komponente uključuju CO, CO₂, CH₄ i N₂). U Europi se često koristio sredinom 19. stoljeća, prije nego što ga je zamijenio prirodni plin. Desetljećima se skladištio i u solnim kavernama i u vodonosnicima. U Francuskoj, u Beyensu, kompanija Gaz de France (GDF) je između 1956. i 1972. godine skladištio proizvedeni plin u slanom vodonosniku volumena 385 milijuna m³ s udjelom vodika od 50%. Plin je proizveden suhom destilacijom kamenog ugljena pri proizvodnji čelika u Istočnoj Francuskoj. Cilj je bio regulirati fluktuacije u proizvodnji / potražnji plina. Međutim, uočena je intenzivna bakterijska aktivnost i uzastopna transformacija plina jer, metanogene bakterije pokreću Sabatierovu reakciju: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 134 \text{ kJ / mol (3-1)}$. Geološke strukture koje se koriste za skladištenje vodika mogu se u takvom slučaju upotrijebiti kao podzemni metanski reaktori (Underground Methanation Reactor, skr. UMR) . Iskustvo sa skladištenjem ugljenog plina u Lobodicama (Češka) pokazalo je da se nakon višemjesečnog skladištenja oko polovine vodika transformiralo u metan biorazgradnjom vodika u reakciji s CO i CO₂ (Tarkowski, 2019.).

Tablica 3-1. Postojeća podzemna skladišta vodika (Tarkowski, 2019.)

	Clemens (SAD)	Moss Bluff (SAD)	Teeside (UK)
Geologija	Solna doma	Solna doma	Slojevito solno ležište
Operator	Conoco Philips	Praxair	Sabic Petroleum
Pohranjeni fluid	Vodik	Vodik	Vodik
Početak rada skladišta	1983.	2007.	≈1972.

Volumen (m³)	580,000	566,000	3x70,000
Referentna dubina (m)	930	>822	350
Raspon radnog tlaka (bar)	70-135	55-152	≈45
Mogući kapacitet usklađivanja radnog plina H₂ (mil. kg)	2.56	3.72	0.83

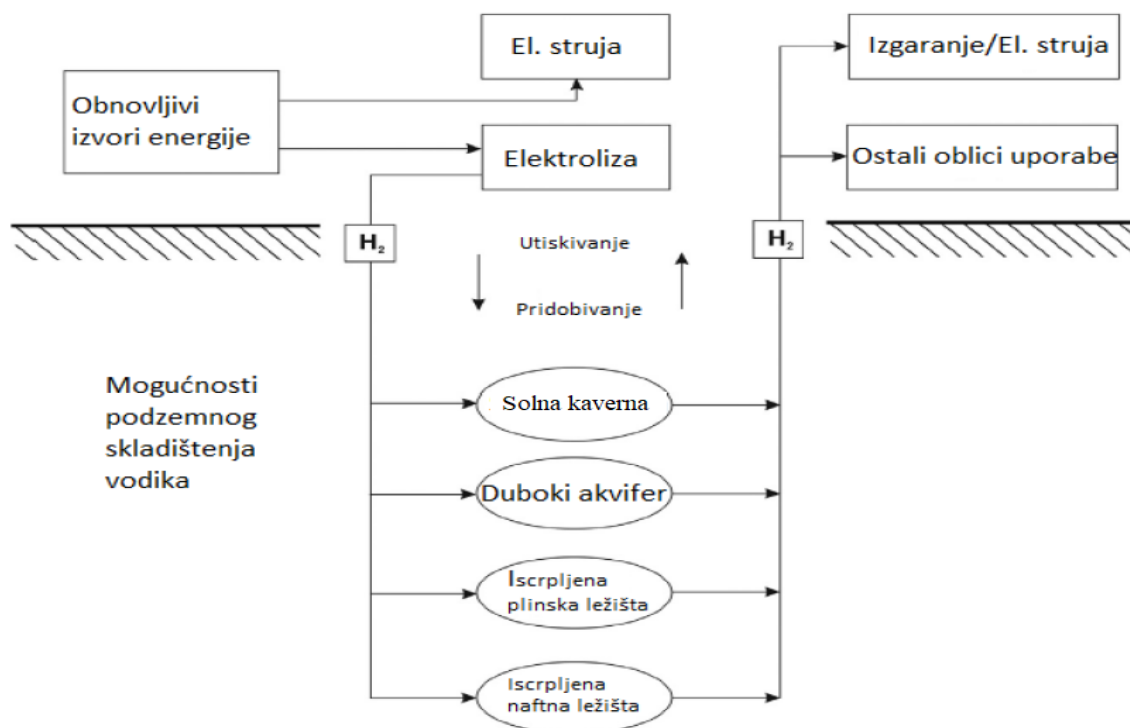
Podzemno skladištenje vodika element je u energetskom ciklusu: proizvodnja energije iz obnovljivih izvora → pretvorba u vodik → skladištenje vodika → pretvorba vodika u druge oblike energije → potrošnja energije. Dio ciklusa koji se odnosi na podzemno skladištenje vodika sastoji se od njegova transporta od mjesta proizvodnje kroz namjenski cjevovod do mjesta utiskivanja. Površinska instalacija na mjestu skladištenja uključuje opremu za: kompresiju, dekompresiju, pročišćavanje i dehidraciju. Podzemni dio sastoji se od bušotine s podzemnom instalacijom za utiskivanje i povlačenje te šupljine stvorene otapanjem (u slučaju skladištenja u naslagama soli) ili poroznog skladišnog prostora u stijinama vodonosnika ili iscrpljenog ležišta ugljikovodika. Volumeni pojedinih solnih kaverni variraju od 150 000 do 800 000 m³, a u praksi se koriste i vezani sustavi kaverni. Skladištenje i regeneracija vodika uključuje njegovu kompresiju i dekompresiju, između minimalnog i maksimalnog radnog tlaka, ovisno o dubini položaja kaverne. Plin koji se utiskuje u kavernu uključuje radni plin (koji se može dobiti u normalnom režimu rada) i takozvani plinski jastuk (obično oko 30% utisnutog plina). Godišnje se kod skladištenja u kaverne može izvesti do deset ciklusa utiskivanja - povlačenja. Parametri utiskivanja i povlačenja određuju se računalnim modeliranjem na temelju geoloških karakteristika skladišne strukture i svojstava vodika.

4. PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA I METODE SKLADIŠTENJA

Podzemno skladište vodika dio je općeg energetskog ciklusa koji se sastoji od početne proizvodnje energije, pretvaranja te energije u vodik, skladištenja vodika, konverzije vodika u drugu vrstu energije (ili korištenje čistog vodika) i potrošnje energije. Metode podzemnog skladištenja vodika ovise o kombinaciji tih elemenata. Primjerice, ako je cilj pohraniti čisti vodik koji će se kasnije koristiti u gorivnim člancima, tada je bilo kakva transformacija vodika tijekom skladištenja zabranjena. No, u slučaju da se vodik koristi za plinske turbine ili se utiskuje u plinovod, tada je obogaćivanje vodika metanom poželjno (slika 4-1.).

Ovisno o obliku prvotno proizvedene energije, obliku završne potrošene energije, metodama pretvaranja energije i kombinaciji između ovih elemenata, razlikuju se četiri metode podzemnog skladištenja vodika:

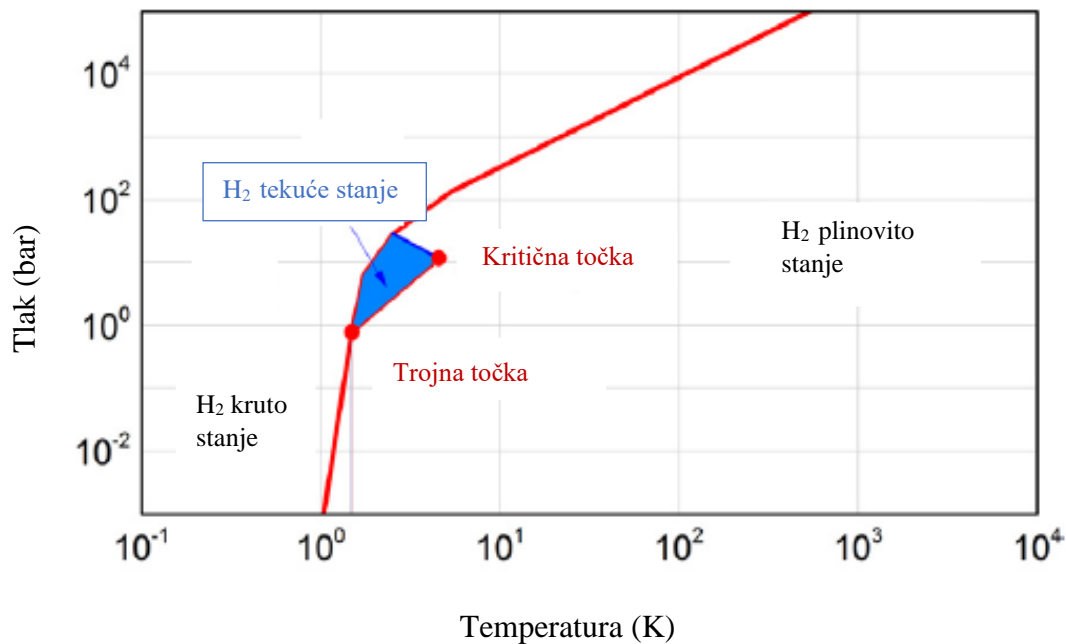
- Skladištenje čistog vodika
- Skladištenje smjese prirodnog plina i vodika
- Skladištenje smjese vodika, ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i metana
- Podzemni metanogeni reaktor



Slika 4-1. Shematski prikaz podzemnog skladištenja vodika kao dijela cjelokupnog energetskog sustava (Tarkowski, 2019.)

4.1. Svojstva vodika u podzemnom skladištu

Molekula vodika može se pojaviti u različitim stanjima, ovisno o temperaturi i tlaku (slika 4-1.). Pri niskim temperaturama ($-262\text{ }^{\circ}\text{C}$) vodik je krutina s gustoćom od $70,6\text{ kg/m}^3$. Pri temperaturi od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlaku od 1 bar vodik je plin gustoće $0,089\text{ kg/m}^3$. Područje tekućeg stanja vodika prikazano je uskom zonom između trojne i kritične točke. Kako bi se vodik uspješno skladištio potrebno mu je smanjiti volumen prije utiskivanja u podzemno skladište. Jedan kilogram vodika pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku zauzima volumen od 11 m^3 . Da bi se povećala gustoća vodika za skladištenje, potrebno ga je komprimirati ili hladiti ispod kritične temperature. U suprotnom se odbojne sile između molekula moraju smanjiti interakcijom vodika s drugim materijalom. Drugi važan čimbenik sustava pohranjivanja vodika je reverzibilnost utiskivanja i povlačenja vodika. Predloženo je šest mogućih metoda za reverzibilno skladištenje vodika visoke volumetrijske i težinske mase: kao plin, kao tekućina, kao plin adsorbiran na površini materijala, kao metalni hidrid, kao složeni hidridi i upotrebom kemijskih reakcija (Tarkowski, 2019.).



Slika 4-2. Fazni dijagram vodika (Tarkowski, 2019.)

Kako je čestica vodika najmanja poznata kemijska čestica, plinoviti vodik ima veliku propusnost; difundira u krutinama nekoliko puta brže nego npr. metan (tablica 4-1.). To može

uzrokovati probleme tijekom skladištenja u solnim kavernama. U vodonosnicima i iscrpljenim naslagama ugljikovodika, nepropusnost vodika poboljšana je prisutnošću vode u pornom prostoru stijena u kombinaciji s malom topljivošću vodika u vodi, koja je jednaka 0,00018 mol/mol pri 25 ° C i tlaku od 100 bar, i s malim koeficijentom difuzije reda 10^{-9} m²/s u čistoj vodi, te 10^{-11} m²/s u glinovitim stijenama natopljenim vodom. Propusnost glinovitih stijena za vodik, što znači gubitak vodika difuzijom i njegovo otapanje u vodi sadržanoj u tim stijenama, procijenjena je na oko 2% tijekom jednog ciklusa skladištenja. Solne kaverne su prirodno „suhe“ građe, što podrazumijeva potencijalne probleme s difuzijom vodika kroz zidove soli. Kemijske reakcije tijekom kontakta vodika s okolnim stijenama odvijaju se vrlo sporo u uvjetima temperatura manjih od 100 °C, pod atmosferskim tlakom i u nedostatku katalizatora. Povećanje tlaka (kao na većim dubinama) može uzrokovati njihovo značajno ubrzanje.

Što se tiče transporta vodika cjevovodom, trajnost materijala metalnog cjevovoda može se drastično smanjiti kada je metal dulje vrijeme izložen vodiku, posebno njegovoj visokoj koncentraciji pod visokim tlakom. Vodik utječe na svojstva čeličnih legura te na samoj površini metala stvara pukotine i procjepe. Ostali potencijalni problemi povezani su s istjecanjem vodika kroz stijenke cijevi. Indeks propusnosti za vodik je četiri do pet puta veći od indeksa za metan u tipičnoj polimernoj cijevi koja se koristi u distribucijskim sustavima prirodnog plina. S druge strane, gubitak mješavine prirodnog plina i vodika 60:40, izračunatih za američke cijevne instalacije, čini samo 0,0002% ukupne količine plina koji se koristi u SAD-u. Stoga se takvi propusti smatraju ekonomski beznačajnim (Tarkowski, 2019.).

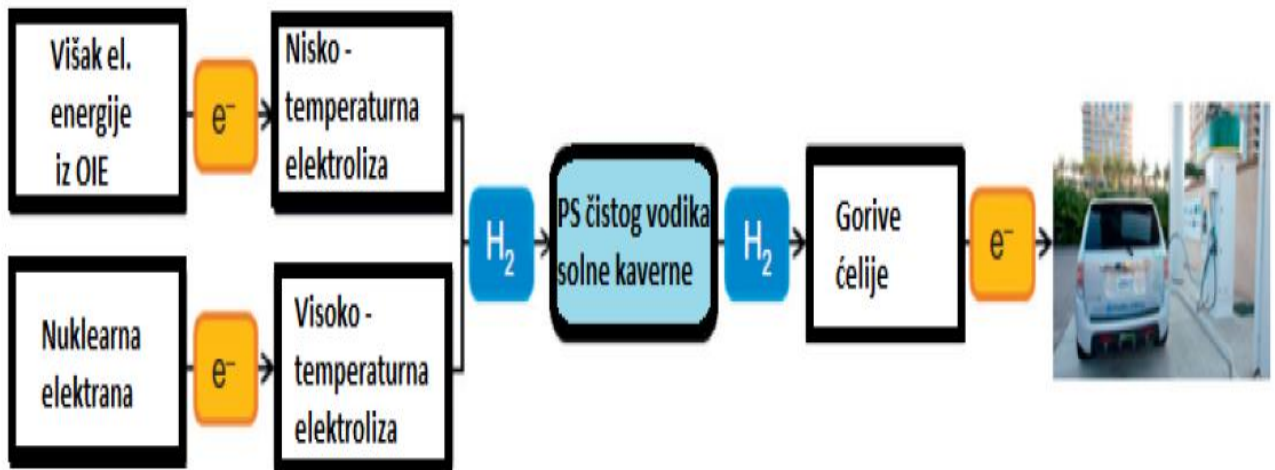
Tablica 4-1. Usporedba svojstvava vodika, metana i benzina (Tarkowski, 2019.)

	Vodik	Metan	Benzin
Molarna masa	2,016	16,043	107
Standardna gustoća (kg/m³)	0,08375	0,6682	751
Specifični toplinski kapacitet (kJ/g)	120-142	50-55,5	44-47,3

Granice eksplozivnosti (vol% u zraku)	4-75	5,3-15	1-7,6
Minimalna energija paljenja	0,02	0,29	0,24
Temperatura samozapaljenja (°C)	585	540	228-471
Granice detonacije (vol% u zraku)	11-59	6,3-13.5	1,1-3,3
Koeficijent difuzije u zraku pri standardnim uvjetima (cm²/s)	0,61	0,16	0,005

4.2. Podzemno skladištenje čistog vodika

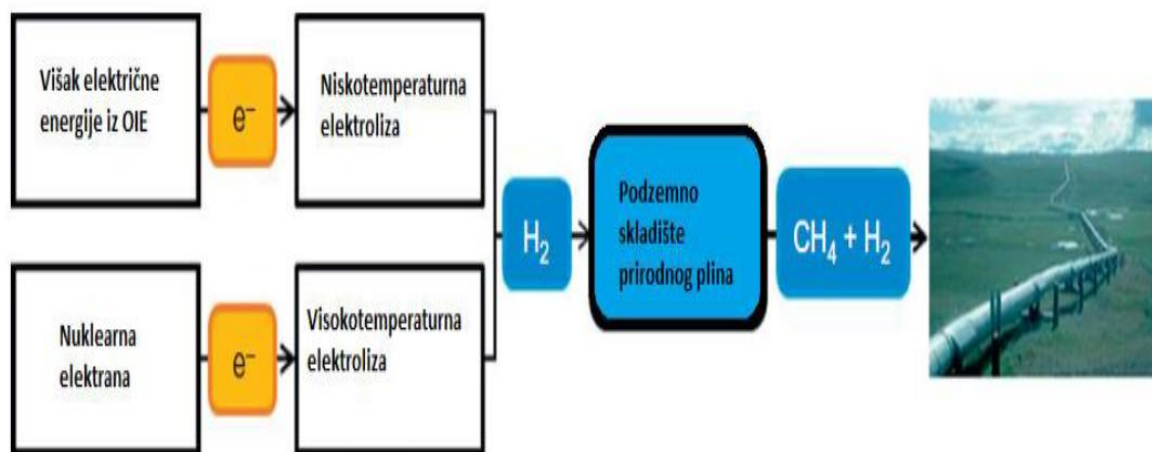
Čisti vodik koristi se u gorivnim člancima gdje se vodik pretvara u električnu energiju te koristi u vozilima. Najprikladnija mjesta skladištenja čistog vodika su solne kaverne koje su gotovo u potpunosti nepropusne, te ih karakterizira vrlo mali rizik onečišćenja plina nečistoćama. Čisti vodik može se dobiti od viška električne energije kemijskom elektrolizom ili iz topline nuklearnih elektrana uz pomoć toplinske elektrolize. Energetski ciklus obuhvaća i postrojenja koja proizvode električnu energiju iz obnovljivih izvora (vjetroatore, solarni članci). Zbog njihovog isprekidanog rada, dio energije koji se proizvodi postaje višak koji se može pretvoriti u vodik, skladištiti u solne kaverne te povlačiti iz skladišta u razdobljima povećane potrošnje (slika 4-3.)



Slika 4-3. Prikaz ciklusa korištenja čistog vodika (Panfilov, 2016.)

4.3. Podzemno skladištenje smjese prirodnog plina i vodika

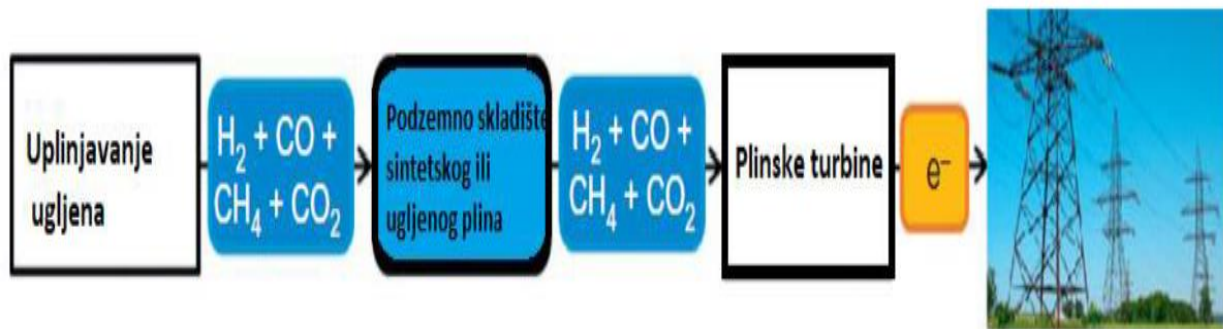
Čisti vodik nastao elektrolizom vode utiskuje se u podzemno skladište prirodnog plina. Trenutno, industrija dozvoljava utiskivanje manjih količina čistog vodika (6-15%) kako se ne bi reducirao energetska potencijal već uskladištenog prirodnog plina. Utiskivanje manjih količina vodika osigurava korištenje postojećih plinovoda bez rizika od oštećenja jer vodik čini čelik krhkim. Energetski ciklus se sastoji od postrojenja koji proizvode električnu energiju iz obnovljivih izvora ili iz nuklearne elektrane, elektrolizatora te podzemnog skladišta prirodnog plina. Pomiješani H₂ i CH₄ također se mogu odvojiti nakon skladištenja kako bi se dobio čisti vodik. Postoje razne tehnike odvajanja: adsorpcija s promjenjivim tlakom koja djeluje na nižim koncentracijama vodika (<20%); membransko odvajanje, što je učinkovito pri relativno visokim koncentracijama vodika i pri čemu se proizvodi izuzetno čisti vodik te elektrokemijsko odvajanje vodika poznatije i kao pumpanje vodika (Panfilov 2016.).



Slika 4-4. Prikaz ciklusa korištenja smjese prirodnog plina i vodika (Panfilov, 2016.)

4.4. Podzemno skladištenje smjese vodika, ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida i metana

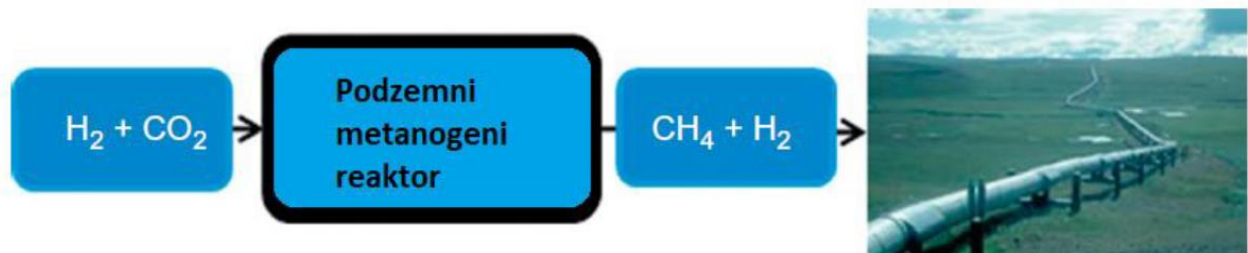
Smjesa vodika (20 – 40 %) i ugljikovog monoksida (60 – 80 %) naziva se sintetski plin, dok se smjesa vodika (50 – 60 %), ugljikovog monoksida i metana naziva ugljeni plin. U oba slučaja može biti prisutan i ugljikov dioksid, ovisno o tehnici proizvodnje. Ova vrsta smjese proizvodi se površinskim ili podzemnim uplinjavanjem ugljena, što predstavlja izgaranje ugljena prilikom utiskivanja pare pri 800 °C zajedno s kisikom. Primjenom najsvremenije tehnologije omogućava se proizvodnja smjese koja sadrži i do 70 % vodika. Uskladišteni plin može se koristiti kao električna energija (termo-mehaničkom pretvorbom u plinskim turbinama) te kao gorivo (u slučaju ugljenog plina) za rasvjetu i grijanje bez ikakve pretvorbe, što je ekonomski atraktivna opcija za operatore u određenim dijelovima svijeta gdje je otežan pristup prirodnom plinu. Energetski ciklus sastoji se od postrojenja za proizvodnju sintetskog plina ili ugljenog plina uplinjavanjem ugljena, podzemnog skladišta plina u vodonosnom sloju, iscrpljenog skladišta plina ili solne kaverne, te plinske turbine za pretvorbu plina u električnu energiju ili za izravnu upotrebu kao gorivo (Panfilov, 2016.).



Slika 4-5. Prikaz ciklusa korištenja smjese vodika, CO, CO₂ i metana (Panfilov, 2016.)

4.5. Podzemni metanogeni reaktor

Podzemni metanogeni reaktor predstavlja mješavinu vodika i ugljikovog dioksida u akviferu ili iscrpljenom plinskom ležištu, u kojem metanogene bakterije pokreću Sabatierovu reakciju. Cilj takvog skladištenja je obogaćivanje energetskog potencijala plina pretvaranjem smjese vodika i ugljikovog dioksida u metan. Reakcija se može odvijati na niskim temperaturama zbog bakterija, što može biti ekonomski povoljnije od industrijskog postupka koji je do danas primjenjivan na površini, koristeći visoke temperature i skupe katalizatore. Dobiveni plin utiskuje se u plinsku mrežu i koristi kao gorivo. Slijedom navedenog, prisutnost zaostalog CO₂ treba svesti na najmanju moguću mjeru, budući da se utisnuti CO₂ potpuno transformira u metan, zbog čega se ova vrsta skladišta razlikuje od onih sintetskog ili ugljenog plina, gdje se udjeli različitih komponenata ne kontroliraju, a dobiveni plin pretvara se u električnu energiju. Podzemni metanogeni reaktor se može stvoriti na dva načina: utiskivanjem vodika u podzemno skladište CO₂ u akviferu ili utiskivanjem CO₂ u podzemna odlagališta radioaktivnog otpada, gdje se čisti vodik pojavljuje kao posljedica korozije spremnika.



Slika 4-6. Prikaz ciklusa korištenja vodika iz podzemnog metanogenog reaktora (Panfilov, 2016.)

5. PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA U GEOLOŠKIM STRUKTURAMA

Razmatrane su sljedeće vrste podzemnih skladišta vodika:

- vodonosnici,
- iscrpljena ležišta nafte i plina,
- kaverne u kamenoj soli nastale otapanjem,
- podzemni kopovi (napušteni rudnici soli ili vapnenca) i kamene kaverne.

Bez obzira na tip geološke strukture koja se namjerava koristiti kao skladište, zbog njihove upitne nepropusnosti, potrebne su tehničke prilagodbe kako bi se prenamjenile u lokacije za skladištenje. Za prva tri tipa skladišnog prostora moraju se ispuniti posebni uvjeti za svaki od njih kako bi se omogućila prilagodba za podzemno skladištenje vodika. U prva dva slučaja gdje su geološki aspekti i uvjeti presudni za skladištenje najbitnija je veličina pora u ležišnoj stijeni, dok su tehnički aspekti od sekundarnog značaja.

Podzemno skladištenje u iscrpljenim ležištima najčešći je način skladištenja prirodnog plina svijetu. Takva su ležišta obično već opremljena instalacijama za utiskivanje i povlačenje plina te sustavima za njegovu obradu i pripremu za transport sabirno-transportnim sustavom. Prema tome, pretvaranje iscrpljenog ležišta u podzemno skladište vodika uključuje niže troškove. Tehnički zahtjevi važni su u objektima tipa kaverni, a ograničenja su propisana kapacitetom površinskih instalacija. Pravilno funkcioniranje podzemnog skladišta podrazumijeva da će se utisnuti plin povući u dovoljno velikoj količini, bez gubitaka uzrokovanih ispuštanjem plina.

Podzemna skladišta vodika mogu se konstruirati na mjestima s odgovarajućim geološkim uvjetima. Uvjeti i zahtjevi za odabir ležišta ili strukture kao za skladištenje trebaju se temeljiti na detaljnim geološkim analizama. Osnovni parametri koji se razmatraju su: dubina ležišta, debljina, nepropusnost, tlak, svojstva ležišnih stijena (poroznost, propusnost, geomehanička svojstva) i prisustvo izolacijskih stijena krovine odgovarajućih svojstava. Osnovni kriterij konstrukcije planirane za podzemno skladištenje vodika je njena geološka nepropusnost, također osigurana nepropusnošću stijena krovine. Tehnički, okolišni, pravni, ekonomski i drugi aspekti također su važni. Tehnička nepropusnost instalacija uključuje nepropusnost bušotina i površinske opreme, uključujući plinovode za transport plina (Tarkowski 2019.).

Osim toga važan je smještaj skladišta u odnosu na distribucijski sustav i isplativost izgradnje. Kod odabira položaja izgradnje podzemnog skladišta vodika treba uzeti u obzir sva

ograničenja u njegovom razvoju poput: prisutnosti zaštićenih područja, mogućnosti odlaganja solne otopine tijekom izgradnje, eksploatacije skladišta u solnim kavernama i sl. Lokacijski se planovi moraju temeljiti na konceptu održivosti, uzimajući u obzir ekološka ograničenja, ekonomske potrebe i očekivanje lokalnih zajednica. Interes za skladištenje vodika u geološkim strukturama se povećava, što se očituje u brojnim tehničkim publikacijama. One se bave različitim aspektima, uključujući upotrebu podzemnog prostora za skladištenje energije, tehnologiju skladištenja energije u obliku vodika, tehničke aspekte, te procjenu potencijala podzemnog skladištenja vodika širom svijeta.

Studije o podzemnom skladištenju vodika u geološkim strukturama uglavnom se temelje na analogiji skladištenja prirodnog plina i ugljičnog dioksida. To je zbog velikog stečenog praktičnog iskustva u skladištenju tih plinova. Međutim ponašanje vodika uskladištenog u podzemlju je složenije i drugačije od ponašanja prirodnog plina, što zahtijeva detaljne studije. Mnogi istraživači su zaključili da aktivnost metanogenih bakterija može dovesti do gubitka vodika pohranjenog u podzemlju. U tablici 5-1. prikazani su važni geološki, tehnički i ekološki aspekti različitih opcija podzemnog skladištenja vodika u različitim geološkim strukturama na temelju literaturnih podataka o geološkim i inženjerskim aspektima podzemnog skladištenja plinova.

U posljednje vrijeme sve se više pozornosti pridaje analizi geoloških i drugih uvjeta u odabiru lokacije za podzemno skladištenje vodika. Le Duigou i suradnici (2017), koristeći kriterije poput geološkog potencijala (dubina, debljina, znanje o geologiji regije, postojeća nadzemna infrastruktura), potražnje za vodikom u 2015.-toj i 2050.-toj u trima interesnim područjima (industrija, prirodni plin i mobilnost), te mogućnost iskorištavanja velikih energetske potencijala vjetra, pokazali su da je geološko skladištenje vodika u solnim kavernama tehnički izvediva opcija u masivnom skladištenju električne energije u zemljama s povoljnim geološkim strukturama. Naveli su šest potencijalnih regija u Francuskoj koje su pogodne za ovu svrhu: Alsace, Akvitanija, Pariz, Bresse, Jugoistočna i Valence.

Detaljna analiza stanja nerazvijenih solnih domi u Poljskoj dovela je do procjene njihove prihvatljivosti za skladištenje vodika. Predstavljena analiza vrijedi i za odabir kaverni za skladištenje ostalih plinova, te se predložene metode mogu primijeniti kod sličnih projekata u ostalim područjima koja imaju podzemna ležišta soli.

Rezultati primjene procesa analitičke hijerarhije u odabiru geoloških struktura (vodonosnici, ležišta ugljikovodika i solne kaverne) za skladištenje vodika pokazale su se perspektivnim. Predložena metoda omogućava donošenje objektivnih odluka odabirom najbolje strukture, uzevši u obzir sve kriterije pri donošenju odluka. Ova metoda također daje

osnovu za rangiranje potencijalnih lokacija (geoloških struktura) predloženih kao podzemna skladišta vodika, koristeći zajedničke i posebne kriterije za svaku od tri vrste struktura. Predstavljeni sustav odluka je svestran i može se primijeniti pri procjeni geoloških struktura bez obzira na njihov položaj (Tarkowski 2019.).

Tablica 5-1. Relevantni geološki, tehnički i ostali podaci za različite tipove podzemnih skladišta (Tarkowski, 2019.)

Tip skladišta	Duboki vodonosnici	Iscrpljena ležišta nafte i plina	Solne kaverne
Rasprostranjenost	U svim sedimentnim bazenima	U svim sedimentnim bazenima	U većini sedimentnih bazena
Dubina ležišta	Optimalno do 2000 m	Optimalno do 2000 m	Optimalno do 1500 m
Litologija ležišta i krovne stijene	Akumulacijske stijene velike poroznosti i propusnosti, krovinske stijene nepropusne	Akumulacijske stijene velike poroznosti i propusnosti, krovinske stijene nepropusne	Najprikladnije solne dome
Iskustva	Minimalna. Nedavno prepoznato u Europi kao potencijal	Geologija dobro poznata	Geologija dobro poznata
Kapacitet skladišta	Veoma velik i velik	Veoma velik i velik, kapacitet jednak proizvedenom plinu	Velik, odgovara volumenu kaverne ili grupe kaverni
Geološka nepropusnost	U početku nepropusnost vodonosnika nepoznata, mali rizik od propuštanja	Postojanje ležišta plina potvrđuje nepropusnost	Nepropusnost je osigurana povoljnim svojstvima naslaga soli
Potrebno istraživanje	Mogućnost propuštanja (geofizička istraživanja, ispitivanja bušotine te laboratorijsko ispitivanje uzoraka stijena). Kemijska,	Praćenje nepropusnosti te kontrola tlaka ležišta. Kemijska, mineraloška i biološka reaktivnost između vodika	Geofizička ispitivanja solnih ležišta tijekom ispiranja kaverne. Povremena ispitivanja promjena u kaverni tijekom rada. Detaljna

	<p>mineraloška i biološka reaktivnost između vodika i formacije, te krovne stijene. Praćenje nepropusnosti i kontrole tlaka u ležištu.</p> <p>Detaljne karakteristike ležišta i stvaranje digitalnog modela</p>	<p>i ležišne stijene te krovni naslaga; nepropusnost.</p> <p>Detaljne karakteristike ležišta i izrada digitalnog modela</p>	<p>obilježja skladišta i izrada digitalnog modela</p>
<p>Dostupnost geoloških struktura i postojeće infrastrukture</p>	<p>Dostupnost dubokog vodonosnog sloja s dovoljno povoljnih geoloških uvjeta, obično blizu krajnjih korisnika. Nema izgrađene infrastrukture</p>	<p>Dostupnost ležišta (prirodne geološke zamke) s priznatim povoljnim geološkim i rudarskim uvjetima.</p> <p>Postojeća infrastruktura na ležištu mogla bi se prilagoditi za skladištenje vodika</p>	<p>Dostupnost naslaga soli s dovoljno povoljnih geoloških i rudarskih uvjeta.</p>
<p>Ciklusi utiskivanja i povlačenja</p>	<p>Jedan, maksimalno dva ciklusa utiskivanja i povlačenja godišnje</p>	<p>Jedan, maksimalno dva ciklusa utiskivanja i povlačenja godišnje</p>	<p>Mogućnost višestrukih (do 10) ciklusa utiskivanja i povlačenja godišnje</p>
<p>Broj bušotina</p>	<p>Nekoliko bušotina za utiskivanje i povlačenje plina; potrebne dodatne promatračke bušotine</p>	<p>Nekoliko bušotina za utiskivanje i povlačenje plina; potrebne dodatne promatračke bušotine</p>	<p>Jedna bušotina po kaverni</p>
<p>Tehnička nepropusnost</p>	<p>Bušotine (nužnost likvidacije ili zatvaranja već postojećih, izrada novih bušotina koje su opremljene za rad s vodikom)</p>	<p>Bušotine (nužnost likvidacije ili zatvaranja već postojećih, izrada novih bušotina koje su opremljene za rad s vodikom)</p>	<p>Bušotine (nužnost likvidacije ili zatvaranja već postojećih, izrada novih bušotina koje su opremljene za rad s vodikom)</p>
<p>Fleksibilnost ciklusa</p>	<p>Sezonsko skladištenje</p>	<p>Sezonsko skladištenje</p>	<p>Mogućnost korištenja češća nego kod sezonskog skladištenja</p>

<p>Nečistoće u ciklusu povlačenja plina</p>	<p>Neželjene reakcije s plinovima kao što su H₂S i CH₄ što rezultira gubitkom vodika</p>	<p>Neželjene reakcije s plinovima kao što su H₂S i CH₄ što rezultira gubitkom vodika, miješanje zaostalih ugljikovodika s vodikom u slučaju iscrpljenih naftnih polja</p>	<p>Nečistoće uzrokovane neželjenim reakcijama između vodika i međuslojeva koji nisu kamena sol</p>
<p>Ograničenja</p>	<p>Prilagodba postojećih bušotina za skladištenje vodika možda nije izvediva. Dostupnost prikladne tehnologije i opreme za izgradnju i rad skladišnog sustava</p>	<p>Prilagodba postojećih bušotina za skladištenje vodika možda nije izvediva. Dostupnost prikladne tehnologije i opreme za izgradnju i rad skladišnog sustava. Reaktivnost vodika s zaostalim tekućim ugljikovodicima koji ograničavaju prihvatljivost iscrpljenih naftnih polja kao skladišta</p>	<p>Konvergencija koja uzrokuje stiskanje kaverne. Dostupnost prikladne tehnologije i opreme za izgradnju i rad sustava za pohranu. Dostupnost vode za ispiranje kaverne</p>
<p>Troškovi izrade i operacije</p>	<p>Troškovi veći nego troškovi skladištenja u solnim kavernama ili ležištima ugljikovodika</p>	<p>Najniži troškovi skladištenja u iskorištenim plinskim ležištima, troškovi veći za naftna ležišta</p>	<p>Veći nego kod iskorištenih plinskih i naftnih ležišta</p>
<p>Nedavna iskustva u svijetu</p>	<p>Nema iskustva sa skladištenjem čistog vodika. Brojne podzemna skladišta prirodnog plina uspješno rade</p>	<p>Nema iskustva sa skladištenjem čistog vodika. Brojne podzemna skladišta prirodnog plina uspješno rade</p>	<p>Pozitivna iskustva sa pohranom vodika i ostalih plinova</p>

5.1. Skladištenje u vodonosnim slojevima

Vodonosni slojevi su porozne i propusne stijene u čijem se prostoru nalazi slatka ili slana voda (na većim dubinama). Uobičajeni su u sedimentnim bazenima širom svijeta i mogu predstavljati alternativu za podzemno skladištenje vodika u onim područjima gdje iscrpljena ležišta ugljikovodika ili solne kaverne nisu dostupni. Mnogi od njih nalaze se u blizini velikih potrošača energije ili velikih gradova i urbanih aglomeracija. Oni se već desetljećima sigurno koriste kao skladišta prirodnog plina. Skladištenje vodika u dubokim vodonosnicima slično je onome u iscrpljenim ležištima nafte i plina. Za stvaranje podzemnog skladišta moraju biti ispunjena dva uvjeta: stijene odabrane za utiskivanje imaju svojstva ležišnih stijena i prekrivene su nepropusnim stijenama krovine koje će spriječiti migraciju uskladištenog plina. Plin utisnut u skladišni prostor istiskuje vodu koja se nakon povlačenja plina vraća. Kontakt plina/vode pomiče se tijekom rada skladišta, a voda zauzima skladišni prostor, također na dnu. U ovom tipu skladišta značajne količine plina ostat će u vodonosniku i neće se moći povući iz skladišta. Količina plina koja se može skladištiti ovisi o volumenu i poroznosti vodonosnika te o temperaturi i tlaku skladištenja (tlak se mijenja tijekom utiskivanja i povlačenja plina).

Mnoge potencijalne opasnosti povezane su s mogućom migracijom vodika u vodonosnike, kao što je migracija duž neotkrivenih rasjeda, biokemijske reakcije ili reakcije vodika s mineralima u akumulacijskoj stijeni. Za razliku od iscrpljenih ležišta nafte i plina, nepropusnost vodonosnog sloja u početku je nepoznata. Zbog toga vodonosnici zahtijevaju izradu bušotina u svrhu detaljnih ispitivanja nepropusnosti cijelog skladišta i gornjih krovinskih stijena, što dodatno poskupljuje izgradnju takvog skladišta. Rizik od istjecanja vodika na površinu je mali, a moguća erupcija se može spriječiti automatskim zatvaranjem skladišta sigurnosnim ventilom. Vodik pohranjen u vodonosniku se ne može zapaliti zbog nedostatka kisika, što isključuje mogućnost stvaranja zapaljive smjese (Tarkowski 2019.).

5.2. Skladištenje u iscrpljenim ležištima nafte i plina

Najčešći tip podzemnih skladišta prirodnog plina su iscrpljena plinska ležišta. Ležišta ovog tipa obično su opremljena potrebnim površinskim i podzemnim instalacijama, koje se mogu koristiti za skladištenje vodika. Njihova prilagodba potrebama podzemnog skladištenja vodika omogućuje smanjenje troškova. Kako bi se iscrpljeno ležište ugljikovodika moglo koristiti kao podzemno skladište vodika moraju biti zadovoljeni određeni geološki kriteriji. Prije same prenamjene skladišta treba se napraviti procjena potrebnih modifikacija, obuhvaćajući geološke i tehničke aspekte, uključujući one koji se odnose na bušotinu te na površinske instalacije. Sigurnost skladištenja je ključno pitanje. Prednost iscrpljenih ležišta ugljikovodika je u tome što su njihova svojstva dobro poznata tijekom istraživanja i eksploatacije. Nepropusnost ležišta plina zajamčena je njegovim postojanjem - plin je tamo postojao godinama. U iscrpljenom ležištu prirodnog plina obično je zaostala određena količina plina koji se može koristiti kao plinski jastuk. Kada se iscrpljeno ležište plina namjerava prenamjeniti u podzemno skladište, važno je zaustaviti crpljenje plina u optimalno vrijeme. To omogućuje da se skladište osposobi u kraćem vremenu i po nižoj cijeni. Novostvorena podzemna skladišta plina obično postižu planirane eksploatacijske parametre za otprilike 5 godina. Dok traje proces prenamjene bitno je iscrpiti ležišne vode koje su migrirale u ležište plina nakon prestanka eksploatacije. Maksimalni tlak u podzemnom skladištu smještenom u iscrpljenim ležištima prilagođenim kao podzemna skladišta plina često premašuje početni ležišni tlak, što omogućuje skladištenje većih količina plina od količina izvorno prisutnih u ležištu.

Iscrpljena ležišta nafte ne pretvaraju se često u podzemna skladišta plina. U slučaju skladištenja vodika, velike količine vodika mogu kemijski reagirati sa zaostalom naftom i stvoriti npr. metan, otopiti se u nafti i nepovratno se izgubiti (Tarkowski 2019.).

5.3. Skladištenje u solnim kavernama

Solne kaverne (umjetne komore stvorene u naslagama soli) su pogodne za skladištenje raznih tvari, posebno plinova pod visokim tlakom. Plin se skladišti u kavernama izluženim u soli - solnom sloju ili solnoj kupoli. Ovakav tip skladišta koristi se zbog specifičnih geoloških uvjeta koji čine naslage nepropusnim, povoljnih mehaničkih svojstvava soli i njezine otpornosti na kemijske reakcije s većinom pohranjenih tvari. Velika debljina naslaga soli omogućuje izgradnju podzemnih skladišta velikog kapaciteta, a specifična svojstva soli dugotrajnu stabilnost i nepropusnost skladišta. Vodik je već uspješno pohranjen u nekoliko solnih kaverni u Velikoj Britaniji i SAD-u. Važni kriteriji pri odabiru mjesta za podzemno skladištenje u ležištima soli su sljedeći:

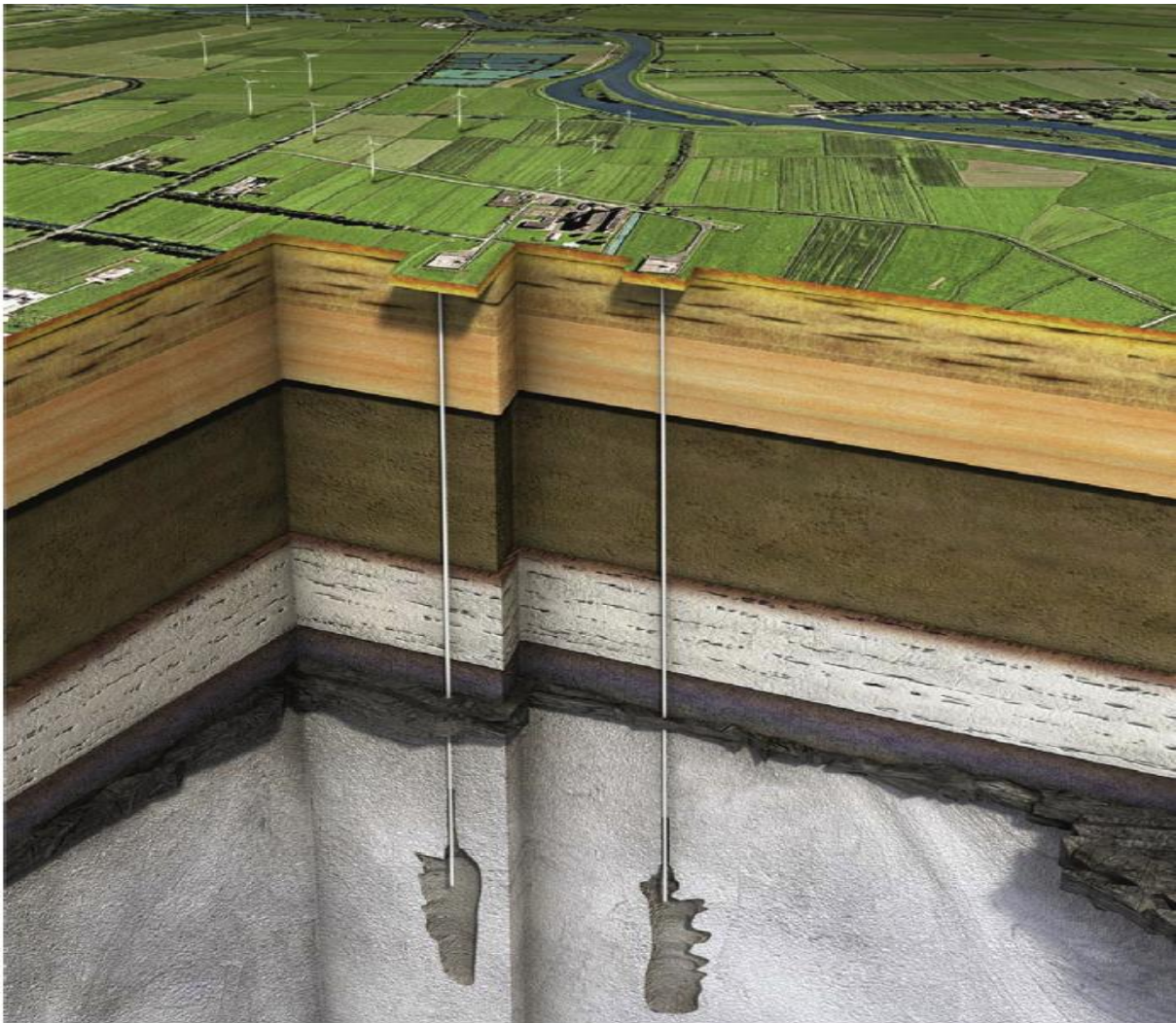
- oblik i dubina kaverne,
- debljina slojeva soli,
- pravilan sastav i raspored stijena u kavernama,
- topivost vodika u kontaktu sa stijenama.

Nepropusnost skladišta može biti ugrožena proslojcima drugih stijena u solnoj domi, ali i prisutnošću visoko topive kalij-magnezijeve soli, što može osigurati migracijski put za pohranjeni plin. Veća dubina kaverne znači da su potrebne manje količine plina za plinski jastuk. S druge strane, što je tlak u kaverni niži, to su naslage soli podložnije komprimiranju i u kavernu se može utisnuti manja količina plina. Kod izrade kaverne važno je osigurati obilne zalihe vode za otapanje soli i osigurati pravilno odlaganje solne otopine dobivene u procesu. Ostali tehnički i ekonomski aspekti koje je potrebno uzeti u obzir uključuju udaljenost od glavnih cjevovoda i dostupnost tehnološke vode. Troškovi izgradnje solne kaverne su manji nego za ostale tipove podzemnih skladišta. Svi potrebni radovi provode se s površine kroz jedno ušće s odgovarajućom opremom. Nisu potrebne nikakve druge tehničke instalacije. U skladišta u solnim kavernama plin se može utisnuti i iz njih povući više puta godišnje. Zbog toga je ovaj tip skladišta optimalan za korištenje u periodu najveće potražnje plina (Tarkowski 2019.).

Naslage soli na dubinama od nekoliko stotina metara nude niz pogodnih i korisnih uvjeta za izgradnju i rad visokotlačnih skladišta plina:

- Izuzetno velika nepropusnost kamene soli za plin čak i pri visokom tlaku

- Visoki radni tlakovi na dubinama do 2000 m dopuštaju uskladištenje velike količine plina
- Kaverne volumena od 500 000 m³ i više dopuštaju skladišni kapacitet od nekoliko tisuća tona vodika
- Nema potrebe za velikim postrojenjem na površini
- Niski specifični investicijski troškovi po megavat-satu skladišta

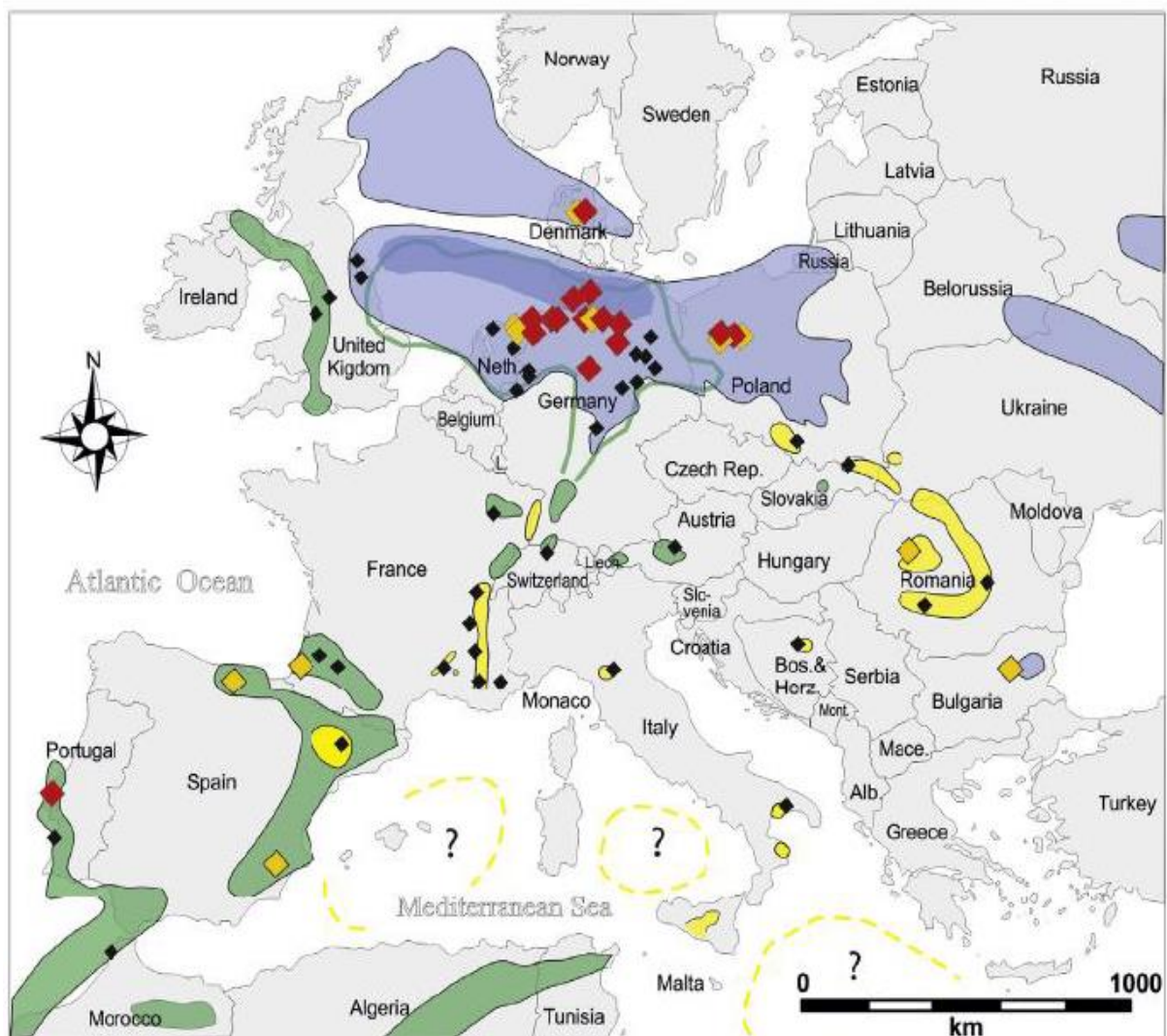


Slika 5-1. Umjetno stvorene podzemne solne kaverne (Energyinfrastructure, 2020.)

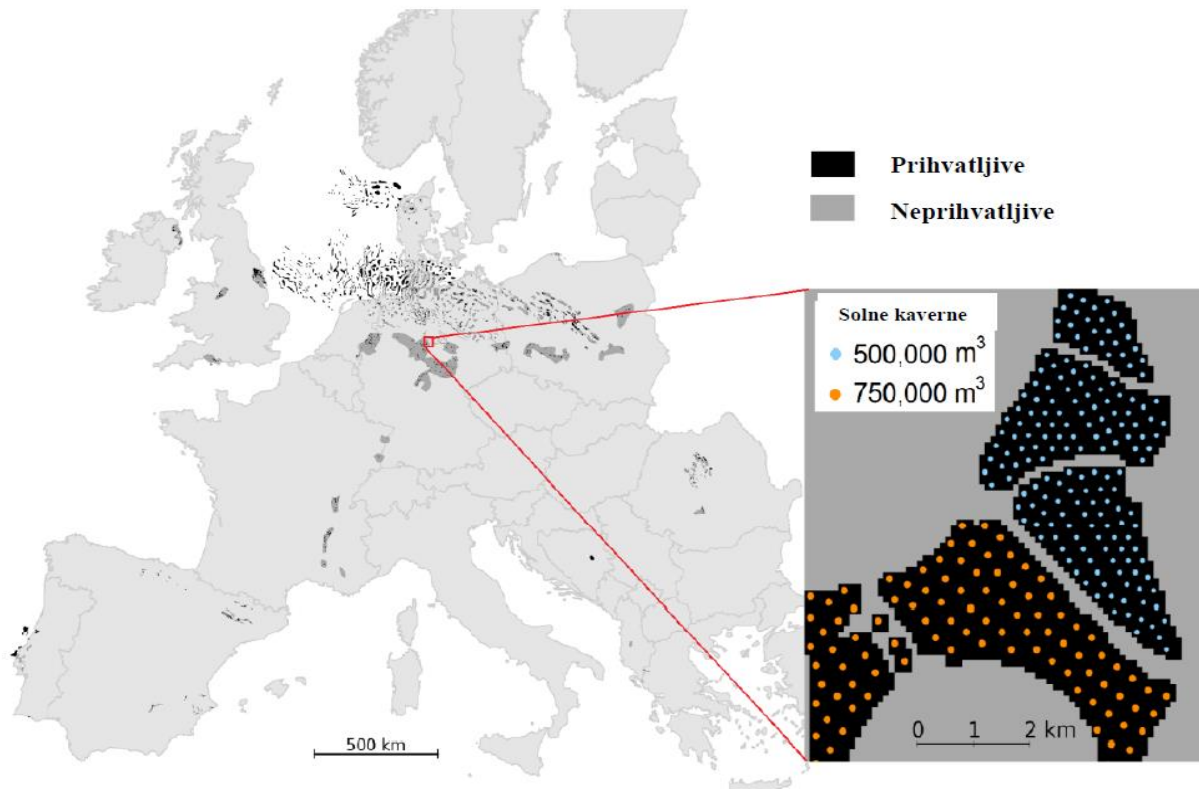
Kod skladištenja vodika u iscrpljena naftna i plinska ležišta količine preostalih ugljikovodika u ležištima utjecale bi na nepredvidiv sastav plina tijekom crpljenja, pa tako i na mogućnost njegovog korištenja. Nedostatak skladišta vodika u iscrpljenim plinskim ležištima i vodonosnim slojevima je i u mogućnosti njegove reakcije s fluidom u porama što može rezultirati nakupljanjem bioloških proizvoda ili uzrokovati kemijske reakcije koje mogu dovesti do začepljenja pora unutar takvih ležišta, što ometa protok vodika tijekom pražnjenja.

Iscrpljena plinska ležišta u koja je utisnut vodik rezultirat će varijacijama u kvaliteti crpljenog vodika, što može predstavljati probleme i za mrežnog operatera i za potrošača. Nadalje, kod ovih tipova ležišta karakterističan je velik pad tlaka jer utisnuti vodik može migrirati kroz mnoge pore. To je razlog zašto je najperspektivnija opcija za podzemno skladištenje vodika upravo u solnim kavernama.

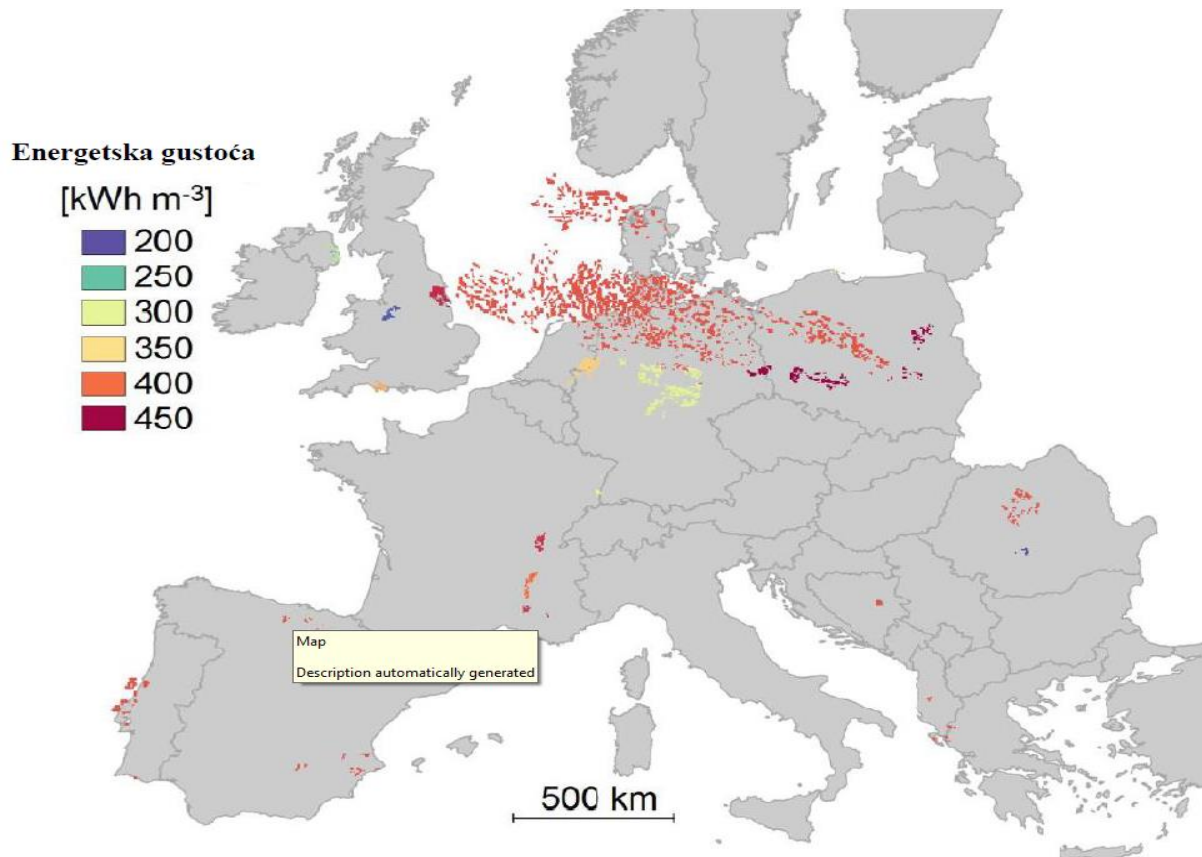
Solne kaverne pouzdan su način skladištenja velikih količina prirodnog plina u Njemačkoj. Oko 24% njemačkih rezervi prirodnog plina pohranjeno je u kavernama. Danas je aktivno je oko 200 takvih kaverni, a postoji velik potencijal za daljnje skladištenje. Razlozi intenzivnog razvoja takvih skladišta prirodnog plina je fleksibilnost utiskivanja i crpljenja plina te dobra raspoloživost prikladnih formacija, posebno u sjevernom dijelu Njemačke. Mali broj solnih kaverni koristi se već dugi niz godina za skladištenje vodika. Količine istjecanja vodika kroz sol su zanemarive. Skladišta vodika u solnoj kaverni na dubini od 1000 m, većinom su zapremnine od 500 000 m³, te raspona radnog tlaka između 60 bara i 180 bara. Osigurani kapacitet skladištenja iznosio bi 140 GWh toplinske ili 85 GWh električne energije, što je 10 puta veće od energetske kapaciteta najvećeg njemačkog hidroakumulacijskog skladišta u Goldisthalu. Veći kavernski nizovi s do 20 kaverni mogli bi osigurati 1700 GWh električne energije, što je znatan iznos uzevši u obzir da sve reverzibilne hidroelektrane u Njemačkoj imaju kapacitet od 40 GWh. Izlazna snaga kaverne ovisi o ušću bušotine i termodinamičkim granicama kaverne i iznosi približno 700 MW. Njemačka počinje instalirati sigurnosnu opremu za rad s vodikom na ušće bušotine te ostalim površinskim instalacijama prema najnovijim europskim standardima. Iako je očito da je najizvjesnije skladištenje vodika u solnoj domi, raspodjela solnih naslaga nije svugdje jednaka. Svjetloplava i plava područja na slici 5-4. prikazuju situaciju u Europi. Crni i crveni kvadrati predstavljaju stvarne kaverne i sustave kaverni pogodne za skladištenje. Pokrenut je istraživački projekt financiran od strane EU s ciljem istraživanja potencijala skladištenja vodika u Europi (Slika 5-5.). Slika 5-6. prikazuje raspored potencijalnih kaverni za skladištenje vodika uzevši u obzir energetske „gustoću“, odnosno omjer potencijala kaverne podijeljen s volumenom same kaverne (Wolf, 2015.).



Slika 5-2. Ležišta soli i moguće projekti korištenja solnih kaverni u Europi (Wolf, 2015.)



Slika 5-3. Pregled struktura pogodnih za podzemno skladištenje vodika (Caglyan et al, 2020.)



Slika 5-4. Raspored potencijalnih solnih kaverni u ovisu o energetskej „gustoći“ (Caglyan et al, 2020.)

6. SKLADIŠTENJE VODIKA U CJEVOVODIMA

Jedna od tehnologija racionalne upotrebe viška električne energije sastoji se od njenog pretvaranja u vodik i njegove uzastopne upotrebe kao goriva (energija u plin). U ovom slučaju vodik se može koristiti na različite načine:

- utiskuje se u skladište prirodnog plina,
- pretvara se u metan Sabatierovom reakcijom s CO₂ i katalizatorima na visokoj temperaturi, te se utiskuje u plinovod,
- pretvara se u metan Sabatierovom reakcijom s CO₂ u vodonosnom sloju uz korištenje bakterija kao katalizatora,
- utiskuje se izravno u cjevovode prirodnog plina, bez podzemnog skladištenja.

U posljednjem slučaju, plinovodi za transport prirodnog plina igraju ulogu trajnog skladišta fiksne mase vodika zbog čega je ova tehnika skladištenja nazvana cjevovodno skladište vodika. Primjer primjene ove tehnologije je projekt koji su razvili Hydrogenics (proizvođač gorivih članaka) i Enbridge (distributer prirodnog plina), koji su se udružili kako bi razvili takav sustav napajanja plinom u Kanadi. Sustav skladištenja koristi postojeću infrastrukturu za transport prirodnog plina. Sljedeći primjer jasno ilustrira potencijal skladištenja energije u cjevovodima. Kapacitet njemačke plinske mreže za prirodni plin je više od 200 000 GWh, što udovoljava zahtjevima tržišta za nekoliko mjeseci. Za usporedbu, ukupni kapacitet svih Njemačkih reverzibilnih hidroelektrana iznosi samo oko 40 GWh.

Glavna prednost cjevovodnog skladišta je u tome što skladištenje (i transport) energije kroz plinsku mrežu bitno smanjuje gubitke (<0,1%) u odnosu na one u elektroenergetskoj mreži (8%). Glavni problemi cjevovodnog skladištenja vezani su uz sigurnost sustava, trajnost materijala i istjecanja vodika izvan cjevovoda.

Sigurnost je u osnovi povezana s rizikom od zapaljenja i eksplozije smjese metana i vodika. Prema višestrukim studijama, dodavanje niskih koncentracija vodika (do 20%) u postojeći cjevovod prirodnog plina rezultira minornim povećanjem rizika od zapaljenja u odnosu na čisti prirodni plin (Panfilov, 2016).

Trajnost materijala nekih metalnih cijevi može se smanjiti kada su cijevi izložene vodikom tijekom duljeg razdoblja, posebno ako je vodik prisutan u visokim koncentracijama i pod visokim tlakom. Gotovo 100% svih kopnenih i odobalnih plinovoda je izrađeno od ugljičnog čelika, te su omotani/prevučeni zaštitnim slojem i katodno zaštićeni od korozije. Njihov je promjer između 5,1–152,4 cm, a radni tlak od 42 do 84 bar, a u nekim specifičnim slučajevima i do 139 bar. Utjecaj vodika na svojstva čeličnih legura poznat je pod nazivom vodikova krhkost. Mehanizam koji „uništava“ ugljični čelik podrazumijeva difuziju malih atoma vodika u čeličnu mikrostrukturu, čemu prethodi disocijacija molekula vodika zbog kemijske adsorpcije na površini. Atomi se mogu akumulirati na određenim mjestima gdje stvaraju molekule vodika, što povećava mehaničko naprezanje i dovodi do pojave mjehura, pukotina i rascjepa u čeličnoj strukturi.

Prilikom cjevovodnog skladištenja, čelik cijevi ne bi trebao biti osjetljiv na utjecaj vodika u normalnim radnim uvjetima, što je slučaj u američkom distribucijskom sustavu koji koristi metalne cijevi izrađene od čelika male čvrstoće, obično API 5L A, B, X42 i X46. Posljedično, pri tlakovima i naprezanjima koji se javljaju u distribucijskom sustavu prirodnog plina, propadanje čelika uzrokovano vodikom nije glavni problem. Za ostale metalne cijevi izrađene od nodularnog, lijevanog i kovanog željeza i bakra, ne postoji opasnost od oštećenja zbog prisustva vodika u uobičajenim radnim uvjetima. Slično tome, ne postoji zabrinutost zbog utjecaja vodika na polietilen ili polivinilkloridne cijevi. Većina elastomernih materijala koji se koriste u distribucijskom sustavu prirodnog plina kompatibilna je s vodikom. Međutim, mješavine prirodnog plina s vodikom mogu stvarati probleme (npr. mogu utjecati na točnost postojećih brojila za plin).

Drugi problem koji bi mogao izazvati poteškoće povezan je s istjecanjem vodika kroz stijenke cijevi. Brzina prodiranja vodika u tipčnim polimernim cijevima koje se koriste u distribucijskom sustavu prirodnog plina je oko četiri do pet puta veća od one za metan. Propuštanje u sustavima od čelika i duktilnog željeza uglavnom se događa kroz navoje ili na mehaničkim zglobovima, a brzina istjecanja vodika je oko 3 puta veća u odnosu na prirodni plin. Za mješavinu prirodnog plina i 20% vodika unutar 670 km PE cijevi (u Sjedinjenim Državama) gubitak plina bi predstavljao oko 13 milijuna m³ godišnje, od čega je 60% vodika (i samo 40% prirodnog plina). Ova količina izgubljenog plina čini 0,0002% ukupne količine utrošenog prirodnog plina u Sjedinjenim Državama u 2010. godini. Stoga se takvo istjecanje smatra ekonomski beznačajnim. Zbog veće pokretljivosti molekula vodika, mješavina s vodikom zapravo smanjuje istjecanje prirodnog plina (Panfilov, 2016.).

7. POTEŠKOĆE UZROKOVANE SKLADIŠTENJEM VODIKA

Prve procjene vezane za moguće skladištenje vodika u podzemlju su izrađene već 1970. godine. Institut za plinsku tehnologiju u SAD-u je 1979. godine objavio studiju o podzemnom skladištenju plinovitog vodika (H_2). Novije studije i izvješća su vezana za hidrodinamičke i geološke karakteristike i ponašanja vodika u geološkim strukturama u to vrijeme. Provedena istraživanja naglašavaju da skladištenje vodika ne predstavlja nove velike probleme u odnosu na skladištenje prirodnog plina. Tek početkom 1990.-tih godina je primijećen problem istjecanja vodika duž pokrovnih stijena akvifera ili zidova u solnim kavernama, ali ne zbog njegove velike difuzivnosti. Razlog je to što je vodik slabo topiv u vodi, a same stijene i kaverne su već zasićene vodom te postoji mali rizik od difuzivnog „curenja“. Prvi problemi su se javili 1990. godine pri skladištenju ugljenog plina (sadrži 50-60% vodika) u vodonosniku u Lobodicama. Tijekom sedam mjeseci skladištenja sadržaj metana (CH_4) se dvostruko povećao, dok se udio vodika i kiselih plinova ($CO_2 + CO$) značajno smanjio. Razlog tomu je stvaranje metana iz vodika i CO_2 ili CO , prema Sabatierovoj reakciji. Uz to se i tlak u ležištu također smanjio s obzirom na tlak izračunat masenom ravnotežom. Pojavljivanje vode kao produkta reakcije znači da se dio ležišnog plina komprimirao, a ostatak je ekspandirao što je uzrokovalo pad tlaka u ležištu.

Međutim, Sabatierova reakcija se odvija pri vrlo visokim temperaturama ili djelovanjem metanogenih mikroorganizama koji su sposobni prekinuti vodikove veze i osloboditi valentni elektron. Izotopskom analizom došlo se do zaključka da metanogene bakterije Archaea igraju veliku ulogu u povećanju koncentracije proizvedenog metana u podzemnom skladištu. Osim metana javljaju se i prostorne mobilne zone kao rezultat samoorganizacije u nelinearnoj reakciji difuzijskog sustava. Na promjene u skladištima ne utječu samo bakterije nego može doći i do abiotskih interakcija vodika sa stijenama koje su ograničene na redoks reakcije (Panfilov, 2016.).

7.1. Biokemijske transformacije podzemnog vodika

Zbog visoke energije proton-elektron veze (vodikova veza) unutar molekule, vodik je inertan pri ležišnom tlaku i temperaturi, osim kad su u stijenskim formacijama prisutne bakterije. Te bakterije ne konzumiraju vodik, nego energiju koja se proizvodi redoks reakcijama koje iniciraju bakterije, između vodika i neke druge kemijske tvari.

Postoje dvije vrste metabolizama u bakterijama, respiratorni (respiracija, bakterijsko disanje) i konstruktivni (ishrana, proizvodnja biomase, fiksiranje ugljika) metabolizam. Respiratorni metabolizam se sastoji od iniciranja redoks reakcija unutar tijela mikroorganizma pri čemu se hvata otpuštena energija iz tih reakcija. Nasuprot tomu, konstruktivni metabolizam se sastoji od fiksiranja ugljika i povećanja biomase. Respiracija i proizvodnja biomase nisu neovisni jedno o drugome. Uistinu, bakterije ne mogu stvarati biomasu bez simultanog disanja i ne mogu disati ako nemaju ugljik za fiksaciju. To je razlog zašto hipoteza o sinkronizaciji nalaže da je stopa proizvodnje biomase proporcionalna stopi disanja.

U respiratornom metabolizmu, različiti mikroorganizmi koriste vodik kao donor elektrona, a druge supstance kao akceptore elektrona, među kojima se razlikuju četiri tipa, kao što je shematski prikazano na slici 7-1.

Odgovarajuće biotičke reakcije su:

1. Metanogeneza iz vodika i CO₂ ili vodika i CO inducirana metanogenom bakterijom Archaea.

2. Acetogene bakterije pretvaraju vodik i CO₂ u acetat:



3. Reakcija redukcije sulfata:

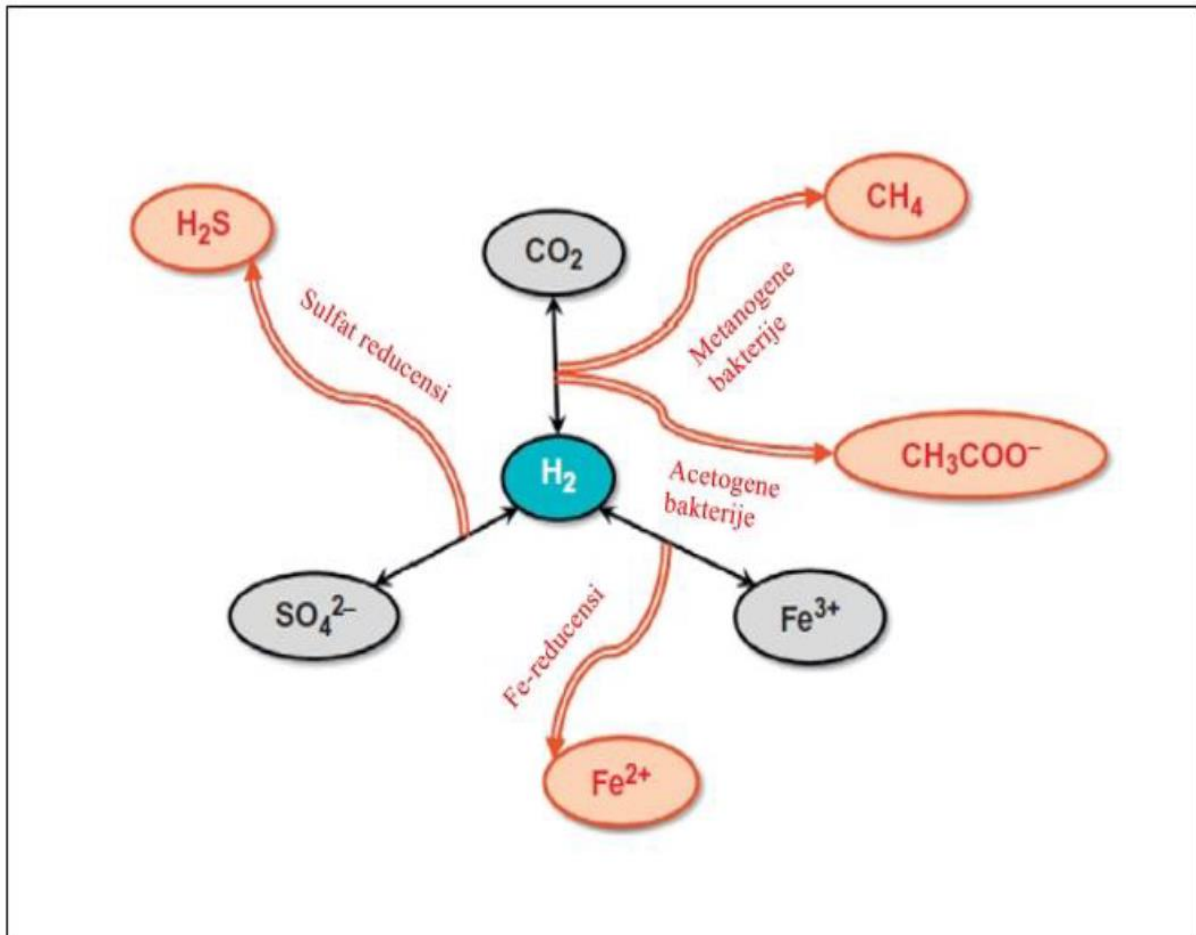


4. Reakcija redukcije željeza:



Treća i četvrta reakcija proizvode dvostruko više vode po jedinici mase vodika za razliku od prve i druge reakcije. Pojava prekomjerne količine vode može biti pokazatelj treće i četvrte reakcije.

Ovi procesi utječu na sve vrste podzemnih skladišta, uključujući solne kaverne zbog prisutnosti zaostalog otpada na dnu skladišta koji sadrži bakterije sposobne za život u visoko koncentriranoj otopini soli.



Slika 7-1. Vrste hidrogenotrofnih bakterija u podzemnom skladištenju vodika (Panfilov, 2016.)

Solna kaverna sadrži značajnu količinu vode nakupljene u podnožju (do 1/3 volumena kaverne). Ova otopina soli sadrži i „nečistoće“ čiji su izvor stijene (npr. dolomit, anhidrit) s kojima je otopina bila u kontaktu tijekom procesa ispiranja. Ovaj sabirni prostor također sadrži bakterije koje mogu živjeti u prezasićenoj otopini soli i stvarati biofilmove na zidovima kaverni. Posljedično, reakcije između vodika i CO_2 ili SO_4^{2-} pokrenute bakterijama mogu se pojaviti u solnim kavernama, a one transformiraju sastav uskladištenog plina.

7.2. Ponašanje vodika i bakterija u vodi

Sve već spomenute reakcije događaju se u vodi, jer bakterije mogu živjeti samo u vodenom mediju. Prema tome, vodik utisnut u podzemno skladište nije izravno dostupan bakterijama, osim dijela koji se može otopiti u ležišnoj vodi. Disocijacija vodika u vodi je vrlo niska, toliko da se H₂ često smatra primjerom potpune netopivosti. Na 25 ° C otopi se samo 0,00002 (molarni udio) H₂ u vodi na 10 bara, i 0,00018 na 100 bara. Za usporedbu, ako se CO₂ otopi u istim uvjetima dobije se 0,006 i 0,07 molarnih udjela, što je oko 300 do 400 puta više u odnosu na vodik. Slijedom toga, u dvofaznom sustavu plin-voda, u kojem je plin koji se sastoji od 99% H₂ i 0,01% CO₂, voda u kontaktu s tim plinom sadržavat će veću koncentraciju CO₂ nego H₂. Što se tiče oblika postojanja bakterijske populacije u vodi, najčešća je forma biofilma, koji je ili pričvršćen na čvrste stijenke, ili smješten na granici između vode i plina. Biofilm se sastoji od polimera i predstavlja proizvod izlučevina bakterija, metaboličkog otpada i stanica mrtvih bakterija (proteini, lipidi, DNA, RNA itd.). Uključuje polisaharide (peptidoglikan, celuloza) ili rjeđe lipide i proteine te sadrži značajan udio vode. Biofilm štiti bakterije od vanjskih utjecaja (temperature, pH, itd.) i invazije drugih bakterija (Panfilov, 2016.).

Uz biofilmove, postoje i drugi oblici bakterijskih populacija, kao što su:

- plankton: individualna bakterija koja se slobodno kreće u vodi;
- neuston: biofilm ili slobodna bakterija pričvršćena na granici plin-voda

Zbog razmjene između planktona i biofilma, sve se bakterije mogu kretati i biti prenešene.

Glavni mehanizmi kretanja planktona su:

- kaotično kretanje, vezano za difuziju bakterija;
- transport brzinom vode, odnosno konvektivni transport;
- kemotaksija, odnosno orijentirano kretanje bakterija u smjeru hranjivih tvari.

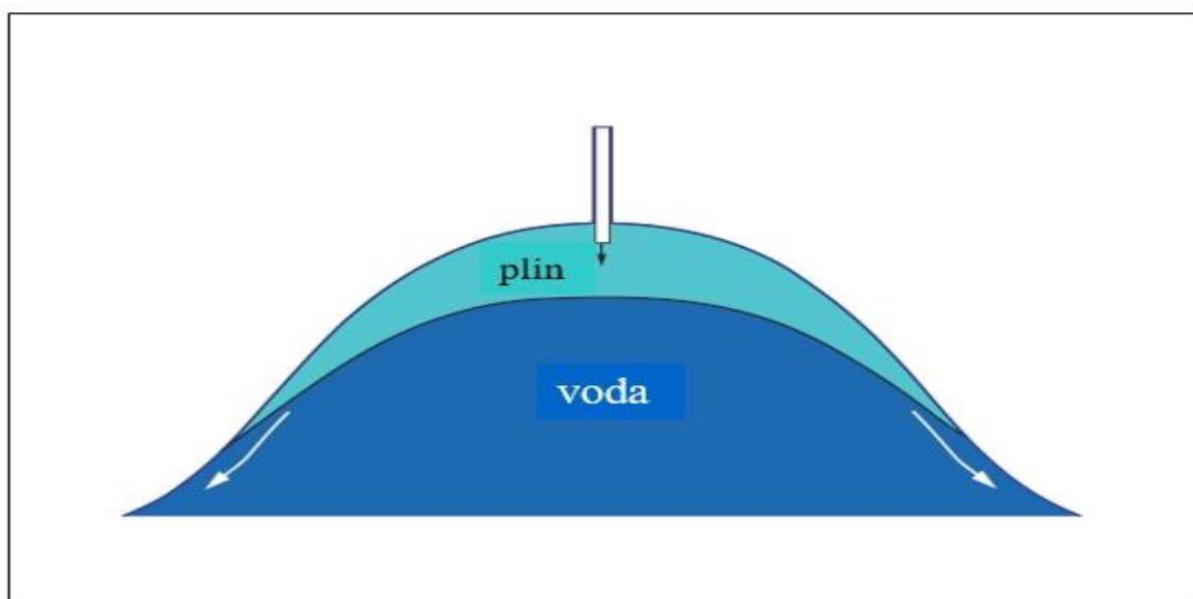
7.3. Hidrodinamički gubitci vodika u podzemnim skladištima

Prilikom podzemnog skladištenja vodika može doći do pet različitih vrsta hidrodinamičkih gubitaka. Gubitci su usko povezani sa sljedećim situacijama:

- bočno širenje vodika i nestabilnost istiskivanja vode u akviferima,
- selektivnost pri utiskivanju i proizvodnji plina,
- odvajanje biofilma, transport i čepljenje pora,
- kemijske promjene i transport plina u solnim kavernama,

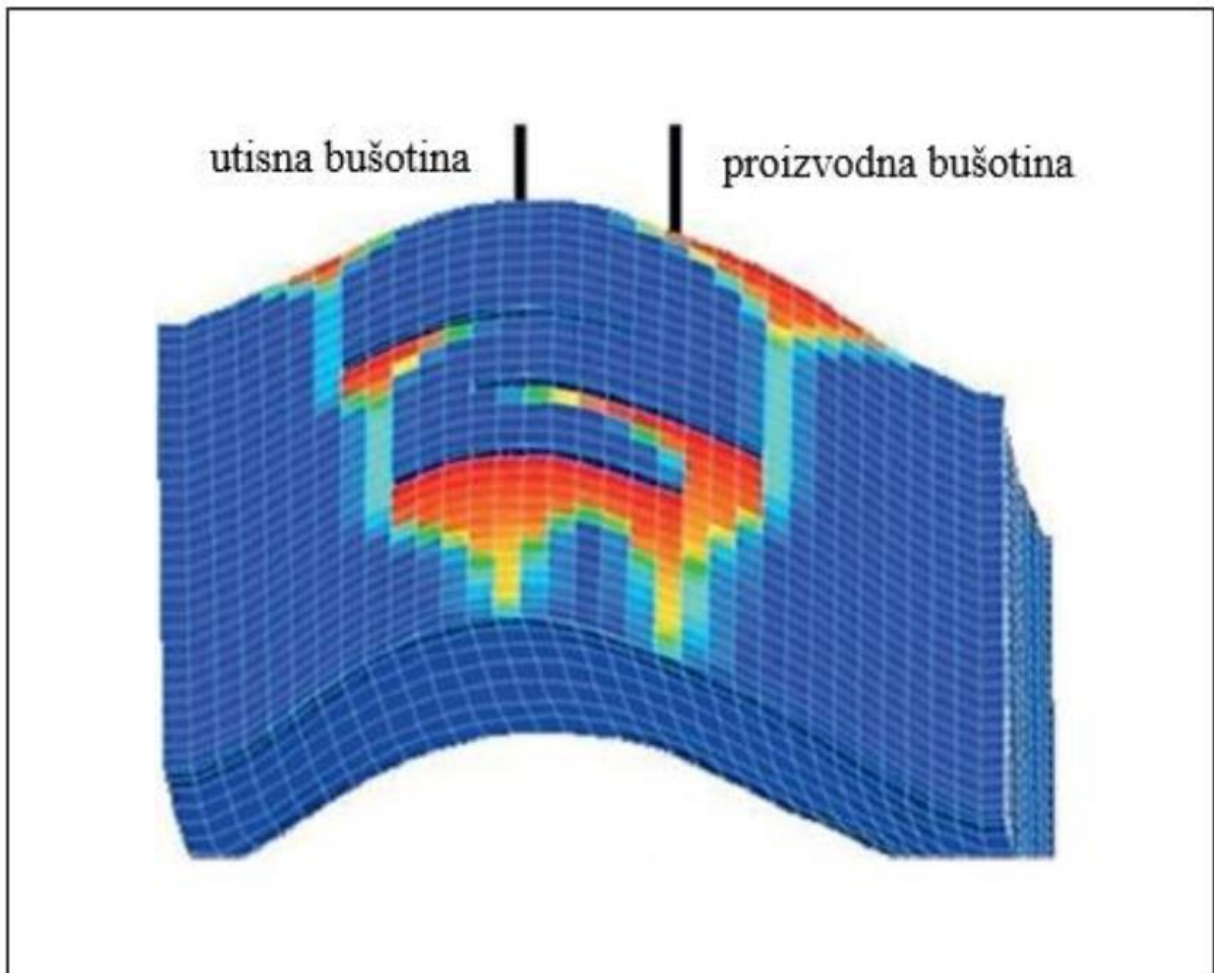
- fenomen samoorganizacije.

Saffman-Taylorova nestabilnost istiskivanja vode plinom predstavlja glavni hidrodinamički problem svih skladišta plina. Neviskozni, visoko pokretni plin preferira pronaći prioritetni put kako bi penetrirao kroz istisnutu viskoznu tekućinu. Slijedom toga, svaki i najmanji poremećaj izvorne granice između plina i tekućine dovodi do penetracije plina u tekućinu u obliku „prstiju“ (engl. fingering). U slučaju vertikalnog pomicanja vode zbog djelovanja utisnutog plina, ta nestabilnost ogleda se u bočnom širenju plina duž krovinskih stijena uz pojavu dva bočna prsta (Slika 7-2.). To može dovesti do nekontroliranog istjecanja plina izvan geološke zamke. Očekuje se da će se ovo u slučaju skladištenja vodika biti naglašen problem zato što mu je viskoznost bitno manja od viskoznosti metana. Istovremeno uz bočno širenje plin formira dodatne „prste“ u središnjoj zoni koji prodiru u vodom zasićenu zonu, što uzrokuje makroskopske gubitke zarobljenog plina. Bočno širenje i pojavljivanje „prstiju“ može se stabilizirati uslijed djelovanja gravitacijske sile ili injektiranjem nekog fluida (slika 9-1). Dvofazni sustav je gravitacijski nestabilan ako je gornji fluid (u ovom slučaju plin) lakši. Zato će se uz smanjenje dinamičkog utjecaja zbog djelovanja gravitacijske sile smanjiti fenomen pojave „prstiju“. Dakle, postoji optimalna brzina utiskivanja ispod koje teško ili gotovo nikako ne dolazi do bočnog širenja plina. Uz to, pomak se može stabilizirati zbog djelovanja kapilarnih sila kao i uslijed geometrije ležišta pa tada optimalna brzina utiskivanja ovisi o navedenim faktorima (Panfilov, 2016.).



Slika 7-2. Bočno širenje vodika duž krovinske stijene (Panfilov, 2016.)

„Selektivna tehnologija“ koja se primjenjuje u podzemnom skladištenju prirodnog plina predstavlja utiskivanje plina na dno rezervoara i njegovo povlačenje s vrha, koristeći dva različita sustava bušotina. Cilj je spriječiti bočno širenje plina duž krovinskih stijena. Da bi se usporilo podizanje plina kroz vodu prema krovinskoj stijeni uzrokovano uzgonom, geološki sloj trebao bi sadržavati nepropusne ili polupropusne horizontalne barijere. Pri maloj brzini utiskivanja, plin će se brzo raspršiti i ostati zarobljen ispod barijera, dok će se pri visokim brzinama utiskivanja brzo podizati prema krovinskim stijenama i bočno širiti. Problem je u pronalaženju optimalne brzine utiskivanja, pri kojoj je istovremeno osigurano sporo podizanje plina, a izbjegava se zarobljavanje velikih količina plina ispod vodoravnih barijera (slika 9.2.).



Slika 7-3. Zarobljavanje plina ispod nepropusnih i polupropusnih barijera u slojevitom heterogenom skladištu (Panfilov, 2016.)

Transport vodika u poroznom mediju snažno je povezan s bakterijskom dinamikom, koju karakterizira bakterijski metabolizam i kemijski utjecaj na sadržaj plina, ali i s kretanjem bakterija, koje određuju prostorne heterogenosti sastava plina. Biofilm koji je snažno pričvršćen na čvrstu površinu je glavni oblik postojanja bakterija, a to određuje nepokretnost bakterija. Međutim, bakterije se mogu prenijeti vodom ili plinom kada je brzina protoka dovoljna da se biofilm odvoji od površine. Kritična brzina odvajanja ovisi o debljini biofilma. Stoga se, u blizini proizvodnih ili utisnih bušotina, gdje je brzina protoka velika, biofilm odvaja i transportira plinom ili vodom i može stvoriti makroskopske agregate koji začepuju pore. Cilj provedenih studija je razviti konceptualni i numerički model koji će povezati protok plina i vode, odvajanje i transport biofilma, čepljenje pora te parametre zatvaranja za ovaj model.

Solne kaverne smatraju se najboljim podzemnim skladišnim prostorima za skladištenje vodika u smislu osiguravanja njegove čistoće i hermetičnosti skladištenja. Međutim, velika difuzivnost vodika i bakterijska aktivnost mogu poremetiti nepropusnost kaverne i čistoću uskladištenog plina. Mehanizmi zagađenja plina u solnim kavernama su različiti od onih u poroznim medijima. U solnim kavernama bakterije žive u koritu na dnu (količina zaostale vode koja se ne isprazni nakon ispiranja može doseći 30% ukupnog volumena kaverne). U prisutnosti sulfata i karbonata, bakterije troše vodik i proizvode H_2S i/ili metan, slično bioreakcijama opisano u odjeljku 7.1. Ovaj se učinak, koji dovodi do zagađenja vodika, pogoršava isparavanjem vode u plin i termičkom konvekcijom u plinu koji ubrzavaju mješanje plinova. Toplinska konvekcija uzrokovana je gradijentima temperature koji nisu zanemarivi u kavernama čija visina može biti nekoliko stotina metara.

Dinamika bakterijske populacije koja obuhvaća kinetiku njihova rasta i uginjanja, zakone kretanja (tj. difuzija, konvekcija, kemotaksija) i transformacije različitih vrsta bakterijskih populacija (biofilmovi, plankton), značajno utječe na procese u skladištu vodika. U nekoliko slučajeva, povezivanje između transporta, kemijske kinetike i kinetike populacije rasta dovodi do pojave prostornih i vremenskih oscilacija koje se progresivno razvijaju i teže stabilizirati periodične valove. Ti se valovi nazivaju samo-oscilacije ili auto-valovi, a proces se naziva fenomenom samoorganizacije. U najjednostavnijem slučaju, auto-oscilacije se pojavljuju kao rezultat neravnoteže između brzine utiskivanja hranjivih sastojaka (vodik) i brzine kojom bakterije troše vodik. Zapravo, utiskivanje hranjivih sastojaka dovodi do povećanja broja bakterija, što pak dovodi do smanjenja količine hranjivih sastojaka i tako do smanjenja broja bakterija. Zbog tih interakcija postojeće matematičke i numeričke alate za

modeliranje reaktivnog transporta u podzemnim ležištima ili treba prilagoditi, ili u potpunosti zamijeniti novim modelima i algoritmima. Značaj ovih pojava sastoji se u stvaranju zona prezasićenih s vodikom i prezasićenih metanom. Matematička analiza pokazuje da u nekoliko scenarija ove zone s vremenom ostaju u stabilnom stanju, dok drugi scenariji dovode do trajnih fluktuacija u prostoru i vremenu, tako da se skladište ponaša kao prirodni kaotični kemijski reaktor (Panfilov, 2016.).

7.4. Abiotske reakcije vodika sa stijenom (pirit)

Abiotske redoks reakcije izazvane vodikom su beznačajne na temperaturama ispod 100 °C bez posebnih katalizatora. To je uzrokovano jakom energijom vezivanja H – H (436 kJ / mol), što određuje visoku energetska barijeru koju se mora savladati kako bi se pokrenuo prijenos elektrona. Na primjer, minimalna temperatura za reakciju redukcije pirita (FeS_2) u piritit (FeS_{1+x}) je 90 °C. Brzina reakcije ostaje značajna i na 50 °C pri tlakovima višim od 30 bara i pH vode većem od 8. Pokusi koji su modelirali takve reakcije izvedeni su u abiotskom reaktoru u trofaznom okruženju voda/stijena/plin pod visokim tlakom vodika, s kemijskim i elektrokemijskim praćenjem plinske i tekuće faze na bazi mineralne elektrode (piritna elektroda). Ovaj primjer pokazuje da se za sada heterogene abiotske reakcije između vodika i stijena mogu isključiti iz razmatranja jer su beznačajne za podzemno skladište vodika (Panfilov, 2016.).

7.5. Propuštanje vodika zbog difuzije

Često ponavljani argument je da vodik može istjecati iz skladišta, budući da su njegove molekule vrlo male i mogu prodrijeti kroz bilo koje otvore ili pukotine u krovinskim stijinama. To se također odnosi i na solne kaverne. Međutim, kada su krovinske stijene zasićene vodom predstavljaju praktički nepropusnu barijeru za vodik. Koeficijent difuzije za vodik u slobodnoj vodi jednak je $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, a $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ u glinenim stijinama zasićenim vodom na 25 °C. Koeficijent difuzije vodika dovoljno je dobro proučen u argilitu pod standardnim tlakom i temperaturom, ali je slabo proučavan u podzemnim uvjetima skladištenja. Provedeno istraživanje je pokazalo da se tijekom radnog vijeka skladišta vodika samo 2% uskladištenog vodika gubi difuzijom kroz stijene i 2% otapanjem u akumulacijskoj vodi (Panfilov, 2016.).

8. EKONOMSKI ASPEKTI PODZEMNOG SKLADIŠTA VODIKA

Najzahtijevniji aspekti povezani s troškovima utiskivanja/povlačenja vodika u/iz geološke strukture te s troškovima površinskih i podzemnih instalacija su analizirani iz podataka koji se temelje na pohrani vodika u solnim kavernama, financijski najisplativijoj opciji. U slučaju skladištenja vodika u solnim kavernama, kapitalni izdaci povezani s izgradnjom kaverne, otapanjem i troškom plinskog jastuka odgovornog za održavanje minimalnog tlaka skladištenja, najvažniji su troškovi. Veličina kaverne (što je veći obujam, niži je jedinični trošak skladištenja), geološke karakteristike ležišta (stupanj prepoznavanja), te duljina cjevovoda kojim se odbacuje otopljena sol su također važni. Trošak bušotina za utiskivanje/povlačenje je visok (mnogo veći nego za prirodni plin) zbog upotrebe materijala nepropusnih za vodik.

Kapitalni rashodi na površinskim instalacijama uključuju troškove plinskih kompresora, čiji broj i snaga ovise o dubini i volumenu kaverna. Postrojenja za dehidraciju plina, mjerenje i servisiranje su znatno jeftinija. Koristeći prihvaćene tehničke i ekonomske podatke, udjeli pojedinačnih kapitalnih izdataka su sljedeći:

- 60% - kompresori,
- 6% - bušotina,
- 5% - plinski jastuk,
- 29% - izgradnja kaverne.

Tehničko-ekonomsko modeliranje nekoliko kaverni u britanskim naslagama soli pokazalo je da projekti za izradu kaverni u naslagama različitih dubina i volumena kaverni imaju slične ukupne troškove, premda se troškovi izgradnje površinskih struktura razlikuju. Troškovima plićih skladišta dominiraju troškovi izgradnje kaverni dok su troškovi instalacija na površini znatno manji. Suprotno tome, na lokacijama dubokog skladištenja dominiraju uglavnom visoki troškovi površinskih instalacija za komprimiranje plina. Analiza kapitalnih izdataka za četiri varijante skladišta vodika pokazala je da su ekonomski najatraktivnija iscrpljena ležišta ugljikovodika (1,23 USD/kg uskladištenog vodika), zatim vodonosni slojevi (1,29 USD/kg), a tek onda solne kaverne (1,61 USD/kg) i kaverne u tvrdim stijenama (2,77 USD/kg). Michalski i suradnici (2017.) su predstavili rezultate studija o ekonomskim aspektima proizvodnje vodika i njegovom skladištenju u solnim kavernama u Njemačkoj, uzevši u obzir razne krajnje korisnike. Makro i mikroekonomska analiza korištenja solnih kaverni za skladištenje vodika omogućila je autorima da odrede optimalni broj kaverni, mjesta u

kavernama za skladištenje vodika te je prikazana mogućnost njihove integracije s proizvodnjom električne energije iz obnovljivih izvora. Autori napominju da će proizvodnja optimiziranog vodika uz pomoć elektrolize korištenjem energije iz obnovljivih izvora u kombinaciji sa skladištenjem vodika u solnim kavernama imat povoljan utjecaj na sustav proizvodnje i distribucije električne energije. Analiza podataka iz poljske literature (Uliasz, 2015.) o procjeni troškova izgradnje i eksploatacije vodika iz podzemnog skladišta u solnim kavernama je pokazala da su projekti isplativi, a troškovi izgradnje i eksploatacije će se isplatiti sami u periodu od 10 godina. HyUnder projekt dao je zanimljive rezultate vezane za ekonomsku isplativost podzemnih skladišta vodika. Rezultati provedene studije pokazuju za svaku od brojnih uključenih zemalja da su osim budućih troškova električne energije, troškovi ulaganja u elektrolizatore te njihova eksploatacija najvažnije komponente troškova. Detaljne informacije o odabranim mjestima za pohranu su predstavljene za već istražene mogućnosti skladištenja. To omogućuje procjenu strukture troškova.

Rezultati ekonomske analize predstavljeni su za četiri proučena slučaja te su uključeni kapitalni troškovi, troškovi promatranja i istraživanja kaverni, troškovi elektrolizatora i površinskih instalacija te operativni troškovi. Rezultati pokazuju da troškovi elektrolize prevladavaju u integriranim troškovima proizvodnje i skladištenja vodika pod zemljom (iznad 80% troškova ulaganja i održavanja), s najvećim udjelom troškova električne energije. Troškovi proizvodnje vodika elektrolizom jako ovisi o upotrebi elektrolizera. Zaključak je bio da se upotreba vodika kao nosioca energije za skladištenje energije proizvedene iz obnovljivih izvora čini ekonomski isplativom opcijom u bliskoj budućnosti.

Napravljena je procjena potražnje vodika pohranjenog u solnim kavernama za razne sektore u 2025. i 2050. godini, uključujući mobilnost (električne automobile), industriju koja troši vodik, te tehnologiju "Power-to-Gas". Rezultati pokazuju da ukupnim troškovima integrirane proizvodnje i podzemnog skladištenja vodika dominira elektroliza (> 80% troškova). Prema autorima, visoka stopa iskorištavanja elektrolizatora je neophodna za postizanje profitabilnosti podzemnog skladištenja vodika. Iako izrade solnih kaverni zahtijevaju značajna financijska ulaganja, ovaj trošak iznosi samo nekoliko postotaka ukupnih troškova podzemnog skladištenja vodika. Tržište za mobilnost će biti ključni pokretač rasta masovne ekonomije vodika, uz lakše postizanje ciljanih troškova (4 EUR/kg H₂).

Sumirajući, podzemno skladištenje vodika bit će povezano s potražnjom triju glavnih zainteresiranih strana: elektroenergetike, automobilske industrije (automobil na gorivo sa gorivnim člancima vodika) i industrijama koje troše vodik. U bliskoj budućnosti vodik bi mogao biti jako važan u rješavanju tehnoloških i ekoloških potreba elektroprivrede i prometa.

Potreba za dekarbonizacijom energetske industrije zahtijeva daljnji rast energetike vodika povezane s korištenjem energije proizvedene iz obnovljivih izvora energije. Ovo će učiniti projekt ekonomski isplativim i prvi korisnici bit će zemlje s visokim udjelom proizvedene energije uz pomoć vjetra i sunca. Trošak električne struje za hidrolizu sada je glavni ekonomski čimbenik koji sprječava široku primjenu ove tehnologije. Povećanje učinkovitosti i trajnosti elektrolizera je glavno područje istraživanja u ovom polju. Troškovi prijevoza i skladištenja su znatno niži i smanjivat će se prihvaćanjem ove tehnologije (Tarkowski, 2019.).

9. BUDUĆNOST PODZEMNOG SKLADIŠTENJA VODIKA

Prethodno stečena iskustva u skladištenju plinova, uključujući skladištenje vodika u solnim kavernama u SAD-u i Velikoj Britaniji pokazuju da je podzemno skladištenje vodika tehnički izvediv način pohranjivanja energije. To će biti moguće u područjima s odgovarajućim geološkim strukturama. Geološka, inženjerska, ekonomska, pravna a i socijalna pitanja moraju se prevladati prije početka masovnog skladištenja vodika u podzemlju, slično kao što je bio slučaj i s podzemnim skladištenjem ugljikovog dioksida.

Izbor mjesta za pohranu vodika će zahtijevati postupanje prema planu u kojem vladina i nevladina tijela, sveučilišta, istraživački instituti i industrija, imaju različite uloge. Te aktivnosti bi se često trebale odvijati paralelno jedne s drugima i u koordiniranim vremenskim okvirima. Vladine agencije u početnoj fazi projekta bi trebale izraditi popis obnovljivih izvora energije (vjetra i sunca, postojećih i planiranih, procjena količine energije koju je potrebno pohraniti), lokacija za proizvodnju vodika te početni odabir lokacija za podzemno skladištenje vodika. Preliminarna procjena korisnosti geoloških struktura bi trebala uključivati geološke, ekonomske, političke, okolišne, socijalne i druge kriterije. Prvi kriterij vezan za geološke uvjete, koji se ne mijenjaju, spada u nepromjenjive kriterije. Ostali kriteriji su promjenjivi jer se mogu često mijenjati u kratkom vremenu.

Istraživačke institucije najbolje su pripremljene za provođenje geoloških istraživanja, za procjenu korisnosti predloženih lokacija, za razvijanje metoda procjene potencijalnog kapaciteta podzemnog skladišta vodika, te za predviđanje ponašanja uskladištenog vodika u samom podzemlju. Mnogi istraživački i demonstracijski projekti bit će potrebni za potpuno razumijevanje procesa interakcije vodika s okolnim stijenama, s bušotinom (tubingom) te površinskim instalacijama, kako bi se procijenio rizik od potencijalnih opasnosti i utvrdile mogućnosti njegovog smanjenja.

Industrija bi trebala imati vodeću ulogu u odabiru odgovarajućih lokacija i trebala bi iznijeti detaljne geološke dokaze na temelju geofizičkih istraživanja, bušotina i modeliranja. Uz to, planiranje izgradnje, izgradnja instalacija i skladišta, bit će glavna odgovornost industrije. Vladine agencije (geološka istraživanja) trebale bi nadgledati proces podzemnog skladištenja vodika, dok bi istraživački instituti trebali sudjelovati u tim aktivnostima i sustavno prilagođavati procjene kapaciteta kao i predviđenih opasnosti. Za početak treba trajno konzultirati lokalno stanovništvo od najranije faze radova na podzemnom skladištu vodika. Vladine agencije trebale bi osigurati zakonska rješenja za razna nastala pitanja (Tarkowski, 2019.).

9.1. Nova istraživanja u svijetu

Europska komisija je 2011. godine napravila veliki iskorak u podzemnom skladištenju vodika svojom političkom odlukom 20-20-20. Drugim riječima, europska komisija odlučila je smanjiti potrošnju energije za 20%, reducirati emisiju CO₂ za 20% , te povećati udio energije iz obnovljivih izvora za 20% u sveukupnoj proizvodnji energije do 2020. godine. Samom tom odlukom vodik se počeo razmatrati idealnim rješenjem kao nositelj ekološki čiste energije koji ne emitira ugljikov dioksid u svom ciklusu konverzije u električnu energiju, i obratno.

Potaknuta tom političkom odlukom Savezna Republika Njemačka (SRNJ) je uložila više od 2 milijuna € u svaki od tri projekta. To su projekti H2STORE (podzemno skladištenje vodika u iscrpljenom ležištu plina), InSpEE (inteligentna računalna kontrola ponašanja samog skladišta) i ANGUS+ (matematičko modeliranje skladišta blizu površine koristeći postojeće modele, tehnike za procjenu rizika, te eksperimentalne studije za promatranje kemijskih i mikrobioloških efekata skladišta).

Austrija je 2013. godine pokrenula UNDERGROUND SUN STORAGE projekt, a Francuska 2011. godine razne studije vezane za skladištenje vodika u poroznim medijima. U tome periodu vladine agencije u Sjedinjenim Američkim Državama već financiraju istraživanje isplativosti geološkog skladišta vodika. Djelatnost u Rusiji i dalje je ograničena na reklamne publikacije.

Aktivnost SAD-a, Velike Britanije, Argentine i Češke, koje su već počele koristiti UHS, tri njemačka projekta od 2012. godine posvećena UHS-u, i nedavni projekti u Austriji i Francuskoj ilustriraju eksploziju od industrijskog i istraživačkog interesa u ovom polju. Ovaj je istraživački interes jasno povezan s novim energetske strategijama koje prisiljavaju tvrtke i laboratorije da povećaju učinkovitost obnovljivih izvora energije i pronađu učinkovite metode skladištenja energije.

10. ZAKLJUČAK

Skladištenje energije smatra se ključnim elementom u opskrbi svijeta energijom u 21. stoljeću. To je uglavnom zato što se tako može povećati korištenje obnovljivih izvora energije, poboljšati stabilnost mreže, poboljšati učinkovitost energetske sustava, uštediti količina korištenih fosilnih goriva te smanjiti utjecaj proizvodnje energije na okoliš. Podzemno skladište vodika ne razlikuje se značajno od podzemnog skladišta prirodnog plina ili ugljikovog dioksida. Iako postoji višegodišnje iskustvo u skladištenju plina u preko 600 podzemnih plinskih skladišta u svijetu i neka početna iskustva u podzemnom skladištenju vodika u solnim kavernama u SAD-u i Velikoj Britaniji, taj proces i dalje predstavlja izazove. Specifična svojstva plinovitog vodika, njegova velika probojnost i negativan utjecaj na svojstva izloženih čeličnih legura, znači da će se njime morati rukovati na odgovarajući način kako bi se osigurala nepropusnost tijekom skladištenja i transporta. Utjecaj reaktivnosti vodika na matricu stijena podzemnog skladišta i na formacijske fluide prisutne u ležištu također treba uzeti u obzir. Izbor geoloških struktura za podzemno skladištenje vodika treba se temeljiti na detaljnoj geološkoj analizi koja uključuje procjenu njihove iskoristivosti, kako na međunarodnoj tako i na regionalnoj skali, procjeni skladišnog kapaciteta, sigurnost dugotrajnog skladištenja i drugi faktori. Mogućnost „bijega“ i migracije vodika izvan granica skladišta trebalo bi biti presudno za odbacivanje opasnih lokacija. Kriteriji temeljeni na površinskim izazovima (proizvodnja vodika, njegov transport i utiskivanje) trebaju se uzeti u obzir tek nakon zadovoljavanja geoloških kriterija. Podzemno skladištenje vodika još nije dostupan i tehnički izvediv način skladištenja energije. Snižavanje troškova proizvodnje vodika elektrolizom će u budućnosti biti odlučujući čimbenik za provedbu ove metode skladištenja energije u industrijskim razmjerima. Transformacija geoloških struktura u prostor koji zauzima vodik bit će izazov i za javni i za privatni sektor. Prije nego se podzemno skladištenje vodika počne provoditi u punoj mjeri morat će se prevladati geološke, tehnološke, ekonomske, pravne i socijalne prepreke. Mnogi demonstracijski i istraživački projekti bit će potrebni za procjenu potencijalnih opasnosti i pripremu plana za njihovo smanjenje. Te bi se aktivnosti trebale nastaviti paralelno odvijati u dobro definiranim vremenskim okvirima.

11. LITERATURA

1. GULCIN CAGLAYAN, G., HEINRICHS, H., KUKLA, P., A., LINßEN, J., ROBINIUS, M., STOLTEN, D., WEBER, A., 2020., Technical Potential of Salt Caverns for Hydrogen Storage in Europe, International Journal of Hydrogen Energy, Institute of Energy and Climate Research, Electrochemical Process Engineering (IEK-3), Forschungszentrum Juelich GmbH, 52425 Juelich, Germany, 45 (11) str. 6793-6805.
2. LE DUGOU A., BADER A-G., LANOIX J-C, NADAU L. 2017., Relevance and costs of large scale underground hydrogen storage in France. Int J Hydrog Energy, 42 (2017), str. 22987–23003
3. MICHALSKI J., BUNGER U., CROTOGINO F., DONADEI S., PREGGER T., et al., 2017., Hydrogen generation by electrolysis and storage in salt caverns: potentials, economics and systems aspects with regard to the German energy transition, 42 (2017), str. 13427-13443
4. PANFILOV, M., 2016., Compendium of Hydrogen Energy: Underground and pipeline hydrogen storage, Lemta - Universite' de Lorraine/CNRS, Nancy, France, Woodhead Publishing, str. 91-115.
5. TARKOWSKI, R., 2019., Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects U: Renewable and Sustainable Energy Reviews, Mineral and Energy Economy Research Institute, Polish Academy of Science, Poland, 105 (2019), str. 86-94.
6. ULIASZ-MISIAK B., PRZYBYCIN A., 2015., The perspectives and barriers for the implementation of CCS in Poland. Greenh Gases: Sci Technol, 6 (2015), str. 7–18.
7. WOLF, E., 2015., Large-Scale Hydrogen Energy Storage, Siemeng AG, str. 129-142.

Web izvori:

BRITANNICA, Hydrogen

8. URL: <https://www.britannica.com/science/hydrogen> (10.12.2020.)

CEDIGAZ, (30.11.2020.) Underground Gas Storage in the World – 2020 Status

9. URL: <https://www.cedigaz.org/underground-gas-storage-in-the-world-2020-status/>

10. URL: <https://www.cedigaz.org/wp-content/uploads/Executive-Summary-2.pdf>
(10.12.2020.)

ENERGY INFRASTRUCTURE, Underground Natural Gas Storage

11. URL: <https://energyinfrastructure.org/energy-101/natural-gas-storage> (10.12.2020.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad samostalno izradio pomoću znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Lelas', is written above a horizontal dashed line.

Marino Lelas



KLASA: 602-04/21-01/12
URBROJ: 251-70-03-21-2
U Zagrebu, 16.02.2021.

Marino Lelas, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/21-01/12, UR. BROJ: 251-70-12-21-1 od 04.02.2021. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

PODZEMNO SKLADIŠTENJE VODIKA

Za voditeljicu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)

Prof. dr. sc. Katarina Simon

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)