



# Wybrane aspekty termodynamiczne magazynowania wodoru w kawernach solnych

## *Selected Thermodynamical Aspects of Hydrogen Storage in Salt Caverns*

Kazimierz URBAŃCZYK

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o.  
ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków; e-mail: kazimierz.urbanczyk@chemkop.pl

### STRESZCZENIE

Przedstawiono wybrane rezultaty modelowania termodynamicznych procesów związanych z magazynowaniem wodoru w kawernach solnych. Do symulacji użyto programu KAGA w którym zaimplementowano cztery różne równania stanu dla wodoru.

**Słowa kluczowe:** magazynowanie wodoru, kawerny solne, procesy termodynamiczne, program KAGA

### ABSTRACT

Selected results of modeling thermodynamic processes connected with underground storage of hydrogen in salt caverns are presented. KAGA software was used for the simulation with four different equation of state for hydrogen.

**Keywords:** hydrogen storage, salt caverns, thermodynamical processes, KAGA software

Warunkiem szerokiego korzystania z odnawialnych źródeł energii jest rozwiązanie sposobu magazynowania energii. Bowiern wiatr czy słońce rzadko dostarczają energii akurat wtedy, gdy jest na nią największe zapotrzebowanie.

Jednym z proponowanych rozwiązań jest konwersja energii na wodór poprzez elektrolizę wody i magazynowanie energii w postaci wodoru. Magazynowanie wodoru może z kolei następować pod ziemią, w kawernach wylugowanych w złożu soli.

W ubiegłym roku rozpoczęto w Polsce Projekt HESTOR „Magazynowanie energii w postaci wodoru w kawernach solnych” dofinansowywany ze środków NCBiR w ramach programu GEKON (nr proj. 214140)

Jednym z zadań zawartych w tym projekcie jest „Analiza parametrów termodynamicznych kawern w oparciu o model komputerowy dla wodoru”.

Termodynamiczne zachowanie się wodoru magazynowanego w kawernie ma podstawowe znaczenie dla określenia możliwości eksploatacyjnych kawern magazynowych wodoru. Wprawdzie podstawowa wielkość – zakres ciśnień roboczych jest narzucony przez geomechanikę, jednak w związku ze zmianami temperatury magazynowanego wodoru w trakcie operacji magazynowych, nie da się w prosty sposób prognozować, w którym momencie ciśnienie spadnie do wartości minimalnej lub wzrośnie do wartości maksymalnej.

Procesy termodynamiczne zachodzące przy magazynowaniu gazu obejmują zmiany ciśnienia i temperatury przy sprężaniu i rozprężaniu wodoru w kawernie podczas jej napełnień i opróżnień. Towarzyszy temu wymiana ciepła z górotworem solnym otaczającym kawernę. Te same procesy zachodzą w otworze prowadzącym do kawerny (ściślej w kolumnie wydobywczej), gdzie dodatkowo zachodzą procesy hydrodynamiczne związane z przepływem wodoru.

W związku z tym praktycznie jedyną możliwą metodą analizy zjawisk termodynamicznych w kawernie magazynowej jest symulacja komputerowa. Wymaga ona odpowiedniego narzędzia w postaci pakietu programowego. W Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Górnictwa Surowców Chemicznych „Chemkop” stworzono w latach ubiegłych oprogramowanie KAGA służące do symulacji zjawisk zachodzących w kawernie solnej przy magazynowaniu gazu ziemnego (Kunstman i in. 1979, Kunstman i in. 1997). Oprogramowanie to zostało z powodzeniem zastosowane do analiz i prognoz dla kawern KPMG Mogilno (Kunstman i in. 2004, Kunstman i in. 2005). Postanowiono dla symulacji procesów w kawernach magazynowych wodoru wykorzystać algorytmy i procedury tam

zawarte, po odpowiednich modyfikacjach. W tym celu zaimplementowano w programie KAGA cztery równania stanu dla wodoru: Redlicha-Kwonga, Penga-Robinsona, Kunza (Kunz i in 2007), Leachmana (Leachman i in. 2009). Równanie Kunza jest przyjęte w standardach GERG-2004/2008, Równanie Leachmana jest przyjęte w standardzie NIST.

Przeprowadzone symulacje komputerowe pokazały, że w obszarze ciśnień i temperatur, z jakimi będzie się mieć do czynienia w kawernach magazynowych wodoru, wszystkie równania stanu dają podobne rezultaty. Przykładowe zestawienie różnic dla kawerny o objętości geometrycznej ok. 100 tys. m<sup>3</sup>, zlokalizowanej ok. 1050 m p.p.t. zestawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Zakresy różnic pomiędzy wynikami symulacji przy użyciu różnych równań stanu  
*Table 1. Range of differences between simulation results with use of different EOS*

	Tk [°C]		Tg [°C]		pk [MPa]		pg [MPa]	
	min	max	min	max	min	max	min	max
NIST-GERG	-0,0398	0,0389	-0,0255	0,0142	0,0082	0,0761	0,0082	0,0761
NIST-RK	-0,0477	0,0273	-0,0080	0,0218	-0,1075	-0,0114	-0,1075	-0,0114
NIST-PR	-0,2468	0,2415	0,0001	0,2299	-0,0157	0,0703	-0,0157	0,0701
GERG-RK	-0,0866	0,0629	0,0003	0,0251	-0,1836	-0,0198	-0,1836	-0,0198
GERG-PR	-0,2857	0,2682	0,0027	0,2203	-0,0568	-0,0057	-0,0568	-0,0060
PR-RK	-0,2167	0,1991	-0,2087	-0,0024	-0,1778	-0,0022	-0,1776	-0,0022

Tk – temperatura w kawernie, Tg – temperatura na głowicy, pk – ciśnienie w kawernie, pg – ciśnienie na głowicy, równania stanu: NIST – Leachmana, GERG – Kunza, RK – Redlicha-Kwonga, PR – Penga-Robinsona

*Tk – cavern temperature, Tg – wellhead temperature, pk – cavern pressure, pg – wellhead pressure, Equation of state: NIST – Leachman, GERG – Kunz, RK – Redlich-Kwong, PR – Peng-Robinson*

**Tabela 2.** Zestawienie prognozowanych warunków eksploatacyjnych kawern magazynowych wodoru dla czterech lokalizacji.

*Table 2. Predicted operational conditions in cavern for hydrogen storage in four sites*

Lokalizacja / Site		1	2	3	4	
Głębokość buta rury cem. / <i>Depth of the casing shoe.</i>	[m ppt] / [m bgl]	700	725	1015	1035	
Głębokość stropu kawerny / <i>Depth of the cavern roof</i>	[m ppt] / [m bgl]	715	750	1045	1050	
Wysokość kawerny / <i>Height of the cavern</i>	[m]	146,2	119,2	58,4	74,1	
Ciśnienie minimalne / <i>Minimum pressure</i>	[MPa]	2,7	2,7	3,6	3,7	
Ciśnienie maksymalne / <i>Maximum pressure</i>	[MPa]	11,1	11,1	15,6	16,4	
Temperatura pierwotna strefy kawernowej / <i>Natural temperature at the cavern zone</i>	[°C]	36,67	22,52	23,14	23,28	
Maksymalna wydajność operacji / <i>Maximum rate of storage operation</i>	objętościowo	[Nm <sup>3</sup> /h]	35 000	35 000	31 150	31 000
	masowo	[t/h]	3,15	3,15	2,80	2,79
Długość operacji z maksymalną wydajnością / <i>Duration of the operation with the maximum rate</i>	[d]	8,3	8,3	11,8	12,5	
Temperatura w kawernie / <i>Cavern temperature</i>	maksymalna / <i>maximum</i>	[°C]	46,5	35,5	38,9	38,9
	minimalna / <i>minimum</i>	[°C]	19,9	5,4	1,5	2,9
Temperatura na głowicy / <i>Wellhead temperature</i>	maksymalna / <i>maximum</i>	[°C]	35,0	35,0	35,0	35,0
	minimalna / <i>minimum</i>	[°C]	15,8	4,1	2,9	2,7

Tak więc jest rzeczą obojętną, czy się wykorzysta równania GERG, czy NIST, a dokładność pozostałych dwóch równań stanu, choć nieco gorsza, jest również wystarczająca.

Rozpatrzono kilka możliwych lokalizacji przyszłych kawern na wodór. Symulowano ich eksploatację i analizowano zakres warunków pracy. W Tabeli 2 zamieszczono wyniki dla wybranych czterech lokalizacji. Pierwsza z nich dotyczy wy-

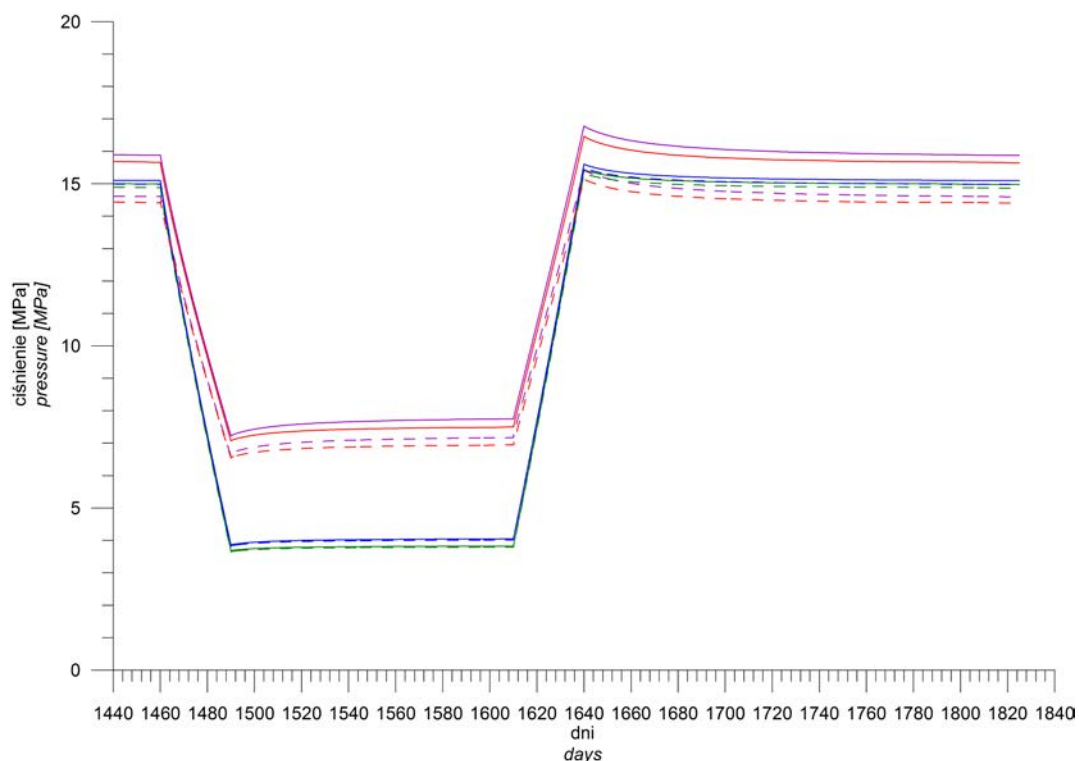
sadu solnego, pozostałe pokładowych złóż soli. Rozpatrywana kawerna miała objętość ok. 100 tys.m<sup>3</sup>.

Porównywano również magazynowanie wodoru z magazynowaniem gazu ziemnego. Analizowano m.in. modele dwóch kawern opisanych w Tabeli 3. Obie mają strop na tej samej głębokości i to samo ciśnienie maksymalne, druga jest jednak trzykrotnie większa od pierwszej.

**Tabela 3.** Parametry kawern dla których porównywano magazynowanie wodoru i gazu ziemnego

*Table 3. Parameters of the caverns used in comparison of hydrogen and natural gas storage*

Model		1	2
Głębokość buta rury cem. / <i>Depth of the casing shoe.</i>	[m p.p.t.]	1000	1000
Głębokość stropu kawerny / <i>Depth of the cavern roof</i>	[m p.p.t.]	1025	1025
Wysokość kawerny / <i>Height of the cavern</i>	[m]	60	150
Głębokość spągu kawerny / <i>Depth of the cavern bottom</i>	[m p.p.t.]	1085	1175
Średnica kawerny / <i>Cavern diameter</i>	[m]	46,0	50,46
Objętość kawerny / <i>Cavern volume</i>	[m <sup>3</sup> ]	99714	299256
Ciśnienie minimalne / <i>Minimum pressure</i>	[MPa]	3,4	3,8
Ciśnienie maksymalne / <i>Maximum pressure</i>	[MPa]	15,8	15,8

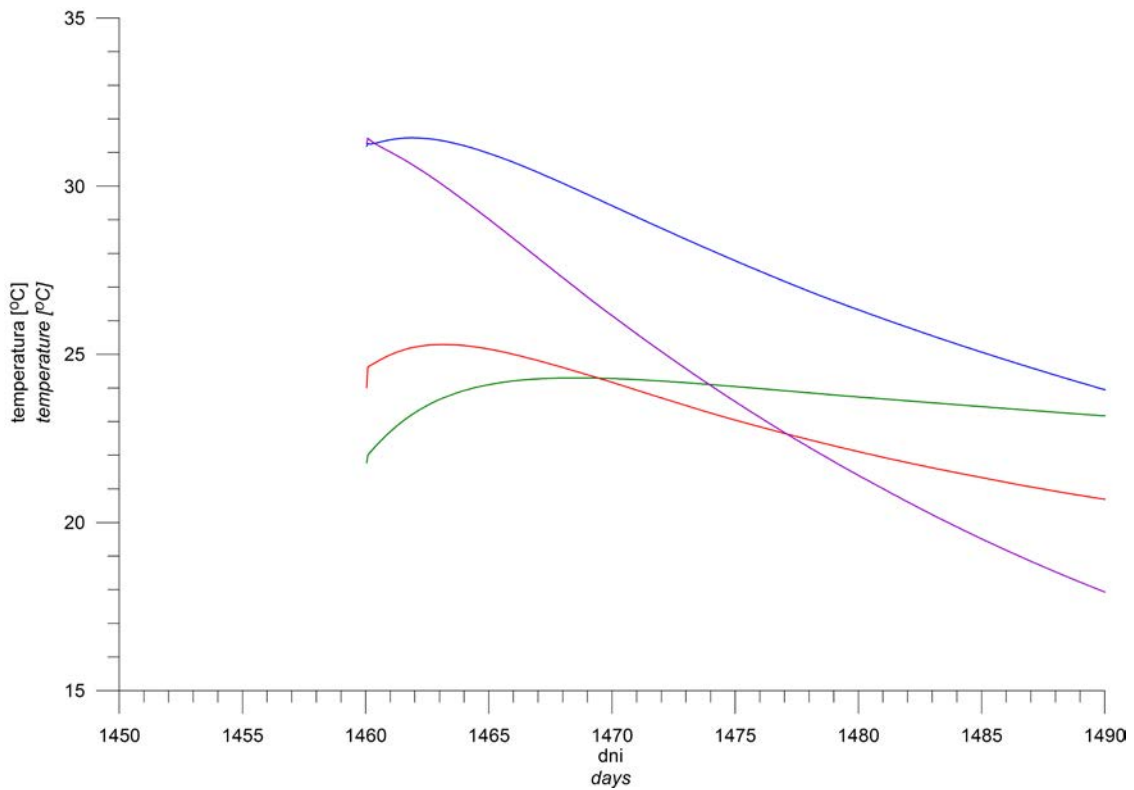


**Rys. 1.** Porównanie magazynowania wodoru i gazu ziemnego na przykładzie ciśnień w kawernie i na głowicy.

Wodór: — model 1, kawerna, - - - model 1, głowica, — model 2, kawerna, - - - model 2, głowica, gaz ziemny: — model 1, kawerna, - - - model 1, głowica, — model 2, kawerna, - - - model 2, głowica.

**Fig. 1.** Comparison of hydrogen and natural gas storage on the example of cavern and wellhead pressures.

hydrogen: — model 1, cavern, - - - model 1, wellhead, — model 2, cavern, - - - model 2, wellhead, natural gas: — model 1, cavern, - - - model 1, wellhead, — model 2, cavern, - - - model 2, wellhead.

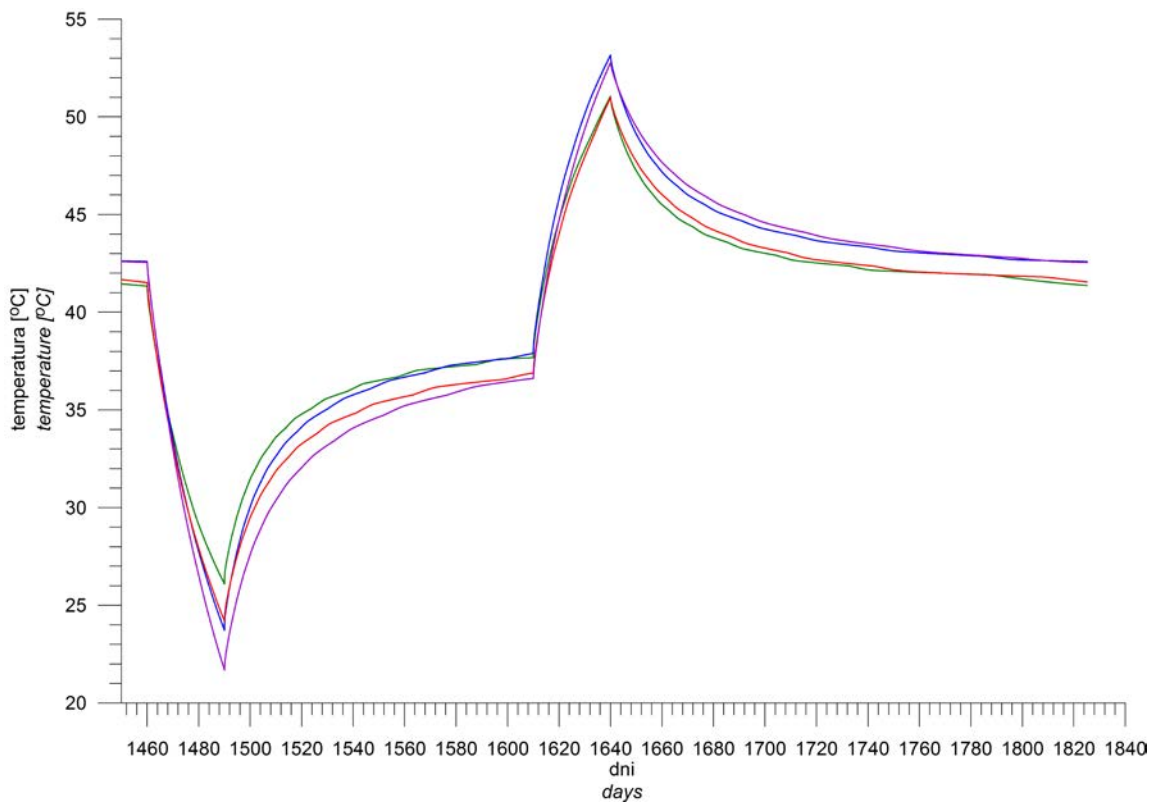


Rys. 2. Porównanie magazynowania wodoru i gazu ziemnego na przykładzie temperatury na głowicy podczas poboru.

Wodór: — model 1, — model 2, gaz ziemny: — model 1, — model 2,

Fig. 2. Comparison of hydrogen and natural gas storage on the example of wellhead temperature during withdrawal.

hydrogen: — model 1, — model 2, natural gas: — model 1, — model 2.



Rys. 3. Porównanie magazynowania wodoru i gazu ziemnego na przykładzie temperatury w kawernie.

Wodór: — model 1, — model 2, gaz ziemny: — model 1, — model 2,

Fig. 3. Comparison of hydrogen and natural gas storage on the example of cavern temperature.

hydrogen: — model 1, — model 2, natural gas: — model 1, — model 2.

Najistotniejsze różnice pomiędzy magazynowaniem wodoru a magazynowaniem gazu ziemnego w kawernie solnej ilustrują wykresy Rys.1., Rys.2. i Rys.3. Przedstawiają one ciśnienie i temperatury dla wycinka scenariusza, w którym kawerna napełniona do ciśnienia maksymalnego zostaje opróżniona w ciągu miesiąca, a następnie po upływie czterech miesiącach, przez kolejny miesiąc napełniana jest do ciśnienia maksymalnego.

Amplituda zmian ciśnienia jest w przypadku wodoru większa. Kawerna z wodorem jest opróżniana do ciśnienia minimalnego. Natomiast przy poborze gazu ziemnego z taką samą wydajnością, jak wodoru, nie opróżni się kawerny do ciśnienia minimalnego (Rys. 1).

Wodór jest najlżejszym z gazów, przez co ciśnienie słupa wodoru w otworze jest niewielkie i ciśnienie głowicowe wodoru (Rys. 1 linie przerywane) jest tylko nieznacznie mniejsze od ciśnienia w kawernie (Rys.1 linie ciągłe). W przypadku gazu ziemnego różnica jest wyraźna.

Podczas opróżniania kawerny temperatura głowicowa pobieranego gazu spada, jednak przy niskich wydajnościach może w pierwszych godzinach wzrastać (Rys.1 model 1). W przypadku wodoru ten początkowy wzrost jest dłuższy i silniejszy, a późniejszy spadek słabszy, niż w przypadku gazu ziemnego (Rys. 2). Wywołane jest to tym, że dla wodoru efekt Joule'a-Thompsona jest ujemny, a dla gazu ziemnego dodatni.

Z kolei amplitudy zmian temperatury w kawernie magazynowej wodoru są mniejsze niż w przypadku gazu ziemnego, przy tych samych wydajnościach operacji magazynowych (Rys.3), odwrotnie, niż w przypadku amplitudy zmian ciśnienia.

## SUMMARY

Before a broad use of renewable energy sources will be possible, the problem how to store the energy surplus needs to be solved. In fact, the wind or the Sun rarely provide power just when there it is the highest demand on it. One of the proposed solutions is to convert energy into hydrogen through the electrolysis of water and to store the energy in the form of hydrogen. Storage of hydrogen can in turn be made in underground caverns leached in rock salt. To properly design a cavern for hydrogen storage, one needs to predict their working pressure-temperature conditions. From them depends on how much hydrogen can be stored, how much of this will be frozen as the minimum pressure cushion, which rates of storage operations will be possible.

Last year started in Poland HESTOR Project "Energy storage in the form of hydrogen in salt caverns" sponsored by the Polish National Centre for Research and Development in the framework of the GEKON program (No. 214140).

One of the tasks contained in the project is "The analysis of thermodynamic cavern parameters basing on computer model for hydrogen".

Thermodynamical behaviour of hydrogen stored in the salt cavern is essential to determine the capabilities of operating storage caverns. Although the working range of pressures is determined by geomechanics, however, due to changes in the temperature of the stored hydrogen during the storage operations, it is not easy to predict, at which moment the pressure drops to the minimum or rises to the maximum value.

Thermodynamic processes connected with gas storage include pressure and temperature changes during compression and decompression of hydrogen in a cavern when it is filled and emptied. Heat exchange between the cavern and rock salt formation surrounding it is going on. The same processes occur in the cavern well (more precisely in the withdrawal tubing), where additionally hydrodynamical processes related to the flow of hydrogen occur.

Therefore, virtually the only possible method to analyse thermodynamical phenomena in a storage cavern is computer simulation. The proper tool in the form of a software package has to be used for the purpose. Such software - KAGA has been created at the Research and Development for Mining of Chemical Raw Materials "Chemkop" for several years to simulate phenomena occurring in a natural gas storage cavern (Kunstman, and in 1979, Kunstman and others 1997). This software has been successfully applied to the analysis and prediction for the caverns in KPMG Mogilno (Kunstman, and in 2004, Kunstman et al. 2005). It was decided to use algorithms and procedures of the KAGA for the simulation of processes in hydrogen storage caverns, after appropriate modifications. For this purpose, four different equations of state for hydrogen were implemented into the KAGA: Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Kunz (Kunz and in 2007), Leachman (Leachman and others, 2009). Kunz EOS is adopted as the standard in GERG-2004/2008, Leachman EOS is adopted as the standard of NIST.

Performed computer simulations have shown that under pressures and temperatures which can be met in hydrogen storage caverns, all four equations of state lead to similar results. Example of the results differences are summarized in Table 1. They are obtained for the cavern of geometric volume ca. 100 thousand m<sup>3</sup>, located ca. 1050 m b.g.l.

## LITERATURA/REFERENCES

- KUNSTMAN A., URBAŃCZYK K., HEMZACZEK L., ŻEN-CZYKOWSKA D., 1979, Opracowanie modelu numerycznej symulacji procesów cieplnych zachodzących w podziemnym magazynie gazu w trakcie eksploatacji, Archiwum OBRG-Schem CHEMKOP (niepublikowane)
- KUNSTMAN A., URBAŃCZYK K., UTHKE W., 1997, KAGA for Windows, User's manual Archiwum OBRG-Schem CHEMKOP (niepublikowane)

- KUNSTMAN A. S., URBAŃCZYK K. M., GAŚKA K., 2004, Pressure and Temperature Changes at The Wellhead of Natural Gas Storage Cavern - Long-Term Computer Simulation Compared with Field Data. SMRI Meeting Paper, Berlin, Germany
- KUNSTMAN A. S., URBAŃCZYK K. M., GAŚKA K. 2005, Ciśnienie i temperatura gazu na głowicy kawernowego podziemnego magazynu - symulacja komputerowa wieloletniej eksploatacji w porównaniu z danymi rzeczywistymi. Tech.Poszuk.Geol. 2005 nr 4-5 s.59-68
- KUNZ O., KLIMECK R., WAGNER W., JAESCHKE M., 2007, The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures. GERG Technical Monographs 15. Forsch.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557, VDI Verlag, Düsseldorf, 2007
- LEACHMAN J.W., JACOBSEN R.T., PENOCCELLO S.G., LEMON E.W., 2009, Fundamental Equation of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen. J.Phys.Ref.Data **38** 721-748