

# SKLADOVÁNÍ SMĚSI ZEMNÍHO PLYNU S VODÍKEM V PODZEMNÍCH ZÁSObNÍCÍCH PLYNU

*Dominik Tománek, Tomáš Hlinčík*

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, tomas.hlincik@vscht.cz*

*V souladu s dokumentem Ministerstva průmyslu a obchodu – Vodíková strategie České republiky lze očekávat, že v následujících letech bude vyvíjen tlak na vtláčení vodíku do plynárenské infrastruktury, která je v současné době využívána zejména pro zemní plyn. Vtláčení vodíku k zemnímu plynu může mít vliv nejen na přepravní a distribuční soustavu, ale i na skladování této směsi v podzemních zásobnících na našem území. Tento příspěvek si klade za cíl popsat problematiku skladování směsi vodíku a zemního plynu v podzemních zásobnících, zejména vliv na skladovací kapacitu a na celkovou integritu zásobníku, problémy s křehnutím kovových částí sond, vliv na pryžového těsnění. V příspěvku jsou tedy popsány nejen vlivy na skladování směsi vodíku a zemního plynu, ale i na zařízení, která se nacházejí na povrchových technologiích. Výsledky studií ze zahraniční literatury prokazují, že přidání 10 – 15 % obj. vodíku do zemního plynu bude mít minimální vliv na provoz podzemního zásobníku. Skladování směsi vodíku a zemního plynu v ČR je v současné době velmi diskutovaným tématem i s ohledem na zkušenosti se skladováním svítíplynu (který obsahoval vysoký podíl vodíku) v podzemním zásobníku akviferového typu Lobodice.*

*Klíčová slova: Vodík, zemní plyn, podzemní zásobník*

Došlo 20. 02. 2023, přijato 01. 09. 2023

## 1. Úvod

Vedle již existujících zdrojů obnovitelné energie, větrné, solární aj., je vodík považován za velmi atraktivní obnovitelný zdroj. Vodík však nelze považovat za primární energetický zdroj, neboť při jeho výrobě elektrolýzou je spotřebováno více energie, než je následně získáno, nicméně se osvědčil jako sekundární zdroj, tedy jako nosič energie.

Kolíšavá produkce obnovitelné elektrické energie vytváří velký rozdíl mezi poptávkou a spotřebou. Výroba vodíku z přebytečné energie a jeho následné uložení je jednou z možností vyrovnání tohoto rozdílu [1].

Menší množství vodíku lze uchovávat ve vysokotlakých lahvích, kryogenních nádržích nebo ve formě kovalentních sloučenin (komplexy amino-boranu) a iontových sloučenin (borohydrid sodný nebo lithium amidoboran). Poptávku po tomto energetickém zdroji by však tato malá uložení nezvládla. Řešením střednědobého a dlouhodobého skladování vodíku jsou geologická uložení. Mezi nejčastěji využívaná podzemní uložení patří vytěžená ložiska zemního plynu nebo ropy, akvifery a kaverny. Všechna zmíněná uložení jsou dnes využívána ke skladování zemního plynu, proto se nabízí myšlenka vtláčení směsi zemního plynu s vodíkem do podzemního zásobníku, jeho uložení a pozdější využití [1].

V současnosti je na světě přes 680 podzemních zásobníků, avšak žádný nebyl doposud využitý pro skladování směsi pouze vodíku a zemního plynu. Ke skladování vodíku lze využít dřívější znalosti se skladováním plynu, neboť provoz bude velmi podobný skladování svítíplynu (směs CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Ukládání vodíku v podzemních uloženích získalo v posledních letech ve světě velkou pozornost. Mnoho projektů a analýz [2-7] se věno-

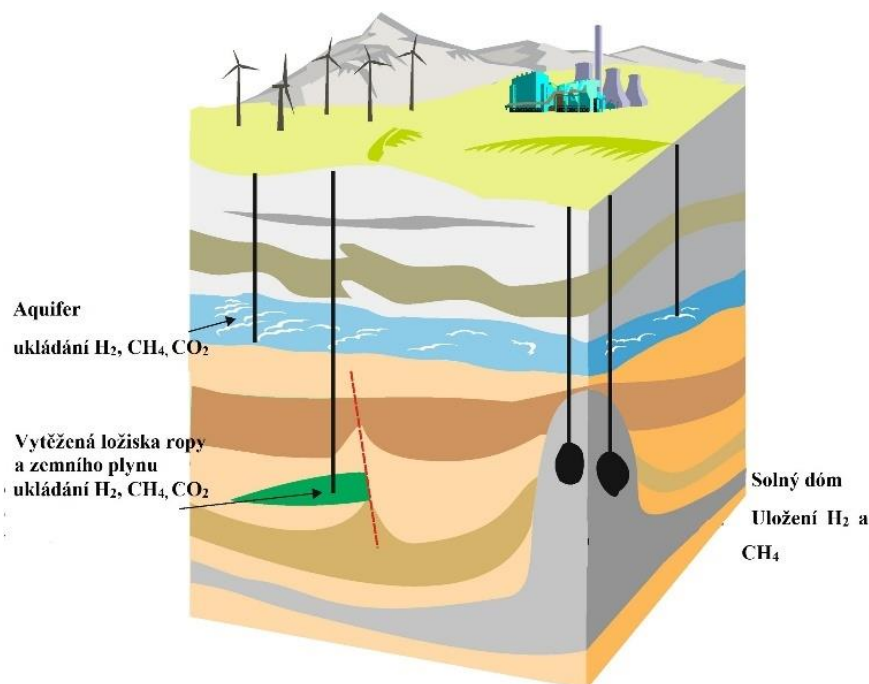
valo problematice proveditelnosti z hlediska výroby, přepravování, skladování a využití vodíku. Z výsledků studií vyplývá, že s ohledem na jeho kapacitu, bezpečnost, fyzikálně chemický, mikrobiologický a geochemický vliv, je možné vodík skladovat v zásobnících plynu. Avšak při jeho skladování se setkáváme s problémy, jako je výběr konstrukčních materiálů, reakce in-situ, hydrodynamika, produkce vody při těžbě, čistota vodíku apod. Tyto problémy mohou omezit účinnost skladování [1].

## 2. Možnosti skladování

Podle studie [8] je podzemní skladování směsi zemního plynu a vodíku v solných dómech a vyčerpaných podzemních zásobnících plynu výhodnější pro sezónní velkokapacitní skladování než nadzemní skladování v tlakových zásobnících. Nadzemní skladování je omezeno nízkou hustotou vodíku, a tedy množstvím uložené energie. Podzemní zásobníky nabízejí větší kapacitu pro uložení plynu, a tedy i energie. Při ukládání vodíku lze vycházet z mnohaleté zkušenosti s ukládáním zemního plynu, svítíplynu a oxidu uhličitého. Pro podzemní ukládání se nabízí dvě základní možnosti, uložení v porézním prostředí a v podzemních kavernách.

Uložení v porézním prostředí se vyskytují přirozeně, jako geologické pasti, akvifery a vytěžená ložiska ropy nebo plynu. Solné kaverny nebo kaverny vzniklé hlubinou těžbou jsou uměle vytvořené skladovací prostory. Na obrázku 1 jsou zobrazeny různé možnosti skladování plynu [9].

Skladování směsi zemního plynu s vodíkem je složitější než samotného zemního plynu z důvodu rozdílných fyzikálně chemických vlastností plyné směsi. Rozdílné fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku, methanu a oxidu uhličitého ovlivňují podzemní uložení.



Obr. 1 Možnosti skladování plynu [9]

Fig. 1 Gas storage types [9]

Nejdůležitější fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých plynů jsou srovnány v tabulce 1 a jejich vliv na podzemní ukládání je srovnán v tabulce 2.

Protože molekula vodíku, je nejmenší ze všech známých molekul, řada materiálů je pro plyný vodík velice propustná. Vodík snadno proniká krycí horninou, a proto je nutné jeho skladování v zásobnících z hornin s velmi malou propustností.

**Tab. 1** Fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku, methanu a oxidu uhličitého

**Tab. 1** Physico-chemical properties of hydrogen, methane, and carbon dioxide

Vlastnost	Vodík	Methan	Oxid uhličitý
Mol. hmotnost (g/mol)	2,016	16,043	44,009
Hustota při NTP (kg/m <sup>3</sup> )	0,0835	0,6682	1,842
Dynamická viskozita při 20 °C (10 <sup>-5</sup> Pa·s)	0,88	1,10	1,47
Kritická teplota (°C)	-239,96	-82,59	31,06
Kritický tlak (bar)	13,13	45,99	73,83
Kritická hustota (kg/m <sup>3</sup> )	31,43	162,7	468,19
Rozpustnost ve vodě (g/100 g)	0,00016	0,0023	0,169
Výhřevnost (MJ/kg)	119,8	50,0	-

**Tab. 2** Vliv fyzikálně-chemických vlastností vodíku, metanu a oxidu uhličitého na jejich podzemní skladování

**Tab. 2** The impact of physico-chemical properties of hydrogen, methane, and carbon dioxide on their underground storage.

Vlastnost	Vodík	Methan	Oxid uhličitý
Molekulová hmotnost (g/mol)	*	**	***
Dynamická viskozita při 20 °C (10 <sup>-5</sup> Pa·s)	*	**	***
Faktor stlačitelnosti	***	**	*
Součinitel difúze vzduchu v přebytku vzduchu při NP (cm <sup>2</sup> /s)	**	***	***
Kritická hustota (kg/m <sup>3</sup> )	***	**	*
Rozpustnost ve vodě (g/100 g)	***	**	*
Výhřevnost (MJ/kg)	***	**	N/A

\*\*\* velmi příznivé, \*\* příznivé, \* nepříznivé, N/A nelze použít

Nízká rozpustnost vodíku ve vodě má za následek velmi malé ztráty rozpouštěním. Nízká dynamická viskozita u vodíku má za následek rychlý pohyb plynu, a tedy i vyšší riziko úniku. Vlastnosti plynů, které pozitivně ovlivňují migraci plynu byly shledány jako velmi příznivé. Čistá výhřevnost se nevztahuje na oxid uhličitý, neboť se jedná o nehořlavý plyn. Vlastnosti, které omezují migraci plynu byli shledány jako příznivé. Dynamická

viskozita a molekulová hmotnost byly shledány jako nejméně příznivé pro ukládání vodíku do podzemního uložště.

Při navrhování nových skladovacích kapacit nebo využívání starších a stávajících podzemních zásobníků plynu je třeba brát v úvahu geologickou oblast, druh nadložní horniny, strukturní a tektonické faktory, seismickou aktivitu, hydrotermální a geotermální vlivy, chemické a fyzikální vlastnosti směsi plynu [9]. Na obrázku 2 jsou shrnuty vlastnosti jednotlivých typů skladování, u kterých byla porovnána jejich těsnost, mikrobiologická a geochemická interakce, množství pracovního plynu, požadované množství podušky a účinnost cyklu vstříku a odběru pro oxid uhličitý, metan a vodík.

### 2.1. Skladování v porézních horninách

Pro skladování směsi zemního plynu s vodíkem v sedimentárních horninách je možné využívat jejich porézního systému. Pro skladování je důležité vybírat horniny nejen s vysokou pórovitostí, ale i s vysokou propustností.

Nejčastěji jsou využívány tzv. vodonosné vrstvy (akvifery) nebo vytěžené ložisko ropy nebo plynu. Velmi důležité jsou vlastnosti nadložní horniny, protože při ukládání vodíku je nejčastějším problémem vysoká propustnost právě této horniny [9].

Akvifery jsou tvořeny porézními horninami, ve kterých je porézní prostor zaplněn vodou (slanou nebo sladkou). Tyto útvary lze nalézt v sedimentárních pánvích po celém světě. Skladovací kapacita bývá často mnohem větší, než v případě vytěžených ložisek ropy nebo zemního plynu. Akvifery musí mít vysokou propustnost a velkou porozitu. Porozita vodonosné horniny by měla být

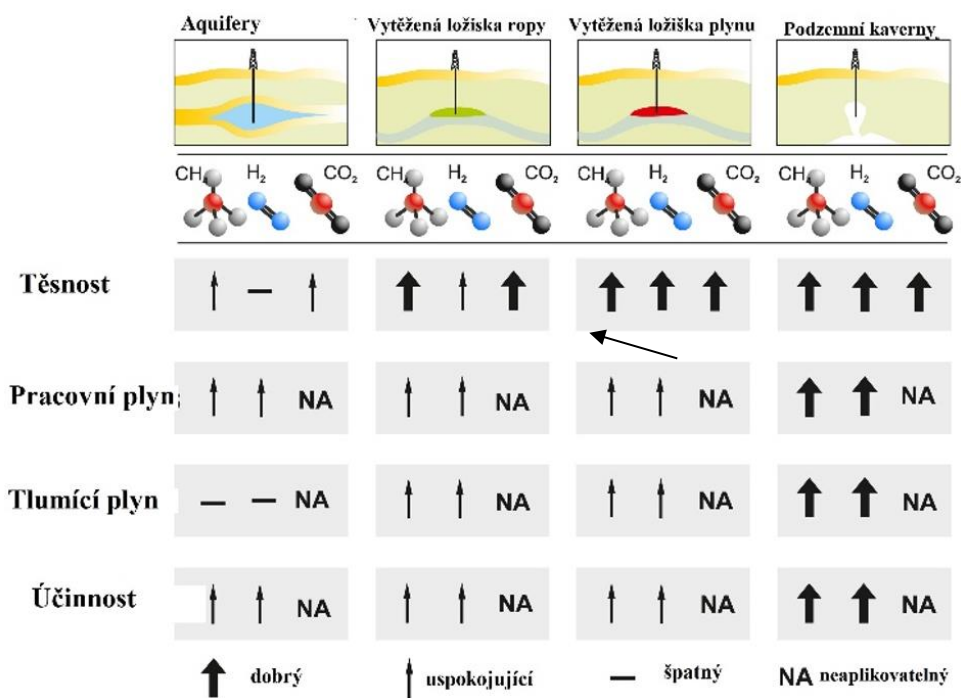
větší než 10 %, aby byla vhodná ke skladování plynů, přičemž minimální propustnost je 100 mD. Potenciální uložště se běžně nachází v hloubkách od 200 do 2 000 metrů. Tlaky v těchto zásobnících se pohybují v rozmezí 10-30 MPa. Při tomto typu skladování je velmi nutné sledovat tektonickou aktivitu, protože i při malé aktivitě může docházet k uvolnění skladovaného plynu.

Dále je nutné sledovat možné geochemické a mikrobiální reakce vodíku s horninou a vodou, která je v hornině obsažena. Vodík slouží jako univerzální donor elektronu pro metabolismus různých anaerobních mikroorganismů, které jsou přítomny v podpovrchových formacích. Díky tomu může docházet ke zvýšené produkci nečistot, např. sulfanu na úkor uloženému vodíku. Dále může docházet k interakci vodíku s přítomnými sulfidy, sírany a uhličitany přítomných v horninách z rezervoáru. To může vést k ucpání pórů a tím omezení propustnosti. Tyto procesy nejsou zcela běžné za podmínek v rezervoáru (pH, a teplota), ale přítomnost mikroorganismů katalyzuje reakce vodíku s mateřskou horninou.

Nevýhodou uložení v akviferech je nutnost většího objemu podušky, asi 80 %, oproti uložení ve vytěženém ložisku ropy/ zemního plynu. Akvifery mají mnohonásobně větší prostor na uložení plynu, avšak těsnost nadložní vrstvy není oproti jiným typům uložení nejlepší. Malá těsnost krycí vrstvy by mohla mít za následek zvýšenou migraci vodíku ze zásobníku [1, 9].

#### 2.1.1 Vytěžená ložiska ropy nebo plynu

Skladování směsi zemního plynu s vodíkem ve vytěžených ložiscích se jeví jako nejjednodušší možnost uložení.



Obr. 2 Porovnání vhodnosti jednotlivých uložště [9]  
 Fig. 2 Comparison of gas storage suitability [9]

Původní znalosti z předchozí těžby poskytují základní informace o ložisku, např. umístění pastí, složení okolní horniny apod. Další výhodou je zůstatek původního plynu, který může být využit jako poduška, a to až do 50 % celkové kapacity budoucího zásobníku.

Tlaky v podzemním zásobníku jsou do 10 MPa. Nevýhodou však zde zůstává možnost reakce vodíku se zbytkovými uhlovodíky, které se nacházejí ve vytěženém ložisku nebo mateční horninou. Geochemické reakce mohou vést k nepříznivým účinkům, jako je zvýšení množství sulfanu na úkor vodíku. Těsnost těchto ložisek je však mnohem lepší než u akviferů, neboť se zde nacházejí geologické pasti, které sloužily k předchozímu zadržení plynu nebo ropy [1,9].

## 2.2. Skladování v solných kavernách

Skladování v solných kavernách je spojeno s loužením soli v solných ložiscích nebo solných dómech. Solné kaverny mají specifickou geometrii a velký vnitřní prostor s plochou v jednotkách kilometrů čtverečních. Tvoří se vstříkáním sladké vody do solného ložiska. Kamenná sůl má vysokou pevnost, plasticitu a nízkou propustnost pro plyn. Velikost solné kaverny je několik desítek metrů na šířku a stovek metrů na výšku. Vtláčený plyn vždy zaplňuje celý prostor kaverny [9].

Solné kaverny jsou vhodné pro skladování plynu při vysokém tlaku. Tlaky v solných kavernách se pohybují v rozmezí 20–60 MPa. Kaverny lze vytvořit až do hloubky 2 000 m. S větší hloubkou lze dosáhnout vyšších tlaků, díky tomu je množství podušky pouze 30 % oproti pracovnímu plynu.

Solná kaverna se i díky chemické odolnosti soli stává vhodným místem pro ukládání směsi vodíku a zemního plynu. Vysoká plasticita soli zabraňuje difuzi vodíku ze skladovacího prostoru. Díky mechanické stabilitě solných kaveren je vhodné středně a dlouhodobé skladování [1,9].

## 3. Vliv vodíku na podzemní zásobník plynu

Skladování směsi zemního plynu s vodíkem přináší nové výzvy. Je potřeba prozkoumat vliv směsi na provozní zařízení, motory a turbíny, ale také na analytické vybavení. Studie [10] se věnuje vlivům na skladování směsi zemního plynu a vodíku ve vytěženém zásobníku zemního plynu, který byl již předtím využíván pro skladování zemního plynu. Ve studii byly zkoumány vzorky ze zásobníku California Utility NG storage. Vzorky horniny byly odebrány ze skladovacího prostoru, nepropustné krycí horniny a dále vzorek cementu a vzorky polymerního materiálu. Vzorek cementu reprezentuje cementové materiály, které mohou být použity pro cementování výrobního pouzdra na místě skladování. Tři vzorky polymerního materiálu reprezentují materiály používané k utěsnění sondy. U vybraných vzorků byla testována jejich propustnost, pórovitost, velikost povrchu, mineralogie a další strukturální charakteristiky před provedením inkubačních experimentů vybranými směsmi vodíku a zemního plynu, při reprezentativních teplotách a

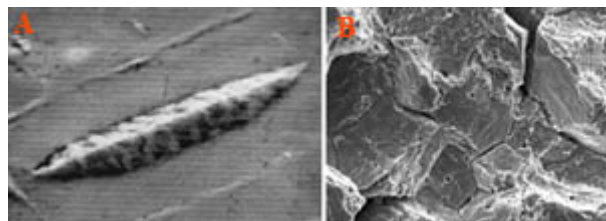
tlacích ve skladovacích nádržích. Během experimentu byly navíc sledovány změny ve složení plynu. Další studie [11] se zabývá problematikou vtláčení vodíku do německé distribuční sítě a zkoumá problematiku vlivu vodíku na kapacitu a účinnost zásobníku, geologickou integritu a integritu sondy, trvanlivost materiálů a biotické a abiotické reakce.

### 3.1. Kapacita a účinnost

Kapacitu podzemního zásobníku plynu lze určit z hustoty, stlačitelnosti, výhřevnosti (pro energetickou kapacitu) a množství skladovaného plynu. Přídavek vodíku do zemního plynu může tyto vlastnosti ovlivnit. Vodík má osmkrát menší hustotu než methan. Při vysokých tlacích, které jsou v zásobníku běžné, se tento rozdíl hustot zvyšuje o 20–30 %. Z toho vyplývá, že v zásobníku s vodíkem může být uloženo méně skladovaného plynu. Pro akumulaci energie je však důležitější skladovatelné množství energie. Vodík má za podmínek v zásobníku (200 bar; 25 °C) nižší výhřevnost než zemní plyn. Vodík má sice nejvyšší výhřevnost na hmotnost 33,3 kWh/kg, ale pro podzemní skladování je důležitá výhřevnost vztažená na objem. Tu má vodík pouze (při 200 bar a 25 °C) 530 kWh/m<sup>3</sup> oproti zemnímu plynu 2580 kWh/m<sup>3</sup>. Smíchání vodíku a zemního plynu vede k významné změně výhřevnosti. Přidání 10 % do zemního plynu se sníží výhřevnost o 7 %. Na druhou stranu přidání vodíku nejméně ovlivňuje Wobbeho index srovnatelnosti plynů [1,11,12].

### 3.2. Kovové materiály

Většina sond byla konstruována pouze na zemní plyn, a proto je důležité sledovat vliv vodíku na některé části sondy, jako jsou pažnice, trubky, pakry a ústí sondy. Při expozici kovových materiálů vodíkem může docházet ke vzniku puchýřů, praskání nebo křehnutí. Na obrázku 3 je vidět vodíkový puchýř, který vznikl vystavením leštěné feritické nerezové ocele (16,0 % Cr) čistému vodíku [11].



**Obr. 3** Vliv vodíku na kovový materiál - puchýř (A) a praskání (B) [9]

**Fig. 3** Effect of hydrogen on metallic material - blistering (A) and cracking (B)

Na povrchu kovu vzniká atomární vodík z molekuly H<sub>2</sub>, který je schopný proniknout do krystalové mřížky kovů, a to díky disociativní chemické sorpci. Atomární vodík se hromadí pod kovovým povrchem anebo u hranic kovových zrn. Zde dochází ke katalytickému vzniku molekul vodíku, lokálnímu zvýšení tlaku a ke vzniku mezifázového rozhraní, tedy nukleaci. Tento proces přitahuje

více atomárních vodíků do dislokovaných míst a hranic mezi kovovými zrny. Zde dochází k prodloužení vzdálenosti mezi jednotlivými zrny. Díky tomuto procesu se tvoří mikro dutiny, tzv. puchýře. Puchýře samy o sobě nejsou nijak závadné, neboť nedochází k jejich prasknutí. Avšak okraje puchýře způsobují zvýšení třísóho napětí a akumulaci mřížkového vodíku. Dochází ke vzniku mikrotrhlin, a tedy k vodíkovému praskání a rychlému selhání materiálu bez známek oslabení [11].

Tento proces je způsobován vysokými parciálními tlaky vodíku, vlhkostí plynu, stopovými koncentracemi sulfanu a oxidu uhelnatého, vysokou teplotou, složením kovu, obsahem uhlíku a nečistot v kovovém materiálu a způsobem jeho výroby. Dochází k nim nejčastěji cyklickou změnou teploty při vstřikování a odběru plynu [10,11].

Závažnost poškození kovových částí ve vysokotlakových aplikacích (8-21 MPa) by se měla úměrně snižovat se snižováním tlaku, resp. parciálního tlaku vodíku, který je přímo úměrný jeho koncentraci. Ze studie [11], která se zabývala závislostí tlaku a obsahu vodíku na vodíkovém křehnutí potrubí a spádových instalacích vyplývá, že při obsahu vodíku do 10 obj. % je možné očekávat pouze malé vlivy na celistvost kovových částí podzemního zásobníku plynu. Výjimku tvoří vysoko pevnostní ocelové prvky stávajících zásobníků plynu, neboť ty jsou náchylnější na expozici vodíku [11].

### 3.3. Geologická integrita zásobníku

Důležitou vlastností při podzemním skladování plynu je těsnost nadložní vrstvy. Porézní hornina je z větší části naplněna vodou, která tvoří nepropustnou bariéru pro plyn, a to až do prahu kapilárního tlaku. Pokud dojde k překročení této prahové hranice, dojde k odvodu vody z porézního prostoru a hornina se stane propustnou pro plyn. Práh kapilární tlaku pro jednotlivé horniny je uveden v tabulce 3 [11].

**Tab. 3** Hodnoty prahového kapilárního tlaku [11]

**Tab. 3** Capillary threshold pressures for different rocks and fluids [11]

Typ nadložní horniny	Fáze	Práh kapilárního tlaku (MPa)
Pískovec, uhličitán, dolomit	N <sub>2</sub> /voda	0,14 - 4,83
Pískovec, břidlice, křída	N <sub>2</sub> /voda	0,12 - 2,20
Uhličitán, jíł, prachovec	CH <sub>4</sub> /voda	0,20 - 19,80
Pelity (jíł, jíłovec, břidlice, prachovec)	CH <sub>4</sub> /voda	0,06 - 6,70
Evaporit	CO <sub>2</sub> /voda	9,20 - 21,40

Část plynu se rozpouští ve vodě v sedimentární hornině. Vodík má nižší rozpustnost ve vodě než methan, ale čtyřikrát vyšší difuzní schopnost. Difuzní konstanta vodíku ve vodě je  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , methanu  $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Ztráty methanu difuzí nelze očekávat, protože voda v nadložní hornině je již methanem nasycená. Při vtlačení

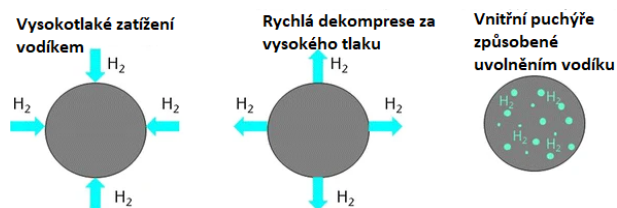
směsi s vyšším podílem vodíku se může tvořit vysoký koncentrační gradient vodíku. Vodík bude nahrazovat rozpuštěný methan až do vyrovnání koncentračního gradientu, který zabrání dalšímu difundování vodíku ven z podzemního zásobníku [11].

I výsledky studie [10] ukazují, že skladování směsi vodíku a zemního plynu přináší zlepšení těsnící schopnosti nadložní horniny. Problém může nastat při kontaktu betonu a vodíku, který je mezi pláštěm sondy a horninou. Při opakované expozici vodíkem může docházet ke zvýšení propustnosti plynu, a tedy k jeho úniku [10].

Při kontaktu vodíku a okolní horniny může také docházet ke vzniku nových minerálů, které mohou měnit porézní systém okolní horniny a tím i její propustnost [11,13]. Z výsledku studie [10] lze tvrdit, že přítomnost až 15 % obj. vodíku ve směsi, nemá žádný vliv na propustnost hornin. Při vyšším procentním zastoupení vodíku v zemním plynu, by mohlo docházet k reakcím vodíku s reaktivními materiály v křivých hornině, jako jsou uhličitany a jíly. Díky těmto reakcím by docházelo ke geologickým změnám, a tedy i k možnému zvýšení propustnosti krycí horniny [10].

### 3.4. Těsnění

Dalším problémem je vliv vodíku na těsnící materiál. Syntetické pryžové materiály jsou běžně užívány pro utěsnění těžební sondy nebo jako těsnění povrchových zařízení. Běžné elastomery pro těsnící prvky jsou vyrobené z ethylen-propylen-dienového monomerního kaučuku (EPDM), silikonového kaučuku (VMQ) a hydrogenovaného butadien-akrylonitrilového kaučuku (HNBR). Vlivem vodíku může docházet k nabobtnání materiálu, kdy malé molekuly vodíků pronikají do struktury těsnících materiálů pouhou difuzí a zde se rozpouští. Nasycení materiálu vodíkem a jeho rychlé uvolnění způsobuje vznik dutin uvnitř materiálu, které dále způsobují vznik puchýřů, viz obrázek 4. Tento efekt se nazývá explozivní dekompresní selhání. Při dekompresi za vysokého počátečního tlaku dochází ke vzniku puchýřů během několika minut [10, 11].



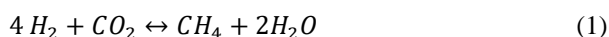
**Obr. 4** Mechanismus poškození těsnícího materiálu [11]

**Fig. 4** Mechanism of sealing material damage [11]

Těsnící materiály by mohly být nahrazeny teflonem, který velmi málo zvětšuje svůj objem právě při expozici vodíkem, nebo přidáním výplňových materiálů do aktuálně používaných pryží. [10, 11].

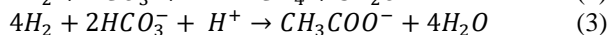
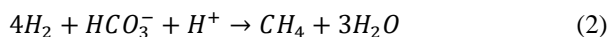
### 3.5. Geochemické a mikrobiální reakce

Velkým problémem při dlouhodobém skladování směsi zemního plynu s vodíkem v porézních strukturách je mikrobiální metabolická aktivita. Vodík zde hraje roli donora elektronu, což z něj činí zdroj energie pro mikroorganismy, které se mohou vyskytovat i v podzemních zásobnících bez přístupu kyslíku. Při teplotách v rozmezí 30-35 °C jsou schopny bakterie produkovat metan v přítomnosti oxidu uhličitého, který slouží jako poduška, a vodíku, viz rovnice (1). Tyto reakce je možné pozorovat i při koncentracích vodíku nižších než 1 obj. % [1, 10, 11].



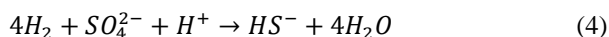
Významné množství těchto methanogenních bakterií ( $10^3$ – $10^4$  bakterií/ml vody z podzemních vrstev) bylo nalezeno na území České republiky v podzemním zásobníku Lobodice [14]. Právě tyto bakterie mohou produkovat metan in-situ. Při produkci tohoto methanu dochází k efektu, tzv. segregace plynů in – situ, což způsobuje takzvanou Turingovu nestabilitu plynu. Při produkci methanu na úkor vodíku a oxidu uhličitého může docházet k tvorbě nehomogenního složení plynné směsi [11]. To může zapříčinit proměnlivé složení při těžbě plynu z podzemního zásobníku.

Dalšími nežádoucími produkty chemických reakcí mohou být acetáty a dále kyselina octová, viz rovnice (3), reakce mohou probíhat podobným procesem jako v tělesech skládek [11, 15, 16]. Tyto produkty vznikají geochemickými procesy v zásobníku.



Jestli bude probíhat methanogenní nebo homoacetogenní reakce závisí na konkrétním skladovacím prostředí. Methanogenní bakterie mohou přežívat dlouhodobě v sedimentech zásobníku a i malé množství vodíku může stimulovat jejich aktivitu [11].

Přítomnost vodíku dále může aktivovat bakterie redukující sírany, které se běžně vyskytují v prostředí zásobníku plynu [10, 11]. Bakterie jsou schopny redukovat sírany na sulfan, kde vodík zde opět funguje, jako donor elektronu, viz rovnice (4). Přítomný sulfan může způsobovat korozi na kovových částech sondy a zvyšovat koncentraci sulfanu v plynu [10, 11].



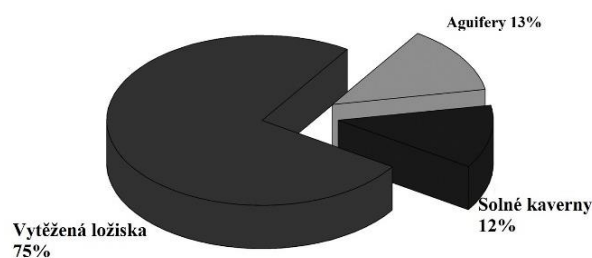
Kyselé produkty jako  $H_2S$ ,  $CO_2$  aj. mohou rozpouštět, ale i srážet přítomné uhličitánové a síranové minerály, živcové a jílové horniny a skupiny chloritanových minerálů. Srážení minerálních produktů může způsobovat ucpávání porézního systému důležitého pro transport plynu a tím zhoršit propustnost materiálů.

Přítomnost vodíku dále může vést k redukci pyritu, opětovného vysrážení pyrrhotitu za tvorby sulfanu, a to i při koncentracích vodíku pod 1 % obj.

Abiotické reakce mohou vést k chemickým změnám zlepšujícím poréznost systému nebo k narušení cementového těsnění [11].

### 4. Aktuální možnosti uložení

Na světě se nachází více než 680 podzemních zásobníků s celkovou kapacitou přes 338 miliard  $m^3$ . Podíl podle typu uložení je zobrazen na obrázku 5 [17]. Do roku 2030 se očekává nárůst kapacity až na 631 miliard  $m^3$ . Většina uložení je situována ve čtyřech regionech: Severní Amerika, Evropa, Commonwealth a Asie – Oceánie. Více než dvě třetiny uložení jsou pak umístěny v Severní Americe.



Obr. 5 Podíl podzemních zásobníků podle typu uložení [17]

Fig. 5 Share of underground reservoirs by type of storage [17]

Mnoho zemí aktuálně provádí geologické výzkumy na ukládání vodíku včetně Německa, Turecka, Dánska a Rumunska. [25]. Ve Spojeném království se uvažuje o možnosti uložení v Devonském pískovci [18,19]. Polsko naopak uvažuje o ukládání v solných dómech [20-23]. Výsledky studie [24] ukazují, že Kanada, v oblasti Sarnia a Ontaria, bude ukládat vodík v solných kavernách, které předtím sloužily jako uložení zemního plynu.

### 5. Závěr

Přidávání vodíku do zemního plynu může sloužit jako potenciální uložení energie při nadměrné produkci elektrické energie z obnovitelných zdrojů, ale také může vést ke snížení emisí skleníkových plynů ze spalování zemního plynu. Podzemní skladování směsi zemního plynu s vodíkem bude možné provádět ve vytěžených ložiskách ropy nebo zemního plynu, akviferech a solných kavernách. Podzemní zásobníky lze využít pro dlouhodobé a střednědobé ukládání velkého množství směsi zemního plynu s vodíkem.

Při ukládání této směsi se mohou vyskytnout problémy s křehnutím kovových částí sond a nabobtnávání pryžového těsnění. Obsah skladovaného vodíku má vliv na potenciální tvorbu vodíkových puchýřů a na explozivní dekompresní selhání pryžového těsnění. Z toho důvodu je možné, že bude nutné vyměnit některé části vstrojení sond za jiný materiál, který nebude trpět na interakci s vodíkem. Další problém mohou způsobovat bakterie v podzemním zásobníku, které mohou generovat ne-

čistoty, způsobující další provozní problémy. Při skladování směsi s vodíkem bude velmi důležité sledovat mikrobiální aktivitu v podzemním zásobníku, aby byla zajištěna homogenita těženého plynu.

Vodík v zemním plynu má také vliv na skladovací kapacitu a na celkovou integritu podzemního zásobníku. Bude důležité sledovat celkovou těsnicí schopnost krycí horniny, aby nedocházelo k úniku vodíku a tím i k ekonomickým ztrátám. Skladovací kapacita zásobníku i těsnicí schopnost krycí vrstvy jsou přímo úměrné parciálnímu tlaku vodíku. Výsledky několika studií, ukazují, že přidání 10–15 obj. % vodíku do zemního plynu bude mít minimální vliv na provoz podzemního zásobníku.

Česká republika má zkušenosti se skladováním plynu s vysokým obsahem vodíku (skladování svítiplynu v podzemním zásobníku Lobodice), na které bude možné v budoucnosti navázat. Skladování směsi vodíku a zemního plynu, popř. čistého vodíku se věnuje i Vodíková strategie ČR [26].

## Literatura

- Zivar D., Kumar S., Foroozesh J. Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 23436-23462.
- Pudlo D., Ganzer L., Flesch S., Kühn M. The H2STORE project: hydrogen underground storage—A feasible way in storing electrical power in geological media? Clean Energy Systems in the Sub-surface: Production, Storage and Conversion: Proceedings of the 3rd Sino-German Conference “Underground Storage of CO2 and Energy”, Goslar, Germany, 21. – 23. květen 2013.
- Simon J., Ferriz A.M., Correas L.C. HyUnder – Hydrogen Underground Storage at Large Scale: Case Study Spain. *Energy Procedia*, 2015, 73: 136-144.
- Kabuth A. a kol. Energy storage in the geological subsurface: dimensioning, risk analysis and spatial planning: the ANGUS+ project. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 76: 23.
- Donadei S. a kol. Project InSpEE-Rock Mechanical Design for CAES and H2 Storage Caverns & Evaluation of Storage Capacity in NW-Germany. The Third Sustainable Earth Sciences Conference and Exhibition. European Association of Geoscientists & Engineers, 2214-4609.
- Pudlo D., Henkel S. H2STORE and HyINTEGGER—Studies on the Effect of Hydrogen Storage in (PORE) Underground Gas Reservoirs—An Overview. Proceedings of the 3rd HIPS-NET Workshop, Brussels, Belgium, 23. – 24. červen 2016.
- Andersen P. A., Nøgaard P. H., Olesen M. H., Tanner A. N. Final report of the roads2hycom project: fuel cells and hydrogen in a sustainable energy economy, 2009, 122 str. Dostupné z: <https://orbit.dtu.dk/en/publications/final-report-of-the-roads2hycom-project-fuel-cells-and-hydrogen-i> (staženo 17. 2. 2023).
- Cai Z., Zhang K., Guo C. Development of a novel simulator for modelling underground hydrogen and gas mixture storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8929-8942.
- Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., Tarkowski P. Storage of hydrogen, natural gas, and carbon dioxide – Geological and legal conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(38): 20010-20022.
- Zhuofan S., Jessen K., Tsotsis T. Impacts of the sub-surface storage of natural gas and hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8757-8773.
- Reitenbach V., Ganzer L., Albrecht D., Hagemann. Influence of added hydrogen on underground gas storage: a review of key issues. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73: 6927 – 6937.
- Crotogino F., Hamelmann R. Wasserstoff-Speicherung in Salzkavernen zur Glättung des Windstromangebots, 2012, str. 7, Dostupné z: [https://www.energie-perspektiven.de/ausgaben/ep200802/bilder/wasserstoff\\_speicher.pdf](https://www.energie-perspektiven.de/ausgaben/ep200802/bilder/wasserstoff_speicher.pdf) (staženo dne 17. 2. 2023).
- Flesch S., Pudlo D., Albrecht D., Jacob A., Enzman F. Hydrogen underground storage—Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20822-20835.
- Šmigáň P., Gresák M., Kozánková J., Buzek F., Onderka V., Wolf I. Methanogenic bacteria as a key factor involved in changes of town gas stored in an underground reservoir, 1990, 73(3):221-224.
- Buryan P., Hlinčík T. Aluminium-Containing Municipal-Waste Ash and the Greenhouse Effect. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, 2:1095-1100.
- Buryan P., Hlinčík T. A new theory of the creation of biomethane from aluminium-containing inorganic wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, 18: 258 – 262.
- Tarkowski R. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 105:86-94.
- Heinemann N. a kol. Hydrogen storage in porous geological formations – onshore play opportunities in the midland valley (Scotland, UK). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20861-20874.
- Stone H. B. J., Veldhuis I., Richardson R. N. Underground hydrogen storage in the UK. *Geological Society, London, Special Publications*, 2016, 313:217-226.
- Lewandowska-Śmierczalska J., Tarkowski R., Uliasz-Misiak B. Screening and ranking framework for underground hydrogen storage site selection in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(9): 4401-4414.

21. Tarkowski R., Czapowski G. Salt domes in Poland – Potential sites for hydrogen storage in caverns. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(46): 21414-21427.
22. Tarkowski R. Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(1): 347-355.
23. Lemieux A., Sharp K., Shkarupin A. Preliminary assessment of underground hydrogen storage sites in Ontario, Canada. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(29): 15193-15204.
24. Peng D. D., Fowler M., Elkamel A., Almansoori A., Walker S. B. Enabling utility-scale electrical energy storage by a power-to-gas energy hub and underground storage of hydrogen and natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35(A):1180-1199.
25. Sambo C. a kol. A review on worldwide underground hydrogen storage operating and potential fields. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(54): 22840-22880.
26. Kol. autorů. Vodíková strategie České republiky. Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2021, str. 176. Dostupné z: [https://www.hytep.cz/images/dokumenty-ke-stazeni/Vodikova-strategie\\_CZ\\_G\\_2021-26-07.pdf](https://www.hytep.cz/images/dokumenty-ke-stazeni/Vodikova-strategie_CZ_G_2021-26-07.pdf) (staženo 17. 2. 2023).

## Summary

### *Storage of a mixture of natural gas and hydrogen in underground gas reservoirs*

*Dominik Tománek, Tomáš Hlinčík*

In accordance with the document of the Ministry of Industry and Trade – Hydrogen Strategy of the Czech Republic, it can be expected that in the coming years, pressure will be exerted to inject hydrogen into the gas infrastructure, which is currently used mainly for natural gas. Injection of hydrogen into natural gas can have an effect not only on the transport and distribution system, but also on the storage of this mixture in underground reservoirs in CR. This article aims to describe the issue of storing a mixture of hydrogen and natural gas in underground reservoirs. In particular, the effect on the storage capacity and on the overall integrity of the reservoir, problems with the embrittlement of the metal parts of the probes, the effect on the rubber seal. The paper therefore describes not only the effects on the storage of a mixture of hydrogen and natural gas, but also on the devices that are located on surface technologies. The results of studies from foreign literature demonstrate that the addition of 10-15% by volume of hydrogen to natural gas will have a minimal effect on the operation of the underground reservoir.

The storage of a mixture of hydrogen and natural gas in the Czech Republic is currently a much-discussed topic, also regarding the experience with the storage of town gas (which contained a high proportion of hydrogen) in the Lobodice akvifer type underground gas storage.