

# بررسی دینامیک سیالات محاسباتی تأثیر دما بر ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی حاوی کربن دی اکسید

میلاذ اصغری، بهنام صدائی\*

انستیتو مهندسی نفت- دانشگاه تهران

sedae@ut.ac.ir

## چکیده

گرمایش زمین نیاز بشر به انرژی‌های پاک را حیاتی تر کرده است. هیدروژن به‌عنوان یک سوخت پاک در دهه اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است و اخیراً جهت یافتن راهکارهای مناسب برای بهره‌وری هر چه بیشتر از این سوخت مطالعات زیادی در حال انجام است. مغارهای نمکی که با انحلال گنبد‌های نمکی ایجاد می‌شوند به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ساختارهای زمین‌شناختی برای ذخیره‌سازی میان‌مدت و امن هیدروژن شناخته می‌شوند. وجود ناخالصی‌های مختلف - اعم از ناخالصی‌هایی که به همراه هیدروژن تزریق می‌شوند و یا از ساختارهای زمین‌شناختی مجاور به مغار نفوذ می‌کنند - عملیات ذخیره‌سازی را با چالش روبرو می‌کند که از ناخالصی‌های احتمالی می‌توان به کربن دی‌اکسید اشاره کرد. در این پژوهش با استفاده از یک رویکرد دینامیک سیالات محاسباتی که قبل‌تر در شبیه‌سازی فرایند ذخیره‌سازی هیدروژن استفاده نشده است به بررسی تأثیر دما بر پارامترهای مختلف از جمله تغییرات فشار مغار نمکی، فشار جزئی اجزا، کیفیت هیدروژن، اشباع و مقدار مول هیدروژن پرداخته شد. نتایج حاصل بدین صورت بود که فشار جزئی هیدروژن و کربن دی‌اکسید با گذشت زمان در طول فرایند ذخیره‌سازی تحت هر شرایط دمایی کاهش می‌یابد و در مقابل فشار جزئی متان افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به کاهش فشار کلی مغار می‌شود. متان تولید شده در سطح تماس بین هیدروژن و کربن دی‌اکسید باعث کاهش سرعت واکنش مصرف‌شدن هیدروژن و مانع تولید ناخالصی شده و مانند گاز بالشتک عمل می‌کند. به‌صورت کلی مغارهایی با دمای بالا با توجه به بالابودن نرخ واکنش و میزان اختلاط منجر به کاهش تا ۱۶٪ کیفیت هیدروژن می‌شوند و انتخاب مغارهایی با دمای پایین‌تر مطلوب‌تر است.

**کلمات کلیدی:** ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن، مغارهای نمکی، کربن دی‌اکسید، واکنش تشکیل متان، دینامیک

سیالات محاسباتی

## مقدمه

چالش برهم کنش انرژی و محیط زیست یکی از اساسی ترین مشکلات جهان مدرن است. چالش انرژی شامل نامتوازن بودن مقدار عرضه و تقاضای مقدار برق در شبکه است. به نحوی که در فصول پرمصرف (عموماً پاییز و زمستان) مقدار نیاز بیشتر از مقدار در دسترس است. در مقابل در فصول کم مصرف (عموماً بهار و تابستان) مقداری از انرژی شبکه به صورت مازاد موجود است. ذخیره سازی این انرژی مازاد به انواع مختلف می تواند راهکار مناسبی برای حل این مشکل باشد [۱]. ذخیره سازی برق میان مدت تا بلند مدت به دلیل عدم در دسترس بودن باتری ها با ظرفیت بالا سخت بوده و مقدار اتلاف انرژی شدید را به همراه دارد [۲، ۳]. اتلاف انرژی در کنار جنبه های اقتصادی، منجر به تشدید رد پای کربن و در ادامه آن گرمایش زمین می شود. در حال حاضر از ذخیره سازی انرژی در مقیاس بزرگ برای برآورده کردن نوسانات تقاضای انرژی در شبکه های تولید برق استفاده می شود. منابع تولید برق در حال تغییر به سمت منابع تجدید پذیر می باشد و گاز هیدروژن به عنوان یک انرژی پاک می تواند، به منظور تولید برق استفاده شود که حاوی انرژی در واحد وزن (چگالی انرژی وزنی) بسیار بالا و انرژی واحد حجم (چگالی انرژی حجمی) بسیار پایین تر است [۴]. ذخیره سازی هیدروژن در مقدار بزرگ مستلزم داشتن تجهیزات و مخازن بسیار بزرگ است که عموماً در دسترس نیست. ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن به عنوان یکی از بهترین راهکارهای بالقوه معرفی شده است [۵، ۶]. دلیل توجه زیاد به این روش، حل نسبی هر دو چالش انرژی و محیط زیست به صورت هم زمان است. هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک شناخته می شود. در بحث ذخیره زیرزمینی، مکان های ذخیره سازی از جمله مغارهای نمکی<sup>۱</sup>، سفره های آبی شور و مخازن نفت و گاز تخلیه شده را می توان در نظر گرفت. در باب مقایسه این سه مکان هر کدام دارای مزایا و چالش هایی است که با توجه به برنامه ریزی، در دسترس بودن تجهیزات و جنبه های اقتصادی و فنی مورد بررسی قرار بگیرند [۷-۱۰].

سفره های آبی شور سازندهای متخلخل و نفوذپذیر زیرزمینی هستند که توانایی ذخیره سازی مایعات را دارند. این سازندها دارای اشباع بسیار زیاد (در اکثر مواقع بیشتر از ۹۵٪) آب شور هستند. از مزیت های سفره های آبی شور می توان به ظرفیت ذخیره بالا و گستردگی زیاد در نواحی مختلف جهان اشاره کرد. در کنار ظرفیت بالا و در دسترس بودن این مخازن ذخیره سازی هیدروژن در آنها ممکن است با چالش های مرتبط با احتمال نشت هیدروژن مواجه شود، زیرا سفره های آبی شور به طور خاص برای نگه داری گاز طراحی نشده اند و هیدروژن به سبب نفوذپذیری بالا و چگالی کم ممکن است از این مخازن خارج شده و به سطح زمین برسد [۱۱]. مخازن نفت و گاز تخلیه شده، مکان هایی هستند که هیدروکربن ها از آنها استخراج شده و فضای خالی یا ساختارهای متخلخل زیرزمینی را ایجاد کرده اند. مخازن تخلیه شده با توجه ساختار مناسبی که برای نگه داری هیدروکربن ها دارد و داشتن چاه ها و تجهیزات جهت سرمایه گذاری توجه جلب کرده است. چالش های موجود در این مخازن امکان اختلاط گاز طبیعی با هیدروژن است که خلوص هیدروژن را تحت تأثیر قرار می دهد. به علاوه

<sup>1</sup> Salt caverns

بحث اختلاط امکان نشت هیدروژن نیز در مخازن تخلیه شده گاز و نفت اگرچه احتمال وقوع کمتری نسبت به سفره‌های آبی شور دارد قابل انکار نیست [۱۱، ۱۲]. مغاره‌های نمکی از طریق شستشوی محلولی ایجاد می‌شود که نتیجه آن یک فضای باز و کپسولی شکل در زیر زمین از نمک است. مغاره‌های نمکی گزینه‌های اثبات شده برای ذخیره‌سازی هیدروژن در زیرزمین هستند. آن‌ها فضای محدود و ایمنی را فراهم می‌کنند و خطر نشت را کاهش می‌دهند. مغاره‌های نمکی قادر به جذب حجم بزرگی از هیدروژن هستند [۱۳]. ذخیره‌کردن هیدروژن در مغاره‌های نمکی نسبت به ذخیره‌کردن گاز طبیعی پیچیده‌تر است.

تحقیقات متعددی در زمینه ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغاره‌های نمکی انجام شده است. در یکی از مطالعات انجام شده امکان‌سنجی ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغاره‌های نمکی شامل تحلیل عوامل زمین‌شناسی، فنی، اقتصادی و ایمنی جهت تضمین ظرفیت، ایمنی و کیفیت مورد نیاز بررسی شد [۱۴]. برخی از جنبه‌های کلیدی این مطالعات چالش‌های اساسی میکروبی، هیدروژن‌تولوژی، ژئومکانیک و ژئوشیمیایی در مکان‌های ذخیره‌سازی هیدروژن را شامل می‌شود [۵، ۱۵]. با این حال، بیشتر تحقیقات میدانی - آزمایشگاهی که در سایت‌های فعال انجام شده‌اند، مسائل میکروبی و ژئوشیمیایی را به عنوان کلیدی‌ترین چالش‌ها در نظر گرفته‌اند. این اولویت‌بندی به دلیل تمایل هیدروژن به واکنش با سیالات درجا است. از دیگر مطالعات در حوزه ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن طراحی مغاره‌های نمکی است که نیازمند بررسی دقیق چندین عامل برای اطمینان از عملکرد پایدار و ایمن آن است. برخی از این عوامل می‌توان به ضخامت دیواره‌های آویزان و کف، نسبت ارتفاع به قطر مغار نمکی، شکل مغار و تخمین ظرفیت ذخیره‌سازی اشاره کرد [۱۶، ۱۷]. علاوه بر این، ایمنی یا یکپارچگی سیستم ذخیره‌سازی از اهمیت بالایی برخوردار است. در رابطه با ایمنی ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در منطقه انتخاب شده، بیشتر تحقیقات بر پایداری و نفوذناپذیری مغار متمرکز هستند. هم مطالعات آزمایشگاهی و هم مدل‌سازی عددی برای اطمینان از عملکرد قابل اجرای ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغاره‌های نمکی انجام شده است [۱۸]. جدول ۱ یک جمع‌بندی از زوایای مختلف مکان‌های ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد [۱۹-۲۱].

جدول ۱ بررسی کیفی مکان‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن از جنبه‌های ایمنی، ظرفیت، زیرساخت و کارایی

مغاره‌های نمکی	مخازن نفت و گاز تخلیه شده	سفره آبی شور	
زیاد	کم	کم	ایمنی
زیاد	زیاد	کم	ظرفیت
ناموجود	موجود	ناموجود	زیرساخت
زیاد	کم	کم	کارایی

باتوجه به توضیحات داده شده به نظر می‌رسد مغاره‌های نمکی گزینه‌های بهتری برای سرمایه‌گذاری هستند علی‌رغم وجود مزیت‌های اشاره شده در مواردی به سبب وجود ناخالصی‌های واکنش‌پذیر با هیدروژن منجر به کاهش خلوص هیدروژن شده و محصولات جانبی تولید می‌شود [۲۲]. انتخاب مغاره‌های نمکی مناسب برای ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن به

عوامل متعددی وابسته است. در مطالعات موجود، بررسی تأثیر دمای مغار بر فرایند ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن و تغییرات کیفی آن به خوبی پوشش داده نشده است. درک جامع تأثیر دما بر این فرایند و چگونگی مصرف هیدروژن در واکنش با سیالات درجا می‌تواند به انتخاب بهینه‌تر مغارهای مناسب کمک شایانی کند. در ادامه با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی به بررسی تأثیر دما برای نخستین بار بر روی پارامترهای مختلف دخیل در انتخاب مغارهای نمکی مناسب برای ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن می‌پردازیم.

## روش کار

ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی به‌عنوان یک راهکار قابل‌اجرا برای ذخیره انرژی تجدیدپذیر به دلیل قابلیت ایمنی، ظرفیت و قابل‌اجرابودن موردتوجه قرار گرفته است. با این حال، در برخی از مغارهای نمکی چالش‌هایی از وجود آلودگی‌هایی مانند کربن‌دی‌اکسید ناشی از تأثیر بر خلوص هیدروژن و تأثیر دما بر نرخ واکنش‌ها در محیط ذخیره‌سازی برخاسته می‌شوند. در این مغارها گاز کربن‌دی‌اکسید می‌تواند از طریق سازندهای اطراف یا از صرف فرایند تولید هیدروژن علی‌رغم ایجاد خالص‌سازی، به مغارهای نمکی نفوذ کرده و خلوص هیدروژن و بهره‌وری کل انرژی را کاهش دهد. واکنش بین کربن‌دی‌اکسید و هیدروژن که با نام واکنش Sabatier نیز شناخته می‌شود، منجر به تشکیل متان و آب می‌شود که یک فرایند جانبی ناخواسته است و کیفیت هیدروژن را به مخاطره می‌اندازد. واکنش Sabatier به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود.



دما نقش حیاتی در واکنش Sabatier دارد. تغییرات دما می‌تواند نرخ واکنش را تحت تأثیر قرار داده و در مواردی باعث تشکیل هیدروکربن‌هایی با کربن بالاتر می‌شود. نرخ واکنش توسط معادله آرنیوس<sup>۱</sup> توصیف می‌شود که در آن دماهای بالاتر فرایند تشکیل متان را تحت می‌دهد و به این ترتیب خلوص هیدروژن نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. معادله ۲ نشان‌دهنده معادله آرنیوس است که تأثیر دما و انرژی فعال‌سازی در ضریب سرعت واکنش را بیان می‌کند. در ادامه معادله ۳ نشان‌دهنده معادله سرعت واکنش است.

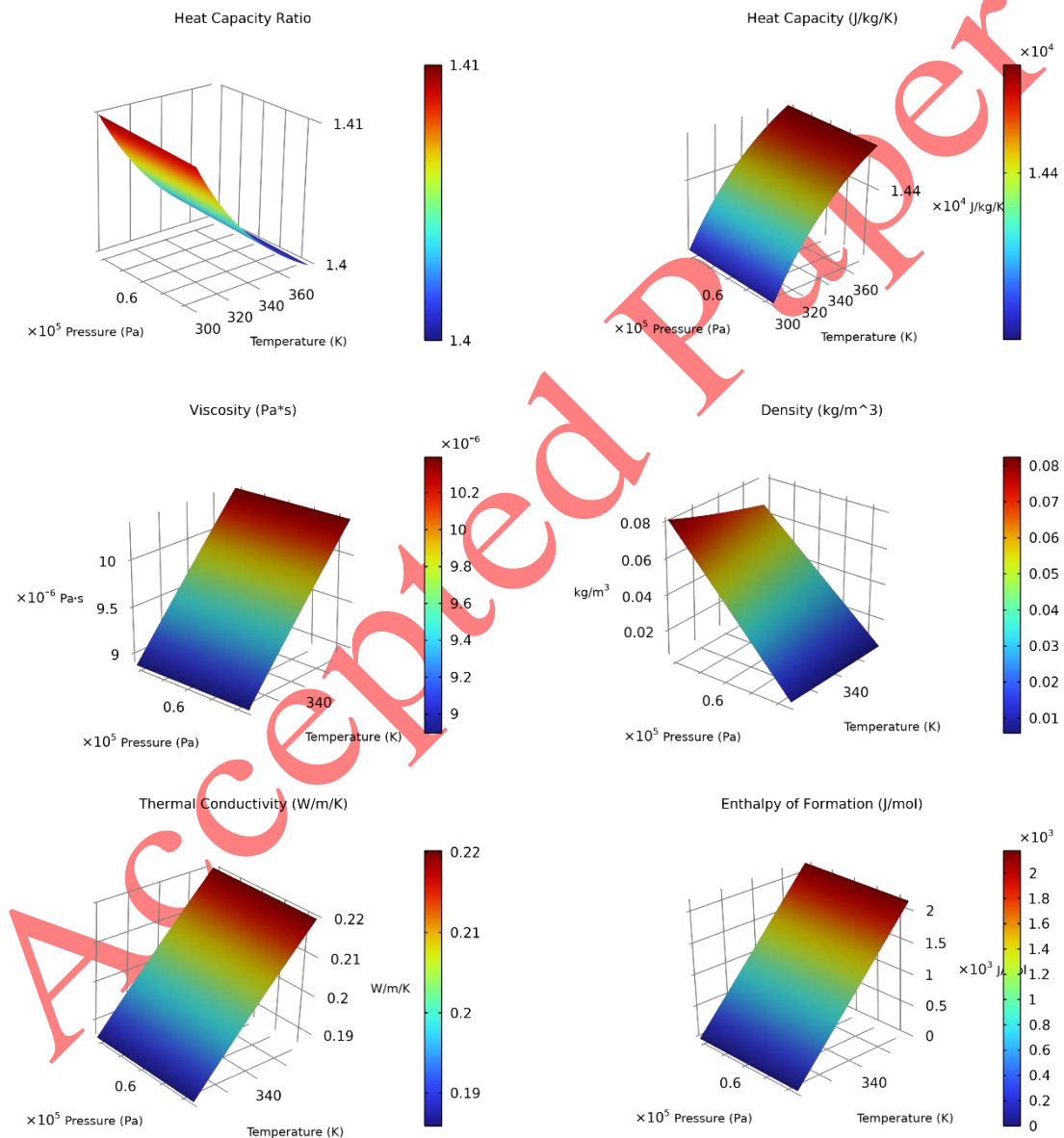
$$k = AT^\beta e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

$$r = k[A]^m[B]^n \quad (3)$$

در این معادله  $k$  ثابت نرخ واکنش،  $A$  ضریب پیش‌نمایی،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $R$  ثابت جهانی گازها  $T$  دما،  $\beta$  توان تأثیر دما در معادله آرنیوس،  $m$  و  $n$  به ترتیب نشان‌دهنده توان واکنش‌دهنده‌های  $A$  و  $B$  است.

<sup>1</sup> Arrhenius equation

لازمه بررسی درست‌تر تأثیر دما در کاهش خلوص و بررسی شدت آن نیازمند شبیه‌سازی عددی است. برای حل مسائل مرتبط ذخیره‌سازی هیدروژن که هم شامل فیزیک‌های جریان سیال، انتقال حرارت و انتقال جرم و هم ترمودینامیک و واکنش شیمیایی است مستلزم شبیه‌سازی پیچیده و حساس بوده و اطلاعات زیادی اعم از هندسه مغارهای نمکی، خواص فیزیکی و حرارتی هیدروژن، شرایط عملیاتی، ثوابت واکنش‌های محتمل و موارد دیگر نیاز است. شکل ۱ نشان‌دهنده خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن در شرایط عملیاتی حاکم در مغار نمکی است که شامل ظرفیت حرارتی، ضریب ظرفیت حرارتی، ویسکوزیته، چگالی، گذردهی حرارتی و آنتالپی تشکیل است.



شکل ۱ خواص ترمودینامیکی هیدروژن در شرایط عملیاتی ذخیره‌سازی زیرزمینی.

بعد از معرفی و بررسی خواص ترمودینامیکی هیدروژن حال باید با استفاده از معادلات ناویر-استوکس<sup>۱</sup> معادلات جریان سیال را تشکیل می‌دهیم. معادلات ۴ و ۵ معادلات حاکم بر کلیت معادلات جریان در این فرایند را بیان می‌کنند.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U) = 0 \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho (\nabla U) U = \nabla \cdot \left[ p + \mu (\nabla U + (\nabla U)^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla U) \right] \quad (5)$$

معادله ۶ نشان‌دهنده معادله انتقال حرارت است در فرایند ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن انتقال حرارت می‌تواند به صورت‌های مختلف شکل بگیرد. تزریق سیال با دمای متفاوت نسبت به دمای مغار، وجود گرادبان زمین‌گرایی و تغییرات دمای حاصل از واکنش عواملی هستند که انتقال حرارت را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p U \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad (6)$$

در این معادلات  $\rho$  چگالی،  $t$  زمان،  $U$  بردار سرعت،  $p$  فشار،  $\mu$  ویسکوزیته،  $C_p$  ظرفیت گرمایی در فشار ثابت،  $Q$  منبع حرارتی است. در ادامه معادلات حاکم برای بررسی اثرات متقابل انتقال جرم سیالات، معادله ۷ معرفی می‌شود. در این معادله که شامل مکانیزم‌های نفوذپذیری، همرفتی و واکنش می‌شود. اثر معادلات انتقال حرارت و معادله جریان بر واکنش و اثر واکنش بر روی این معادلات با استفاده از معادله انتقال جرم اعمال می‌شود. بنابراین تعریف این معادله حیاتی است. در این معادله  $c_i$  مقدار غلظت هر کدام از اجزا،  $D_i$  مقدار ضریب نفوذپذیری هر کدام از اجزا و  $R_i$  جمله نرخ واکنش اجزا است.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i = R_i \quad (7)$$

معادلات دیگری نیز دخیل می‌شود که در ادامه بررسی می‌شوند. می‌توان به معادله حالت بهبودیافته پنگ-راینسون [۲۳] اشاره کرد. پارامترهای دخیل در این معادلات شامل فشار، دما، ضریب بی‌مرکزی و خواص بحرانی اجزا و مقادیر ضرایب همکنش متقابل بین اجزای مختلف است. اطلاعات مربوط به ضرایب همکنش متقابل در جدول ۲ قابل مشاهده است.

جدول ۲ اطلاعات مربوط به ضرایب همکنش متقابل [۲۴].

آب	کربن دی‌اکسید	متان	هیدروژن	
-۰/۷۴۵	۰/۱۱۶۴	۰/۰۰۱	-	هیدروژن
۰/۰۱۴	۰/۰۹۹	-	۰/۰۰۱	متان
۰/۳	-	۰/۰۹۹	۰/۱۱۶۴	کربن دی‌اکسید

<sup>1</sup> Navier-Stokes equation

آب	-۰/۷۴۵	۰/۰۱۴	۰/۳	-
----	--------	-------	-----	---

در ادامه معادلات حاکم ساخت مدل هندسی و استاتیک از ملزومات هر مطالعه شبیه‌سازی است. هندسه مغار نمکی با در نظر گرفتن مطالعات پیشین [۲۵] به صورت یک بیضی عمودی که بخشی از آن قبل‌تر با استفاده از روش حل کردن نمک تخلیه شده است خالی در نظر گرفته می‌شود. اطلاعات مربوط به ساختار، ابعاد و حجم مخزن در جدول ۳ و شماتیک آن در شکل ۲ (الف) آورده شده است. حائز اهمیت است بیان شود که محل قرارگیری چاه تزریق و برداشت هیدروژن در شکل ۲ (ب) مشخص شده است. در تمامی فرایندهای شستشوی گندهای نمکی تا ۴۰٪ حجم فضای خالی، آب در این مغارها باقی می‌ماند. باید این مورد نیز در شبیه‌سازی اعمال شود تا مدل ساخته شده به واقعیت فرایند نزدیک‌تر باشد. در کنار وجود آب فرض مسئله نفوذ ناخالصی در داخل مخزن ساخته شده از سازندهای مجاور یا حمل‌شده توسط حلال‌های شستشوی نمک است [۲۶، ۷]؛ لذا درصدی از فضای خالی را نیز گاز کربن‌دی‌اکسید شامل می‌شود. به سبب وجود آب و گاز کربن‌دی‌اکسید احتمال وقوع یک واکنش جانبی دیگری نیز وجود دارد که به صورت کلی در تغییر خلوص هیدروژن تأثیر مستقیم ندارد؛ ولی با کاهش مقدار کربن‌دی‌اکسید احتمال وقوع واکنش Sabatier را کاهش می‌دهد؛ بنابراین وقوع این واکنش به صورت غیرمستقیم برای بهبود خلوص هیدروژن مفید است. واکنش بین کربن‌دی‌اکسید و آب که منجر به تولید کربنیک اسید می‌شود به صورت زیر است:



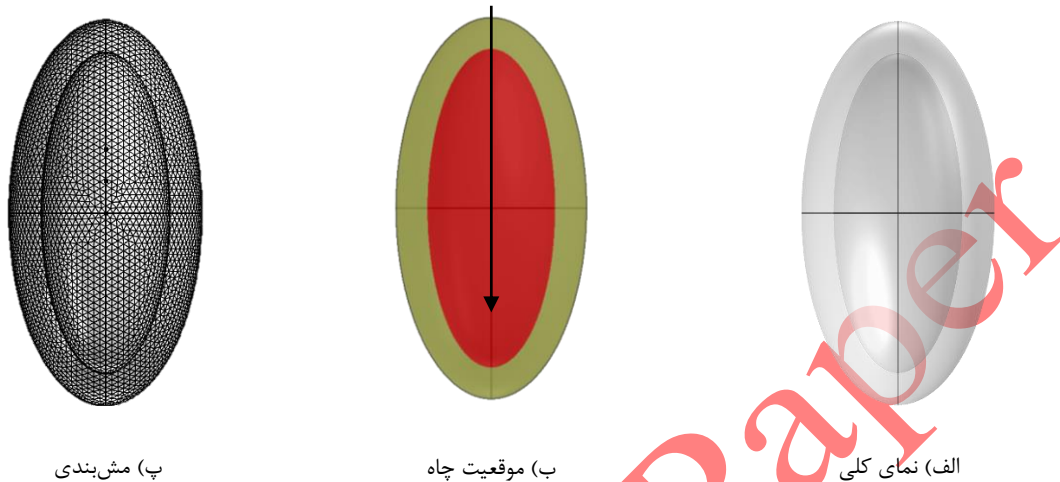
جدول ۳ اطلاعات اولیه برای عملیات ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن.

پارامتر	واحد	مقدار
حجم کلی گنبد نمکی قبل شستشو	میلیون مترمکعب	۲۸/۲۷
حجم مغار نمکی بعد از شستشو	میلیون مترمکعب	۱۰/۴۷
عمق چاه تزریقی و تولیدی	متر	۸۵۰
قطر چاه	متر	۰/۱
فشار اولیه مغار نمکی	پوند بر اینچ مربع	۲۹۰۰
مقدار اولیه گاز کربن‌دی‌اکسید	مترمکعب بر مترمکعب	۰/۴
مقدار اولیه آب	مترمکعب بر مترمکعب	۰/۶
مقدار اولیه هیدروژن	مترمکعب بر مترمکعب	۰

از یک نرم‌افزار CFD برای مدل‌سازی این فرایند استفاده می‌شود. با استفاده از روش اجزا محدود معادلات حاکم حل می‌شود. مش‌بندی اعمال شده به هندسه سیستم از نوع چندوجهی آزاد<sup>۱</sup> است. شبیه‌سازی با ابعاد مش‌های مختلف بررسی و ثابت

<sup>۱</sup> Free polyhedron

شد که نتیجه وابسته به ابعاد مش نبوده و کوچک تر کردن ابعاد شبکه بندی تأثیری در نتیجه نخواهد داشت. ابعاد بهینه مش در شکل ۲ (پ) قابل مشاهده است.



الف) نمای کلی (ب) موقعیت چاه (پ) مش بندی  
 شکل ۲ شماتیک سطح مقطعی از هندسه ساخته شده مغار نمکی برای ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن.

باتوجه به ماهیت مسئله در شرایط واقعی اشباع هیدروژن در انتهای ذخیره سازی و برداشت، خلوص، بازیافت آن در سیکل های مختلف یکسان نیست و بررسی هر سیکل جداگانه انجام می گیرد [۲۰]. باتوجه به اینکه مقدار کربن دی اکسید در این مطالعه در مخزن محدود فرض شده است؛ بنابراین در سیکل های جلوتر نرخ واکنش به دلیل کاهش غلظت کربن دی اکسید کمتر می شود. در نتیجه بررسی سیکل اول از اهمیت بیشتری برخوردار است. اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی در جدول ۴ آورده شده است. کل زمان شبیه سازی ۱۰۰۰ روز طول می کشد که در ۲۴۰ روز اول چاه به تزریق روزانه ۸۶/۴ کیلوگرم هیدروژن می پردازد. بعد از مدت مقرر چاه بسته می شود تا تغییرات اشباع هیدروژن مشاهده شود.

جدول ۴ شرایط عملیاتی ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن.

پارامتر	واحد	مقدار
نرخ تزریق هیدروژن	کیلوگرم بر روز	۸۶/۴
زمان تزریق گاز هیدروژن	روز	۲۴۰
زمان ذخیره سازی	روز	۷۶۰

به صورت کلی دمای مغارهای نمکی بین ۳۱۳/۱۵ تا ۳۶۳/۱۵ کلوین است [۲۷]. در این مطالعه در این محدوده مشخص شده سه دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد انتخاب می شود تا حساسیت سنجی پارامترهای مختلف در این دماها بررسی شود. کیفیت هیدروژن به عنوان یکی از پارامترهای جهت ارزیابی سناریوهای مختلف، مورد بررسی قرار می گیرد [۲۸].



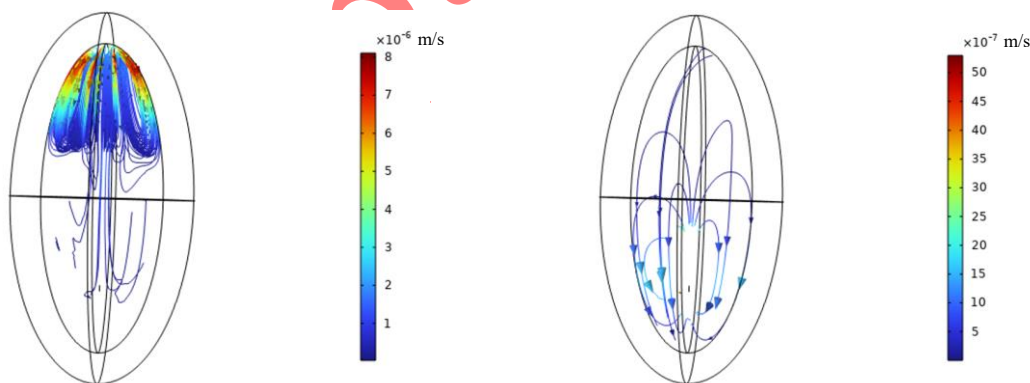
کیفیت هیدروژن ذخیره‌سازی شده به صورت معادله ۷ تعریف می‌شود. این پارامتر در اصل میزان ناخالصی اضافه شده به هیدروژن ذخیره شده را مورد بررسی قرار می‌دهد که این ناخالصی می‌تواند منشا اختلاط یا واکنش شیمیایی داشته باشد.

$$Q_{H_2} = \frac{n_{H_2, \text{remaining}}}{n_{H_2, \text{initial}}} \times 100 \quad (7)$$

در این معادله صورت کسر مقدار مول هیدروژن باقی‌مانده بعد از مدت مشخص ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد این در حالی است که مخرج کسر بیانگر مقدار مول کلی ذخیره‌سازی شده است. بدیهی است که سناریوهایی که کیفیت هیدروژن در آن‌ها بالاتر محاسبه می‌شود مناسب‌تر هستند.

## نتایج و بحث‌ها

حال بعد از ساخت مدل شبیه‌سازی باید به بررسی تأثیر دما بر روی پارامترهای مهم از جمله خلوص هیدروژن بپردازیم. قبل از تحقق هدف اصلی این پژوهش در ابتدا به بررسی مختصری از پارامترهای مختلف پرداخته می‌شود. در کنار تأثیر دما بر روی سرعت واکنش پارامترهایی مانند میدان سرعت و فشار نیز سرعت واکنش و در امتداد آن میزان کاهش خلوص هیدروژن تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۳ شماتیکی از بردار سرعت در مغار در ابتدا و انتهای شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. همانطور که قابل مشاهده است بردار سرعت در ابتدای شبیه‌سازی با ورود گاز هیدروژن و به هم خوردن تعادل با نرخ کمتری برقرار می‌شود. در ادامه با حرکت گاز هیدروژن به سمت بالا و افزایش فشار سیستم در قسمت‌های بالایی مغار مقدار بردار سرعت افزایش می‌یابد.



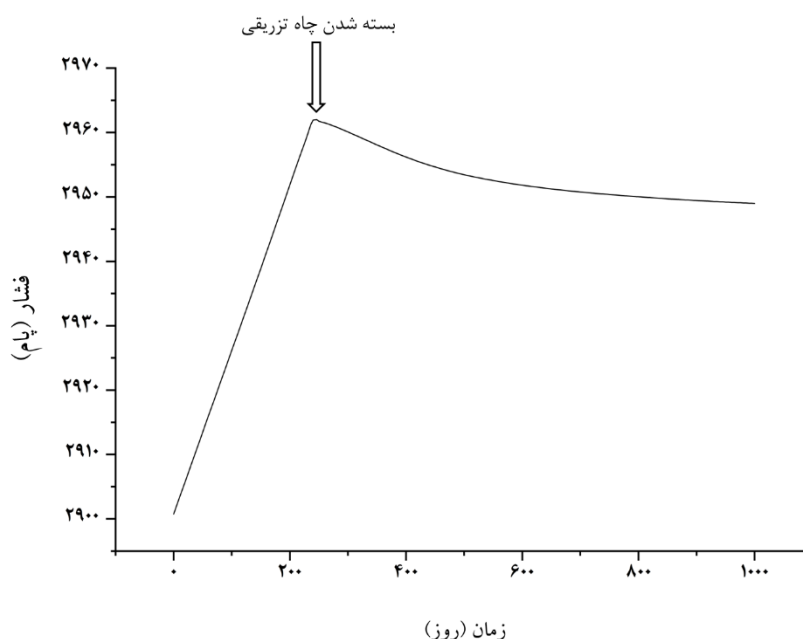
الف) بردار سرعت در ابتدای تزریق گاز هیدروژن

ب) بردار سرعت در انتهای زمان شبیه‌سازی

شکل ۳ شماتیکی از بردار سرعت در مغار در ابتدا و انتهای زمان نظارت.

تغییرات فشار شامل دو بخش می‌شود. در ابتدا با باز شدن چاه تزریقی و شروع ذخیره‌سازی زیرزمینی فشار به صورت محسوس افزایش می‌یابد سپس بعد از مدت مقرر که چاه بسته می‌شود به سبب واکنش‌های معرفی شده تعداد مول‌های اجزای سبک‌تر مانند هیدروژن کاسته شده و به مول اجزای سنگین‌تر مانند متان و کربنیک اسید افزوده می‌شود. در نتیجه

این واکنش‌ها فشار مغار به مقدار ناچیز کاهش می‌یابد. روند تغییرات فشار در مغار نمکی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت شکل ۴ است.

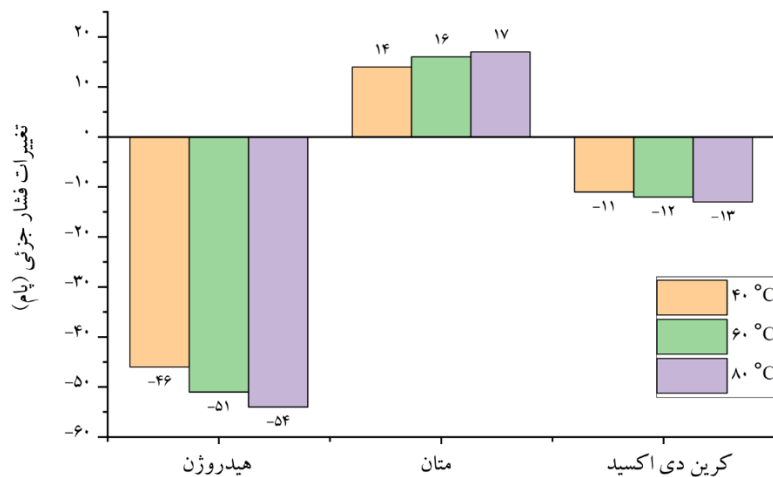


شکل ۴ تغییرات روند فشار کلی سیستم از ابتدای تزریق گاز هیدروژن تا انتهای زمان ذخیره‌سازی.

حال با توجه به مطالب ارائه شده به بررسی تغییرات پارامترهای مختلف تحت تأثیر تغییرات دما در طول فرایند ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن می‌پردازیم.

### فشار جزئی

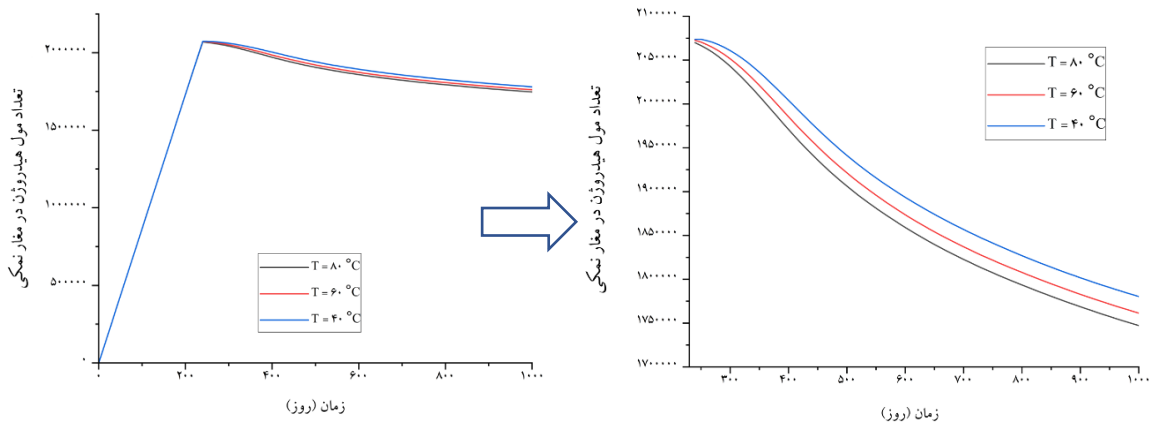
در بحث مخلوط گازها، هر کدام از گازهای تشکیل‌دهنده مخلوط دارای یک فشار جزئی است که بیانگر فشار سیستمی است که انگار به تنهایی کل حجم مخلوط اولیه در همان دما توسط آن گاز اشغال شده است. فشار کل یک مخلوط گاز ایده‌آل مجموع فشارهای جزئی گازهای موجود در مخلوط است [۹]. تغییرات فشار جزئی اجزای مخلوط در اثر واکنش شیمیایی رخ می‌دهد که در آن فشار جزئی واکنش‌دهنده‌ها کاهش و فشار جزئی محصولات افزایش می‌یابد. بنابراین تغییرات فشار جزئی برای درک بهتر روند واکنش حائز اهمیت است. در ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن بعد از مرحله بستن چاه تزریقی فشار جزئی همه اجزا شروع به تغییر می‌کند از آنجایی که هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید مصرف می‌شود تغییرات فشار جزئی هر دو با علامت منفی نشان داده می‌شود و متان به‌عنوان محصول این واکنش شیمیایی تغییرات فشار جزئی مثبتی را تجربه می‌کند. نرخ واکنش طبق معادله ۲ و ۳ تابع دمای سیستم است. شکل ۵ نشان‌دهنده تغییرات فشار جزئی گازهای هیدروژن، متان و کربن‌دی‌اکسید برای سه دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد است. تغییرات فشار جزئی با افزایش دما برای هر سه گاز شدیدتر است.



شکل ۵ تغییرات فشار جزئی گازهای هیدروژن، متان و کربن دی اکسید برای دماهای مختلف.

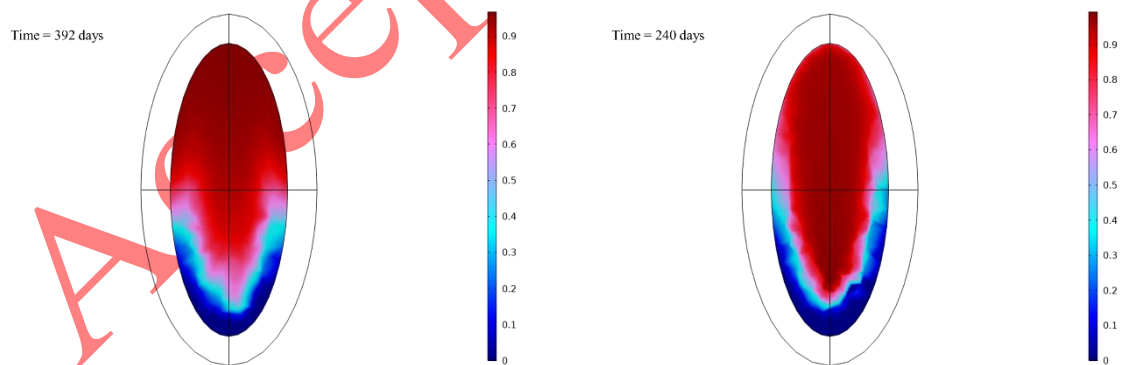
### اشباع و مقدار مول هیدروژن

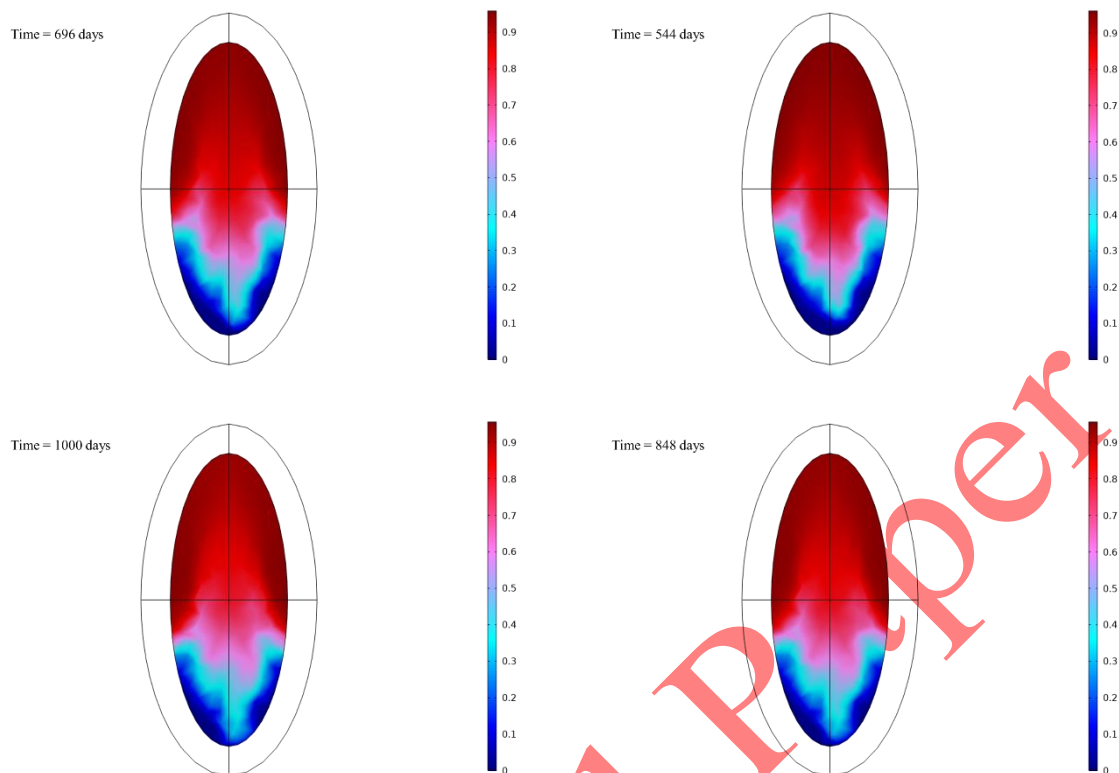
در بحث جریان چند فاز به سبب تفاوت در چگالی سیالات موجود گازهای سبک تر مانند هیدروژن در قسمت های بالایی سیستم قرار می گیرند این در حالی است سیالات سنگین تر مانند آب قسمت های پایینی را اشغال می کنند [۲۹]. بنابراین در طی فرایند ذخیره سازی هیدروژن، کربن دی اکسید و آب قبل از شروع واکنش های شیمیایی به ترتیب از بالا تا پایین مغار را اشغال می کنند. واکنش در سطح تماس هیدروژن و کربن دی اکسید رخ داده و در امتداد آن مقدار مول هیدروژن و به تبع آن اشباع هیدروژن در سطح تماس با گذشت زمان کاهش می یابد. با مصرف شدن هیدروژن و کربن دی اکسید در سطح تماس، گاز متان تولید شده و به سبب داشتن چگالی کمتر نسبت به کربن دی اکسید و چگالی بیشتر نسبت به هیدروژن در سطح تماس باقی می ماند و جابجا نمی شود. ناخالصی ناشی از تولید متان که از نظر عملیاتی نامطلوب است در سطح تماس هیدروژن و کربن دی اکسید تولید شده سبب کاهش تماس هیدروژن و کربن دی اکسید شده و از تولید متان بیشتر جلوگیری می کند که در نتیجه نرخ تولید متان به مرور زمان کاهش می یابد. تأثیر دما در این واکنش به سبب افزایش تحرک پذیری و در نتیجه افزایش احتمال برخورد بین اتم مشخص می شود بدین صورت که افزایش دما سبب از دست رفت بیشتر هیدروژن شده و کیفیت هیدروژن تولیدی را کاهش می دهد. روند تغییرات مقدار مول گاز هیدروژن در مغار نسبت به زمان در سه دمای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. باتوجه به شکل ۶ و توضیحات ارائه شده واضح است که مغارهایی با دمای بالاتر کاهش کیفیت هیدروژن را شدیدتر تحت تأثیر قرار می دهند. به علاوه در یک مغار با فرض ایزوله بودن روند افت کیفیت هیدروژن نسبت به زمان نزولی است.



شکل ۶ تأثیر دما بر تغییرات مول گاز هیدروژن در مغار نمکی نسبت به زمان.

با در نظر گرفتن حرکت گاز هیدروژن به سمت بالا و راندن سیالات محلی (آب و کربن دی اکسید) به سمت پایین انتظار می رود بخش عمده متان حاصل از واکنش گاز هیدروژن و کربن دی اکسید در قسمت های پایینی مغار شکل بگیرد. داشتن شماتیک برای درک بهتر روند حرکت گاز هیدروژن در داخل مغار و بررسی نحوه کاهش مقادیر اشباع ضروری است. در شکل ۷ تغییرات اشباع گاز هیدروژن در سطح مقطع مرکزی مغار نسبت به زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد ارائه شده است. بعد از بستن چاه تزریقی و شروع زمان ذخیره سازی گاز هیدروژن به سبب چگالی کمتر به بالا حرکت کرده و بالای مغار را اشغال می کند. در ادامه واضح است که اشباع هیدروژن با گذشت زمان در حال کاهش است. این تغییرات در زمان های ابتدایی شدید، در نهایت کندتر می شود و تغییرات محسوس اشباع هیدروژن بین زمان ۸۴۸ روز و ۱۰۰۰ روز مشاهده نمی شود.

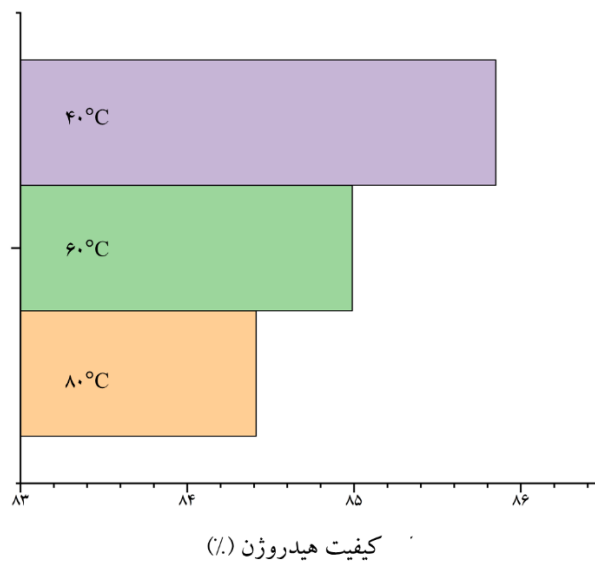




شکل ۷ روند تغییرات اشباع هیدروژن در مغار نمکی با گذشت زمان.

## کیفیت هیدروژن

کیفیت هیدروژن به عنوان یک معیار مقایسه‌ای مناسب می‌تواند به انتخاب مغارهای مناسب برای ذخیره‌سازی میان مدت هیدروژن مفید باشد. کیفیت هیدروژن با تولید متان کاهش می‌یابد. شکل ۸ کیفیت نهایی هیدروژن بعد از گذشت ۱۰۰۰ روز از زمان تزریق و ۷۶۰ روز از بستن چاه برای سه دمای بررسی شده را نشان می‌دهد. در هر سه سناریو کیفیت هیدروژن حداقل ۱۴٪ کاهش داشته که کاهش کیفیت اجتناب ناپذیر گاز هیدروژن در فرایند ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد. با استناد به شکل ۸ و با در نظر گرفتن نتایج حاصل شده از تاثیر سه دمای بررسی شده می‌توان نتیجه گرفت که کیفیت هیدروژن در دمای بالاتر (۸۰ درجه سانتیگراد) افت شدیدتری نسبت به دماهای پایین‌تر دارد. این پدیده به سبب افزایش نرخ واکنش و میزان اختلاط گازها رخ داده و بیانگر اهمیت دمای مغار نمکی برای ذخیره‌سازی هیدروژن و جنبه‌های اقتصادی و فنی آن می‌باشد. با این حال برای دماهای خارج از بازه در نظر گرفته شده مطالعات بیشتری لازم است.



شکل ۸ تأثیر دمای مغار بر کیفیت هیدروژن در ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن.

با نگاه کلی به نتایج به دست آمده برای تغییرات فشار جزئی، اشباع و مقدار مول هیدروژن و کیفیت آن در طول فرایند ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی می‌توان به این نتیجه رسید که همه پارامترها نشان‌دهنده از دست رفتن مقداری از هیدروژن هستند که فرضیات ارائه شده در مطالعات اخیر را با استفاده از شبیه‌سازی عددی تأیید می‌کند.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش سعی بر این شد تا با شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی به‌عنوان یک روش کارآمد تأثیر دمای مغار بر روی پارامترهای مختلف در بحث ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن برای نخستین بار بررسی شود. پارامترهای بررسی شده شامل فشار جزئی گازها، کیفیت هیدروژن، اشباع و مقدار مول هیدروژن بود. نتایج حاصل از شبیه‌سازی به شرح زیر است:

- (۱) به‌طور کلی در ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی فشار با گذشت زمان به سبب رخ دادن واکنش‌های مختلف کاهش می‌یابد. این کاهش فشار در ابتدا با سرعت بیشتر و رفته‌رفته کندتر رخ می‌دهد.
- (۲) فشار جزئی اجزای داخل مغار در بازه زمانی ذخیره‌سازی دچار تغییرات می‌شود بدین صورت که گازهای هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید کاهش فشار جزئی و متان افزایش فشار جزئی را تجربه می‌کند.
- (۳) تغییرات فشار جزئی تحت تأثیر دمای مغار قرار گرفته و با افزایش دما فشار جزئی برای همه اجزا شدیدتر تغییر می‌کند.
- (۴) بخش عمده واکنش شیمیایی تولید متان در سطح تماس هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید در قسمت‌های پایینی مغار رخ می‌دهد.

۵) متان تولید شده به‌عنوان یک حایل بین هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید قرار گرفته و از مصرف‌شدن بیشتر هیدروژن جلوگیری می‌کند.

۶) کیفیت هیدروژن تحت‌تأثیر دمای مغار قرار می‌گیرد و در دمای بالاتر تا ۴٪ کل هیدروژن ذخیره شده افت کیفیت دارد.

## منابع

- [1] Sainz-Garcia A, Abarca E, Rubi V, Grandia F (2017) Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. *Int J Hydrogen Energy* 42:16657–16666. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.076>
- [2] Kanaani M, Sedae B (2022) Impact of Dilation and Irreversible Compaction on Underground Hydrogen Storage in Depleted Hydrocarbon Reservoirs. *Energy & Fuels* 36, 22, 13506–13517, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02150>.
- [3] Hannan MA, Abu SM, Al-Shetwi AQ, Mansor M, Ansari MNM, Muttaqi KM, Dong ZY (2022) Hydrogen energy storage integrated battery and supercapacitor based hybrid power system: A statistical analysis towards future research directions. *Int J Hydrogen Energy* 47:39523–39548. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.099>
- [4] Feldmann F, Hagemann B, Ganzer L, Panfilov M (2016) Numerical simulation of hydrodynamic and gas mixing processes in underground hydrogen storages. *Environ Earth Sci* 75:1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5948-z>
- [5] Sambo C, Dudun A, Samuel SA, Esenenjor P, Muhammed NS, Haq B (2022) A review on worldwide underground hydrogen storage operating and potential fields. *Int J Hydrogen Energy* 47:22840–22880. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.126>
- [6] Vaziri P, Sedae B (2024) An application of a genetic algorithm in co-optimization of geological CO<sub>2</sub> storage based on artificial neural networks. *Clean Energy* 8:111–125. <https://doi.org/10.1093/ce/zkad077>
- [7] Minougou JD, Gholami R, Andersen P (2023) Underground hydrogen storage in caverns: Challenges of impure salt structures. *Earth-Science Rev* 247:104599. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104599>
- [8] Zamehrian M, Sedae B (2024) A comparative analysis of gas mixing during the underground hydrogen storage in a conventional and fractured reservoir, *Gas Science and Engineering*, Volume 122, 205217, <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205217>.
- [9] Hellerschmied C, Schritter J, Waldmann N, Zaduryan AB, Rachbauer L, Scherr KE, Andiappan A, Bauer S, Pichler M, Loibner AP (2024) Hydrogen storage and geo-methanation in a depleted underground hydrocarbon reservoir. *Nat Energy*. <https://doi.org/10.1038/s41560-024-01458-1>
- [10] Zamehrian M, Sedae B (2022) Underground hydrogen storage in a naturally fractured gas reservoir: The role of fracture, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 47, Issue 93, PP: 39606–39618, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.116>
- [11] Guney MS, Tepe Y (2017) Classification and assessment of energy storage systems.

- Renew Sustain Energy Rev 75:1187–1197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>
- [12] Pfeiffer WT, Bauer S (2015) Subsurface Porous Media Hydrogen Storage - Scenario Development and Simulation. *Energy Procedia* 76:565–572. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.872>
- [13] Matos CR, Carneiro JF, Silva PP (2019) Overview of Large-Scale Underground Energy Storage Technologies for Integration of Renewable Energies and Criteria for Reservoir Identification. *J Energy Storage* 21:241–258. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.023>
- [14] Feitz A, Wang L, Rees S, Carr L (2022) Feasibility of underground hydrogen storage in a salt cavern in the offshore Poldas Basin. *Explor Futur*. <https://doi.org/10.26186/147914>
- [15] Strobel G, Hagemann B, Huppertz TM, Ganzer L (2020) Underground bio-methanation: Concept and potential. *Renew Sustain Energy Rev* 123:109747. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109747>
- [16] Huang L, Fang Y, Hou Z, Xie Y, Wu L, Luo J, Wang Q, Guo Y, Sun W (2024) A preliminary site selection system for underground hydrogen storage in salt caverns and its application in Pingdingshan, China. *Deep Undergr Sci Eng* 3:117–128. <https://doi.org/10.1002/dug2.12069>
- [17] Ramesh Kumar K, Honorio H, Chandra D, Lesueur M, Hajibeygi H (2023) Comprehensive review of geomechanics of underground hydrogen storage in depleted reservoirs and salt caverns. *J Energy Storage* 73:108912. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108912>
- [18] Ramesh Kumar K, Makhmutov A, Spiers CJ, Hajibeygi H (2021) Geomechanical simulation of energy storage in salt formations. *Sci Rep* 11:19640. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99161-8>
- [19] Michalski J, Bünger U, Crotagino F, Donadei S, Schneider G-S, Pregger T, Cao K, Heide D (2017) Hydrogen generation by electrolysis and storage in salt caverns: Potentials, economics and systems aspects with regard to the German energy transition. *Int J Hydrogen Energy* 42:13427–13443. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.102>
- [20] Zivar D, Kumar S, Foroozesh J (2021) Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *Int J Hydrogen Energy* 46:23436–23462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138>
- [21] Tarkowski R (2019) Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renew Sustain Energy Rev* 105:86–94. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>
- [22] Tackie-Otoo BN, Haq MB (2024) A comprehensive review on geo-storage of H<sub>2</sub> in salt caverns: Prospect and research advances. *Fuel* 356:129609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129609>
- [23] Melhem GA, Saini R, Goodwin BM (1989) A modified Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilib* 47:189–237. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80176-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80176-1)
- [24] Mamdouh M, Elsayed SK, El-Rammah S (2023) Investigation of the Properties of Hydrocarbon Natural Gases Under Confinement in Tight Reservoirs Due to Critical Properties Shift. *Arab J Sci Eng* 48:16907–16919. <https://doi.org/10.1007/s13369-023->



- [25] Chen H, Peng H, Duan J, Wang J, Li S, Yang Y (2022) Creep Behaviors of Interlayers around an Underground Strategic Petroleum Reserve ( SPR ) Cavern in Bedded Salt Rocks. 2022:.. <https://doi.org/10.1155/2022/7003227>
- [26] Hemme C, van Berk W (2017) Potential risk of H<sub>2</sub>S generation and release in salt cavern gas storage. *J Nat Gas Sci Eng* 47:114–123. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.09.007>
- [27] Pajak L, Lankof L, Tomaszewska B, Wojnarowski P, Janiga D (2021) The development of the temperature disturbance zone in the surrounding of a salt cavern caused by the leaching process for safety hydrogen storage. *Energies* 14:.. <https://doi.org/10.3390/en14040803>
- [28] Kalam S, Abu-Khamsin SA, Kamal MS, Abbasi GR, Lashari N, Patil S, Abdurrahman M (2023) A Mini-Review on Underground Hydrogen Storage: Production to Field Studies. *Energy & Fuels* 37:8128–8141. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00841>
- [29] Amirthan T, Perera MSA (2023) Underground hydrogen storage in Australia: A review on the feasibility of geological sites. *Int J Hydrogen Energy* 48:4300–4328. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.218>

## Investigating the Computational Fluid Dynamics of Temperature Impact on Underground Hydrogen Storage in Carbon Dioxide-Containing Salt Caverns

Milad Asghari<sup>1</sup>, Behnam Sedaee<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

The global warming has made mankind's need for clean energy more vital. Hydrogen has been the focus of researchers as a clean fuel in recent decades, and recently, extensive studies are being conducted to find suitable solutions for maximizing the efficiency of this fuel. Salt caverns formed by the dissolution of salt domes are recognized as one of the most important geological structures for medium-term and secure hydrogen storage. The presence of various impurities poses challenges to the storage operations, with carbon dioxide being a potential impurity. In this study, the effect of temperature on various parameters including changes in salt cavern pressure, partial pressures of components, hydrogen quality, saturation, and hydrogen molar quantity was investigated using a computational fluid dynamics approach. The results indicated that the partial pressures of hydrogen and carbon dioxide decrease over time under any condition, while the partial pressure of methane increases, ultimately leading to a decrease in overall cavern pressure. Methane produced at the interface between hydrogen and carbon dioxide reduces the rate of hydrogen consumption reaction and produces impurities, acting like a cushion gas. Generally, caverns with higher temperatures result in up to a 16% decrease in hydrogen quality due to increased reaction rates and mixing levels, making caverns with lower temperatures more desirable.

**Keywords:** Underground hydrogen storage, salt caverns, carbon dioxide, methane formation reaction, computational fluid dynamics

*Accepted Paper*

*Accepted Paper*