

ویژه نامه توسعه زنجیره فناوری های هیدروژنی

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

میلاد اصغری^۱ و بهنام صدائی^{۲*}

۱- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده گان فنی، دانشگاه تهران، ایران

۲- هسته ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۲۴

چکیده

گرمایش زمین نیاز بشر به انرژی های پاک را حیاتی تر کرده است. هیدروژن به عنوان 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 گنبد های نمکی ایجاد می‌شوند به عنوان یکی از مهم ترین ساختارهای زمین شناختی برای ذخیره سازی میان مدت و امن هیدروژن شناخته می‌شوند. وجود ناخالصی های مختلف- اعم از ناخالصی هایی که به همراه هیدروژن تزریق می‌شوند و یا از ساختارهای زمین شناختی مجاور به مغار نفوذ می‌کنند- عملیات ذخیره سازی را با چالش روبرو می‌کند که از ناخالصی های محتمل می‌توان به کربن دی اکسید اشاره کرد. در این پژوهش با استفاده از یک رویکرد دینامیک سیالات محاسباتی که قبل تر در شبیه سازی فرآیند ذخیره سازی 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 دی اکسید با گذشت زمان در طول فرآیند ذخیره سازی 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 دی اکسید باعث کاهش سرعت واکنش مصرف شدن هیدروژن و مانع تولید ناخالصی شده و مانند گاز بالشتک عمل می‌کند. به صورت کلی مغارهایی با دمای بالا با توجه به بالا بودن نرخ واکنش و میزان اختلاط منجر به کاهش تا ۱۶٪ کیفیت هیدروژن می‌شوند و انتخاب مغارهایی با دمای پایین تر مطلوب تر است.

کلمات کلیدی: ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن، مغارهای نمکی، کربن دی اکسید، واکنش تشکیل متان، دینامیک سیالات محاسباتی

مقدمه

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

چالش برهم کنش انرژی و محیط زیست یکی از

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
sedace@ut.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5437.3418)

از مقدار دردسترس است. در مقابل در فصول کم‌مصرف (عموماً بهار و تابستان) مقداری از انرژی شبکه به‌صورت مازاد موجود است. ذخیره‌سازی این انرژی مازاد به انواع مختلف می‌تواند راهکار مناسبی برای حل این مشکل باشد [۱]. ذخیره‌سازی برق میان‌مدت تا بلندمدت به‌دلیل عدم دردسترس بودن باتری‌ها با ظرفیت بالا سخت بوده و مقدار اتلاف انرژی شدید را به‌همراه دارد [۲-۴]. اتلاف انرژی در کنار جنبه‌های اقتصادی، منجر به تشدید ردپای کربن و در ادامه آن گرمایش زمین می‌شود. در حال حاضر از ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ برای برآورده کردن نوسانات تقاضای انرژی در شبکه‌های تولید برق استفاده می‌شود. منابع تولید برق در حال تغییر به سمت منابع تجدیدپذیر می‌باشد و گاز هیدروژن به‌عنوان یک انرژی پاک می‌تواند به‌منظور تولید برق استفاده شود که حاوی انرژی در واحد وزن (چگالی انرژی وزنی) بسیار بالا و انرژی در واحد حجم (چگالی انرژی حجمی) بسیار پایین‌تر است [۵]. ذخیره‌سازی هیدروژن در مقدار بزرگ مستلزم داشتن تجهیزات و مخازن بسیار بزرگ است که عموماً در دسترس نیست. ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن به‌عنوان یکی از بهترین راهکارهای بالقوه معرفی شده است [۶ و ۷]. دلیل توجه زیاد به این روش، حل نسبی هر دو چالش انرژی و محیط‌زیست به‌صورت هم‌زمان است. هیدروژن به‌عنوان یک سوخت پاک شناخته می‌شود. در بحث ذخیره زیرزمینی، مکان‌های ذخیره‌سازی از جمله مغارهای نمکی^۱، سفره‌های آبی شور و مخازن نفت و گاز تخلیه‌شده را می‌توان در نظر گرفت. در مقایسه این سه مکان، هر کدام از آنها مزایا و چالش‌های منحصر به فردی دارند که می‌بایست براساس برنامه‌ریزی، امکانات موجود، و ملاحظات اقتصادی-فنی ارزیابی شوند [۸-۱۱]. سفره‌های آبی شور سازندهای متخلخل و نفوذپذیر زیرزمینی هستند که توانایی ذخیره‌سازی مایعات را دارند. این سازندها دارای اشباع بسیار زیاد (در اکثر مواقع بیشتر از ۹۵٪)

آب شور هستند. از مزیت‌های سفره‌های آبی شور می‌توان به ظرفیت ذخیره بالا و گستردگی زیاد در نواحی مختلف جهان اشاره کرد. در کنار ظرفیت بالا و دردسترس بودن این مخازن ذخیره‌سازی هیدروژن در آنها ممکن است با چالش‌های مرتبط با احتمال نشت هیدروژن مواجه شود، زیرا سفره‌های آبی شور به‌طور خاص برای نگهداری گاز طراحی نشده‌اند و هیدروژن به سبب نفوذپذیری بالا و چگالی کم ممکن است از این مخازن خارج شده و به سطح زمین برسد [۱۲]. مخازن نفت و گاز تخلیه شده، مکان‌هایی هستند که هیدروکربن‌ها از آنها استخراج شده و فضای خالی یا ساختارهای متخلخل زیرزمینی را ایجاد کرده‌اند. مخازن تخلیه‌شده به‌دلیل دارا بودن ساختاری مناسب برای نگهداری هیدروکربن‌ها و همچنین وجود چاه‌ها و تجهیزات لازم، توجه سرمایه‌گذاران را به خود جلب کرده‌اند. چالش‌های موجود در این مخازن امکان اختلاط گاز طبیعی با هیدروژن است که خلوص هیدروژن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اگرچه خطر نشت هیدروژن در مخازن تخلیه‌شده نفت و گاز در مقایسه با سفره‌های آب شور کمتر است، اما این ریسک در کنار چالش اختلاط، همچنان نیازمند توجه جدی است. [۱۲ و ۱۳]. مغارهای نمکی از طریق شستشوی محلولی ایجاد می‌شود که نتیجه آن یک فضای باز و کپسولی شکل در زیر زمین از نمک است. مغارهای نمکی گزینه‌های اثبات شده برای ذخیره‌سازی هیدروژن در زیرزمین هستند. آنها فضای محدود و ایمنی را فراهم می‌کنند و خطر نشت را کاهش می‌دهند. مغارهای نمکی قادر به جذب حجم بزرگی از هیدروژن هستند [۱۴]. ذخیره‌کردن هیدروژن در مغارهای نمکی نسبت به ذخیره‌کردن گاز طبیعی پیچیده‌تر است. تحقیقات متعددی در زمینه ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی انجام شده است.

را نشان می‌دهد [۲۰-۲۲]. باتوجه به توضیحات داده شده به نظر می‌رسد مغارهای 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 [۲۳]. انتخاب مغارهای نمکی مناسب برای ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن به عوامل متعددی وابسته است. در مطالعات موجود، بررسی تأثیر دمای مغار بر فرآیند ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن و تغییرات کیفی آن به‌خوبی پوشش داده نشده است. درک جامع تأثیر دما بر این فرآیند 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 به‌دلیل قابلیت ایمنی، ظرفیت و قابل‌اجرا بودن موردتوجه قرار گرفته است. با این‌حال، 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 یکی از مطالعات انجام شده امکان‌سنجی ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی شامل تحلیل عوامل زمین‌شناسی، فنی، اقتصادی و ایمنی جهت تضمین ظرفیت، ایمنی و کیفیت مورد نیاز بررسی شد [۱۵]. برخی از جنبه‌های کلیدی این مطالعات چالش‌های اساسی میکروبی، هیدروژن‌آلودگی، ژئومکانیک و ژئوشیمیایی در مکان‌های ذخیره‌سازی هیدروژن را شامل می‌شود [۶ و ۱۶]. 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 به‌دلیل تمایل هیدروژن به واکنش با سیالات درجا است. از دیگر مطالعات در حوزه ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن طراحی مغارهای نمکی است که نیازمند بررسی دقیق چندین عامل برای اطمینان از عملکرد پایدار و ایمن آن است. از 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 [۱۷ و ۱۸]. علاوه‌براین، 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 قابل‌اجرای ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی انجام شده است [۱۹]. جدول ۱ یک جمع‌بندی از زوایای مختلف مکان‌های ذخیره‌سازی

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

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

در این مغارها گاز کربن دی اکسید می تواند از طریق سازندهای اطراف یا از صرف فرآیند تولید هیدروژن علی رغم ایجاد خالص سازی، به مغارهای نمکی نفوذ کرده و خلوص هیدروژن و بهره وری کل انرژی را کاهش دهد. واکنش بین کربن دی اکسید و هیدروژن که با نام واکنش Sabatier نیز شناخته می شود، منجر به تشکیل متان و آب می شود که یک فرآیند فرآیند جانبی ناخواسته است و کیفیت هیدروژن را به مخاطره می اندازد. واکنش Sabatier به صورت رابطه ۱ نمایش داده می شود.



دما نقش حیاتی در واکنش Sabatier دارد. تغییرات دما می تواند نرخ واکنش را تحت تأثیر قرار داده و در مواردی باعث تشکیل هیدروکربن هایی با کربن بالاتر شود. نرخ واکنش توسط رابطه آرنیوس توصیف می شود که در آن دماهای بالاتر فرآیند تشکیل متان را تحت تأثیر قرار می دهد و به این ترتیب خلوص هیدروژن نیز تحت تأثیر قرار می گیرد. رابطه ۲ نشان دهنده رابطه آرنیوس است که تأثیر دما و انرژی فعال سازی در ضریب سرعت واکنش را بیان می کند. در ادامه رابطه ۳ نشان دهنده رابطه سرعت واکنش است.

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

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

در این رابطه، k ثابت نرخ واکنش، A ضریب پیش نمایی، E_a انرژی فعال سازی، R ثابت جهانی گازها، T دما، β توان تأثیر دما در رابطه آرنیوس، n و m به ترتیب نشان دهنده توان واکنش دهنده های A و B است.

لازمه بررسی درست تر تأثیر دما در کاهش خلوص و بررسی شدت آن نیازمند شبیه سازی عددی است. برای حل مسائل مرتبط ذخیره سازی هیدروژن که هم شامل فیزیک های جریان سیال، انتقال حرارت و انتقال جرم و هم ترمودینامیک و واکنش شیمیایی است مستلزم شبیه سازی پیچیده و حساس بوده و اطلاعات زیادی اعم از هندسه مغارهای نمکی،

خواص فیزیکی و حرارتی هیدروژن، شرایط عملیاتی، ثوابت واکنش های محتمل و موارد دیگر نیاز است. شکل ۱ نشان دهنده خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن در شرایط عملیاتی حاکم در مغار نمکی است که شامل ظرفیت حرارتی، ضریب ظرفیت حرارتی، ویسکوزیته، چگالی، گذر دهنی حرارتی و آنتالپی تشکیل است. بعد از معرفی و بررسی خواص ترمودینامیکی هیدروژن حال باید با استفاده از روابط ناویر-استوکس روابط جریان سیال را تشکیل دهیم. روابط ۴ و ۵ روابط حاکم بر کلیت روابط جریان در این فرآیند را بیان می کنند.

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

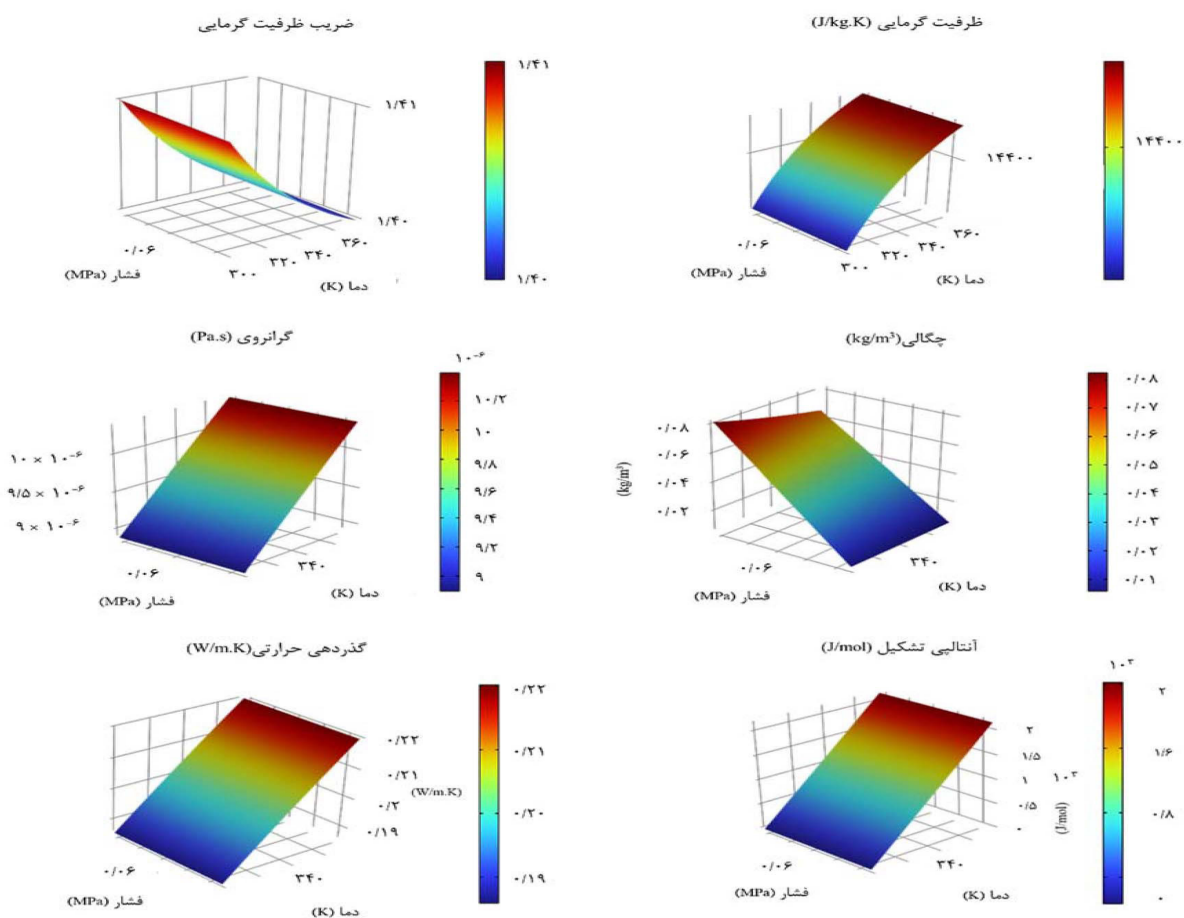
$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho (\nabla U) U = \nabla \cdot \left[p + \mu (\nabla U + (\nabla U)^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla U) \right] \quad (5)$$

رابطه ۶ نشان دهنده رابطه انتقال حرارت است. در فرآیند ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن، انتقال حرارت می تواند به صورت های مختلف شکل بگیرد. تزریق سیال با دمای متفاوت نسبت به دمای مغار، وجود گرادیان زمین گرمایی و تغییرات دمای حاصل از واکنش عواملی هستند که انتقال حرارت را تحت تأثیر قرار می دهند.

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

در این روابط، ρ چگالی، t زمان، U بردار سرعت، p فشار، μ ویسکوزیته، C_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، Q منبع حرارتی است. در ادامه روابط حاکم برای بررسی اثرات متقابل انتقال جرم سیالات، رابطه ۷ معرفی می شود. در این رابطه که شامل سازوکارهای نفوذپذیری، همرفتی و واکنش می شود. اثر روابط انتقال حرارت و رابطه جریان بر واکنش و اثر واکنش بر روی این روابط با استفاده از رابطه انتقال جرم اعمال می شود. بنابراین تعریف این رابطه حیاتی است. در این رابطه، 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.

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



شکل ۱ خواص ترمودینامیکی هیدروژن در شرایط عملیاتی ذخیره‌سازی زیرزمینی

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 فرآیندهای 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 فرآیند 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 [۸ و ۲۷]؛ 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.

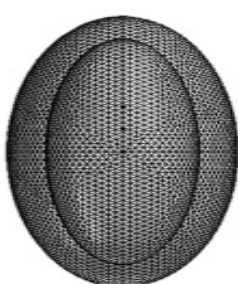
روابط دیگری نیز دخیل می‌شود که در ادامه بررسی می‌شوند. می‌توان به رابطه حالت بهبودیافته پنگ-راینسون [۲۴] اشاره کرد. پارامترهای دخیل در این روابط شامل فشار، دما، ضریب بی‌مرکزی و خواص بحرانی اجزا و مقادیر ضرایب هم‌کنش متقابل بین اجزای مختلف است. اطلاعات مربوط به ضرایب هم‌کنش متقابل در **جدول ۲** قابل مشاهده است. در ادامه روابط حاکم ساخت مدل هندسی و استاتیک از ملزومات هر مطالعه شبیه‌سازی است. هندسه مغار نمکی با در نظر گرفتن مطالعات پیشین [۲۶] 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

جدول ۲ اطلاعات مربوط به ضرایب هم‌کنش متقابل [۲۵]

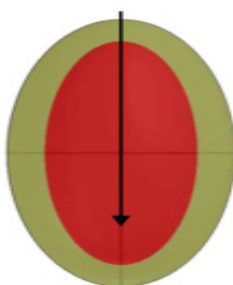
آب	کربن دی‌اکسید	متان	هیدروژن	
-۰/۷۴۵	۰/۱۱۶۴	۰/۰۰۱	-	هیدروژن
۰/۰۱۴	۰/۰۹۹	-	۰/۰۰۱	متان
۰/۳	-	۰/۰۹۹	۰/۱۱۶۴	کربن دی‌اکسید
-	۰/۳	۰/۰۱۴	-۰/۷۴۵	آب

جدول ۳ اطلاعات اولیه برای عملیات ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن

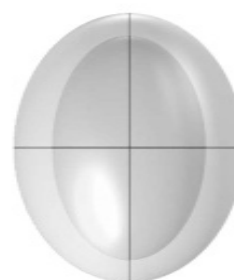
مقدار	پارامتر
$28/27 \times 10^6$	حجم کلی گنبد نمکی قبل شستشو (m^3)
$10/47 \times 10^6$	حجم مغار نمکی بعد از شستشو (m^3)
۸۵۰	عمق چاه تزریقی و تولیدی (m)
۰/۱	قطر چاه (m)
۲۹۰۰	فشار اولیه مغار نمکی (psi)
۴۰	مقدار اولیه گاز کربن دی‌اکسید (%)
۶۰	مقدار اولیه آب (%)
۰	مقدار اولیه هیدروژن (%)



پ) مش‌بندی



ب) موقعیت چاه



الف) نمای کلی

شکل ۲ شماتیک سطح مقطعی از هندسه ساخته شده مغار نمکی برای ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن

به هندسه سیستم از نوع چندوجهی آزاد^۱ است. شبیه‌سازی با ابعاد مش‌های مختلف بررسی و ثابت شد که نتیجه وابسته به ابعاد مش نبوده و کوچک‌تر کردن ابعاد شبکه‌بندی تأثیری در نتیجه نخواهد داشت. ابعاد بهینه مش در شکل ۲-پ) قابل مشاهده است. با توجه به ماهیت مسئله در شرایط واقعی اشباع هیدروژن در انتهای ذخیره‌سازی و برداشت، خلوص، بازیافت آن در دوره‌های مختلف یکسان نیست و بررسی هر دوره جداگانه انجام می‌گیرد [۲۱].

که به‌صورت کلی در تغییر خلوص هیدروژن تأثیر مستقیم ندارد؛ ولی با کاهش مقدار کربن دی‌اکسید احتمال وقوع واکنش Sabatier را کاهش می‌دهد؛ بنابراین وقوع این واکنش به‌صورت غیرمستقیم برای بهبود خلوص هیدروژن مفید است. واکنش بین کربن دی‌اکسید و آب که منجر به تولید کربنیک اسید می‌شود به‌صورت رابطه ۸ است.

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (8)$$

از یک نرم‌افزار CFD برای مدل‌سازی این فرآیند استفاده می‌شود. با استفاده از روش اجزا محدود روابط حاکم حل می‌شود. مش‌بندی اعمال شده

1. Free Polyhedron

نتایج و بحث‌ها

حال بعد از ساخت مدل شبیه‌سازی باید به بررسی تأثیر دما بر روی پارامترهای مهم از جمله خلوص هیدروژن پردازیم. 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 را 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. تغییرات فشار شامل دو بخش می‌شود. در ابتدا با باز شدن چاه تزریقی و شروع ذخیره‌سازی زیرزمینی فشار به‌صورت 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 60°C به‌صورت شکل ۴ است. حال باتوجه به مطالب ارائه شده به بررسی تغییرات پارامترهای مختلف تحت تأثیر تغییرات دما در طول فرآیند 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 به‌تنهایی کل حجم مخلوط اولیه در همان دما توسط آن گاز اشغال شده است.

باتوجه به اینکه مقدار کربن‌دی‌اکسید در این مطالعه در مخزن محدود فرض شده است؛ بنابراین در دوره‌های جلوتر نرخ واکنش به‌دلیل کاهش غلظت کربن‌دی‌اکسید کمتر می‌شود. در نتیجه بررسی دوره اول از اهمیت بیشتری برخوردار است. اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی در جدول ۴ آورده شده است. کل زمان شبیه‌سازی ۱۰۰۰ روز طول می‌کشد که در ۲۴۰ روز اول چاه به تزریق روزانه $86/4 \text{ kg}$ هیدروژن می‌پردازد. بعد از مدت مقرر چاه بسته می‌شود تا تغییرات اشباع هیدروژن مشاهده شود. به‌صورت کلی دمای مغارهای نمکی بین $313/15 \text{ K}$ تا $363/15 \text{ K}$ است [۲۸]. در این مطالعه در این محدوده مشخص شده سه دمای 40°C ، 60°C و 80°C انتخاب می‌شود تا حساسیت‌سنجی پارامترهای مختلف در این دماها بررسی شود. کیفیت هیدروژن به‌عنوان یکی از پارامترهای جهت ارزیابی الگوهای فرضی مختلف، مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۹].

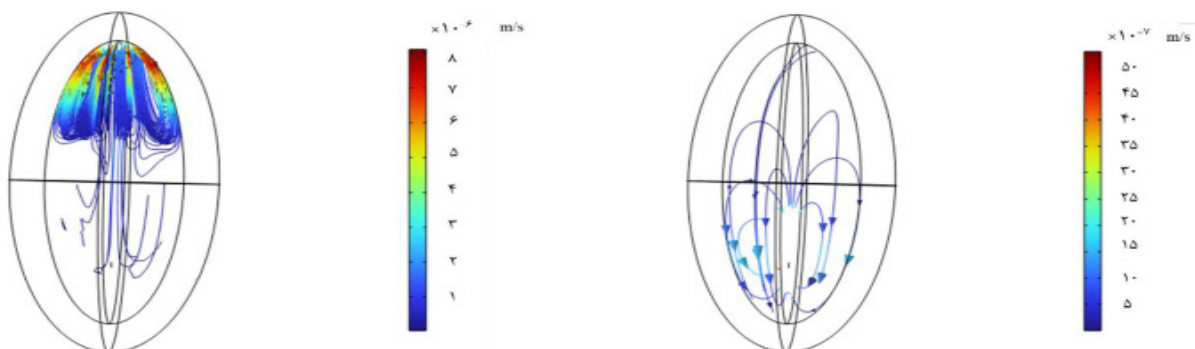
جدول ۴ شرایط عملیاتی ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن

پارامتر	مقدار
نرخ تزریق هیدروژن (kg/day)	۸۶/۴
زمان تزریق گاز هیدروژن (days)	۲۴۰
زمان ذخیره‌سازی (days)	۷۶۰

کیفیت هیدروژن ذخیره‌سازی شده به‌صورت رابطه ۹ 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 داشت باشد.

$$Q_{H_2} = \frac{n_{H_2, \text{remaining}}}{n_{H_2, \text{initial}}} \times 100 \quad (9)$$

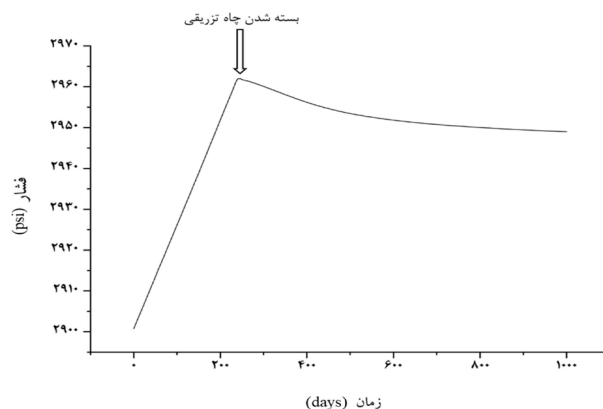
در این رابطه، صورت کسر مقدار مول هیدروژن باقی‌مانده بعد از مدت مشخص ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد این در حالی است که مخرج کسر بیانگر مقدار مول کلی ذخیره‌سازی شده است. بدیهی است الگوهای فرضی با کیفیت هیدروژن بالاتر، مناسب‌تر هستند.



الف) بردار سرعت در ابتدای تزریق گاز هیدروژن

ب) بردار سرعت در انتهای زمان شبیه سازی

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



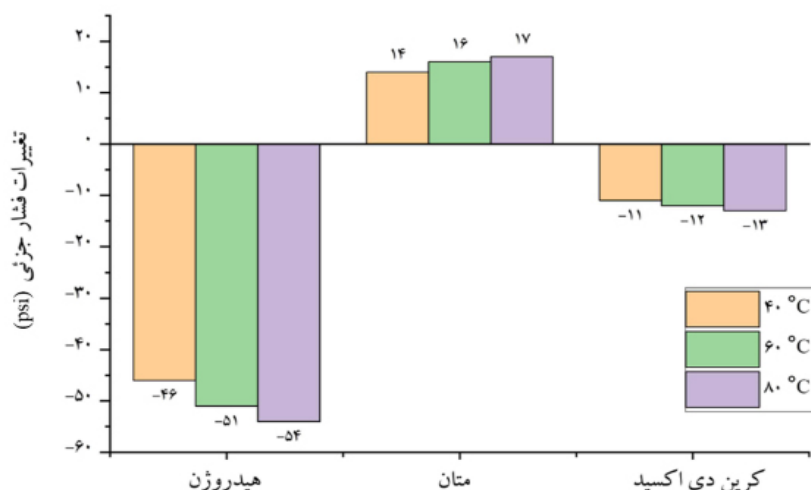
شکل ۴ تغییرات روند فشار کلی سیستم از ابتدای تزریق گاز هیدروژن تا انتهای زمان ذخیره سازی

کربن دی اکسید برای سه دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ °C است. تغییرات فشار جزئی با افزایش دما برای هر سه گاز شدیدتر است.

اشباع و مقدار مول هیدروژن

در بحث جریان چند فازی 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. بنابراین در طی فرآیند 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.

فشار کل یک مخلوط گاز ایده آل مجموع فشارهای جزئی گازهای موجود در مخلوط است [۱۰]. تغییرات فشار جزئی اجزای مخلوط در اثر واکنش شیمیایی رخ می دهد که در آن فشار جزئی واکنش دهنده ها کاهش و فشار جزئی محصولات افزایش می یابد. بنابراین تغییرات فشار جزئی برای درک بهتر روند واکنش حائز اهمیت است. در ذخیره سازی زیرزمینی هیدروژن بعد از مرحله بستن چاه تزریقی فشار جزئی همه اجزا شروع به تغییر می کند. از آنجایی که هیدروژن و کربن دی اکسید مصرف می شود تغییرات فشار جزئی هر دو با علامت منفی نشان داده می شود و متان به عنوان محصول این واکنش شیمیایی تغییرات فشار جزئی مثبتی را تجربه می کند. نرخ واکنش طبق روابط ۲ و ۳ تابع دمای سیستم است. شکل ۵ نشان دهنده تغییرات فشار جزئی گازهای هیدروژن، متان و



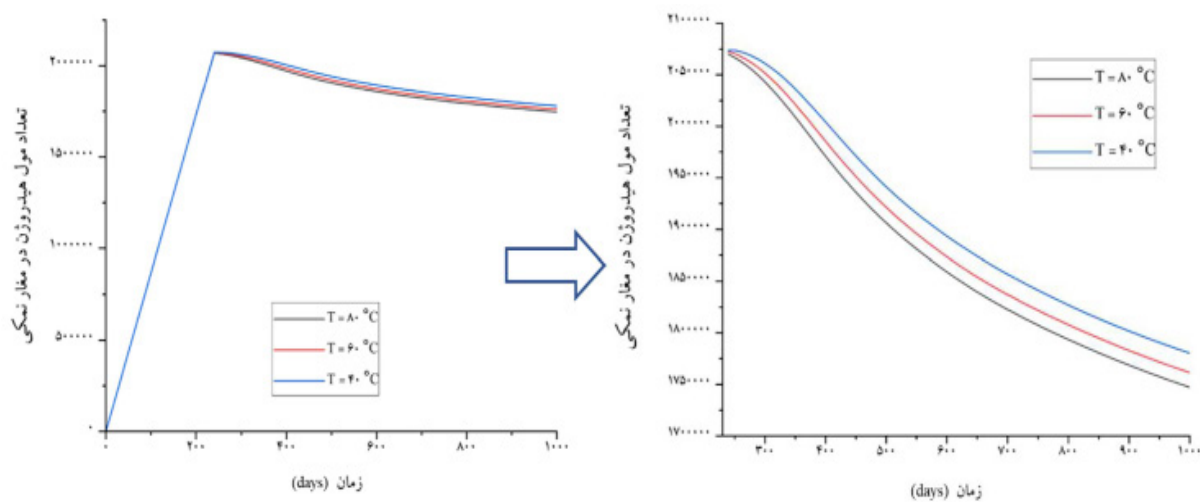
شکل ۵ تغییرات فشار جزئی گازهای هیدروژن، متان و کربن دی اکسید برای دماهای مختلف

کربن دی اکسید در قسمت‌های 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 °C ارائه شده است. بعد از بستن چاه تزریقی و شروع زمان ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به سبب چگالی کمتر به بالا حرکت کرده و بالای مغار را اشغال می‌کند. در ادامه واضح است که اشباع هیدروژن با گذشت زمان در حال کاهش است. این تغییرات در زمان‌های ابتدایی شدید، در نهایت کندتر می‌شود و تغییرات محسوس اشباع هیدروژن بین زمان ۸۴۸ روز و ۱۰۰۰ روز مشاهده نمی‌شود.

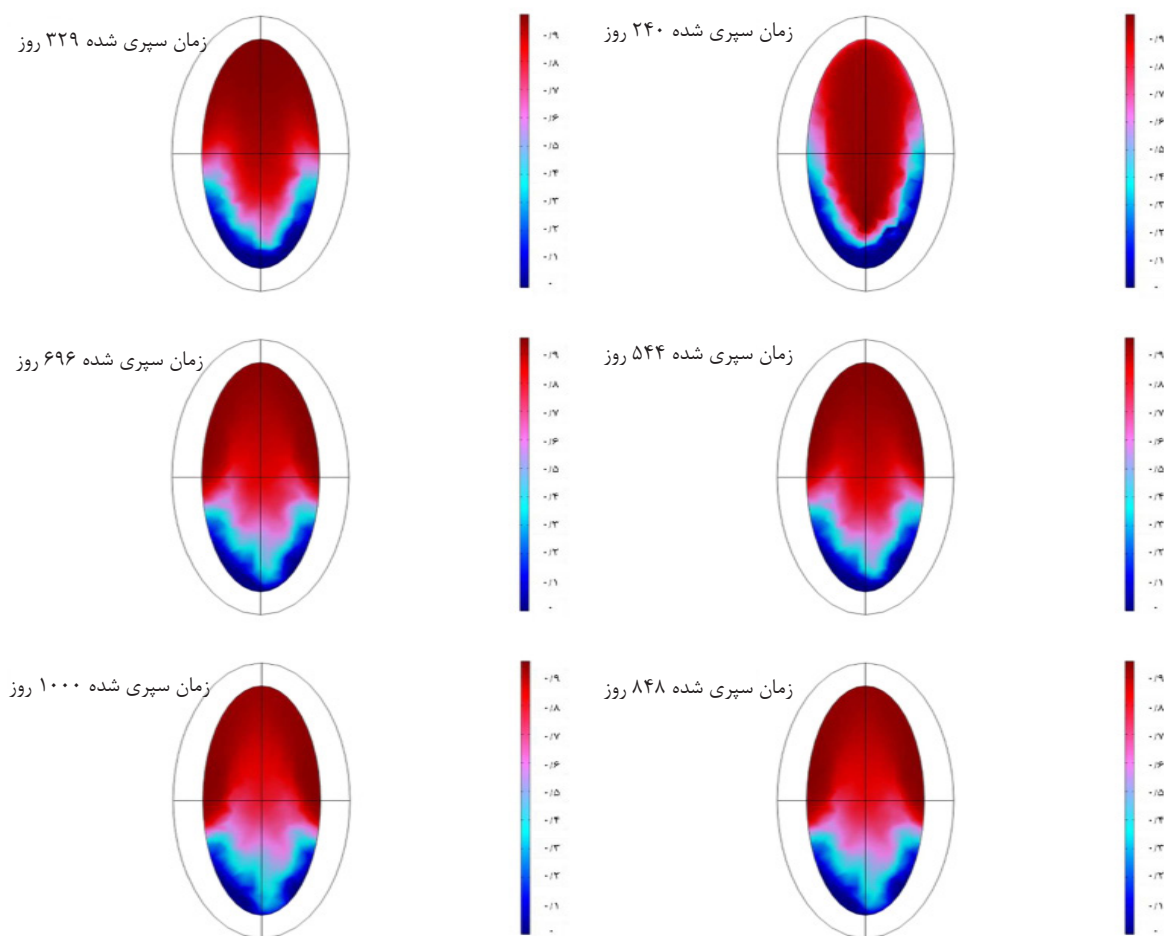
کیفیت هیدروژن

کیفیت هیدروژن به‌عنوان یک معیار مقایسه‌ای مناسب می‌تواند به انتخاب مغارهای مناسب برای ذخیره‌سازی میان‌مدت 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 الگوی فرضی کیفیت هیدروژن حداقل ۱۴٪ کاهش داشته که کاهش کیفیت اجتناب‌ناپذیر گاز هیدروژن در فرآیند ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد.

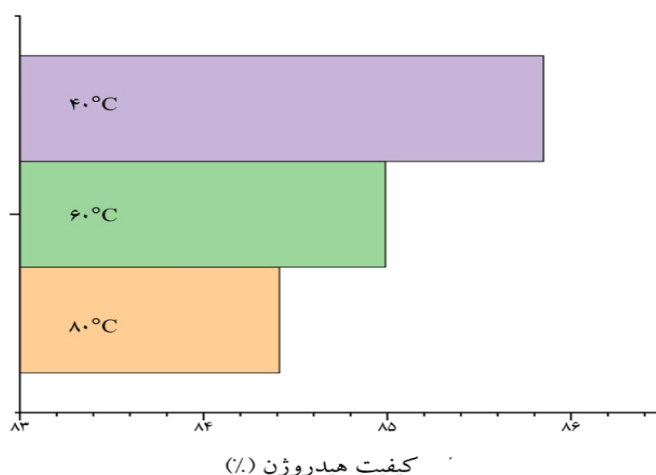
با مصرف‌شدن هیدروژن و کربن دی اکسید در سطح تماس، گاز متان تولید شده و به سبب داشتن چگالی کمتر نسبت به کربن دی اکسید و چگالی بیشتر نسبت به هیدروژن در سطح تماس باقی می‌ماند و جابه‌جا نمی‌شود. ناخالصی ناشی از تولید متان که از نظر عملیاتی نامطلوب است در سطح تماس هیدروژن و کربن دی اکسید تولید شده سبب کاهش تماس هیدروژن و کربن دی اکسید شده و از تولید متان بیشتر جلوگیری می‌کند که در نتیجه نرخ تولید متان به مرور زمان کاهش می‌یابد. تأثیر دما در این واکنش به سبب افزایش تحرک‌پذیری و در نتیجه افزایش احتمال برخورد بین اتم مشخص می‌شود بدین صورت که افزایش دما سبب از دست رفت بیشتر هیدروژن شده و کیفیت هیدروژن تولیدی را کاهش می‌دهد. 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 می‌دهند. به‌علاوه در یک مغار با فرض ایزوله بودن روند افت کیفیت هیدروژن نسبت به زمان نزولی است. با در نظر گرفتن حرکت گاز هیدروژن به سمت بالا و راندن سیالات محلی (آب و کربن دی اکسید) به سمت پایین انتظار می‌رود بخش عمده متان حاصل از واکنش گاز هیدروژن و



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



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



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

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 باگذشت زمان به‌سبب رخ‌دادن 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 تحت تأثیر دمای مغار قرار می‌گیرد و در دمای بالاتر تا ۴٪ کل هیدروژن ذخیره شده افت کیفیت دارد.

با استناد به شکل ۸ و با در نظر گرفتن نتایج حاصل شده از تأثیر سه دمای بررسی شده می‌توان نتیجه گرفت که کیفیت هیدروژن در دمای بالاتر (80°C) 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. با نگاه کلی به نتایج به‌دست‌آمده برای تغییرات فشار جزئی، اشباع و مقدار مول هیدروژن و کیفیت آن در طول فرآیند ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مغارهای نمکی می‌توان به این نتیجه رسید که همه پارامترها نشان‌دهنده ازدست‌رفتن 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

مراجع

- [1]. Sáinz-García, A., Abarca, E., Rubí, V., & Grandia, F. (2017). Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16657-16666. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.076.
- [2]. Kanaani M, Sedaee B, Asadian-Pakfar M (2022) Role of Cushion Gas on Underground Hydrogen Storage in Depleted Oil Reservoirs. *Journal Energy Storage* 45:103783. doi.org/10.1016/j.est.2021.103783.
- [3]. Hannan, M. A., Abu, S. M., Al-Shetwi, A. Q., Mansor, M., Ansari, M. N. M., Muttaqi, K. M., & Dong, Z. Y. (2022). Hydrogen energy storage integrated battery and supercapacitor based hybrid power system: A statistical analysis towards future research directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(93), 39523-39548. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.099.
- [4]. Feldmann, F., Hagemann, B., Ganzer, L., & Panfilov, M. (2016). Numerical Simulation of Hydrodynamic and Microbiological Processes in porous Underground Hydrogen Storages. Numerical simulation of hydrodynamic and gas mixing processes in underground hydrogen storages. *Environmental Earth Sciences*, 75(16), 1165. doi.org/10.1007/s12665-016-5948-z.
- [5]. Sambo, C., Dudun, A., Samuel, S. A., Esenenjor, P., Muhammed, N. S., & Haq, B. (2022). A review on worldwide underground hydrogen storage operating and potential fields. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(54), 22840-22880. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.126.
- [6]. Vaziri, P., & Sedaee, B. (2024). An application of a genetic algorithm in co-optimization of geological CO₂ storage based on artificial neural networks. *Clean Energy*, 8(1), 111-125. doi.org/10.1093/ce/zkad077.
- [7]. Minougou, J. D., Gholami, R., & Andersen, P. (2023). Underground hydrogen storage in caverns: Challenges of impure salt structures. *Earth-Science Reviews*, 247, 104599. doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104599.
- [8]. Zamehrian, M., & Sedaee, B. (2024). A comparative analysis of gas mixing during the underground hydrogen storage in a conventional and fractured reservoir. *Gas Science and Engineering*, 122, 205217. 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*. doi.org/10.1038/s41560-024-01458-1.
- [10]. Sadeghi S., Sedaee B. (2022) Cushion and working gases mixing during underground gas storage: Role of fractures, *Journal of Energy Storage*, Volume 55, Part B, 105530, doi.org/10.1016/j.est.2022.105530.
- [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. doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.872.
- [13]. Matos, C. R., Carneiro, J. F., & Silva, P. P. (2019). Overview of large-scale underground energy storage technologies for integration of renewable energies and criteria for reservoir identification. *Journal of Energy Storage*, 21, 241-258. 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 Poldia Basin. *Geoscience Australia: Canberra*. doi.org/10.26186/147914.
- [15]. Strobel, G., Hagemann, B., Huppertz, T. M. and Ganzer L. (2020). Underground bio-methanation: Concept and potential. *Renew Sustain Energy Reviews*, 123:109747. 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, eep Underground Science and Engineering* 3:117–128. doi.org/10.1002/dug2.12069.
- [17]. Kumar, K. R., Honorio, H., Chandra, D., Lesueur, M., & Hajibeygi, H. (2023). Comprehensive review of geomechanics of underground hydrogen storage in depleted reservoirs and salt caverns. *Journal of Energy Storage*, 73, 108912. doi.org/10.1016/j.est.2023.108912.
- [18]. Ramesh Kumar, K., Makhmutov, A., Spiers, C. J., & Hajibeygi, H. (2021). Geomechanical simulation of energy storage in salt formations. *Scientific Reports*, 11(1), 19640. doi.org/10.1038/s41598-021-99161-8.
- [19]. Michalski, J., Bünger, U., Crotogino, F., Donadei, S., Schneider, G. S., Pregger, T., Cao, K.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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13427-13443. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.102.
- [20]. Zivar, D., Kumar, S., & Foroozesh, J. (2021). Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23436-23462. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138.
- [21]. Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy*

- Energy Reviews, 105, 86-94. doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051.
- [22]. Tackie-Otoo, B. N., & Haq, M. B. (2024). A comprehensive review on geo-storage of H_2 in salt caverns: Prospect and research advances. *Fuel*, 356, 129609. doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129609.
- [23]. Melhem, G. A., Saini, R., & Goodwin, B. M. (1989). A modified Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 47(2-3), 189-237. doi.org/10.1016/0378-3812(89)80176-1.
- [24]. Mamdouh, M., Elsayed, S. K., & El-Rammah, S. (2023). Investigation of the Properties of Hydrocarbon Natural Gases Under Confinement in Tight Reservoirs Due to Critical Properties Shift. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(12), 16907-16919. doi.org/10.1007/s13369-023-08210-z.
- [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. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022(1), 7003227. doi.org/10.1155/2022/7003227.
- [26]. Hemme, C., & van Berk, W. (2017). Potential risk of H_2S generation and release in salt cavern gas storage. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 47, 114-123. doi.org/10.1016/j.jngse.2017.09.007.
- [27]. Pająk, 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(4), 803. doi.org/10.3390/en14040803.
- [28]. Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., Abbasi, G. R., Lashari, N., Patil, S., & Abdurrahman, M. (2023). A mini-review on underground hydrogen storage: production to field studies. *Energy & Fuels*, 37(12), 8128-8141. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00841.
- [29]. Amirthan, T., & Perera, M. S. A. (2023). Underground hydrogen storage in Australia: a review on the feasibility of geological sites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(11), 4300-4328. 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 Asghari¹ and Behnam Sedaee^{*1,2}

1. Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

2. Underground Hydrogen Storage Core, University of Tehran, Iran

sedaee@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5437.3418

Received: May 03, 2024

Accepted: December 14, 2024

Introduction

The interplay of energy and environmental concerns is a critical global issue, primarily due to the imbalance in electricity supply and demand. During high-demand seasons (typically autumn and winter), energy demand often exceeds supply, while low-demand seasons (spring and summer) see surplus energy in the grid. Efficiently storing this excess energy can be a solution [1]. However, medium- to long-term energy storage is challenging due to the limitations of current large-capacity batteries, resulting in substantial energy loss and carbon emissions that contribute to global warming [2, 3]. In addition, with the shift towards renewable energy, Hydrogen, a clean energy source with a high gravimetric energy density (energy per unit of weight) is gaining traction as a power source. In addition, large-scale hydrogen storage, however, requires considerable infrastructure. Underground hydrogen storage in salt caverns, saline aquifers, and depleted oil and gas reservoirs offers promising potential, balancing energy and environmental goals [4]. Furthermore, salt caverns, in particular, are ideal due to their high containment integrity, minimizing leakage risks. While saline aquifers are abundant and have high storage capacities, they face challenges related to hydrogen leakage due to the high permeability of hydrogen. Depleted oil and gas reservoirs are also viable, though the risk of hydrogen mixing with residual hydrocarbons can affect purity. Extensive research has focused on UHS in salt caverns, highlighting essential factors such as safety,

storage capacity, and geotechnical integrity. Moreover, key concerns in UHS include microbial, hydrological, and geochemical reactions, which they can reduce hydrogen purity and quality through interactions with in-situ fluids [5–7]. Computational fluid dynamics simulations have been employed to explore temperature effects on hydrogen storage, aiming to improve the selection of suitable salt caverns for stable, efficient storage.

Despite some challenges with reactive impurities, salt caverns remain a leading choice for UHS due to their containment reliability and scalability [8, 9].

Materials and Methods

Underground hydrogen storage in salt caverns is an implementable solution for renewable energy storage due to safety, capacity, and feasibility. However, challenges arise from impurities like carbon dioxide affecting hydrogen purity and the temperature's impact on reaction rates within the storage environment. Carbon dioxide can infiltrate salt caverns either through surrounding formations, from the hydrogen production process, despite purification efforts or as cushion gas, reducing hydrogen purity and overall energy efficiency. In addition, the reaction between carbon dioxide and hydrogen, known as the Sabatier reaction, leads to methane and water formation, an undesired side process jeopardizing hydrogen quality. The Sabatier reaction is represented as follows (Equation 1):



Temperature plays a crucial role in the Sabatier reaction. Temperature fluctuations can influence the reaction rate and sometimes lead to the formation of hydrocarbons with higher carbon content. The reaction rate is described by the Arrhenius equation, where higher temperatures promote methane formation, thereby affecting hydrogen purity. Equation 2 represents the Arrhenius equation, indicating the effect of temperature and activation energy on the reaction rate coefficient. Subsequently, Equation 3 illustrates the reaction rate equation.

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

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

Since, we utilized a comprehensive approach, employing the Navier-Stokes equation to describe fluid flow behavior, the heat transfer equation to analyze temperature variations, the mass transfer equation to assess the movement of substances, and the equation of state to characterize the thermodynamic properties of the system. Also, these governing equations collectively provided a robust framework for investigating the complex interactions involved in the Sabatier reaction and its dependence on temperature fluctuations within the storage environment.

The total volume of the pre-washed salt dome was 28.27 million cubic meters. Following washing, the volume of the salt cavern obtained is 10.47 million cubic meters. Moreover, injection and production well depth was measured at 850 meters, with a corresponding well diameter of 0.1 meter, determining the physical dimensions and accessibility of the storage system. In addition, the initial pressure of the salt cavern was recorded at 2900 psi, providing crucial insight into the initial conditions for gas storage operations. Moreover, the initial amounts of carbon dioxide, water, and hydrogen were measured at 0.02, 0.03, and 0 moles per square meter respectively, representing the initial gas composition within the storage environment and influencing subsequent chemical processes.

Hydrogen saturation, quality, and recovery vary between storage and extraction phases, necessitating separate analysis for each cycle [8]. Since the assumed carbon dioxide amount is limited in this study, reaction rates decrease less in subsequent cycles due to decreased carbon dioxide concentration. Therefore, the initial cycle holds greater importance. The simulation lasts for 1000 days, with the well injecting 86.4 kilograms of hydrogen daily for the first 240 days. Subsequently, the well is closed to observe hydrogen saturation changes for following 760 days [9].

Results and Discussion

Now, after constructing the simulation model, we need to investigate the effect of temperature on key parameter. Pressure changes consist of two phases.

Initially, upon opening the injection well and commencing underground storage, pressure noticeably increases. Then, after a specified duration when the well is closed, due to the introduced reactions, the number of moles of lighter components like hydrogen decreases, while heavier components like methane and carboxylic acid increase. As a result of these reactions, cavern pressure decreases insignificantly. The trend of pressure changes in the salt cavern at a temperature of 60 degrees Celsius is illustrated in Fig. 1.

In gas mixture phenomena, each gas component has a partial pressure representing the system pressure as if occupied alone the entire initial mixture volume at that temperature. Moreover, the total pressure of an ideal gas mixture is the sum of the partial pressures of gases present [10]. Changes in the partial pressure of mixture components occur due to chemical reactions, where reactant partial pressures decrease and product partial pressures increase.

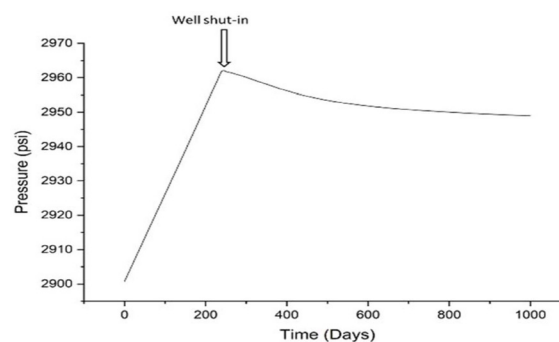


Fig. 1 Pressure changes throughout the entire system from the beginning of hydrogen gas injection to the end of the storage period.

Therefore, understanding changes in partial pressure is crucial for comprehending reaction trends. In underground hydrogen storage, after the injection well is closed, the partial pressure of all components begins to change. Since hydrogen and carbon dioxide are consumed, changes in their partial pressures are negative, while methane, as a product of this chemical reaction, experiences positive partial pressure changes. Reaction rates, as per Equations 2 and 3, are temperature-dependent. Fig. 2 illustrates changes in the partial pressures of hydrogen, methane, and carbon dioxide for temperatures of 40, 60, and 80 degrees Celsius. In addition, partial pressure changes are intensified with an increase in temperature for all three gases. In multiphase flow, lighter gases like hydrogen tend to occupy upper regions due to density differences, while heavier fluids like water settle in the lower parts of the system [11]. Moreover, prior to chemical reactions, during hydrogen storage, carbon dioxide and water initially occupy the upper to lower cavern regions. The reaction between hydrogen and carbon dioxide occurs at the contact surface, gradually reducing hydrogen mole quantity and saturation over time.

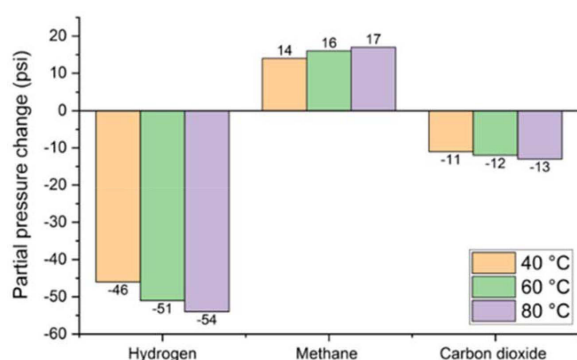


Fig. 2 Changes in the partial pressures of hydrogen, methane, and carbon dioxide for different temperatures.

As hydrogen and carbon dioxide are consumed, methane is produced, remaining at the contact surface due to its lower density compared to carbon dioxide and higher density compared to hydrogen. Undesirable impurities from methane production reduce the contact between hydrogen and carbon dioxide, limiting further methane production over time. Temperature increases molecular mobility, leading to more collisions and increased hydrogen loss, consequently reducing the quality of produced hydrogen. Changes in hydrogen gas mole quantity over time at three different temperatures are observed, indicating that higher temperatures more significantly impact hydrogen quality reduction in caverns. Additionally, assuming isolation, hydrogen quality decline over time is less gradual in a cavern. Hydrogen quality can serve as a suitable comparative metric for selecting appropriate caverns for mid-term hydrogen storage. Hydrogen quality decreases with methane production. Fig. 3 illustrates the final hydrogen quality after 1000 days after beginning of injection and 760 days of well closure for three examined temperatures. In all three scenarios, hydrogen quality decreased by at least 14%, indicating an inevitable decline in hydrogen gas quality during the storage process. The temperature's influence in causing a greater reduction beyond this threshold suggests that lower temperatures result in less reduction in hydrogen quality, making them more suitable. Higher temperatures lead to a more severe decline in quality due to increased reaction rates and gas mixing.

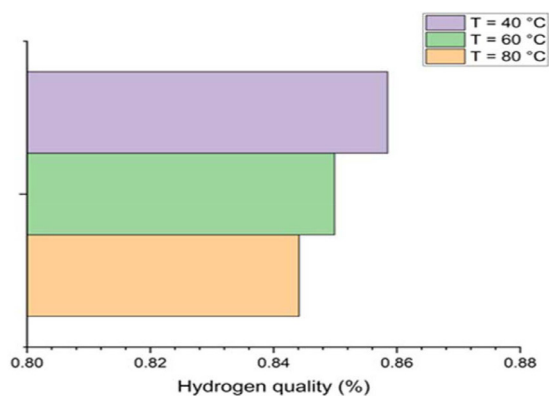


Fig. 3 The effect of cavern temperature on hydrogen quality in underground hydrogen storage.

Conclusions

In this study, computational fluid dynamics simulations were conducted to investigate the effect of cavern temperature on various parameters in underground hydrogen storage. The examined parameters included partial pressures, hydrogen quality, saturation, and hydrogen molar quantity. The results are summarized as follows:

- 1) Generally, in underground hydrogen storage in salt caverns, pressure decreases over time due to various reactions. This pressure reduction occurs initially at a faster rate and gradually slows down.
- 2) The partial pressures of components inside the cavern undergo changes during the storage period, with hydrogen and carbon dioxide experiencing a decrease and methane experiencing an increase in partial pressure.
- 3) Changes in partial pressure are influenced by cavern temperature, with higher temperatures causing more significant changes in partial pressure for all components.
- 4) The majority of the chemical reaction producing methane occurs at the interface between hydrogen and carbon dioxide in the lower parts of the cavern.
- 5) The produced methane acts as a barrier between hydrogen and carbon dioxide, preventing further hydrogen consumption.
- 6) Hydrogen quality is affected by cavern temperature, with up to a 4% decrease in stored hydrogen quality at higher temperatures.

References

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. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.076
2. 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. doi.org/10.1007/s12665-016-5948-z
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. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.099
4. 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. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.126
5. Dewhurst DN, Scientific TC, Feitz AJ (2023) Feasibility of underground hydrogen storage in

- a salt cavern in the Adavale Basin. *Explor Futur*. doi.org/10.26186/147914
6. Feitz A, Wang L, Rees S, Carr L (2022) Feasibility of underground hydrogen storage in a salt cavern in the offshore Poldia Basin
 7. 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. doi.org/10.1016/j.est.2023.108912
 8. Zivar D, Kumar S, Foroozesh J (2021) Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *Int J Hydrogen Energy* 46:23436–23462. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138
 9. Tarkowski R (2019) Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renew Sustain Energy Rev* 105:86–94. doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051
 10. 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*. doi.org/10.1038/s41560-024-01458-1.
 11. 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. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.218.