

PUBLIEKE SAMENVATTING

Subsidie referentie: TKI2021-01-GE (HyStoreReact)

Project titel: Effecten van bio- en geochemische reacties bij ondergrondse opslag van waterstof

Project periode: 1 juni 2021 – 1 oktober 2024

Auteurs: Dr. Groenenberg (Remco), TNO
Ing. Craenmehr, E.G.M. (Eric), TNO
Dr. Klemm, B. (Benjamin), TNO
Prof. Dr. Machado de Sousa (Diana), WUR
Dr. Hidalgo Ulloa (Adrian), WUR

Partners: TNO (coördinator), Wageningen University & Research (WUR), EBN, Equinor, Gasunie, Shell

TNO innovation
for life

 **WAGENINGEN**
UNIVERSITY & RESEARCH

 **Shell**

equinor 

ebn

gasunie
crossing borders in energy



Rijksdienst voor Ondernemend
Nederland

Deze publieke samenvatting is onderdeel van de resultaten van het HyStoreReact project consortium. Consortiumpartners onderschrijven de algemene strekking van de aangevoerde argumenten, maar stemmen niet noodzakelijkerwijs in met elke bevinding of aanbeveling. Consortiumpartners is niet gevraagd deze publieke samenvatting formeel te onderschrijven.

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Nationale regelingen EZK- en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Introductie

In deze publieke samenvatting worden de uitgangspunten, doelstellingen, behaalde resultaten en knelpunten van het HyStoreReact project samengevat. Het HyStoreReact project richtte zich op onderzoek naar de effecten van geochemische en microbiologische reacties die kunnen optreden bij de ondergrondse opslag van waterstof in lege gasvelden en zoutcavernes. Het project was een samenwerkingsverband tussen TNO, Wageningen University & Research (WUR), EBN, Equinor, Gasunie en Shell, en liep van 1 juni 2021 t/m 30 september 2024. Het onderzoek was fundamenteel en experimenteel van karakter, en werd uitgevoerd door TNO en WUR, waarbij TNO de rol van coördinator had. De andere partners droegen bij aan het project met advies o.b.v. expertise, data en monsters van gesteenten en (zout) water uit gasvelden en zoutcavernes in Nederland, en ondersteunden het project financieel, aanvullend op de via de Topsector Energie verkregen subsidie. Gedurende de looptijd van het project zijn de partners op regelmatige basis fysiek en online samengekomen voor overleg over de behaalde (tussen)resultaten en afstemming over de invulling van het onderzoek in het project.

Samenvatting van de uitgangspunten en de doelstelling van het project

Waterstof zal een belangrijke rol gaan spelen in ons toekomstige energiesysteem. Het is een veelzijdige energiedrager die met duurzame elektriciteit geproduceerd kan worden, en vervolgens gebruikt kan worden als brandstof om weer elektriciteit en/of warmte mee te maken, of als grondstof voor de chemische industrie. Een belangrijk voordeel van waterstof is dat het in grote hoeveelheden ondergronds opgeslagen kan worden in zoutcavernes en lege gasvelden. Aardgas wordt al decennialang op deze manier veilig opgeslagen om vraag en aanbod in balans te houden, de leveringszekerheid te waarborgen en om onze energieonafhankelijkheid te vergroten.

Veel van de technologie en operationele ervaring met aardgasopslag is overdraagbaar naar waterstofopslag. Lopende onderzoeken richten zich op het in kaart brengen en verminderen van risico's in relatie tot niet-overdraagbare aspecten, die voornamelijk betrekking hebben op de verschillen in eigenschappen tussen de twee gassen. Een belangrijk verschil is dat waar aardgas over het algemeen als inert wordt beschouwd, waterstof een (meer) reactief gas is. Het kan mogelijk reageren met mineralen in gesteenten en/of als voedingsbron dienen voor micro-organismen in ondergrondse opslagreservoirs. Dit kan leiden tot verlies van waterstof, verontreiniging met ongewenste bijproducten, en een verminderde stroomsnelheid in en uit de opslag.

Om deze risico's te kunnen voorspellen en beperken, richtte het experimenteel onderzoek in het HyStoreReact project zich op:

- Ontwikkeling van kennis over de reductie van ijzer- en zwavelhoudende mineralen tijdens ondergrondse opslag van waterstof, om specifiek te zijn de reductie van pyriet, waarbij waterstofsulfide (H_2S) gevormd wordt, en hematiet, en daarbij horend het verkrijgen van betrouwbare gegevens over reactiesnelheden bij verwachte opslagcondities t.b.v. de ontwikkeling van modellen.
- Ontwikkelen van kennis over de relevante microbacteriële groepen (sulfaatreducerende bacteriën, methanogenen, en acetogenen) die een risico kunnen vormen voor ondergrondse waterstofopslag, en het verkrijgen van nauwkeurige fysiologische gegevens voor deze groepen onder omstandigheden die representatief zijn voor ondergrondse waterstofopslag.

Tevens had het project als doel om een laboratorium infrastructuur en expertise op te bouwen voor toekomstig onderzoek op het gebied van ondergrondse waterstofopslag. Deze onderzoekscapaciteit was niet aanwezig in Nederland op het moment van de indiening van het projectvoorstel in 2020 en schaars in Europa, maar wordt als essentieel gezien voor de toekomstige ontwikkeling van waterstofopslag in Nederland.

Beschrijving van behaalde resultaten, knelpunten en perspectief voor toepassing

De onderzoeksactiviteiten in het project waren verdeeld over drie werkpakketten, waarbij werkpakket A zich richtte op geochemische reacties, werkpakket B op microbiologische reacties, en werkpakket C op de ontwikkeling van faciliteiten, methoden en procedures voor het uitvoeren en monitoren van de experimenten.

Geochemische reacties met waterstof

Het onderzoek in werkpakket A richtte zich op het fundamenteel begrijpen van reacties van pyriet (FeS_2) en hematiet (Fe_2O_3) met waterstof onder omstandigheden die representatief zijn voor ondergrondse waterstofopslag. Pyriet en hematiet komen voor in veel gasvelden met potentieel voor waterstofopslag in de Nederlandse ondergrond, evenals in heterogene zoutlagen waarin zoutcavernes kunnen worden ontwikkeld.

Pyriet

Eerder onderzoek uit 2010 en 2013, door Laurent Truche aan de universiteit van Toulouse, en later de universiteit van Lorraine, toonde aan dat wanneer pyriet aan waterstof wordt blootgesteld, het wordt gereduceerd tot pyrrhotiet, waarbij H_2S gevormd wordt. Het onderzoek werd uitgevoerd bij temperaturen tussen 90-250 °C en drukken tussen 30-300 bar met 10% waterstof (en 90% argon), wat overeenkomt met een waterstofdruk van 3-30 bar (Truche et al., 2010, 2013). Ter vergelijking, de opslagcondities voor waterstof in Nederlandse gasvelden zal naar verwachting liggen tussen de 80-120 °C en 100-300 bar waterstofdruk, en in zoutcavernes tussen de 40-60 °C en 80-200 bar waterstofdruk. De conclusies uit het eerdere onderzoek bij (overwegend) hogere temperaturen en lagere waterstofdrukken zijn daarmee slechts beperkt toepasbaar.

De experimenten in dit project zijn wel bij verwachte waterstofopslagcondities uitgevoerd, en zijn daarmee representatief voor waterstofopslag. Naast temperatuur en waterstofdruk is ook het gebruikte water aangepast aan reservoir condities (zoutgehalte en zuurgraad). De resultaten bevestigen dat pyriet reageert met 100% (pure) waterstof bij temperaturen tussen 80-120 °C en waterstofdrukken tussen 18-300 bar. Dit zijn omstandigheden die typisch zijn voor gasvelden in de Nederlandse ondergrond, terwijl ze voor zoutcavernes atypisch zijn vanwege de (te) hoge temperatuur. De resultaten van de experimenten bij 60 °C geven geen uitsluitsel over of de reactie wel of niet optreedt, maar ze suggereren dat de reactie zelfs bij deze temperatuur waarschijnlijk plaatsvindt, zij het zeer langzaam, wat in lijn zou zijn met de resultaten van recent onderzoek. Op basis van de resultaten is een vergelijking van de reactie kinetiek ontwikkeld die gebruikt kan worden in geochemische modellen om te kunnen voorspellen hoeveel verlies van waterstof er optreedt bij opslag van waterstof in een specifiek gasveld, en hoeveel H_2S daarbij door de tijd heen ontstaat.

Temperatuur heeft aantoonbaar de grootste invloed op de reactiesnelheid. Uit de resultaten van experimenten bij een waterstofdruk van 200 bar blijkt dat de reactie over een periode van zeven dagen vier tot vijf keer langzamer verloopt bij 120 °C dan bij 150 °C. Over een periode van 31 dagen verloopt de reactie bij 80 °C vier keer langzamer dan bij 120 °C, en tien keer langzamer bij 60 °C (of helemaal niet) dan bij 120 °C. Naast de temperatuur heeft ook de waterstofdruk invloed. Dit kan

verklaard worden door het feit dat bij hogere druk meer waterstof in het reservoirwater kan oplossen, waar het beschikbaar is voor de reactie. In alle experimenten hebben we waargenomen dat de reactiesnelheden afnemen naarmate de tijd vordert. Dit wijst erop dat de reactie zelfbeperkend is naarmate zij naar een evenwicht toe beweegt, en zou het risico dat deze reactie vormt voor ondergrondse waterstofopslag verlagen.

Andere parameters die de reactiesnelheid beïnvloeden zijn de zuurgraad (pH) van het zoute water in het opslagreservoir en de hoeveelheid beschikbaar reactieoppervlak. In experimenten zonder toevoeging van een pH-buffer (een stof die de pH constant houdt) veroorzaakte de reactie een daling van de pH tot ~ 5 . Dit vertraagde de reactie aanzienlijk. Om dit te voorkomen werd in veel experimenten een pH-buffer toegevoegd (natriumbicarbonaat) om de pH rond ~ 9 te houden, zodat het effect van veranderende druk of temperatuur goed kon worden gemeten. In de meeste (zo niet alle) gasvelden en zoutcavernes zijn ook mineralen aanwezig die de pH bufferen (zoals natriumbicarbonaat, en ook calciumcarbonaat), naar waarden die liggen tussen 6-7. In experimenten die werden uitgevoerd bij deze typische pH-waarden werd een lagere reactiesnelheid waargenomen dan bij pH ~ 9 .

De invloed van de hoeveelheid beschikbaar reactieoppervlak is groot. Na 1 dag was er in het experiment met hele kleine pyriet deeltjes (van 5 micron) 11 keer meer pyriet omgezet dan in het experiment met grotere deeltjes (van 40 micron). Uit metingen bleek dat de deeltjes van 5 micron ook 11 keer meer reactieoppervlak hebben dan de deeltjes van 40 micron, wat een lineair verband suggereert tussen reactieoppervlak en reactiesnelheid, in ieder geval in de vroege fase van de experimenten waarin de reactie waarschijnlijk gedomineerd wordt door processen op het oppervlak.

Hematiet

Wanneer waterstof in een opslagreservoir wordt geïnjecteerd, zal het redoxpotentieel dalen, wat redoxreacties met ijzeroxiden zoals hematiet kan bevorderen. Wanneer hematiet reageert met waterstof, wordt het gereduceerd tot magnetiet, en vervolgens tot ijzer, waarbij water wordt geproduceerd, en dit leidt tot verlies van waterstof. Eerder onderzoek uit 2020, door Alpermann en Ostertag-Henning voor de BGR in Hannover, heeft aangetoond dat de reactie optreedt bij temperaturen tussen 70-120 °C en 100 bar druk, condities die representatief zijn voor waterstofopslag in reservoirs (niet voor zoutcavernes, aangezien de temperaturen buiten bereik liggen), en met snelheden die relevant zijn in relatie tot de tijdschaal van opslag (decennia; Alpermann en Ostertag-Henning, 2020). In dit project hebben we dit eerdere onderzoek aangevuld met resultaten van experimenten bij omstandigheden die representatief zijn voor waterstofopslag in reservoirs.

De resultaten uit dit project bevestigen dat hematiet reageert met waterstof bij temperaturen van 60-120 °C (en hoger) en drukken van 50-200 bar, omstandigheden die typisch zijn voor gasvelden in de Nederlandse ondergrond (op diepten variërend van 2000-4000 m). Temperatuur heeft een sterke invloed op de reactiesnelheid. Bij temperaturen van 90 °C en hoger, werd (bijna) al het hematiet binnen 7 dagen omgezet in magnetiet. De aanwezigheid van water in het systeem bleek de hoeveelheid en snelheid van omzetting te verlagen. Omdat in gasvelden (bijna) altijd in meer of mindere mate water aanwezig is, zou dit het risico van omzetting verkleinen. Ons werk, evenals recent werk zoals hierboven genoemd, benadrukt dat de reductie van hematiet in aanwezigheid van waterstof (en water) complex is, complexer dan aanvankelijk gedacht. Ons fundamenteel begrip van deze reactie moet verbeterd worden. Aanvullend experimenteel onderzoek is nodig om een

completer dataset te verkrijgen. Die data kunnen gebruikt worden om een vergelijking van de reactie kinetiek te ontwikkelen, vergelijkbaar met wat in dit project is gedaan voor pyriet. Zo'n vergelijking kan gebruikt worden in geochemische modellen om te kunnen voorspellen hoeveel verlies van waterstof er optreedt bij opslag van waterstof in een specifiek opslagreservoir (gasveld of zoutcaverne).

Microbiologische reacties met waterstof

Het onderzoek in werkpakket B richtte zich op de effecten van microbiële activiteit bij de opslag van waterstof in de ondergrond, waarvoor vloeistofmonsters van vier locaties beschikbaar werden gesteld en gedeeld door de partners: een zoutcaverne in Zuidwending, een zoutcaverne in Etzel (Duitsland) en twee gasvelden in Nederland. Tijdens de eerste fase van het onderzoek werd aangetoond dat er in de monsters van Zuidwending microbiële activiteit aanwezig was, om specifiek te zijn sulfaatreductie, waarbij waterstof werd geconsumeerd door bacteriën. De productie van H₂S was het hoogst bij lagere temperaturen, met een piek bij 35 °C. In de monsters uit de gasvelden werd aanvankelijk enige activiteit waargenomen, maar na langere opslagperioden was er geen activiteit meer. Dit suggereert dat langdurige opslag een negatieve invloed kan hebben op de levensvatbaarheid van micro-organismen uit de diepe ondergrond.

In de tweede onderzoeksfase, waarbij de Zuidwending-monsters in hoge-drukreactoren werden geïncubeerd, werd geen microbiële activiteit meer gedetecteerd. Ondanks de gunstige condities zoals waterstofdruk en temperatuur, was er geen productie van acetaat, methaan of zwavelwaterstof, wat waarschijnlijk te wijten is aan de invloed van de langdurige opslag vóór incubatie. In de monsters van de zoutcaverne in Etzel werd tijdens het hele onderzoek geen activiteit waargenomen. Na overleg met onze partners bleek dat dit waarschijnlijk te wijten was aan problemen tijdens het bemonsteren, wat het belang van zorgvuldige monsternamen om nauwkeurige resultaten te verkrijgen benadrukt.

De bevindingen van dit onderzoek onderstrepen hoe belangrijk het is om microbiële processen goed te beheersen bij ondergrondse waterstofopslag. Het project heeft aangetoond dat micro-organismen waterstof kunnen omzetten in schadelijke stoffen, zoals H₂S. Het benadrukt de noodzaak van verbeterde methoden voor bemonstering en opslag van monsters, en onderstreept het belang van onderzoek naar effecten van microbiële activiteit bij de opslag van waterstof in de ondergrond.

Beschrijving van de bijdrage van het project aan de doelstellingen van de regeling

In dit project is kennis ontwikkeld over geochemische en microbiologische reacties van waterstof met gesteenten, vloeistoffen en microbacteriën in gasvelden en zoutcavernes in de ondergrond. Deze kennis is nodig om de technische haalbaarheid van deze vorm van opslag vast te stellen, en om de onzekerheid, risico's en kosten van ondergrondse waterstofopslag te verlagen. Toepassing van deze kennis, en de concrete resultaten van het project, helpen om een veilige, kostenefficiënte en robuuste ontwikkeling van ondergrondse waterstofopslag mogelijk te maken. De concrete projectresultaten bestaan uit:

- Datasets van geochemische experimenten waarin pyriet en hematiet zijn blootgesteld aan waterstof waarmee reactiesnelheden kunnen worden berekend voor reacties van waterstof met pyriet en hematiet. Op basis hiervan kunnen vergelijkingen worden opgesteld die de reacties procesmatig beschrijven.
- Een reactievergelijking voor de omzetting van pyriet in pyrrhotiet waarbij H₂S wordt gevormd die kan worden gebruikt in modellen om te kunnen voorspellen hoeveel verlies van

waterstof er optreedt bij opslag in een reservoir afhankelijk van o.a. temperatuur en druk, en hoeveel H₂S daarbij door de tijd heen ontstaat.

- Data van microbiologische incubatie experimenten die inzicht geven in de leefcondities van de relevante microbacteriële groepen (sulfaatreducerende bacteriën, methanogenen, en acetogenen) en de samenstelling (DNA, RNA) van de afgeleide microbacteriële consortia.
- Experimentele opstellingen, meettechnieken en procedures voor onderzoek naar de effecten van geochemische en microbiologische reacties tijdens waterstofopslag in reservoirs en zoutcavernes.

De bevindingen van dit onderzoek onderstrepen hoe belangrijk het is om geochemische en microbiële processen goed te beheersen bij ondergrondse waterstofopslag, en benadrukken dat verbeterde procedures nodig zijn voor monsternamen in zoutcavernes en gasvelden. Het project heeft aangetoond dat geochemische en microbiologische reacties met waterstof onder bepaalde condities mogelijk zijn, en dat daarbij schadelijke stoffen kunnen ontstaan, zoals H₂S. De hierboven genoemde projectresultaten kunnen worden gebruikt door Nederlandse bedrijven om modellen te kalibreren die gebruikt worden om mogelijke effecten te voorspellen in locatie-specifieke haalbaarheids- en ontwerpstudies voor de realisatie van veilige, robuuste en betaalbare ondergrondse waterstofopslag. De tijdige beschikbaarheid van waterstofopslagcapaciteit is essentieel voor de ontwikkeling van de waterstofwaardeketen in Nederland, en in dat licht bezien draagt het HyStoreReact wezenlijk bij aan het economisch perspectief van Nederlandse bedrijven die in die keten actief willen zijn. Bovendien heeft het onderzoek bijgedragen aan de opbouw van nieuwe kennis en infrastructuur in Nederland, wat de basis legt voor verder onderzoek naar geochemische en microbiële reactiviteit in dergelijke omgevingen.

Spin-off

In Taak 5 van het HyTROS onderzoeksproject (onder de paraplu van Groenvermogen) dat zich richt op (door)ontwikkeling van technologieën voor grootschalige opslag, zullen de hier ontwikkelde kennis, inzichten en opstellingen de basis vormen voor verder onderzoek naar effecten van geochemische en microbiologische reacties tijdens waterstofopslag in gasvelden en zoutcavernes. Dit (vervolg)onderzoek richt zich o.a. op de invloed van waterstofconcentratie en nutriënt beschikbaarheid op microbiologische reacties, ontwikkeling van een vergelijking voor de reactie kinetiek van hematiet reductie onder waterstofdruk, en de mogelijke effecten van reacties van waterstof met en op anhydriet. Met als doel om veilige en efficiënte waterstofopslag te waarborgen. Alle partners van het HyStoreReact project zijn ook partner in HyTROS, en zullen bij deze vervolgvactiteiten betrokken zijn, wat exploitatie van (en voortbouwen op) de reeds behaalde resultaten mogelijk maakt.

Referenties

Truche, Laurent, Gilles Berger, Christine Destrigneville, Damien Guillaume, en Eric Giffaut, 2010. "Kinetics of Pyrite to Pyrrhotite Reduction by Hydrogen in Calcite Buffered Solutions between 90 and 180°C: Implications for Nuclear Waste Disposal." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (10): 2894-2914.

Truche, Laurent, Marie Camille Jodin-Caumon, Catherine Lerouge, Gilles Berger, Régine Mosser-Ruck, Eric Giffaut, en Nicolas Michau, 2013. "Sulphide Mineral Reactions in Clay-Rich Rock Induced by High Hydrogen Pressure. Application to Disturbed or Natural Settings up to 250°C and 30bar." *Chemical Geology* 351 (August): 217-28.

Alpermann, T., en C. Ostertag-Henning, 2020. "Kinetics of the abiotic oxidation of hydrogen by hematite at subsurface storage conditions." *Goldschmitt 2020 abstract*.