

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
FÖLDRAJZ- ÉS FÖLDTUDOMÁNYI INTÉZET
KÖZETTANI- ÉS GEOKÉMIAI TANSZÉK
LITOSZFÉRA FLUIDUM KUTATÓ LABORATÓRIUM

Kvarc viselkedése sziliciklasztos rezervoárközetekben hidrogéntárolás szempontjából

TDK dolgozat

Horváth Laura

geológus M.Sc.

Témavezető:

Falus György, Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága

Konzulensek:

Gelencsér Orsolya, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, FFI, TTK, ELTE

Szabó Csaba, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, FFI, TTK, ELTE



Budapest, 2024

Tartalomjegyzék

Absztrakt	3
1. Bevezetés, célkitűzés.....	4
2. Irodalmi háttér	6
3. Módszertan	8
3.1. Műszeres anyagvizsgálati módszerek	8
3.1.1. A minta előkészítése.....	8
3.1.2. Polarizációs mikroszkópia.....	9
3.1.3. Pásztázó elektronmikroszkópia	9
3.1.4. Raman mikrospektroszkópia	9
3.1.5. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES).....	9
3.2. Laboratóriumi kísérletek	10
3.2.1. Kísérleti módszertan.....	10
3.2.2. Geokémiai modellezés	11
4. Eredmények.....	13
4.2. Kvarc vizsgálatának eredményei.....	13
4.3. Kísérleti oldatminták eredményei	14
5.3. Geokémiai modellezés	17
5. Diskusszió.....	18
6. Konklúzió	21
7. A kutatás távlati lehetőségei.....	22
8. Köszönetnyilvánítás	22
Irodalomjegyzék.....	23
Mellékletek.....	27

Absztrakt

A felszín alatti hidrogéntárolás kiemelkedő fontosságú lehetőség a zöld átmenet - azaz a fenntartható energiaforrásokra való áttérés - megvalósításában. A nap- és szélenergia - mint a megújuló források domináns hazai képviselői - időszakos és időjárásfüggő energiatermelést biztosítanak, amely nem mindig esik egybe a fogyasztási csúcsokkal és minimumokkal. A hidrogén gáz geológiai formációkban történő tárolása lehetővé teszi az energiatermelés és fogyasztás kiegyenlítését, azaz a termelési többlet tárolását és későbbi visszajuttatását a hálózatba, amikor az energiaigény nagyobb, ezáltal folyamatos energiaellátást biztosítva. Az elmúlt évtizedben ugyan több, a hidrogén gáz-víz-közet rendszer kölcsönhatását vizsgáló geokémiai tanulmány jelent meg, azonban sok kérdés még megválaszolatlan. Kutatásomban a sziliciklasztos rezervoár közetek egyik fő alkotójának, a kvarcnak hidrogén gázzal való kölcsönhatását tanulmányozom kísérleti úton és geokémiai modellezéssel.

Az ún. statikus („áztatásos”) kísérletek során nagy tisztaságú kvarcot használtam, amelyet 63-250 μm szemcseméret tartományra porítottam, majd szitáltam. Ebből 2 g mennyiséget és 70 ml desztillált vizet kevertem össze a reaktoredényben a kísérletekhez. A kísérleteket különböző nyomáson (50-100 bar) és hőmérsékleten (80-100 °C) végeztem, amely körülmények megfeleltethetők a hidrogéntárolás várható nyomás- és hőmérséklet-tartományának. A 72 órán át tartó kísérletek során mintavétellel követtem az oldat kémiai összetételének változását. Az oldatminták vizsgálata ICP-OES eljárással valósult meg. A geokémiai modellezéshez a PHREEQC szoftvert használtam. A referencia kísérletek nitrogén gázzal történtek azonos nyomás és hőmérséklet körülmények mellett és a kapott adatokat összehasonlítottam a hidrogénes kísérletek eredményével.

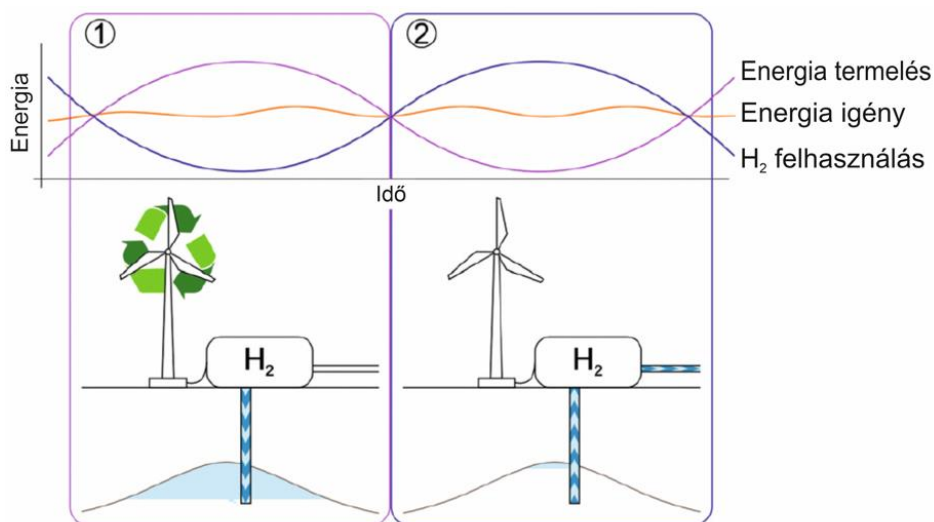
A kvarc-víz-hidrogén (/referenciagáz) rendszer viselkedését vizsgáló különböző nyomás és hőmérsékleti feltételek között végzett kísérletek alapján megállapítható, hogy a nagy nyomású hidrogén gáz nincs jelentős hatással a kvarc oldódására. A kísérletek eredményei összhangban vannak a kísérleti körülmények bemeneti paramétereivel (pH, T, p, fajlagos felület) megalkotott geokémiai modellel, amely hozzájárulhat az összetettebb, dinamikus rezervoár léptékű geokémiai modellek fejlesztéséhez.

Jelen munka a Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24 kódszámú Egyetemi Kiválósági Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

1. Bevezetés, célkitűzés

A mai társadalom szereplői számára egyre világosabbá válik, hogy a klímaváltozás az egyik legégetőbb globális probléma, amely megoldásra vár. Nagy nemzetközi szervezetek újabb és újabb célokat fogalmaznak meg e nehézség feloldására. Ilyen például az European Green Deal (Európai Zöld Megállapodás), ami az úgynevezett „zöld átmenet” koncepcióját foglalja magába. Célja az európai energiagazdaság klímasemlegessé válása 2050-re az antropogén széndioxid kibocsátás csökkentésével, és a megújuló energiaforrások energiamixben való részesedésének növelésével. Azonban ennek elérésére komoly változtatások szükségesek mind gazdaságilag, mind infrastrukturálisan.

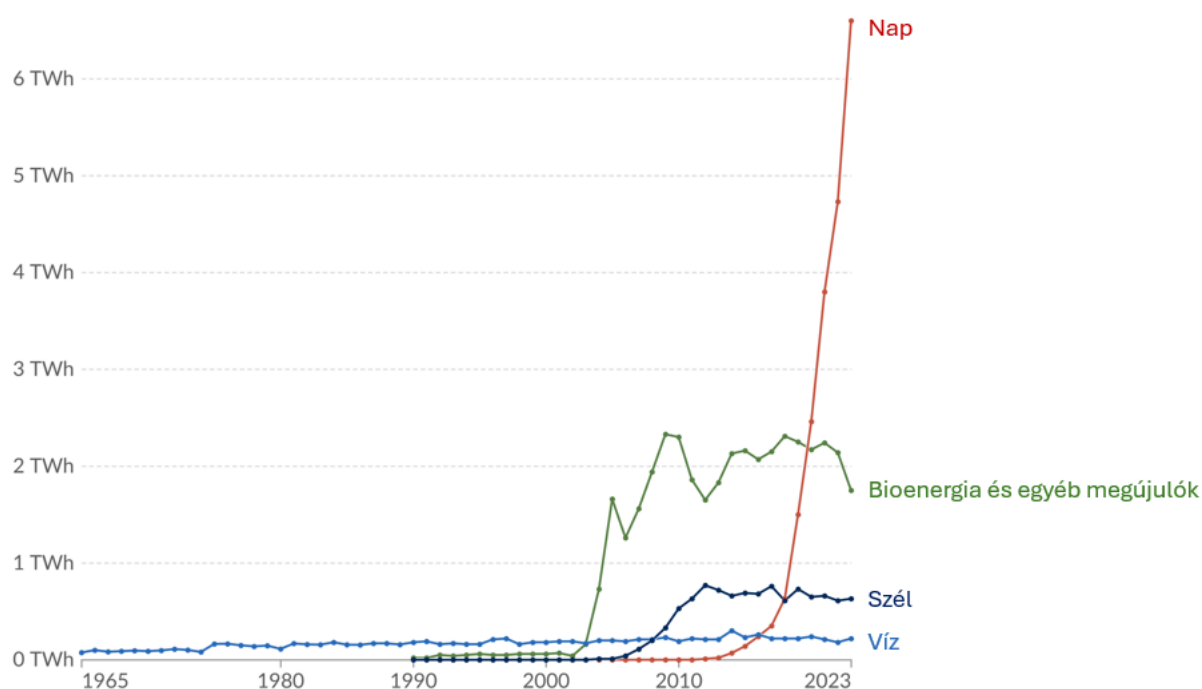
Az energiaszektor legnagyobb kihívása napjainkban a megújuló energiaforrások – nap- és szélenergia – időszakosan megtermelt nagy mennyiségű energiájának eltárolása, majd felhasználása a kisebb termelésű időszakokban (Guo et al., 2024). További probléma, hogy az időszakosan termelő kapacitások hátrányosan befolyásolhatják az atomerőművek - mint alaperőművek - működtetését, amelyek termelésének sűrű változtatása negatív hatással van az élettartamukra (Bicer & Dincer, 2017). Ezen nehézség áthidalására, az energiatermelés kiegyenlítésére a ‘power-to-gas’ koncepció tűnik megoldásnak, ami a feleslegben megtermelt energia gázzá (hidrogénné vagy metánná) történő alakítását jelenti (1. ábra, Lehner et al., 2014). Az így előállított energiahordozó gáznak azonban hatalmas térigénye van (atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten 1 kg hidrogén gáz 11 m³ teret foglal el (Tarkowski, 2019)), ennél fogva tárolására a leghatékonyabb módszert a felszín alatti porózus térrész jelenti. Ezáltal



1. ábra: Az időszakos energiatermelés és a folytonos energiaigény problémájára megoldásul szolgáló felszínalatti hidrogén gáz tárolás (Heinemann et al., 2021).

a hidrogén gáz - mint energiavektor - stratégiai fontosságú tényezővé válik a fenntartható jövő felé vezető úton (Heinemann et al., 2021; Pfeiffer & Bauer, 2015).

Globálisan a megújulókból származó energiatermelés egyre csak növekszik, de az energia tároláshoz, így pl. a hidrogéntároláshoz szükséges infrastruktúra nem tart lépést a termeléssel. Az elmúlt évtized során a Magyarország naperőműveivel megtermelt energia mennyisége 2023-ra elérte a 6 TWh mennyiséget (2. ábra), és a következő évtizedben ez az érték megduplázódhat (NECP, 2024). Ilyen mennyiségű időszakos energiatermelés kiegyenlítésére jogosan merül fel az energia nagy léptékű és hosszú távú eltárolásának igénye. Magyarország ebből a szempontból kedvező helyzetben van, mind földtani adottsága, mind infrastrukturális fejlettsége következtében. Ezt is mutatja, hogy a közelmúltban zárult egy, a témával foglalkozó hazai projekt a Magyar Földgáztároló Zrt. által felügyelt Akvamarin projekt Kardoskúton (Farkas et al., 2024).



2. ábra: Magyarország megújuló energiaforrásaiból származó energiatermelése forrás szerint. (Ember, 2024).

Gazdasági szempontból a hidrogéntárolási technológiák fejlesztése és elterjedése új iparágakat hozhat létre (pl. hidrogén infrastruktúra és logisztika, hidrogén monitorozás és biztonságtechnika), miközben elősegíti az energiaellátás biztonságát és stabilitását. Tudományos szempontból új kérdések tárházát veti fel, mint például a hidrogén gáz reakciója a befogadó közzel, és az esetleges reakciók mentén bekövetkező változások, mind a gáz

minőségében és mennyiségében, mind pedig a kőzet összetételét és mechanikai tulajdonságait figyelembe véve. A felszín alatti gáztárolás az alábbi térszínekben történhet: kimerült olaj- és gázmezők porózus kőzeteiben, mélyen fekvő sós vizet rétegekben, és sókavernákban (Tarkowski, 2019). A felsoroltak közül a leggyakoribb típus, amelyben a hidrogéntárolás felmerülhet a sziliciklasztos üledékes kőzet, amely globálisan a leggyakoribb rezervoárkőzete a szénhidrogéneknek. A felszín alatti hidrogén gáz tárolás nyomás és hőmérséklet értékei nem haladják meg az 500 bar-t és 150 °C-ot (Heinemann et al., 2021). Dolgozatom témája a sziliciklasztos rezervoárkőzetek egyik fő alkotójának, a kvarcnak a tanulmányozása hidrogéntárolás szempontjából. A dolgozat célja, a kőzet-víz-gáz rendszerben végbemenő komplex reakciók egyikének, a kvarc és a hidrogén gáz reakciójának a jobb megértése vizes közegben, laborkísérletek és geokémiai modellezés segítségével.

2. Irodalmi háttér

A felszín alatti gáztárolás koncepciója energiatárolás céljából nem új a Földön: történelme egészen a 20. század elejéig nyúlik vissza, amikor Ontarióban (Kanada) egy részlegesen kimerült földgázmezőben először földgázt tároltak (Foh et al., 1979). Azóta ez egy elterjedt és gazdaságos módszer az energiatárolásra bizonyos országokban, köztük például Magyarországon is (Megyery et al., 2000). Azonban az 1970-es évek olajválsága energiastratégiai szempontból átgondolásra készítette a felelős szakembereket: ekkor vetődött fel először a felszín alatti hidrogéntárolás, a megtermelt energia tárolásának megoldásaként (Foh et al., 1979). Ez a koncepció aztán a modern, egyre nagyobb energiaigényű globális gazdaságban ismét az érdeklődés homlokterébe került. A következőkben a felszín alatti hidrogéntárolásról szerzett, geológiai releváns információt összegeztem a potenciális rezervoárkőzetek szempontjából, figyelembe véve a legfőbb kockázatot: vajon reagál-e a hidrogén gáz a kőzettel, és ha igen, milyen következményei vannak? Ezenfelül a felszín alatti térrésznek számtalan elvárásnak kell megfelelnie a tárolás céljától, időtartamától függően. Míg a dinamikus, folyamatos letárolás és kivétel igényeinek kielégítéséhez a sókavernák alkalmasak, amiknek tárolási kapacitása GWh-ban mérhető, addig a hosszabb idejű, nagy léptékű, TWh-ás léptékű tárolásra a kimerült olaj- és gázmezők perspektivikusak (Zivar et al., 2021; Hassanpouryouzband et al., 2022; Cavanagh et al., 2023). Ipari mennyiségű hidrogén gáz tárolásra úttörő példákat láthatunk a Föld számos részén. A legismertebb, már viszonylag előrehaladottabb állapotban lévő projekt a szomszédunkban található, ausztriai RAG Ltd. Underground Sun Storage projektje (Cavanagh et al., 2023). Magyarországon a Magyar

Földgáztároló Zrt. (MFGT) közreműködésével, Európai Unió programok (HyUSPRe, EUH2Stars) keretén belül idéntől indul a felszín alatti tárolás kísérleti szakasza, amely a Kardoskúton található MFGT telepen veszi kezdetét (www.mfgt.hu).

Geológiai szempontból legalkalmasabbnak (és leggazdaságosabbnak) egyelőre a kimerült olaj- és gáztelepekben való tárolás tűnik (Emmel et al., 2023). A kimerült gáztelepek előnyösebbek a kimerült olajtelepeknél, mivel feltételezhető az olajtelepekben megmaradó reziduális szervesanyag biológiai és kémiai reakciója a hidrogén gázzal (Emmel et al., 2023). A kimerült gáztelepek más szempontból is kecsegtetők: ismert a gáztermelés miatt a kőzetmechanikai tulajdonságuk, a porozitás és permeabilitás, a kőzet reakciója a nyomásváltozásra, és kiépített a gáztermeléshez szükséges infrastruktúra is (Crotogino et al., 2018). Ezeket a rezervoárokat jellemzően homokkővek építik fel, amelynek szénhidrogénföldtani helyzete már ismert, adott a gázfelhalmozódás ténye, valamint elérhető információ a csapdászervezetről és a zárókőzetről (Heinemann et al., 2021). Azonban fontos hangsúlyozni, hogy a kőzet, ami szivárgásmentes csapdát jelentett a metánnak, az a lényegesen kisebb méretű, kis viszkozitású, illékony hidrogén gáz molekulára már nem feltétlen releváns. Hidrogén gázra nézve a leghatékonyabb fedőkőzetek a kis permeabilitású, repedésmentes kőzetek bizonyulnak, amelyre természetes analógia például Bourakébougou (Mali), ahol dolerit telérek biztosítják a záró réteget (Prinzhofer et al., 2018).

Egy kőzet alkalmassága hidrogén gáz tárolására számos geológiai kritériumtól függ, amelyek közül a kőzetalkotó a pórusterben fellépő ásvány-víz-gáz reakciókra fordítottam kiemelt figyelmet a TDK dolgozatban. A kőzetalkotó ásványoknak a nagy nyomású hidrogén gázzal szemben kémiailag semlegesnek kell viselkednie, a hidrogén gáz mennyiségének és minőségének, továbbá a rezervoár kőzet mechanikai tulajdonságainak megőrzése érdekében. Az elmúlt évtizedben több publikáció és projekt keretében vizsgálták kőzetek és kőzetalkotó ásványok nagy nyomású hidrogén gázzal történt reakcióját. A kutatásoknak két fő iránya van: 1/ a drágább, de megbízhatóbb laboratóriumi kísérletek és 2/ az olcsóbb, infrastruktúrát kevésbé igénylő, azonban térben és időben jelentősen kiterjeszthető geokémiai modellezés pl. PHREEQC és TOUGHREACT szoftverekkel.

Tudományos publikációk, amelyek nagy nyomású (~200 bar) és hőmérsékletű (~100 °C) kísérletek során kőzetek reakcióját vizsgálták hidrogén gázzal, arra jutottak, hogy nem mutatkozik kölcsönhatás a különböző kőzetalkotó ásványokkal (Bensing et al., 2024; Flesch et al., 2018; Hassanpouryouzband et al., 2022), vagy csak minimális, geológiai skálán jelentéktelen oldódás tapasztalható (Al-Yaseri et al., 2023; Yekta et al., 2018). Azonban nem

egy tanulmány arra a következtetésre jutott, hogy a geokémiai modellek nem megbízhatók nagynyomású hidrogénnel végzett scenáriók esetén és korrigálásra szorulnak (Gelencsér et al., 2023; Vialle & Wolff-Boenisch, 2024). Például karbonátok reakciója esetén számottevő mértékű karbonát oldódást (Bo et al., 2021; Gelencsér et al., 2023), és metán képződést (Zeng et al., 2022) mutatnak a geokémiai modellek. A geokémiai adatrendszerek, amelyekkel a geokémiai modellező szoftverek dolgoznak, kísérleti adatok hiányában szűk nyomás-hőmérséklet-összetétel tartományban végzett kísérletek extrapolálásával létrehozott termodinamikai adatbázisokra építenek, amelyek azonban nem mindig pontosak. Ezek pontosításához elengedhetetlen megismerni külön-külön az egyes kőzetalkotó ásványok reakcióját hidrogén gázzal, kezdve a sziliciklasztos rezervoár kőzetek legjellemzőbb ásványaival: szilikátokkal (kvarc, földpátok, agyagásványok) és karbonátokkal, amelyek gyakran cement fázisként jelen vannak ilyen kőzetekben, továbbá egyéb általában előforduló járulékos ásványokkal, mint pl. szulfidokkal. Káliföldpát esetén Gelencsér és munkatársai (2024) szerint a hidrogén gáz enyhén növeli az ásvány oldhatóságát, így rezervoár körülmények között megemelkedett K és Na értékekre, valamint Al-tartalmú ásványkiválásokra lehet számítani a pórusterben. Kalcit esetén a már fentebb említett modellek által számolt oldódást és metánképződést a kísérleti módszerek cáfolták, ugyanis csak minimális kalcit oldódás volt megfigyelhető (Gelencsér et al., 2023). Pirit esetén a helyzet bonyolultabb, mivel hidrogén gáz hatására pirrittinná alakul, ami H_2S gáz képződésével társul (Spietz et al., 2022). Ez a folyamat a póruster méretének csökkenésével járhat, azonban a hidrogén gáz minőségének romlása jelentheti a legnagyobb problémát (Truche et al., 2010). Jelen TDK dolgozatban folytatva a kőzetalkotó ásványok vizsgálatát, kísérleti és geokémiai modellezés módszerével, a kvarc mint leggyakoribb kőzetalkotó ásvány reaktivitását vizsgáltam.

3. Módszertan

3.1. Műszeres anyagvizsgálati módszerek

3.1.1. A minta előkészítése

A kísérletekhez használt ásványt az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar (ELTE TTK) Természettudományi Múzeumában bejegyzett természetes kvarc kristály (BE40768) szolgáltatta. Az ásvány fizikai és kémiai tisztaságát a kísérletek előtt polarizációs mikroszkóppal, elektronmikroszkóppal, és Raman mikrospektroszkóppal vizsgáltam meg. Ezután a kristályt kalapáccsal kisebb darabokra törtem, majd achát mozsárban aprítottam tovább. Az így elkészült szemcséket szitasoron vizesen átszitáltam, kiszárítottam

szobahőmérsékleten, majd további szennyezőktől (pl: textil szálak) megtisztítottam csipesszel. A kísérletekben a 63-250 μm közötti frakciót használtam fel. A szemcsék egy részéből további elektronmikroszkópos elemzésre egyik oldalán polírozott vastag ($\sim 200\text{ }\mu\text{m}$) szemcsecsisolatot készítettem az ELTE Közöttani és Geokémiai Tanszék Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (LRG).

3.1.2. Polarizációs mikroszkópia

A szemcsék fizikai tisztaságát, zárványmentességét és felületének vizsgálatát az LRG laborjában egy Nikon Eclipse LV100 POL polarizációs mikroszkóppal végeztem el, valamint az erre szerelt Nikon CoolPix DS-Fi1 kamerával fotókat készítettem.

3.1.3. Pásztázó elektronmikroszkópia

A szemcsék kémiai összetételének meghatározásához a vékony, vezető szénréteggel bevont, polírozott szemcsecsisolatot használtam. A méréseket a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen működő, energiadiszipatív spektrométerrel felszerelt Hitachi TM4000Plus pásztázó elektronmikroszkópon végeztem. A vizsgálatok során 10 mm mintatávolság mellett, 15 keV gyorsítófeszültséget és 200 pA áramerősséget alkalmaztam. Az elemzések 100 másodperc időtartamig futottak. A mérések során az Si, Ti, Al, Fe, Na, K elemek lettek mérve. A mérések elvégzésében Kovács Dániel segédkezett.

3.1.4. Raman mikrospektroszkópia

A Raman mikrospektroszkópos vizsgálatokhoz az ELTE TTK Központi Kutató és Ipari Kapcsolatok Centrumában (KKIC) Raman-mikrospektroszkóp laboratóriumában található HORIBA JobinYvon LabRAM HR típusú eszközt használtam. A berendezés egy diszperzív elven működő, élszűrőket alkalmazó, nagy felbontású konfokális Raman-mikrospektrométer., egy Olympus BXFM mikroszkóppal összekapcsolva, zöld (532 nm), illetve piros (633 nm) lézerrel és Andor iDUS CCD típusú detektorral felszerelve. A mérésekhez 532 nm (Nd-YAG lézer gerjesztés) hullámhosszú forrást használtunk. A Raman-spektrumokat a 100 és 1300 cm^{-1} közötti spektrális tartományban vettük fel. Az elemzéshez az alábbi beállításokat alkalmaztuk: 600 rovatka/mm-es optikai rács, 200 μm konfokális tűlyuk, 100 $\times$ objektív, 8 másodperc adatgyűjtési idő, 2 $\times$ ismétlés. A spektrumok kiértékeléséhez LabSpec5 szoftvert alkalmaztam. A mérésben Dr. Spránitz Tamás segédkezett.

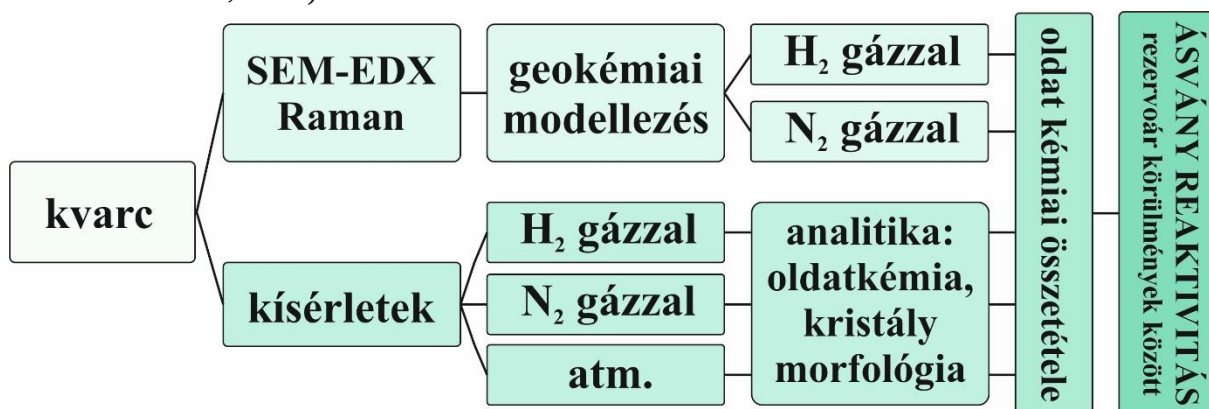
3.1.5. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES)

Az oldatminták elemzésére a Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatóság akkreditált laboratóriumában található HORIBA Jobin Yvon® ULTIMA 2C típusú induktív csatolású

plazma optikai emissziós spektrométert használtam. Ez a módszer a vízben oldott elemek meghatározására alkalmas. A kísérletek szempontjából legfontosabb elemek, a Si, Al, Na és Ti elemek koncentrációjának mérésére került sor. A mért koncentrációértékek mg/l-ben vannak megadva az oldatminták esetében. A mérések relatív hibája a mért elem koncentrációjától függ, így a mérések hibája az adott elem kimutatási határához közelebbi koncentrációjánál nagyobb (50%), míg nagyobb koncentrációjánál kisebb – 20%, vagy 10% (1. számú melléklet).

3.2. Laboratóriumi kísérletek

A hidrogén gáz-kvarc-desztillált víz kölcsönhatását különböző nyomás-, és hőmérsékletviszonyok között két különböző módszertan kombinálásával vizsgáltam Gelencsér et al. (2023) alapján (3. ábra). A statikus – áztatásos – kísérletek empirikus adatokat szolgáltatnak, míg a geokémiai modellek apró részletekbe, összetettebb reakciókba engednek bepillantani. A kísérletek nyomás és hőmérséklet értékei egy általános sziliciklasztos rezervoár közet nyomás és hőmérséklet viszonyainak megfelelően lettek kiválasztva (Yekta et al., 2018; Heinemann et al., 2021).



3. ábra: A dolgozatban leírt kísérletek és modellezés folyamatábrája, módosítva Gelencsér et al. 2023 alapján. atm. = szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson végzett kísérlet.

3.2.1. Kísérleti módszertan

A kísérletekhez az ELTE Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában található nagy nyomású és hőmérsékletű, 160 ml össztérfogatú Parr® reaktort használtam. A kísérletek során 2 g ásványt és 70 ml desztillált vizet helyeztem el a reaktorba, tehát a közet-víz arány minden kísérlet során 1:35 volt. A reaktoredényt már lezárt állapotában egy vákuumszivattyú segítségével kétszer egymás után „átöblítettük” 5,0 tisztaságú nitrogén gázzal. Ezt követte a reaktor nyomás alá helyezése 5,0 tisztaságú hidrogén gázzal és a felfűtése: a 100 bar kísérleteknél 80 bar-ig, az 50 bar kísérleteknél 30 bar, majd megtörtént a felfűtés a megfelelő hőmérsékletre (80 v. 100 °C), és a gáz utántöltése 100 vagy 50 bar-ig. A kísérletek időtartama

55, illetve 72-75 óra között változott. A kísérletek folyamatos kevertetés mellett (345 fordulat/perc fordulatszámmal) zajlottak a reaktorhoz kapcsolt, vezérelhető kevertető lapáttal. A geokémiai reakciók megfigyeléséhez a kísérletből 3 db (3, 24, illetve 72-75 óra elteltével), kb. 2 ml mennyiségű oldatmintát vettem le, amely mennyiség alapvetően nem befolyásolta az eredeti kőzet-víz arányt. Az oldatmintákat 5 ml stabilizáló oldatba (1 M-os HNO_3 oldat) juttatva hűtőben, 4 °C-on tároltam az ICP-OES mérésekig. A stabilizáló oldat és a kísérletből vett oldatminta tömegét egy 5 tizedesjegyig pontos félmikro, mérleg (Sartorius® R 180 D) segítségével megmértem és az adatokat rögzítettem. Minden kísérlet esetén megmértem a bemenő desztillált víz, illetve a kísérlet végén kijövő oldatminta pH-ját egy digitális pH mérővel (Hanna Instruments®). A különböző kísérleti összeállítások (EF-EP jelzésű sorozatok) adatai az 1. táblázatban láthatók.

A kísérleti edény háttér koncentrációjának megállapításához hidrogén gáz-desztillált víz rendszert vizsgáltam 105 °C, és 100 bar nyomáson (EF sorozat), továbbá a kvarc szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomás körülményeken történő oldódásának vizsgálatához is végeztem kísérletet (EI sorozat). A kísérletek megvalósításában Gelencsér Orsolya és Kővágó Ákos segédkeztek.

1. táblázat: A hidrogén és referencia gázzal futatott kísérletek sorozatszám (1. sor), nyomás (p) és hőmérséklet (T) értékei.

Sorozat	EF	EG	EI	EJ	EK	EL	EM	EN	EO	EP
Gáz	H ₂	H ₂	levegő	N ₂	N ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂
p (bar)	100	100	atm.	50	100	50	50	100	100	100
T (°C)	105	105	22	100	100	100	100	100	80	100
Dátum	2023.10. 02-04.	2023.11. 07-10.	2023.02. 13-16.	2023.03. 05-08.	2024.03. 18-21.	2024.04. 09-12.	2024.04. 22-25.	2024.10. 14-17.	2024.10. 21-24.	2024.11. 05-08.

3.2.2. Geokémiai modellezés

A geokémiai modellek elkészítéséhez a PHREEQC (3-as verzió) szoftvert (Parkhurst & Appelo, 2013) használtam, ami vizes közegben lejátszódó geokémiai reakciók modellezésére alkalmas, mind kinetikus, mind egyensúlyi esetekben. A geokémiai modellezés célja, hogy becslést kapjunk a hidrogén gáz injektálása után a rezervoár kőzetben végbemenő geokémiai és ásványtani változásokra. A kísérletekkel való összehasonlítás érdekében kinetikus modelleket hoztam létre, mivel nem feltételeztem egyensúlyt a rendszerben ilyen rövid időtartam alatt. A szoftverrel nyomon követhető a különböző fázisok viselkedése a hidrogén gáz-kőzet-víz rendszerben és hasonlóan a kísérletekhez, becsülhető vele az adott

időpillanatokra az oldat oldott anyag tartalom változása adott nyomás és hőmérséklet viszonyok között. A modellezési folyamat során a *phreeqc.dat* adatbázist használtam, továbbá a bemeneti paraméterek, mint nyomás, hőmérséklet, pH a kísérletekkel azonos volt. Ezek alapján illesztettem a kísérletekhez a modelleket. A fajlagos felület értékét irodalmi adatokból a szemcseméret alapján közelítettem. Az időközök beállításához a kísérletek átlagos mintavételi időpontjait vettem alapul.

A modellekhez a kísérletekben alkalmazott 1:35 ásvány-víz arányt módosítottam, mivel a program $\frac{mol}{kg\ H_2O}$ formában kezeli az ásványok mennyiségét. Ezért a modellekhez egy telített pórusterű, 100 %-ban kvarcból álló kőzetet képeztem le, az előbb említett ásvány-pórusvíz aránnyal. A számításhoz Szabó et al. (2017) egyenletét használtam:

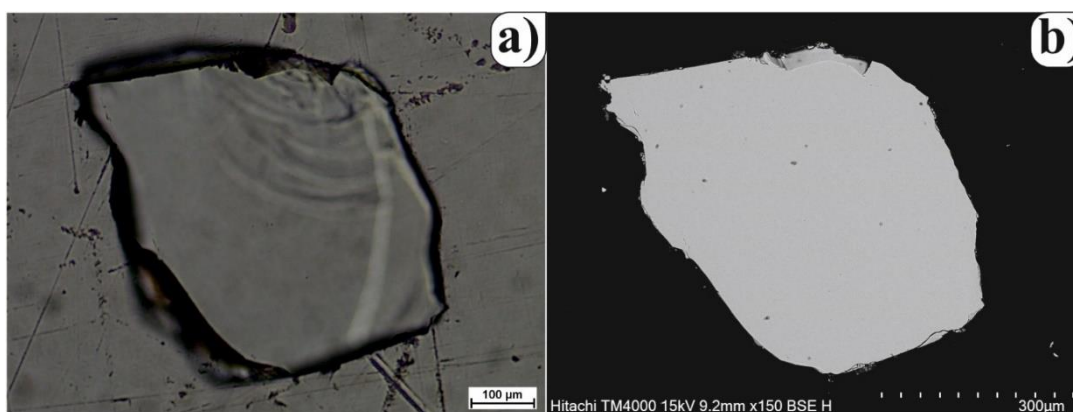
$$c_{\text{ásv}} \left[\frac{mol}{kg\ H_2O} \right] = \frac{10 \cdot \frac{m}{m} \%_{\text{ásv}} \cdot \frac{\rho_{\text{ásv}}}{\rho_{\text{víz}}} \cdot \frac{v/v\%_{\text{ásv}}}{v/v\%_{\text{víz}}}}{M_{\text{ásv}} \cdot v/v\%_{\text{víz}}}$$

ahol $c_{\text{ásv}}$ a kvarc koncentrációja $\frac{mol}{kg\ H_2O}$ alakban kifejezve, $\frac{m}{m} \%_{\text{ásv}}$ a kvarc tömegszázalékos megoszlása a rendszerben, $\frac{v/v\%_{\text{ásv}}}{v/v\%_{\text{víz}}}$ a kőzet-víz térfogatszázalékos megoszlása, $\rho_{\text{ásv}}$ a kvarc sűrűsége, és $M_{\text{ásv}}$ a kvarc moláris tömege. A számítás alapján a kvarc bemeneti mennyisége $1,26 \frac{mol}{kg\ H_2O}$ lett. A RATES panelben a kinetikus oldódási ráta paraméterek Palandri & Kharaka (2004) munkájából származnak, míg a PHASES adatok a *phreeqc.dat* adatbázisból. A különböző paraméterekkel futatott modellek bemeneti paraméterei a 3. melléklet táblázatában láthatók.

4. Eredmények

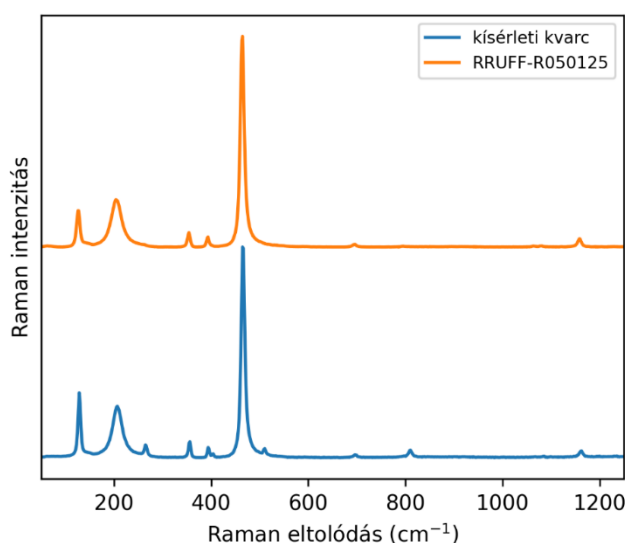
4.2. Kvarc vizsgálatának eredményei

A kísérletekhez használt szilárd fázis, azaz a kvarc kristály, a sztereomikroszkópos és polarizációs mikroszkópos vizsgálatok során kémiai tisztának, homogénnek és zárványmentesnek bizonyult (4a. és 4b. ábra). A SEM-EDS mérések eredményei 4 kvarc szemcse, összesen 12 mérésének átlagos összetételi elemzése azt mutatják, a kristályok 100%-ban SiO_2 -ből állnak, a többi mért elem mennyisége - oxidos formában kifejezve (TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O) - a műszer kimutatási határa alatt maradt.



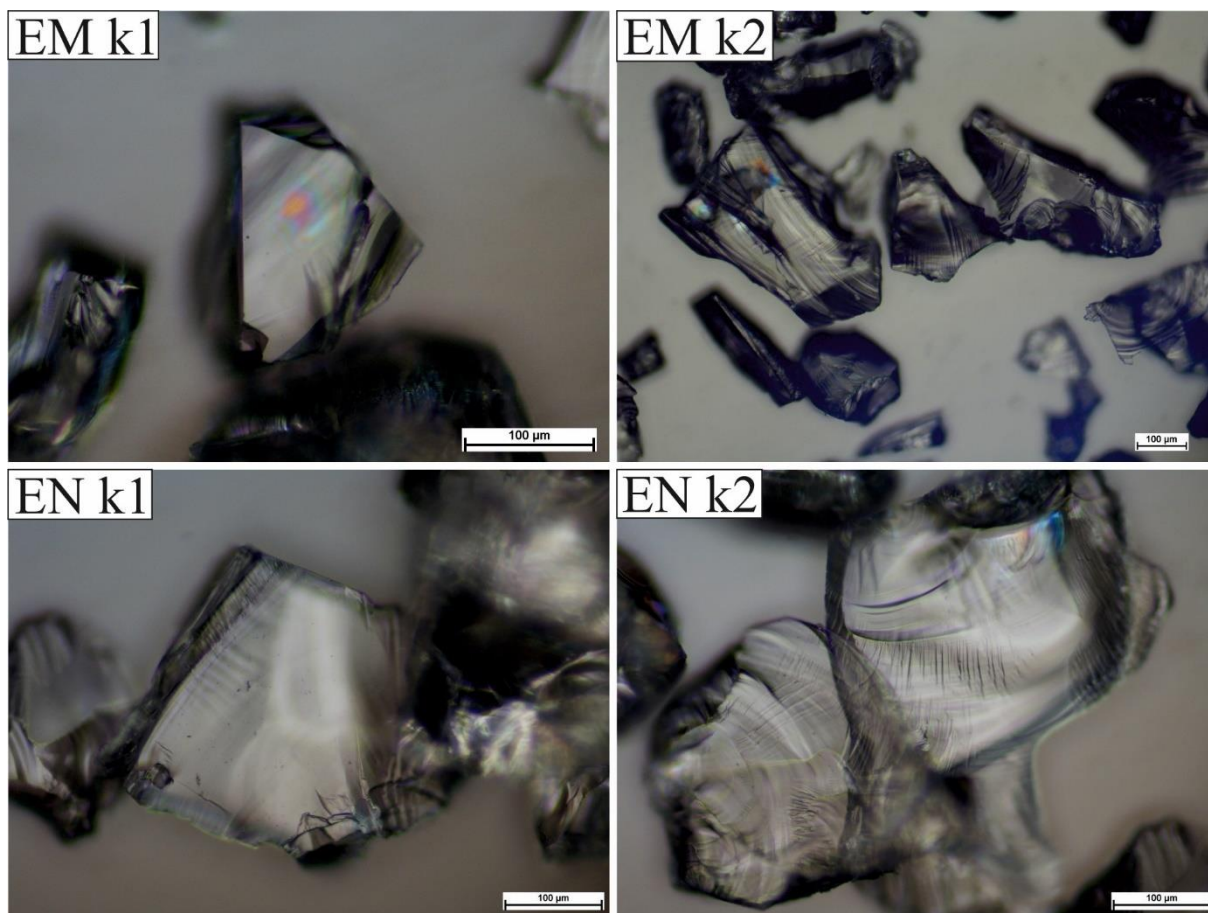
4. ábra: Kísérleti munkához használt kvarc szemcse optikai mikroszkópos képe. A csiszolt felületű kvarc szemcse homogén, fluidum és szilárd zárvány mentes (a). A kvarc szemcse visszaszórt elektronmikroszkópi képe (b).

A Raman mikrospektroszkópos vizsgálatok eredményei a 5. ábrán láthatók, összehasonlítva egy ismert, 100 %-ban SiO_2 -ből álló kvarc adataival (Lafuente et al., 2015). A minta fő Raman sávjai (465 cm^{-1} , 394 cm^{-1} , 356 cm^{-1} , 207 cm^{-1} , 129 cm^{-1}) megfelelnek az *RRUFF.info* adatbázisból (Lafuente et al., 2015) származó kvarc értékeivel.



5. ábra: A kísérletekhez felhasznált kvarc kristály (kék színű jel) és a *RRUFF.info* adatbázisból származó R050125 számú kvarc (narancs színű jel) Raman-spektruma.

A kísérletekből kikerülő kvarc szemcséket polarizációs mikroszkópban át- és ráeső fényben vizsgáltam. A szemcsék felszínén kiválást, elváltozást nem észleltem, alakjuk, áttetszőségük és zárványmertességük egyezik a kiindulási szemcsék tulajdonságaival (6. ábra).



6. ábra: Az EM sorozat kezelt kvarc szemcséi (fent), és az EN sorozat kezelt kvarc szemcséi (lent). A szemcséken ásványkiválás vagy felszíni elváltozás nem tapasztalható. Polarizációs mikroszkópi felvételek, ráeső fényben fotózva.

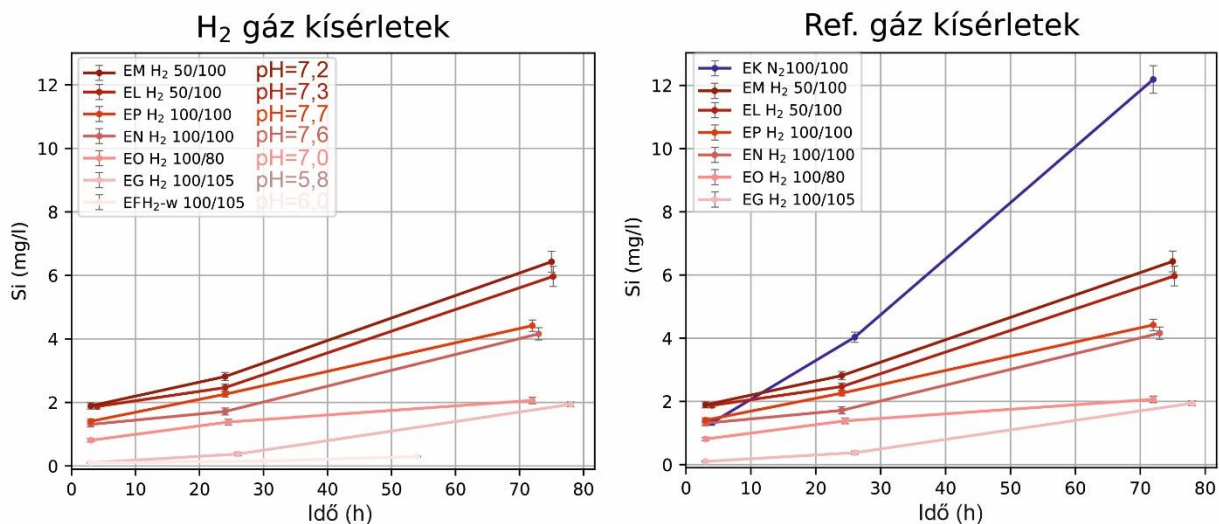
4.3. Kísérleti oldatminták eredményei

Az oldatminták eredményei mind a hidrogén kísérletek (7a. ábra, 3a. táblázat), mind pedig a referencia gázokkal végzett kísérletek során a következőképpen alakulnak (7b. ábra, 5b. táblázat). Az atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten, hidrogén gáz hozzáadása nélkül végzett, a kvarc egyszerű vízben oldódását célzó kísérletben (EI sorozat) az Si-tartalom kimutatási határ alatt maradt a teljes kísérlet folyamán. A hidrogén kísérletek közül a 100 bar, 100 °C körülményeken végzett kísérletek (EG, EN, EP sorozatok) esetén az első mintavétel után 1,3-1,4 mg/l, az utolsó mintavételnél pedig 2,3-4,7 mg/l oldott Si-t tartalmazott a rendszer. Az azonos körülményeken - nitrogén gázzal - végzett referencia kísérlet (EK sorozat) esetén 3 óra után 1,32 mg/l, míg a rendszer zárásakor 12,1 mg/l volt az Si-koncentráció értéke. Az 50 bar nyomáson, 100 °C hőmérsékleten lefutott hidrogén kísérletek (EL, EM sorozatok) esetén

az első mintavételkor 1,87-1,89 mg/l, az utolsó mintavételkor ~5,96-6,4 mg/l Si-tartalmat mutatnak. A 100 bar nyomáson, 80 °C hőmérsékleten végzett hidrogénes kísérletben az első mintavételkor 0,8 mg/l, míg az utolsó mintavételkor 2,06 mg/l oldott Si-tartalma volt a rendszernek. A kísérleti edény háttér oldott Si-koncentrációja az oldatban 100 bar nyomáson és 100 °C hőmérsékleten, kvarc nélkül lefuttatott kísérletben (EF sorozat) a 3. óra után 0,03 mg/l, a kísérlet végén pedig 0,29 mg/l volt. A további mért elemek, az Al, Ti és Na koncentrációit a 2. és 3. táblázat mutatja.

A kísérletek oldatmintáinak eredményeiből elsőre az látható, hogy kisebb nyomáson (EM, EL sorozat) nagyobb mértékű oldott Si-tartalom tapasztalható hidrogén gázzal, mint a nagyobb nyomásokon (EP, EN, EG sorozat). A referencia gázzal végzett kísérletekből az EK sorozatban nagyobb Si-koncentrációt tapasztaltam a második és utolsó mintavételkor, mint a hidrogén gázzal végzett kísérlet során.

A pH mérések eredményei a 2. és 3. táblázat pH oszlopában láthatók. A hidrogénes kísérletek esetén (a háttérrel leszámítva) a kezdeti pH 6,8 és 7,7 értékek közé esett, a pH növekedése átlagosan 1 volt. A nitrogénes kísérlet esetén a kezdeti pH 6 volt, a pH növekedésének értéke 0,6.



7. ábra: A a) hidrogén gázzal és b) referencia gázokkal folytatott kísérletsorozatok oldatmintáinak oldott Si-tartalma mg/l-ben kifejezve a kísérlet elindításától vett idő függvényében, feltüntetve a következő formában: sorozat jele – használt gáz – p/ T és pH érték a kísérlet indításakor.

2. táblázat: a) Hidrogén gázzal folytatott kísérletsorozatokról vett oldatminták és a stabilizáló oldat tömege (g). b) Az a) táblázatban feltüntetett oldatminták ICP-OES elemzéseinek az eredményei (mg/l).

Rövidítések: Ssz. = sorozat száma, idő = kísérlet elindításától eltelt idő (óra), p = nyomás (bar), T = hőmérséklet (°C), k. h. a. = kimutatási határ alatt, k = kezdeti, v = végső, ΔpH = pH változás a kísérlet során.

a) Hidrogén gáz kísérletek paraméterei					b) ICP-OES mérések eredményei				
Gáz, p/T	ID	Idő(h)	Stabilizáló oldat (g)	Minta (g)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Ti (mg/l)	Na (mg/l)	pH
H ₂ , 100/105 háttér	EF1	6,5	4,98719	2,06237	0,03	0,01	k,h,a,	k,h,a,	k: 6,01
	EF2	30	5,03081	4,965	0,15	0,12	k,h,a,	k,h,a,	v: 5,7
	EF3	54	5,2067	6,39281	0,30	0,00	k,h,a,	k,h,a,	ΔpH=
	EF4	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	-0,31
H ₂ , 100/105	EG1	3	4,94215	0,79772	k.h.a.	0,01	0,03	0,66	k: 5.8
	EG2	26	4,96457	1,45909	0,38	k.h.a.	0,02	0,17	v: 6.8
	EG3	78	5,11228	1,23667	1,94	k.h.a.	0,02	0,21	ΔpH=1
	EG4	78,5	5,2236	2,72774	2,31	k.h.a.	0,01	0,16	
	EG5	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	0,00	k.h.a.	
H ₂ , 100/100	EN1	3	5,04314	3,29886	1,31	0,39	0,75	0,00	k: 7.66
	EN2	24	5,00156	3,69417	1,72	0,11	0,40	0,00	v: 8.02
	EN3	73	5,02493	4,34887	4,16	0,07	0,24	0,00	ΔpH= 0.36
	EN4	73,5	5,0606	2,89887	4,37	0,07	0,08	0,00	
	EN5	deszt.víz			k.h.a.	0,00	0,01	0,00	
H ₂ , 100/100	EP1	3	5,00843	2,83401	1,41	0,49	0,17	0,00	k: 7.73
	EP2	24	5,09287	1,72003	2,26	0,30	0,35	0,01	v: 8.88
	EP3	72	5,04769	3,50367	4,42	0,26	0,06	0,00	ΔpH= 1.15
	EP4	72,5	5,00986	2,6018	4,77	0,11	0,04	0,00	
	EP5	deszt.víz			k.h.a.	0,00	0,00	k.h.a.	
H ₂ , 100/80	EO1	3	5,07499	3,97665	0,81	0,07	0,21	0,00	k: 7.09
	EO2	24,5	5,06404	3,91718	1,38	0,06	0,36	0,00	v: 8.52
	EO3	72	5,02311	2,58521	2,07	0,14	0,11	0,00	ΔpH= 1.43
	EO4	72,5	5,01333	2,33253	2,24	0,06	0,10	0,00	
	EO5	deszt.víz			k.h.a.	0,00	k.h.a.	k.h.a.	
H ₂ , 50/100	EL1	4	5,13558	3,88104	1,88	0,02	0,16	0,00	k: 7.3
	EL2	24	5,01677	4,3773	2,47	0,02	0,07	0,00	v: 7.9
	EL3	75,25	4,99638	5,62032	5,97	0,05	0,15	0,00	ΔpH= 1.2
	EL4	76	4,8945	2,41373	6,48	0,05	0,15	0,00	
	EL5	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	0,00	
H ₂ , 50/100	EM1	3	5,14284	5,45411	1,89	0,41	0,00	0,10	k: 7.20
	EM2	24	5,11958	4,25101	2,82	0,08	0,00	k.h.a.	v: 8.01
	EM3	75	4,97195	5,21108	6,43	0,14	0,00	k.h.a.	ΔpH= 0.81
	EM4	75,5	4,97336	2,97293	7,28	0,02	0,00	k.h.a.	
	EM5	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	0,00	k.h.a.	

3. táblázat: a) Referencia gázokkal folytatott kísérletsorozatokról vett minták, és a stabilizáló oldat tömege (g). b) Az a) táblázatban feltüntetett oldatminták ICP-OES elemzéseinek az eredményei (mg/l).

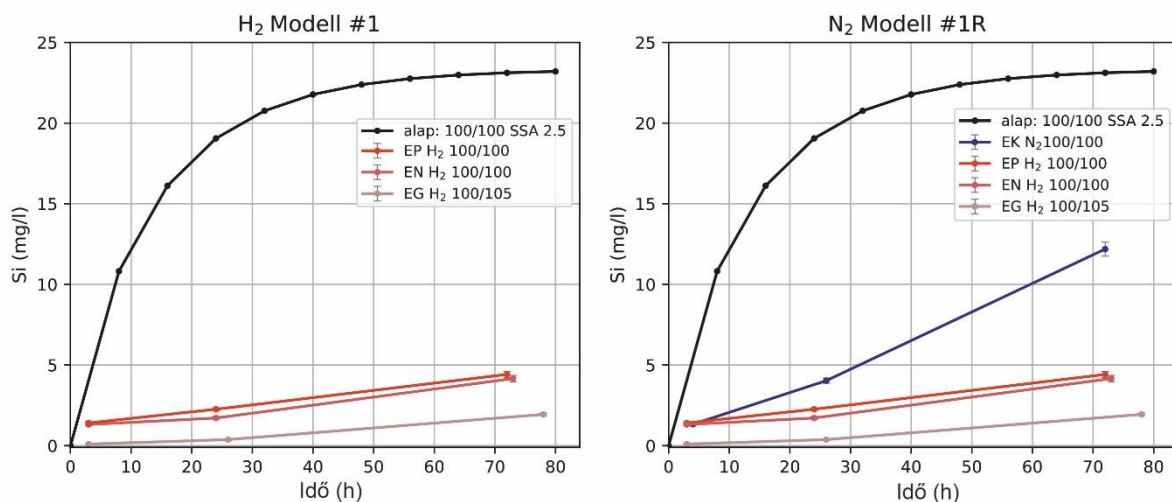
Rövidítések: Ssz. = sorozat száma, Idő = kísérlet elindításától eltelt idő (óra), p = nyomás (bar), T = hőmérséklet (°C), k. h. a. = kimutatási határ alatt, k = kezdeti, v = végső, ΔpH = pH változás a kísérlet során.

a) Referencia gáz kísérletek paraméterei					b) ICP-OES mérések eredményei				
Gáz, p/T	ID	Idő (h)	Stabilizáló oldat (g)	Minta (g)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Ti (mg/l)	Na (mg/l)	pH
levegő, atm/22	EI1	3	5,4081	2,0785	k.h.a.	k.h.a.	0,03	0,00	k: 6.20
	EI2	24	5,1564	2,021	k.h.a.	k.h.a.	0,06	0,00	v: 6.57
	EI3	77	5,1223	2,1311	k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	0,00	ΔpH= 0.37
	EI4	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	
N ₂ , 50/100	EJ1	3	5,2215	1,84412	0,04	k.h.a.	k.h.a.	0,02	k: 7.12
	EJ2	24	5,26247	0,95985	4,68	k.h.a.	0,36	0,00	ΔpH= -0.32
	EJ3	73	4,9804	4,04303	0,47	k.h.a.	0,02	0,01	
	EJ4	73,5	4,9922	2,301	5,45	k.h.a.	0,06	0,01	
	EJ5	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	0,00	
N ₂ , 100/100	EK1	4	4,97455	2,05825	1,33	0,02	0,23	0,00	k: 6.01
	EK2	26	5,40167	3,59004	4,03	0,02	0,19	0,00	ΔpH= 0.66
	EK3	72	5,26278	2,91003	12,19	0,02	0,29	0,00	
	EK4	72,5	5,40589	2,63264	12,15	0,02	0,03	0,00	
	EK5	deszt.víz			k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	k.h.a.	

5.3. Geokémiai modellezés

A geokémiai modellezés során kiindulásnak egy alapbeállítású (módosítás nélküli) modellt (Modell #1) futtatam le, 100 °C-100 bar H₂ körülményeken, semleges pH értékű desztillált vízben, a kvarcra vonatkozó alapbeállításokkal, és 2,5 m²/g fajlagos felülettel (SSA). A modell 80 órányi reakció után 23,2 mg/l oldott Si-tartalmat mutat (8a. ábra, 4. melléklet). A Modell #1-hez képest a Modell #1v 50 bar nyomáson futtatva hasonló eredményt ad, a 80. órára 22,79 mg/l oldott Si-tartalmat kalkulál (2. és 4. számú melléklet), tehát az oldódás a nyomástól nem függ érdemben. A Modell #1-hez hasonló értékekkel teszteltem a szoftvert nitrogén gázra is (Modell #1R), amelynek oldat koncentráció eredményei a nitrogénes kísérlet eredményeivel kiegészítve a 8b. ábrán láthatók. Ebben az esetben több, mint 23 mg/l volt az oldott Si koncentráció a 80. órára. Megállapítható, hogy a kvarc oldódása a modellekben nem függ a használt gáz fajtájától, a két modell (Modell #1 és Modell #1R) adatsorában a 80. óra értékei csupán az 4. tizedesjegytől térnek el (4. számú melléklet). A további modelleket egyeztettem a kísérletek bemeneti pH-értéke szerint, illetve Gautier et al. (2001) alapján 0,04-0,08 m²/g fajlagos felület értékekkel közelítettem a kísérletekben használt kvarc szemcsék fajlagos

felületét. Az így kapott modellekben a Modell #2 esetén 5 mg/l, a Modell #3 esetén 2 mg/l-t, és a Modell #4-ben 7 mg/l oldott Si-t tartalmaz a rendszer a 80. órában (10. ábra, 4. melléklet).

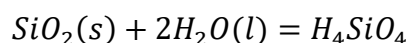


8. ábra: A a) hidrogén és b) nitrogén gázzal vizsgált alapmodellek (fekete színű jel) a kísérleti eredményekkel (piros, illetve kék színű jel) összehasonlítva.

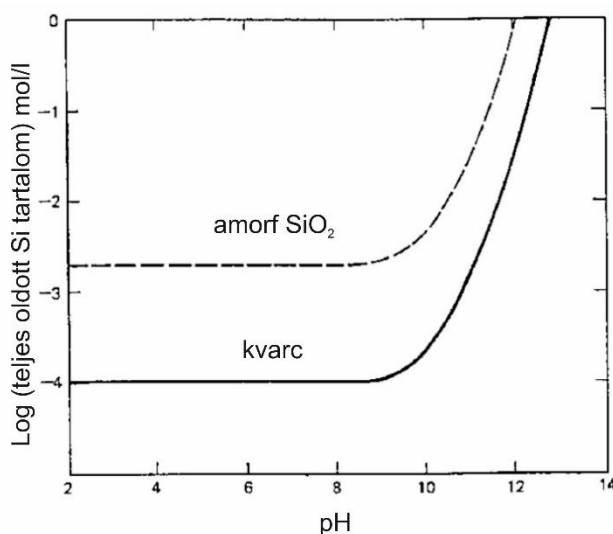
5. Diszkusszió

A kvarc a földkéregben a földpátok után a második legnagyobb mennyiségben előforduló ásvány, amely stabilitása, és a kémiai mállással és a fizikai erózióval szembeni ellenállása miatt kulcsszerepet játszik a földkéreg összetételében és állékonyságában (Götze, 2009). A felszín alatti hidrogéntárolásra alkalmasnak vélt leművelt szénhidrogén rezervoárok döntően sziliciklasztos kőzetek, amelyeknek jelentős a kvarc tartalma. Azonban a bennük lévő kvarc és hidrogén reakcióját vizes közegben, rezervoár nyomás és hőmérséklet viszonyok között még nem tanulmányozták kísérleti úton. Mindazonáltal számos munka (pl. Gautier et al. (2001); Knauss & Wolery (1988), Rimstidt & Barnes (1980)) készült a kvarc oldódásának nyomás, hőmérséklet, és pH függéséről. A következőkben az irodalmi adatokat és saját kísérleti és geokémiai modellezési eredményeket összesítem.

A kvarc oldódását a következő egyenlettel írja le Rimstidt & Barnes (1980):



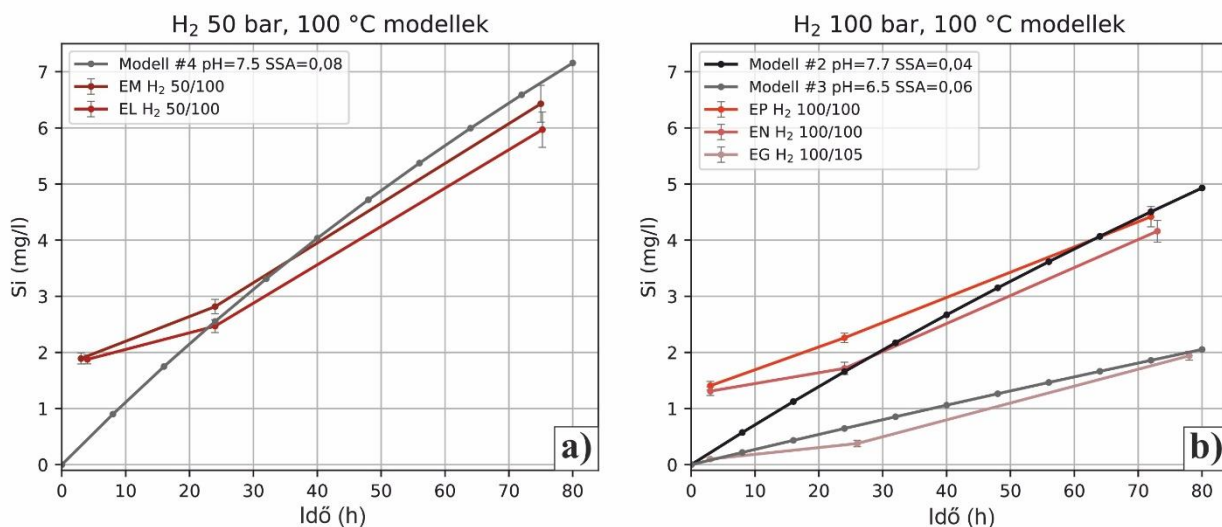
A kvarc vízben gyengén oldódik, de oldódás hatására kovasav képződik. A kvarc oldódása a hőmérséklettől és pH viszonyoktól erősen (9. ábra), a nyomástól kevésbé függ (pl. Knauss & Wolery, 1988; Rimstidt & Barnes, 1980). Savas pH-n az oldódása minimális (9. ábra), viszont a pH növekedésével a kvarc oldhatósága drasztikusan növekszik. Gautier et al. (2001) kísérleti úton mutatott rá a szemcseméret és fajlagos felület összefüggésére: nagyobb fajlagos felület esetén megnő a kvarc oldódásának mértéke, és az oldódással pedig nő a fajlagos felület értéke 1 éves időtartamban vizsgálva. A kísérleteimben az oldatmintákban mért Si-koncentráció kizárólag a kvarc oldódásából származhat a fent leírt sztöchiometrikus oldódási egyenlet mentén. Fontos kiemelni, hogy sem a kísérletekben, sem pedig a modellekben (kivéve az alapmodelleket) nem értük el a kvarc oldódási platóját a vizsgált, mintegy 80 órán belül, tehát az ennél hosszabb időtartamokra további kvarc oldódás várható. A modellek és a kísérletek első 20 órájában az oldódás ráta különbözik: a kísérletek esetén egy jelentősebb ugrás tapasztalható az első mintavételezésig (3. óráig), majd az oldódás rátája fokozatosan csökken az utolsó mintavételre (70-75. óra). Ezzel szemben a modellekben folyamatos növekedés tapasztalható az oldott Si koncentrációban. A modellek jóságán a későbbiekben az első 3 óra többlépcsős modellezésével szükséges majd javítani.



9. ábra: A kvarc oldódása pH függvényében szobahőmérsékleten (Palmer et al., 1995; Weast, 1986).

A 10. ábrán látható $0,04 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felület értékkel futtatott modellek adják a legjobb egyezést a EP és EN jelű kísérletekkel (Modell #2), míg az EG sorozat a $0,06 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű futtatott modellel (Modell #3) írható le (10b. ábra). Az EM és EL sorozatok esetén $0,08 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel futtatott modellel írható le (Modell #4, 10a. ábra). A hidrogén kísérletekben nő a pH a kezdeti értékhez képest (2. táblázat), addig a modellekben maximum 0,2 értékű pH csökkenés tapasztalható (3. számú melléklet).

A kísérletek során megfigyelt kvarc oldódás hasonlóságokat mutat a fenti említett irodalmakban leírt jelenségekkel. A kvarc pH-függő oldódását jól tükrözik a kísérletekből vett oldatminták Si-koncentrációinak a változása (7a. ábra). Megfigyelhető itt, hogy a savasabb, és neutrális pH (5,8-7,0) tartományban elindított kísérletek (EG és EO sorozatok) során kisebb, míg a lúgosabb pH-n (7,6-7,7) végzett kísérletek (EP és EN sorozatok) oldatainak Si-koncentrációi nagyobb értékeket mutatnak (7a. ábra). Ez alól kivételt képeznek az EL és EM sorozatok, amelyekben a kvarc legnagyobb oldódása volt tapasztalható (5a. ábra), de kezdeti pH értékeik 7,2-7,3 körül voltak (2. táblázat). Ez az „anomália” magyarázható azzal, hogy a tanulmányozott kvarc szemcsék fajlagos felületét csak becsülni lehet irodalmi adatok alapján (Gautier et al., 2001), és ezt az értéket befolyásolhatja még a minták közötti feltételezett statisztikus eltérés a szemcseméret eloszlásában is. A kísérletekben 63-250 μm szemcseméret tartományú kvarc szemcséket használtam és a szemcsetartományon belül változhatott az egyes szemcsefrakciók részaránya, és ennek következtében a kísérletben használt kvarc átlagos fajlagos felülete is változhatott.



10. ábra: A hidrogén kísérletek és a kapcsolódó modellek Si koncentrációja (mg/l) az idő (óra) függvényében. a) Az 50 bar nyomású, 100 °C hőmérsékletű kísérletek és modellek eredménye, b) a 100 bar nyomású, 100-105 °C hőmérsékletű kísérletek és modellek eredménye. SSA= fajlagos felület m²/g mértékegységben megadva.

A nitrogén kísérlet (EK sorozat) esetén jelentősebb oldódás tapasztalható, mint a hasonló körülmények között végzett hidrogén kísérletekben és a nitrogén modellekben tapasztalt oldódáskor (8b. ábra, 3. táblázat). Ez a különbség nem magyarázható a kvarc fajlagos felületének változásával a szemcseméret eloszlással összefüggésben (Rimstidt & Barnes, 1980).

A különböző gázokkal, de azonos bemeneti paraméterekkel (nyomás, hőmérséklet, fajlagos felület) futtatott geokémiai modellek alapján (8. ábra, 4. melléklet) elmondható, hogy a használt két gáz (H_2 vagy N_2) fizikai és kémiai tulajdonságai nem befolyásolják jelentősen a kvarc oldódását. Erre magyarázat lehet a két gáz egyensúlyi állandója ($\log K$) közötti kis eltérés a *phreeqc.dat* adatbázisban a második tizedesjegytől: hidrogén gáz esetén a $\log K = -3,105$, nitrogén gáz esetén a $\log K = -3,1864$. Azonban - áttekintve a H_2 és N_2 gázok vízben oldhatóságára vonatkozó irodalmi adatokat - 100 bar nyomáson és 100 °C hőmérsékleten a nitrogén gáz oldhatósága vízben 0,04 mol/kg (Sun et al., 2001), hidrogén gázé 0,079 mol/kg (Chabab et al., 2024; Li et al., 2018). Mivel oldhatóságuk eltérő, az oldatban lévő komponensek aktivitása is különbözhet, amely hatással van a kvarc oldhatóságára. Továbbá, valószínű, hogy a kísérletek és a modellek között tapasztalt különbségek a geokémiai modellek korlátosságából adódik, ami korábban a karbonátok és hidrogén gáz reakcióját célzó kutatásokban felvetődött (Gelencsér et al., 2023; Vialle & Wolff-Boenisch, 2024). Ezek alapján mérlegelni szükséges a szoftver termodinamikai adattárának frissítését, illetve további nitrogénes, vagy akár hidrogénes kísérletek folytatásának lehetőségét is. Ezenfelül a TDK dolgozatban alkalmazott modellek még pontosabbá válhatnak a kvarc szemcsék szemcseméret-eloszlásának és a fajlagos felületének pontos meghatározásával.

6. Konklúzió

A Tudományos Diákköri munkámban részletesen megvizsgáltam a kvarc viselkedését a hidrogéntárolásra jellemző nyomás (50-100 bar) és hőmérséklet értékeken (80-100 °C) laboratóriumi kísérletek és geokémiai modellezés segítségével. A kvarc oldódását a hidrogén gáz jelenlétében kisebb, mint a referencia gáz (nitrogén) esetében. A hidrogén csekély mértékű hatását a kvarc oldódásra az általam létrehozott modellek is alátámasztják. A kvarc fajlagos felületét a 63-250 μm -es szemcseméret tartományban 0,04-0,08 m^2/g értékkel közelítettem a geokémiai modellezés során. A kísérletekben alapvetően a kvarc oldódását nem a hőmérséklet vagy a nyomás befolyásolta, hanem a kísérlet bemeneti pH értéke. Az oldatminták maximális Si-koncentrációja 75 óra után nem haladta meg a 6,5 mg/l értéket a hidrogénes kísérletekben. Eredményeimből következtetésként levonható, hogy a kvarc érdemi oldódása nem várható a hidrogén gáz felszín alatti tárolása során adott nyomás és hőmérséklet viszonyok között. Ezzel egy lépéssel közelebb kerültünk az ásvány-pórusvíz-hidrogén gáz rendszer megértéséhez és eredményeim a későbbiekben beemelhetők lesznek dinamikus rezervoár léptékű geokémiai modellekbe.

7. A kutatás távlati lehetőségei

További kutatási terveim közé tartozik a kísérleteken átesett kvarc szemcséken elektronmikroszkópos vizsgálatokat végezni a kvarc morfológiai változásának megismerése végett, valamint Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópos (FTIR) méréseket a kvarc szerkezetébe beépülő hidrogén tanulmányozásának céljából. Kísérleti eredményeimet tovább pontosíthatja a kvarc kristályok szemcseméret eloszlásának és a szemcsék fajlagos felületének mérése. A következő lépés pedig egy ismert szénhidrogén rezervoár kvarc kristályainak vizsgálata lehet, ami bonyolultabb rendszert feltételez az egy ásványfázisú kísérletekhez képest a kvarc szemcsék eredetéből adódó összetétel különbségek miatt.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni mindazoknak, akik munkám során segítséget nyújtottak, legfőbbképpen témavezetőimnek, **Falus Györgynek** és **Gelencsér Orsolyának**, illetve **Szabó Csaba** tanár úrnak a szakmai támogatását. Köszönöm **Kővágó Ákosnak**, hogy a kísérletek műszaki hátterében alázatosan segédkezett, továbbá **Kovács Dánielnek** és **Spránitz Tamásnak** a műszeres anyagvizsgálatok során nyújtott segítségükért. Köszönöm családomnak, barátaimnak és barátomnak, hogy kitartottak mellettem, és mindenben támogattak.

Jelen munka a Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24 kódszámú Egyetemi Kiválósági Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. Köszönöm a támogatást!

Irodalomjegyzék

- Al-Yaseri, A., Amao, A., & Fatah, A. (2023). Experimental investigation of shale/hydrogen geochemical interactions. *Fuel*, 346, 128272. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.128272>
- Bensing, J. P., Misch, D., Andiappan, A., & Pichler, M. (2024). Gas exposure trials of the Hall Formation, Lehen Field, Austria: Laboratory simulations of gas-caprock-brine interactions in an underground hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 90, 1100–1111. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.10.067>
- Bicer, Y., & Dincer, I. (2017). Life cycle assessment of nuclear-based hydrogen and ammonia production options: A comparative evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(33), 21559–21570. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.002>
- Bo, Z., Zeng, L., Chen, Y., & Xie, Q. (2021). Geochemical reactions-induced hydrogen loss during underground hydrogen storage in sandstone reservoirs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(38), 19998–20009. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.03.116>
- Cavanagh, A., Yousefi, H., Wilkinson, M., & Groenenberg, R. (2023). *HyUSPRe Hydrogen Underground Storage in Porous Reservoirs Classifying hydrogen storage potential in porous reservoirs as an aid to European site selection The HyUSPRe consortium*. www.hyuspre.euwww.hyuspre.eu
- Chabab, S., Kerkache, H., Bouchkira, I., Poulain, M., Baudouin, O., Moine, É., Ducouso, M., Hoang, H., Galliéro, G., & Cézac, P. (2024). Solubility of H₂ in water and NaCl brine under subsurface storage conditions: Measurements and thermodynamic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 648–658. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.10.290>
- Crotogino, F., Schneider, G. S., & Evans, D. J. (2018). Renewable energy storage in geological formations. *Journal of Power and Energy*, 1, 1–15. <https://doi.org/10.1177/0957650917731181>
- Emmel, B., Bjørkvik, B., Frøyen, T. L., Cerasi, P., & Stroisz, A. (2023). Evaluating the hydrogen storage potential of shut down oil and gas fields along the Norwegian continental shelf. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(63), 24385–24400. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.03.138>
- Farkas, B., Köller, L., & Kövesdi, I. (2024). Issues for the Introduction of Hydrogen-Powered Rail Vehicles on Hungarian Regional Railway Lines Through an Example from Germany. *Transportation Research Procedia*, 77, 35–42. <https://doi.org/10.1016/J.TRPRO.2024.01.005>
- Flesch, S., Pudlo, D., Albrecht, D., Jacob, A., & Enzmann, F. (2018). Hydrogen underground storage—Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20822–20835. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.112>

- Foh, S., Novil, M., Rockar, E., & Randolph, P. (1979). *Underground hydrogen storage. Final report. [Salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields]*. <https://doi.org/10.2172/6536941>
- Gautier, J.-M., Oelkers, E. H., & Schott, J. (2001). Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(7), 1059–1070.
- Gelencsér, O., Árvai, C., Mika, L. T., Breitner, D., LeClair, D., Szabó, C., Falus, G., & Szabó-Krausz, Z. (2023). Effect of hydrogen on calcite reactivity in sandstone reservoirs: Experimental results compared to geochemical modeling predictions. *Journal of Energy Storage*, 61. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106737>
- Gelencsér, O., Szabó-Krausz, Z., Németh, T., Árvai, C., Mika, L. T., Kővágó, Á., Breitner, D., Tóth, P., & Falus, G. (2024). K-feldspar – H₂ interaction in the context of underground hydrogen storage. *Foldtani Kozlony*, 154(3), 267–276. <https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2024.154.3.267>
- Götze, J. (2009). Chemistry, textures and physical properties of quartz — geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, 73(4), 645–671. <https://doi.org/10.1180/MINMAG.2009.073.4.645>
- Guo, L., Su, J., Wang, Z., Shi, J., Guan, X., Cao, W., & Ou, Z. (2024). Hydrogen safety: An obstacle that must be overcome on the road towards future hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 1055–1078. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.08.248>
- Hassanpouryouzband, A., Adie, K., Cowen, T., Thaysen, E. M., Heinemann, N., Butler, I. B., Wilkinson, M., & Edlmann, K. (2022). Geological Hydrogen Storage: Geochemical Reactivity of Hydrogen with Sandstone Reservoirs. *ACS Energy Letters*, 7(7), 2203–2210. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01024>
- Heinemann, N., Alcalde, J., Miocic, J. M., Hangx, S. J. T., Kallmeyer, J., Ostertag-Henning, C., Hassanpouryouzband, A., Thaysen, E. M., Strobel, G. J., Schmidt-Hattenberger, C., Edlmann, K., Wilkinson, M., Bentham, M., Stuart Haszeldine, R., Carbonell, R., & Rudloff, A. (2021). Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges. *Energy & Environmental Science*, 14(2), 853–864. <https://doi.org/10.1039/D0EE03536J>
- Knauss, K. G., & Wolery, T. J. (1988). *The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C* (Vol. 52).
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., & Stone, N. (2015). The power of databases: The RRUFF project. *Highlights in Mineralogical Crystallography*, 1–29. <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
- Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H., & Koppe, M. (2014). *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4>
- Li, D., Beyer, C., & Bauer, S. (2018). A unified phase equilibrium model for hydrogen solubility and solution density. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1), 512–529. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.228>

- Megyery, M., Miklós, T., Segesdi, J., & Tóth, Z. (2000). Monitoring the solids in well streams of underground gas storage facilities. *Society of Petroleum Engineers, SPE* 58753.
- Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. U. S. Geological Survey, Open Report.
- Palmer, A., Palmer, A. N., & Palmer, M. V. (1995). *Geochemistry of capillary seepage in Mammoth Cave Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers Geochemistry of capillary seepage in Mammoth Cave*.
<https://www.researchgate.net/publication/313514282>
- Parkhurst, D., & Appelo, C. (2013). *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*.
<https://doi.org/https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- Pfeiffer, W. T., & 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>
- Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C. S., & Diallo, A. B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19315–19326.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
- Rimstidt, J. D., & Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1683–1699.
- Spietz, R. L., Payne, D., Kulkarni, G., Metcalf, W. W., Roden, E. E., & Boyd, E. S. (2022). Investigating Abiotic and Biotic Mechanisms of Pyrite Reduction. *Frontiers in Microbiology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.878387>
- Sun, R., Hu, W., & Duan, Z. (2001). Prediction of nitrogen solubility in pure water and aqueous NaCl solutions up to high temperature, pressure, and ionic strength. *Journal of Solution Chemistry*, 30(6), 561–573.
<https://doi.org/10.1023/A:1010339019489/METRICS>
- Szabó, Z., Gál, N. E., Kun, É., Szocs, T., & Falus, G. (2017). Geochemical modeling possibilities of CO₂ and brine inflow to freshwater aquifers. *Central European Geology*, 60(3), 289–298. <https://doi.org/10.1556/24.60.2017.014>
- Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 105, pp. 86–94). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>
- Truche, L., Berger, G., Destigneville, C., Guillaume, D., & Giffaut, E. (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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.027>
- Vialle, S., & Wolff-Boenisch, D. (2024). Thermodynamic and kinetic considerations of the link between underground hydrogen storage and reductive carbonate dissolution

and methane production. Are limestone reservoirs unsuitable for UHS? *Chemical Geology*, 665. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122304>

Weast, R. C. (1986). *CRC handbook of chemistry and physics*.

Yekta, A. E., Pichavant, M., & Audigane, P. (2018). Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: Application to geological storage. *Applied Geochemistry*, 95, 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.021>

Zeng, L., Keshavarz, A., Xie, Q., & Iglaier, S. (2022). Hydrogen storage in Majiagou carbonate reservoir in China: Geochemical modelling on carbonate dissolution and hydrogen loss. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(59), 24861–24870. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.05.247>

Zivar, D., Kumar, S., & Foroozesh, J. (2021). Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23436–23462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138>

Webes forrás:

Ember, 2024: <https://ember-energy.org/data/yearly-electricity-data/>

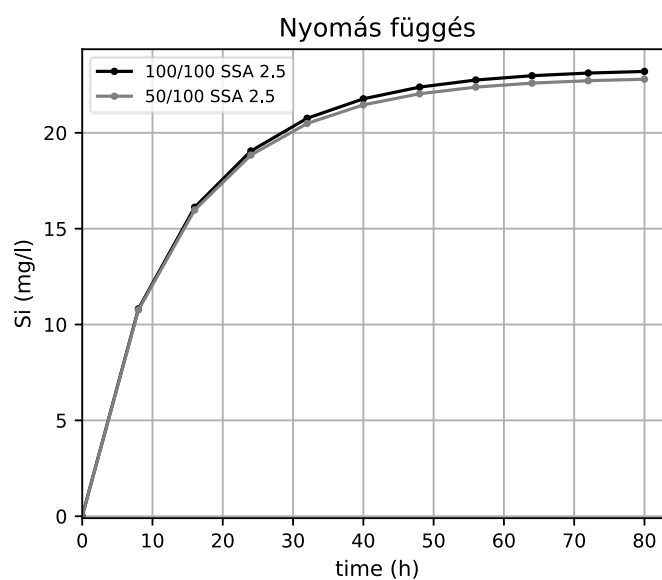
www.mfgt.hu: Magyar Földgáztároló Zrt. honlapja: <https://mfgt.hu/Hidrogen/Hidrogen-alapu-projektek/EUH2STARS>, megtekintve ekkor: 2024.12.05. 15:57

Mellékletek

- 1. melléklet:** Az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer Si, Al, és Na komponensre vett kimutatási határértékei.

ICP-OES				
Mért komponens	Kimutatási határ (mg/l)	Rel. hiba ($\pm$)		
		>20%	20%-10%	<10%
Si	0,06	<0.30	0.30-0.75	>0.75
Al	0,01	<0.05	0.05-0.1	>0.1
Na	0,1	<0.25	0.25-0.50	>0.5

- 2. melléklet:** A Modell #1 (100 bar) és Modell #1v (50 bar) Si koncentráció eredményei mg/l-ben az idő függvényében ábrázolva.



- 3. melléklet:** A hidrogén gázzal és nitrogén gázzal lefuttatott modellek bemeneti paramétereit.

	Modell #1	Modell #1v	Modell #1R	Modell #2	Modell #3	Modell #4
Használt gáz	H ₂	H ₂	N ₂	H ₂	H ₂	H ₂
p (bar)	100	50	100	100	100	50
T (°C)	100	100	100	100	100	100
pH	7,0	7,0	7,0	7,7	6,5	7,5
SSA	2,5	2,5	2,5	0,04	0,06	0,08

4. melléklet: A hidrogén gázzal és nitrogén gázzal végzett modellek oldott Si koncentrációja (mg/l), és a rendszer pH változása az idő (óra) és a fajlagos felület (SSA, m²/g) függvényében.

Modell #1			Modell #1v			Modell #1R		
100 bar, 100 °C			50 bar, 100 °C			100 bar, 100 °C		
Idő	Si (mg/l)	pH	Idő	Si (mg/l)	pH	Idő	Si (mg/l)	pH
0	0	7,0000	0	0	7,0000	0	0	7,0000
8	10,8172	6,8213	8	10,7608	6,8214	8	10,8172	6,8213
16	16,1142	6,7554	16	15,9759	6,7562	16	16,1142	6,7554
24	19,0500	6,7230	24	18,8386	6,7244	24	19,0500	6,7230
32	20,7566	6,7052	32	20,4868	6,7071	32	20,7566	6,7052
40	21,7722	6,6950	40	21,4571	6,6973	40	21,7721	6,6950
48	22,3828	6,6890	48	22,0357	6,6915	48	22,3828	6,6890
56	22,7533	6,6854	56	22,3829	6,6881	56	22,7532	6,6854
64	22,9786	6,6832	64	22,5919	6,6861	64	22,9786	6,6832
72	23,1165	6,6819	72	22,7183	6,6849	72	23,1164	6,6819
80	23,2005	6,6811	80	22,7947	6,6841	80	23,2005	6,6811

Modell #2			Modell #3			Modell #4		
100 bar, 100 °C, pH 7.7, SSA 0.04			100 bar, 100 °C, pH 6.5, SSA 0.06			50 bar, 100 °C, pH 7.5, SSA 0.08		
Idő	Si (mg/l)	pH	Idő	Si (mg/l)	pH	Idő	Si (mg/l)	pH
0	0	7,7000	0	0	6,5000	0	0	7,5000
8	0,5725	7,6886	8	0,2178	6,4808	8	0,9003	7,4818
16	1,1245	7,6779	16	0,4326	6,4770	16	1,7493	7,4653
24	1,6573	7,6677	24	0,6446	6,4733	24	2,5518	7,4503
32	2,1718	7,6581	32	0,8537	6,4697	32	3,3121	7,4365
40	2,6693	7,6490	40	1,0601	6,4662	40	4,0336	7,4237
48	3,1506	7,6404	48	1,2637	6,4628	48	4,7194	7,4120
56	3,6166	7,6322	56	1,4648	6,4594	56	5,3724	7,4010
64	4,0680	7,6244	64	1,6632	6,4561	64	5,9950	7,3909
72	4,5057	7,6169	72	1,8592	6,4529	72	6,5892	7,3814
80	4,9301	7,6098	80	2,0526	6,4498	80	7,1569	7,3725