

Szulfidásványok szerepe a felszín alatti hidrogéntárolásban

The role of sulfides in underground hydrogen storage

*GELENCSÉR Orsolya^{1,2}, SZABÓ Csaba^{1,3}, BREITNER Dániel²,
FALUS György¹, SZABÓ-KRAUSZ Zsuzsanna^{1,4}*

¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, TTK, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, Budapest

² O&GD Central Kft., Budapest

³ Eötvös Loránd Kutatási Hálózat, Földfizikai és Űrtudományi Intézet, Sopron

⁴ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Környezettudományi Centrum, Budapest

Abstract

Hydrogen is attracting a growing attention as a protagonist of future energy storage. However, geochemical challenges associated with hydrogen storage in sedimentary rocks are still not well defined. Pyrite is a redox sensitive mineral, which is an accessory constituent of the reservoir sandstones. The main aim of our study is to estimate the extent of geochemical reactions among pyrite, porewater and hydrogen. For this purpose, we apply geochemical modeling coupled with experiments with an adequate analytical framework (SEM, ICP-OES).

Kulcsszavak: hidrogéntárolás, homokkő, pirit, modellezés, rezervoár

1. Bevezetés

Az Európai Unió energiaforrásainak döntő részét a fosszilis energiahordozók adják. A környezetbarát technológiákra való átállás egyik sarokpontja a hidrogén feltételezhető térnyerése az energiaellátásban. A tervek szerint a hidrogén lesz a jövő energiahordozója, amit először elő kell állítani, hogy később kinyerhessék a fogyasztók a benne tárolt energiát. Nemzetközi szervezetek mellett számos ország és vállalat megalkotta már a saját hidrogén stratégiáját, amely a hidrogén alapú energiaellátásra való átállás főbb lépéseit jelöli ki. Ez a többtényezős folyamat számos kihívást tartogat a műszaki, jogi és pénzügyi tényezők mellett a földtudomány számára is.

A hidrogén gáz előállítása alapvetően kétféleképpen tehető meg: elektrolízissel és fosszilis üzemanyagok bontásával. Utóbbi esetben a metán vízgőzös reformálásával lehet a földgázból hidrogént kinyerni [3]. Az ilyen módon előállított H₂-t nevezik szürke hidrogénnek, ugyanis ennél az eljárásnál a melléktermékként keletkező CO₂ az atmoszférába kerül. Ha a folyamat során sikerül kivonni a CO₂-t a körforgásból (CO₂ megkötés és tárolás, angolul CCS) akkor a keletkező energiahordozót kék H₂-nek nevezzük. Amikor megújuló energiaforrásból állítjuk elő a H₂-t és ez fenntartható energiatermelést biztosít, akkor azt zöld H₂-nek tekintjük. A hidrogén előállításnak bármelyik formájáról legyen szó, a tárolás legolcsóbb és legszélesebb körben elérhető módja a hidrogén leművelt földgáz tárolókban történő elhelyezése. Számításba vehetők még a sóüregek [7], azonban ezekből a képződményekből világszinten jóval kisebb kapacitás áll rendelkezésre, tekintettel a kősz fizikai és kémiai tulajdonságaira, amelyek instabillá teszik a kősképződményeket. Bár a földgáz tárolásával kapcsolatban sok évtizedes tapasztalattal rendelkezünk, a hidrogén felszín alatti viselkedéséről kevés ismeretünk van. Néhány úttörő publikációt leszámítva [4,5], csak az elmúlt évtizedben kezdődtek meg a komolyabb hidrogén tárolást vizsgáló kutatások [2,6].

Alapvető probléma a hidrogén tárolásával kapcsolatban, hogy a gáz könnyebben szökik és reaktívabb más ismert gázoknál felszín alatti körülménynek között, s ezek a tulajdonságok komoly kockázatot jelentenek a tárolás szempontjából. Így a felszín alatti geokémiai folyamatok alapos ismerete különösen fontos egy rezervoár tárolási potenciáljának felméréséhez [12]. Ezen körülmények laboratóriumi reprodukálása nehézkes, ahogy az eredmények teljes tárolóra való kiterjesztése is. A kísérletek mellett a geokémiai modellezés egy olyan eszköz, amellyel a reakciók megfigyelése térben és időben is lehetséges. A modellező szoftverek mára már széles geokémiai és termodinamikai adatbázisokon alapulnak, így egyre pontosabban tudjuk leképezni a geológiai környezetben lezajló folyamatokat.

A felszín alatti tér alapvető sajátossága a kőzet-víz kölcsönhatás. A pórusvíz kémiai jellemzői (telítettség ionokra nézve, pH, oxidációs állapot), a befogadó kőzet ásványos összetétele és fizikai tulajdonságai (pl.

porozitás) alapvetően meghatározzák a kémiai folyamatokat (oldódás, kicsapódás, anyagáramlás). Ehhez a soktényezős rendszerhez adjuk hozzá a szabad pórusteret kitöltő hidrogén gázt.

A Kárpát-medencében az egyik legelterjedtebb rezervoár kőzet a késő miocén homokkő, amely a Pannon-medence legfőbb kitöltő kőzete. Ezekről a kőzetekről számos tanulmány született már, ami a képződési körülményeket [8], szénhidrogén földtant [1], vagy a CO₂ tárolást [9,11] érinti. Azonban a H₂ tárolás szempontú kutatás nem készült még a képződményekről, ahogy nemzetközileg is elég csekély az erre vonatkozó tanulmányok száma. Az ilyen, ásványtanilag összetett kőzetek esetében komoly figyelmet kapnak a redox reakciókra érzékeny ásványok, mert a hidrogén jelenlétében reakciókat indíthatnak el. A vizsgálat tárgyát is képező késő miocén homokkőben gyakori járulékos ásvány a pirit. Ismeretes, hogy a H₂ könnyen reakcióba lép vegyérték váltó elemeket tartalmazó ásványokkal, így a pirittel is. Gyakori reakció H jelenlétében a pirit pirrhotinná alakulása (1), miközben kénhidrogén képződik [13].



A jelen kutatás célja, hogy geokémiai modellezéssel felmérjük a homokkövekben gyakran előforduló szulfidásványok reaktivitását. A modellek segítségével feltárhatók azok a kritikus paraméterek (pl. pH, hőmérséklet, adott ion koncentrációja), amelyek a reakciókra hatással vannak. Ezenfelül megbecsülhető a lehetséges hidrogénvesztés, amelyet a szulfidásványok jelenléte okoz.

2. Módszerek, eredmények

A kutatásunk alapját a geokémiai modellezés adja, amely a *Phreeqc* szoftvercsomaggal [10] valósul meg. A *Phreeqc* batch vagy 1D reaktív transzport modellek futtatására alkalmas víztelített közegben. Kétféle modellezést végeztünk: egyensúlyi és kinetikus. Az egyensúlyi (termodinamikus) modellezés során az eredmény a kémiai egyensúly beálltát mutatja, míg a kinetikus modelleknél a reakciók időbeliségét vizsgálhatjuk.

A modell típusától függetlenül annak pontosságát alapvetően meghatározzák a bemenő adatok (input). Munkánk során egy potenciális tároló terület, az O&GD Central Kft. érdekeltségébe tartozó Öcsöd környéki fúrások anyagát vettük figyelembe, valamint kiegészítésként más alföldi fúrás vízkémiai adataival dolgoztunk. A bemenő kőzetparamétereket az öcsödi mag- és furadékminták kőzettani és geokémiai vizsgálatából nyertük. A kőzetekből csiszolatok készültek és megismertük a minták petrográfiáját, ásványos összetételét, amit összevetettünk a röntgen pordiffrakciós fázisanalízis (XRD) kapott eredményekkel. A petrográfiai vizsgálatok Budapesten, az Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE) Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (LRG), míg az XRD vizsgálatok az ELTE Ásványtani Tanszékén készültek.

A modell futtatások során többféle bemeneti paraméterrel dolgoztunk. A vizsgált rezervoár alapvetően száraz, ezért a környező kutak vízkémiai adatait vettük számításba modell bemeneti adatként. Az üledékes kőzetekhez figyelembe vehető ionok a Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ és SiO₂.

Az alábbi modellezéseket végeztük el a szulfid ásványok reaktivitásának vizsgálatához.

- 1) egyszerű kinetikus modell, amelyben a bemeneti adatok a pirit, desztillált víz és H₂.
- 2) összetett kinetikus modell, amelyben a kőzetet felépítő ásványokat (köztük a piritet), H₂-t és különböző fluidum összetételt adtunk meg: kiindulásként desztillált vizet, majd valós pórusfluidum összetételt használtunk.

Az eredmények azt mutatják, hogy a pirit nem minden esetben reaktív. A pirit oldódásakor és pirrhotin kiváláskor a legmeghatározóbb tényező a kiindulási oldatösszetétel, azon belül is a pH. A desztillált vizes futtatásokban rendre bekövetkezett a reakció, míg az ismert pórusfluidum összetételénél nem indult meg.

A modellezési munka folytatódik az eredmények pontosítása érdekében, továbbá kísérleti munka is a tervek között szerepel, amely a modellel kombinálva olyan eredményekhez vezet, amelyet az ipari szereplők is közvetlenül fel tudnak használni.

3. Összefoglalás

A felszín alatti hidrogéntárolás egy kihívásokkal teli feladat, amelynek biztosítása sürgető. Fontos szempont a kőzet-víz-gáz kölcsönhatások alapos ismerete, hogy a hidrogént biztonságosan lehessen tárolni. A geokémiai modellezés egy hasznos eszköz a kísérleti eredmények nagyléptékű kiterjesztésére. A petrográfiai vizsgálatok segítségével a rezervoár kőzetek összetételéről és szerkezetéről nyertünk ismereteket. A pirit gyakori ásványa a Kárpát-Pannon régió potenciális H₂ tároló kőzeteinek és érzékenyen reagál a redox állapot változásokra. A reakció végbemenetelére erősen kihathat a pórusfluidum összetétele.

4. Köszönetnyilvánítás

Jelen munka az O&GD Central Kft. támogatásával, továbbá az *Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.*

5. Könyvészet

1. BALÁZS B., ANDRÁS U., ISTVÁN V., ATTILA B., CSANÁD S., 2011: Medenceközponti földgáz-előfordulás elemzése a Makói-árokban. *Földtani Közlöny* **141**, 23–40.
2. BAUER, S., 2017: *Underground Sun Storage. Final Report.*, 172. Vienna.
3. BROERS, G. H. J., KETELAAR, J. A. A., 1960: High Temperature Fuel Cells. *Ind. Eng. Chem.* **52**, 303–306.
4. CARDEN, P. O., PATERSON, L., 1979: Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **4**, 559–569.
5. FOH, S., NOVIL, M., ROCKAR, E., RANDOLPH, P., 1979: *Underground hydrogen storage. Final report. [Salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields]*. Inst. Gas Technol. DOE, Brookhaven Natl. Lab, 283. Upton, NY.
6. HENKEL, S., PUDLO, D., WERNER, L., ENZMANN, F., REITENBACH, V., ALBRECHT, D., WÜRDEMANN, H., HEISTER, K., GANZER, L., GAUPP, R. 2014: Mineral reactions in the geological underground induced by H₂ and CO₂ injections. *Energy Procedia* **63**, 8026–8035.
7. IORDACHE, I., SCHITEA, D., GHEORGHE, A. V., IORDACHE, M. 2014: Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 11071–11081.
8. JUHÁSZ G. 1994: Magyarországi neogén medencerészek pannóniai s.l. üledéksorának összehasonlító elemzése. *Földtani Közlöny* **124**, 341–365.
9. KIRÁLY C., SZABÓ Z., SZAMOSFALVI Á., KÓNYA P., SZABÓ C., FALUS G., 2017: How much CO₂ is trapped in carbonate minerals of a natural CO₂ occurrence? *Energy Procedia* **125**, 527–534.
10. PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J., 2013: *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.*, U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, Chapter A43, 497.
11. SZABÓ ZS., GÁL N. E., KUN É., SZÓCS T., FALUS G. 2018: Accessing effects and signals of leakage from a CO₂ reservoir to a shallow freshwater aquifer by reactive transport modelling. *Environ. Earth Sci.* **77**. 1–12.
12. TARKOWSKI, R., 2017: Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 347–355.
13. TRUCHE, L., JODIN-CAUMON, M. C., LEROUGE, C., BERGER, G., MOSSER-RUCK, R., GIFFAUT, E., MICHAU, N. 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**, 217–228.