

Piotr Jakubowicz

*Institut Nafty i Gazu, Oddział Krosno*

## Wybrane problemy zagospodarowania odpadowych wód kopalnianych

### Wstęp

Zagospodarowanie wód złożowych wydobytych wraz z ropą naftową i gazem ziemnym staje się poważnym i narastającym problemem. Zawartość związków chemicznych rozpuszczonych w wodach waha się w szerokich granicach, a ich chemiczny charakter zależy od charakterystyki kolektora. Do wód złożowych wprowadzane są dodatkowo zanieczyszczenia środkami chemicznymi wspomagającymi proces eksploatacji, takimi jak: metanol, glikole, detergenty, inhibitory korozji, wydzielania parafiny, itp. Duży wkład w stopień zanieczyszczenia wód złożowych mają także składniki ropy naftowej lub kondensatów gazolinowych, które mogą występować w postaci emulsji oraz warstwy na powierzchni wody, lub też mogą być zaadsorbowane na powierzchni osadów i zawiesin zawartych w wodach złożowych.

Zatłoczenie odpadowych wód złożowych i ścieków eksploatacyjnych do horyzontów chłonnych – oprócz niewątpliwych korzyści ekologicznych związanych z bezodpadowym usunięciem szkodliwych substancji z aktywnej biosfery – zapewnia również znaczną redukcję kosztów, związaną z możliwością wykorzystania istniejącej infrastruktury technicznej. Taki sposób zagospodarowania wód i ścieków stwarza jednak konieczność spełnienia wymagań stawianych przez obowiązujące przepisy, dotyczące bezzbiornikowego magazynowania odpadów oraz kontrolowania i modyfikacji parametrów zatłaczanych wód, w celu ochrony odwiertów chłonnych przed uszkodzeniem strefy przyodwiertowej, a co za tym idzie – maksymalnego wykorzystania możliwości magazynowych horyzontu chłonnego [3, 4].

### Wybrane problemy zatłaczania wód złożowych

Biorąc pod uwagę obowiązujące przepisy prawne oraz zjawiska fizykochemiczne towarzyszące zatłaczaniu wód złożowych do horyzontów chłonnych, proces ten powinien być realizowany bez zmiany ich składu chemicznego i właściwości fizycznych, a jedynie po usunięciu osadów i zawiesin. Taki sposób zagospodarowania wód możliwy jest jednak wyłącznie na nowych kopalniach, które zostały zaprojektowane i są eksploatowane w systemie uniemożliwiającym kontakt wydobytych wód z powietrzem, oraz na których nie są stosowane żadne środki chemiczne w celu usprawnienia wydobywania mediów złożowych i oddzielenia wody. Rozwiązanie takie praktycznie nie jest możliwe do zastosowania na większości kopalń ropy naftowej i gazu ziemnego działających w Polsce.

W przypadku realizowania zatłaczania wód i odpadów płynnych na podstawie uzyskanej koncesji na magazynowanie w górotworze, konieczne jest stosowanie modyfikacji składu ścieków przed zatłoczeniem, w celu ochrony strefy przyodwiertowej przed kolmatacją i maksymalnego wydłużenia czasu pracy odwiertu chłonnego. Zakres modyfikacji jest ściśle uzależniony od składu zanieczyszczeń organicznych i mineralnych, obecnych zarówno w partii odpadów przeznaczonych do zatłoczenia, jak i w odpadach zatłoczonych poprzednio oraz w rodzimych wodach złożowych. Dodatkowo, przy ustalaniu zakresu modyfikacji parametrów fizykochemicznych danej partii odpadów ciekłych należy brać pod uwagę zjawiska przebiegające podczas kontaktu wody ze skałą zbiornikową oraz z instalacjami

napowierzchniowymi i armaturą odwiertu zatłaczającego.

Strefa przyodwiertowa warstwy chłonnej stanowi najbardziej newralgiczny obszar, w którym zachodzą zjawiska mające decydujący wpływ na charakter pracy odwiertu chłonnego. Do zjawisk tych należy zaliczyć:

- przytykanie strefy przyodwiertowej, spowodowane niedostatecznym oczyszczeniem zatłaczanych wód z osadów i zawiesin,
- wydzielanie się produktów reakcji pomiędzy wprowadzaną wodą, a warstwą chłonną,
- tworzenie się emulsji w strefie przyodwiertowej,
- wydzielanie się gazów, wprowadzonych z wodą złożową,
- rozwój mikroorganizmów i powstawanie niekorzystnych zjawisk wywoływanych przez ich procesy życiowe.

Rozpatrując proces zatłaczania wydobytych wód złożowych do wytypowanego horyzontu chłonnego i uwzględniając zarówno rodzaj zatłaczanych substancji, warunki panujące w kolektorze skalnym, jak i zawarte w koncesji pozwolenie na deponowanie poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń w górotworze, wskazano kilka grup substancji stwarzających szczególne zagrożenie dla prawidłowej pracy odwiertu zatłaczającego.

Głównym składnikiem przyczyniającym się do kolmatacji strefy przyodwiertowej, a co za tym idzie do skrócenia czasu pracy i obniżenia ilości wód i odpadów możliwych do zatłoczenia danym odwiertem, są osady i zawiesiny. Składają się one zarówno z materiału skalnego (iły, drobiny skalne, piasek, pyły, koloidalna krzemionka i inne zanieczyszczenia mechaniczne), jak i z tlenków i wodorotlenków metali (zwłaszcza żelaza i manganu), powstających i wytrącających się z roztworu pod wpływem przemian chemicznych i fizycznych, jakie zachodzą w trakcie całego procesu eksploatacji płynów złożowych, ich wstępnej obróbki oraz przygotowania i zatłaczania wód złożowych.

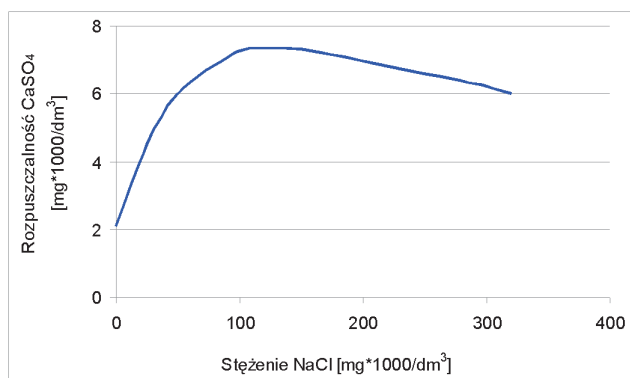
Zawiesiny zawarte w niedostatecznie oczyszczonej wodzie mogą bezpośrednio osadzać się na najbardziej podatnej na uszkodzenie (kolmatację) powierzchni ściany odwiertu chłonnego. Zawiesiny o rozmiarach mniejszych od rozmiarów porów kolektora skalnego mogą przemieszczać się także w głębsze warstwy złoża i – poprzez grawitacyjne osiadanie lub adsorpcję na ścianach porów – ograniczać przepuszczalność kolektora skalnego [1, 5].

Drugą ważną grupą substancji stwarzających zagrożenie dla bezawaryjnej pracy odwiertu chłonnego są jony metali, a zwłaszcza żelaza i manganu. Metale te, występujące w wodach podziemnych w formie zredukowanej, w wyniku zmian parametrów fizykochemicznych – wy-

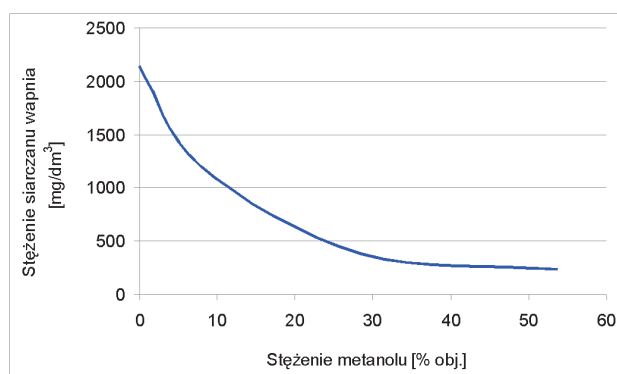
wołanych zarówno procesami związanymi z wydobyciem, magazynowaniem, jak i powtórным zatłoczeniem do złoża (zmiany ciśnienia i temperatury, rozgazowanie, natlenienie, zmiany potencjału elektrochemicznego i pH, a także dodatek różnych substancji chemicznych) – mogą tworzyć zawiesiny i roztwory koloidalne, bądź też, w formie jonowej, brać udział w skomplikowanych procesach zachodzących w złożu.

Innym rodzajem substancji mogących wywierać szkodliwy wpływ na pracę odwiertu zatłaczającego są jony węglanowe i wodorowęglanowe oraz – w mniejszym stopniu – siarczany. Aniony te, w połączeniu z dużą zawartością wapnia, mogą w pewnych warunkach (wzrost zasadowości i temperatury) powodować wytrącanie się osadów trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia lub brać udział w procesach zachodzących w złożu. Siarczan wapnia, ze względu na jego stosunkowo dużą rozpuszczalność w wodzie, stanowi zagrożenie jedynie w specyficznych warunkach – wysokiego (przekraczającego iloczyn rozpuszczalności) stężenia jonów wapnia i jonów siarczanowych. Rozpuszczalność siarczanu wapnia uzależniona jest dodatkowo od obecności w wodach złożowych podwyższonych stężeń jonów chlorkowych (zwiększających rozpuszczalność  $\text{CaSO}_4$ ) (rysunek 1) oraz metanolu (powodującego obniżenie rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4$ ) (rysunek 2) [2]. W przypadku obecności w wodzie rozpuszczalnych związków baru, dodatek jonów siarczanowych będzie powodował wytrącanie się praktycznie nierozpuszczalnego (niemożliwego do usunięcia) osadu siarczanu baru.

Poważnym zagrożeniem dla prawidłowego przebiegu procesu zatłaczania są substancje ropopochodne. Tworzenie się emulsji substancji ropopochodnych z wodą może powodować blokowanie struktury porowej kolektora skalnego i tym samym ograniczenie przepuszczalności strefy przyodwiertowej. W zatłaczanych wodach przeważnie znajdują się pewne ilości środków powierzchniowo-czynnych (pozostałości substancji czynnych ze świec, usprawniających usuwanie wody z odwiertów eksploatujących gaz ziemny), które powodują zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy fazy wodnej oraz węglowodorowej. Środki te umożliwiają lepsze mieszanie się fazy wodnej i węglowodorowej, częściowo zapobiegając powstawaniu emulsji. Dodatkowo ich obecność zwiększa zwilżalność powierzchni skały złożowej, ułatwiając w ten sposób przepływ wody przez ośrodek porowaty. W podobny sposób mogą działać niewielkie (nieprzekraczające kilku procent) ilości metanolu; powodując obniżenie napięcia powierzchniowego wody i zwiększenie zwilżalności skał złożowych.



Rys. 1. Zależność rozpuszczalności siarczanu wapnia od stężenia solanki w temperaturze 25°C



Rys. 2. Rozpuszczalność siarczanu wapnia w roztworze wodno-metanolowym

### Zastosowanie programu AquaChem do określania wpływu zanieczyszczeń na przebieg procesu zatłaczania

AquaChem jest w pełni zintegrowanym pakietem zaprojektowanym do analizy graficznej i numerycznej oraz do modelowania danych hydrogeochemicznych. Zawiera on rozbudowaną bazę współczynników geochemicznych, co pozwala na wszechstronną interpretację, wizualizację i modelowanie danych dotyczących składu chemicznego próbek wód podziemnych. Wbudowane narzędzia analityczne zawierają wiele równań i wzorów, umożliwiających interpretację i opis danych. Zakres tych funkcji obejmuje zarówno podstawowe przekształcenia jednostek i bilans ładunkowy, jak również bardziej złożone analizy statystyczne i obliczenia geotermiczne.

Program AquaChem posłużył do wykonania symulacji procesów zachodzących w zatłaczanych wodach. Ze względu na fakt użycia w zastosowanych kalkulatorach danych doświadczalnych z innych układów odniesienia, w przyszłości należy rozszerzyć zakres badań mających na celu ustalenie dokładniejszych zależności zachowania się rzeczywistego układu zatłaczania wód złożowych, z danymi uzyskanymi z symulacji komputerowych.

Wykorzystując program AquaChem dokonano porównania zawartości głównych składników (Na, Ca, Mg, Cl,

HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) w próbkach kolejno zatłaczanych partii wód złożowych (tablica 1), obliczając współczynniki korelacji oraz odległości Euklidesa.

**Współczynnik korelacji** stanowi raczej funkcję współczynników, niż wartości absolutnych. Wartość współczynnika korelacji dla wszystkich analizowanych próbek wód zbliżona jest do jedności, co świadczy o podobieństwie głównych składników w kolejnych partiach wód zatłaczanych.

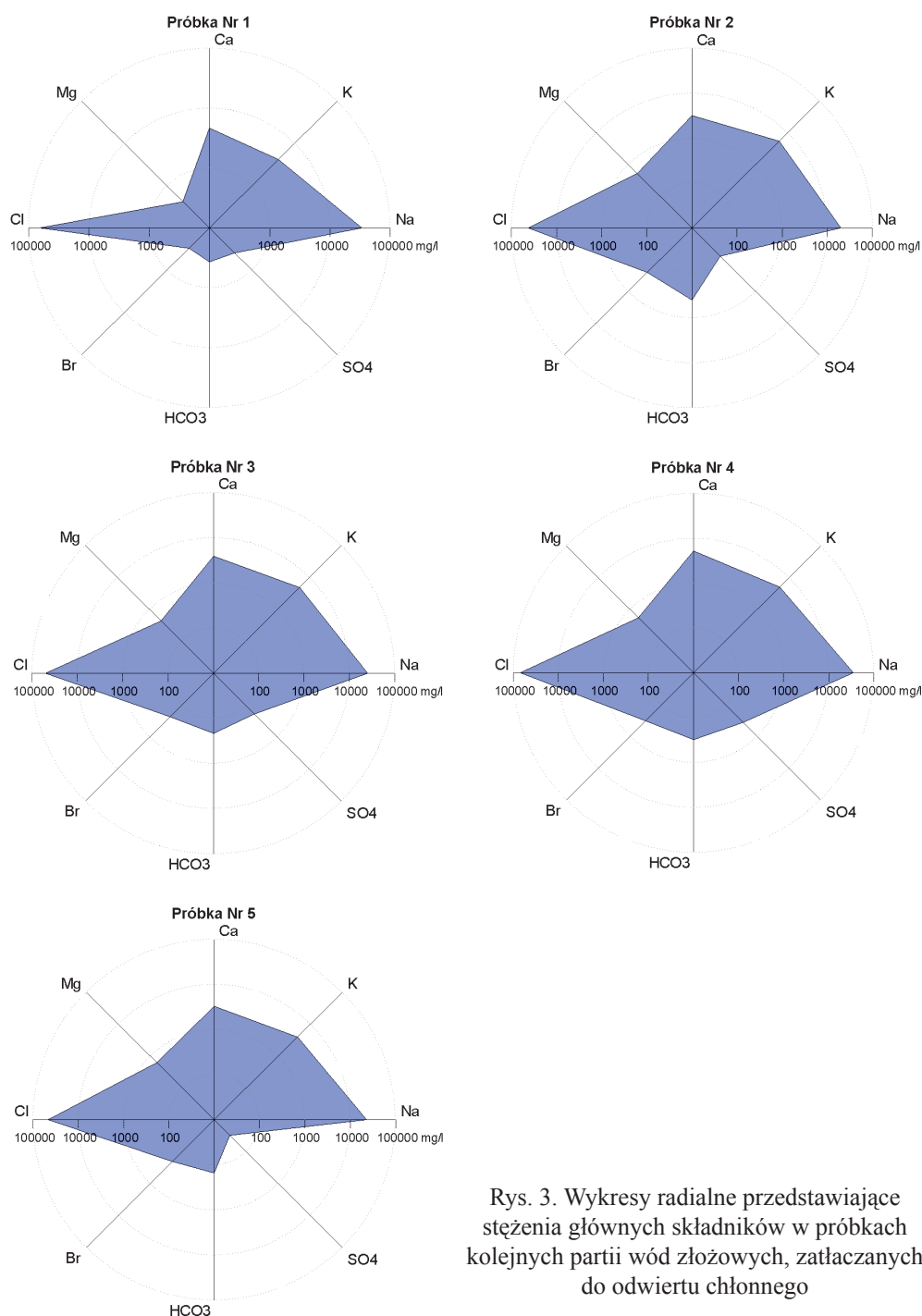
**Odległość Euklidesa** opisuje zróżnicowanie zawartości głównych składników w poszczególnych próbkach. Obliczone wartości odległości Euklidesa dla analizowanych próbek wód są zróżnicowane, co świadczy o dużej zmienności stężeń poszczególnych składników w kolejnych partiach wody zatłaczanej.

Zamieszczone wykresy radialne (rysunek 3) przedstawiają zmiany składu wody zatłaczanej do złoża i wynika z nich, że zmiany zawartości głównych składników są dosyć wyraźne, jednak nie wpływają na ogólny charakter wód zatłaczanych.

Opierając się na zamieszczonych w programie AquaChem kalkulatorach, wykonano symulacje (poprzez zmiany poszczególnych parametrów: pH, stężenia jonów CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> i SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) możliwości wytrącania się osadów oraz korozyjności wody zatłaczanej do złoża. Obliczono Indeks Nasylenia Langeliera, Indeks Stabilności Ryznara oraz Indeks Larsona-Skolda, a następnie dokonywano próby interpretacji uzyskanych wartości (wartości indeksów obliczonych dla próbek rzeczywistych zaznaczono w tablicach kolorem niebieskim). Wyniki symulacji zostały porównane z danymi uzyskanymi w badaniach laboratoryjnych (dla próbek wody zatłaczanej nr 4).

Tablica 1. Obliczone współczynniki korelacji oraz odległości Euklidesa pomiędzy poszczególnymi partiami wód zatłaczanych do odwiertu chłonnego

Próbka wody	Data poboru	Współczynnik korelacji	Odległość Euklidesa
Nr 1	11.05.2009	1,000	0,0
Nr 2	15.05.2009	0,999	26995,5
Nr 3	22.05.2009	1,000	16919,4
Nr 4	25.05.2009	1,000	3876,4
Nr 5	25.05.2009	1,000	22610,0



Rys. 3. Wykresy radialne przedstawiające stężenia głównych składników w próbkach kolejnych partii wód złożowych, zatłaczanych do odwiertu chłonnego

**Indeks Nasylenia Langeliera (LSI)** stanowi równowagowy model opracowany na podstawie teoretycznej definicji saturacji i stosowany jest jako wskaźnik stopnia nasylenia wody, w odniesieniu do węglanu wapnia. LSI może też być interpretowany jako zmiana pH wymagana do doprowadzenia wody do równowagi.

Jeżeli woda znajduje się w obszarze granicznym (LSI jest bliskie zeru), wówczas nawet niewielkie zmiany składu czy temperatury wody, albo częściowe jej odparowanie, może spowodować wytrącanie się osadów.

**Indeks Stabilności Ryznara (RSI)** pozwala na określenie współzależności danych doświadczalnych dotyczących wytrącania osadów (kamienia kotłowego) w systemach wodociągowych oraz zagrożenia korozją związaną z właściwościami chemicznymi wody. Podobnie jak Indeks Langeliera, RSI bazuje na teoretycznej definicji nasylenia. RSI pozwala na ustalenie zależności pomiędzy stanem nasylenia węglanem wapnia i procesem tworzenia osadów.

**Indeks Larsona-Skolda** opisuje korozyjność wody względem stali miękkiej. Bazuje on na doświadczalnym określaniu korozji rurociągów transportujących wodę i może stanowić dobre narzędzie w przewidywaniu jej agresywności.

Przeprowadzone z wykorzystaniem programu Aqua-Chem obliczenia wykazały, że w przypadkach wszystkich analizowanych wód złożowych możliwe jest wytrącanie osadów węglanu wapnia (tablica 2). Obliczone wartości pH nasylenia, względem węglanu wapnia, dla próbek kolejnych partii wód zatłaczanych wynoszą od 5,74 do 6,04.

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że praktycznie wszystkie badane próbki wód zatłaczanych znajdują się w wąskim zakresie równowagi chemicznej,

która może zostać przesunięta albo w kierunku rozpuszczenia, albo też wytrącania osadów węglanowych, przez niewielkie zmiany właściwości chemicznych.

Uzyskane bardzo wysokie wartości indeksu Larsona-Skolda świadczą raczej o przekroczeniu zakresu kalkulatora, niż o rzeczywistych właściwościach korozyjnych próbek wody, jednakże odnotowane wzrosty wartości indeksu mogą sugerować wzrost właściwości korozyjnych, a co za tym idzie – wzrost prawdopodobieństwa kolmatacji strefy przyodwiertowej osadami tlenków żelaza; powstającymi



Tablica 2. Wartości indeksów opisujących przewidywane właściwości korozyjne oraz możliwości wytrącania osadów węglanowych, obliczone dla kolejnych partii wód zatłaczanych

Próbka wody	pH saturacji	LSI	RSI	Larson-Skold Indeks	Uwagi
Nr 1	5,74	0,48	5,27	309	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
Nr 2	5,85	0,13	5,72	182	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
Nr 3	6,04	0,57	5,47	409	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
Nr 4	5,78	0,56	5,22	396	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
Nr 5	6,27	0,18	6,09	521	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, możliwość powstawania naturalnej warstwy ochronnej, wysoki współczynnik korozyjności

Tablica 3. Zmiany wartości indeksów wywołane zmianą pH wody zatłaczanej – próbka nr 4

pH wody	LSI	RSI	Uwagi
5,00	-0,78	6,56	Rozpuszczanie osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższona korozyjność
5,50	-0,28	6,06	Rozpuszczanie osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, możliwość powstawania naturalnej warstwy ochronnej,
6,00	0,22	5,56	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów
6,34	0,56	5,22	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów
6,50	0,72	5,06	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów
7,00	1,22	4,56	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , tendencja do tworzenia osadów
7,50	1,72	4,06	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , tendencja do tworzenia osadów
8,00	2,22	3,56	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , silna tendencja do tworzenia osadów

w trakcie zatłaczania, już po etapie uzdatnienia wody do zatłoczenia.

Wykorzystując program AquaChem wykonano symulację zmian właściwości próbki wody nr 4 (o najwyższej mineralizacji) przy zmianie pH (tablica 3). Zakres pH ustalono w przedziale od wartości 5,0 (poniżej obliczonego pH saturacji) do wartości 8,0 (uzyskanie wyraźnego osadu w badaniach laboratoryjnych).

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że już niewielkie obniżenie wartości pH wody przesuwa równowagę węglanową w kierunku procesu rozpuszczania osadów. Dodatkowo wartości indeksu RSI świadczą o możliwości powstawania naturalnej warstwy ochronnej w wąskim zakresie pH, a następnie – przy narastającej tendencji do rozpuszczania osadów – do wzrostu korozyjnych właściwości wody.

Wzrost wartości pH w kierunku odczynu zasadowego (nawet o niewielką wartość) powoduje przejście wartości indeksu LSI w obszar tworzenia osadów węglanowych. Wyniki symulacji zostały potwierdzone w badaniach la-

boratoryjnych przeprowadzonych na próbce wody zatłaczanej nr 4. Wzrost pH do wartości 7,0 powodował lekkie zmętnienie wody, natomiast przy pH wynoszącym 8,0 następowało już wyraźne wytrącanie się osadów.

W celu określenia wpływu zmian stężenia głównych składników tworzących osady wykonano serię symulacji, zmieniając zawartości wytypowanych jonów (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> oraz SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) w ogólnym składzie próbki nr 4. W danych do symulacji, wzrost zawartości anionów równoważono odpowiednim wzrostem zawartości kationów sodowych i zmianą masy substancji rozpuszczonych. Zakres zmian zawartości jonów węglanowych wynosił od 0 do 1000 mg/dm<sup>3</sup> (nie stosowano kryterium nasycenia roztworu jako wartości granicznej). W przypadku jonu siarczanowego – tworzącego osady siarczanu wapnia, którego rozpuszczalność w obecności jonów chlorkowych jest wysoka, zwiększono stężenie końcowe do 10 000 mg/dm<sup>3</sup>. Uzyskane wyniki symulacji zamieszczono w tablicach 4 i 5.

Wprowadzenie do składu próbki nr 4 jonów węglanowych powoduje zmiany wartości indeksów, sugerujące

Tablica 4. Zmiany wartości indeksów wywołane zmianą stężenia jonów węglanowych w zatłaczanej wodzie – próbka nr 4

CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	pH saturacji	LSI	RSI	Larson-Skold Index	Uwagi
0	5,78	0,56	5,22	396	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
10	5,75	0,59	5,16	371	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
50	5,65	0,69	4,96	296	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
100	5,55	0,79	4,77	236	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
500	5,14	1,20	3,93	90	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , silna tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
1000	4,89	1,45	3,44	51	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , silna tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności

Tablica 5. Zmiany wartości indeksów wywołane zmianą stężenia jonów siarczanowych w zatłaczanej wodzie – próbka nr 4

SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	pH saturacji	LSI	RSI	Larson-Skold Index	Uwagi
10	5,78	0,56	5,22	395,22	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
50	5,78	0,56	5,22	395,30	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
100	5,78	0,56	5,22	395,41	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
368	5,78	0,56	5,22	395,97	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
500	5,78	0,56	5,22	396,25	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
1000	5,78	0,56	5,22	397,31	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności
10000	5,78	0,56	5,22	416,29	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , słaba tendencja do tworzenia osadów, podwyższony współczynnik korozyjności

narastającą tendencją do wytrącania osadów. Współczynnik korozyjności (Larson-Skold Index) wskazuje na podwyższony poziom korozyjności wody, jednakże wraz ze wzrostem tendencji do wytrącania osadów, właściwości korozyjne ulegają znacznemu osłabieniu.

Symulacja zmian stężenia jonów siarczanowych nie przyniosła praktycznie żadnych zmian wartości indeksów. Wyjątkiem jest indeks Larsona-Skolda, którego nieznaczny wzrost sugerować może pewne nasilenie właściwości korozyjnych zatłaczanej wody. Obliczone wartości indeksów wskazują jedynie niewielką tendencję do wytrącania się osadów węglanowych.

W przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych niewielki wzrost stężenia jonów siarczanowych w próbce wody nr 4 nie powodował widocznych zmian jej właściwości i powstawania osadów. Nawet zwiększenie stężenia jo-

nów SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> do wartości 1800 mg/dm<sup>3</sup> (przekroczenie iloczynu rozpuszczalności siarczanu wapnia w wodzie destylowanej) nie spowodowało wytrącania osadów. Dopiero wzrost stężenia jonów siarczanowych w roztworze do wartości 4800 mg/dm<sup>3</sup> spowodował wytrącenie się osadu CaSO<sub>4</sub>. Efekt wzrostu rozpuszczalności CaSO<sub>4</sub> może zostać wytłumaczony podwyższonym stężeniem jonów chlorkowych [2], wynoszącym w tym przypadku ponad 69 000 mg/dm<sup>3</sup>.

Wyniki przeprowadzonej symulacji programem Aqua-Chem (oraz ich porównanie z badaniami laboratoryjnymi) świadczą, że przy obliczaniu indeksów nie zostają uwzględnione możliwości wytrącania osadów w postaci siarczanu wapnia. Obliczenia parametrów wód złożowych zostały dokonane na niewielkim materiale badawczym. W przypadku rozpoczęcia i prowadzenia stałego monitoringu parametrów procesu zatłaczania oraz składu wód

i odpadów ciekłych, możliwe będzie rozszerzenie zakresu symulacji i interpretacji wyników badań. Doświadczalna weryfikacja uzyskiwanych danych symulacyjnych pozwoli

na modyfikację i dopasowanie parametrów pracy programu AquaChem do warunków panujących podczas prowadzonego procesu zatłaczania odpadów ciekłych do złoża.

### Podsumowanie

Przeprowadzone i opisane w niniejszym opracowaniu badania laboratoryjne i symulacje komputerowe na materiale badawczym, który stanowiły próbki wody zatłaczanej do złoża (na podstawie koncesji na zatłaczanie odpadów ciekłych), stanowią wstępny etap do rozpoznania zagadnień i opracowania metod pozwalających na bezpieczne prowadzenie procesu zatłaczania wód złożowych i ścieków do horyzontu chłonnego.

Analizy pobranego materiału badawczego pozwoliły na stwierdzenie, że większość wód złożowych zatłaczanych do wytypowanego odwiertu chłonnego jest wzajemnie kompatybilnych (pochodzą ze złóż o zbliżonej budowie geologicznej) i nie wywołuje niekorzystnych zjawisk w kontakcie ze skałą złożową. Wody te, przy właściwym przygotowaniu do zatłoczenia (co obecnie nie jest realizowane w wystarczającym stopniu), nie powinny powodować przyspieszonej kolmatacji strefy przyodwiertowej.

W ramach prowadzonych prac przetestowano możliwości wykorzystania programu AquaChem, jako narzędzia pomocnego w rozpoznawaniu problemów powstających podczas procesu zatłaczania. Program ten

stanowi dobre narzędzie do przewidywania tendencji do wytrącania osadów węglanowych, stanowiących duży problem w procesach mieszania się wód. Pozwala on na określenie wpływu zmian głównych parametrów chemicznych i fizycznych charakteryzujących wody, na procesy wytrącania osadów i rozpuszczania minerałów oraz zmian właściwości korozyjnych. Dzięki temu można – w pewnych granicach – przewidywać bezpieczny zakres tych parametrów i dostosować je (przez przeprowadzenie odpowiednich modyfikacji składu wód oraz innych działań zapobiegających kolmatacji strefy przyodwiertowej) do aktualnych potrzeb.

Program AquaChem posiada jednak pewne braki, jak na przykład brak informacji o możliwości powstawania osadów siarczanu wapnia, co przy stosunkowo dużej rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4$  może być związane z przekroczeniem uwzględnionego w programie zakresu stężeń. Znajomość i świadomość takich ograniczeń jest niezbędna do prawidłowego wykorzystania programu i uniknięcia problemów, które mogą powstać przy błędnej interpretacji uzyskiwanych wyników.

Artykuł nadesłano do Redakcji 30.11.2009 r. Przyjęto do druku 19.04.2010 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

### Literatura

- [1] Lauzon R.V.: *Chemical Balance Stops Formation Damage*. Oil and Gas J., 1983.
- [2] Ostroff A.G.: *Introduction to Oilfield Water Technology*. USA, 1982.
- [3] Rychlicki S., Solecki T., Stopa J.: *Wielokryterialna ocena otworów chłonnych dla bezzbiornikowego magazynowania substancji w górotworze*. Materiały konferencyjne, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna "Nowe Metody i Technologie w Geologii Naftowej, Wiertnictwie, Eksploatacji Otworowej i Gazownictwie", vol. II, s. 343–351, AGH, 1997.
- [4] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (tekst jednolity Dz.U. 2007 Nr 39, poz. 251), z późniejszymi zmianami.
- [5] Yao K.M., Habibian M.T., O'Melia C.R.: *Water and Waste Water Filtration: Concepts and Application*. Envir. Sci. and Tech., no 11, 1971.



Mgr Piotr JAKUBOWICZ – absolwent Wydziału Chemii UMCS w Lublinie, specjalność: chemia fizyczna. Pracuje na stanowisku starszego specjalisty badawczo-technicznego w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych. Zajmuje się problematyką ochrony środowiska oraz zagadnieniami eksploatacji mediów złożowych.