

Dorota Kluk

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Badania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi o zróżnicowanych potencjałach elektrochemicznych

Wstęp

W ostatnich latach w górnictwie nafty i gazu powszechnym stało się zatłaczanie wód eksploatacyjnych do horyzontów chłonnych. Takie zagospodarowanie odpadowych wód złożowych z kopalń jest korzystne głównie z powodów ekologicznych, związanych z bezodpadowym usunięciem szkodliwych substancji z aktywnej biosfery.

Możliwość zatłaczania wód eksploatacyjnych do horyzontów chłonnych uwarunkowana jest spełnieniem wymagań stawianych przez obowiązujące przepisy dotyczące bezzbiornikowego magazynowania odpadów oraz kontrolą i modyfikacją parametrów zatłaczanych wód, w celu ochrony odwiertów chłonnych przed uszkodzeniem strefy przyodwiertowej.

Wody podziemne charakteryzują się raczej stałym składem fizykochemicznym, a ich skład kształtują procesy hydrogeochemiczne, takie jak: utlenianie i redukcja, roz-

puszczanie (ługowanie) i strącanie, hydratacja i hydroliza, sorpcja, desorpcja, wymiana jonowa i procesy membranowe, migracja (dyspersja) oraz procesy biochemiczne.

Poza wymienionymi procesami, w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych ma także udział mieszanie się różnego typu wód, czego efektem może być [1, 3]:

- rozcieńczenie wód bez wydzielenia jakichkolwiek substancji (gazów, minerałów),
- zastępowanie jednych związków innymi,
- wytrącanie związków,
- rozpuszczanie i ługowanie środowiska skalnego.

W niniejszym artykule opisano skutki mieszania się wód złożowych o różnym potencjale oksydacyjno-redukcyjnym, będącym miarą zdolności utleniania lub redukcji określonego układu, decydując przez to o postaci występowania form jonów w wodzie.

Material i metodyka analityczna

W pierwszym etapie badań wykonano analizę fizykochemiczną wód złożowych pobranych z odwiertów eksploatacyjnych złoża gazu ziemnego Przemyśl. Wyniki analiz przedstawiono w tablicy 1.

W kolejnym etapie badań, w celu określenia wpływu czasu napowietrzania na zawartość w wodach złożowych związków podatnych na generowanie osadów, wody te poddano procesowi napowietrzania, kontrolując ich pH oraz potencjał oksydacyjno-redukcyjny.

Wyniki pomiarów zilustrowano na rysunku 1, gdzie przedstawiono zależność stopnia obniżenia zawartości żelaza, manganu i wodorowęglanów w funkcji czasu napowietrzania omawianych wód.

W kolejnym etapie badań napowietrzane wody złożowe mieszano w stosunku 1:1 z wodami złożowymi o niskim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym, określając parametry otrzymanego roztworu. Wyniki pomiarów zebrano w tablicy 2.

Badania laboratoryjne procesu mieszania się wód napowietrzonych z wodami rodzimymi o niskim Eh

Chemiczny charakter wód złożowych zależy od ich pochodzenia, wieku i od charakterystyki kolektora, a zawartość rozpuszczonych w nich związków chemicznych waha się w szerokich granicach. Pod względem chemicznym wody złożowe są na ogół silnie zmineralizowanymi solankami chlorkowo-sodowymi. Oprócz jonów sodu, potasu, magnezu, wapnia oraz jonów chlorkowych, siarczanowych i węglanowych, wody złożowe zawierają zwykle w ilościach śladowych jony innych pierwiastków, takich jak: rad, stront, miedź, brom, jod, mangan, żelazo, rtęć, ołów itp.

Wyniki wykonanych analiz fizykochemicznych wód złożowych (tablica 1) wykazały, że odczyn pH analizowanych wód utrzymuje się w granicach od 6,74 – w wodzie z odwiertu P-189, do 7,42 – w wodzie pobranej z odwiertu P-146. Najniższy potencjał oksydacyjno-redukcyjny odnotowano w wodzie złożowej pobranej z odwiertu P-180 (wynoszący $-273,9$ mV), zaś najwyższy – w wodzie z odwiertu P-189 ($-110,3$ mV).

Analizowane wody złożowe charakteryzują się różnicowanym stopniem mineralizacji, zawierającym się w przedziale od 696 (P-146) do 31 232 mg/dm³ (P-231).

Rozkład zawartości jonów chlorkowych, wapnia i magnezu jest wprost proporcjonalny do stopnia zmineralizowania analizowanych wód. Najwyższe zawartości tych jonów odnotowano w cieczach o najwyższym stopniu mineralizacji.

W analizowanych wodach złożowych nie stwierdzono obecności węglanów, natomiast wodorowęglany oznaczono w ilościach od 183 mg/dm³ (P-146) do 1055 mg/dm³ (P-231).

W wodzie złożowej z odwiertów P-3 i P-189 siarczany występują w ilościach poniżej zakresu oznaczalności, natomiast w wodach tych oznaczono niewielkie ilości baru. Najwyższą zawartość siarczanów oznaczono w wodzie złożowej z odwiertu P-231, wynoszącą 159,3 mg/dm³.

We wszystkich analizowanych wodach oznaczono jony krzemu – ich zawartość wynosiła od 2,5 mg/dm³ (P-180) do 6,7 mg/dm³ (P-231).

Zawartość żelaza nie była już tak jednoznacznie wprost proporcjonalna do stopnia zmineralizowania analizowanych płynów, gdyż jego wysokie zawartości (obok wysokozmineralizowanych wód) odnotowano również w wodach o niskiej mineralizacji. Najwyższe wartości

Tablica 1. Wyniki analiz fizykochemicznych wód złożowych

Oznaczenie	Jednostka	P-3	P-189	P-231	P-146	P-180
Odczyn		7,00	6,74	6,89	7,42	7,03
Eh	[mV]	-203,0	-110,3	-196,9	-251,7	-273,9
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,026	1,015	1,020	1,000	1,003
ChZT _(cr)	[mg O ₂ /dm ³]	933	776	5 617	960	3 093
Sucha pozostałość (180°C)	[mg/dm ³]	25 500	22 234	31 304	764	5 098
Pozostałość po prażeniu w 600°C		24 168	22 014	29 450	592	4 600
Substancje nierozpuszczone		4 144	120	72	68	114
Substancje nierozp. w HCl		1 788	54	32	52	40
Twardość węglanowa	[mg CaCO ₃ /dm ³]	877	1 761	900	178	77
Cl ⁻	[mg/dm ³]	13 161	14 038	15 792	175	2 035
CO ₃ ²⁻		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
HCO ₃ ⁻		396	244	1 055	183	976
SO ₄ ²⁻		< 30	< 30	159	34,5	39,3
Ba		22	16	n.s.	n.s.	n.s.
Ca		264	641	216	50	16
Mg		53	39	87	13	9
K		68	93	84	6	45
Fe ogólne		540	32,9	35,7	32,0	209,5
Mn		68	1,7	0,9	1,5	4,8
Si		3,2	3,7	6,7	5,1	2,5

żelaza oznaczono w płynach pobranych z odwiertów: P-3 (540 mg/dm³) i P-180 (209,5 mg/dm³) – w wodach tych oznaczono również najwyższe zawartości substancji nierozpuszczonych.

Wysoką zawartość substancji nierozpuszczonych, a rozpuszczalnych w kwasie solnym, występującą w omawianych wodach złożowych (szczególnie z odwiertu P-3) można wytłumaczyć stanem technicznym odwiertów i instalacji napowierzchniowych, z którymi kontaktuje się woda złożowa, co wynika z niedostatecznej ich ochrony przed korozją. Korozja materiału konstrukcyjnego rur w znaczny i niemożliwy do przewidzenia sposób zwiększa w wodzie zawartość żelaza, a co za tym idzie – również zawartość zawiesin, które w dużej mierze składają się z wytrąconych tlenków i wodorotlenków żelaza. Różnice w ilości zawiesin spowodowane są także zmienną zawartością cząstek stałych, porywanych wraz z wydobywanym z dna odwiertu medium. Dlatego oddzielony od analizowanych wód złożowych osad rozpuszczono w kwasie solnym, w wyniku czego osad korozyjny przeszedł do roztworu, a pozostałość stanowiła nierozpuszczony materiał skalny, wyniesiony wraz z wydobywanym gazem. Najwyższe wartości materiału skalnego odnotowano w wodach z odwiertu P-3 (1788 mg/dm³). Pozostałe wody złożowe zawierały już niewielkie jego ilości.

Najniższą zawartość osadu korozyjnego odnotowano w wodzie złożowej z odwiertu P-146 (16 mg/dm³), natomiast najwyższą – w wodzie złożowej z odwiertu P-3 (2356 mg/dm³), gdzie stanowił on 56,9% całości osadu.

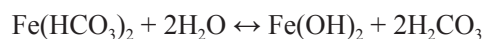
W analizowanych wodach złożowych oznaczona zawartość manganu korelowała z zawartością żelaza – najwyższe wartości manganu odnotowano w wodach o wysokich zawartościach żelaza.

Zawartość substancji mierzonych za pomocą wskaźnika ChZT_(C₀) mieści się w szerokim zakresie: od 776 mg O₂/dm³ w wodzie pobranej z odwiertu P-189, do 5617 mg O₂/dm³ w wodzie z odwiertu P-231.

Występujące w wodach złożowych pierwiastki są rozpuszczone w postaci różnych związków chemicznych. Kontakt wód złożowych z powietrzem atmosferycznym powoduje wzrost potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wód złożowych, co skutkuje zmianą form występowania związków chemicznych mogących przechodzić ze związków rozpuszczalnych w nierozpuszczalne. Dzieje się tak w przypadku jonów żelaza i manganu. Podczas napowietrzania, z wody usuwany jest dwutlenek węgla (wolny lub produkt rozkładu wodorowęglanów), dzięki czemu podwyższa się odczyn wody.

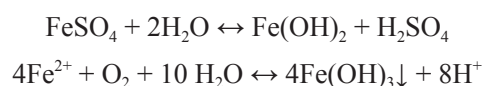
Sole żelaza hydrolizują w wodzie stosunkowo łatwo,

tworząc rozpuszczalne wodorotlenki Fe(OH)₂, które następnie są utleniane – rozpuszczonym w wodzie tlenem – do nierozpuszczalnych i wytrącających się wodorotlenków żelaza(III):



Kwas węglowy jest kwasem nietrwałym, zatem ulega rozkładowi do CO₂ i H₂O.

Jeżeli sole żelaza(II) występują w wodach jako siarczany, wówczas hydroliza przebiega w następujący sposób:



W wyniku tej reakcji utleniania następuje wzrost potencjału redox i obniżenie odczynu wód złożowych.

Rozpuszczalne w wodzie sole manganu są trwalsze i nie hydrolizują tak łatwo jak sole żelaza. Utlenianie manganu przebiega w określonym pH zgodnie z reakcją:



Podczas prowadzonych badań analizowanych wód złożowych monitorowano w nich zawartości: żelaza, manganu i wodorowęglanów, w zależności od zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i zmian odczynu (rysunek 1).

Analizując wpływ czasu napowietrzania wód na zmianę ich potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i odczynu, należy zauważyć, że wraz ze wzrostem czasu napowietrzania wzrasta również potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz wartość pH roztworów.

W wyniku prowadzonego napowietrzania wód złożowych następował szybki wzrost potencjału Eh, a zredukowane formy jonów żelaza i manganu były sukcesywnie utleniane. Kationy te przeszły w formy na wyższym stopniu utlenienia, których związki są słabo rozpuszczalne w wodzie, w związku z czym uległy wytrąceniu z roztworu.

W wodzie złożowej z odwiertu P-3, charakteryzującej się wysoką zawartością jonów żelaza (540 mg/dm³) i manganu (68 mg/dm³) oraz niskim potencjałem utleniająco-redukującym (–203 mV), już po 5-ciu minutach napowietrzania można było zauważyć wytrącanie się koloidalnego, brunatnego osadu, w skład którego wchodziły utlenione związki żelaza(III).

Po upływie 1-godzinnego okresu napowietrzania wód złożowych monitorowane zawartości poszczególnych jonów osiągnęły następujący stopień redukcji:

- w wodzie złożowej z odwiertu P-3:
 - żelazo – 99,9%,
 - mangan – 19,1%,
 - wodorowęglany – 25,8%,

- w wodzie złożowej z odwiertu P-189:
żelazo – 99,1%,
mangan – 17,6%,
wodorowęglany – 25,0%,
- w wodzie złożowej z odwiertu P-231:
żelazo – 98,6%,
mangan – 16,7%,
wodorowęglany – 15,6%,
- w wodzie złożowej z odwiertu P-148:
żelazo – 99,1%,
mangan – 19,3%,
wodorowęglany – 16,9%,
- w wodzie złożowej z odwiertu P-180:
żelazo – 99,7%,
mangan – 14,6%,
wodorowęglany – 24,6%.

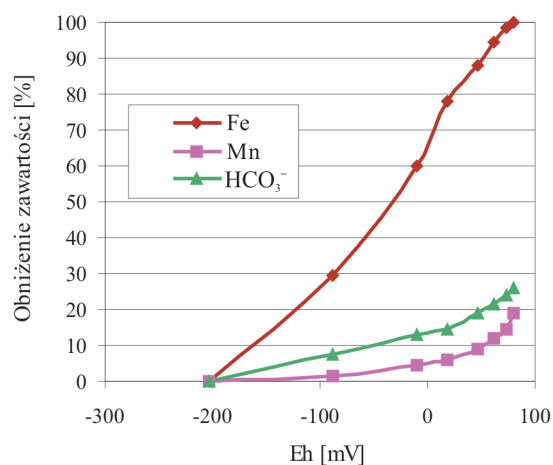
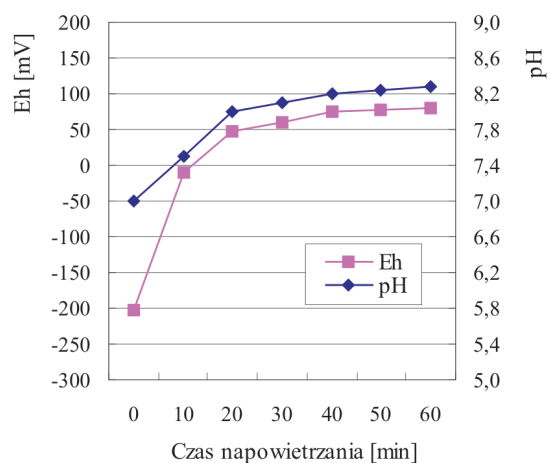
Redukcja zawartości jonów manganu we wszystkich analizowanych wodach złożowych była znacznie niższa od stopnia redukcji żelaza – związane jest to z tym, że

związki manganu(II) w wodach złożowych są bardziej trwałe w porównaniu z Fe(II) i nie ulegają tak łatwo hydrolizie. Ponadto efektywne utlenianie Mn(II) do wyższych form występuje przy pH > 9,5, podczas gdy odczyn pH analizowanych wód złożowych wynosił maksymalnie 8,3.

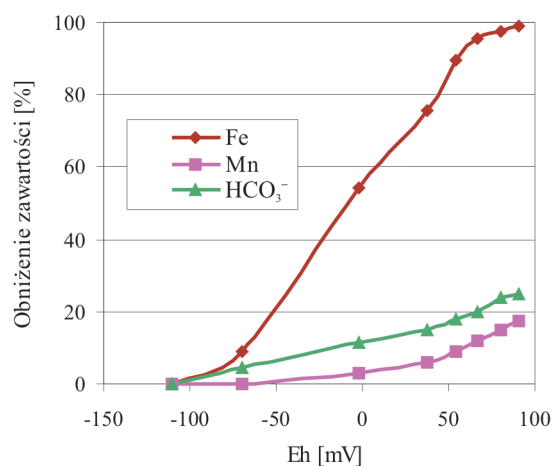
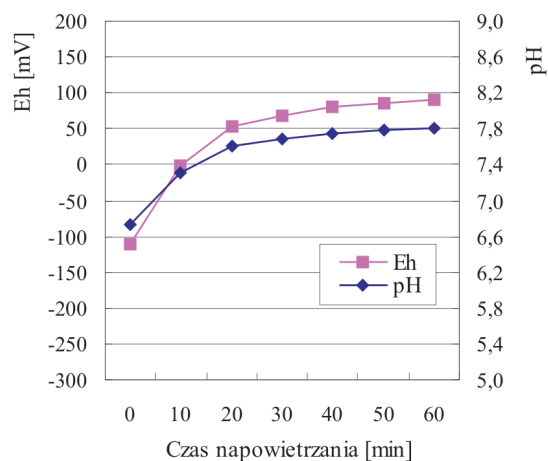
Generalnie zasadą jest, że wyższe wartości potencjałów normalnych (E_0) danej reakcji oznaczają wyższe wartości potencjału redox (Eh), potrzebne do utlenienia, tak więc łatwiej przebiegają reakcje charakteryzujące się niższymi E_0 . Prawidłowość ta wyjaśnia niewielki stopień redukcji jonów manganu, w porównaniu do jonów żelaza, podczas prowadzonego procesu napowietrzania wód złożowych.

Na rysunku 2 zestawiono wyniki zmian potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, w funkcji czasu napowietrzania analizowanych wód złożowych. Potencjał redox w porównywalny sposób zmienia się we wszystkich analizowanych wodach złożowych – najpierw szybko wzrasta do wartości ok. 60 mV, a następnie coraz wolniej, osiągając w wodzie złożowej z odwiertu P-146 wartość 133 mV. Ogólnie można

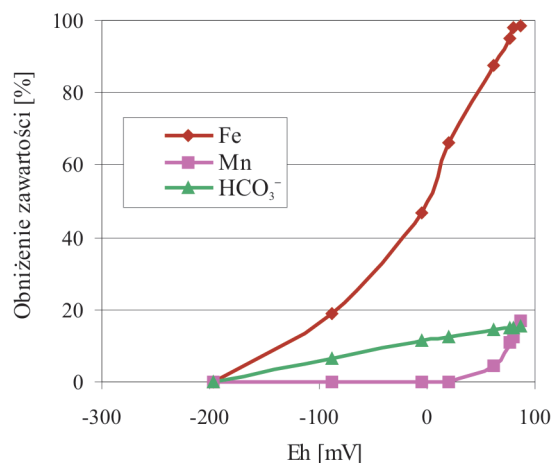
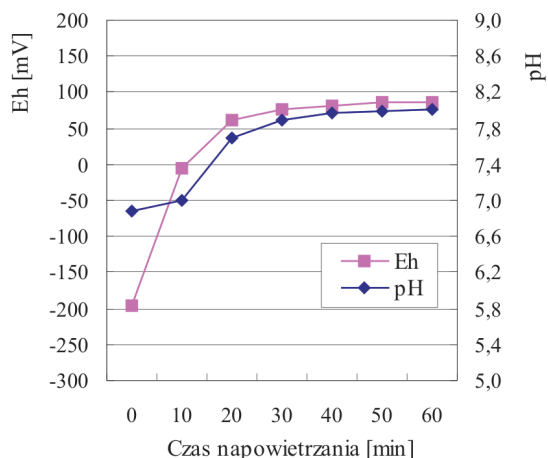
Woda złożowa z odwiertu P-3



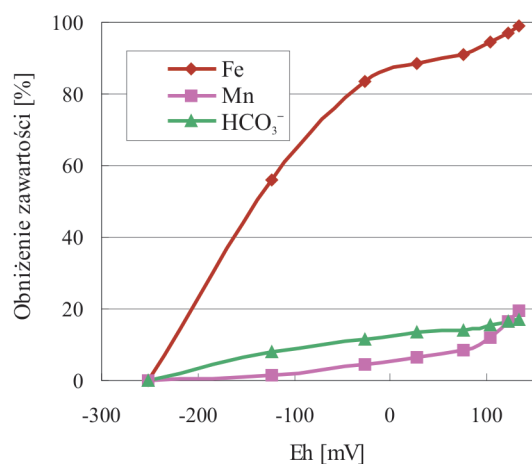
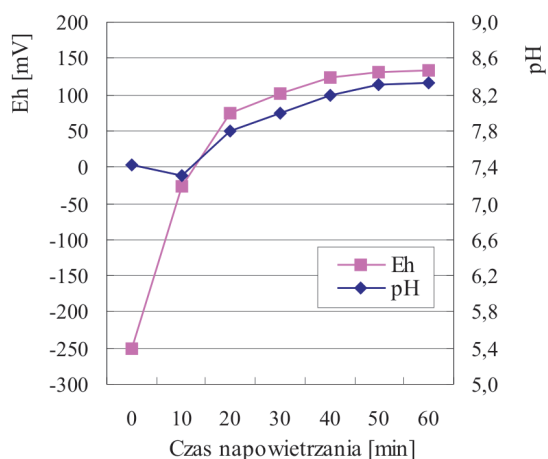
Woda złożowa z odwiertu P-189



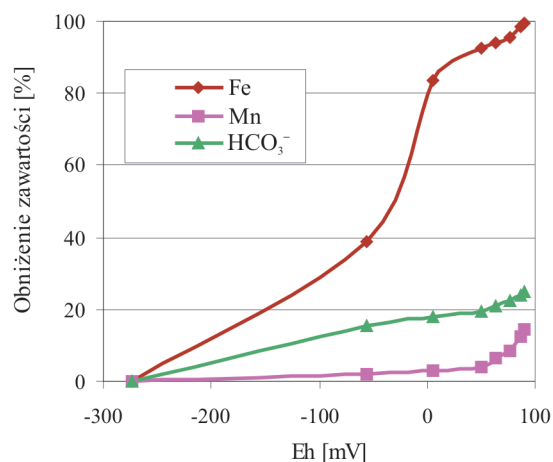
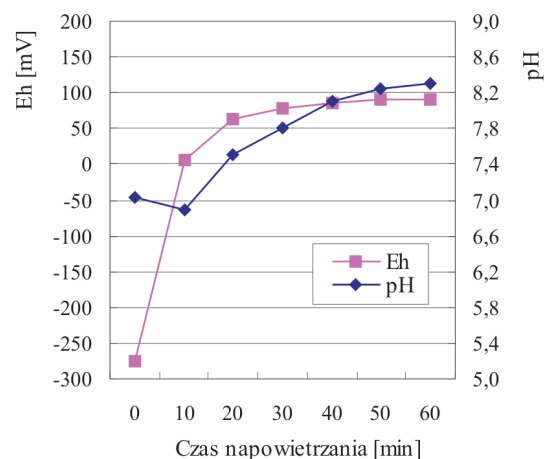
Woda złożowa z odwiertu P-231



Woda złożowa z odwiertu P-146



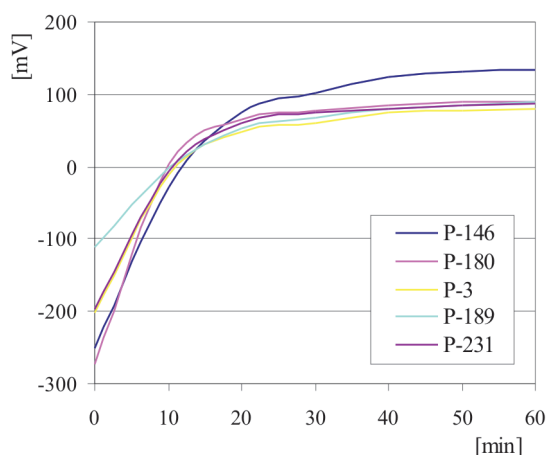
Woda złożowa z odwiertu P-180



Rys. 1. Wpływ czasu napowietrzania wody złożowej na wartości odczynu i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oraz zawartość jonów: Fe, Mn i HCO₃⁻

zauważyć, że w wodach złożowych o niskiej mineralizacji i niskim wskaźniku ChZT_(Cr) (miary związków w formie zredukowanej i zawartości substancji organicznych) po-

tencjał oksydacyjno-redukcyjny wzrasta szybciej aniżeli w wodach o wyższej mineralizacji i wyższym wskaźniku ChZT_(Cr). Podczas napowietrzania badanych wód naj-



Rys. 2. Wpływ czasu napowietrzania wód złożowych na wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego

wolniej wzrastał potencjał oksydacyjno-redukcyjny wód złożowych z odwiertów P-3, P-231 oraz P-189, a więc tych o najwyższym stopniu mineralizacji (rysunek 2).

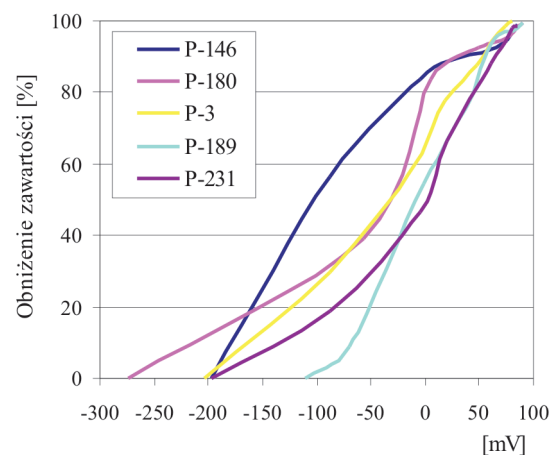
Na rysunku 3 przedstawiono wpływ potencjału oksydacyjno-redukcyjnego na obniżenie zawartości żelaza rozpuszczonego w analizowanych wodach złożowych – z danych przedstawionych na tym rysunku wynika, że już po 20 minutach napowietrzania wód złożowych osiągnięto znaczny stopień redukcji tego pierwiastka:

P-146	88,4%	(Eh = 75 mV)
P-180	94,2%	(Eh = 64 mV)
P-3	87,8%	(Eh = 47 mV)
P-189	89,4%	(Eh = 54 mV)
P-231	87,4%	(Eh = 61 mV)

Gdy wody zawierają związki organiczne, wówczas należy brać pod uwagę możliwość powstania produktów pośrednich utleniania tych związków.

Generalnie można stwierdzić, że efekt procesu napowietrzania wód złożowych uzależniony jest nie tylko od odczynu i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, ale i od ilości oraz postaci związków występujących w wodach złożowych.

W wydobywanych wraz z węglowodorami wodach złożowych pod wpływem kontaktu z powietrzem wzrasta potencjał oksydacyjno-redukcyjny, skutkując wydzielaniem się z wód składników, które ulegają utlenieniu, przechodząc w formy słabo rozpuszczalne w wodzie – głównie wodorotlenki żelaza i manganu. Powstające osady są niebezpieczne w technologii powrotnego zataczania wód złożowych do horyzontów chłonnych, ponieważ stanowią czynnik powodujący kolmatację strefy przyodwiertowej.



Rys. 3. Wpływ wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wód złożowych na stopień obniżenia w nich zawartości żelaza

Podobne działanie zaobserwowano po zmieszaniu wód złożowych o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych. Z wód złożowych o niskim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym, zawierających znaczne ilości jonów żelaza(II) i manganu(II), po zmieszaniu z wodami o wysokim potencjale redox nastąpiło wydzielanie się osadów, będących wynikiem głównie utlenienia zredukowanych form żelaza i manganu.

Zmieszanie wód surowych z odwiertów P-3 i P-189 z napowietrzonymi wodami z odwiertów P-146 i P-231 (tablica 2) spowodowało w każdej z mieszanin wytrącenie się osadów.

We wszystkich analizowanych przypadkach mieszanin wód złożowych surowych z napowietrzonymi (w stosunku 1:1) zaobserwowano zmianę zabarwienia mieszaniny wód – z bezbarwnej na lekko żółtą, co było związane z zaburzeniem warunków redox układów, wzrostem potencjału oksydacyjnego mieszaniny i wytrąceniem związków Fe(III).

Podczas mieszania różnych układów redox, w roztworze ustala się stan równowagi, w którym potencjały obu układów wyrównują się.

Wydobywane w górnictwie ropy i gazu wody złożowe mogą zawierać metanol (przeciwdziałanie powstawaniu hydratów), którego obecność potencjalnie może wywoływać procesy wytrącania osadów soli z wody złożowej, wynikające z obniżenia iloczynu rozpuszczalności soli (widoczne zwłaszcza w przypadku wód z dużym udziałem wapnia i jonów siarczanowych lub siarkowodoru). Literatura [4] podaje, że zastosowanie glikolu (zamiast metanolu) w procesach osuszania gazu w znacznie mniejszym stopniu wpływa na tempo rozpuszczalności soli zawartych w solankach.

W procesach wydobywania stan równowagi płynów ulega

Tablica 2. Wyniki analizy fizykochemicznej mieszaniny wód surowych i napowietrzonych (1:1)

Oznaczenie	Jednostka	Mieszanina wód złożowych			
		P-3 + napowietrzona P-146	P-3 + napowietrzona P-231	P-189 + napowietrzona P-146	P-189 + napowietrzona P-231
Odczyn		7,4	7,5	7,5	7,5
Eh	[mV]	-33	-54	2	-10
Gęstość (20°C)	[g/cm ³]	1,013	1,023	1,007	1,018
Substancje rozpuszczone	[mg/dm ³]	11 000	26 280	11 400	26 662
Cl ⁻		6 660	14 475	7 105	14 898
HCO ₃ ⁻		265	640	210	572
SO ₄ ²⁻		< 30	71	< 30	68
Ba		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Ca		150	220	330	412
Mg		30	66	22	59
K		25	71	45	86
Fe ogólne		165	202	9	12
Mn		30	32	1,4	1,2
Si		3,7	4,7	4,6	4,9

zachwianiu, w wyniku czego może nastąpić przesylenie roztworu, powodując pojawienie się osadów soli. Największe trudności przysparzają osady trudno rozpuszczalne w wodzie, takie jak: węglany wapnia i magnezu oraz siarczany wapnia i baru (*scale*). Wzrost zasolenia wód (NaCl) wpływa na poprawę rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych związków typu *scale* [5].

Wytrącanie się z wody węglanów związane jest z zaburzeniem równowagi węglanowo-wapniowej wody. Przy zmianie parametrów fizykochemicznych wód zjawisko to może powodować ich agresywność.

Niestabilna woda, mając własności korozyjne może być agresywna, sprzyjając niszczeniu urządzeń technologicznych (zwłaszcza rurociągów tłoczących wodę); mogą się też z niej intensywnie wytrącać węglany wapnia czy magnezu.

Z uwagi na różnorodność właściwości fizykochemicznych wód złożowych, przed ich zatłoczeniem do horyzontów chłonnych należy wykonać analizę fizykochemiczną tych wód i na jej podstawie przedsięwziąć działania minimalizujące ryzyko uszkodzenia strefy przyodwiertowej.

Wytyczne korekty potencjału elektrochemicznego wód zatłaczanych do horyzontów chłonnych

Podczas zatłaczania wód złożowych do odwiertu chłonnego zachodzi proces mieszania się wód o różnych parametrach fizykochemicznych, mających istotne znaczenie dla kształtowania się chemizmu tych wód. Hydrogeochemiczne efekty mieszania się wód zależą od ich składów chemicznych, wzajemnych proporcji ilościowych oraz całokształtu warunków środowiska hydrogeochemicznego związanego z krążeniem wód podziemnych. Mieszanie prowadzi do przesunięć stanów równowagi, a ich skutkiem może być zmiana warunków hydrogeochemicznych (obejmująca zmiany chemizmu wód i środowiska skalnego) [6].

Aby zmiany te zaistniały muszą wystąpić odpowiednie warunki hydrogeologiczne (hydrodynamiczne), dlatego też

przed zatłoczeniem wód złożowych do horyzontu chłonnego każdorazowo wymagane jest szczegółowe rozpoznanie ich składu fizykochemicznego.

Różnice w składzie chemicznym skał zbiornikowych wpływają na udział poszczególnych jonów w solankach. Wody złożowe wraz z rozpuszczonymi w nich składnikami mineralnymi są czynnikiem aktywnym, i mogą wywierać silny chemiczny i fizyczny wpływ na skład mineralny skały zbiornikowej, a zwłaszcza na materiał ilasty i koloidalny, którego część może być chemicznie nietrwała. Tak więc zatłaczanie wód, których pH i Eh są wyższe od tych parametrów rodzimej wody złożowej może powodować powstawanie wielu niepożądanych zjawisk (zwłaszcza

tworzenie się w kontakcie z solanką macierzystą koloidów i zawieszin kolmatujących na skale złożowej), obniżających chłonność odwiertu.

Aby uniknąć problemów związanych ze zmniejszeniem się chłonności odwiertu podczas zatłaczania oraz by uchronić się przed skażeniem wód podziemnych i podskórnych, muszą być przestrzegane pewne podstawowe wymogi dotyczące stopnia czystości zatłaczanych wód złożowych. Najlepszym rozwiązaniem tego problemu jest uniknięcie kontaktu zatłaczanej wody z powietrzem – co jednak nie zawsze jest możliwe. Zanieczyszczone wody złożowe często są magazynowane w zbiornikach sedymentacyjnych, a następnie dowożone autocysternami do odwiertu chłonnego. Podczas kontaktu z powietrzem zachodzą wówczas reakcje utleniania metali hydrolizowalnych (np. Fe^{2+} do Fe^{3+}), co powoduje powstawanie koloidalnego osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$; następuje także zmiana pH i potencjału redox.

Formy w jakich występują składniki wód niezawierających ligandów organicznych są uzależnione od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, pH, zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie i od temperatury.

Obecność substancji organicznych w wodach złożowych spowalnia wytrącanie się osadów, na skutek wzrostu ich potencjału redox [2].

Optymalnym sposobem zatłaczania wód eksploatacyjnych do odwiertów chłonnych jest ich przesyłanie rurociągami (w układzie zamkniętym) z separatorów do zbiornika magazynowego, skąd zatłaczane są do odwiertu chłonnego, pod ciśnieniem równym sumie ciśnienia gazu i ciśnienia hydrostatycznego. Metoda ta uniemożliwia kontakt wody złożowej z powietrzem, a co za tym idzie – zapobiega utlenianiu związków rozpuszczonych i wytrącaniu się niepożądanych osadów; jednak taki sposób zatłaczania wód złożowych do odwiertów chłonnych nie zawsze jest możliwy do przeprowadzenia.

W celu zapobiegnięcia kolmatacji odwiertu, wody złożowe przed ich zatłoczeniem należy pozbawić fazy stałej oraz przeprowadzić ich odpowietrzenie (w przypadku wód eksploatacyjnych mających kontakt z powietrzem).

Woda może być pozbawiona tlenu zarówno metodami fizycznymi, jak i chemicznymi. Metody fizyczne polegają na odpowietrzaniu próżniowym i przedmuchiwaniami gazem ziemnym lub gazem inertnym, natomiast metody chemiczne polegają na dawkowaniu substancji chemicznych wiążących tlen.

Za rozwiązanie optymalne uważa się odpowietrzanie próżniowe wód przed ich zatłoczeniem, a po nim – ewentualne usunięcie resztek tlenu przez dozowanie odtleniacza, np. Na_2SO_3 – w ilości 10 ppm na 1 mg O_2 .

Podsumowanie

1. W artykule pokrótce zostały przedstawione zagadnienia związane z bezpiecznym dla środowiska naturalnego składowaniem odpadowych wód złożowych w odwiertach chłonnych. Opisano możliwość wystąpienia zjawisk mogących zaistnieć w wyniku zaburzenia stanu równowagi środowiska hydrogeochemicznego, będącego wynikiem zatłoczenia do skały zbiornikowej wód złożowych o różnorodnym składzie.
2. Wody złożowe wraz z rozpuszczonymi w nich składnikami mineralnymi są czynnikiem aktywnym, i mogą wywierać silny chemiczny i fizyczny wpływ na skład mineralny skały zbiornikowej.
3. Formy w jakich występują składniki wód złożowych niezawierających ligandów organicznych są uzależnione od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, pH, zawartości substancji rozpuszczonych i od temperatury:
 - wzrost odczynu i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wód złożowych wpływa na zmniejszenie zawartości rozpuszczalnych w wodach form pierwiastków (głównie Fe i Mn),
 - utlenienie zredukowanych form żelaza(II) powoduje:
 - obniżenie odczynu wody złożowej w przypadku, gdy żelazo występuje w formie FeSO_4 ,
 - wzrost odczynu wody złożowej w przypadku, gdy żelazo występuje w formie $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.
4. Znajomość współzależności zmian wartości wskaźników pH, Eh i jonów zawartych w wodzie, połączona ze znajomością potencjalnych zrzutów wód złożowych do horyzontów chłonnych, pozwoli na prawidłowe zdefiniowanie i interpretację wielu zmian zachodzących w wodzie.
5. Przed zatłoczeniem wód do horyzontów chłonnych powstałe osady należy zredukować do wartości $< 30 \text{ mg/dm}^3$, gdyż grożą one kolmatacją strefy przyodwiertowej, a ponadto katalizują tworzenie się osadów z pozostałych w środowisku reakcji jonów metali.
6. W celu zwiększenia czasu eksploatacji odwiertu chłonnego należy fizycznie i chemicznie modyfikować zatłaczaną ciecz, pod kątem dostosowania jej parametrów do parametrów wody wgłębnej. Szczególną uwagę należy poświęcić zawartości żelaza i cząstek stałych

oraz różnicom pH i Eh pomiędzy wodą zatłaczaną i wodą złożową.

7. Zawarty w wodzie tlen należy usuwać poprzez:
- odgazowanie ciśnieniowe,
 - przedmuch gazem ziemnym lub azotem,

- jeżeli to konieczne, przez dodawanie związków chemicznych wiążących tlen.
8. Korektę pH należy wykonywać przez dodanie takich substancji, których jony już występują w mieszanych wodach.

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.11.2010 r. Przyjęto do druku 13.01.2011 r.

Recenzent: dr hab. inż. Jan Lubaś

Literatura

- [1] Hem J.D.: *Study and interpretation of the chemical characteristic of natural water*. US Geological Survey Water Supply Paper 2254, 1989.
- [2] Krupińska I., Świderka-Bróż M.: *Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji*. Ochrona Środowiska nr 1, vol. 30, 2008.
- [3] Macioszczyk A.: *Hydrogeochemia*. Wydawnictwo Geologiczne, s. 475, Warszawa 1987.
- [4] Maning F.S., Thompson R.E.: *Oilfield Processing. Vol. Two: Crude Oil*, Tulsa, Oklahoma, PWPC, 1995.
- [5] Ostroff A.G.: *Introduction to oilfield water technology*. 1965.
- [6] Skawiński R.: *Doświadczalne badania kompatybilności niektórych solanek i skał*. Archives of Mining Sciences, 47/1, 2002.



Mgr inż. Dorota KLUK – chemik, pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział Krosno, starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z technologią eksploatacji płynów złożowych.

Oferta



ZAKŁAD TECHNOLOGII EKSPLOATACJI PŁYNÓW ZŁOŻOWYCH (KE)

Kierownik: dr hab. inż. Teresa Steliga

38-400 Krosno, ul. Armii Krajowej 3
tel.: +48 13 436 60 29, +48 13 436 89 41 wew. 227
fax: +48 13 436 79 71
e-mail: teresa.steliga@inig.pl

Zakres działania:

- optymalizacja procesów wydobycia i przygotowania do transportu ropy i gazu,
- opracowanie technologii rekultywacji i rewitalizacji terenów skażonych substancjami ropopochodnymi,
- opracowanie technologii oczyszczania ścieków eksploatacyjnych i wód złożowych z zanieczyszczeń ropopochodnych,
- badania symulacyjne zjawisk chemicznych zachodzących podczas zatłaczania wód złożowych do horyzontu chłonnego,
- badania i dobór inhibitorów parafin i hydratów oraz deemulgatorów stosowanych w procesach eksploatacji złóż węglowodorów,
- monitorowanie zmian zawartości związków siarki w podziemnych magazynach gazu i opracowanie koncepcji działań zapobiegających powstawaniu siarkowodoru w złożu,
- monitorowanie jakości gazu w sieciach przesyłowych,
- wykonywanie kart katalogowych oraz opracowanie opinii bezpieczeństwa użytkowania środków chemicznych stosowanych podczas zabiegów intensyfikacyjnych i eksploatacyjnych w warunkach otworowych,
- analizy płynów złożowych, zanieczyszczeń gleby i ścieków, odpadów wiertniczych i eksploatacyjnych.

INSTYTUT NAFTY I GAZU
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 430 38 85
www.inig.pl office@inig.pl

KRS 0000075478, REGON 000023136, NIP 675-000-12-77